

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS



TESIS DOCTORAL

**Diagnóstico de inclusiones magmáticas y cóndrulos mediante
Espectroscopía Raman**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ana Isabel Casado Gómez

Directores

Mercedes Taravillo Corralo

Valentín García Baonza

Álvaro Lobato Fernández

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS



TESIS DOCTORAL

Diagnóstico de inclusiones magmáticas y cóndrulos mediante Espectroscopía Raman

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Ana Isabel Casado Gómez

DIRECTORES

Mercedes Taravillo Corralo

Valentín García Baonza

Álvaro Lobato Fernandez

A Rafael Casado de Torres, mi padre.

Agradecimientos

En estos años de tesis, compaginándola con trabajo y con una pandemia en medio, me he sentido al límite en muchos momentos. Pero también ha habido momentos muy felices y hacer la tesis me ha permitido llegar a sitios y personas que no habría conocido de otra manera. Pasar por esto me ha ayudado a conocerme mucho más a mí misma. Este ha sido un viaje personal, pero que nunca podría haberlo hecho sola. Por eso, sois muchas las personas a las que quiero agradecer que me hayan acompañado en esta aventura.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi directora y mis directores de tesis. Gracias por vuestra confianza y por todas las enseñanzas que me habéis transmitido a lo largo de estos años. Gracias por hacerme sentir tan arropada y valorada.

A Álvaro Lobato nunca podré agradecerte lo suficiente tu dedicación, tu paciencia, tu cariño y tu comprensión. Siempre has estado cerca aportando buenos ánimos, ideas, energías y apoyo. Fuiste el primer químico en ofrecerme su amistad cuando caí por la facultad de Químicas, y creo que tengo un amigo para toda la vida.

A Mercedes Taravillo, agradecerte especialmente tus ánimos, tu atención y tu cariño, dispuesta a escuchar incluso más allá de la tesis. Con tu capacidad de recordarme fechas, de organizar grandes eventos y de dar nombre al grupo de whatsapp de los viernes, estoy deseando volver a compartir tantos momentos que construían nuestro día a día antes de la pandemia.

A Valentín García Baonza te agradezco que me diera la oportunidad de trabajar en este grupo y que siempre hayas velado por mi bienestar, ayudándome en el mundo de las Geociencias. Gracias por lo mucho que me has apoyado siempre.

A Charo Lunar, te quiero agradecer que dijeras que si a ser mi tutora y que, gracias a tu ayuda, las burocracias propias del doctorado hayan sido más llevaderas.

Quiero agradecer a quien pensaron en nuestro grupo para hacer las investigaciones mediante espectroscopía Raman que forman parte de esta tesis, en especial a Fernando Tornos Arroyo y Jesús Martínez Frías, ambos del Instituto de Geociencias (UCM-CSIC).

A todas aquellas personas que han participado de una u otra manera en el desarrollo de esta tesis, gracias por vuestra contribución y José Emilio Fernández, Iván Serrano, Aurelio Sanz, Alfredo Fernández, Marian Barajas y José Luis Fermosel.

A todos los miembros del grupo de Altas Presiones por acogerme en vuestra familia generando un ambiente de aprendizaje continuo con momentos de risas y celebraciones incluidas: Óscar, Luis, Berenger, Merche, Almudena, Alba, Javi, Adri, Miriam... gracias.

Agradecer al equipo GSC-Malta, a Paco, Ana (y David) por tantos momentazos de semanas de la ciencia, comidas, piscina, juegos de mesa, festividades varias... y por todo el apoyo que siempre he sentido. Y en especial al sector CAI, a Laura y Jose, por su amistad y sus buenas energías, sobretodo en los tiempos finales de la tesis en estado de locura (por mi parte).

Gracias a Carmen, Tina y Marta por vuestro humor y vuestro cariño.

A todo el IGEO les agradezco los buenos momentos que hemos podido compartir, antes de la pandemia, y que poco a poco vamos pudiendo recuperar. Y en especial a Fernando Tornos por la comprensión en esta situación de trabajar y hacer la tesis y por lidiar juntos con los entramados místicos del proyecto europeo. Y a mis compis de jefe y de despacho con quienes he compartido comidas, campo, microinfartos y

también risas y buenos momentos. En especial a Emma, en quien he encontrado una amiga y con quien quiero seguir entendiendo el mundo. Y a Inma, que nos hemos hecho cada vez más amigas (y más y más).

A mis amigas desde la adolescencia: Patri, Irene, Cris y Laura. Por estar siempre a un whatsapp de distancia y crecer y hacernos mayores juntas.

A mi amigo David, agradecerte tanto apoyo y conversaciones para tratar de sobrellevarlo “sin más” desde hace tanto tiempo que ni sé.

A la familia de geo, que son tanta gente que se hace difícil nombrarles a todo, pero mención especial a los que siempre preguntas: Aitana, Maialen, Ipon, de la Fuente, Ballesteros, Cilla, Hesse, Vivaldi, Rebeca... y a mis geohermanas Espe y Sara (tenemos viajes pendientes) y a Melón, Alberto y Rafa que además sois compañeros de batalla en la tesis.

A mi equipo atemporal de Pinilla del Valle: Marina, Iñaki, César, Tere, Ana, Belén, Marga, Cris, Enrique, Juan Luis, Marta, Laura, Rebe, Jose Antonio... Y muy especialmente a las amigas, también atemporales, Crispi, Mari, Marian (y Marian), Maicu y Laura.

A mi gran amiga Raquel, compañera de mil aventuras y desventuras (y las que nos quedan). Gracias por tu sincera amistad.

A mi vecina y amiga Marta, con quien no pasan las horas cuando se trata de hablar.

Al equipo de @GeologiaAvila, con quienes disfruto de la divulgación y del campo, renuevo energías para las épocas de laboratorio y despacho y frikiamos de las visitas en redes sociales.

A las primas de ORJ, gracias por compartir tantas experiencias y ayudarme a entender lo que supone ser nosotras en este mundo.

A mi familia, en especial a Jorge, Eva y Raquel, a mis abuelos Paco y María Luisa, y a Alex. Siempre con interés de cómo va la tesis y dándome ánimos.

A mi hermana Beatriz, mi compañera de vida, eres mi faro y quien está conmigo en todos los momentos importantes. En el reparto de hermanas, yo fui la más afortunada.

A Truco, el hermanito, mi tabla de salvación con su mira, sus besos y sus muestras de amor. Siempre me sacas una sonrisa.

A mi madre Rosa María, mi primera y gran referenta en la vida. Gracias por todo lo que he aprendido y aprendo de ti, y por tu apoyo y ayuda para que pueda seguir creciendo.

A mi padre, Rafael, gracias por despertarme la curiosidad científica y creer siempre en mi *“Si de algo puedo presumir en esta vida es de hijas”*.

A David quiero agradecerte todos estos años de apoyo y amor incondicional.

La etapa predoctoral ha sido parcialmente financiada por el proyecto PG2018-094814-B-C21 Mecanoquímica en condiciones de presión controlada: nuevos conceptos y aplicaciones en química. Financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación a través de la Agencia Estatal de Investigación y cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 7 |
| ABSTRACT | 9 |
| INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 11 |
| 6.1.3 Objetivos..... | 14 |
| ESPECTROSCOPIA RAMAN | 17 |
| Resumen | 18 |
| 2.1 Desarrollo histórico de la Espectroscopía Raman | 19 |
| 2.2 Fundamentos de la Espectroscopía Raman | 21 |
| 2.3 Instrumentación Raman..... | 24 |
| Fuente de radiación láser | 24 |
| Filtro | 26 |
| Monocromador | 28 |
| Detector | 29 |
| 2.4 Espectroscopía Raman con microscopio confocal | 31 |
| 2.5 Tratamiento de la señal Raman | 33 |
| Calibración | 34 |
| Calibración de la frecuencia de excitación..... | 35 |
| Calibración píxel-frecuencia..... | 36 |
| Eliminación de Ruido-Suavizado | 39 |
| Background..... | 40 |
| 2.6 Bases de datos de espectros Raman..... | 42 |
| 2.7 Referencias | 44 |
| METODOLOGÍA..... | 47 |
| Resumen | 48 |
| 3.1 Espectroscopía Raman..... | 49 |
| Raman Confocal B&W Tek Vooyage (UCM. Madrid)..... | 49 |

| | |
|--|----|
| Raman Confocal JAS&Co NRS4100 (UCM. Madrid)..... | 50 |
| Raman Confocal NT-MDT Ntegra Spectra (Centro de Espectroscopía y Correlación. UCM. Madrid) | 51 |
| Raman Confocal KAISER ISO HoloSpec (Universidad de Valladolid) | 52 |
| Raman Portable i-Raman B&W Tek (UCM. Madrid)..... | 53 |
| 3.2 Difracción de Rayos X..... | 54 |
| Difractómetro Philips PW-1710XRD (Instituto de Geociencias. UCM-CSIC. Madrid)..... | 54 |
| 3.3 Microsonda de electrones (ICTS-Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Madrid) | 55 |
| Microsonda WDS JEOL Superprobe JXA-8900M..... | 55 |
| 3.4 Microscopía petrográfica (Instituto de Geociencias. UCM-CSIC. Madrid)..... | 56 |
| Microscopio Motic BA310POL..... | 56 |
| 3.5 Temperatura (UCM. Madrid)..... | 57 |
| Linkam HFS600E-PB4 (UCM. Madrid)..... | 57 |
| Linkam TS1500 (UCM. Madrid)..... | 57 |
| 3.6 Alta Presión (UCM. Madrid) | 58 |
| Celda de alta presión. DAC | 58 |
| POTENCIAL DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN EN GEOCIENCIAS..... | 59 |
| Resumen..... | 60 |
| 4.1 Espectroscopía Raman y Geociencias | 61 |
| 4.2 Identificación composicional | 63 |
| Pigmentos minerales en El Pórtico de la Gloria. | 63 |
| Mineralogías de las rocas ornamentales de la Facultad de Ciencias Químicas | 76 |
| 4.3 Interpretación de variables Geoquímicas y Geofísicas | 79 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.1 Variaciones en la composición..... | 80 |
| 4.3.2 Cambios de temperatura | 84 |
| 4.3.2 Cambios de presión | 86 |
| 4.4 Referencias | 92 |
| ESPECTROSCOPIA RAMAN EN INCLUSIONES DE MATERIALES MAGMÁTICOS | 95 |
| Resumen | 96 |
| 5.1 Introducción..... | 97 |
| 5.1.1 Contexto geológico y antecedentes | 97 |
| 5.1.2 Objetivos..... | 102 |
| 5.2. Características de los experimentos realizados | 103 |
| 5.3 Estudios y análisis de las inclusiones | 104 |
| 5.3.1 Clinopiroxenos: Augita rica en hierro y augita pobre en hierro..... | 105 |
| 5.3.2 Óxidos de hierro: hematites y magnetita | 117 |
| 5.3.3 Feldespato: albita de alta temperatura | 122 |
| 5.4 Discusión y conclusiones | 127 |
| 5.5 Bibliografía..... | 130 |
| EL METEORITO DE DHOFAR | 139 |
| Resumen | 140 |
| 6.1 Introducción..... | 141 |
| 6.1.1 Clasificaciones..... | 141 |
| 6.1.2 Conocimientos previos del meteorito de Dhofar..... | 146 |
| 6.1.3 Objetivos y plan de trabajo..... | 148 |
| 6.2 Descripción Petrológica del meteorito de Dhofar | 149 |
| 6.3.1. Cóndrulos porfídicos | 151 |
| • Cóndrulos porfídicos de piroxeno (PP). | 151 |
| • Cóndrulos porfídicos de olivino (PO)..... | 152 |

| | |
|---|-----|
| • Cóndrulos porfídicos de olivino-piroxeno (POP) | 153 |
| • Cóndrulo barrado de olivino (BO) | 154 |
| 6.3.2 Cóndrulos no porfídicos..... | 155 |
| • Cóndrulos Radiados (R)..... | 155 |
| • Cóndrulos criptocristalinos (C)..... | 156 |
| 6.4 Caracterización mineralógica. DRX, Espectroscopía Raman y Microsonda | 158 |
| 6.4.1 Caracterización mineralógica y creación de patrones | 158 |
| 6.4.2 Mapas de espectroscopía Raman y mapas elementales de microsonda electrónica..... | 173 |
| 6.5 Discusión y conclusiones..... | 200 |
| 6.6 Referencias..... | 207 |
| CONCLUSIONES | 213 |
| GLOSARIO | 219 |
| Resumen..... | 220 |
| 8.1 Glosario..... | 221 |
| ANEXOS | 227 |
| 9.1 Anexo 1..... | 229 |
| Espectros Raman de inclusiones magmáticas del capítulo 5. | 231 |
| Augita rica en hierro (Piroxeno TipoA)..... | 231 |
| Augita pobre en hierro (Piroxeno TipoB)..... | 236 |
| Óxido de hierro. Hematites | 239 |
| Óxido de hierro. Magnetita | 250 |
| Albita..... | 252 |
| Albita y piroxeno | 254 |
| Resina..... | 255 |
| Piroxenos indeterminados..... | 256 |

| | |
|--|-----|
| 9.2 Anexo 2 | 258 |
| Espectros Raman generales de los cóndrulos del capítulo 6 | 258 |
| 9.3 Anexo 3 | 264 |
| Mapas elementales de microsonda sobre los cóndrulos del capítulo 6 | 264 |

RESUMEN

La espectroscopía Raman se considera entre las técnicas instrumentales más tecnológicamente avanzadas como resultado de varias innovaciones tecnológicas recientes (detectores CCD de alta sensibilidad, sistemas de fibra óptica, miniaturización del láser y componentes ópticos y electrónicos) y que han permitido el desarrollo práctico de nuevas generaciones de instrumentos capaces de ser utilizados en pruebas de campo, tanto en superficie como en configuración remota, o su integración en misiones planetarias robotizadas.

Y en la presente Tesis Doctoral queremos explorar las posibilidades de esta técnica como método de diagnóstico y análisis en diversas áreas relacionadas con las Geociencias. Así, nuestro objetivo principal es demostrar cómo la espectroscopía Raman puede aportar información clave campos tan aparentemente distantes como la restauración del patrimonio material o las ciencias geoplanetarias.

Con el objetivo de comparar el alcance de la espectroscopía Raman frente a otras técnicas asociadas comúnmente al estudio de geomateriales, se ha acudido a la utilización paralela de técnicas de caracterización clásicas, como la microscopía óptica y el análisis petrológico -que siguen siendo las herramientas fundamentales para situar las muestras en un determinado contexto geológico- la difracción de rayos X y la microsonda electrónica. Comprobaremos cómo las observaciones ópticas suelen ser insuficientes y es la combinación de todas estas técnicas la que nos permite obtener la información físico-química necesaria para explicar los procesos de formación y transformación de los sistemas elegidos en esta Tesis Doctoral. Confirmaremos que, de entre todas ellas, la espectroscopía

Raman la que destaca por su versatilidad experimental y capacidad interpretativa.

En definitiva, esta memoria demuestra el potencial real de la espectroscopía Raman en el ámbito de las geociencias mediante el estudio de los siguientes sistemas tipo: 1) verde de malaquita en las policromías de El Pórtico de la Gloria, un pigmento que no se puede identificar mediante microsonda electrónica, con el fin de proponer nuevos métodos de restauración, 2) la jarosita, por su interés en la exploración de la superficie de Marte y su particular geoquímica, 3) inclusiones magmáticas, para demostrar la posibilidad de usar los olivinos como geobarómetros, y 4) cóndrulos meteoríticos, para estudiar procesos de recristalización, diferenciación de fases, distribución composicional y relaciones texturales, así como establecer su clasificación.

ABSTRACT

Raman spectroscopy is considered among the most technologically advanced instrumental techniques as a result of several recent technological innovations (high sensitivity CCD detectors, fibre optic systems, laser miniaturisation and optical and electronic components) and which have allowed the practical development of new generations of instruments capable of being used in field tests, both on the surface and in remote configuration, or their integration in robotic planetary missions.

In this Doctoral Thesis we want to explore the possibilities of this technique as a method of testing and analysis in various fields related to the Geosciences. Therefore, our main objective is to demonstrate the potential of Raman spectroscopy to provide key information in fields so apparently distant as the restoration of material heritage or geoplanetary sciences.

To benchmark Raman spectroscopy against other techniques commonly associated with the study of geomaterials, classical characterization methods have been used simultaneously, such as optical microscopy and petrological analysis, which are still the primary tools for putting samples within a given geological context, X-ray diffraction and the scanning electron microprobe. We will verify that optical analyses are often insufficient, and it is the combination of the above techniques that allows us to extract the necessary physico-chemical evidence to understand the processes of formation and transformation of the systems chosen in this Doctoral Thesis. We will confirm that, among all of them, Raman spectroscopy is the most outstanding for its experimental versatility and interpretative capability.

In summary, this dissertation illustrates the true potential of Raman spectroscopy in the field of geosciences by studying model systems such as: 1) malachite green in the polychromes of El Pórtico de la Gloria, a pigment that is not identifiable by scanning electron microprobe, with the aim of suggesting alternative restoration solutions, 2) jarosite, because of its interest in the exploration of the surface of Mars and its particular geochemistry, and 3) magmatic inclusions, to demonstrate the possibility of using olivines as geobarometers, and 4) meteoritic chondrules, with the aim of studying recrystallisation processes, phase differentiation, compositional distribution and textural relationships, as well as establishing their classification.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Esta tesis surge ante la versatilidad que supone la técnica de espectroscopía Raman para el estudio de materiales geocientíficos. Por la experiencia acumulada en el grupo de Altas Presiones de la Universidad Complutense de Madrid, se percibía que, a pesar de ser una técnica muy ventajosa para este tipo de investigaciones, aún no está demasiado generalizada entre las técnicas que se emplean en el campo de las geociencias, salvo tal vez en la astrogeología.

El diagnóstico por espectroscopía Raman es la caracterización de la materia a través de la dispersión inelástica que produce cuando es irradiada por el haz de un láser. Como consecuencia de esta interacción de la luz con la materia, se cuantifica la energía que hace vibrar los enlaces de las moléculas y, en el caso de los minerales, los átomos en la red cristalina. Esta característica de la energía vibracional tiene como consecuencia que cada compuesto tenga su propio espectro Raman, ya que las posiciones de sus átomos y las distancias de sus enlaces dependerán de los parámetros físico-químicos que han dado lugar a dicho compuesto: su estructura cristalina, la simetría de su celda unidad, la existencia de defectos, haber estado sometido a presión, necesitar de una alta temperatura para formarse, etc.

Y aquí reside la potencialidad de la espectroscopía Raman en las Geociencias. En que se pueda llegar a extraer esa información de los minerales que forman las rocas y poder así conocer no solo su composición sino también su mineralogía pudiendo diferenciar, por ejemplo, entre polimorfos que dependen de la temperatura para formarse y que, como consecuencia, sirven como geotermómetro.

6.1.3 Objetivos

Los materiales geológicos estudiados durante el desarrollo de esta tesis doctoral han permitido el diagnóstico por espectroscopía Raman de distintos compuesto y procesos físico-químicos. Como objetivos fundamentales de esta tesis nos hemos propuesto:

- La aplicación de la espectroscopía Raman a distintos escenarios de investigaciones geocientíficas para explorar sus posibilidades como método de diagnóstico y análisis. Para ello se han propuesto objetivos parciales como son:
 - o Estudio bibliográfico de los distintos grupos minerales, los procesos que los afectan desde su formación hasta la llegada a la superficie Terrestre y el contexto de las condritas ordinarias.
 - o Experimentar, con casos reales, la potencialidad de la espectroscopía Raman ante distintos compuestos minerales.
 - o La comprensión de las variaciones de frecuencia que se producen al cambiar las condiciones de presión de un mineral dado
 - o La utilización de las posiciones de las bandas para calcular geotermómetros.
- El uso de la espectroscopía Raman para el estudio de los parámetros físico-químicos que hayan podido formar la paragénesis mineral de las inclusiones magmáticas del volcán del Laco. Los objetivos parciales para lograrlo son:
 - o Identificar las fases minerales que se encuentran en las inclusiones

- Realizar análisis de concentración elemental a partir de las posiciones de las bandas
- Identificación de polimorfos que puedan aportar información sobre las condiciones de temperatura
- Estudio, mediante espectroscopía Raman y otras técnicas de caracterización mineral, de los caracteres texturales y composicionales del meteorito de Dhofar
 - Caracterización petrológica y mineralógica del meteorito de Dhofar
 - Identificación de sus fases minerales y la interpretación en cuanto a sus condiciones de formación que ello aporte
 - Elaboración de una cartografía Raman a partir de la identificación de patrones y la sistematización del análisis de los espectros.
 - Clasificación del meteorito de Dhofar.

Capítulo 2

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Fundamentos de la técnica,
instrumentación y análisis de la señal

Resumen

Desde que en 1928 C.V Raman demostrara los efectos de la dispersión inelástica de la luz, hasta que se pudo generalizar el uso de los láseres como fuente de radiación a partir de la década de los años 60 del siglo pasado, la espectroscopía Raman quedó marginada como técnica analítica por las insalvables dificultades técnicas que suponían su uso. Pero el desarrollo tecnológico que está teniendo lugar en el último medio siglo ha hecho posible que hoy en día existan incluso espectrómetros Raman portátiles y ligeros de muy fácil uso.

La espectroscopía Raman se basa en el intercambio de energía de la luz con la materia, energía que se corresponde, en el caso de los sólidos cristalinos como los minerales, al movimiento colectivo de los átomos en la red cristalina (Nakamoto, 2008). La instrumentación empleada para registrar el efecto Raman puede ser muy variada, pero todos los equipos tienen en común: una fuente de radiación láser que induzca el efecto Raman, un filtro que elimine la mayoría de los fotones que no han producido dicho efecto, un monocromador que con su red de difracción organice los que sí han sufrido ese intercambio energético según su frecuencia y, finalmente, un detector que los recoja y los cuantifique generando el espectro Raman. Si además se incorpora un microscopio confocal tras la salida del láser, se consigue concentrar la radiación incidente aumentando la precisión y el enfoque en la muestra a estudiar.

Los espectros obtenidos en esta tesis han sido tratados para eliminar errores sistemáticos y poder así ser comparados con los bibliográficos obtenidos en otros equipos. Los tratamientos que se han aplicado en esta tesis son: (1) calibración de frecuencia láser, para comprobar que el cero espectral y el láser coinciden, (2) calibración pixel-frecuencia, para ajustar la asignación de las posiciones de los píxeles frente a la frecuencia Raman, (3) eliminación de ruido y suavizado, aplicando el método Savitzky-Golay (Savitzky y Golay, 1964) que ajusta una serie de datos a la función polinomial deseada respetando los máximos, mínimos y anchuras de las bandas, y (4) disminución del Background con la segunda derivada del espectro determinando el inicio y el final de la señal.

2.1 Desarrollo histórico de la Espectroscopía Raman

En el año 1928, el físico Chandrasekhara Raman publicó sus resultados experimentales demostrando los efectos de la dispersión inelástica de la luz (Raman y Krishnan, 1928), y que le supuso el premio Nobel de Física en 1930. En sus experimentos, C.V. Raman irradió con luz monocromática varios alcoholes, pudiendo obtener el espectro de dispersión inelástica de la luz (ahora denominado dispersión Raman). Las evidencias mostraban que dicho espectro era diferente para cada sustancia.

En un principio, la aplicabilidad de este efecto era meramente académica ya que se requerían medidas extraordinarias de concentración y de volumen de la muestra a analizar para obtener espectros Raman, debido a la baja sensibilidad de los detectores usados y a la baja intensidad de las señales. En aquel entonces, la metodología consistía en introducir la muestra en un tubo largo que era iluminado con un haz de luz monocromática filtrada que se generaba mediante una lámpara de descarga de gas. La radiación dispersada por la muestra era recogida al final del tubo.

En la década de 1940, la técnica conocida como espectroscopía Infrarroja, se popularizó al estar disponibles los espectrofotómetros IR de manera comercial. Esto hizo que el uso de la espectroscopía Raman pasara a ser muy marginal por ser ambas espectroscopías analizadoras de los tránsitos vibracionales en una molécula.

Paralelamente, durante el siglo XX tuvo lugar la carrera científica por el desarrollo del láser (acrónimo en inglés de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), lo que permitió concentrar la luz monocromática en un haz muy potente. Con las mejoras en la tecnología láser y el consiguiente abaratamiento de los mismos, se pudo ampliar su acceso y con

ello su aplicación. Por ello, a partir de la segunda mitad de la década de 1960 la espectroscopía Raman tiene un resurgimiento con el uso de los láseres como fuente de excitación. Los láseres permitieron simplificar la instrumentación de los espectrofotómetros Raman y aumentar su sensibilidad, generalizándose el uso de la espectroscopía Raman como técnica analítica.

En la década de 1970, se produce un nuevo salto en el desarrollo de la técnica al ser combinada con un microscopio óptico. Se genera un nuevo campo de análisis con la espectroscopía Micro-Raman, con la que se puede focalizar el haz láser con una precisión micrométrica lo que permitió realizar análisis de gran precisión en muestras heterogéneas y de muy pequeño tamaño.

Desde entonces hasta hoy las posibilidades de la espectroscopía Raman no dejan de evolucionar (Neuville *et al.*, 2014; Popp y Mayerhöfer, 2020). Por una parte, las mejoras tecnológicas en los componentes y los avances en la miniaturización permiten la elaboración de espectrofotómetros cada vez más compactos y sensibles a las señales Raman. Así, un buen número de compañías han desarrollado equipos portables y su uso está cada vez más generalizado en estudios mineralógicos de campo o en el área de la astrobiología (Jehlička *et al.*, 2010; Jehlička *et al.*, 2017).

Hoy en día, todos los avances en cuanto a los diferentes elementos de un espectrofotómetro Raman, el software y las posibilidades que la nanotecnología ha abierto en el mundo nanométrico (Zhang *et al.*, 2013 y 2017, Wang, 2022) suponen un nuevo momento histórico de desarrollo y universalización de la espectroscopia Raman en sus diferentes variantes.

2.2 Fundamentos de la Espectroscopía Raman

Al interactuar la luz con la materia, el campo electromagnético de la luz perturba la distribución de carga de la materia pudiéndose producir un intercambio de energía entre ambos y modificando su estado. La dispersión de luz puede ser de tipo elástico o inelástico. Principalmente, la luz se dispersa de forma elástica (la energía del fotón incidente es la misma que la del fotón dispersado) y es lo que se conoce como dispersión Rayleigh (Rayleigh, 1871a y b). Además, aproximadamente en uno de cada millón de fotones la dispersión es inelástica, lo cual quiere decir que el fotón incidente y el dispersado no tienen la misma energía, produciéndose el denominado efecto Raman (Long, 2002).

En el caso de moléculas, el intercambio energético producido en la dispersión inelástica nos informa sobre los niveles vibracionales de una molécula y, por tanto, cada tipo de vibración tendrá asociada una determinada energía cuantizada. En el caso de las redes cristalinas, las excitaciones colectivas del sólido se denominan fonones, que son vibraciones cuantizadas con un movimiento colectivo de todos los átomos de la red.

En concreto, el intercambio energético se puede describir mediante las siguientes ecuaciones:

$$\omega_S = \omega_L - \omega_{osc} \quad (2.1a)$$

$$\omega_{aS} = \omega_L + \omega_{osc} \quad (2.1b)$$

donde ω_L es la energía de la radiación incidente, ω_{osc} es la energía de la vibración molecular o el fonón en el cristal, como se ha representado en la figura 2.1. Cuando en el tránsito el estado inicial es el nivel fundamental nos encontramos con que la radiación dispersada (ω_S) tiene menos energía que la radiación incidente, y en el espectro se observan las bandas denominadas bandas Stokes (Long, 2002). En cambio, en la denominada dispersión Raman Anti-Stokes, ω_{aS} , que sucede

cuando el fotón dispersado tiene más energía que el incidente, en el tránsito energético se parte de un nivel excitado y se llega a un nivel fundamental.

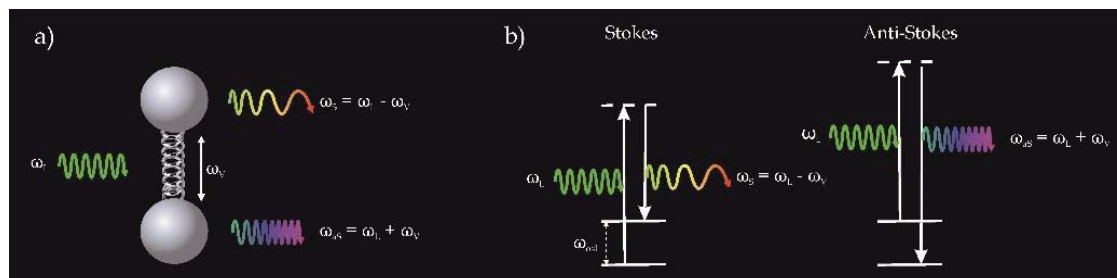


Figura 2.1: a) Esquema de la interacción de la radiación láser (ω_L) incidente con una molécula diatómica; b) representación de los transitos entre los niveles de energía para las bandas Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.

Por tanto, el espectro resultante sería como el mostrado en la figura 2.2. La banda de gran intensidad se corresponde con la dispersión Rayleigh (ω_L) y las otras dos observadas serían las bandas características del sistema, Stokes y Anti-Stokes. La mayor intensidad de las bandas Stokes se debe a que a temperaturas ordinarias el sistema tendrá una mayor población de moléculas en el nivel fundamental que en niveles excitados por lo que habrá un mayor número de transitos de ese tipo.

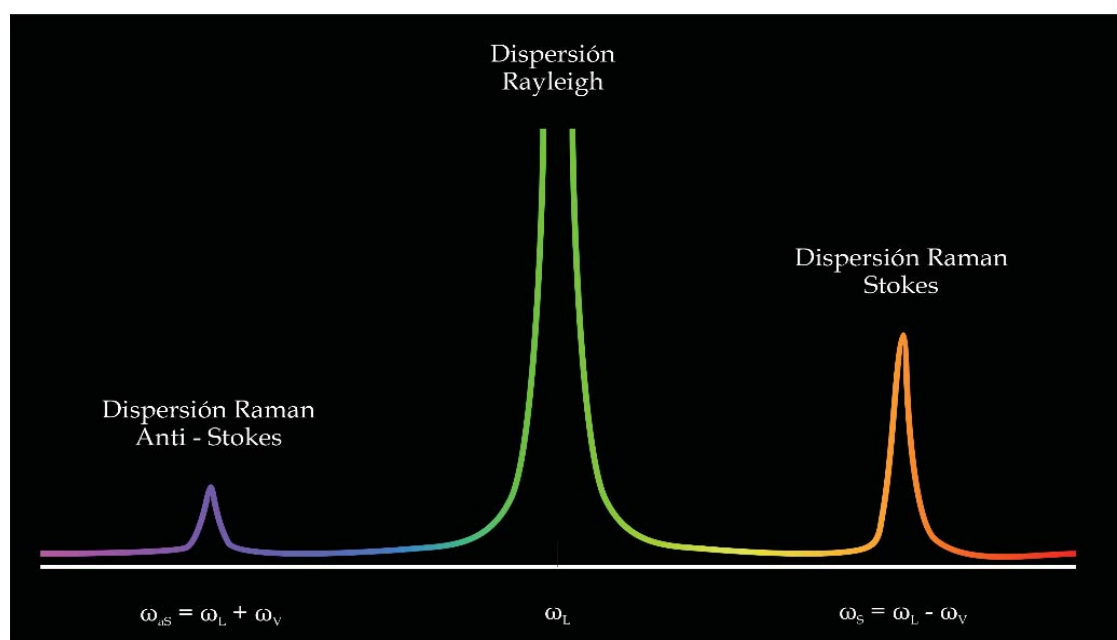


Figura 2.2: Esquema de un espectro Raman de una molécula diatómica homonuclear.

En un espectro Raman en el eje de ordenadas se representa la intensidad de la radiación dispersada, habitualmente en unidades arbitrarias (u.a.) y en el eje de abscisas su energía (en cm^{-1}), como se muestra en la figura 2.3. Es bastante habitual usar en el eje de abscisas una escala relativa a la energía de la radiación incidente, de manera que se suele representar la frecuencia Raman, también denominada desplazamiento Raman o *Raman Shift* en la terminología inglesa, que no es otra cosa que restar la energía de la radiación incidente. Así, por ejemplo, si se usa una radiación incidente de 532 nm, la frecuencia Raman a partir de la energía medida (en longitud de onda, λ en nm) se puede determinar a partir de la siguiente relación:

$$\omega(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^7}{532} - \frac{10^7}{\lambda(\text{nm})} \quad (2.2)$$

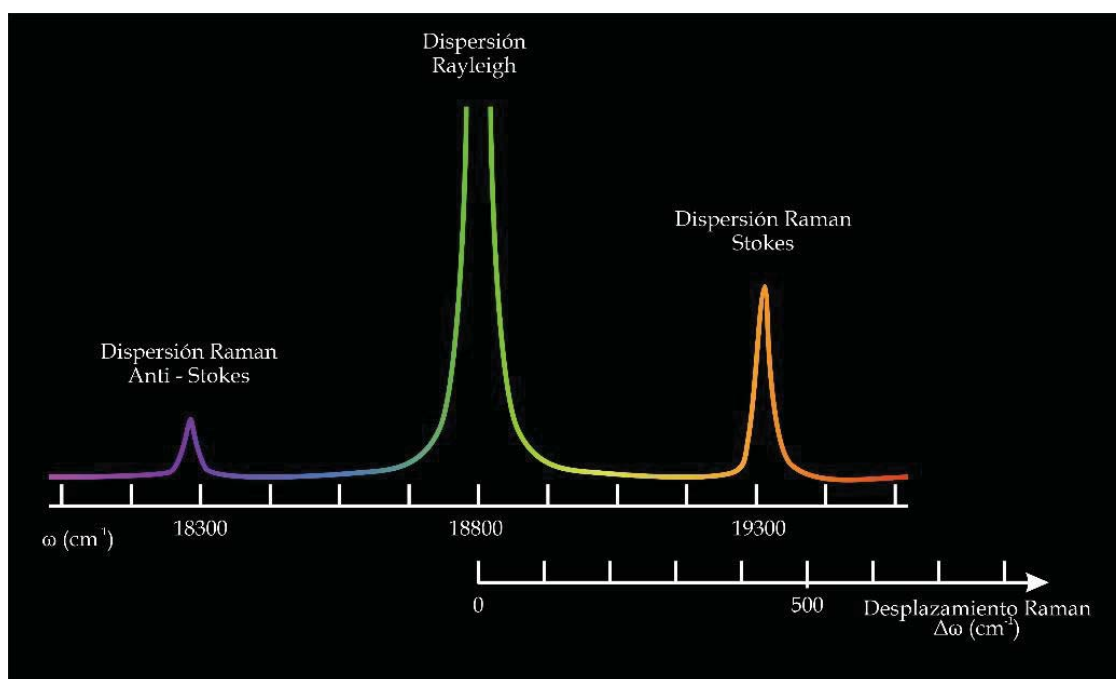


Figura 2.3: Ejemplo de espectro Raman utilizando como radiación incidente una longitud de onda de 532 nm, unos 18800 cm^{-1} . Se muestran dos escalas en el eje x, en energía en cm^{-1} , y en desplazamiento Raman, $\Delta\omega$ en cm^{-1} . Para obtener esta escala lo que se hace es poner el cero de energía en la longitud de onda de la radiación incidente usada, la dispersión Rayleigh, en este caso 532 nm, tal y como se obtendría usando la ecuación 2.2.

2.3 Instrumentación Raman

Existe una gran variedad de equipos de espectroscopía Raman en función de las necesidades que se quieran cubrir, pero todos tienen una serie de componentes esenciales que son comunes a este tipo de equipos. Esta parte instrumental común está formada por una fuente de radiación láser, un filtro, un monocromador con una red de difracción y un detector, como se ha esquematizado en la Figura 2.4.

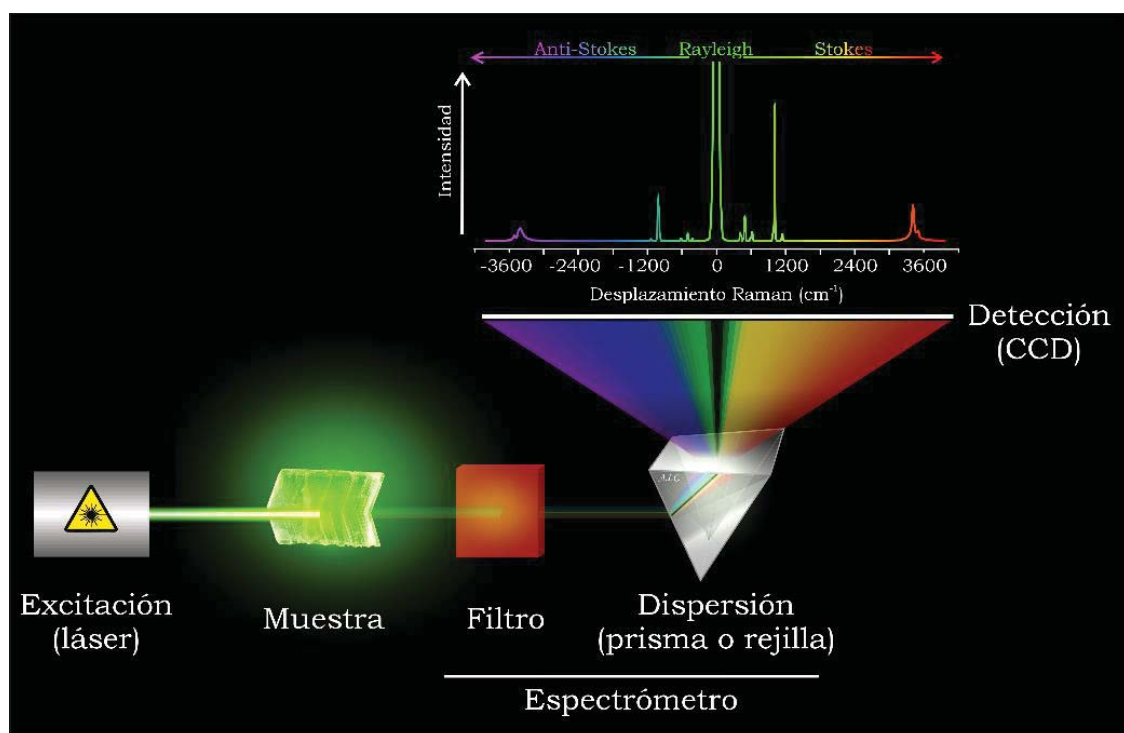


Figura 2.4: Esquema simplificado de las diferentes partes esenciales de un equipo para la medida de espectros Raman.

Fuente de radiación láser

En la actualidad se suelen usar láseres que van desde el ultravioleta próximo hasta el infrarrojo cercano. Como se dibuja en la Figura 2.5, donde se muestran las diferentes regiones en las que se suele dividir el espectro electromagnético, la región del espectro visible se encuentra entre 400-700 nm. Por tanto, en espectroscopía Raman se suelen usar láseres con una radiación incidente desde 200 nm y hasta los 1064 nm aproximadamente.

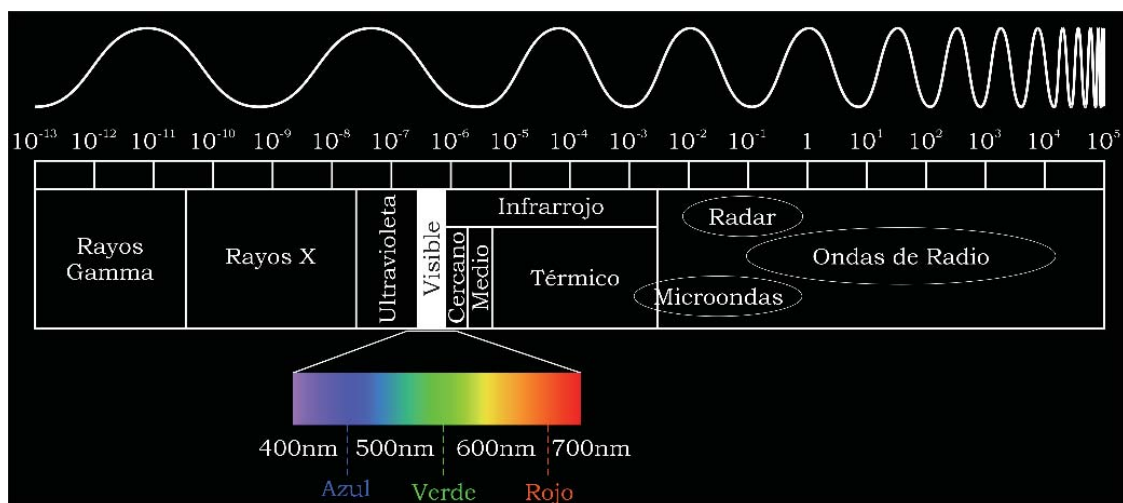


Figura 2.5: Espectro electromagnético con las diferentes regiones en las que se divide según la longitud de onda en metros.

En la figura 2.6A se han dibujado las fuentes de excitación más comúnmente usadas en espectroscopía Raman. El uso de una longitud de onda u otra, siempre que el equipo posea esta versatilidad, va a venir determinado por el sistema a estudiar (Lewis y Edwards, 2001), siendo fundamental en la elección la posible fluorescencia (Panczer *et al.*, 2012) que posea la muestra, sus impurezas o la matriz donde se encuentre, que como veremos más adelante, es un fenómeno que tiene una mayor intensidad, en general, que el fenómeno Raman, que es muy poco intenso.

Además, la intensidad de la señal Raman es inversamente proporcional a la longitud de onda ($\propto \lambda^{-4}$) (Nakamoto, 2008), como se esquematiza en la figura 2.6B. Por ejemplo, con todos los demás parámetros idénticos, al usar un láser de 785 nm, la señal Raman tendrá una intensidad que será el 21% de la intensidad de la misma señal usando una excitación de 532 nm. Por tanto, es habitual que el uso de láseres de longitudes de onda más larga requiera tiempos de adquisición más largos de los espectros (Long, 2002).

En los últimos años se han comenzado a usar láseres con radiación ultravioleta debido a que son altamente energéticos y,

en general, su energía se absorbe de manera eficaz, por lo que la señal Raman será muy intensa. Además, la luminiscencia de la muestra se produce en otra región de espectro por lo que no se producirá un enmascaramiento del mismo por dicha luminiscencia. No obstante, el uso de estos láseres ha de hacerse con precaución, ya que esa alta energía puede deteriorar la muestra o provocar otros fenómenos que interfieran con la dispersión Raman.

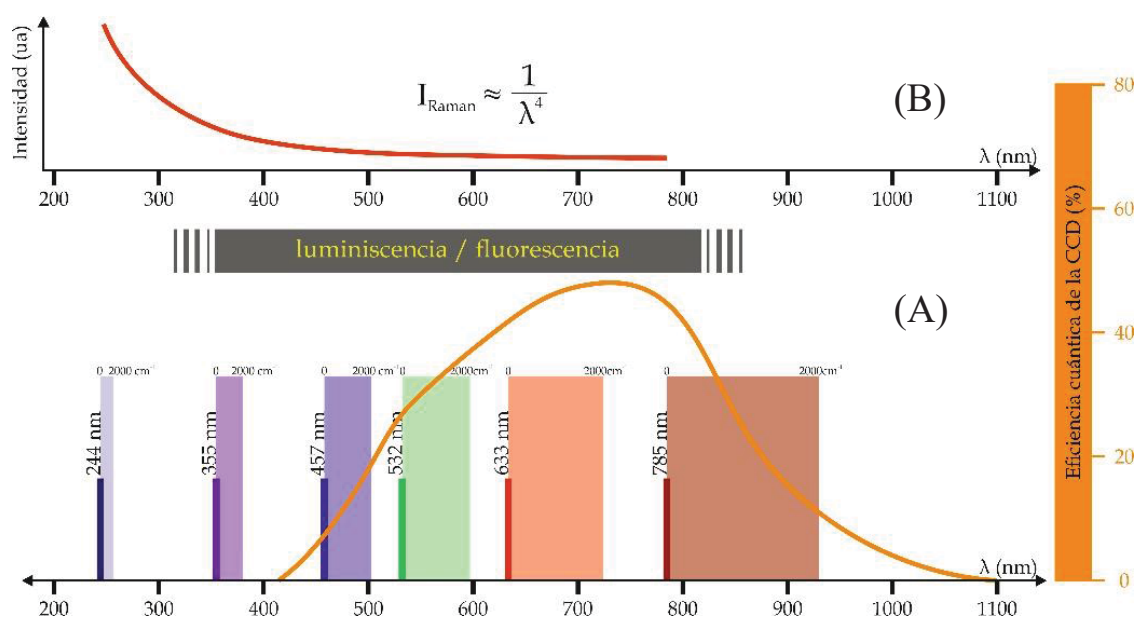


Figura 2.6: (A) Líneas verticales de colores, líneas de los láseres más habituales en los equipos Raman con sus longitudes de onda de excitación en nanómetros. En la parte derecha de cada línea se ha representado con un rectángulo coloreado una región espectral de anchura 2000 cm^{-1} , que va aumentando en tamaño en nm al ir aumentando la longitud de onda. La curva naranja muestra la eficiencia cuántica de los detectores CCDs actuales con iluminación frontal, en tanto por ciento. (B) La curva roja muestra la disminución de la intensidad de la dispersión Raman al aumentar la longitud de onda, variación que sigue la ecuación mostrada. Modificado de Panczer *et al.*, 2012.

Filtro

Como se comentó al principio del capítulo, la dispersión Raman es mucho menos intensa que la dispersión Rayleigh. Por tanto, para que la primera no se quede oculta bajo esta última,

es necesario colocar en la trayectoria de la radiación dispersada un filtro que bloquee de manera selectiva la línea láser. Así, cada láser requiere un filtro apropiado por su longitud de onda. Existen dos tipos de filtros principales, cuyas características de absorción se muestran en la Figura 2.7.

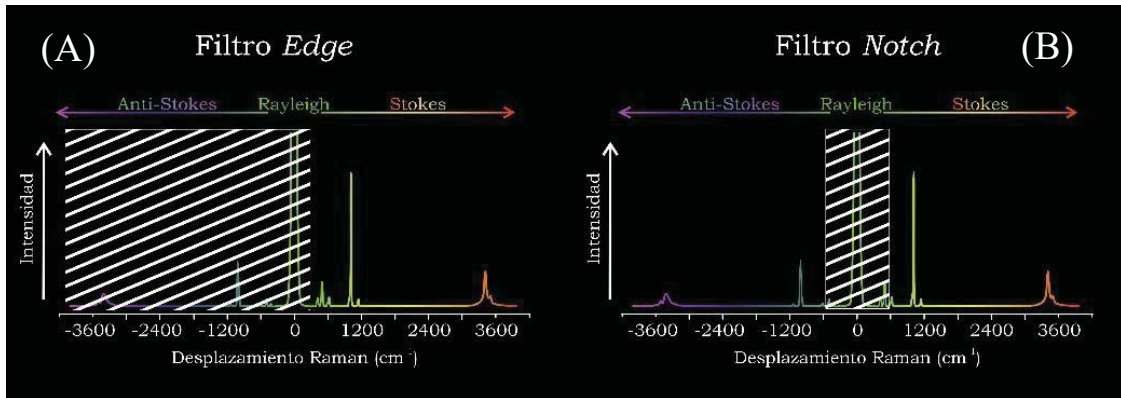


Figura 2.7: Esquema de la intensidad transmitida a través de un filtro en función de la longitud de onda según el tipo de filtro usado: A) Filtro Edge, no transmite apenas radiación a longitudes de onda inferiores a un determinado valor; B) Filtro Notch, no transmite apenas radiación a la longitud de onda central.

Filtro edge

También conocido como filtro de borde, es un filtro óptico de paso largo, es decir, absorbe todas las longitudes de onda hasta cierto valor y transmite todas las demás longitudes de onda por encima de ese valor. Por ello, solo se podrá obtener el espectro Raman Stokes o Raman anti-Stokes. Este tipo de filtros permite seleccionar los valores a filtrar con una desviación espacial pequeña, por lo que prácticamente no se pierden las señales Raman de bajas frecuencias (Vandenabeele, 2013). Además, son filtros muy estables que poseen una vida útil casi infinita.

Filtro notch o filtro eliminador de banda

Este tipo de filtros poseen una absorción nítida y discreta en una determinada longitud de onda, que corresponde a la específica del láser, para poder eliminar la radiación Rayleigh.

A diferencia de los filtros Edge, su uso permite registrar las señales Raman Stokes y anti-Stokes. La precisión de borde del filtro es menor, por lo que se pierden las señales Raman cuya energía sea muy próxima a la longitud de onda de excitación láser, los fonones de muy baja frecuencia. Este tipo de filtros tienen una vida útil muy limitada y se degradan con el tiempo (Vandenabeele, 2013).

Monocromador

Se trata de un dispositivo que separa espectralmente las componentes frecuenciales de la radiación a analizar, con un esquema como el mostrado en la Figura 2.8, para el caso más general de un monocromador de paso simple, cuyos elementos principales son una rendija de entrada, dos lentes colimadoras, una red de difracción y una rendija de salida.

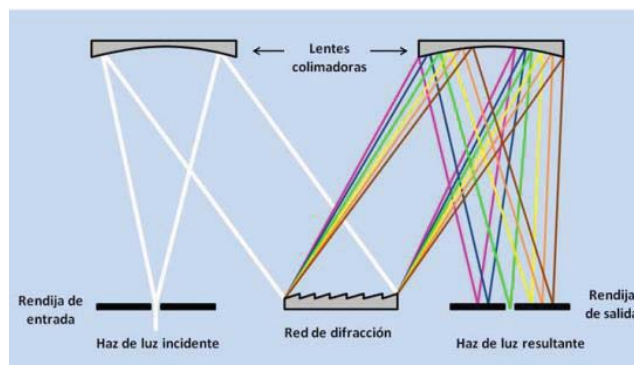


Figura 2.8: Esquema simplificado de un monocromador.

El funcionamiento es el siguiente: después de pasar por una rendija de pequeño tamaño (entre 10 y 500 μm), el haz de luz dispersada por la muestra incide en la primera lente colimadora haciendo paralelos los haces de luz, que inciden en la red de difracción. La red de difracción dispersa los haces de luz en los distintos ángulos según su frecuencia. La segunda lente colimadora dirige los haces dispersados hacia la rendija de salida donde la luz llegará a un detector.

Un elemento esencial en un monocromador es su red de difracción. Dicha red consiste en una superficie pulida y rayada con surcos equidistantes que provocan la separación de los haces de luz según sus ángulos de incidencia. Se tienen de diferentes tipos de acuerdo con la densidad de surcos que posea, por ejemplo, existen redes de 600, 900, 1800 o 2400 líneas/mm. Cuanto mayor es el número mayor es su efecto dispersivo, por lo que con su uso se registrará una región del espectro más pequeña, pero con una mayor resolución. No obstante, estas redes suelen ser menos luminosas, por lo que como contrapartida las señales serán menos intensas.

Un buen monocromador debe tener una buena resolución espectral y debe poder dispersar gran cantidad de luz, para poder diferenciar con claridad las líneas espectrales resultantes. Estas características vendrán dadas por varios factores, por ejemplo, la distancia focal del espectrofotómetro, las características de las lentes, y la tipología de la red de difracción que posea. En muchos monocromadores se instalan varias redes de difracción que se intercambian en el camino óptico, de manera que se pueden conseguir espectros con diferente nivel de resolución.

Detector

Originariamente, los detectores de la radiación dispersada eran placas fotográficas donde quedaban reflejadas las líneas de los espectros (como se muestra en la fotografía de la Figura 2.9).

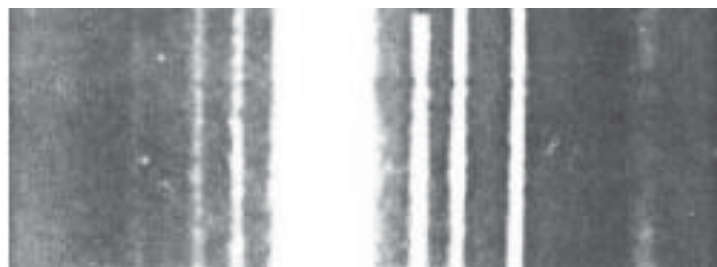


Figura 2.9: Placa fotográfica del espectro del tetracloruro de carbono (CCl_4) (Raman & Krishnan, 1928).

En la actualidad, las placas fotográficas han sido sustituidas por los dispositivos de carga acoplada (*charge-coupled device*, CCD). Estos dispositivos consisten en una superficie bidimensional de fotodiodos de silicio construida de tal forma que su área se divide en una matriz de píxeles bidimensional, por ejemplo, de 256 píxeles (altura) x 1024 píxeles (anchura).

La radiación es detectada cuando se abre el obturador y se ilumina el detector, de manera que cada píxel integra una carga que procede del efecto fotoeléctrico. Las cargas de píxeles adyacentes son mantenidas y separadas por una red de electrodos que confinan las cargas por fuerzas electrostáticas. Al final del tiempo de integración el obturador se cierra y los voltajes de la red de electrodos son modificados para transferir las cargas de los píxeles de fila a fila o de columna a columna hasta el borde del chip donde se encuentra la lectura del registro. Por último, la señal de la CCD es procesada, amplificada y digitalizada. En la figura 2.10 se muestra un ejemplo de una imagen de la señal detectada por una CCD.

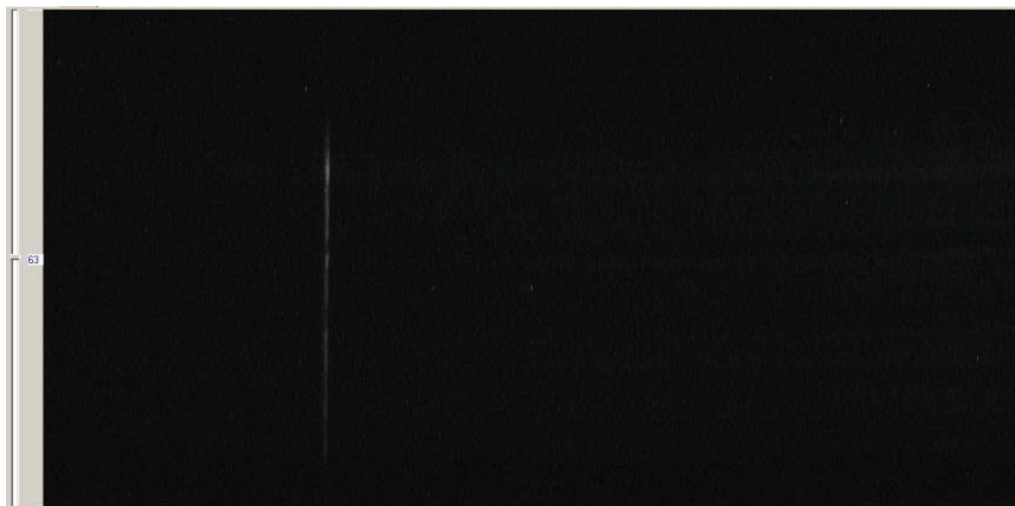


Figura 2.10: Imagen de la señal detectada por todos los píxeles de un detector tipo CCD. En este ejemplo la CCD tiene 122 píxeles de altura y 2048 píxeles de anchura. El color negro indica intensidad prácticamente nula y el color blanco indica señal con cierta intensidad. Puede observarse una región más clara que indica la señal Raman del espectro de la muestra que se estaba midiendo, en este caso diamante que se caracteriza por un fonón a una frecuencia de unos 1332 cm^{-1} .

En general, estos detectores pueden ser programados para realizar un procesamiento de la señal óptimo, lo que consiste en restringir el número de píxeles que se deben procesar por el sistema tomando sólo aquellos que tienen información útil (intensidad de señal apreciable). Esta operación se realiza al ajustar la altura efectiva del detector tomando desde sólo un píxel, un intervalo concreto o la altura total de la CCD. En nuestro ejemplo, sería tomar una región del píxel 90 al 150 por ejemplo o tomar los 256 píxeles, de manera que la intensidad de la señal del espectro registrado corresponde a todos los píxeles procesados.

Además, cuando se analiza un espectro hay que considerar que los detectores CCD tienen una diferente eficiencia cuántica dependiendo de la región del espectro en el que se esté obteniendo el espectro Raman, es decir, en función de la longitud de onda del láser que se emplee como fuente de radiación), como se mostraba en la figura 2.6. Como se puede observar a longitudes de onda entre 500-800 nm la eficiencia cuántica es mayor, mientras que a longitudes de onda superiores a 900 nm la eficiencia cuántica de una CCD suele ser bastante más baja.

2.4 Espectroscopía Raman con microscopio confocal

Los microscopios confocales se utilizan para discriminar la dispersión en el punto de excitación de la muestra y evitar que la dispersión de zonas circundantes se superponga a la señal que queremos analizar. Un esquema básico es el que se muestra en la figura 2.11.

En la disposición confocal, el microscopio incorpora un orificio que actúa como filtro espacial y que permite recoger eficazmente sólo la luz enfocada en el plano que contiene la muestra. En algunos instrumentos se adopta un sistema alternativo, que consiste en intercalar una rendija en el plano

focal del microscopio perpendicular a la rendija del espectrómetro. De este modo, las dos rendijas, aunque estén separadas en el instrumento, se cruzan para crear esencialmente un filtro espacial de forma aproximadamente cuadrada o rectangular. En cualquiera de los dos casos, la intención es discriminar la luz que puede provenir de cualquier lugar que no sea el punto enfocado en la muestra.

En todos los casos, el diámetro del *spot* del láser en el plano dependerá de la apertura numérica de la lente del objetivo. Cuanto mayor sea la magnificación del objetivo, menor será el tamaño del *spot* y con ello mayor la resolución espacial que se consigue.

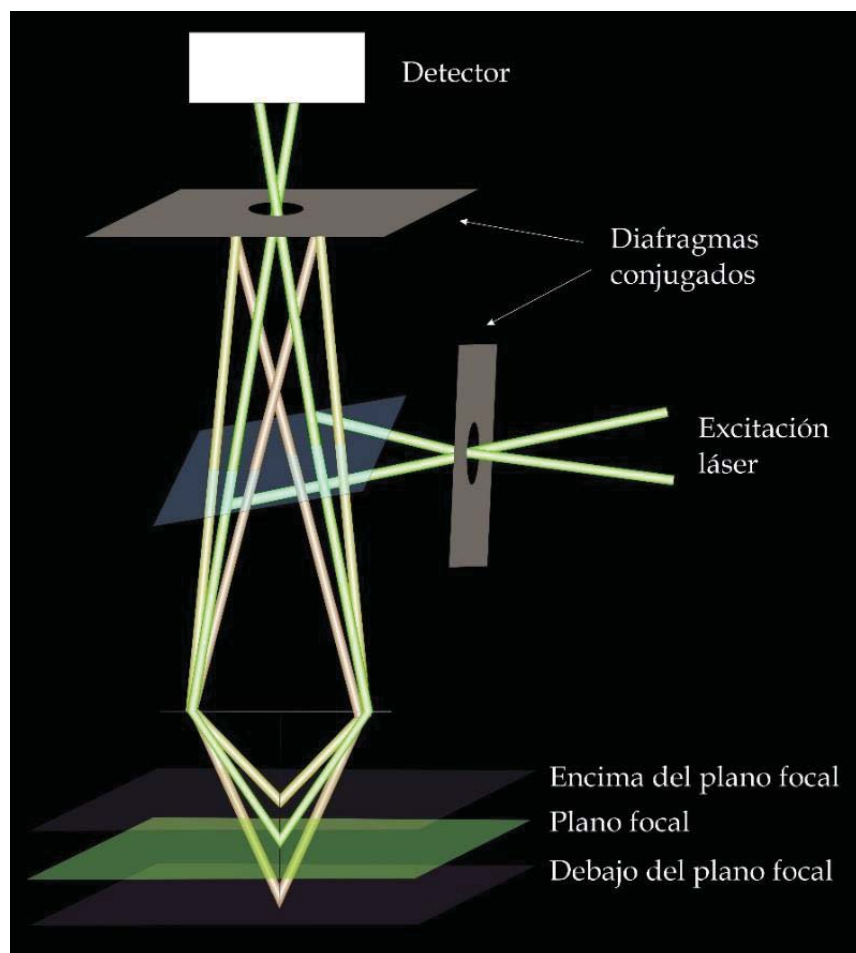


Figura 2.11: Esquema simplificado de un sistema confocal. Se muestra la configuración que emplea un orificio (*pinhole*) como filtro espacial.

Otra ventaja de acoplar un microscopio confocal a los espectrómetros Raman es que permiten obtener perfiles de profundidad de la muestra y realizar mapas Raman bi- y tri-dimensionales de gran interés en el estudio de los materiales de esta tesis doctoral. El procedimiento, aunque mucho más costoso en cuanto al tiempo de medida, es relativamente sencillo, pues el microscopio se enfoca a diferentes profundidades en la muestra y se registran los espectros en dos dimensiones a cada profundidad. En la actualidad, la mayoría de los equipos de laboratorio disponen de dispositivos de posicionamiento XYZ precisos que permiten acoplarse directamente a la base del microscopio y al espectrómetro Raman para llevar a cabo los experimentos de forma automatizada.

2.5 Tratamiento de la señal Raman

Las vibraciones de un enlace son pequeños sensores de tamaño molecular que responden a cualquier estímulo externo que modifique las interacciones energéticas del sistema. Si consideramos por ejemplo un sólido, efectos como la temperatura, la presión y la composición producirán cambios locales en los ángulos y distancias de los enlaces químicos. Estas deformaciones modifican la resistencia mecánica de los enlaces que posteriormente se traducen en cambios en las bandas del espectro, tanto en las frecuencias, sus anchuras y/o sus intensidades. Esta idea aparentemente sencilla es la que hace que la espectroscopía vibracional Raman sea una herramienta muy poderosa para la caracterización de todo tipo de materiales.

El problema, no obstante, reside en separar la información vibracional contenida en el espectro Raman de otros procesos complementarios que ocurren en esa misma escala de tiempo. Es aquí donde el tratamiento de la señal Raman cobra una

importancia fundamental. Su objetivo es separar y eliminar características espectrales indeseables de modo que podamos analizar la información química contenida en el espectro.

Las características espectrales indeseables se pueden definir de manera genérica como ruido. El ruido puede provenir de diferentes fuentes como instrumentales o incluso de la propia muestra a analizar. Entre los tipos de ruido se incluyen la presencia de *spikes*, fluorescencia/luminiscencia, presencia de luz parásita y errores instrumentales de calibrado, entre otros. Así pues, disponer de una rutina o sistema de preprocesamiento eficaz que elimine la mayor parte del ruido puede mejorar significativamente los resultados.

En esta sección describiremos la rutina de tratamiento de la señal Raman que hemos seguido a lo largo de esta tesis doctoral. Sin embargo, antes de proceder a describir la metodología empleada, nos gustaría mencionar que el mejor tratamiento de señal es que no sea necesario tratar la señal. Dicho de otra forma, el mejor tratamiento de la señal es medir lo mejor posible. Es muy fácil introducir, y muy difícil de detectar, un artefacto en el procesamiento espectral. Es más, el tratamiento de la señal debe tomarse y emprenderse con un gran rigor y con la misma seriedad, si no más, que el análisis en sí, ya que se debe buscar que las conclusiones obtenidas no se vean afectadas por el método numérico utilizado.

Calibración

El proceso de calibración consiste en validar los espectros obtenidos de tal manera que estos no estén sometidos a errores sistemáticos inducidos por el instrumento. La calibración permite que las medidas obtenidas puedan ser comparables con las realizadas en otros experimentos y nos proporciona certeza en las frecuencias e intensidades analizadas.

En el caso de la espectroscopía Raman, es necesario realizar un calibrado tanto de la respuesta instrumental en el eje de frecuencias como en el eje de intensidades. Aquí describiremos únicamente el protocolo seguido para la calibración de frecuencias. En general, la calibración de intensidades es compleja, y por ello es común realizar únicamente análisis de intensidades relativas. En esta tesis hemos realizado este tipo de análisis de intensidad relativa, que tiene la ventaja de que permite realizar comparaciones con otros experimentos al menos de manera aproximada.

En el caso de la espectroscopía Raman la calibración en el eje de frecuencias requiere en general de dos procedimientos, (i) Calibración de la frecuencia de excitación y (ii) Calibración píxel-frecuencia.

Calibración de la frecuencia de excitación

La frecuencia Raman se define como la diferencia entre la frecuencia de excitación y la frecuencia producida por la dispersión inelástica. Al depender de la frecuencia de la fuente de excitación, es necesario calibrar esta última con el fin de evitar errores sistemáticos en la determinación de las frecuencias Raman. Dado que la frecuencia se relaciona con la inversa de la longitud de onda, errores en décimas de nm en la determinación de la longitud de onda de excitación pueden dar lugar a errores de varios cm^{-1} en las frecuencias Raman. Este orden de magnitud de error puede conducir a una identificación errónea de, por ejemplo, dos polimorfos minerales cuya identificación dependa de la comparación de la posición de bandas cuyos centros se diferencien únicamente en unos pocos cm^{-1} .

Los equipos modernos de espectroscopía Raman disponen de fuentes de excitación láser con una anchura de banda de pocos nm y gran estabilidad, por lo que no es necesario realizar

este tipo de calibración en la adquisición de cada espectro. Sin embargo, es una buena práctica asegurarse de que el cero de frecuencia Raman dada por el software de medida se corresponde con la frecuencia central de excitación del láser antes de comenzar a medir. Una manera de llevar a cabo este tipo de calibración consiste en adquirir un espectro de la banda de excitación del láser con una potencia suficientemente baja que evite la saturación del detector. La longitud de onda a la que aparece el máximo de intensidad de esta banda corresponderá a la frecuencia de excitación que hemos de restar para calcular la frecuencia Raman.

Este procedimiento de calibración se ha realizado en todos los equipos de espectroscopia Raman utilizados en esta tesis doctoral y para cada longitud de onda. Como ejemplo, en la Figura 2.12 mostramos un espectro de la banda de excitación obtenido con el equipo Jasco NRS-4100. Como puede observarse, el máximo de intensidad está centrado a la longitud de onda de excitación de 532.0 nm, valor que se corresponde con el cero de frecuencia Raman.

Calibración píxel-frecuencia

Como ya se ha comentado, los espectrofotómetros con detectores CCD registran la intensidad de fotones que inciden sobre una matriz bidimensional de píxeles, donde el número de filas representa la cantidad de píxeles en los que ocurre la acumulación y amplificación de la señal, y el número de columnas determina el rango de longitudes de onda medidas. Así pues, el resultado de la adquisición de un espectro es intensidad frente a número de píxel. Este sistema de detección conlleva transformar el valor de píxel (columna) en longitud de onda o frecuencia Raman. En general, los equipos comerciales de espectroscopía Raman incorporan un calibrado interno que permite dicha transformación, sin embargo, las horas de uso y/o cambios en las configuraciones de medida pueden hacer

que dichos calibrados internos no sean válidos y se produzcan diferencias de varios cm^{-1} . Por ello es aconsejable que en cada adquisición de medidas se realice al menos un calibrado píxel-frecuencia Raman que nos permita determinar con precisión la frecuencia Raman que estamos midiendo.

En los espectros medidos en esta tesis se ha realizado este calibrado con una lámpara de Neón. El protocolo de calibración consiste en la medida del espectro de emisión del Neón en la región espectral de interés, donde se ha medido un determinado espectro Raman que se quiere calibrar. Una vez registrado el calibrado se determina la posición del píxel al que aparecen los máximos de cada línea de emisión.

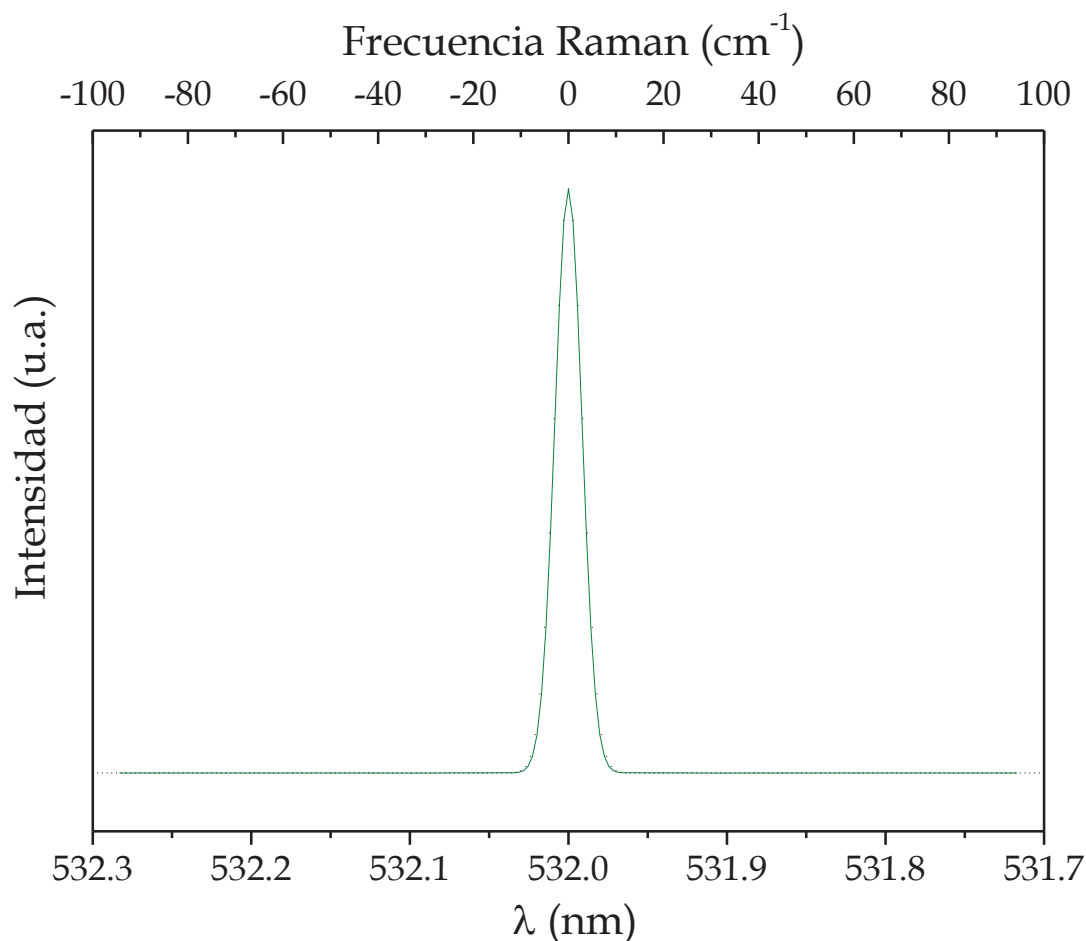


Figura 2.12: Espectro de la banda de excitación obtenido con el equipo Jasco NRS-4100 con una longitud de onda de 532 nm. El espectro se ha adquirido con una potencia del láser de 0.2 mW.

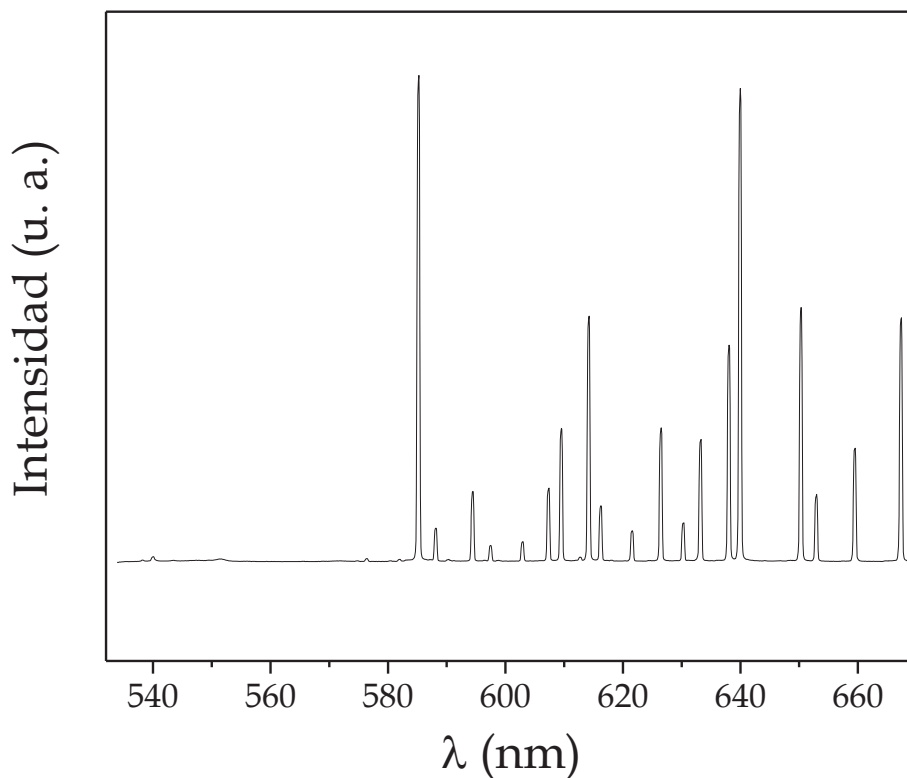


Figura 2.13: Espectro de emisión de la lámpara de Neón obtenido con el equipo Jasco NRS-4100 en la región 532-670 nm.

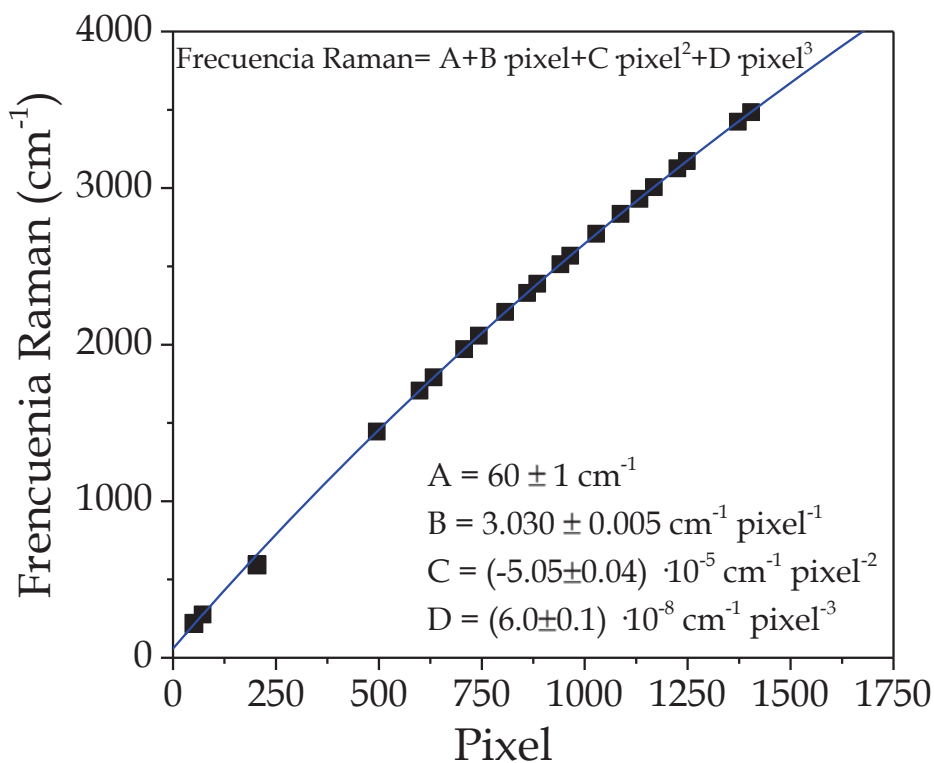


Figura 2.14. Frecuencia Raman tabulada bibliográfica de los máximos de emisión del neón frente al píxel experimental del espectro del calibrado.

A continuación, se realiza una representación de la energía de emisión (en unidades de frecuencia Raman) tabulada en la bibliografía para dichos máximos en función del píxel asignado. Un ajuste de dicha variación a una ecuación polinómica (de segundo o tercer grado) permite obtener la ecuación de calibrado.

Como ejemplo, en la Figura 2.13 se representa un espectro del Neón medido con la red de difracción de 1200 líneas por milímetro para un rango espectral correspondiente a frecuencias Raman comprendidas entre 0 y 3870 cm^{-1} .

Un ejemplo de calibrado se muestra en la figura 2.14. En este caso, la representación de los valores bibliográficos en frecuencia Raman de las líneas de emisión frente al valor experimental del píxel se ajusta a un polinomio de tercer grado, obteniendo una desviación estándar en el ajuste de aproximadamente 1 cm^{-1} . Este ajuste se usa, a posteriori, para determinar la frecuencia Raman experimental del espectro concreto que se quiere calibrar.

Eliminación de Ruido-Suavizado

Como se ha mencionado anteriormente el ruido es un problema grave en el análisis espectral, y la mejor forma de reducirlo es utilizar condiciones experimentales óptimas y promediar la señal durante el tiempo necesario. No obstante, siempre hay fuentes de ruido que no pueden ser eliminadas por completo o muestras en las que el ruido es considerablemente alto debido a que no es posible utilizar una potencia del láser alta y/o un tiempo de adquisición del espectro prolongado. Es por ello por lo que generalmente es necesario aplicar un método numérico para la reducción del ruido o suavizados espectrales.

Actualmente existen diferentes métodos de suavizado y, en general, todos se basan en el mismo principio: aplicar un filtro que iguala una señal, mezclándolas con las intensidades

detectadas por los píxeles vecinos. En nuestro caso hemos utilizado como método de suavizado el conocido como suavizado de Savitzky-Golay. Este método ajusta una función polinomial del orden determinado por el usuario a una ventana de puntos deseada de tal manera que los nuevos valores de intensidad se corresponden con los valores del polinomio a cada valor de frecuencia Raman. La ventaja del algoritmo Savitzky-Golay es que preserva características como los máximos y mínimos relativos del espectro, así como la anchura de las bandas. Sin embargo, como cualquier otra técnica de suavizado, también degrada la resolución espectral y puede eliminar completamente señales débiles e incluso distorsionar la forma de las bandas Raman.

En esta tesis hemos utilizado suavizados Savitzky-Golay con polinomios de orden 4 y ventanas de 9 puntos. La elección de un número impar de puntos espectrales para suavizar es debido a que así los coeficientes del polinomio están simétricamente equilibrados alrededor del punto central, permitiendo conservar la frecuencia y la anchura de las bandas.

Background

Uno de los problemas más frecuentes a la hora de analizar los parámetros espectroscópicos es la presencia de una línea base, o *background*, que en espectroscopía Raman puede provenir de diversas fuentes, tanto instrumentales como de la propia muestra. Entre otras contribuciones, este incluye la presencia de fluorescencia, radiación del cuerpo negro, luz parasita o la respuesta no-uniforme del detector.

La línea base observada en el espectro es la resultante de todas estas contribuciones de forma conjunta y, por tanto, tiene a menudo una forma indeterminada y compleja. Además, como también depende de las características ópticas y del tamaño de grano de la muestra, la presencia de impurezas, etc. el

background suele cambiar de una medición a otra, haciendo que sea necesario un análisis particular en cada espectro para descontar su contribución. En general, todas las contribuciones al *background* se caracterizan por presentar grandes anchuras espectrales en comparación con las señales Raman de la muestra.

Actualmente existen tratamientos numéricos para la sustracción o eliminación del *background*. Sin embargo, muchos de ellos pueden provocar una distorsión de la información espectral, lo que impide en algunas circunstancias, determinar con precisión los parámetros espectroscópicos relevantes (frecuencia central de vibración, anchura y área o intensidad de la banda).

En esta tesis hemos utilizado un método de sustracción del *background* diseñado por nuestro grupo de investigación. Su principal ventaja reside en que utiliza criterios espectroscópicos para determinar la forma del *background*, frente a los tratamientos habituales que se basan en criterios puramente numéricos y suelen ser simples ajustes polinómicos.

El primer paso de nuestro método se basa en analizar la señal original mediante derivación espectroscópica y discriminar entre las regiones que pueden contener una señal Raman y las que no, atendiendo simplemente a criterios de relación señal/ruido. Como ejemplo en la Figura 2.15 representamos un perfil de banda lorentziano, típico de la espectroscopía Raman, y su segunda derivada. A partir de esta segunda derivada se determinan los puntos de inicio y final de la banda Raman considerando tres veces el valor de la anchura a mitad de altura de la banda. Una vez determinados los rangos espectrales asociados a todas y cada una de las bandas del espectro, separamos estos datos del espectro obteniendo así los intervalos espectrales asociados al *background*. A continuación, los intervalos espectrales asociados al *background* se conectan

mediante un suavizado para determinar automáticamente la forma e intensidad de la línea base, que ahora sí es posible sustraer del espectro original.

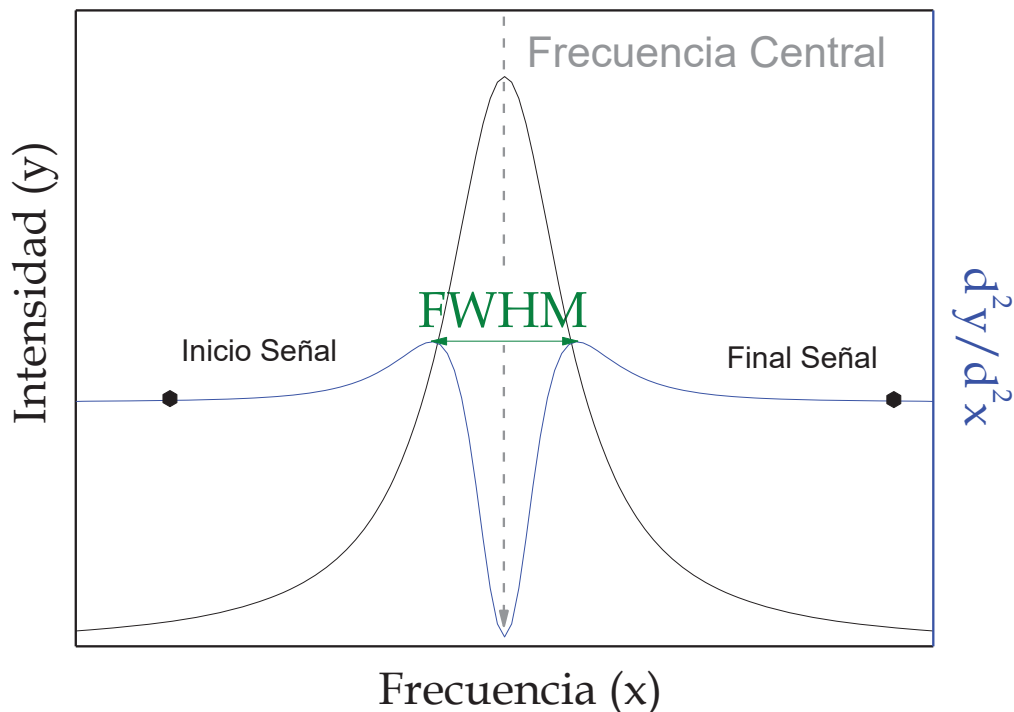


Figura 2.15. Representación de una banda lorentziana (línea negra) junto a su segunda derivada (línea azul), donde se especifican la frecuencia central (posición del máximo de la banda) y la anchura a media altura (FWHM). Los puntos negros marcan el inicio y el final de la banda y quedan determinados por la condición de 3 veces el valor de FWHM, tomando como centro la posición de la frecuencia central.

2.6 Bases de datos de espectros Raman

En esta última sección de este capítulo se quiere señalar la importancia que tienen en la actualidad las bases de datos de espectros Raman. Así, es fundamental que para una correcta identificación de un determinado material se pueda realizar una buena comparación con espectros ya conocidos.

También hay que señalar que una de las razones para el aumento en la demanda de estas bases de datos ha sido el creciente uso de equipos Raman portátiles y de mano debido a su mayor disponibilidad ligada a su menor coste. Así, hoy en

día existen en el mercado una gran variedad de instrumentos portátiles con diferentes aplicaciones que van desde la industria farmacéutica a la investigación clínica.

Por ello se han desarrollado varias bases de datos en la que se han recopilado un buen número de espectros Raman (junto con otras propiedades) de una gran variedad de materiales. Algunas de las más populares son las siguientes:

<http://rruff.info/>

<http://www.irug.org/>

<http://www.spectroscopynow.com/raman?tzcheck=1>

<https://publicspectra.com/>

En esta tesis se ha usado de manera preferente la primera cuyo acceso es libre.

2.7 Referencias

- Jehlička, J., Culka, A., Bersani, D., Vandenabeele, P. (2017). *Comparison of seven portable Raman spectrometers: beryl as a case study*, *J. Raman Spectrosc.*, **48**, 1289–1299.
- Jehlička, J., Edwards, H.G.M., Culka, A. (2010). *Using portable Raman spectrometers for the identification of organic compounds at low temperatures and high altitudes: exobiological applications*, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 3109–3125.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N. (2015). *The power of databases: the RRUFF project*. En: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster y R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30.
- Lewis, R., Edwards, H.G.M. (Eds.) (2001). *Handbook of Raman Spectroscopy, Second Edition: From the Research Laboratory to the Process Line (Practical Spectroscopy Series) Vol. 28*, CRC Press, Marcel Dekker, New York.
- Long, D.A. (2002). *The Raman effect*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- Nakamoto, K. (2008). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, Sexta Edición, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.
- Neuville, D.R., de Ligny, D., Henderson, G.S. (2014). *Advances in Raman Spectroscopy Applied to Earth and Material Sciences*, *Rev. Mineral. Geochem.* **78**, 509-541.
- Panczer, G., Ligny, D., Mendoza, C., Gaft, M., Seydoux-Guillaume, S., Wang, X. (2012.) *Raman and fluorescence*. In: *Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage*. J. Dubessy, M.-C. Caumon, F. Rull (Eds.). EMU

- Notes in Mineralogy **12**, European Mineralogical Union, pp. 61-82.
- Popp, J., Mayerhöfer, T. (Eds.) (2020) *Micro-Raman Spectroscopy. Theory and Application*, De Gruyter, Berlin/Boston.
- Price, B.A., Pretzel, B., Quillen Lomax, S. (Eds.) (2007) *Infrared and Raman Users Group Spectral Database*. Vol. 1 & 2. Philadelphia: IRUG, www.irug.org.
- Raman, C.V., Krishnan, K.S. (1928) *A new type of secondary radiation*, Nature **121**, 501-502.
- Rayleigh, Lord (Hon. J. W. Strutt) (1871a) XXXVI. *On the light from the sky, its polarization and colour*, Phil. Mag. **41**, 274-279.
- Rayleigh, Lord (Hon. J. W. Strutt) (1871b) LXIII. *On the scattering of light by small particles*, Phil. Mag. **41**, 447-454.
- Savitzky, A., Golay, M.J.E. (1964) *Smoothing and Differentiation of data by simplified least squares procedures*, Analytical chemistry, **36**, 1627-1639.
- Smekal, A. (1923) *Zur Quantentheorie der Dispersion*. Naturwiss. **11**, 873-875.
- Vandenabeele, P. (2013) *Practical Raman Spectroscopy-An Introduction*, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom.
- Wang, Y. (Ed.) (2022) *Principles and Clinical Diagnostic Applications of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam.
- Zhang, R., Zhang, X., Wang, H., Zhang, Y., Jiang, S., Hu, C., Zhang, Y., Luo, Y., Dong, Z. (2017) *Distinguishing Individual DNA Bases in a Network by Non-Resonant Tip-Enhanced Raman Scattering*, Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 5561-5564.

Zhang, R., Zhang, Y., Dong, Z.C., Jiang, S., Zhang, C., Chen, L.G., Zhang, L., Liao, Y., Aizpurua, J., Luo, Y., Yang, J.L., Hou, J.G. (2013) *Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering*, *Nature* **498**, 82-86.

Capítulo 3

METODOLOGÍA

Técnicas y equipos empleados

Resumen

El eje transversal de todos los estudios que se han realizado sobre los distintos materiales geológicos que se han llevado a cabo para su desarrollo de esta tesis, ha sido la espectroscopía Raman.

Para profundizar en el conocimiento instrumental de esta técnica, además de utilizar los espectrómetros propios del grupo de investigación, se han empleados otros equipos Raman a los que se ha tenido acceso gracias a la colaboración con otros laboratorios y centros de investigación.

Se ha contado con el uso de cinco equipos Raman confocales diferentes, de modo que se ha podido trabajar con tres longitudes de onda distintas (532 nm, 633 nm y 785 nm). Las condiciones técnicas de los equipos Raman empleados se recogen en este capítulo.

Además, a fin de poder evaluar las ventajas y complementariedad de la espectroscopía Raman con el resto de las técnicas afianzadas en los estudios de materiales geológicos, se han llevado a cabo estudios con microscopio petrográfico, análisis mediante difracción de rayos X y análisis de microsonda electrónicas. Las características técnicas de estos otros equipos también se pueden consultar en este capítulo.

Para los experimentos de temperatura se han empleado dos equipos de Linkam acoplados a los espectrómetros. De igual modo, se ha empleado una celda de presión tipo DAC. Todos estos instrumentos se recogen en este capítulo.

3.1 Espectroscopía Raman

Como integrante del grupo de investigación de Altas Presiones: Determinación de Parámetros Espectroscópicos y Termodinámicos de la Universidad Complutense de Madrid, y contratada del departamento de Dinámica Terrestre y Observación de la Tierra del Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), la doctoranda a tenido acceso a distintos equipos de espectroscopía Raman tanto en sus centros de trabajo como en otros centros de investigación de grupos de investigación afines.

Se han utilizado los equipos Raman que se describen a continuación

Raman Confocal B&W Tek Voyage (UCM. Madrid)

Este espectrómetro Raman, en la figura 3.1, está acoplado a un microscopio Olympus BX51, con objetivos intercambiables y pletina manual. El microscopio cuenta con una cámara digital PGR Chamaleon™ conectada por USB al ordenador.



Figura 3.1: Fotografía del microscopio Raman Confocal B&W Tek Voyage

La fuente de excitación de este equipo es un láser de estado sólido que emite en una longitud de onda de 532 nm, con una potencia máxima de 15,8 mW.

La potencia del láser es regulable mediante filtros de densidad neutra de valores 79, 50, 25, 10, 5 y 1% y mediante el software del propio espectrómetro B&WSpec 3.26.

Para la recepción de la señal, emplea un filtro *edge* que elimina las longitudes de onda por debajo de los 100 cm^{-1} .

Este equipo incorpora un monocromador con un intervalo espectral efectivo de 100 a 3750 cm^{-1} , y una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

El detector del que dispone el equipo B&W Tek Voayage es de la marca comercial Hamamatsu, con un enfriamiento termoeléctrico a -20°C , y un tamaño de 2048x122 píxeles con un tamaño de píxel de 12x12 μm^2 .

Raman Confocal JAS&Co NRS4100 (UCM. Madrid)

El espectrómetro JAS&Co NRS4100 (figura 3.2) incorpora un microscopio óptico de objetivos intercambiables y pletina motorizada que permite recorrer la muestra con una resolución espacial de 1 μm en la horizontal y 1,5 μm en la vertical.

El propio software permite la realización de microfotografías.

Este equipo aporta una gran versatilidad gracias a sus componentes móviles que permiten ajustar las condiciones de medida a las necesidades de la muestra.

Las fuentes de excitación son tres láseres intercambiables: láser de estado sólido de 457 nm, láser verde de 532 nm y láser de estado sólido de 785 nm.

Los filtros con los que cuenta este equipo son un filtro *edge* para las longitudes de onda de 457 nm y 532 nm, y un filtro notch para la longitud de onda de 785 nm.

El monocromador cuenta con cuatro redes de difracción que permiten distintos grados de resolución espectral y que se pueden emplear en función de la línea de excitación con la que se esté trabajando.

El detector de este equipo es una CCD enfriada por Peltier a -60°C , con un tamaño de 1650x200 píxeles.

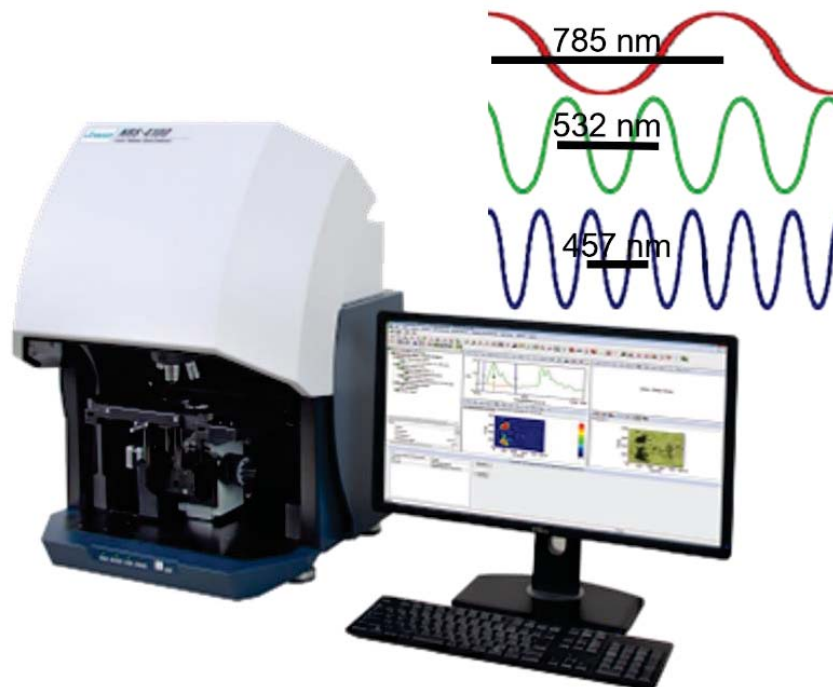


Figura 3.2: Fotografía del microscopio Raman Confocal B&W Tek Voyage

Raman Confocal NT-MDT Ntegra Spectra (Centro de Espectroscopía y Correlación. UCM. Madrid)

Este equipo Raman (figura 3.3) está acoplado a un microscopio Olympus BXH1 con pletina motorizada con una resolución espacial de $0,156\ \mu\text{m}$.

La fuente de radiación empleada ha sido un láser de 532 nm con una potencia máxima de 22 mW.

El monocromador de este equipo es simple y cuenta con tres redes de difracción intercambiables de 150, 600 y 800 líneas.

Lleva acomplado una CCD Andor iDus DU-420 de tamaño 1024x128 píxeles y sistema de refrigeración por Peltier.



Figura 3.3: Fotografía del microscopio Raman Confocal NT-MDT Ntegra Spectra

Raman Confocal KAISER ISO HoloSpec (Universidad de Valladolid)

Este equipo está acoplado a un microscopio Nikon modelo Eclipse E600 con pletina motorizada Prior Proscan II modelo H30V4, y cuenta con una cámara microscópica CCD JVC modelo TK-C1381 EG PAL. Se puede ver una fotografía del equipo en la figura 3.4.

El láser que emplea como fuente de estimulación es un láser de He-Ne de 632.8 nm y una potencia máxima de 3mW.

Espectrómetro KAISER OSI modelo HoloSpec f/1.8i con red de difracción fija de rango espectral de 0 a 3800 cm^{-1} y una resolución espacial 4 cm^{-1} .

Detector es una CCD modelo iDus DV420A-OE-130; de tamaño 1024-128 píxeles y tamaño de píxel $26 \times 26\ \mu\text{m}^2$.

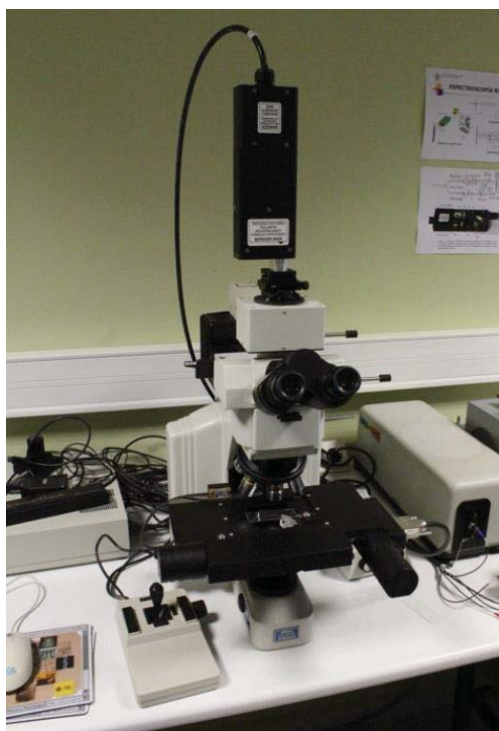


Figura 3.4: Fotografía del microscopio Raman Confocal B&W Tek Voyage

Raman Portable i-Raman B&W Tek (UCM. Madrid)

El equipo portable i-Raman B&W Tek, en la figura 3.5, se ha utilizado acoplado a un video microscopio modelo BAC151A con objetivos intercambiables.

La fuente de excitación es un diodo láser de 785 nm con el que se alcanza una potencia máxima de 30 mW. Para la excitación y la recolección de la radiación emplea una sonda basada en un sistema de fibra óptica de 1,5 m de longitud que se acopla al video microscopio.

El rango espectral es de 150 a 3250 cm^{-1} , con una resolución espacial de 4-5 cm^{-1} .

El equipo cuenta con una CCD enfriada térmicamente con 2048 píxeles, y un tamaño de píxel de $14 \times 200 \mu\text{m}^2$.

Para la adquisición de espectros y la toma de fotografías se utiliza el software BWSpec™ 4.03.



Figura 3.5: Fotografía del microscopio Raman Portable B&W Tek i-Raman

3.2 Difracción de Rayos X

Difractómetro Philips PW-1710XRD (Instituto de Geociencias. UCM-CSIC. Madrid)

Para el estudio de la mineralogía por difracción de Rayos X, se empleó la técnica de análisis de muestra total en polvo.

El equipo portable empleado para ello es un difractómetro Philips PW-1710XRD equipado con un tubo de Cu y monocromador de grafito, usando un patrón de sílice.

Los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron en un rango de 2 a $66^\circ 2\theta$.

Las interpretaciones de los difractogramas de rayos X se realizaron mediante los softwares DIFFRACplus EVA® v12.0 de Bruker® y HighScore Plus® v3.0 de PANalytical®.

3.3 Microsonda de electrones (ICTS-Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Madrid)

Microsonda WDS JEOL Superprobe JXA-8900M

Equipo de microsonda JEOL Superprobe JXA-8900M (figura 3.6) operando a un voltaje de 15 kV , una intensidad de 20 nA y un diámetro de haz de electrones de $5\text{ }\mu\text{m}$.

Los elementos seleccionados para la elaboración de los mapas composicionales fueron: Ba, S, Sr, Na, Si, Ti, K, Cl, Mg y Fe.

Las láminas delgadas que fueron analizadas por este equipo fueron previamente vaporizadas con grafito para conseguir la conductividad necesaria.



Figura 3.6: Fotografía de la microsonda WDS JEOL Superprobe JXA-8900M

3.4 Microscopía petrográfica (Instituto de Geociencias. UCM-CSIC. Madrid)

Microscopio Motic BA310POL

Para el estudio petrológico se prepararon láminas delgadas de 30 μm de espesor, en los talleres del departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad Complutense de Madrid. La resina empleada para adherir la muestra al portamuestras ha sido la resina epoxy de dos componentes de marca comercial Microtec®.

Para el estudio petrológico de las láminas se utilizó el microscopio petrográfico trinocular BA310POL con platina giratoria circular 360° de la marca Motic, que puede verse en la figura 3.7.

La fuente de luz de este microscopio es halógena con control de intensidad. Este equipo consta de un condensador acromático A.N. 0.90/0.13 con diafragma iris (libre de tensión).

El microscopio consta de un polarizador rotatorio, fijado en el portacondensador.



Figura 3.7: Fotografía del microscopio petroológico Motic BA310POL

3.5 Temperatura (UCM. Madrid)

Linkam HFS600E-PB4 (UCM. Madrid)

Para los experimentos de descenso de temperatura, se empleó un equipo Linkam modelo HFS600E-PBA (figura 3.8) con ventana de vidrio óptico y refrigerado con nitrógeno líquido. Los experimentos se realizaron en un rango de temperatura de 25°C hasta -180°C. La velocidad de enfriamiento empleada fue de 5°C/min con una precisión de 0,1°C.



Figura 3.8: Fotografía del equipo refrigerados Linkam HFS600E-PB4

Linkam TS1500 (UCM. Madrid)

Para los experimentos de aumento de temperatura, se empleó un equipo Linkam modelo TS1500 con ventana de vidrio óptico y una platina calefactora sobre la que se sitúa el crisol de platino con la muestra (figura 3.9). Los experimentos se realizaron en un rango de temperatura de 25°C hasta 490°C.



Figura 3.9: Fotografía del equipo calefactor Linkam TS1500

3.6 Alta Presión (UCM. Madrid)

Celda de alta presión. DAC

Para el experimento de altas presiones, se empleó una celda alta presión tipo DAC con yunques de moissanita (figura 3.10).



Figura 3.10: Fotografía la celda de altas presiones con los yunques de moissanita.

Capítulo 4

POTENCIAL DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN EN GEOCIENCIAS

Resumen

En este capítulo se han querido recoger ejemplos de varios estudios de materiales geológicos que he analizado mediante espectroscopía Raman en el transcurso de la tesis y que han sido la mejor manera de conocer de primera mano distintas aplicaciones de esta técnica en geociencias.

Como se verá a lo largo del capítulo, el empleo de la espectroscopía Raman exclusivamente como técnica de identificación mineral se pone de manifiesto en los trabajos que se llevaron a cabo en muestras patrimoniales, en los pigmentos minerales de las policromías de El Pórtico de la Gloria de la Catedral de Santiago y en varias rocas ornamentales utilizadas en la construcción del edificio A de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Por otro lado, las variaciones geoquímicas que se puedan dar sobre las distintas estructuras minerales tienen su reflejo también en sus espectros Raman. Como ejemplo de los cambios que se pueden interpretar en los espectros Raman cuando se modifican algunos de los iones de una determinada estructura cristalina, se ha analizado el mineral jarosita y la presencia de sus variedades de K y Na en la misma muestra. Otro ejemplo que se discutirá será el mineral cordierita y cómo cambia su espectro Raman por la presencia de moléculas pequeñas como el dióxido de carbono en los canales estructurales del mineral.

Otras variables como la temperatura también pueden producir cambios tan significativos que pueden conducir a otra fase estructural del mineral. Así, se mostrarán como ejemplos el yeso y la transición de fase aragonito-calcita.

Los efectos de la presión en el espectro Raman se han explicado con el mineral jarosita. Además, también se pone como ejemplo la presión que queda registrada en la estructura de ciertos minerales y que puede ser analizada mediante espectroscopía Raman utilizando el olivino presente en un meteorito donde se identifican cambios estructurales desde la corteza de fusión hacia el interior de este.

4.1 Espectroscopía Raman y Geociencias

La espectroscopía Raman es una técnica que, desde su abaratamiento y la miniaturación de sus componentes, ha ido abriéndose hueco en todos los campos de la ciencia. Si bien es cierto que las Geociencias podría ser de las ciencias que más provecho pudieran sacar a la espectroscopía Raman, hoy en día ésta no es una técnica que se haya generalizado de manera rutinaria frente a otras que sí se incluyen como habituales en los estudios de caracterización, como puedan ser la difracción de rayos X, estudios de SEM/microsonda, etc.

Las ventajas que tiene la espectroscopía Raman para los estudios de materiales geológicos son muchos, y en este capítulo se recogen algunos casos de aplicación que se llevaron a cabo al comienzo de esta tesis doctoral, como fase de formación.

El uso de la espectroscopía Raman no requiere de la preparación previa de las muestras a estudiar, aunque es preferible que la superficie sobre la que se vayan a realizar los espectros sea lo más plana posible y con pocas irregularidades topográficas.

Una de las ventajas de la espectroscopía Raman es que no es necesaria la destrucción de la muestra para analizarla. Esto resulta de mucho interés cuando se están analizando materiales de valor patrimonial como son fósiles o rocas ornamentales, que la cantidad de muestra es muy limitada y la conservación de su estructura y apariencia forman parte de su propio valor. El único riesgo que hay que evitar en este tipo de muestras es una intensidad de potencia del láser demasiado alta que queme la muestra. Aunque, en principio, en materiales pétreos, no es demasiado habitual que esto suceda, sí es posible que pueda ocurrir en materiales coloreados por lo que hay que trabajar con ellos con ciertas precauciones.

Siempre que la muestra se preste a ello, podemos obtener resultados espectrales en pocos segundos. Como ya se explicará en capítulos posteriores, estudios por espectroscopía Raman como la elaboración de mapas requieren de una gran cantidad de espectros para obtener una resolución de interés. Esto es posible gracias a que, tras determinar las condiciones óptimas de medida, se pueden recoger muchos análisis espectrales en un tiempo prudencial.

La precisión del área a medir, y más aún cuando se trabaja con un espectrómetro microRaman, le otorgan a esta técnica de una gran ventaja frente a otras en las que se ha de hacer un análisis de la muestra total. Al mismo tiempo, esto hace que la cantidad de muestra necesaria para el estudio por espectroscopía Raman sea muy pequeña, reduciéndose al tamaño del spot del láser con el que se mide.

Otra de las grandes ventajas de la espectroscopía Raman es que se puede emplear para estudiar sistemas en cualquier estado, ya sea sólido, líquido o gas. Dentro de las Geociencias, esta aplicación suele hacerse para el estudio de inclusiones fluidas focalizando el láser dentro de éstas, a través del mineral que las contiene.

A continuación, se pasa a explicar algunos de los casos que se han podido estudiar con motivo de la formación en esta técnica, y que se quieren recoger aquí como ejemplos de aplicaciones de la espectroscopía Raman de distintos campos de las ciencias geológicas.

4.2 Identificación composicional

Pigmentos minerales en El Pórtico de la Gloria.

Además de como análisis complementario en muestras minerales que pueden ser analizadas composicionalmente por otras técnicas, la espectroscopía Raman cobra un especial protagonismo como técnica analítica en aquellos estudios en los que no se puede alterar ni destruir la muestra, ya sea por su valor patrimonial o económico. Lo mismo ocurre cuando la cantidad de muestra es muy escasa: el más minúsculo fragmento representa un gran valor por lo que su conservación es altamente recomendable.

Esta situación sucede en determinados estudios que se realizan en obras artísticas de nuestro patrimonio cultural, donde se busca una caracterización de los materiales y su posible deterioro, para luego aplicar estos conocimientos en su futura restauración y conservación. Un ejemplo de estos estudios se puede encontrar en los realizados durante la restauración del Pórtico de la Gloria de la Catedral de Santiago de Compostela (Ministerio de Cultura y Deporte, 2021) que fue realizada gracias a la colaboración entre varias instituciones públicas y privadas: Ministerio de Cultura y Deporte a través del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE), Xunta de Galicia, Fundación Catedral de Santiago y Fundación Barrié que patrocinó el trabajo.

A raíz de esos estudios el equipo de la Dra. M^a Antonia García Rodríguez, del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE) contactó con nuestro grupo de investigación para llevar a cabo el análisis mediante espectroscopía Raman de algunas de las muestras que estaban estudiando (García-Rodríguez *et al.* 2019 y 2021, Pérez *et al.*, 2017). El problema consistía en la caracterización mineralógica de los pigmentos minerales que habían empleado en las distintas policromías que

se habían aplicado a lo largo del tiempo sobre las figuras de El Pórtico de la Gloria. Esta información resultaba necesaria de cara a las labores de restauración que estaba llevando a cabo el IPCE. Mediante otras técnicas los investigadores tenían un conocimiento bastante extenso de los materiales usados, pero había algunas fases mineralógicas a las que no se había podido identificar todavía.

Nuestra participación se basó en el análisis de tres muestras de capas pictóricas representativas, sobre las cuales ya se habían realizado estudios de estratigrafía de microscopio con luz reflejada, microscopía electrónica de barrido (BSE) y microsonda electrónica (García-Rodríguez *et al.*, 2021). La localización de las muestras (SPG_11, SPG_19, SPG_35) en El Pórtico de la Gloria se ha esquematizado en la figura 4.1.

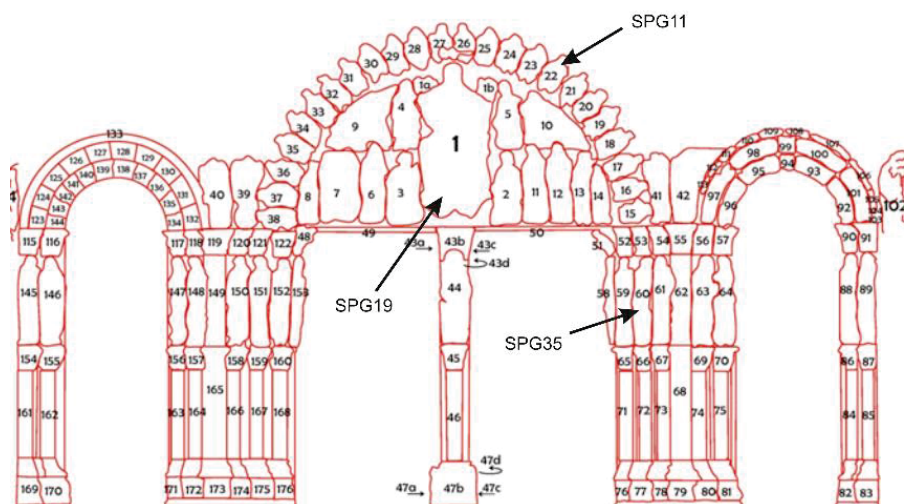


Figura 4.1. Representación esquemática de las distintas esculturas policromadas que componen El Pórtico de la Gloria. Se indican con una flecha las esculturas donde se tomaron las muestras analizadas (SPG_11, SPG_19, SPG_35) por espectroscopía Raman.

Para el estudio por espectroscopía Raman, primero hicimos una serie de medidas preliminares con el equipo portable i-Raman con una longitud de onda de 785 nm, debido a que la previsible luminiscencia de la matriz donde se encontraban los

minerales de las muestras aconsejaba el uso de este equipo. Además, la facilidad de su uso permite realizar las medidas de una manera más rápida, aspecto que también era aconsejable para una primera toma de contacto con las mismas y así poder tomar decisiones sobre los siguientes pasos a seguir: uso de otros equipos con mayor resolución pero en los que obtener unos buenos espectros lleva más tiempo, elección de fragmentos de muestras en los que convenía realizar una mejor caracterización, etc. Las muestras que se estudiaron en primer lugar fueron fragmentos retirados con bisturí sin ningún tipo de preparación.

En la figura 4.2 se muestran algunos de los espectros medidos en la muestra denominada SPG_19. Como puede observarse sólo se podía obtener información con algunas de las medidas. En otras sólo se observaba una gran luminiscencia que enmascaraba la señal Raman.

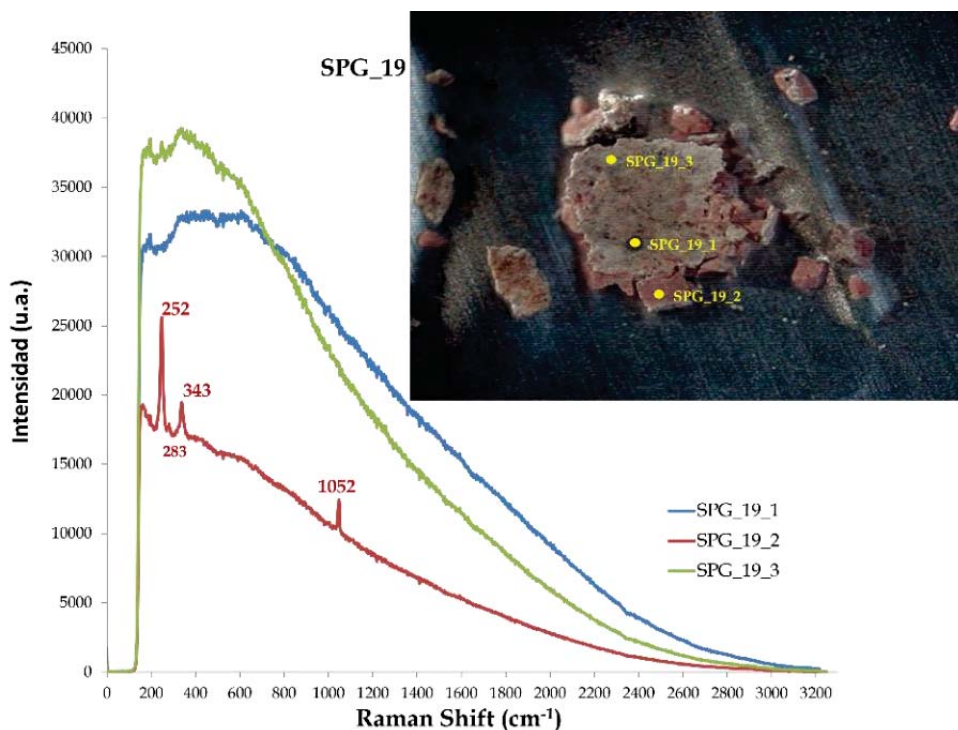


Figura 4.2. Espectros Raman de tres puntos de la muestra SPG_19 junto con una fotografía de la misma indicándose donde se realizaron las primeras pruebas de espectros medidos con el equipo i-Raman.

Para tratar de solventar este problema, se empleó otro equipo con más versatilidad instrumental. Se decidió trabajar sobre estratigrafías de pigmentos, recurriendo a una colaboración con la Universidad de Valladolid, usando su equipo Raman Confocal, con una longitud de onda de 632,8 nm y objetivo 100x, haciendo una estancia en las instalaciones de dicha universidad en el Parque Tecnológico de Boecillo.

Para que se entiendan mejor los resultados obtenidos con dichas medidas, primero se van a resumir algunos detalles de las muestras analizadas, usando fotografías tomadas por los investigadores del IPCE. Las muestras de estratigrafía de pigmentos consisten en pequeños fragmentos no consolidados de los pigmentos sobre el material pétreo, retirados mediante bisturí. Estas muestras son embutidas en resina epoxi y, posteriormente, son seccionadas de manera perpendicular a la superficie de manera que se puede ver la estratigrafía con la superposición de las distintas intervenciones que se han realizado sobre la roca. Las muestras así analizadas fueron tres: SPG_11, SPG_19 y SPG_35.

La muestra SPG_11 consiste en un fragmento negruzco de la túnica de la escultura numerada como 22 en la figura 4.1. En la figura 4.3 puede verse una fotografía de un trozo de dicha escultura y el pequeño fragmento de la policromía que se desprendió con facilidad.

Al observar la estratigrafía de la muestra en el microscopio, una vez preparada, como se representa en la fotografía de la figura 4.4A, se diferencian ocho unidades distintas numeradas del 1 al 8 de manera correlativa, comenzando con las capas más internas (en contacto con la piedra) y hacia el exterior. En la ampliación de la figura 4.4B se puede considerar que existen tres regiones de pigmentos minerales que son fácilmente diferenciables a simple vista por su color, distinguiéndose una región de color blanco crema, otra de color azul y otra de color pardo anaranjado. Dichas regiones se han denominado A, B y

C, respectivamente, como se dibuja en la Figura 4.5, donde además se muestran algunos de los espectros Raman medidos y resultados de microsonda. En el estrato A de color blanco crema, mediante los mapas de microsonda, se conocía que el compuesto existente estaba formado por plomo y cloro, sin embargo, no se había podido establecer de qué mineralogía se trataba. Los espectros Raman que se obtuvieron han resultado clave para identificar dicha mineralogía.

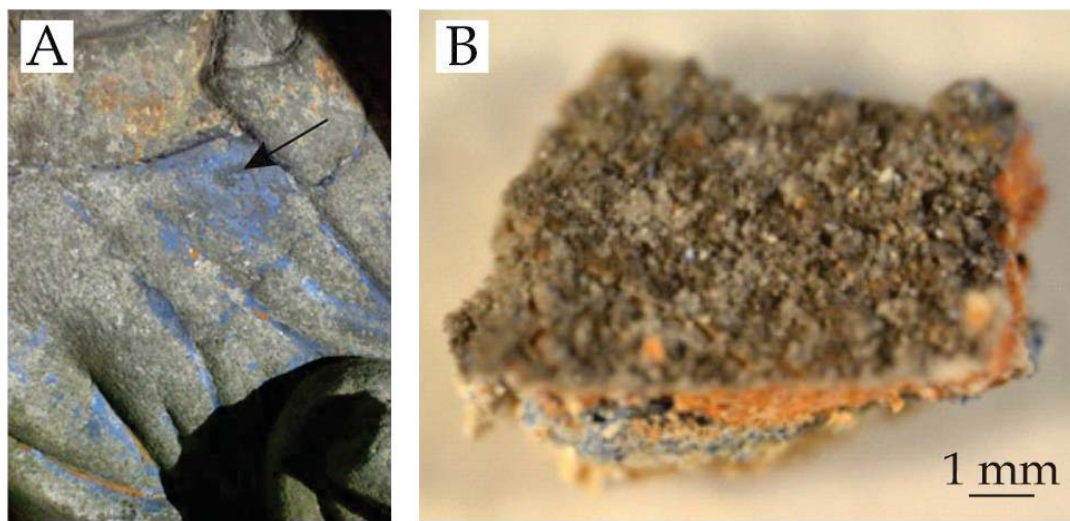


Figura 4.3. A) Fotografía del lugar de la figura de la que se tomó la muestra SPG_11, marcando con una flecha negra su localización. B) Fotografía de la muestra SPG_11 una vez recogida.

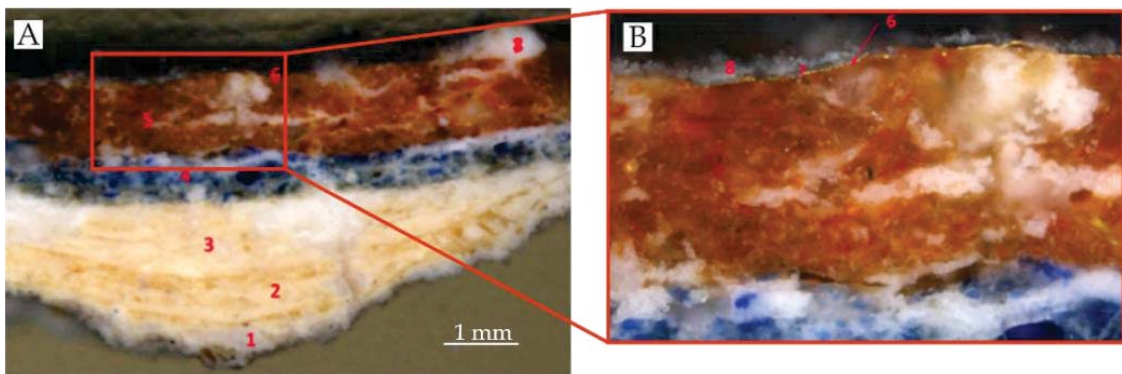


Figura 4.4. A) Fotografía de la sección perpendicular a la superficie de la muestra SPG_11, donde se pueden distinguir los distintos estratos pictóricos diferenciados por números rojos consecutivos, desde el 1 al 8. B) Ampliación de la región enmarcada en rojo en la fotografía A.

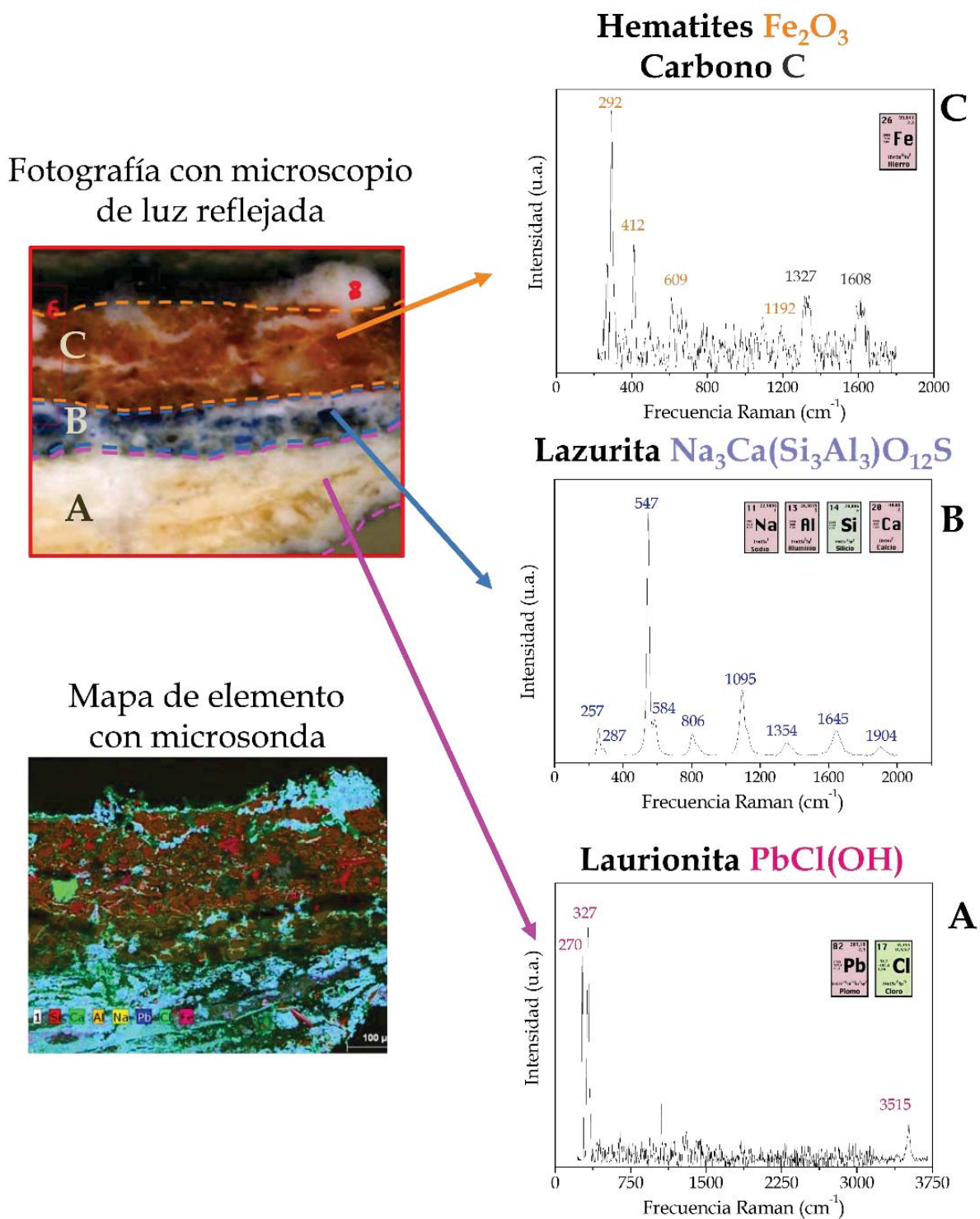


Figura 4.5. Parte izquierda: fotografía de la muestra SPG_11 tomada con microscopio con luz reflejada donde se diferencian los niveles A, B y C analizados y mapa de elementos medido con la microsonda. Parte derecha: espectros Raman característicos de cada una de dichas regiones. Se indican también los elementos químicos determinados a partir de la microsonda y las mineralogías más plausibles con estos resultados.

En los distintos espectros Raman obtenidos en este estrato blanco A, se pudo identificar la banda propia a las vibraciones de los enlaces O-H del grupo hidroxilo, a 3515 cm^{-1} . También se distinguieron dos bandas a bajas frecuencias, a 270 y 327 cm^{-1} , como se resume en la tabla 4.1, donde se comparan con datos de fuentes bibliográficas. Mediante las referencias consultadas (Frost *et al.*, 2003, Lafuente *et al.*, 2015) de pigmentos minerales empleados para coloración blanca, se pudo concluir que el mejor candidato para la mineralogía de este primer estrato A es la laurionita, mineral con composición química PbCl(OH) .

Tabla 4.1. Valores de frecuencias Raman (en cm^{-1}) de las bandas más intensas de los espectros Raman de los minerales laurionita (PbCl(OH)), lazurita ($\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}\text{S}$), hematites (Fe_2O_3) y carbono. Datos obtenidos en este trabajo para diferentes puntos de la muestra SPG_11 junto con diferentes fuentes bibliográficas.

| Laurionita | | Lazurita | |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------|
| Frost <i>et al.</i> (2003) | Este trabajo | Caggiani <i>et al.</i>, (2016) | Este trabajo |
| 272 | 270 | 260 | 257 |
| 328 | 327 | 285 | 287 |
| 594 | | 548 | 547 |
| 730 | | 583 | 584 |
| 3506 | 3515 | 808 | 806 |
| | | 1096 | 1095 |
| | | 1358 | 1354 |
| | | 1644 | 1645 |
| | | 1904 | 1904 |

| Hematites | | Carbono | |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|
| Faria <i>et al.</i> (2015) | Este trabajo | Tuinstra y Koenig (1970) | Este trabajo |
| 227 | | 1355 | ≈ 1327 |
| 246 | | 1575 | ≈ 1608 |
| 293 | 292 | | |
| 411 | 412 | | |
| 497 | | | |
| 612 | 609 | | |

En el nivel denominado B en la figura 4.5, de color azul, se conocía, por el mapa de elementos de microsonda, que estaban presentes los elementos químicos sodio, aluminio, silicio y calcio. En los espectros Raman obtenidos en este nivel se reconoce una banda muy intensa a 547 cm^{-1} , propia de los minerales pertenecientes al grupo de los tectosilicatos. Una comparación con diferentes fuentes bibliográficas (Bicchieri *et al.*, 2001, Caggiani, *et al.* 2016) de los valores de las frecuencias de todas las bandas del espectro y el propio perfil del espectro nos permite identificar este segundo nivel cromático como lazurita, tectosilicato de intenso color azul también conocido como lapis lázuri o azul de ultramar y cuya composición química es $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}\text{S}$.

En el tercer y último nivel cromático C de color pardo anaranjado, está presente el hierro, según los datos del mapa elemental hecho con la microsonda electrónica. Los espectros Raman tomados sobre este nivel C, como se observa en la figura 4.5, presentaban un alto nivel de ruido y resultaron tener una interpretación bastante compleja. Por esta razón, solo hemos tomado las bandas que considerábamos claramente señal y son las que se han resumido en la tabla 4.1. La comparación con diferentes fuentes bibliográficas (Faria *et al.*, 1997, Lafuente *et al.*, 2015, Tuinstra y Koenig, 1970) nos ha permitido identificar en este nivel C dos mineralogías: hematites, Fe_2O_3 y carbono.

La segunda muestra analizada es la muestra SPG_19. Se trata de una encarnación del costado derecho de la escultura central del pórtico, numerada como 1 en la figura 4.1. En la figura 4.6 puede verse una fotografía de un trozo de dicha escultura y el pequeño fragmento de la policromía que se extrajo.

En la estratigrafía de esta muestra se pueden diferenciar cuatro estratos con distintas coloraciones y texturas que se han denominado A (blanquecino), B (anaranjado), C (anaranjado) y D (negruzco), como se ha representado en la Figura 4.7.

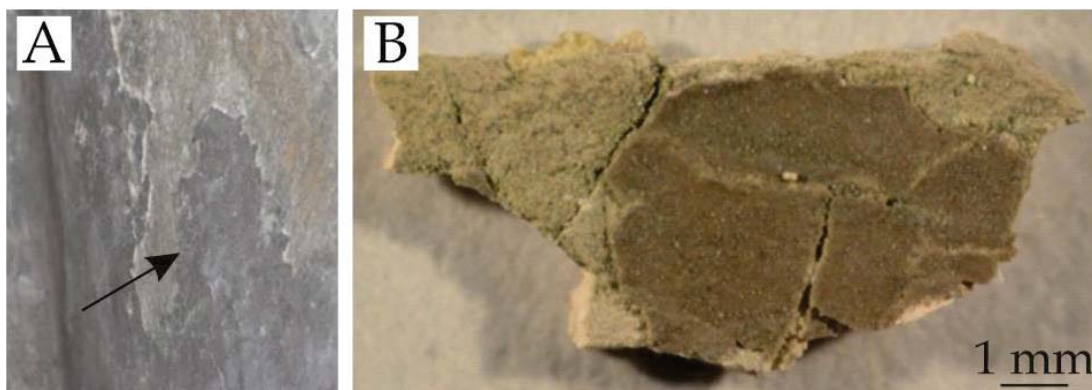


Figura 4.6. A) Fotografía del lugar de la figura de la que se tomó la muestra SPG_19, marcando con una flecha negra su localización. B) Fotografía de la muestra SPG_19 una vez recogida.

En el estrato A, el más cercano a la piedra, empleando los resultados de los espectros Raman y de los datos de microsonda se han podido identificar varias especies con grupos OH y plomo: la laurionita ($\text{PbCl}(\text{OH})$), que también estaba presente en la muestra SPG_11, y el blanco de plomo o carbonato básico de plomo ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), conocido también como albayalde.

El espectro Raman del estrato B presenta varias bandas a los valores de frecuencia de 253, 283 y 343 cm^{-1} . Estos resultados permiten identificar que el mineral existente en este nivel de poco espesor es el cinabrio, HgS , (Lafuente et al. (2015).

El espectro Raman del tercer nivel C está caracterizado por un gran número de bandas de diferente intensidad, algunas de ellas muy similares a las observadas en los niveles A y B. Así, se ha concluido que en el nivel C están presentes tres compuestos distintos: el carbonato básico de plomo ($\text{Pb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) y el cinabrio (HgS), como en los dos estratos inferiores, y el carbono, aunque sus bandas se encuentran parcialmente enmascaradas por las del resto de compuestos.

Por último, el espectro Raman del estrato D también muestra un patrón complejo de bandas, identificándose la policromía como una mezcla de laurionita, blanco de plomo y carbono.

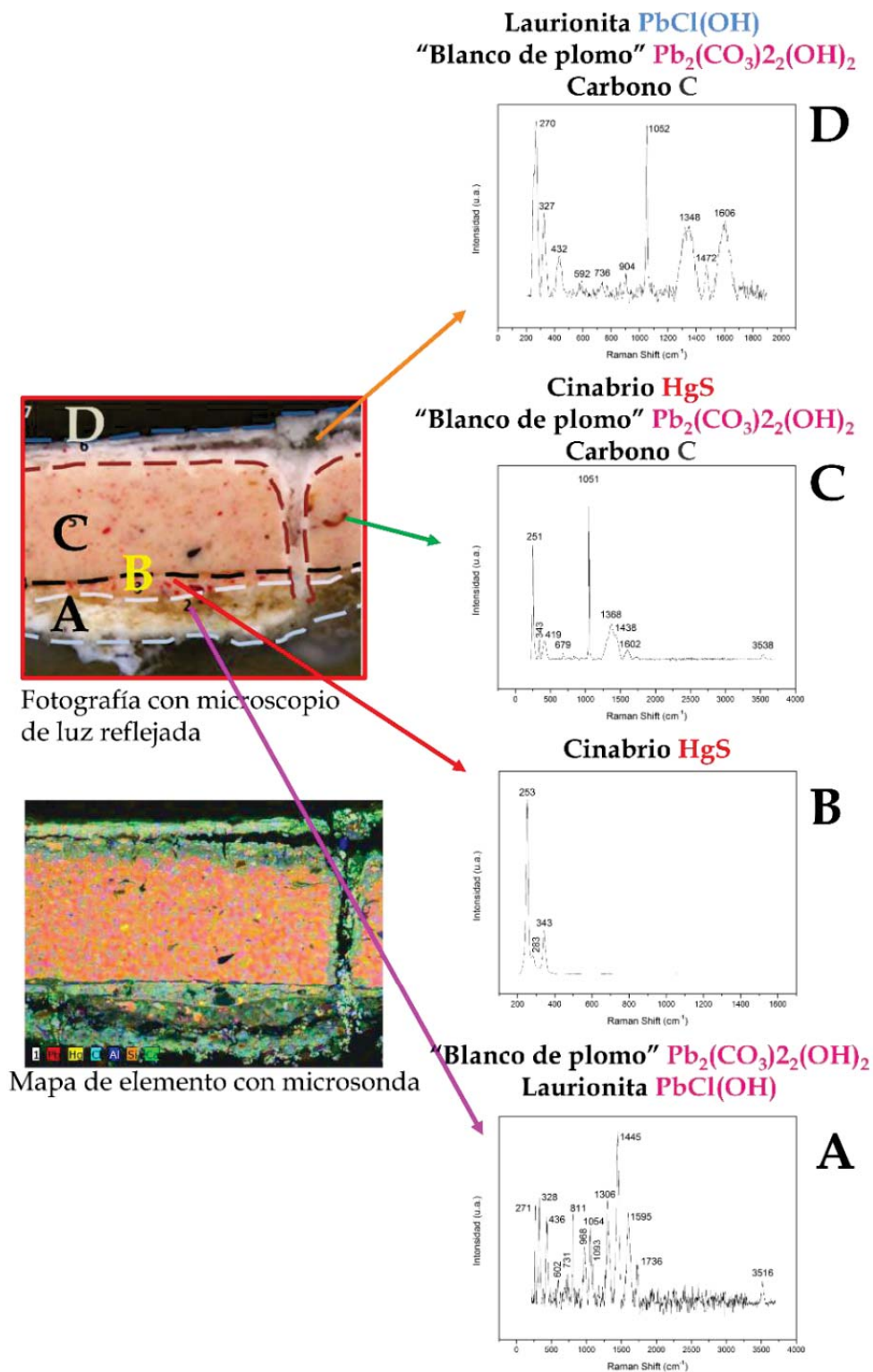


Figura 4.7. Parte izquierda: fotografía de la muestra SPG_19 tomada con microscopio con luz reflejada donde se diferencian los niveles A, B, C y D analizados y mapa de elementos medido con la microsonda. Parte derecha: espectros Raman característicos de cada una de dichas regiones. Se indican las mineralogías más plausibles con estos resultados.

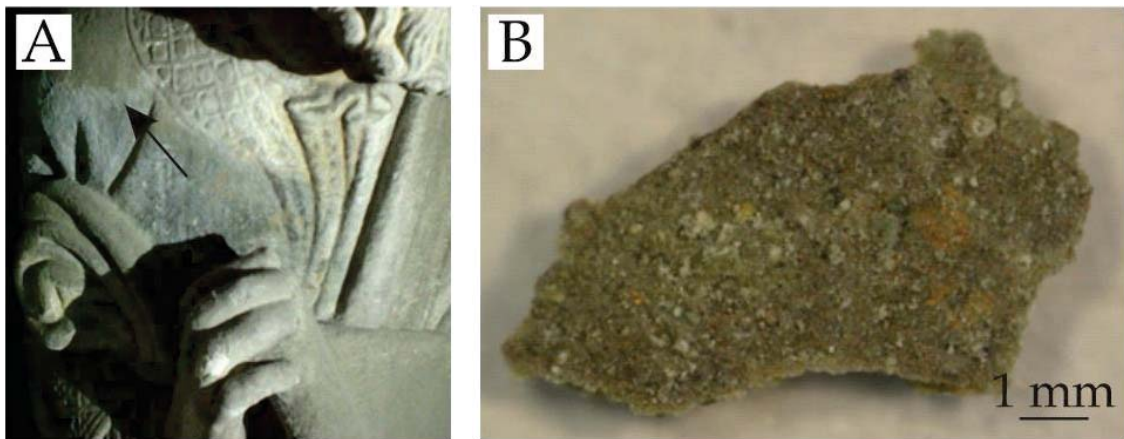


Figura 4.8. A) Fotografía del lugar de la figura de la que se tomó la muestra SPG_35, marcando con una flecha negra su localización. B) Fotografía de la muestra SPG_35 una vez recogida.

La tercera y última muestra que analizamos fue la muestra nombrada como SPG_35, perteneciente a la túnica gris verdosa de la escultura numerada como 60 de El Pórtico de la Gloria. En la figura 4.8 se presenta una fotografía de un trozo de dicha escultura y el pedazo de policromía que se tomó para analizar.

En esta estratigrafía pictórica se diferencian tres estratos que, al igual que en los anteriores análisis, se han denominado A, B y C, desde el interior hacia el exterior de la policromía. Tanto los estratos como sus respectivos espectros Raman y mapa de microsonda se pueden ver en la figura 4.9.

Comparando estos espectros con los de la bibliografía (Lafuente *et al.*, 2015) se han identificado los siguientes compuestos para los diferentes estratos:

- En el estrato A blanco de plomo, $(Pb_2(CO_3)_2(OH)_2)$.
- En el estrato B, de tono verde claro, se han podido identificar las bandas propias del acetato de cobre, $Cu(CH_3COO)_2$, componente principal del verdigris, y las bandas propias de otro carbonato, aunque con frecuencias

algo menores. Este carbonato probablemente se trate de blanco de plomo, aunque no se ha podido confirmar.

- En el estrato C también está compuesto de verdigris.

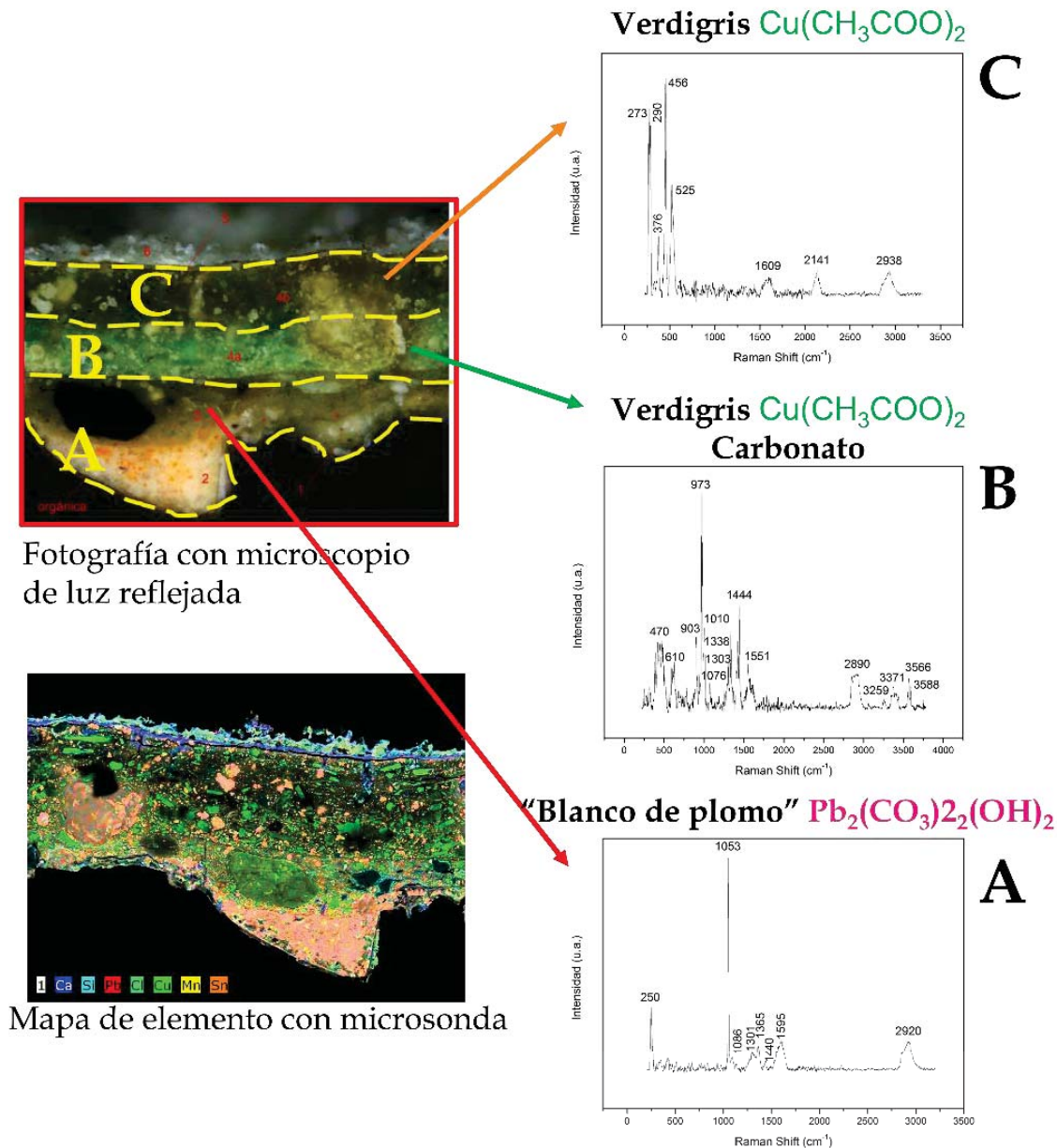


Figura 4.9. Parte izquierda: fotografía de la muestra SPG_35 tomada con microscopio con luz reflejada donde se diferencian los niveles A, B, y C analizados y mapa de elementos medido con la microsonda. Parte derecha: espectros Raman característicos de cada una de dichas regiones. Se indican las mineralogías más plausibles con estos resultados.

Para finalizar esta sección se discutirán las principales aportaciones de la espectroscopía Raman al estudio de los pigmentos minerales de El Pórtico de la Gloria. En este caso, la escasez de muestra hacía de la espectroscopía Raman uno de los mejores candidatos para su estudio. Además, era importante poder extraer información de las diferentes capas que se observan en las policromías, ya que las esculturas de El Pórtico de la Gloria tienen distintas coloraciones minerales, en muchas ocasiones superpuestas unas a otras debido a las distintas intervenciones que se les ha realizado a lo largo del tiempo.

Gracias a la espectroscopía Raman, pudimos identificar que el color rojizo de la túnica de uno de los ancianos del Apocalipsis que se encuentran en el arco superior de esta estructura (figura 22) se debe a la aplicación de hematites, Fe_2O_3 , el pigmento rojizo de la muestra SPG_11 que puede verse en la estratigrafía de la figura 4.4. Pero, además, pudimos comprobar que sus vestimentas no fueron siempre de ese color ya que tienen una coloración anterior azul por aplicación de Lazurita, $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}\text{S}$. En la base, la primera capa es blanca debido al uso de albayalde o blanco de plomo.

En el caso de la encarnación, la muestra SPG_19, el pigmento que se empleó fue una mezcla de cinabrio, de característico color rojo, junto con el blanco de plomo para lograr una coloración rosada que se asemeje al tono de la piel.

Por último, la muestra SPH_35 vuelve a presentar una primera capa de blanco de plomo. La segunda capa consiste en una mezcla de verdigris con algún carbonato, siendo el más probable el blanco de plomo (carbonato básico de plomo). En una última intervención se empleó solo verdigris para obtener el tono verde de la túnica.

Mineralogías de las rocas ornamentales de la Facultad de Ciencias Químicas

Otro ejemplo en el que hemos empleado la espectroscopía Raman ha sido la caracterización composicional de la roca ornamental de edificio A de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense. En este caso, y gracias a unas obras de remodelación llevadas a cabo en el curso 2018-2019, pudimos tener acceso a pequeñas muestras de las distintas rocas ornamentales que componen dicho edificio.

En el caso concreto del granito de la fachada (figura 4.10A), tanto con el estudio petrológico de la lámina delgada como con la difracción de rayos X, se identificaron las mineralogías propias del granito berroqueño de la Sierra de Guadarrama de Madrid. Estos son el cuarzo (SiO_2), los feldespatos albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y ortoclasa (KAlSi_3O_8) y el grupo flogopita ($\text{K}(\text{Mg,Fe,Mn})_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{F,OH})_2$).

En la lámina delgada (figura 4.10B), el cuarzo se observa como cristales euhedrales con bajo relieve y superficie limpia. Al cruzar nícoles su color de interferencia es gris.

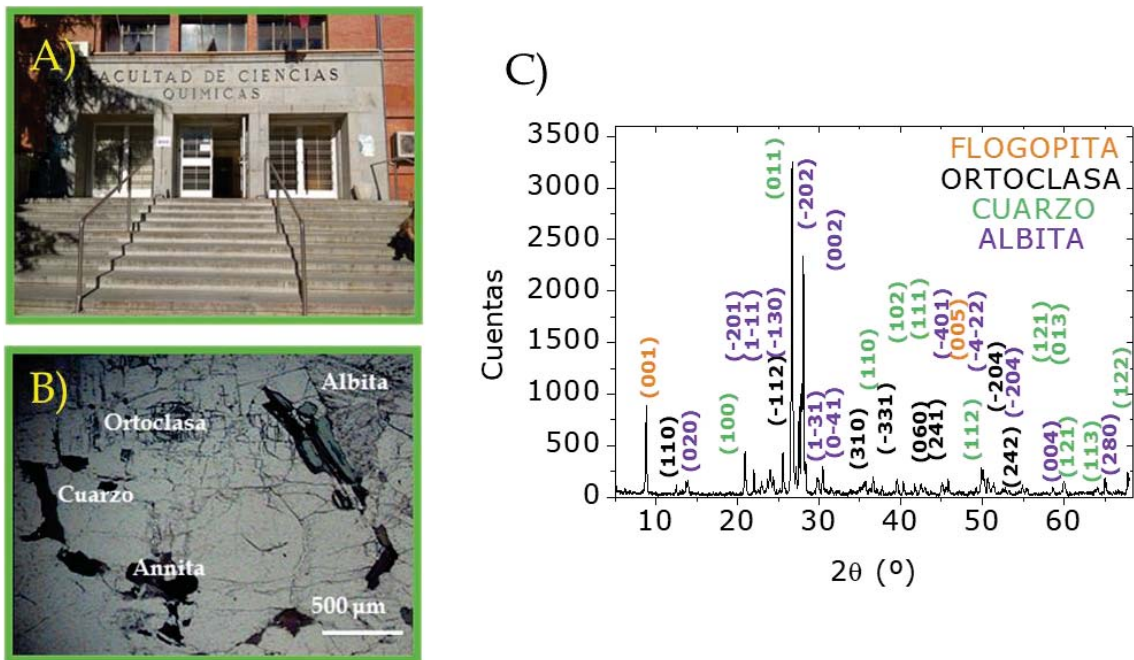


Figura 4.10. A) Fotografía de la fachada de la entrada norte del edificio de Ciencias Químicas hecha de granito. B) Fotografía de microscopio con luz transmitida. C) Difractograma de rayos X interpretado, con las asignaciones de los picos.

Los feldespatos son cristales anhedrales con hábitos prismático y superficie se aspecto sucio, algunas con tonalidades amarillentas. Con nícoles cruzados se observan maclas de Carlsbad y zonaciones. La mica/biotita es el mineral máfico de relieve moderado que al cruzar nícoles presentan colores de interferencia de segundo orden con cleocroismo en tonos marrones y verdosos.

La caracterización por DRX (figura 4.10C) corroboran la identificación mineralógica, permitiéndonos identificar la mica/biotita como flogopita.

La espectroscopía Raman nos permitió caracterizar estas mismas mineralogías sobre la lámina delgada (Figura 5.9).

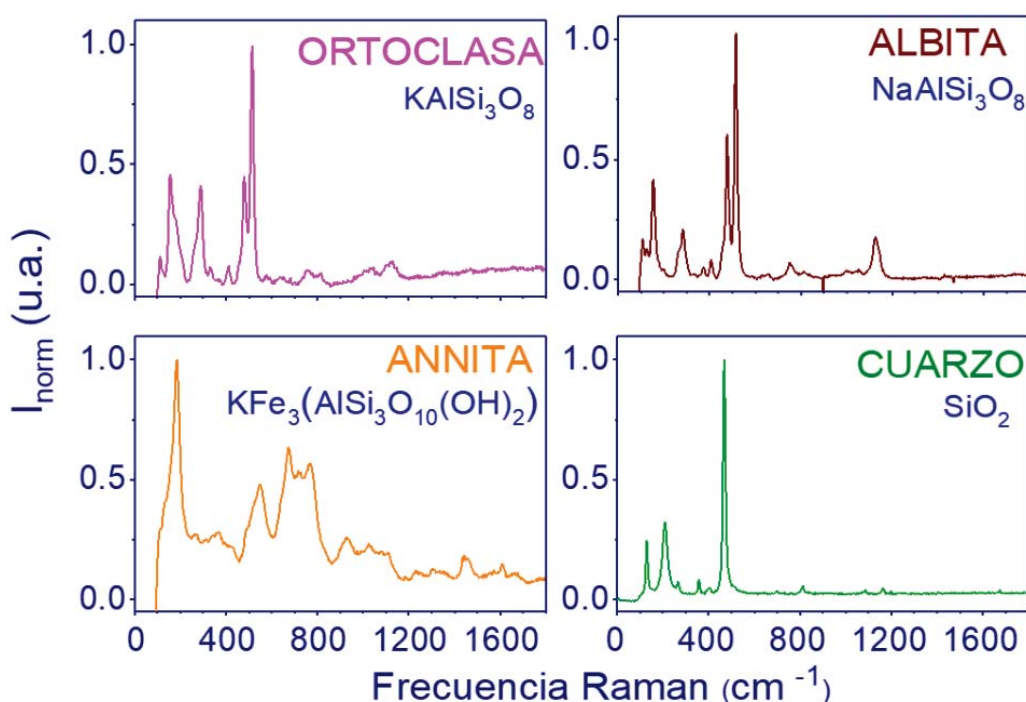


Figura 4.11. Espectros Raman de las cuatro mineralogías identificadas en los granitos de la fachada de la facultad de ciencias químicas.

Los feldespatos se pudieron identificar por sus características dos o tres bandas en la región en torno a 500 cm^{-1} , grupo que se explicará en detalle en el capítulo siguiente,

El cuarzo, con fórmula SiO_2 , se identifica por la posición de su banda más intensa a 500 cm^{-1} .

En cuanto a la flogopita, la identificación a la que llegamos con la espectroscopía Raman fue a determinar que estábamos ante el mineral annita. Este mineral pertenece al grupo de las micas y pertenece a la solución sólida flogopita-annita con fases intermedias (siderofilita y aestonita) dependiendo de la cantidad de hierro o magnesio. La dificultad en la diferenciación entre las distintas fases es que son isoestructurales, por lo que en DRX solo se caracterizan a nivel de grupo.

4.3 Interpretación de variables Geoquímicas y Geofísicas

La espectroscopía Raman es también una poderosa herramienta para el estudio de las consecuencias en la estructura cristalina al realizarse sobre éstas modificaciones geoquímicas o geofísicas. Las más habituales se han esquematizado en la figura 5.10.

La existencia de defectos en la estructura cristalina, como las vacancias o los átomos sustitucionales, pueden verse reflejadas en los espectros con la aparición de hombros (figura 5.10a), bandas o pequeñas modificaciones en los valores de frecuencias.

En el caso de modificaciones en las condiciones físicas, las modificaciones en el espectro se ven reflejadas con cambios en la anchura de banda y en la posición de la frecuencia. De esta forma, cuando se aumenta la temperatura o se disminuye la presión, las bandas se desplazan a frecuencias menores a la vez que se ensanchan ya que aumentan las distancias de enlace y con ello la energía de los modos de vibración (figura 4.12). Por esta razón, cuando se aumenta la presión o se disminuye la temperatura el efecto en las bandas del espectro es la contraria las bandas se estrechan y aumentan el valor de sus valores de frecuencia (figura 5.10c).

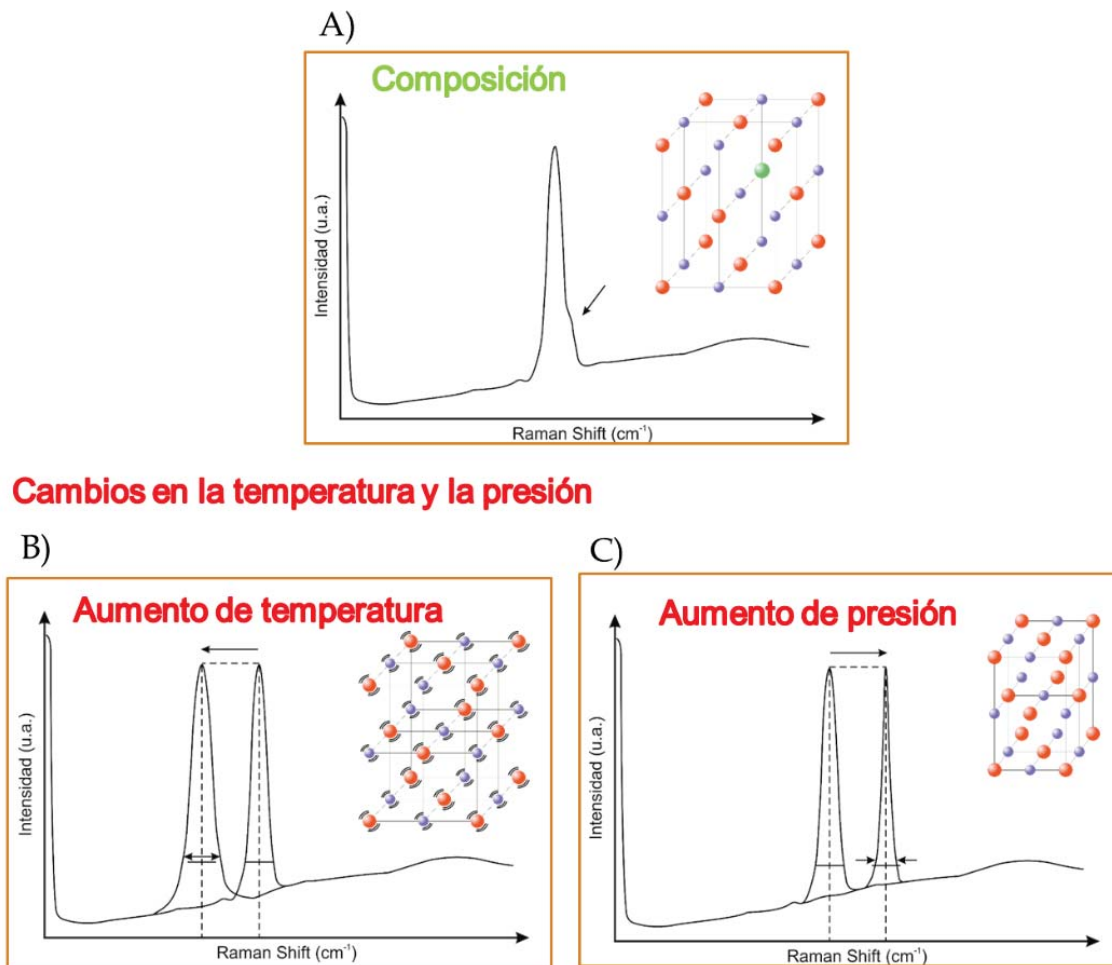


Figura 4.12. Representación esquemática de las modificaciones que sufren las bandas del espectro Raman cuando sus condiciones geoquímicas o geofísicas varían. A) Hombro que se observa en los perfiles de banda cuando se produce una modificación en la composición del mineral. B) Caída en el valor de las bandas, y ensanchamiento de estas, cuando se aumenta la temperatura. C) estrechamiento de las banas y aumento en el valor de la frecuencia cuando se aumenta la presión.

4.3.1 Variaciones en la composición

Estudio de la jarosita

En las muestras geológicas, al ser muestras naturales, es muy habitual que presenten mineralogías compuestas y más cuando se trata de minerales isomorfos que forman soluciones sólidas entre si. Con esta técnica, la cuantificación no siempre es

posible, pero en algunos de estos casos si se puede valores que especies minerales están más presentes.

Este fue el caso que estudiamos sobre las muestras naturales de jarosita (figura 4.13) tomadas en el Barranco del Jaroso (Almería), localidad tipo de este mineral. La jarosita es un sulfato de potasio o sodio de hierro con hidroxilo. Su estructura se puede ver en la figura 5.11. Las posiciones representadas por esferas rojas pueden ser ocupadas tanto por potasio como por sodio, existiendo una solución sólida entre ambas variedades. La variedad de sodio se denomina natrojarosita y la de potasio k-jarosita.

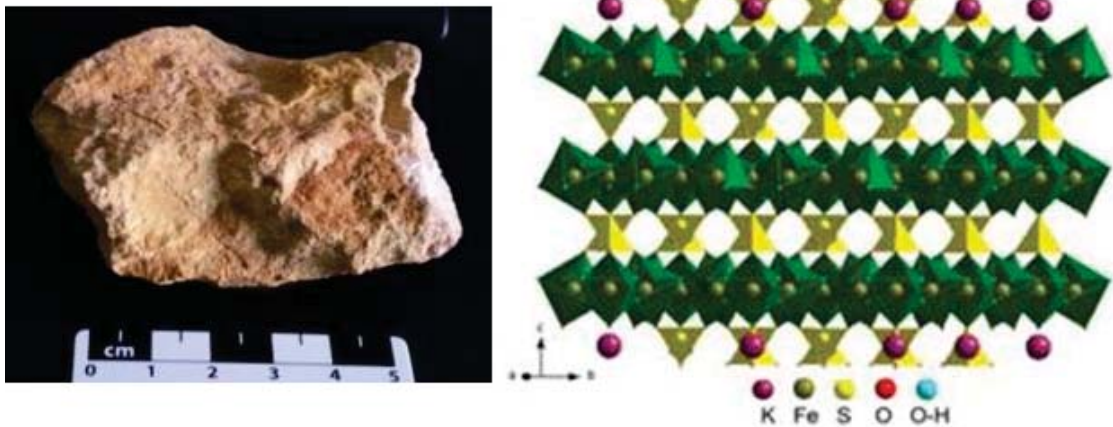


Figura 4.13. Fotografía de la muestra de jarosita que analizamos por espectroscopía Raman junto con el esquema de su estructura cristalina.

Cuando obtuvimos su espectro Raman, pudimos ver que las bandas no eran simétricas, lo que es propio de la presencia de distintos elementos en posiciones equivalentes de la red.

Al hacer un análisis del espectro a partir de un ajuste de las bandas a funciones lorentzianas como se muestra en la figura 4.14 en color azul, podemos valorar cuál de las dos especies de jarosita está más presente en la muestra respecto de la otra.

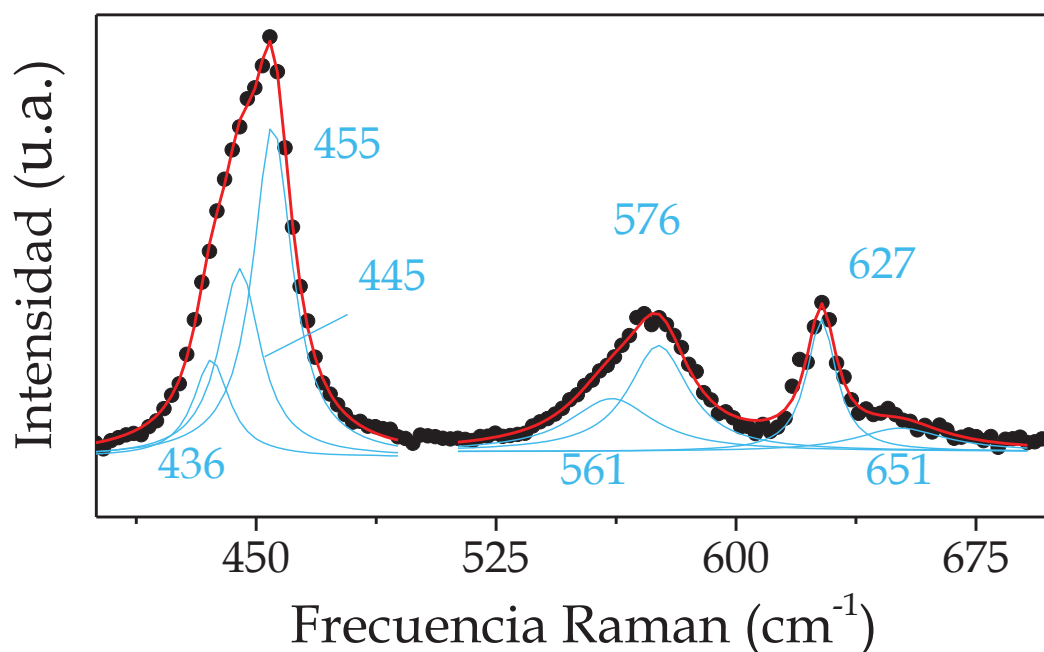


Figura 4.14. Región del espectro Raman obtenido, donde se pueden observar el perfil obtenido experimentalmente (puntos negros unidos por una línea roja) y las funciones lorentzianas obtenidas por el ajuste de las funciones (líneas azules).

El espectro Raman que obtuvimos es el resultado de la contribución de dos especies de jarosita, de potasio y de sodio. Para las bandas asociadas al doblete de la flexión asimétrica ν_4 obtenemos los valores 627 y 651 cm^{-1} . Para el doblete asociado a la flexión simétrica ν_2 del sulfato (400-460 cm^{-1}) se diferencian tres lorentzianas (436, 445 y 455 cm^{-1}). La contribución de la banda a 436 cm^{-1} (asociada a la K-jarosita) es un 30% de la contribución de la banda a 445 cm^{-1} (asociada a la natrojarosita), por lo que la presencia de natrojarosita en la muestra es mayor que la de la jarosita potásica (Lui *et al.*, 2017, Sasaki *et al.*, 1998).

Contenido en los canales estructurales del mineral cordierita

Un caso peculiar en cuanto a la composición mineral estudiado mediante espectroscopía Raman son los ciclosilicatos. En concreto el mineral cordierita ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) cuya estructura cristalina se ha esquematizado en la figura 4.15A.

Está formado por anillos de seis tetraedros de Si y Al, de manera que en los canales formados por seis anillos se pueden alojar pequeñas moléculas como el agua y/o el dióxido de carbono. En la bibliografía su determinación se ha usado para reconstruir la composición de los fluidos coexistentes durante la formación de este tipo de minerales (Kaindl, Tropper y Deibl, 2006).

El espectro Raman está caracterizado por las bandas propias de este ciclosilicato y otras bandas que se asocian a las moléculas presentes en los canales y cuya intensidad se puede correlacionar con la cantidad existente de dichas moléculas. Como puede observarse en la figura 4.15B con la banda de baja intensidad a 1384 cm^{-1} debida a las moléculas de CO_2 presentes.

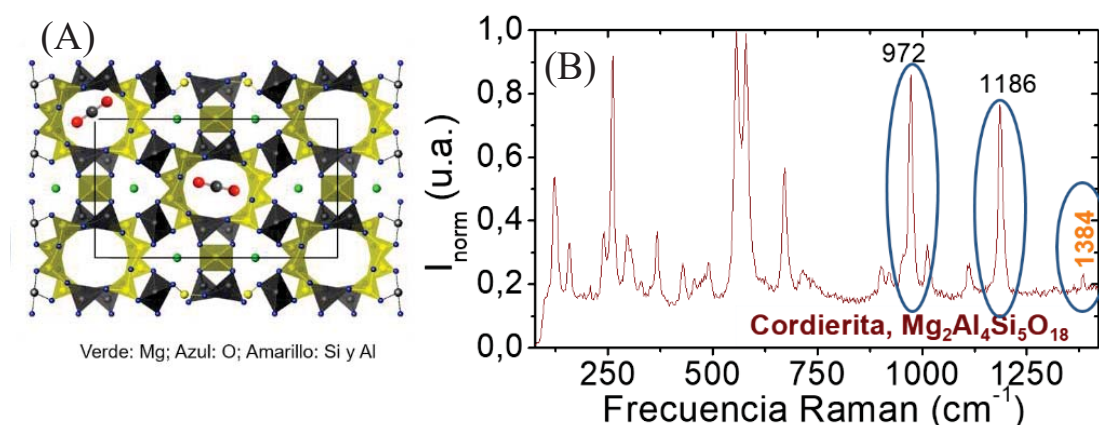


Figura 4.15. A) representación de la estructura cristalina de la cordierita, con moléculas de CO_2 en sus canales. B) Región del espectro Raman de la cordierita, resaltado en azul las bandas tanto de la cordierita como del CO_2 que nos permiten estudiar el porcentaje de moléculas de CO_2 alojadas en los canales de la estructura de la cordierita.

Según los estudios de la bibliografía (Kaindl, Tropper y Deibl, 2006), la correlación del área de las bandas a 972 y 1186 cm^{-1} de la cordierita y la banda a 1384 cm^{-1} del CO_2 permite cuantificar el porcentaje de estas moléculas en el mineral, con un error de alrededor del 21%. En la figura 4.16 se muestra uno

de los espectros medidos junto con los ajustes a funciones lorentzianas realizados para obtener las ratios de intensidades de las mencionadas bandas. Los resultados obtenidos para el contenido de CO₂ son los siguientes:

$$\begin{aligned} \% \text{CO}_2 (I_{1384} / I_{972}) &= 0.196 \% \pm 0.11 \% \\ \% \text{CO}_2 (I_{1384} / I_{1186}) &= 0.227 \% \pm 0.11 \% \end{aligned}$$

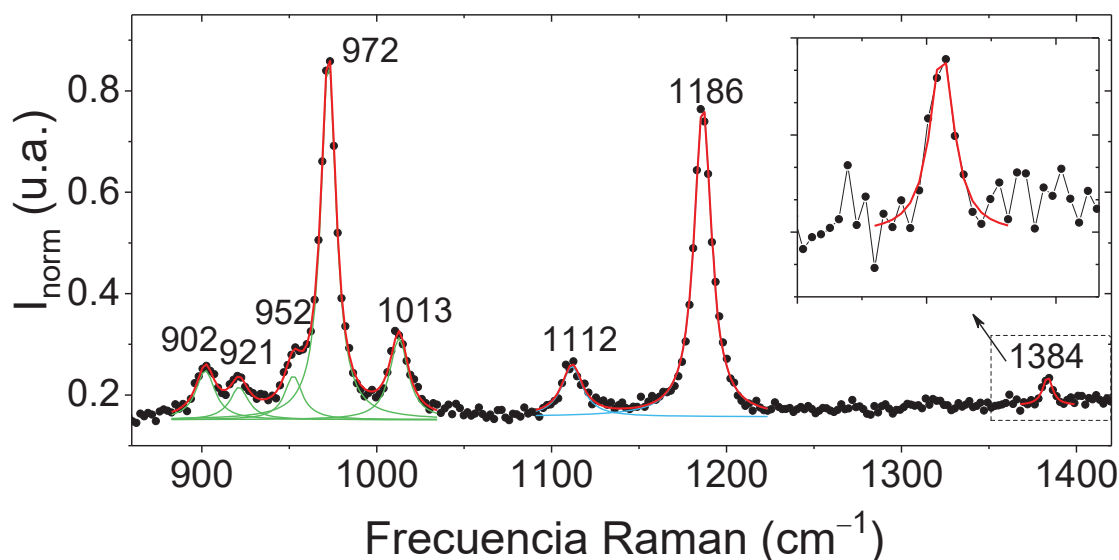


Figura 4.16. Espectro Raman de la cordierita. Círculos negros: datos experimentales. Líneas verdes y azules: contribuciones lorentzianas que se han usado para ajustar el espectro experimental y obtener el área de cada banda. Las líneas continuas rojas representan la suma de dichas contribuciones. En la figura insertada se ha ampliado la región entre 1350 y 1420 cm⁻¹ donde es visible una banda poco intensa debido al CO₂.

4.3.2 Cambios de temperatura

Disminución de temperatura. El ejemplo del yeso (CaSO₄ · 2H₂O)

Se sometió a un descenso de la temperatura a una muestra natural de yeso, de Hornillos de Cerrato (Palencia, España), de 25°C hasta -180°C con un sistema de enfriamiento controlado mediante nitrógeno líquido que se muestra en la figura 4.17A. Con ello se quería caracterizar las modificaciones en el espectro en base a los cambios estructurales que el mineral pueda sufrir. Como podemos ver en la figura 4.17B, la banda Raman en torno

a 1005 cm^{-1} correspondiente con la tensión ν_1 del sulfato sufre un desplazamiento hacia valores más altos, con un estrechamiento del perfil de la banda, estos resultados eran los esperables. El espectro a -180°C refleja también ese estrechamiento, aunque registra un leve descenso de su posición.

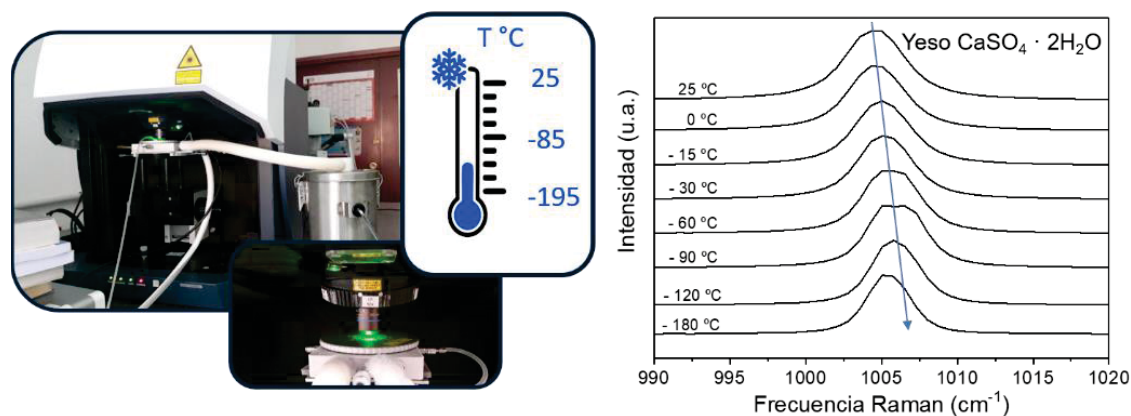


Figura 4.17. A) Montaje del equipo de enfriamiento para el estudio de las modificaciones en el espectro Raman, y por tanto en la estructura cristalina del mineral. B) Región del espectro seleccionado para destacar el estrechamiento y el cambio de frecuencias de las bandas ante la disminución de la temperatura.

Aumento de temperatura. El ejemplo de los polimorfos de CaCO_3

El carbonato de calcio (CaCO_3) se puede encontrar en la naturaleza con diferentes estructuras cristalinas, y puede transicionar de una estructura a otra por una reordenación de sus componentes antes un cambio de temperatura. Para hacer este estudio, partimos de una muestra natural de aragonito (carbonato cálcico de estructura ortorrómbica que vemos en la figura 4.18A) de Castañar de Ibor, Cáceres.

Al someter a un ascenso de temperatura a dicha muestra, se produce una rotura sus enlaces y la formación de nuevos enlaces, dando lugar a su polimorfo de geometría romboédrica

la Calcita que se observa en la figura 4.18B. Los espectros Raman de los dos polimorfos son totalmente diferentes.

En las regiones del espectro Raman seleccionadas en la figura 4.18B, se puede observar que la transición del aragonito a la calcita comienza a los 743°K (470° C), y ambos polimorfos coexisten entre los 743 (470° C) y 763°K (490° C).

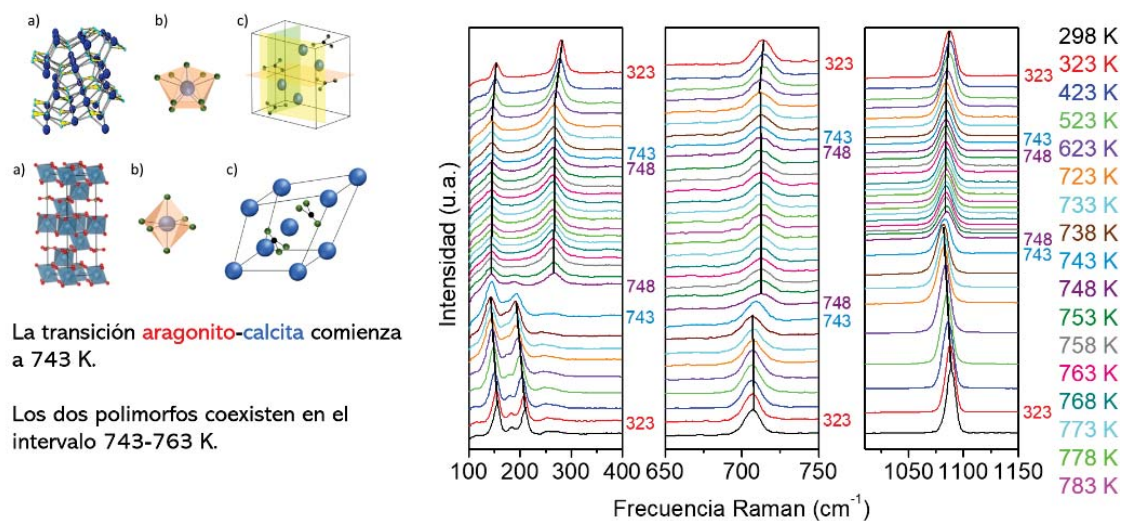


Figura 4.18. A) Estructuras cristalinas del aragonito (arriba) y calcita (abajo). B) regiones del espectro Raman con su evolución durante el aumento de la temperatura.

4.3.2 Cambios de presión

Los estudios que hemos realizado en cuando al sometimiento de muestras a cambios de presión han cubierto dos enfoques: el seguimiento de este proceso por aumento de la presión de manera experimental y el estudio de muestras naturales que sufrieron altas presiones por procesos geológicos.

Altas presiones sobre una muestra natural de jarosita

Al tener caracterizada la muestra natural de jarosita que se puede ver en la figura 4.19A, como ya se comentó en el

apartado de variaciones en la composición, quisimos observar cómo le afectaba la presión a su espectro.

Para ello, se emplearon celdas con yunques de zafiro como en la figura 3.21b. Ambas evoluciones muestran cambios en las bandas en cuanto a desplazamiento de sus valores a frecuencias más altas y un cambio progresivo de disminución de sus anchuras.

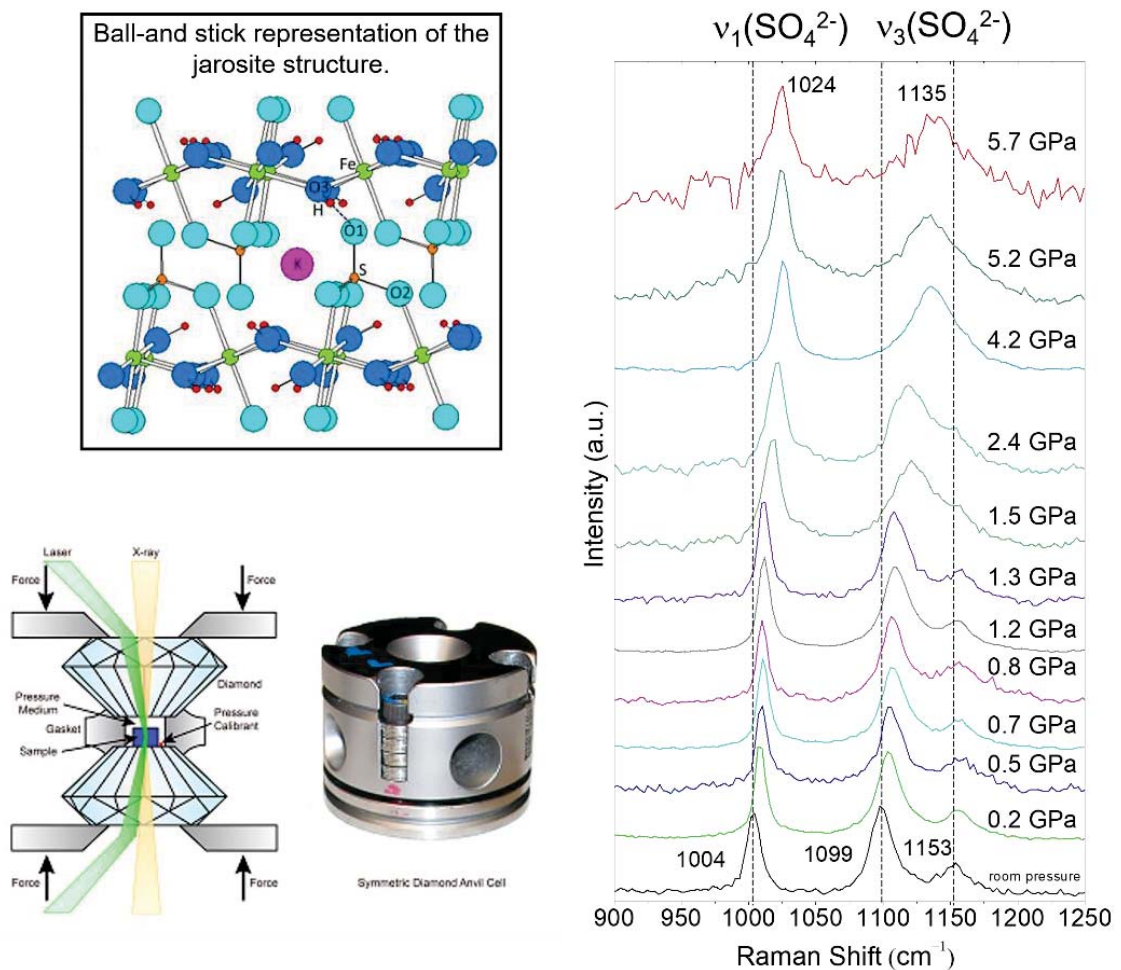


Figura 4.19. A) Estructuras cristalinas de la jarosita. B) Esquema e imagen de las celdas de yunques de zafiro empleadas para este estudio. C) región del espectro donde se registran los cambios en el mismo con el aumento de la presión. Señalar el aumento de frecuencia como norma en las bandas, y la unificación de las bandas correspondientes al ν_3 del sulfato en una única banda a partir de 1,5GPa.

Como se puede observar en la gráfica en la figura 4.19B, una de las modificaciones en el perfil del espectro de mayor notoriedad es el de las bandas correspondientes al ν_3 del sulfato. Estas bandas dejan de poderse diferenciar de manera individual, y llegan a formar una única banda más ancha cuya posición es una frecuencia entre ambas, 1135 cm^{-1} . Esto muestra que se están produciendo cambios en la estructura del mineral en cuanto a las relaciones entre sus iones de sulfato.

Altas presiones registradas en una muestra natural. El meteorito de Dalgety Downs

Se quería caracterizar mediante la espectroscopía Raman como había quedado registrado en los minerales de la estructura externa del meteorito, en su costra de fusión, la presión a la que se había visto sometido el meteorito al entrar en nuestra atmósfera e impactar contra la superficie del planeta. Para ello, se analizó una línea de la muestra perpendicularmente a su superficie exterior como se puede ver en la figura 4.20, obteniendo un espectro Raman cada $100\ \mu\text{m}$. Centramos nuestro objetivo en las modificaciones observables en el olivino.

El estudio de esta muestra partía de unos análisis previos de composición obtenidos mediante microsonda que se ven en la figura 4.21A. Por ello sabemos que contamos con una muestra cuyo olivino es 80% forsterita y 20% fayalita.

Al comprobar las posiciones que deberían tener las bandas del olivino con esa composición, pudimos ver que se encontraban desplazadas 6 cm^{-1} , como se observa en las figuras 4.21B y C. Este desplazamiento no dependía de la composición ni de la presión ya que asumimos que, al ser el más interno de los análisis, no se vea afectado por ello. El desplazamiento de los valores de las bandas en el punto 1 de análisis se debe a la temperatura a la que se vio sometido el meteorito.

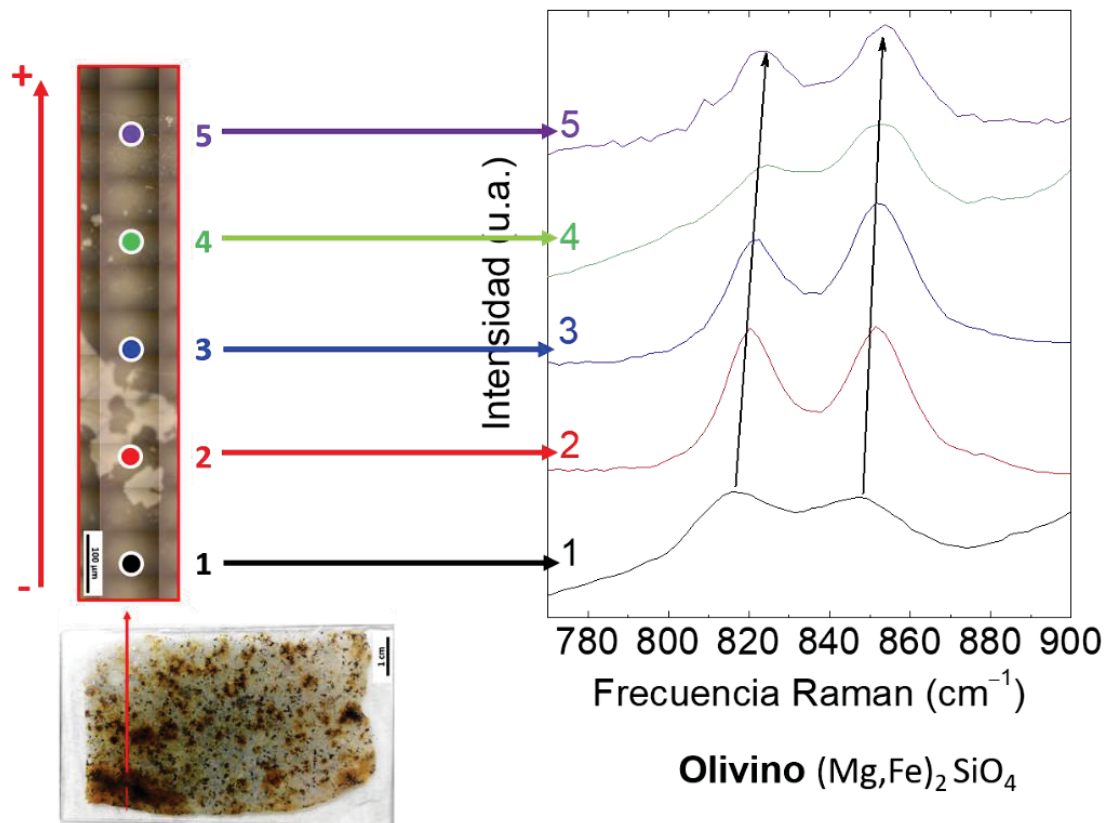


Figura 4.20. Línea de análisis Raman en la corteza de fusión del meteorito, con la ubicación de cada uno de los análisis realizados para este trabajo. Región del espectro de interés para este trabajo, donde se relaciona cada análisis con su lugar de medida.

Como se puede ver en la figura 4.22, en base a los trabajos de Yasukuza *et al.*, 2009 y Gillet, 1991, pudimos proyectar los valores de las frecuencias de las dos bandas del olivino a lo largo de la línea, partiendo del espectro 1 como referencia, y proyectar estos valores en sobre sus gráficas para obtener el valor de la presión.

Esto nos permitió obtener, mediante espectroscopía Raman, que el meteorito se vio sometido a una presión de al menos 2,2 GPa en la parte más externa de su corteza, donde el desplazamiento de la frecuencia de sus bandas es de $7,7 \text{ cm}^{-1}$.

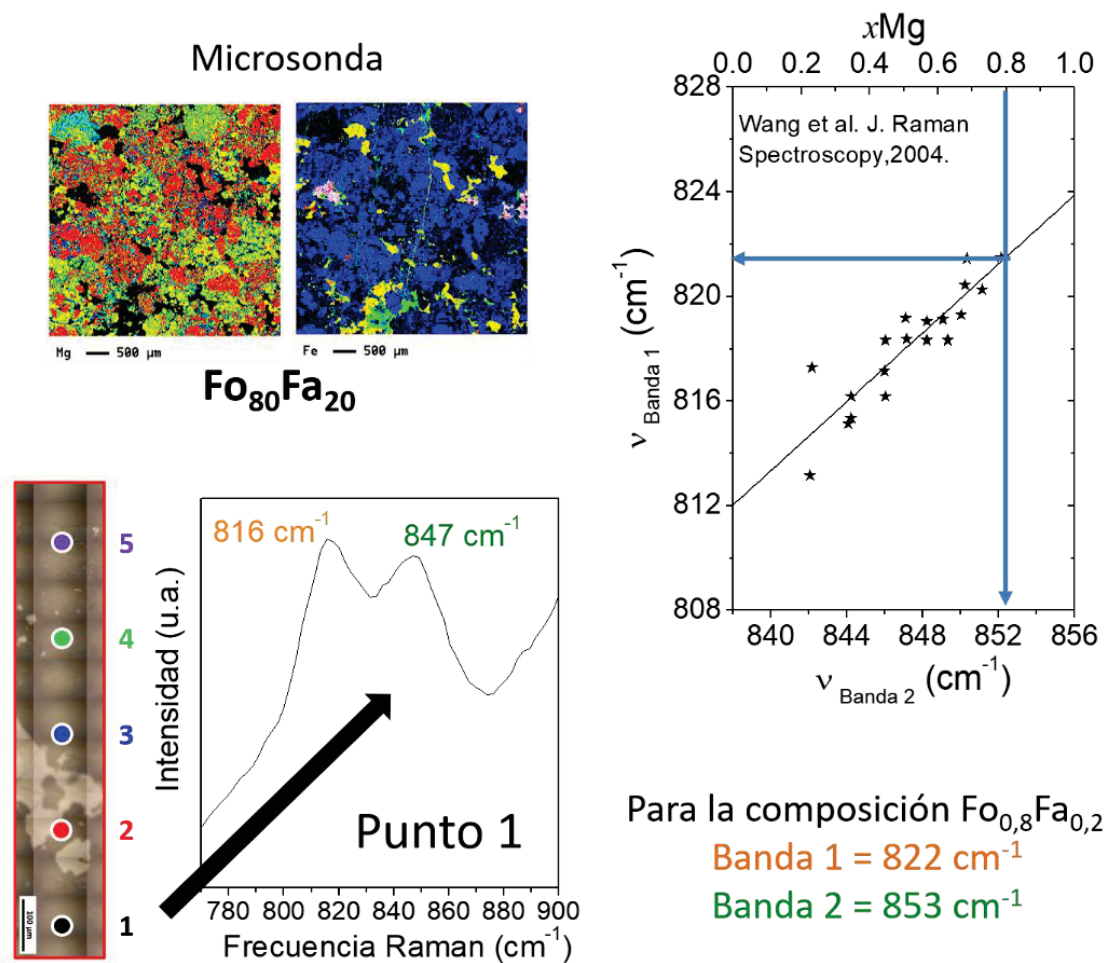


Figura 4.21. A) Imagen del análisis de microsonda de la muestra que nos permitió determinar que la concentración de la misma es 80% forsterita y 20% fayalita. B) Espectro Raman de la parte más externa de la roca de fusión, junto con sus valores experimentales. A la derecha tenemos los valores que le corresponderían de no haber sufrido altas presiones. C) Valores teóricos de las bandas del espectro Raman de una muestra de olivino con una composición de 80% Mg. Los valores experimentales difieren de los bibliográficos en 6 cm⁻¹.

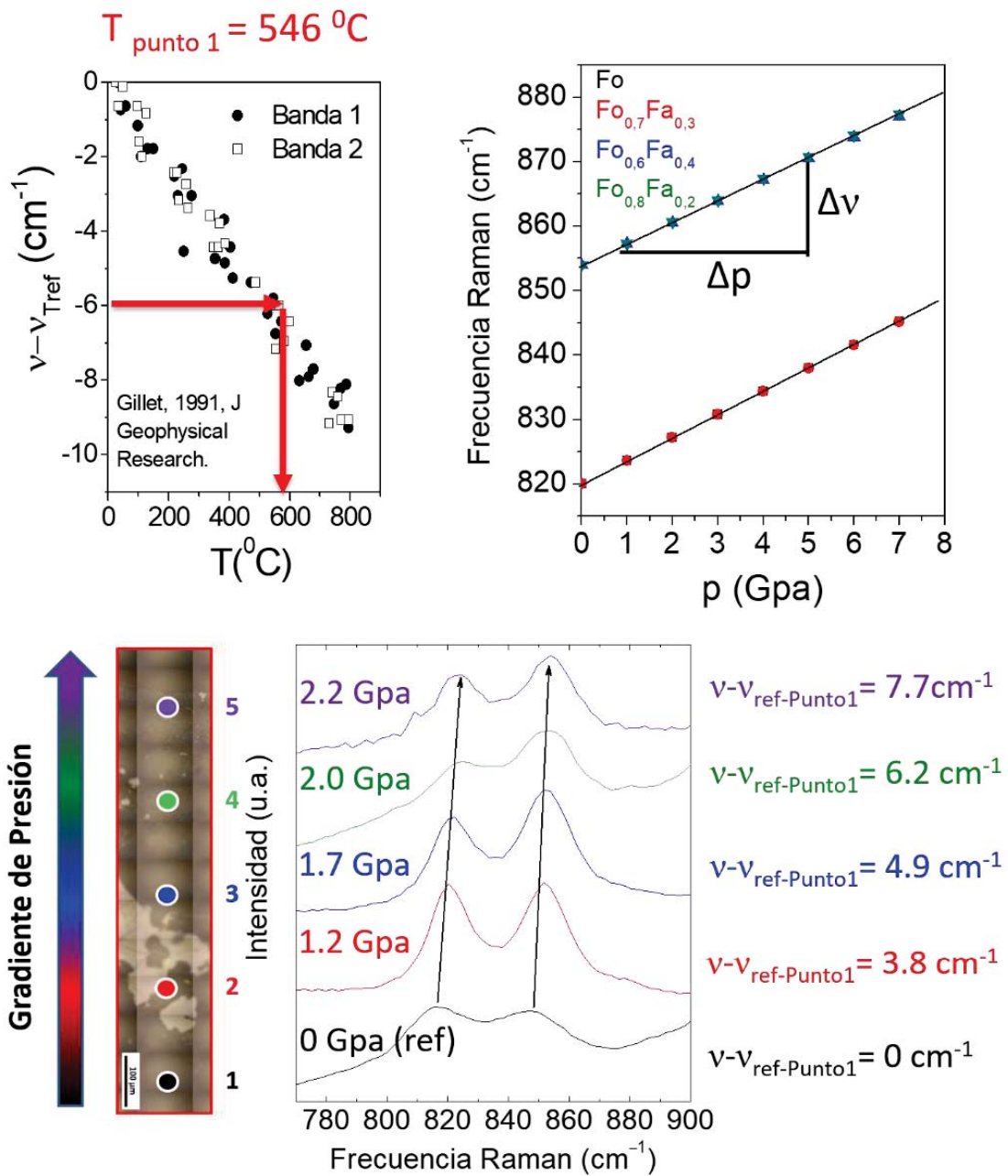


Figura 4.22. A) Gráfica con la relación del desplazamiento de las bandas con respecto a la temperatura. B) Esquema e imagen de las celdas de yunques de zafiro empleadas para este estudio. C) región del espectro donde se registran los cambios en el mismo con el aumento de la presión. Señalar el aumento de frecuencia como norma en las bandas, y la unificación de las bandas correspondientes al ν_3 del sulfato en una única banda a partir de 1,5GPa.

4.4 Referencias

- Bazalgette Courreges-Lacoste G, Ahlers B, Rull Perez F (2007). *Combined Raman spectrometer/laser induced breakdown spectrometer for the next ESA mission to Mars*. *Spectrochimica Acta Part A* **68**: 1023–1028.
- Bicchieri, M, Nardone, M, Russo, PA, Sodo, A, Corsi, M, Cristoforetti, G, Palleschi, V, Salvetti, A y Tognoni, E (2001). *Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy*. *Spectrochimica Acta Part B* **56**: 915-922.
- Caggiani, MC, Cosentino, A y Mangone, A (2016). *Pigments Checker version 3.0, a handy ser for conservation scientists: A free online Raman spectra database*. *Microchemical Journal* **129**: 123-132.
- Faria DLA, Silva SV, de Oliveira MT (1997). *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*, *Journal of Raman Spectroscopy* **28**: 873-878.
- Frost, RL, Martens, W, Kloprogge, JT y Ding, Z (2003). *Raman spectroscopy of selected lead minerals of environmental significance*. *Spectrochimica Acta Part A* **59**: 2705-2711.
- García Rodríguez MA, Pérez PP, Ferrazza L, Ímaz Villar C (2019). *La contribución científica a la restauración del Pórtico de la Gloria*. *Rudesindus*. N° 12, 129-134.
- García-Rodríguez, MA, Pérez, PP, Ferraza, L, Pastor Valls, MT, Ímaz Villar, C y Yanguas, N (2021). *Estudios analíticos en el Pórtico de la Gloria. Metodología científica aplicada al seguimiento de los tratamientos de restauración*. *La restauración del Pórtico de la Gloria*. Catedral de Santiago de Compostela: 311-334.

- Gardiner DJ, Graves, PR (1989). *Practical Raman spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg.
- Jehlička J, Culka A, Bersani D, Vandenabeele P (2017). *Comparison of seven portable Raman spectrometers: beryl as a case study*. *Journal Raman Spectroscopy* **48**: 1289–1299.
- Kaindl R, Tropper P, Deibl I (2006). *A Semi-quantitative technique for determination of CO₂ in cordierite by Raman spectroscopy in thin sections*. *European Journal of Mineralogy* **18**: 331–335.
- Kolesov BA, Geiger CA (2000). *Cordierite II: the role of CO₂ and H₂O*. *American Mineralogist* **85**: 1265–1274.
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., Stone, N. (2015). *The power of databases: the RRUFF project*. En: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster y R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30.
- Ministerio de Cultura y Deporte (2021). *La restauración del Pórtico de la Gloria. Catedral de Santiago de Compostela. Documentación, estudios y conservación*. ISBN 978-84-8181-757-7.
- Pérez, PP, García, MA y Ferraza, L (2017). *Aportación de los estudios científicos a la restauración del Pórtico de la Gloria de la Catedral de Santiago de Compostela*. *Ciencia y Arte* **6**. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio: 134-151.
- Tuinstra, F. y Koenig, JL (1970). *Raman Spectrum of Graphite*. *The Journal of Chemical Physics* **53**: 1126 – 1130.

Capítulo 5

ESPECTROSCOPIA RAMAN EN INCLUSIONES DE MATERIALES MAGMÁTICOS

Magnetitas de El Laco
(Antofagasta, Chile)

Resumen

En este capítulo se han estudiado las inclusiones magmáticas de las magnetitas del estratovolcán de El Laco (Chile) mediante espectroscopía Raman.

Se ha podido identificar que las inclusiones magmáticas están formadas principalmente por clinopiroxenos de Fe, Ca y Mg. El análisis de los modos de red de los clinopiroxenos nos ha permitido demostrar que estos clinopiroxenos están formados principalmente por augita asociada a hedenbergita o a diópsido. De hecho, mediante el análisis de las frecuencias de las bandas asociadas al modo de tensión simétrica del SiO_2 , hemos podido estimar que existe una variabilidad en las concentraciones molares de calcio, magnesio. En concreto, las concentraciones de Ca varían entre 0,21 y 0,42 para el caso de augitas asociadas con hedenbergitas y 0,18 y 0,40 en el caso de augitas asociadas con diópsido. Sin embargo, para el caso del Mg estas varían entre 0,18 y 0,44 para el sistema augita-hedenbergita y entre 0,31 y 0,55 para el sistema augita-diópsido.

Además, se han identificado polimorfos de feldespatos de alta temperatura, concretamente de albita de alta temperatura, lo que supone una temperatura mínima en el momento de su cristalización de 500°C .

Se ha podido detectar también la presencia de óxidos de hierro de tipo magnetita y hematites. Las características del espectro Raman de este último, con la presencia de una banda ancha y asimétrica centrada en 1300 cm^{-1} , se interpreta como un hematites de baja cristalinidad con muchos defectos por enfriamiento rápido.

Estos rasgos nos llevan a apoyar la hipótesis de un posible proceso hidrotermal que pudiera haber alterado las rocas iniciales.

5.1 Introducción

5.1.1 Contexto geológico y antecedentes

El estratovolcán de El Laco se encuentra en Antofagasta (Chile), en la cordillera de los Andes. En la figura 5.1 se puede ver su localización junto con un mapa geológico esquematizado (modificado de Tornos *et al.*, 2016). El complejo volcánico de El Laco ha evolucionado desde el Plioceno Inferior hasta el Plioceno Medio (5,3-1,6 Ma; Naranjo *et al.*, 2010). Las coladas de este volcán son de tipo andesita (coloreadas en verde en la figura 5.1B). Estas coladas se encuentran atravesadas verticalmente por venas de magnetita y tienen intercalados cuerpos masivos de magnetitas (en color naranja) y zonas con alteradas hidrotermalmente (color crema).

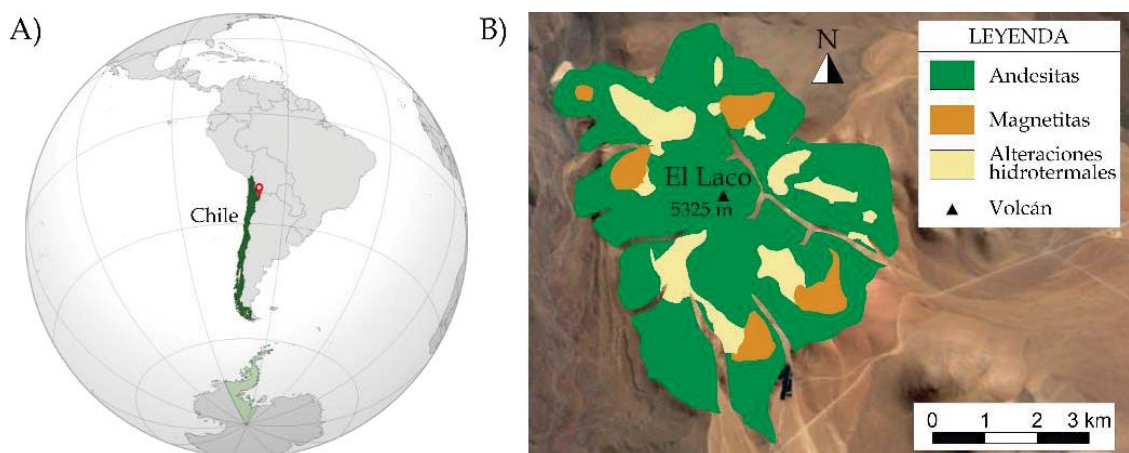


Figura 5.1: A) Localización de Chile (en color verde) indicando la ubicación de El Laco rojo. B) Mapa geológico simplificado del estratovolcán de El Laco y los materiales geológicos más significativos para este estudio (modificado de Tornos *et al.*, 2016).

La gran cantidad de magnetita en El Laco hace de este sistema volcánico uno de los yacimientos de hierro magmático más importantes en la Tierra. Los yacimientos de hierro ligados a magmatismo se pueden clasificar en dos grupos dependiendo de la cantidad de apatito que poseen. El primer grupo lo constituyen aquellos con una proporción de magnetita/apatito tres a uno, cuyo origen magmático está asociado a un proceso

de inmiscibilidad entre magmas silicatados y magmas ricos en óxidos de hierro (Kolker, 1982). El segundo grupo de yacimientos, al que pertenece el volcán de El Laco, son los denominados tipo Kiruna. Se caracterizan por tener una proporción de apatito/magnetita mucho menor y por tener asociados halos de alteración.

Los yacimientos tipo Kiruna tienen una amplia distribución a lo largo del planeta en distintas provincias metalogenéticas: Fennoscandinavia, donde se definieron este tipo de yacimiento (Frietsch, 1978; Lindblom *et al.*, 1996; Billström *et al.*, 2010), en la Cordillera Americana tanto en México (Lyons, 1988) como en la Cordillera de los Andes (Cinturón del Hierro, Chile (Knipping *et al.*, 2015); Zona Volcánica Central, Chile (Tornos *et al.*, 2017)), Missouri, EE.UU. (Nold, *et al.*, 2014); Distrito de Bafgj en Irán (Shirazi *et al.*, 2021); el Cinturón metalogenético del Valle del Río Yangtza, en China (Zhou *et al.*, 2013) y la Zona Magmática del Gran Oso, en Canadá (Acosta-Gongora *et al.*, 2014). A pesar de la gran cantidad de yacimientos de este tipo presentes en la Tierra, todavía no se conoce los procesos que han dado lugar a la formación de estos depósitos de hierro (Xie *et al.*, 2021, Ovalle *et al.*, 2018, Tornos *et al.*, 2016), lo que dificulta la prospección y explotación de los mismos.

Actualmente, el afloramiento de El Laco es considerado uno de los mejores ejemplos para estudiar la génesis de los yacimientos tipo Kiruna (Sillitoe y Burrows, 2002). Mientras que otros yacimientos de este tipo han sufrido procesos intensos de metamorfismo y erosión, el yacimiento de El Laco solo se encuentra levemente meteorizado en el cono de salida de las coladas del volcán. La leve meteorización de El Laco ha permitido preservar la morfología original del volcán y la de los lóbulos frontales de sus flujos lávicos (Tornos *et al.*, 2017), evitando así la confusión que se crea cuando se produce la alteración de los rasgos originales.

Distintos estudios geológicos realizados en el volcán de El Laco han dado lugar a la propuesta de tres posibles orígenes para este yacimiento: (1) origen hidrotermal por reemplazamiento de parte de los materiales andesíticos del volcán (Hildebrand, 1986, Sillitoe y Burrows, 2002, Dare *et al.*, 2015); (2) cristalización directa de magmas ricos en óxido de hierro (Tornos *et al.*, 2016, Mungall *et al.*, 2018, Xie *et al.*, 2019); (3) cristalizaciones de magmas que en su ascenso atraviesan depósitos de salmueras antiguos generando hidrotermalismo en zonas restringidas (Velasco *et al.*, 2016, Ovalle *et al.*, 2018, Xie *et al.*, 2019).

La principal apuesta por el origen puramente hidrotermal se basa en la presencia de rasgos morfológicos en las magnetitas que, generalmente, se asocian a este tipo de procesos. Entre ellas se encuentran la brechificación de la andesita (Dare *et al.*, 2015), la presencia de fragmentos de andesita alterada dentro de magnetitas (Broman *et al.*, 1999.) y la formación de chimeneas huecas con magnetita en sus paredes debidas a un reemplazamiento secundario (Dare *et al.*, 2015).

La similitud composicional entre las magnetitas masivas y las presentes en las paredes de las chimeneas también refuerza la posibilidad de un origen hidrotermal común. Estas composiciones se asemejan a las de las magnetitas que se sabe que se han formado por hidrotermalismo de alta temperatura (> 500°C), como son los depósitos de óxidos de hierro-cobre-oro y de pórfidos de cobre (Williams *et al.*, 2005).

En cuanto a la justificación del origen de los fluidos hidromagmáticos para este posible origen, se barajan tres posibles fuentes: (1) Fluidos exsueles de rocas ígneas subyacentes, como sucede en otros tipos de yacimientos minerales como los de Sn-W. Esto habría supuesto un reemplazo de los flujos andesíticos a poca profundidad (Sillitoe y Burrows, 2002). (2) Salmueras basales impulsadas por la

anomalía térmica del magmatismo. Esto supondría el lixiviado del hierro de las rocas volcánicas a altas temperaturas y justificaría la presencia de cloruros y volátiles por las evaporitas subyacentes (Rhodes *et al.*, 1999). Las señales isotópicas del cuarzo hidrotermal en comparación con el de las andesitas calentadas por vapor ($\approx 100^{\circ}\text{C}$) no se corresponde (Tornos *et al.*, 2017). (3) Aguas meteóricas. Esta opción como origen del agua hidrotermal está prácticamente desechada porque los isótopos de oxígeno de las aguas continentales son demasiado bajos como para poder ser las responsables de la alteración hidrotermal (Tornos *et al.*, 2017).

La hipótesis de un origen exclusivamente magmático se basa principalmente en las características morfológicas y texturales de los cuerpos de magnetita, interpretadas como flujos de lava y depósitos piroclásticos (Naslund *et al.*, 2002; Lledó, 2005). Las estructuras de la magnetita masiva son muy similares a la de los volcanes basálticos de baja viscosidad (Guillot, 1989) y distintos a los flujos de lava andesítica con los que coexisten. Además, se pueden observar en la magnetita estructuras en forma de burbujas con bordes de grano fino y núcleo escoráceo que se interpretan como un lago de lava en una depresión entre domos, que habría estado alimentado por diques verticales (Tornos *et al.*, 2017). Además, como lo esperable en un flujo magmático, la magnetita presenta zonificación con tamaño de grano fino y vesículas alineadas paralelamente al contacto con la andesita por lo que estaría rellenando huecos y no sustituyéndola. Estos autores interpretan las chimeneas subverticales como estructuras de escape de gas durante la cristalización de la magnetita, como se puede encontrar en flujos de lavas basálticas. Este tipo de estructuras sólo se pueden formar cuando el material aun es viscoso y se desgasifica o si es atravesado por fluidos altamente despresurizados. A estos rasgos hay que sumar que los diques de magnetita atraviesan de manera local la andesita, sin que exista una alteración hidrotermal de esta última. Los defensores

del modelo magmático justifican las magnetitas brechificadas como posibles diatremas. En estudios de geoquímica isotópica, Tornos *et al.* (2017) reconocen valores propios de temperaturas muy altas en relación con sistemas magmáticos-hidrotermales convencionales.

Una tercera teoría, propuesta en la última década, cobra fuerza al combinar en cierto modo la teoría magmática y la hidrotermal, y que explicaría muchos de los rasgos incompatibles de otro modo (Velasco *et al.*, 2016, Ovalle *et al.*, 2018, Xie *et al.*, 2019). Esta tercera explicación propone que las magnetitas masivas de El Laco podrían haber cristalizado a partir de un fundido rico en hierro. Este fundido, en su ascenso, pudo haber sobrecalentado las secuencias subyacentes de calizas y evaporitas (Formación Salta, Cretácico) y de sideritas fosfatadas (basamento de edad Paleozoica), produciendo la exolución de fluidos sobrecalentados que generasen una alteración hidrotermal.

Velasco *et al.*, (2016) y Broughm *et al.*, (2017) muestran que El Laco contiene magnetita con composiciones más variables que las propuestas por Dupuis y Beaudoin (2011) para los depósitos de tipo Kiruna. Los datos de isótopos estables (O, S) y radiogénicos (Sr-Nd), junto con geoquímica de las magnetitas estudiadas por Tornos *et al.* (2017) refuerzan este tercer modelo de formación. Sostienen que el emplazamiento y extrusión de este fundido magmático rico en hierro habría estado acompañado por fluidos que modificaron los depósitos magmáticos andesíticos previos.

5.1.2 Objetivos

El objetivo fundamental de este capítulo es caracterizar composicional y estructuralmente la mineralogía de las inclusiones fluidas presentes en magnetita masiva sin alterar del yacimiento de El Laco. Conocer su génesis ayudaría a la comprensión de sus características composicionales y estructurales, siendo de gran utilidad para los estudios de exploración minera. Con el estudio de la espectroscopía Raman en las inclusiones sólidas que se encuentran en los depósitos de magnetita masiva de El Laco, se quiere contribuir al conocimiento científico en cuanto a las condiciones de temperatura de formación de este tipo de yacimientos. Para ello se ha seguido el siguiente plan de trabajo y métodos de estudio:

- Estudio bibliográfico de las distintas teorías en cuanto a la génesis de los depósitos de Magnetita-Apatita tipo Kiruna, centrándonos en el depósito de El Laco por ser el que mantiene mejor preservadas las características originales de su formación.

- Caracterización por espectroscopía Raman de las inclusiones policristalinas de las magnetitas masivas de El Laco en lámina delgada. Para la obtención de los espectros Raman se ha utilizado el equipo Raman Confocal JAS&Co NRS4100 acoplado a un microscopio óptico de objetivos intercambiables y pletina motorizada de grupo de "Altas presiones: determinación de parámetros espectroscópicos y termodinámicos" de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

- Realización de cálculos composicionales a partir de los espectros Raman para estimar las variaciones en las muestras naturales de tipo augita que presentan una gran variabilidad en su contenido elemental de Mg-Fe-Ca.

- Identificación de mineralogías polimorfas de alta temperatura empleadas como geotermómetro por las

modificaciones estructurales que pueden identificarse en sus espectros Raman.

El tratamiento de los resultados geoquímicos se ha llevado a cabo mediante la utilización de los programas Excel y Origin 6.0.

Este tipo de estudios proporcionan información composicional, por lo que no era concluyente si dichas inclusiones se encontraban en forma de minerales organizados, y cuales, o como vidrios.

5.2. Características de los experimentos realizados

Los análisis por espectroscopía Raman que se tratan en este capítulo, se corresponden con las inclusiones policristalinas de las magnetitas masivas de El Laco. La muestra de magnetita masiva fue facilitada por el investigador Fernando Tornos, y se trata de una lámina delgada de 5 x 2,5 cm aproximadamente y 30 μ m de espesor.

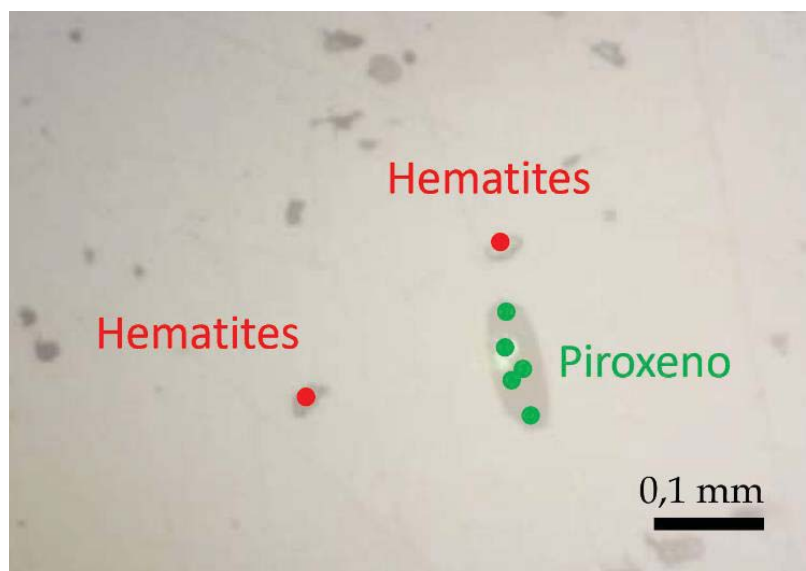


Figura 5.2: Fotografía de microscopio con luz reflejada con el objetivo 20x, junto con las identificaciones de piroxeno (puntos azules) y hematites (punto

rojo). Sirva de ejemplo del aspecto de las inclusiones sobre las que se han obtenido los espectros Raman.

En la figura 5.2 se muestra una fotografía del aspecto de la lámina delgada con un microscopio de luz reflejada y con un objetivo 20x. Las zonas de color claro se corresponden a la matriz de magnetita mientras que las zonas de color oscuro están asociadas a las inclusiones policristalinas. Como se puede observar, estas últimas tienen formas lobulares y sus tamaños, estimados con el microscopio, varían entre 10 y 100 μm .

Para realizar una caracterización lo más exhaustiva posible, se han analizado por espectroscopía Raman un total de 80 inclusiones. El número de espectros Raman medidos en cada inclusión ha dependido del tamaño de la misma, siguiéndose como criterio que hubiera un espectro Raman por cada 20 μm^2 de superficie como se puede ver en la figura 5.2. En total, se han realizado 120 espectros Raman.

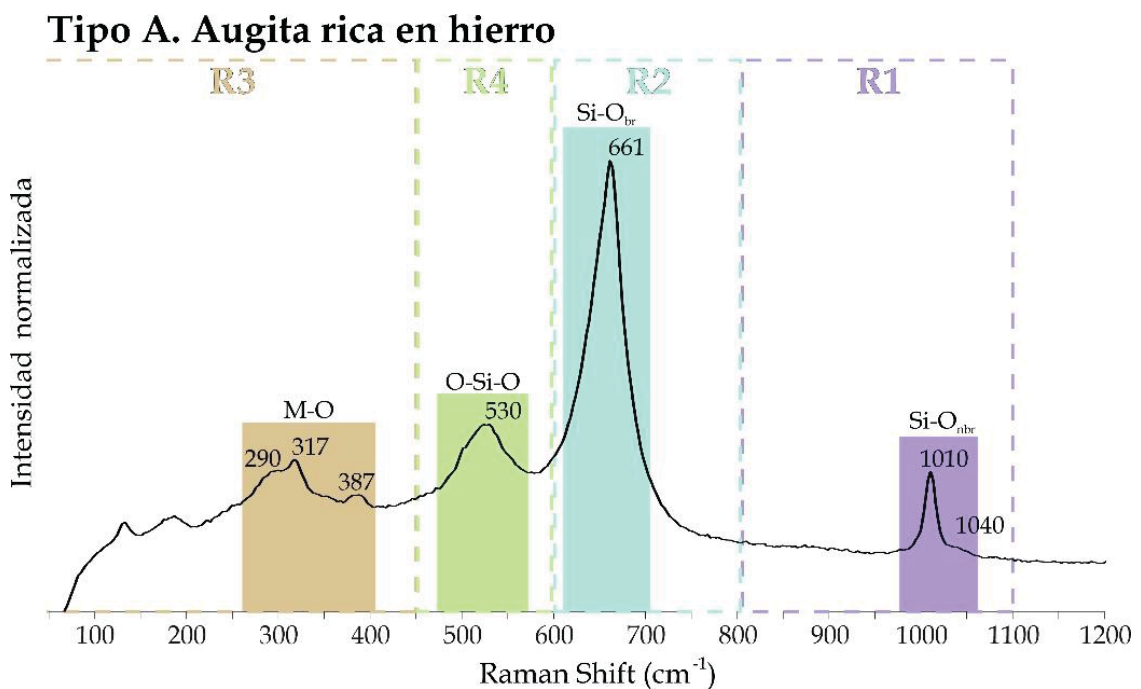
Los espectros Raman se han obtenido utilizando el equipo Jas&Co 1400 cuyas características técnicas fueron explicadas en el capítulo 3. 100x cada espectro area de tanto comunes y las que han cambiado...condiciones de medida de cada uno de ellos, se pueden consultar en el anexo 1.

5.3 Estudios y análisis de las inclusiones

Mediante el análisis de los espectros Raman se han identificado cinco mineralogías diferentes. A continuación, se procederá a explicar cada una de ellas. Para cada mineralogía, se ha seleccionado como ejemplo un espectro Raman característico, en base al cual se explicarán los resultados obtenidos. Todos los espectros adquiridos, ordenados por mineralogías, se pueden consultar en el anexo 1.

5.3.1 Clinopiroxenos: Augita rica en hierro y augita pobre en hierro

Aproximadamente el 50% de las inclusiones analizadas, muestran la existencia de dos tipos de espectros Raman que hemos denominado tipo A y tipo B, ambos representados en la figura 5.3. Estos espectros presentan dos bandas de alta intensidad centradas a 1010 cm^{-1} y 660 cm^{-1} (regiones R1 y R2 de la figura 5.3), y otra menos intensa centra a aproximadamente 530 cm^{-1} (región R4). Las frecuencias 1010 y 660 cm^{-1} son características de las tensiones Si-O simétricas y antisimétricas del anión tetraédrico SiO_4^{4-} dentro de las cadenas de los silicatos tipo piroxeno; mientras que la frecuencia 530 cm^{-1} está asociada a los modos de flexión O-Si-O. El hecho de que solo haya una banda a 660 cm^{-1} indica, además, que estos piroxenos tienen una estructura monoclinica, por tanto, los silicatos presentes en las inclusiones pertenecen al grupo de los clinopiroxenos.



Tipo B. Augita pobre en hierro

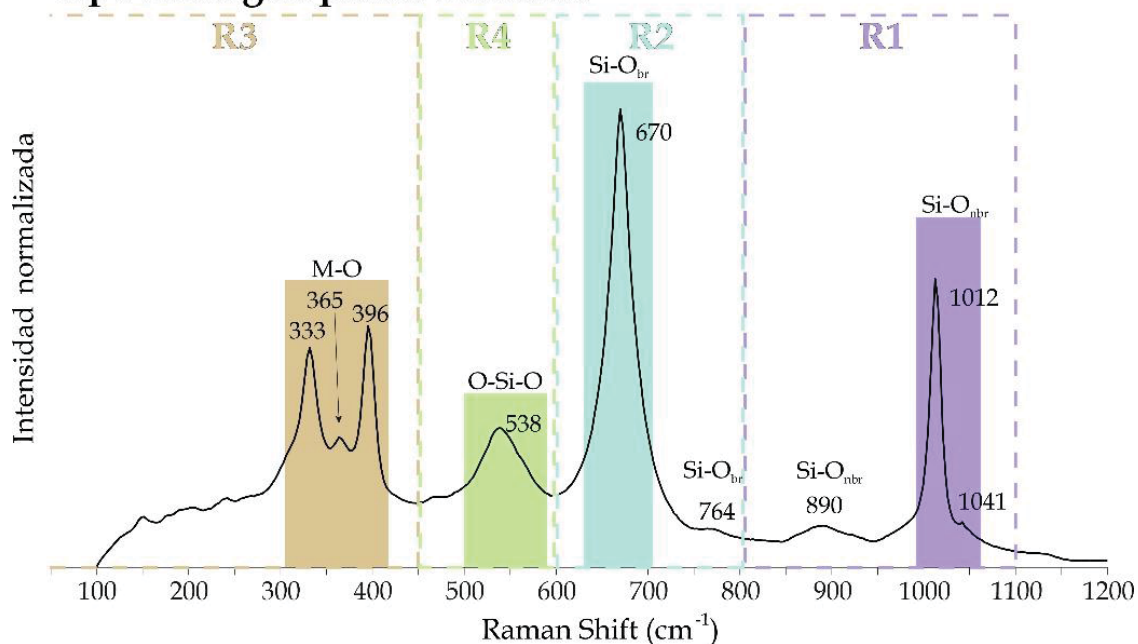


Figura 5.3: Espectros Raman de los piroxenos estudiados en este trabajo. Se han podido diferenciar dos tipos de espectros denominados A y B. Para el estudio, se han dividido en cuatro regiones: R1 (800-1100 cm⁻¹), R2 (600-800 cm⁻¹), R3 (0-450 cm⁻¹) y R4 (450-600 cm⁻¹) en función de los modos vibracionales responsables de las bandas que se observan en cada una de ellas. Con un rectángulo coloreado, se han destacado en cada región las bandas que se pueden identificar, sobre los cuales se indica la tensión responsable.

El análisis de la zona comprendida entre 0 y 450 cm⁻¹ (región R3) muestra en el caso de los piroxenos tipo A, tres bandas anchas, poco definidas y de baja intensidad centradas a 290, 317 y 387 cm⁻¹. En cambio, cuando se observa esta región en los espectros tipo B, estos presentan, dos bandas intensas a 333 y 396 cm⁻¹ aproximadamente y una poco intensa entre éstas dos a unos 365 cm⁻¹.

Estudios previos en clinopiroxenos asocian la región R3 a los modos vibracionales correspondientes a las tensiones metal-oxígeno. En el caso de rocas basálticas y plutónicas, como son las muestras de El Laco, los piroxenos más comunes son los de Fe²⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺. Los valores bibliográficos asociados a los modos de tensión de estos cationes y el oxígeno en este tipo de

silicatos oscilan entre 290 y 340 cm^{-1} para el hierro, entre 350 y 360 cm^{-1} para el calcio y entre 380 y 400 cm^{-1} para el magnesio. Estas frecuencias están en excelente concordancia con los valores medidos en este trabajo, y muestran que los espectros tipo A y B se puede asociar a clinopiroxenos con este tipo de cationes como era esperable.

Pese a que los espectros Raman tipo A y tipo B se pueden asociar al mismo grupo mineral, un análisis más detallado muestra cambios significativos en la distribución de intensidades de las bandas de la región R3.

Análisis como el mostrado por Wang *et al.* (1997) y Wang *et al.* (2001), indican que estas diferencias están asociadas a las variaciones en la estequiometría de los piroxenos de Fe-Mg-Ca. En concreto, dependiendo del contenido de estos cationes, se pueden diferenciar entre las fases de Diópsido, Hedenbergita y Augita. En la figura 5.4 se ha representado el diagrama de fases triangular enstatita (MgSiO_3) - ferrosilita (FeSiO_3) - wollastonita (CaSiO_3) (Figura 5.4). Como se puede observar, la principal diferencia entre la Augita y el Diópsido-Hedenbergita es su contenido en calcio. En el caso del Diópsido y la Hedenbergita, estas mantienen de manera estable una cantidad de calcio entre el 45 y 50% formando una solución sólida, en base a la variación composicional de hierro y magnesio. Sin embargo, para el caso de la Augita, pese a formar también una disolución sólida en todo el rango de composiciones Fe-Mg, presenta valores de calcio que oscilan entre un 35 y un 45 %.

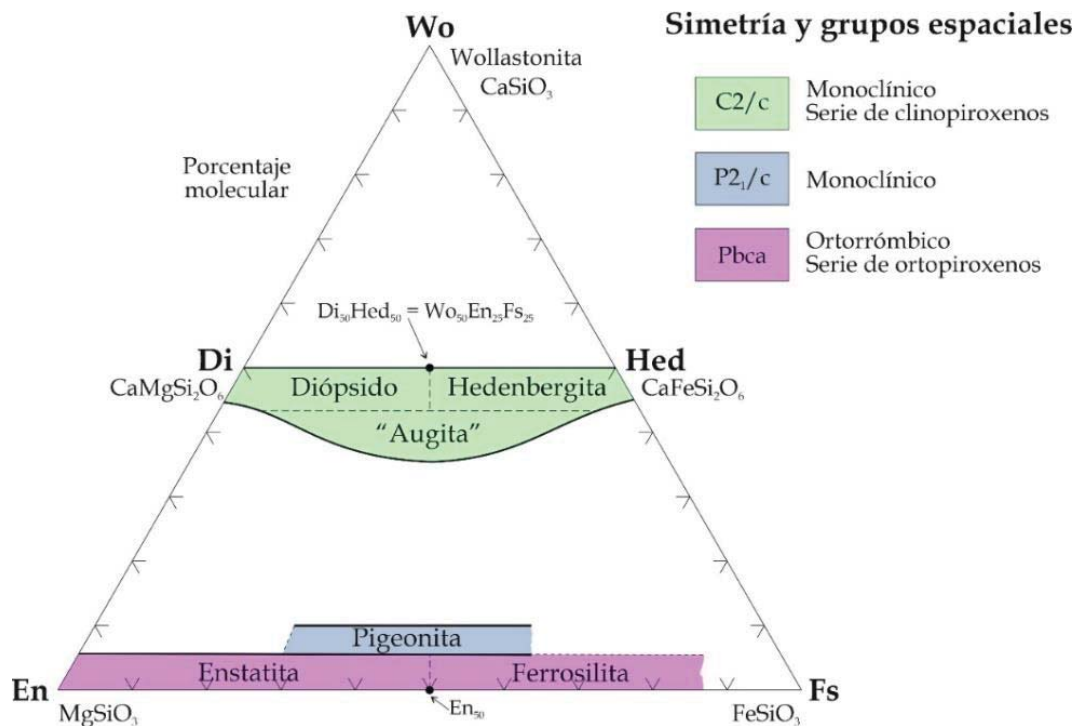


Figura 5.4: Diagrama triangular de las posibles composiciones de los piroxenos en el sistema $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$. Se muestran coloreados los campos de precipitación mineral más generales. Se incluye también la simetría y los grupos espaciales de las distintas series minerales (Brown, 1972). El término de augita se encuentra entre comillas porque siempre contienen cantidades considerables de aluminio. Modificado de Cornelis, K. y Cornelius, S. H. Jr. (1997).

Buzatu *et al.* 2010 y Huang *et al.* 2000, estudiaron exhaustivamente los espectros Raman de la Augita, Hedenbergita y Diópsido. De acuerdo con estos autores, un rasgo distintivo en los clinopiroxenos de Fe-Mg-Ca que permite diferenciar entre las distintas fases es la intensidad relativa entre las bandas de la región R2 y R1. Así, en el caso de la hedenbergita, la intensidad de la banda en torno a 660 cm^{-1} es menos intensa que la de 1010 cm^{-1} . Esta relación de intensidades se invierte en el caso del diópsido, donde tienen intensidades muy similares. De manera opuesta, en la augita, la banda a 670 cm^{-1} es considerablemente más intensa que la de 1010 cm^{-1} .

En este trabajo llama la atención que, tanto en los espectros tipo A como en los tipo B, la banda a 670 cm^{-1} es más intensa

que la de 1010 cm^{-1} . Esto hace deducir que en ambos casos contamos con augita en las muestras analizadas. En el caso de los piroxenos tipo A, la intensidad de la banda de 660 cm^{-1} es del orden de tres veces la de 1010 cm^{-1} . En el caso de los espectros tipo B, el aumento de intensidad de la banda a 670 cm^{-1} solo supone un 50% más que la intensidad de la banda de 1010 cm^{-1} .

Respecto a la región R3, Buzatu y *et al.* 2010 y Huan et al 2000, demostraron que esta zona no podía utilizarse para diferenciar entre las distintas fases de clinopiroxeno, ya que las intensidades espectrales mostraban una gran variabilidad dependiendo del ratio relativo entre Fe/Ca/Mg con independencia de la fase de clinopiroxeno estudiada.

Dado que las frecuencias de las bandas R3 dependen de manera directa de los cationes de la estructura cristalina, en esta tesis se decidió estimar la concentración molar de dichos cationes siguiendo el estudio de análisis multivariante propuesto por Wang *et al.* (2001).

Para este análisis, se toma el valor de la frecuencia de la banda resultante del modo de la vibración simétrica Si-O próxima a 660 cm^{-1} de la región R2, que se denominará en adelante banda 2 para facilitar la explicación. Como ya se comentó esta banda está asociada a la flexión de los enlaces O-Si-O y su frecuencia se ve condicionada por el efecto de la masa de los cationes enlazados con los oxígenos de los tetraedros de silicato.

El otro dato que se emplea para calcular la concentración molar es la frecuencia de la banda entre 315 y 340 cm^{-1} de la región R3, que depende de los cationes que ocupen las posiciones M y que denominará banda 3.

La banda 1010 cm^{-1} , de la región R1, también ve modificada su frecuencia ligeramente en función de la concentración molar

del Ca/Mg y Fe, pero al estar profundamente condicionada por la polarización del cristal, genera una gran incertidumbre por lo que se considera prescindir de ella para este cálculo de concentraciones molares.

En el trabajo de Wang *et al.*, 2001 obtuvieron los siguientes resultados para la correlación entre las frecuencias Raman y la composición de los piroxenos (ecuación 5.1):

$$\nu_i = a_i X^{Mg^{2+}} + b_i X^{Ca^{2+}} + c_i \quad (5.1)$$

donde:

ν_i es la frecuencia en cm^{-1} de la banda 2 o la banda 3

$X^{Mg^{2+}} = [\text{moles de } Mg^{2+} / \text{moles } (Mg^{2+} + Fe^{2+} + Ca^{2+})]$

$X^{Ca^{2+}} = [\text{moles de } Ca^{2+} / \text{moles } (Mg^{2+} + Fe^{2+} + Ca^{2+})]$

Y la matriz de coeficientes (a_i , b_i , c_i) es:

$$\nu_{banda\ 2} = (31,9 \pm 2,2)X^{Mg^{2+}} - (7,7 \pm 4,8)X^{Ca^{2+}} + (655,0 \pm 1,5) \quad (5.2)$$

$$\nu_{banda\ 3} = (51,7 \pm 2,6)X^{Mg^{2+}} + (20,5 \pm 5,9)X^{Ca^{2+}} + (297,3 \pm 1,9) \quad (5.3)$$

Estos cálculos son una aproximación para estimar la cantidad de Ca^{2+} y Mg^{2+} , ya que la banda 3 que es menos sensible a los cambios composicionales que la banda 2.

Utilizando este modelo, las cantidades estimadas de la concentración de calcio y magnesio de todos los espectros analizados, en base a las bandas 2 y 3, se muestran en la tabla 5.4, donde se han compilado las frecuencias de las bandas y la estimación realizada, habiendo señalado en color naranja los datos que proceden de los espectros tipo A y en verde los del tipo B.

Tabla 5.4: Valores de frecuencias Raman y concentraciones de magnesio y calcio para los espectros registrados en diferentes puntos de la muestra. Los datos procedentes de los espectros tipo A se muestran como cuadrados naranjas y los del tipo B como círculos verdes.

| | Espectro | Banda 2 | Banda 3 | $\chi^{Ca^{2+}}$ | $\chi^{Mg^{2+}}$ |
|----------------------------------|----------|---------|---------|------------------|------------------|
| Tipo A Augita rica en hierro | D1_M1 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M2 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M3 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M4 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M5 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M6 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M8 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M9 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M10 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D1_M11 | 661 | 314 | 0,212 | 0,239 |
| | D1_M12 | 661 | 314 | 0,212 | 0,239 |
| | D3_M1 | 660 | 316 | 0,321 | 0,234 |
| | D3_M2 | 660 | 313 | 0,230 | 0,212 |
| | D3_M3 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D3_M5 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D3_M6 | 661 | 317 | 0,302 | 0,261 |
| | D4_M9 | 660 | 319 | 0,412 | 0,256 |
| | D4_M10 | 660 | 319 | 0,412 | 0,256 |
| | D4_M11 | 657 | 316 | 0,469 | 0,176 |
| | D4_M12 | 661 | 314 | 0,212 | 0,239 |
| D5_M6 | 666 | 329 | 0,421 | 0,446 | |
| Tipo B Augita pobre en hierro | D2_M1 | 667 | 330 | 0,402 | 0,473 |
| | D2_M2 | 670 | 333 | 0,345 | 0,554 |
| | D5_M17 | 667 | 326 | 0,281 | 0,444 |
| | D5_M18 | 666 | 325 | 0,299 | 0,417 |
| | D5_M19 | 667 | 323 | 0,190 | 0,422 |
| | D5_M20 | 667 | 323 | 0,190 | 0,422 |
| | D5_M24 | 667 | 326 | 0,281 | 0,444 |
| | D5_M25 | 667 | 323 | 0,190 | 0,422 |
| | D5_M35 | 663 | 319 | 0,265 | 0,312 |
| | D5_M36 | 663 | 319 | 0,265 | 0,312 |

Cuando se representan los valores calculados de moles de Mg^{2+} frente a la frecuencia de la banda 2, se obtiene la gráfica de la figura 5.6.. Wang *et al.* (2001) dividen el espacio de esta gráfica en clinopiroxenos, ortopiroxenos y piroxenoides en base a muestras conocidas de distintos orígenes. Los datos que se han obtenido en este trabajo corroboran que los espectros tipo

A y tipo B son propios de clinopiroxenos de augita, y que los cálculos obtenidos composicionalmente son coherentes. La distribución de los resultados en El Laco es paralelo al límite marcado para los clinopiroxenos. Solo hay un caso en el que la proyección queda fuera del área de los clinopiroxenos. Como es un caso en el que la banda 2 era especialmente baja en frecuencia. Este hecho podría deberse a un gran contenido de aluminio sustituyendo al sílice alterando significativamente las vibraciones del enlace Si(Al)-O.

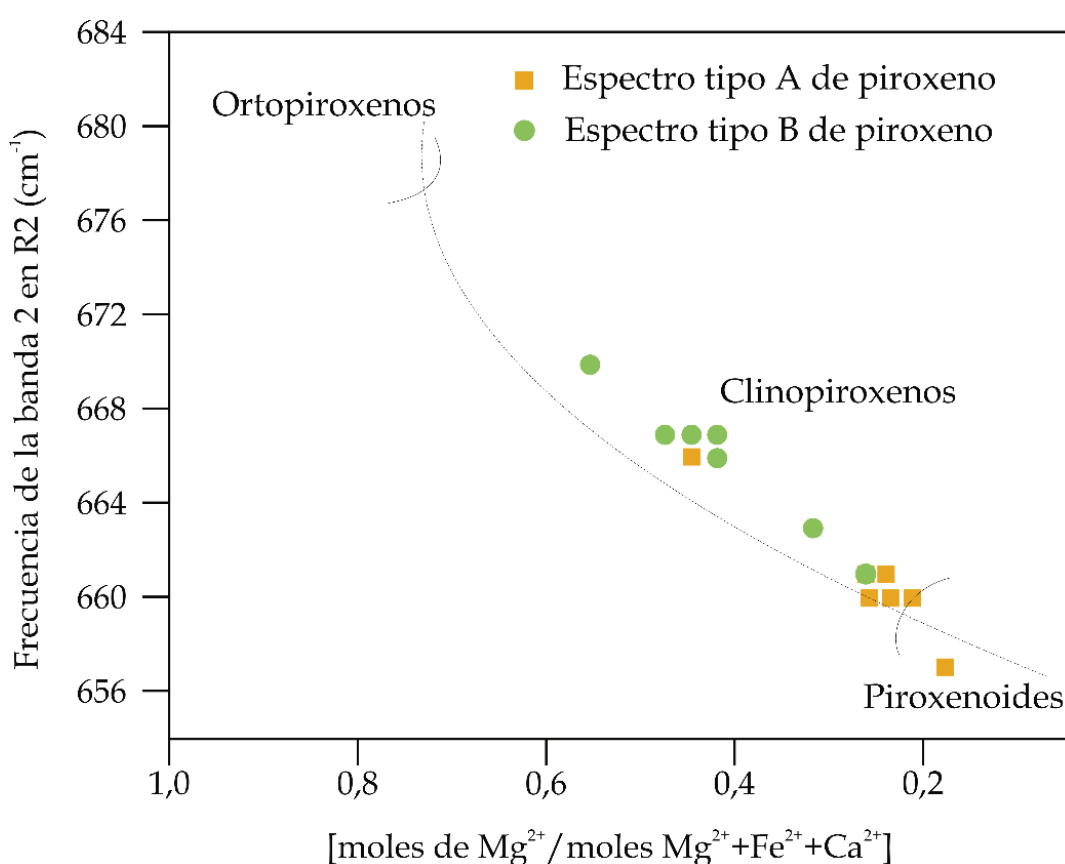


Figura 5.6: Frecuencia Raman de la banda 2 frente a la concentración calculada de Mg²⁺.

En la figura 5.6 se aprecia como la frecuencia de la banda 2 es sistemáticamente menor en los espectros tipo A que en los tipo B. Este hecho está directamente relacionado con la menor concentración de Mg²⁺ presente en los espectros de tipo A.

Cuando comparamos los valores de frecuencia Raman de las bandas 2 y 3 (figura 5.7) los espectros tipo A, tienen frecuencias generalmente menores. De manera complementaria, a mayor concentración de hierro las frecuencias son más altas. Además, comparando los resultados calculados con el área que definieron Wang *et al.*, 2001 en base a sus datos experimentales, se puede ver una buena correlación respecto a nuestros datos experimentales.

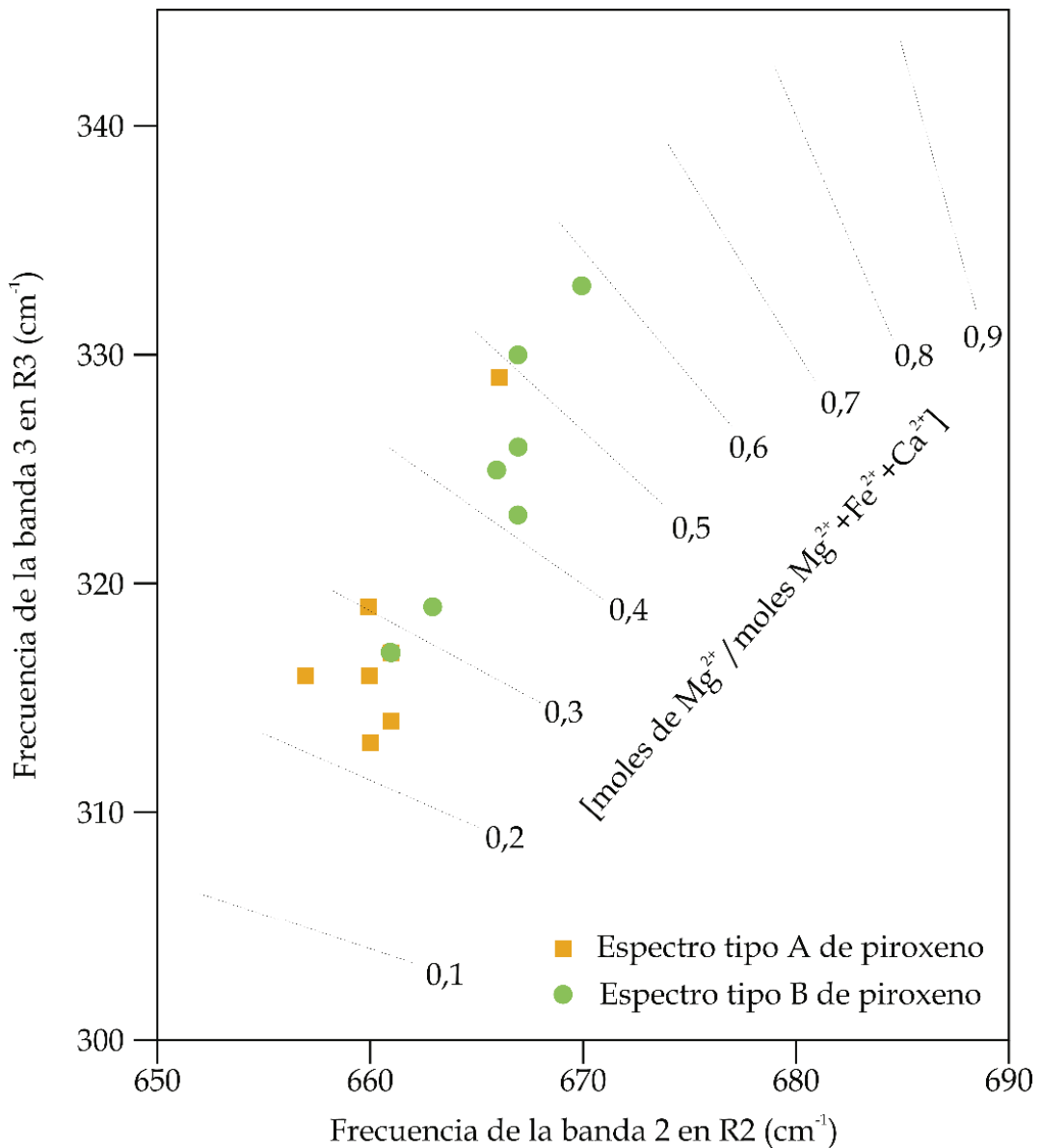


Figura 5.7: Frecuencia Raman de la banda 3 en función de la frecuencia Raman de la banda 2.

Al representar las concentraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} calculadas (figura 5.8), se han representado los resultados calculados para las concentraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} . Las concentraciones de Mg^{2+} obtenidas para los espectros tipo A, los interpretados como augita rica en hierro, tienen valores muy similares con un valor promedio en torno a $(0,26 \pm 0,05)$ y sólo dos espectros tienen unos valores anómalos de 0,18 (D4-11) y 0,44 (D5-6). Esto permite concluir que, en aquellos puntos donde se ha interpretado una mineralogía del clinopiroxeno de hierro podría tenerse un valor casi constante en torno a 0,26 en cuanto a la cantidad de magnesio esperable. En el caso de los espectros tipo B, los interpretados como augita rica en Mg, el intervalo de concentración de Mg^{2+} calculado es más amplio, variando entre 0,31 y 0,55, con un valor promedio de $(0,42 \pm 0,07)$ de contenido en fracción molar de Mg^{2+} . En la **tabla 5.4** se resumen estos resultados junto con los valores promedio para la fracción molar de calcio en ambos tipos de espectros, y los valores de hierro calculados en base a los de calcio y magnesio obtenidos.

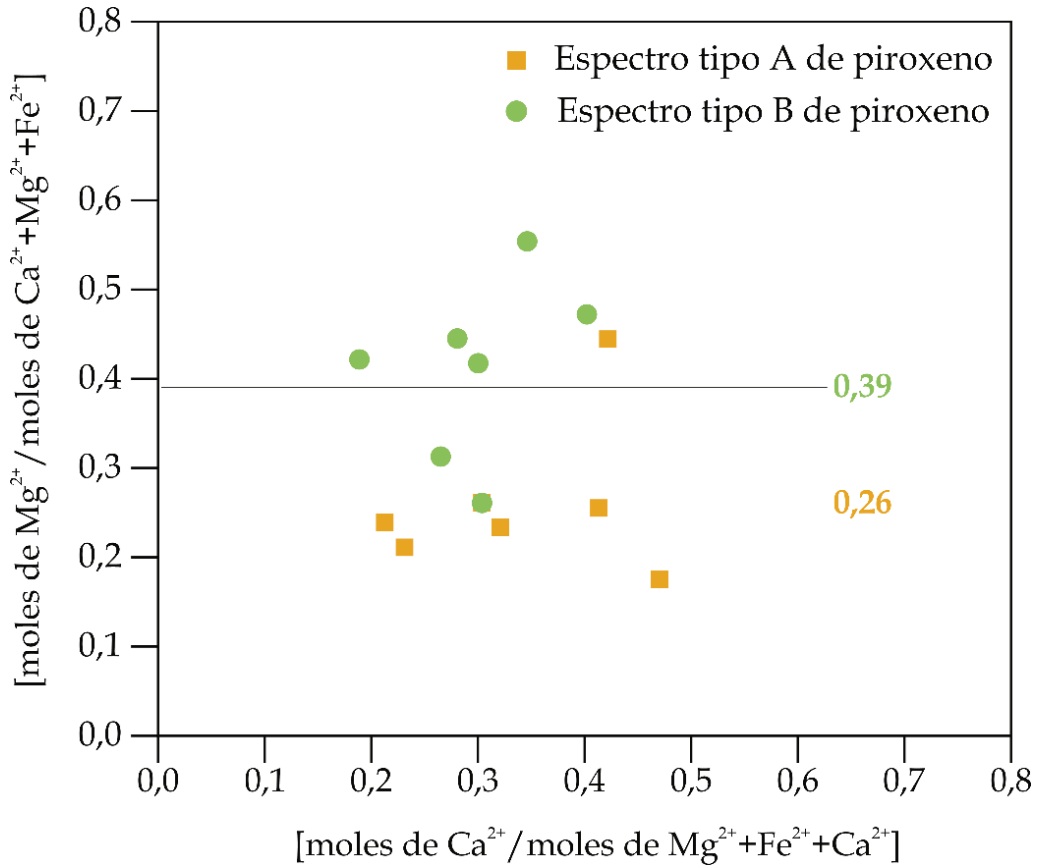


Figura 5.8: Concentración de Ca²⁺ en función de la de Mg²⁺, en los espectros tipo A y tipo B, indicando los valores promedio de ambos tipos.

Haciendo un análisis análogo para el contenido de calcio, se observa que ambos tipos de espectros tienen valores que varían en un intervalo similar, en el caso de los espectros tipo A el intervalo de la fracción molar es entre 0,21 y 0,47, y en el caso de los espectros tipo B el contenido en calcio varía entre 0,19 y 0,40. Con unos valores promedio de $0,31 \pm 0,07$ y $0,27 \pm 0,07$, respectivamente.

A la vista de estos resultados, se puede concluir que la fracción molar promedio de calcio es $(0,30 \pm 0,07)$ y que la cantidad de calcio de las muestras (al menos en el intervalo 0,2-0,5) no influye en gran medida en cuanto a las frecuencias de las bandas de los espectros Raman que se obtienen en las distintas mineralogías.

Con los datos promedio obtenidos con las posiciones de las bandas de los espectros Raman, calculamos el valor promedio del hierro. Para las inclusiones tipo A (augita ricas en Hierro) se obtiene un valor promedio de hierro de $0,43 \pm 0,06$. Para las asociaciones de diópsido con augita, inclusiones de piroxeno tipo B, se obtiene un promedio de hierro de $0,33 \pm 0,07$.

Puesto que la fórmula química de los clinopiroxenos $(Ca,Fe,Mg)Si_2O_6$, se ha calculado la concentración promedio de hierro para uno y otro tipo de espectro obteniendo un promedio de hierro de $0,43 \pm 0,06$ para los espectros tipo A y $0,33 \pm 0,07$ para los espectros tipo B.

Tabla 5.4: Mineralogías asignadas a cada tipo de espectro Raman junto con sus respectivos promedios de fracción molar de magnesio, calcio y hierro calculados en este trabajo.

| Tipo | Mineralogías | Promedio [Mg] | Promedio [Ca] | Promedio [Fe] |
|------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| A | hed + augita | $0,26 \pm 0,05$ | $0,31 \pm 0,07$ | $0,43 \pm 0,06$ |
| B | diópsido + augita | $0,39 \pm 0,07$ | $0,28 \pm 0,07$ | $0,33 \pm 0,07$ |

La interpretación que se propone a través de la espectroscopía Raman se basa en la asignación mineralógica en base a las estructuras cristalinas que se pueden encontrar en la muestra. Los espectros tipo A son inequívocamente atribuibles a augitas ricas en hierro. En el caso de los espectros tipo B, también los valores de frecuencia permiten conocer la composición mineralógica de estas inclusiones, atribuible al diópsido. Además, al comparar nuestras composiciones promedio son los espectros tipo B los que tienen una mayor cantidad de magnesio, como sucede con el diópsido frente a la hedenbergita. En ambos tipos de espectros, las relaciones de intensidad de las bandas de los espectros son lo que permiten interpretar la presencia de augita en las muestras analizadas.

5.3.2 Óxidos de hierro: hematites y magnetita

Entre otro grupo de espectros de inclusiones, se detectó la presencia de una banda muy ancha e intensa centrada a 1300 cm^{-1} (figura 5.9). La gran anchura de esta banda (aproximadamente 100 cm^{-1}) unido a que no se detecta ninguna banda más entre 1200 y 3000 cm^{-1} , excluye la posibilidad de que se pudiera deber a algún componente orgánico o a carbono amorfo presente en la muestra.

Dado que la matriz que contiene las inclusiones es principalmente magnetita, nos preguntamos si podríamos estar ante una inclusión de algún otro tipo de óxido de hierro. En concreto, el hematite presenta una banda Raman característica y exclusiva en comparación a otros óxidos de hierro como son la goethita y la limonita, debida a la formación de un magnón producida por las propiedades antiferromagnéticas de este material (Martin, *et al.*, 1977, Zoppi *et al.*, 2005).

La presencia de hematites explica las de las bandas a 215, 283, 395, 667 cm^{-1} . Como se puede observar en la tabla 5.5, estos valores concuerdan excelentemente con la asignación realizada por (Zoppi *et al.*, 2005 y Jubb y Allen 2010).

Tabla 5.5: Asignaciones de los valores de frecuencias Raman de la hematites en la bibliografía junto con los datos obtenidos en este trabajo.

| Zoppi <i>et al.</i> (2005) | Jubb y Allen (2010) | En este trabajo | Asignación |
|----------------------------------|---------------------------|--------------------|------------|
| 226 | 229 | 215 | A_{1g} |
| 249 | 249 | - | E_g |
| 290 | 295 | 283 | E_g |
| - | 302 | - | E_g |
| 409 | 414 | 395 | E_g |
| 500 | 500 | 488 | A_{1g} |
| - | - | 534 | - |
| 615 | 615 | 603 | E_g |

| | | | |
|-----|-----|-----|-------|
| 660 | 660 | 660 | E_u |
|-----|-----|-----|-------|

asociada con otra a 667 cm^{-1} . En este caso, había que comprobar que la banda a 667 cm^{-1} , que también es la más intensa, fuera del mismo mineral o se trataba de una contribución de piroxenos ya que coincide con la más intensa de estos.

La banda ancha a 1300 cm^{-1} es muy característica del hematites, pero obtener espectros de este tipo de óxidos de hierro requieren de una elevada potencia del láser ya que este tipo de compuestos son malos dispersores de la luz. Al optimizar las condiciones de medida se pudieron obtener espectros de buena calidad donde el resto de las bandas tienen una buena definición y la señal tiene menos ruido (figura 5.9).

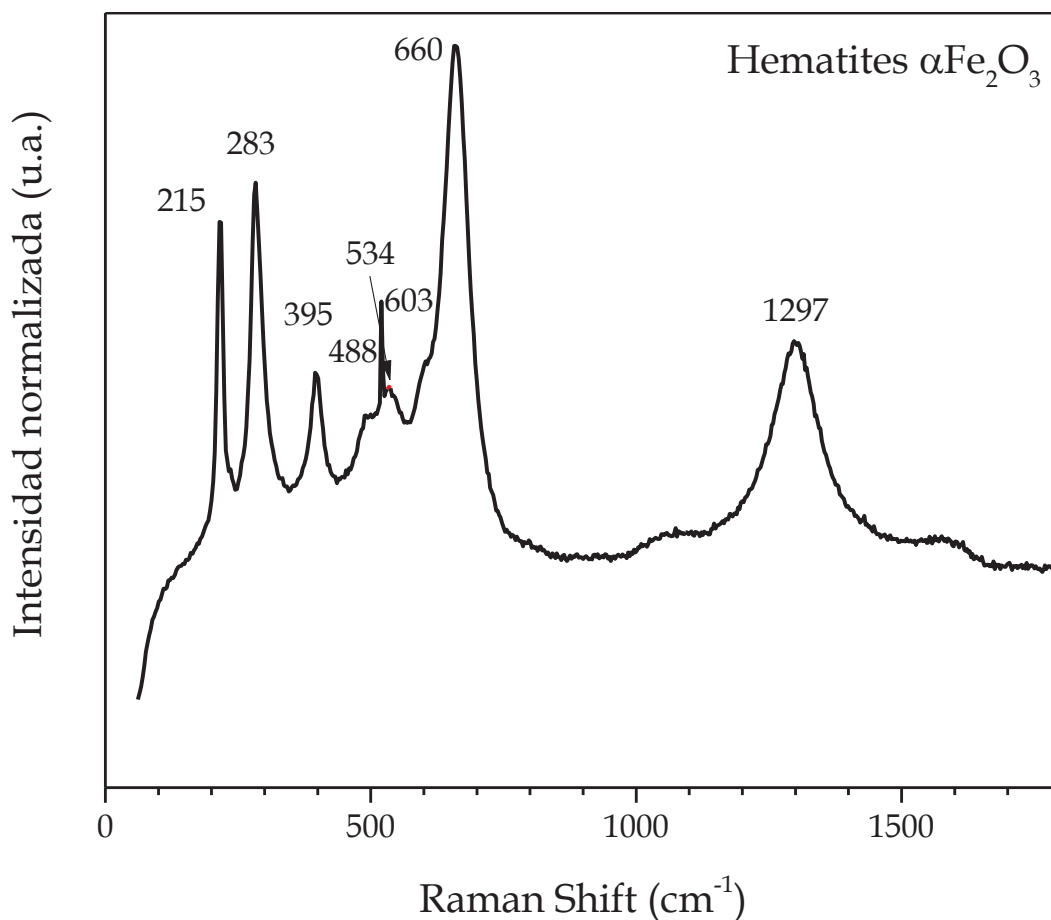


Figura 5.9: Espectros Raman de la hematites con los valores de frecuencia de sus bandas.

El peligro que supone medir con potencias muy intensas es que la muestra se puede degradar al oxidarse por acción de láser, por lo que hubo que asegurarse que el espectro era de la composición real de la inclusión. Shebanova y Lazor (2003a) observaron de manera experimental que esta oxidación se producía con una potencia del láser de 20mW, intensidad a la cual comenzada una transición desde magnetita a hematites. El láser con el que realizamos las medidas de nuestras muestras no alcanza los 14mW de potencia, por lo que se asume que no se estaba induciendo dicha transición sobre nuestra muestra en nuestra toma de espectros Raman. A pesar de ello, se tomó la precaución de comenzar las mediciones en tiempo cortos y sin acumulaciones, y comprobar que los espectros no se modificaban al aumentar progresivamente el tiempo de análisis. De esta manera, se pudo corroborar que los espectros que se van a analizar a continuación se corresponden con las muestras originales y que no han sufrido ninguna alteración durante la recogida de datos.

Los espectros Raman de los óxidos de hierro tienen una banda principal entre los 670 y 700 cm^{-1} , de la tensión Fe-O (Chamritski y Burns, 2005). Aunque hay autores que sitúan la correspondiente a la hematites a frecuencias más bajas, llegando incluso a 610 cm^{-1} (De Faria y López, 2007). Lo cierto es que la cristalinidad de la hematites condiciona mucho las bandas que se obtengan en el espectro, siendo muy distintos los espectros entre muestras bien cristalizadas (las que tendrían esta banda a 610 cm^{-1}) con muestras sometidas a temperaturas, molidas o que han sufrido procesos de biodegradación, meteorización o tienen impurezas; o lo que es lo mismo, baja cristalinidad (Bikiaris *et al.*, 1999; Zoppi, 2005).

En la tabla 5.5 se han recopilado los valores de las frecuencias de tres muestras de hematites en la bibliografía con la obtenida

en las inclusiones de El Laco. La banda 660 cm^{-1} es la que está presente en todas las muestras, el resto de las bandas tienen valores de frecuencia similares, pero con valores de frecuencia sistemáticamente inferiores.

Como se ha comentado, una banda particularmente ancha e intensa que es característica y exclusiva del hematites, puede verse en torno a 1300 cm^{-1} . La aparición de esta banda se debe a la propiedad antiferromagnética de la hematites, ya que todos los momentos magnéticos de este mineral están orientados formando un espín magnético excitado que genera un magnón en esa frecuencia (Martin, *et al.*, 1977, Zoppi *et al.*, 2005).

Un segundo tipo de espectros de óxidos de hierro que se ha podido identificar es la magnetita (Figura 5.8). Los espectros de la magnetita muestran cuatro bandas (Shebanova y Lazor, 2003b), siendo la más intensa la banda próxima a 667 cm^{-1} , dos de intensidad moderada a 541 y 302 cm^{-1} una muy débil y no siempre distinguible a 201 cm^{-1} .

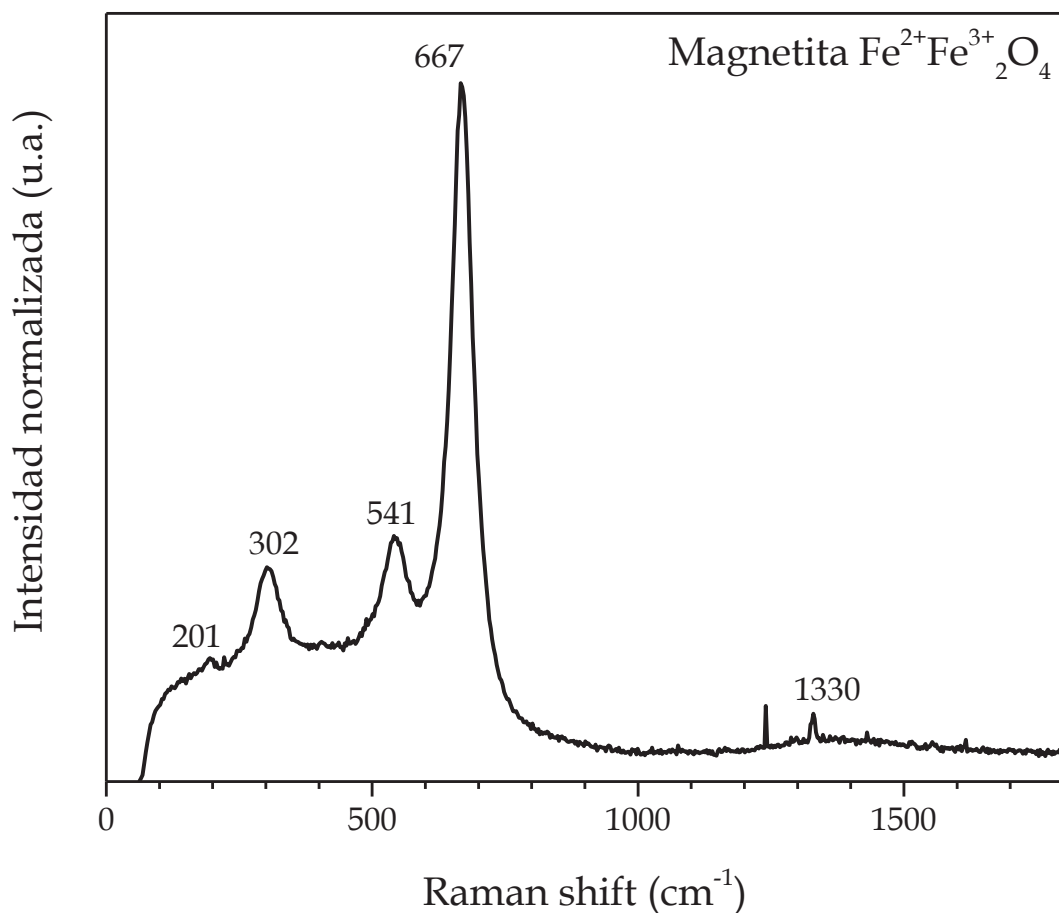


Figura 5.8: Espectros Raman de la hematites con los valores de frecuencia de sus bandas.

En la tabla 5.6 se muestran los valores de frecuencia de magnetitas bibliográficas

Tabla 5.6: Asignaciones de los valores de frecuencias Raman de la magnetita en la bibliografía junto con los datos obtenidos en este trabajo.

| Shebanova y Lazor (2003b) | Graves <i>et al.</i> , (1988) | De Faria <i>et al.</i> , (1997) | En este trabajo | Asignación |
|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|
| 193 | 226 | - | 201 | T _{2g} |
| 306 | 336 | 301,6 | 302 | E _g |
| - | 490 | 513 | - | T _{2g} |
| 538 | 570 | 533 | 541 | T _{2g} |
| 668 | 706 | 662,7 | 667 | A _{1g} |

De entre los espectros correspondientes a óxidos de hierro, en el 95% de los casos analizados se trata de hematites y el 5% restante de magnetita.

5.3.3 Feldespato: albita de alta temperatura

De entre todas las inclusiones medidas, solo en trece de ellas se registra una gran fluorescencia por encima de los 3000 cm^{-1} , con muy mala relación señal/ruido en el resto de la región espectral. Ante la posibilidad de registrar señal mineral ya que la fluorescencia no afecta a la región de entre 0 y 1200 cm^{-1} donde se registran, se amplían los tiempos de medida para mejorar la relación señal/ruido. De esta manera, se obtienen tres espectros de buena calidad como el de la figura 5.11.

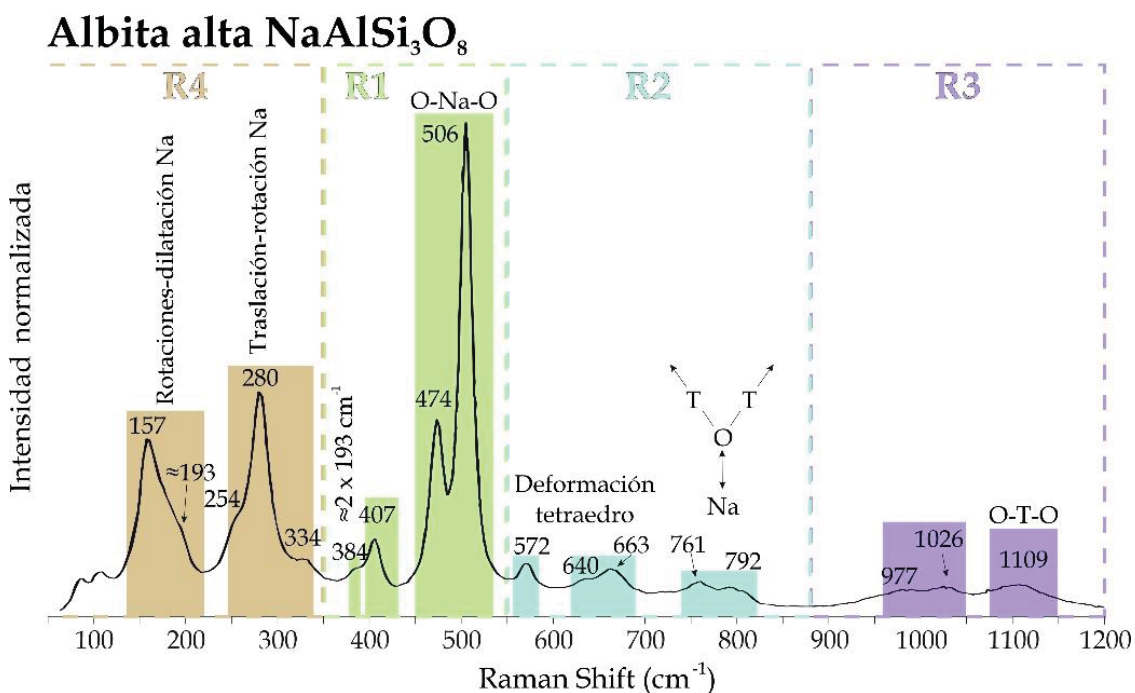


Figura 5.11: Espectros Raman de la albita alta, destacando las bandas que lo forman y las asignaciones de estas.

Estos espectros tienen su banda mas intensa a 506 cm^{-1} , parcialmente solapada con otra banda de un tercio de intensidad a 474 cm^{-1} , en la región R1. Los únicos silicatos que

tienen bandas por debajo de los 600 cm^{-1} son los tectosilicatos. Y concretamente en la región entre 450 y 515 cm^{-1} es donde se registran la banda más intensa de los feldespatos, y ambas se deben a las tensiones oxígeno-cación-oxígeno de este grupo por lo que su posición depende de la composición del feldespato (Mernagh, 1991; Freeman *et al.*, 2008). Consultando bibliografía se ha podido comprobar que es la frecuencia de la banda más intensa, a 506 cm^{-1} , la que resulta diagnóstica pudiéndose determinar que estas inclusiones están formadas por albita (Sharma *et al.*, 1983).

La albita estudiada, al igual que la estudiada por McKeown (2005), tiene dos bandas intensas frente a las tres de la analizada por Freeman *et al.*, (2008). Estos últimos justifican la desaparición de dicha banda a temperaturas superiores a 500°C , lo cual nos indicaría que nuestro sistema ha estado a una temperatura mínima de 500°C .

Para la caracterización específica de un feldespato se ha de conocer tanto su composición química como su estructura, ya que el ordenamiento espacial de sus iones depende de la temperatura y la historia térmica que ha sufrido dicho feldespato. Se puede ver en la figura 5.10 como un mismo mineral formado a altas temperaturas, la monalbita, puede mantener su bajo grado de orden cristalino si se enfría rápidamente. Esta misma monalbita, puede evolucionar a sus polimorfos de enfriamiento lento (la albita alta y la albita baja) al darle tiempo suficiente de reorganizar sus iones, cambiando su grupo espacial y aumentando su simetría (Smith y Brown, 1988). Por ello, los feldespatos de enfriamiento rápido pueden ser utilizados como geotermómetros. El espectro Raman de cada uno de estos feldespatos responde tanto a la composición como a la simetría (orden) de su estructura cristalina.

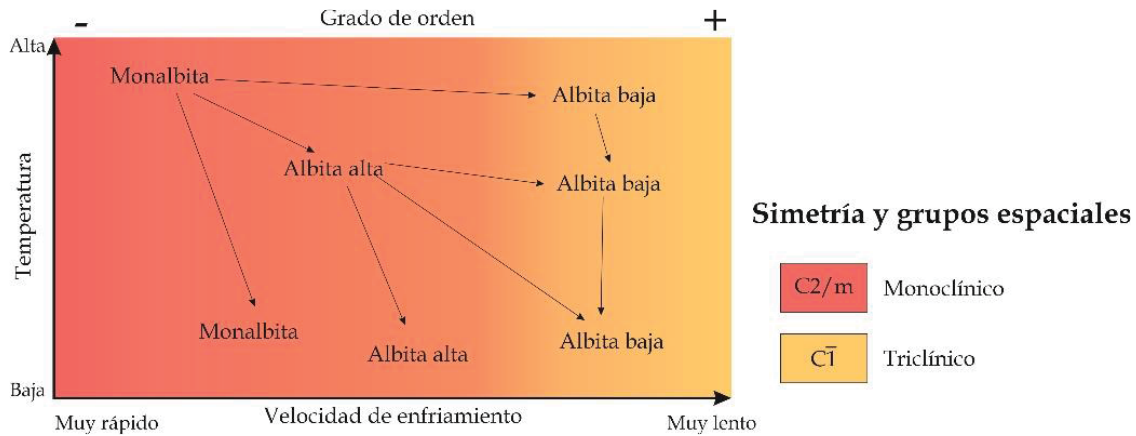


Figura 5.10: Esquema simplificado de la evolución mineral que puede tener el feldespato sódico de alta temperatura en función de la temperatura y la velocidad de enfriamiento. Dependiendo de estos dos parámetros, la estructura cristalina será más o menos ordenada por lo que el mineral resultante será monoclínico con simetría C2/m (monalbita y albita alta) o triclínico con simetría C1 (albita baja).

Tiene otras dos bandas asimétricas a 157 y 280 cm^{-1} y otra de muy leve intensidad a 470 cm^{-1} . En la región entre 550 y 1200 cm^{-1} se pueden intuir otras bandas poco intensas y muy amplias. Las frecuencias 506 y 474 cm^{-1} son características de las tensiones O-Ca-O en

Entre 380 y 410 cm^{-1} se puede ver una banda poco intensa que se atribuye a un sobretono de segundo orden de uno de los modos fundamentales de la región R4, propia de las vibraciones del catión octaédrico en la red.

En la que hemos denominado región R2, entre 500 y 880 cm^{-1} , tienen lugar las vibraciones propias de las tensiones asimétricas del oxígeno con los cationes de los tetraedros (Si^{3+} o Al^{4+}) y sus deformaciones. La apariencia de las bandas de esta región estará condicionada por el grado de ordenación del cristal. La interpretación que se deduce de las bandas ampliadas en anchura es una mayor aleatoriedad de las posiciones de los aluminios en la red, o lo que es lo mismo, un mayor desorden (Mernagh, 1991). En el espectro de la figura 5.11, las bandas de esta región son anchas y poco intensas. Además, los valores de frecuencia de las bandas se desplazan a valores más bajos en las variedades de alta temperatura, salvo la frecuencia de la banda más intensa (Freeman *et al.*, 2008). Por ello, estamos antes la variedad de alta temperatura de la albita.

En la región R3, desde 880 hasta 1200 cm^{-1} , se registran las vibraciones debidas a los enlaces T-O de la red, siendo Si^{4+} o Al^{3+} los cationes que ocupan la posición T. Estas bandas son muy poco intensas en todos los feldespatos ya que los modos de estiramiento T-O son muy débiles por tratarse de redes tridimensionales sin oxígenos libres ni grupos SiO_4 aislados. Además, en el caso de la albita, es habitual identificar una banda a 1016 cm^{-1} que se interpreta como un sobretono de la banda principal a 508 cm^{-1} (McKeown, 2005), que en nuestros espectros no queda bien definida pudiendo estar representada en la región entre 950 y 1050 cm^{-1} .

En la región R4, por debajo de 350 cm^{-1} , se observan los modos vibracionales externos de la red cristalina, aquellos que depende de rotación-translación-vibración del sodio o del calcio en su posición octaédrica. Las bandas de esta región no aportan nueva información más allá que confirmar las mineralogías ya identificadas, tanto por su perfil de banda como por las posiciones atribuibles a albita alta.

Tabla 5.7: Asignaciones de los valores de frecuencias Raman de la albita alta en la bibliografía junto con los datos obtenidos en este trabajo.

| McKeown (2005) | Freeman <i>et al.</i>, (2008) | En este trabajo | Asignación |
|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|--|
| 69 92 110 | | | Rotacion-dilatacion y traslación-rotación del Ca |
| 166 | 156 | 157 | |
| 197 | 182 | 193 | |
| | 206 | | |
| 251 | 254 | 254 | |
| | 266 | | |
| 288 | 287 | 280 | |
| 330 | 327 | 334 | |
| | 346 | | |
| - | 399 | 384 | Sobretonos |
| 406 | 406 | 407 | |
| 468 | 476 | 474 | O-Ca-O |
| 505 | 507 | 506 | |
| - | 578 | 572 | Deformación del tetraedro |
| 632 | 636 | 640 | |
| - | 651 | | |
| | | 663 | |
| | 737 | | |
| 745 | 762 | 761 | |
| 800 | 812 | 792 | |
| 954 | 977 | 977 | O-T-O |
| - | 1030 | 1026 | |
| | 1098 | | |
| 1078 | 1106 | 1109 | |
| | 1139 | | |

El estudio Raman de feldespatos no permite hacer análisis cuantitativos composicionales, solo cualitativos.

5.4 Discusión y conclusiones

Las inclusiones que estudiamos se componen de agregados policristalinos a temperatura ambiente. Aquellas en las que identificamos piroxenos, se ha podido identificar tres fases minerales en base a su estructura. Este hecho por si es importante ya que la espectroscopía Raman nos permite corroborar que estamos ante fases cristalizadas y no ante un vidrio, hecho que por otras técnicas de análisis composición, como la microsonda, no se puede determinar. Los piroxenos que encontramos son de tipo clinopiroxeno, asociados en dos tipos: augita con hedenbergita (tipo A) y augita con diópsido (tipo B). Al igual que Tornos y Velasco (2009) justifican la presencia de magnetita en las muestras de las coladas andesíticas por la presencia en el magma de dos fases inmiscibles, podemos justificar la presencia de estas inclusiones de clinopiroxenos por la presencia de dos fases magmáticas inmiscibles que se separaron en la cámara, incorporando a la magnetita clinopiroxenos del magma silicatado rico en hierro en sus inclusiones.

La cantidad de hierro de las inclusiones de piroxeno no se pueden obtener de manera directa con sus espectros Raman ya que las bandas correspondientes a los enlaces del Fe dependen de la orientación del cristal. En este trabajo hemos calculado el porcentaje de calcio y magnesio de ambas asociaciones a partir de las posiciones de las bandas atribuidas a los enlaces de dichos cationes para, de esta manera, poder estimar la cantidad de hierro presente en los clinopiroxenos de las inclusiones.

Las inclusiones tipo A, con augita y hedenbergita, obtenemos concentraciones molares de $0,26 \pm 0,05$ para el magnesio; $0,31 \pm 0,07$ para el calcio y $0,43 \pm 0,06$ calculado para el hierro. Al proyectar estos valores en el diagrama ternario de los clinopiroxenos, nuestro análisis queda fuera del área de cristalización de estos minerales. Esto lo podemos explicar debido al error que tiene este método, sobre todo aplicado a los

piroxenos tipo clinopiroxeno por ser más sensibles las variaciones de posición de las bandas del espectro al Mg^{2+} que al Ca^{2+} lo cual supone una subestimación de la cantidad de calcio. Este hecho no nos impide poder hacer una comparación entre ambos tipos de espectros de piroxenos, y poder estimar la presencia de magnesio (y por tanto de hierro).

La presencia de inclusiones de óxidos de hierro, responden a la propia naturaleza de la roca que contiene las inclusiones. En ellas hemos podido identificar hematites y magnetita. El hematites presenta bandas propias de estructuras poco ordenadas, como es la localizada a 1300 cm^{-1} , con perfiles de banda muy anchos. Este desorden de la hematites puede deberse a un muy pequeño tamaño de partícula que le otorga baja cristalinidad, junto con las altas temperaturas propias del fundido magmático. De Faria y López (2007) expusieron varias muestras de óxidos de hierro a altas temperaturas de manera progresiva, pudiéndose ver cambios en el perfil del espectro. Los cambios que registran en muestras de goethita y hematites a 900°C son las que más se asemejan a las que encontramos en las inclusiones de El Laco, con gran anchura de sus bandas y una alta intensidad de la banda de 660 cm^{-1} . El rápido enfriamiento al salir el magma al exterior habría contribuido al pequeño tamaño. Bain *et al.* (2021) se basan en los estudios de Mavrogenes y Bodnar (1994) para atribuirlo a una oxidación de la magnetita primaria por difusión de hidrógeno hacia el exterior.

La presencia de inclusiones de albita, al igual que pasa con las de piroxeno, nos aporta información de aquel otro fluido silicatado del que se separó la magnetita en la cámara. La presencia de feldespatos potásicos nos está indicando que dicho fluido silicatado tenía un componente félsico. Las posiciones de las bandas de los espectros de albita permiten identificarla como albita de alta temperatura (albita alta). En base a los estudios de McKeown (2005), la presencia de dos bandas en la

región entre 450 y 550 cm^{-1} es propia de aquellas albitas de alta temperatura ha cristalizado por encima de los 500°C. Esta albita sufrió un enfriamiento rápido que le permitió conservar su estructura.

En las inclusiones estudiadas por Bain *et al.* (2021) en las magnetitas de las venas hidrotermales, han detectado estas mismas mineralogías, y aunque no lo especifican en su trabajo, también el polimorfo de albita de alta temperatura. Pero, además, detectan sulfatos, carbonatos y fosfatos y minerales más félsicos. Estos autores proponen la presencia de estas mineralogías a una incorporación a partes de las unidades evaporíticas subyacentes. Nosotros proponemos que esa similitud mineralógica entre las inclusiones de silicatos y óxidos de hierro entre las magnetitas de las venas hidrotermales estudiadas por Bain *et al.* (2021) y las aquí estudiadas, se debe a un origen común de ambas magnetitas. En el caso de las magnetitas masivas que hemos estudiado en esta tesis, proponemos que la ausencia de incorporación de minerales no silicatados se debe a que la circulación de los magmas en su ascenso solo se habría incorporado en la zona más externa de la magnetita, circulando la más interna sin estas inclusiones.

5.5 Bibliografía

- Acosta-Góngora, P., Gleeson, S.A., Samson, I.M., Ootes, L. y Corriveau, L. (2014) Trace Element Geochemistry of Magnetite and Its Relationship to Cu-Bi-Co-Au-Ag-U-W Mineralization in the Great Bear Magmatic Zone, NWT, Canada. *Economic Geology*, 109 (7): 1901-1928.
- Bain, W.M., Steele-MacInnis, M., Tornos, F., Hanchar, J.M., Creaser, E.C. y Pietruska, D.K. (2021). Evidence for iron-rich sulfate melt during magnetite(-apatite) mineralization at El Laco, Chile. *Geology*, 49: 1044-1048.
- Bikiaris, D., Daniilia, S., Sotiropoulou, S., Katsimbiri, O., Pavlidou, E., Moutsatsou, A.P. y Cryssoulakis, Y. (1999). Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Crece. *Spectrochemical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56 (1): 3-18.
- Billström, K., Eilu, P., Martinsson, O., Niiranen, T., Broman, C., Weihed, P., Wanhainen, C. y Ojala, J. (2010) IOCG and related deposits of the northern Fennoscandian Shield, in Porter, T.M., ed., Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective: Adelaide, PGC Publishing, p. 415-426.
- Bilton, M.S., Gilson, T.R., y Webster, M. (1972). The vibrational spectra of some chain type silicate minerals. *Acta*, 28A: 2113-2119.
- Broman, C., Nyström, J.O., Henríquez, F. y Elfman, M. (1999). Fluis inclusion in magnetite-apatite ore from a cooling magmatic system at El Laco, Chile. *GFF*, 121 (3): 253-267.
- Broughm, S., Hanchar, J.M., Tornos, F., Attersley, S. y Esthues, A. (2017). Mineral chemistry of magnetite from magnetite-

- apatite ores and their host rocks: examples from Kiruna, Sweden, and El Laco, Chile. *Mineralium Deposita*: 52, 1223–1244.
- Brown, G.M. (1972) Pigeonitic pyroxenes: A review. *Geological Society of America Memoir*, 132: 523–534.
- Buzatu, A. y Buzgar, N. (2010). The Raman study of single-chain silicates. *Analele Științifice ale universitatii al i cuza IAȘI Geologie*. Tomul LVI. 107-125.
- Chamritski, I., y Burns, G. (2005). Infrared- and Raman-Active Phonons of Magnetite, Maghemite, and Hematite: A Computer Simulation and Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(11): 4965–4968.
- Cornelis, K. y Cornelius, S. H. Jr. (1997). Manual de Mineralogía. Basado en la obra de J. D. Dana. Volumen 2. *Editorial Reverté, S. A.* Barcelona. 310 pp.
- Dare, S.A.S., Barnes, S.-J., y Beaudoin, G. (2015). Did the massive magnetite “lava flows” of El Laco (Chile) form by magmatic or hydrothermal processes? New constraints from magnetite composition by LA-ICP-MS: *Mineralium Deposita*, 50: 607–617.
- De Faria, D. L. A., & López, F. N. (2007). Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them?. *Vibrational spectroscopy*, 45(2): 117-121.
- De Faria, S.L.A., Silva, S.V. y de Oliveira, M.T. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides raman and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28: 873-878.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. (1991). An Introduction to Rock-Forming Minerals (2nd ed.). Pearson, Prentice Hall, New York, N.Y.

- Dupuis, C., y Beaudoin, G. (2011) Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types. *Mineralium Deposita*, 46: 319–335.
- Freeman, J.J., Wang, A., Kuebler, K.E., Jolliff, B.L. y Haskin, L.A. (2008). Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration. *The Canadian Mineralogist*, 46: 1477-1500.
- Frietsch, R., 1978, On the magmatic origin of iron ores of the Kiruna type. *Economic Geology*, 73: 478–485.
- Graves, P.R.; Johnston, C. y Campaniello J.J. (1988). Raman scattering in spinel structure ferrites. *Materials Research Bulletin*, 23: 1651-1660.
- Guillot, P. (1989) Eruptive history of the Piton de la Fournaise volcano, Reunion Island, Indian Ocean. *Journal Volcanology Geothermal Research*, 36: 53–65.
- Hildebrand, R. S. (1986). Kiruna-type deposits; their origin and relationship to intermediate subvolcanic plutons in the Great Bear magmatic zone, Northwest Canada. *Economic Geology*, 81(3): 640-659.
- Huang, E., Chen, C. H., Huang, T., Lin, E. H., y Xu, J. A. (2000). Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *American Mineralogist*, 85(3-4): 473-479.
- Jubb, A.M. y Allen, H.C. (2010) Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Film Produced by Vapor Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10 (2): 2804-2812.
- Knipping, J.L., Bilenker, L.D., Simon, A.C., Reich, M., Barra, F., Deditius, A.P., Lundstrom, C., Bindeman, I. y Munizaga, R.

- (2015). Giant Kiruna-Type deposits form by efficient flotation of magmatic magnetite suspension. *Geology*, 43(7): 591-594.
- Kolker, A. (1982). Mineralogy and geochemistry of Fe-Ti oxide and apatite (nepsolite) deposits and evaluation of the liquid immiscibility hypothesis. *Economic Geology*, 77: 1146-1158.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H. y Stone, N. (2005). The power of database: the RRUFF Project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T. Armbruster y R.M. Danisi (Eds.). Berlin, Alemania. W. De Gruyter, 1-30 pp.
- Lindblom, S., Broman, C. y Martinsson, O. (1996) Magmatic-hydrothermal fluids in the Pahtohavare Cu-Au deposit in greenstone at Kiruna, Sweden. *Mineral. Deposita*, 31: 307-318.
- Lyons, J. I. (1988). Volcanogenic iron oxide deposits, Cerro de Mercado and vicinity, Durango. *Economic Geology*, 83(8), 1886-1906.
- Martin, T. P., Merlin, R., Huffman, D. R., & Cardona, M. (1977). Resonant two magnon Raman scattering in α -Fe₂O₃. *Solid State Communications*, 22(9): 565-567.
- Mavrogenes, J.A., y Bodnar, R.J. (1994) Hydrogen movement into and out of fluid inclusions in quartz: Experimental evidence and geologic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 141-148,
- McKeown, D.A. (2005). Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: from 25°C through the melting temperature. *American Mineralogist*, 90: 1506-1517.
- Mernagh, T. P. (1991). Use of the laser Raman microprobe for discrimination amongst feldspar minerals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 22(8): 453-457.

- Mungall, J. E., Long, K., Brenan, J. M., Smythe, D., y Naslund, H. R. (2018). Immiscible shoshonitic and Fe-P-oxide melts preserved in unconsolidated tephra at El Laco volcano, Chile. *Geology*, 46(3): 255-258.
- Naranjo, J.A., Henríquez, F., y Nyström, J.O. (2010). Subvolcanic contact metasomatism at El Laco Volcanic Complex, Central Andes: *Andean Geology*, 37: 110-120.
- Naslund, H.R., Henríquez, F., O., N.J., Vivallo, W., and Dobbs, F.M., 2002, Magmatic iron ores and associated mineralisation: Examples from the Chilean High Andes and Coastal Cordillera, in Porter, T.M., ed., Hydrothermal iron oxide copper-gold and related deposits: A global perspective. *Adelaide, PGC Publishing*, 2: 207-226.
- Nold, J.L., Dudley, M. A. y Davidson, P. (2014). The Southeast Missouri (USA) Proterozoic iron metallogenic province – Types of deposits and genetic relationships to magnetite-apatite and iron oxide-copper-gold deposits. *Ore Geology Reviews*, 57: 154-171.
- Ovalle, J. T., La Cruz, N. L., Reich, M., Barra, F., Simon, A. C., Konecke, B. A., Rodríguez-Mustafa, A., Deditius, A.P. Childress, T.M. y Morata, D. (2018). Formation of massive iron deposits linked to explosive volcanic eruptions. *Scientific reports*, 8(1), 1-11.
- Rhodes, A.L., Oreskes, N., y Sheets, S.A. (1999) Geology and rare earth element (REE) geochemistry of magnetite deposits at El Laco, Chile. *Society of Economic Geologists, Special Publication*, 7: 299-332.
- Sharma, S., Simons, B. y Yoder, H.S., Jr. (1983). Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states. *American Mineralogist*, 68: 1113-1125.

- Shebanova O.N., Lazor, P. (2003a). Raman study of magnetite (Fe_3O_4): laser induced thermal effects and oxidation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(11): 845-852.
- Shebanova O.N., Lazor, P. (2003b). Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2): 424-430.
- Shirazi, M.S., Lotfi, M., Nezafati, N. y Gourabjiripour, A. (2021). Geology, Geochemistry and some genetic discussion of the IIC anomali, Bafq district, Central Iran. *Revista Geoaraguaia* 11 (1): 95-117.
- Sillitoe, R.H., and Burrows, D.R., 2002, New field evidence bearing on the origin of the El Laco magnetite deposit, northern Chile: *Economic Geology* 97: 1101-1109.
- Smith, J.V. y Brown, W.L. (1988). Feldspar Minerals. 1. Crystal Structures, Physical, Chemical and Microtextural Properties (2nd ed.). Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Tornos, F. y Velasco, F. (2009). El depósito de magnetita de El Laco (Chile): evidencias de una evolución magmático-hidrotermal. *Macla*, 11: 181-182.
- Tornos, F., Velasco, F. y Hanchar, J.M. (2016). Iron-rich melts, magmatic magnetite, and superheated magmatic-hydrothermal systems: The El Laco deposit, Chile. *Geology*, 44: 427-430.
- Tornos, F., Velasco, F. y Hanchar, J.M. (2017). The magmatic to magmatic-hydrothermal evolution of the El Laco deposits (Chile) and its implications for the genesis of magnetite-apatite deposits. *Society of Economic Geologist*, 112: 1596-1628.
- Velasco, F., Tornos, F. y Hanchar, J.M. (2016). Immiscible iron- and silica-rich melts and magnetite geochemistry at the El

- Laco volcano (northern Chile): Evidence for a magmatic origin for the magnetite deposits. *Ore Geology Reviews*, 79: 346-366.
- Wang, A., Jolliff, B.L., Hasking, L.A., Kuebler, K.E. y Viskupic, K.M. (2001). Characterization and comparación of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 86: 790-806.
- Wang, A., Jolliff, B.L., Viskupic, K.M. y Hasking, L.A., (1997). Raman spectroscopic characterization of different types of pyroxene. *Lunar and Planetary Science XXVIII*, 1491-1492.
- Williams, P., Barton, M.D., Johnson, D.A., Fontboté, L., Haller, A.D., Mark, G., Oliver, N.H.S., y Marschik, R. (2005). Iron oxide copper-gold deposits: Geology, space-time distribution, and possible modes of origin. *Economic Geology: 100th Anniversary Volumen*, 371-406.
- Xie, Q., Zhang, Z., Hou, T., Cheng, Z., Campos, E., Wang, Z. y Fei, X. (2019). New insights for the Formation of Kiruna-Type iron deposits by immiscible hydrous Fe-P melt and high-Temperature hydrothermal processes: evidence from El Laco deposits. *Economical Geology*, 114: 35-46.
- Xie, Q., Zhang, Z., Campos, E., Deng, J., Cheng, Z., Fei, X. y Ke, S. (2021). Constraints of Fe-O isotopes on the origin of magnetite in the El Laco Kiruna-type iron deposit, Chile. *Ore Geology Reviews*, 130. 103967: 1-12.
- Zhou, T., Fan, Y., Yuan, F., Zhang, L., Qian, B., Ma, L. y Yang, X. (2013). Geology and geochronology of magnetite-apatite deposits in the Ning-Wu volcanic basin, eastern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 66: 99-107.

Zoppi, A., Lofrumento, C., Castellucci, E.M. y Migliorini, M.G. (2005). The Raman Spectrum of Hematite: Possible Indicator for a Compositional or Firing Distinction among Terra Sigillata Wares. *Annali di Chimica*, 95: 239-246.

Capítulo 6

EL METEORITO DE DHOFAR

Estudio petrológico, DRX,
espectroscopía Raman y microsonda

Resumen

En este capítulo se caracteriza por primera vez el meteorito de Dhofar, para lo cual se ha comenzado con un estudio petrográfico en lámina delgadas de sus cóndrulos. Se han podido identificar seis tipos de cóndrulos en función de sus texturas y sus mineralogías: (1) Porfídicos de piroxeno, (2) Porfídicos de olivino, (3) Porfídicos de olivino y piroxeno, (4) Barrados de olivino, (5) Cóndrulos Radiados y (6) Cóndrulos Criptocristalinos.

Sobre estos cóndrulos se ha hecho un estudio de sus componentes minerales por espectroscopía Raman, identificando los espectros propios de cada fase mineral. Estos espectros han sido utilizados como patrones para la elaboración de mapas Raman, de manera que se ha podido atribuir en cada cóndrulo que fases minerales están presentes.

La textura cristalina del meteorito, junto a la nitidez de los cóndrulos respecto a la matriz y el hecho de que algunos de estos cóndrulos presenten envueltas, son la confirmación de que esta condrita ha estado sometida a procesos de metamorfismo térmico.

La identificación de feldespatos, en este caso labradorita, en la mesostasia del meteorito es un rasgo más de su recristalización tras el metamorfismo térmico.

Las fases de olivino han sido identificadas como forsterita, presentando una gran estabilidad composicional en cuanto a la relación Fe-Mg siendo este olivino un 93%Fo como se ha podido calcular por la posición de sus bandas.

Todos estos rasgos nos llevan a clasificar este meteorito como una condrita desequilibrada de tipo 3.

6.1 Introducción

6.1.1 Clasificaciones

En esta tesis, se estudia por primera vez un meteorito hallado en el desierto de Dhofar (Omán) en la cuadrícula 40Q con coordenadas 191416,83m E 2011073,92m N en el sistema UTM.

Según el Diccionario de Astronomía Oxford-Complutense (Ridpath, 1999) se define meteorito como “Objeto natural procedente del espacio que choca contra la superficie de la Tierra u otro cuerpo planetario.” La definición que nos proporciona la NASA es, sin embargo, “roca que cae sobre la Tierra y que procede del espacio exterior”. Y es que, los meteoritos son fragmentos de asteroides o de planetas que se conservan tras colisionar con la superficie de la Tierra o de otros cuerpos planetarios. Así pues, clasificar una roca como meteorito no aporta información ninguna sobre su masa, composición u origen, simplemente indica que proviene del espacio.

Estos cuerpos extraterrestres siempre han resultado fascinantes para el ser humano. La caída de un meteorito se interpretaba en la antigüedad como un augurio fatal o como una señal de alguna deidad. Curiosamente, pese a asociarles este carácter fatalista o divino, los meteoritos recuperados se empleaban para la elaboración de utensilios, ornamentaciones u objetos de culto.

Los primeros indicios del uso de meteoritos metálicos por el ser humano provienen de yacimientos arqueológicos anteriores a la Edad del Hierro (más de 2500 años de antigüedad) (Jambon, 2017). Este es el caso de una perla de hierro encontrada en Egipto y datada en el 3300 a.C. (Johnson *et al.*, 2013), una de las dagas de la tumba de Tutankhamon (Comelli *et al.*, 2016), un hacha de la ciudad de Ugarit, en Siria (Jambon, 2017) o el Dios Vaisravana encontrado en el Tíbet conocido

como el “Hombre de hierro” (Buchner *et al.*, 2012). Dado que en este periodo todavía no se había desarrollado la metalurgia, muchas culturas denominan al hierro con términos relacionados con el cielo: trueno del cielo (egipcios), fuego del cielo (sumerios e hititas) metal del cielo (asirios) o síferos (griegos), entre otros.

El origen extraterrestre de los meteoritos no ha sido siempre aceptado por la comunidad científica. Los primeros estudiosos de los meteoritos surgen en la Edad Antigua. Aristóteles (384 a.C.-322a.C.), Séneca (4 a.C.-65d.C.) y Plinio “el Viejo” (23 d.C.-79d.C.) escribieron sobre el origen terrestre de los meteoritos. Estos autores interpretaron que, al volar velozmente por la atmósfera, el origen de los meteoritos se debía al lanzamiento de objetos entre dioses que generaban luz como los relámpagos o las auroras.

Durante la edad Media, y hasta finales del siglo XVIII, se consideraban señales divinas y los meteoritos que eran recuperados se entregaban a la Iglesia sin más estudio. No fue hasta el año 1794, cuando el físico alemán Ernst Florens Friedrich Chladni propuso un origen espacial a los meteoritos. En un primer momento, su hipótesis fue rechazada por los científicos de la época. La Academia de Ciencias francesa declaró los meteoritos como una mera fantasía inexistente. No obstante, la caída de un meteorito que se fragmentó en más de 3000 pedazos cerca de la ciudad de L’Aigle (Francia) en 1803 hizo que la Academia francesa estudiara el caso y aceptara el origen extraterrestre de estas piedras.

Desde aquel momento, se empezó a usar un sistema simple para la clasificación de los meteoritos en función de la abundancia modal de hierro, estableciendo tres categorías: meteoritos pétreos, meteoritos pétreos de hierro y meteoritos de hierro. Por ejemplo, N. S. Maskelyne en 1863 clasificó la

colección de meteoritos del Museo Británico, diferenciando entre aerolitos, siderolitos y aerosiderolitos.

Un año más tarde, G. Rose (1864) describió y clasificó los meteoritos de la colección del Museo Mineralógico de Berlín (figura 6.1). Este trabajo se puede considerar el primer estudio científico que aborda la clasificación de meteoritos por el método científico. Este autor agrupó los meteoritos en función de su pureza, mineralogía y estructuras. Además, observó con el microscopio que algunos meteoritos estaban compuestos por partículas redondeadas, acuñando por primera vez el término condrita.

| I. Classe: Eisenmeteorite. | II. Classe: Steinmeteorite. |
|--|--|
| 1. Ordaung: Dehnbare und gleichartige. 1. Sect.: Reine (Scriba, Walker County). 2. Sect.: Legirte. a) Feinkörnige (Green County, Texas, Dikson County, Burlington). b) Grobkörnige (De Kalb, Ashville, Guildford, Carthago). 2. Ordaung: Dehnbare und ungleichartige. 1. Sect.: Blasig-olivinige (Krasnojarsk). 2. Sect.: Blasig-pyritische (Cambria). 3. Sect.: Pyritisch-graphitische (Cocke County). 3. Ordaung: Spröde. 1. Sect.: Reine (Redford County, Randolph County). 2. Sect.: Legirte (Otsego County). | 1. Ordnung: Trachytische. 1. Sect.: Olivinige. a) Grobkörnige (Weston, Richmond). b) Feinkörnige (Nobleboro, Little Piney). 2. Sect.: Augitisch (Juvenas). 3. Sect.: Chadnitisch (Bishopville). 4. Sect.: Kohlig (Cold Bockeveld). 2. Ordnung: Trappartige. 1. Sect.: Gleichartige (Chantonay). 2. Sect.: Porphyrtartige (Renazzo). 3. Ordnung: Bimsteinartige (Waterville) ⁽¹⁾ . |

Figura 6.1: Clasificación creada por G. Rose en 1864 para la categorización de la colección de meteoritos del Museo Mineralógico de Berlín.

No fue hasta 1907 cuando se propuso una clasificación de los meteoritos de hierro en basada en su composición química (Farrington, 1907). Esta clasificación asentó las bases de las clasificaciones modernas que aún se utilizan. Teniendo en cuenta tanto el aspecto modal de hierro como el desarrollo geoquímico.

Siguiendo la metodología de Farrington, Prior (1920) clasificó otros tipos de meteoritos e incluyó nuevos términos, como los mesosideritos (meteorito petroférico que presenta fragmentos de material rocoso mezclados con una aleación metálica de níquel-hierro y con textura propia de metamorfismo de impacto con temperaturas de hasta 1000°C).

La clasificación de Prior (1920) ha servido de base para ir incorporando nuevos términos conforme avanzaba la ciencia. Tanto las características texturales, como geoquímicas e isotópicas, han hecho posible el descubrimiento de nuevos meteoritos.

En 2001, Bischoff (2001) propone una nueva clasificación (Fig. 6.2), en la cual se teniendo en cuenta las similitudes estructurales y composicionales de los meteoritos. En esta clasificación, se distinguen dos grandes grupos: meteoritos diferenciados y meteoritos no diferenciados.

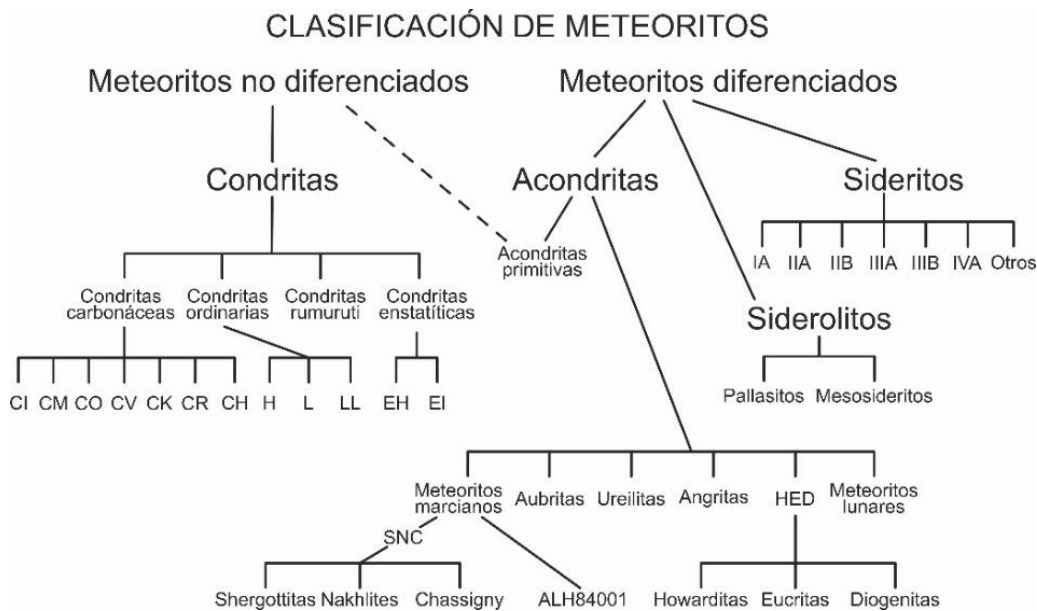


Figura 6.2: Clasificación de Bischoff, 2001.

En el grupo de meteoritos no diferenciados, al que pertenece el que vamos a estudiar en esta tesis, se encuentran los más primitivos de nuestro sistema solar. Son aquellos que se han mantenido prácticamente inalterados desde su formación. Se denominan condritas por estar formados por pequeñas esferas o cóndrulos que se pueden apreciar a simple vista. Las condritas se interpretan como una condensación directa de la nebulosa, que dio lugar también al resto de cuerpos planetarios de nuestro sistema solar (Palme *et al.*, 2005). De entre todos los

meteoritos que se recogen en nuestro planeta, más del 80% son de este tipo (Scott y Krot, 2014).

Por el contrario, los meteoritos diferenciados son aquellos que han sufrido procesos de fusión. Es decir, han sufrido transformaciones por efecto de altas temperaturas o por procesos de diferenciación en los asteroides o en los cuerpos planetarios de los que proceden.

Cada uno de estos grupos de meteoritos se subdividen en base a su composición, asumiendo que meteoritos de igual composición provienen del mismo lugar de la nebulosa solar o del mismo cuerpo padre.

En 2006, la clasificación de Bischoff fue ampliada por Weisberg *et al.*, incluyendo una jerarquización de los distintos términos e incorporando la subcategoría de clan (figura 6.3). Dentro de cada clan se incluyen los distintos grupos propuestos por Bischoff (2001), contextualizando así la procedencia de cada grupo de meteoritos.

Podríamos considerar que esta clasificación es, hoy en día, la más completa y es en la que nos basaremos en esta tesis. La ventaja de la clasificación de Weisberg es que permite delimitar con mayor precisión el origen de las condritas en base a su composición. En concreto se definen cinco grupos de condritas: carbonáceas, ordinarias, enstatíticas, y otras dos (las tipo Rumuruti y las tipo Kakangarita) de reciente incorporación.

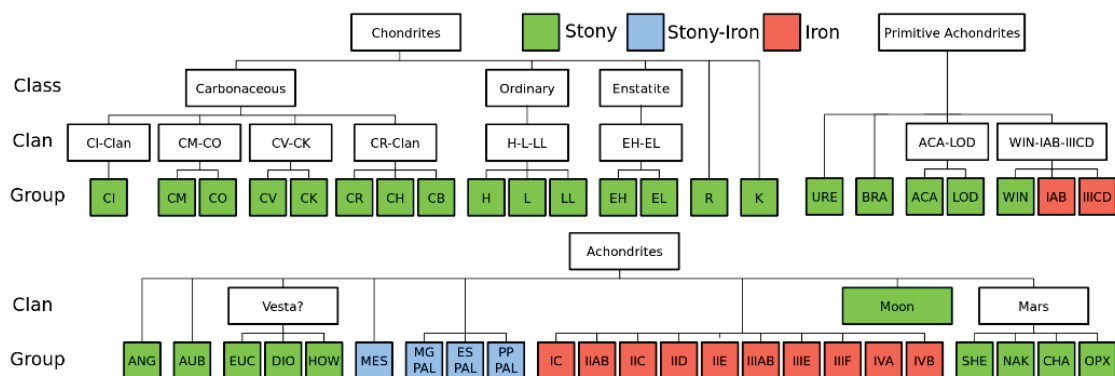


Figura 6.3: Clasificación de Weisberg *et al.*, 2006. En esta clasificación se puede ver la incorporación del término clan, que se corresponde con la procedencia común de los grupos que lo forman.

6.1.2 Conocimientos previos del meteorito de Dhofar

Este meteorito que se va a analizar en esta tesis forma parte de la colección personal del Dr. Jesús Martínez Frías. Se puede ver una imagen del meteorito en la figura 6.4A junto con el lugar donde fue hallado marcado en rojo sobre el globo terráqueo en la figura 6.4B.

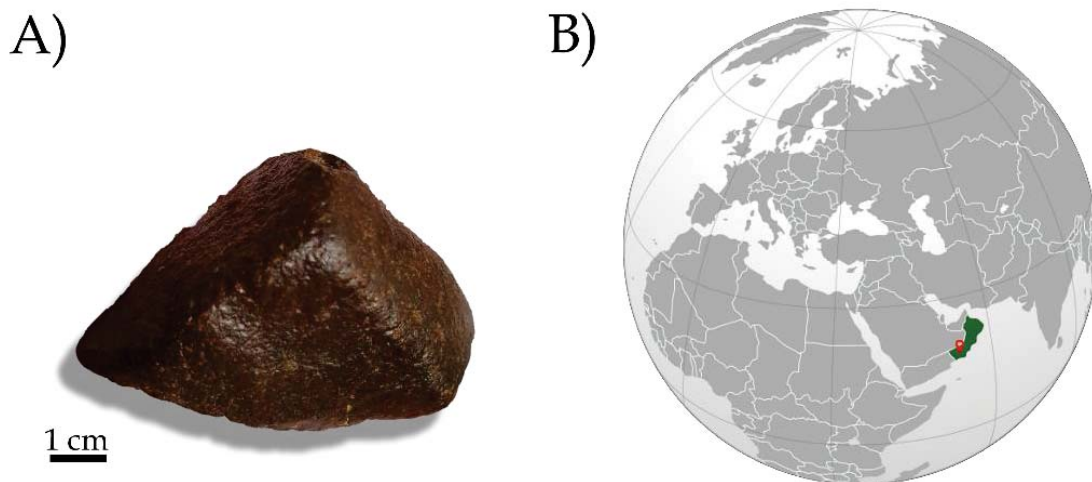


Figura 6.4: A) Imagen del meteorito de Dhofar antes de cortarlo para hacer las láminas delgadas. B) Localización de Omán (en color verde) indicando el punto donde fue encontrado el meteorito de Dhofar con el marcador rojo.

El meteorito de Dhofar tenía una morfología paralelepípeda con vértices y aristas redondeadas y unas dimensiones de 7 x 4 x 4 cm. Presentaba una corteza externa de fusión de color marrón oscuro, con una textura rugosa y pulida de menos de 1mm de espesor. Su masa original era de 158,39 g.

En una de sus esquinas donde se encontraba levemente roto, se podía apreciar a simple vista la presencia de granos metálicos y esferas oscuras de máximo de uno o dos milímetros altamente oxidados, que son los cóndrulos. Los cóndrulos son un tipo de componente exclusivo de las condritas, por lo que el meteorito

de Dhofar se trata de un meteorito no diferenciado tipo condrita. Existen cinco tipos de condrita en función de su composición: carbonáceas, ordinarias, enstatíticas, tipo Rumuruti y tipo Kakangari. Sin entrar en muchos detalles, lo que diferencia unos grupos de otros es la ausencia/presencia de hierro oxidado y la concentración de volátiles normalmente inversa a la concentración de cóndrulos (ej. Kerridge, 1993; Rubin y Wasson, 1995). La ausencia de hierro oxidado indicaría que los grupos de condrita tipo enstatita y Kakangarita se formaron en ausencia de oxígeno, cerca del Sol. Por el contrario, las condritas carbonáceas ricas en volátiles se habrían formado en la periferia del disco protoplanetario. En la zona intermedia, con una alta oxidación y ausencia de volátiles, se formaron las condritas ordinarias y las condritas tipo Rumuruti. No es de extrañar que el 93,5% de las condritas recuperadas en la Tierra pertenezcan al grupo de las condritas ordinarias, por ser las que espacialmente se encuentran más próximas a nuestro planeta.

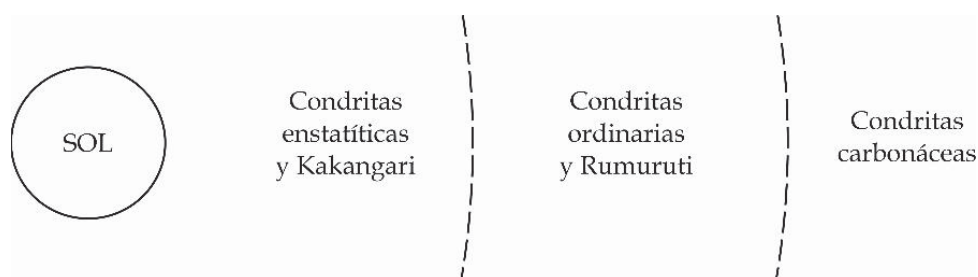


Figura 6.4: Distribución espacial esquemática de la distribución de los distintos tipos de condritas.

Entre los cinco tipos de condritas el meteorito, el meteorito de Dhofar, con gran cantidad de cóndrulos y un alto grado de oxidación, pertenece al grupo de las condritas ordinarias. La homogeneización de la oxidación en todo el meteorito se pudo comprobar al seccionarlo para la elaboración de las láminas delgadas.

6.1.3 Objetivos y plan de trabajo

El objetivo fundamental de este capítulo es caracterizar y clasificar por primera vez el meteorito de Dhofar, estudiando en detalle los tipos de cóndrulos que contiene. Se ha dedicado una especial atención a aquellos rasgos consecuencia de los procesos secundarios experimentados por este meteorito en su cuerpo padre. Para ello se ha seguido el siguiente plan de trabajo y métodos de estudio:

- Estudio bibliográfico de los distintos tipos de meteoritos, los procesos que los afectan desde su formación hasta la llegada a la superficie Terrestre y el contexto de las condritas ordinarias.

- Microscopía de luz transmitida y reflejada, para el estudio mineralógico y petrológico de las muestras, dedicando una especial atención a los rasgos texturales y composicionales de los cóndrulos. Este paso permitió, además, escoger los cóndrulos más adecuados para los siguientes análisis geoquímicos.

- Caracterización geoquímica de los cóndrulos, para obtener los mapas de distribución de elementos mayores, menores y traza. Específicamente, se utilizó una microsonda electrónica (JEOL Superprobe JXA-8900M). Los análisis de microsonda electrónica se realizaron en el Servicio de Microscopía Electrónica del ICTS-Centro Nacional de Microscopía Electrónica de Madrid.

- Caracterización por espectroscopía Raman de la estructura de los materiales, para determinar la distribución mineralógica de los distintos componentes de los cóndrulos. Esta caracterización se emplea también para realizar cálculos composicionales y para la valoración de efectos de deformación por metamorfismo. Para la obtención de los espectros Raman se ha utilizado el equipo Raman Confocal NT-MDT Ntegra Spectra

acoplado a un microscopio Olympus BXH1 en el Centro de Espectroscopía y Correlación de la Universidad Complutense de Madrid.

El tratamiento de los resultados geoquímicos se ha llevado a cabo mediante la utilización de los programas Excel, Octave y Origin 6.0.

6.2 Descripción Petrológica del meteorito de Dhofar

Para llevar a cabo el estudio de este meteorito, se realizaron dos láminas delgadas en los talleres del departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad Complutense de Madrid.

El estudio petrológico de las láminas delgadas se realizó en el Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), en el Laboratorio de caracterización estructural y geoquímica.

Las observaciones con el microscopio de luz transmitida revelan la naturaleza clástica de la condrita, con entre un 60 y un 70% de cóndrulos (figura 6.5). Los límites de los cóndrulos están bien definidos, existiendo en algunos de ellos envueltas de la misma naturaleza mineral. La mayoría de los cóndrulos que se observan en esta muestra, están bien redondeados y enteros. En la lámina también se pueden ver algunos cóndrulos elongados, deformados y fragmentados. Los tamaños de los cóndrulos son muy variables, desde decenas de micras hasta varios milímetros. Una caracterización más detallada de los tipos de cóndrulos se hará en el siguiente apartado de la tesis.

Estos cóndrulos se encuentran embutidos en una matriz de cristales de con tamaños promedio de entre 0,01 y 0,03 mm, y fenocristales de hasta 0,5 mm. son subidiomorfos (sus caras son más o menos definidas) con colores claros, alto relieve y aspecto limpio en la figura 6.5A, que al cruzar nícoles adquiere colores

altos de birrefringencia (y tonos azules en la figura 6.5B). En base a sus propiedades ópticas, estos cristales se han podido identificar como olivino. Los cristales tabulares de la matriz de tamaños inferiores a 0,2 mm son también subidiomorfos pero tienen menos relieve y son de color gris-blanco sucio (figura 6.5A) que al cruzar nícoles se ven de color gris intenso (figura 6.5B). Los cristales opacos con caras bien definidas (idiomorfos) se corresponden con minerales de hierro-níquel propios de este tipo de meteoritos.

Tanto la matriz como los cóndrulos tienen sobreimpuesta una oxidación generalizada que les confiere tonalidades marrones. Cuando se observa esta oxidación en los cóndrulos, se encuentra restringida a las fracturas y el espacio entre los cristales que componen los cóndrulos. El desarrollo de esta precipitación de óxidos de hierro parece suceder desde el exterior (desde la matriz) hacia el interior de los cóndrulos. Esta distribución de los óxidos a través de fracturas se observa también en los fenocristales de olivino de la matriz.

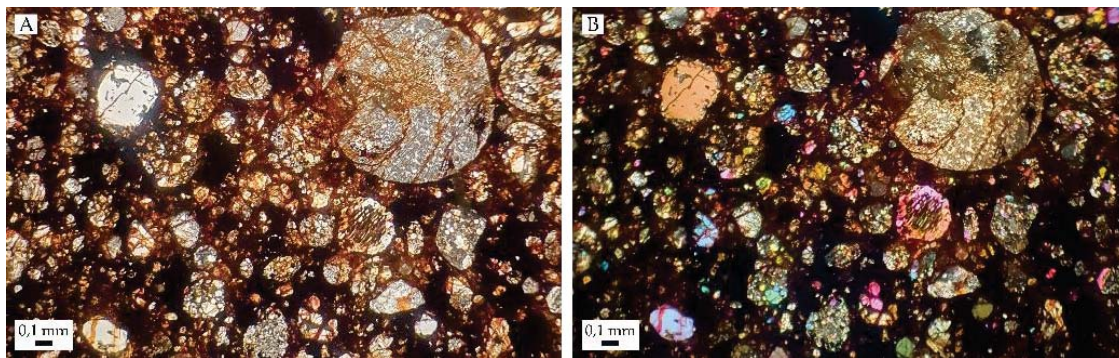


Figura 6.5: Aspecto general de la muestra en lámina delgada en el microscopio óptico de luz transmitida. A) Imagen con nícoles paralelos. B) Misma superficie con nícoles cruzados.

De entre los cóndrulos que forman la condrita de Dhofar, se han podido identificar seis tipos que hemos dividido en dos grupos en función de su naturaleza porfídica y no porfídica (King y King, 1979 y Gooding y Keil, 1981, Barishnikova y Lavrukhhina, 1982). La descripción petrográfica de estos cóndrulos se explicará en los apartados 6.5.1 y 6.5.2.

6.3.1. Cóndrulos porfídicos

Los cóndrulos que tienen cristales grandes (fenocristales) con caras bien definidas son los denominados cóndrulos porfídicos (Gooding y Keil, 1981). Estos cóndrulos se pueden dividir en tres tipos dependiendo de la mineralogía dominante de sus fenocristales, determinada por sus propiedades ópticas: cóndrulos porfídicos de piroxeno (PP), cóndrulos porfídicos de olivino (PO) y cóndrulos porfídicos de olivino y piroxeno (POP) (Gooding y Keil, 1981).

- **Cóndrulos porfídicos de piroxeno (PP).**

Este tipo de cóndrulos en la muestra de Dhofar, son redondeados o elipsoidales, con tamaños próximos a 1 mm, y tienen los bordes bien definidos. Los fenocristales que componen estos cóndrulos son subeuhedrales, con hábitos prismáticos o tabulares, pudiéndose diferenciar principalmente las caras paralelas a su eje largo. Estos fenocristales pueden ser tan largos como el diámetro del propio cóndrulo. Al observar estos cóndrulos con nícoles paralelos (figura 6.6A) se observa que tienen un color blanco o blanco sucio. Al verlos con nícoles cruzados (figura 6.6B), toman colores de birrefringencia gris oscuro. Todo ello indica que los cristales que forman este cóndrulo son exclusivamente por cristales de piroxeno. Con nícoles cruzados, la extinción de los cristales es recta. En el análisis petrográfico, no se diferencia mesostasia entre los cristales. La presencia de zonas en tonos marrones señala la precipitación de óxido de hierro entre los cristales.

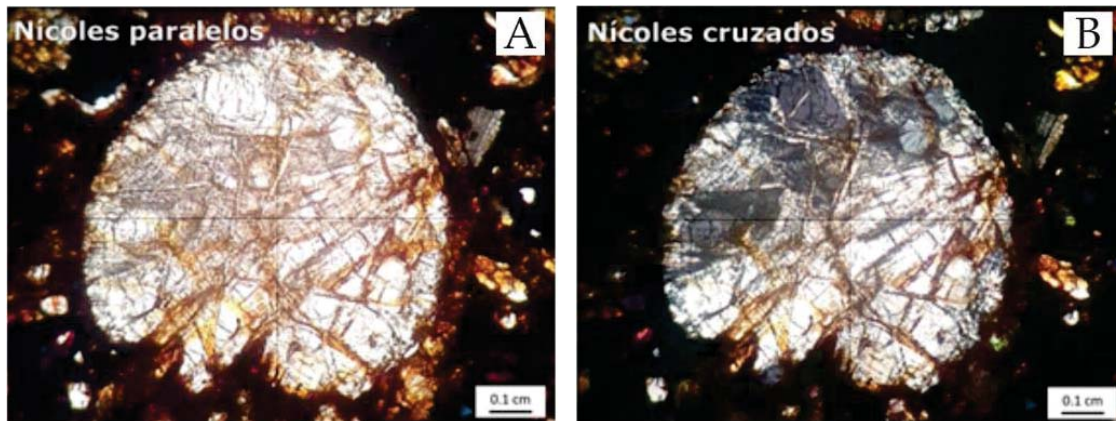


Figura 6.6: Vista de un cóndrulo porfídico de piroxeno (PP) con microscopio petrográfico. A) Con nículos paralelos. B) con nículos cruzados.

- **Cóndrulos porfídicos de olivino (PO)**

Los cóndrulos porfídicos de olivino son redondeados o levemente elípticos y tienen sus bordes bien definidos. El tamaño máximo que presenta esta clase de cóndrulos es de entre 0,5 y 1 mm. Sus fenocristales son euhedrales o subeuhedrales, con hábitos equidimensionales o tabulares. El tamaño de los fenocristales se comprende entre 0,1 y 0,3 mm. El olivino se puede identificar como cristales blancos limpios y con alto relieve (figura 6.7A) que al cruzar nículos toman colores de birrefringencia muy altos en tonos rosas, azules y anaranjados (figura 6.7B). En los fenocristales de olivino se pueden distinguir fracturas rectas y, en algunos casos, extinción ondulante. Entre estos cristales, se encuentra la mesostasia (material intersticial intercrystalino), con textura criptocrystalina en tonalidades grisáceas oscuras.

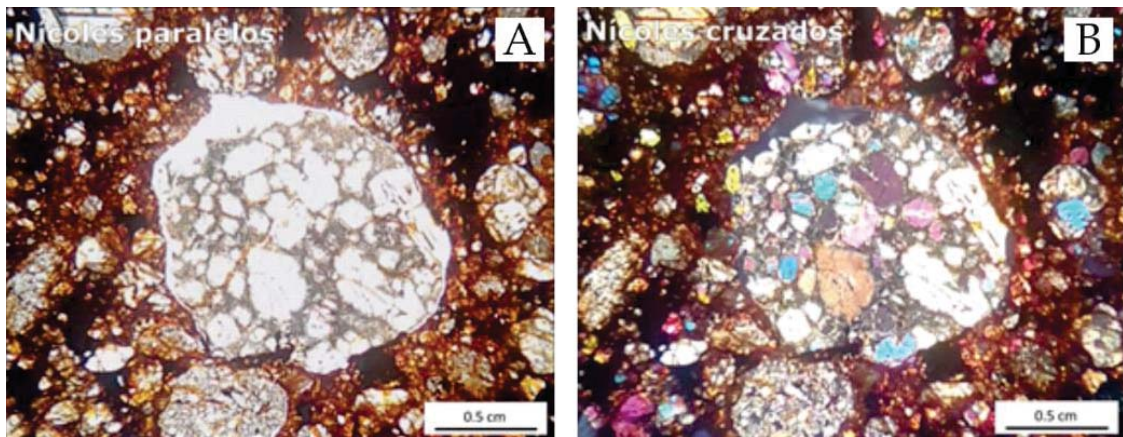


Figura 6.7: Vista de un cóndrulo porfídico de olivino (PO) con microscopio petrográfico. A) Con nícoles paralelos. B) con nícoles cruzados.

- **Cóndrulos porfídicos de olivino-piroxeno (POP)**

Este tipo de cóndrulos son subredondeados o elípticos, con los bordes bien definidos. Son de pequeño tamaño, no superando el milímetro. Sus cristales son subeuhedrales con dos modas ligada a su mineralogía. Los cristales de olivino (blancos en la figura 6.8A y azul en la figura 6.8B) tienen tamaños de 0,005 mm. Estos cristales son equidimensionales y tienen una extinción recta. Los cristales de piroxeno (gris claro en la figura 6.8A y gris oscuro-negro en la figura 6.8B) tienen tamaños de 0,01 mm y son equidimensionales o tabulares con extinción ondulante. Entre estos cristales, se encuentra la mesostasia (material intersticial intercrystalino), con textura criptocristalina en tonalidades grisáceas oscuras.

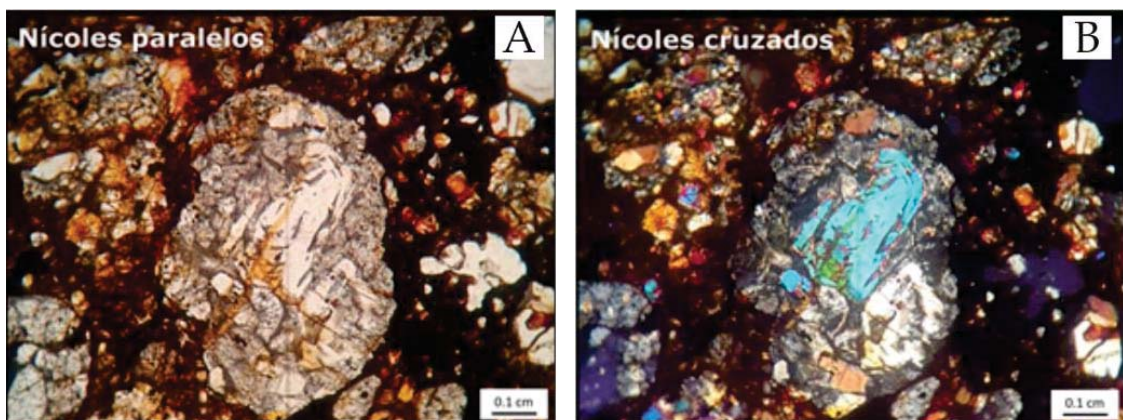


Figura 6.8: Vista de un cóndrulo porfídico de piroxeno (PP) con microscopio petrográfico. A) Con nícoles paralelos. B) con nícoles cruzados.

- **Cóndrulo barrado de olivino (BO)**

Este tipo de cóndrulos se pueden considerar un caso especial de cóndrulos porfídicos de olivino, pero con una textura barrada muy particular y bien diferenciadas exclusivas de los meteoritos. Los cóndrulos barrados de piroxeno tienen tamaños de unas 500 micras, alcanzando algún ejemplar el milímetro. Muchos de estos cóndrulos están rotos, o poco definidos con respecto a la matriz.

Los cristales de olivino son fenocristales euhedrales con morfologías prismáticos y elongados, y se observan orientados de manera pseudoparalela a su eje largo. Estos cristales se reconocen como olivino ya que se pueden ver de color blanco y limpio con nícoles paralelos (figura 6.9A) y en color de interferencia azul con los nícoles cruzados (figura 6.9B). Muchos de los cóndrulos tienen una envuelta también de olivino. Algunos de estos cóndrulos tienen fracturas más o menos rectas, en las que ha precipitado óxido de hierro por lo que se ven coloreadas de marrón. Entre los cristales de olivino se encuentra mesostasia con textura criptocristalina que le otorga un aspecto casi opaco con nícoles paralelos, y una textura anubarrada con nícoles paralelos.

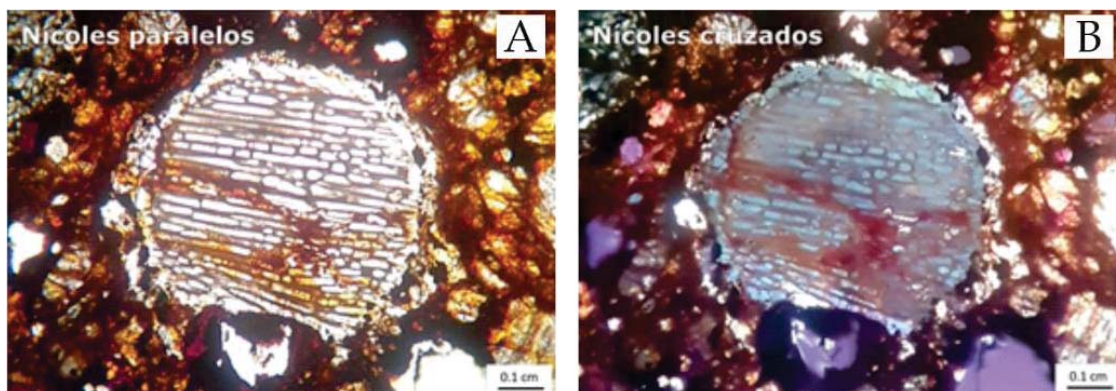


Figura 6.9: Imagen de microscopio petrológico de un cóndrulo de Olivino barrado con nícoles paralelos (izquierda) y con nícoles cruzados (derecha).

6.3.2 Cóndrulos no porfídicos

En el condrito de Dhofar se pueden diferenciar dos tipos de cóndrulos que no poseen textura porfídica, sino que poseen textura radial (figura 6.10) o criptocristalina (figura 6.11). Además de la ausencia de fenocristales, los cóndrulos no porfídicos del meteorito de Dhofar están formados principalmente de piroxeno.

- **Cóndrulos Radiados (R)**

Los cóndrulos radiados son subredondeados con tamaños de entre 0,5mm y 1mm. Se caracterizan por tener cristales euhedrales prismáticos o aciculares ordenados en abanicos que divergen a partir de un punto cercano a la superficie del propio cóndrulo (figura 6.10). Su composición es principalmente piroxeno, como se puede ver por sus cristales blanco sucio con nícoles paralelos (figura 6.10A) y con tonos grises al cruzan nícoles (figura 6.10B). La mayoría de estos cóndrulos tienen un lado más o menos recto desde el punto donde divergen los cristales y paralelamente a éstos. En este tipo de cóndrulos del meteorito de Dhofar, se pueden observar fracturas rectas y curvas. Tanto en estas fracturas como entre algunos de los cristales de piroxeno, han precipitado óxidos de hierro.

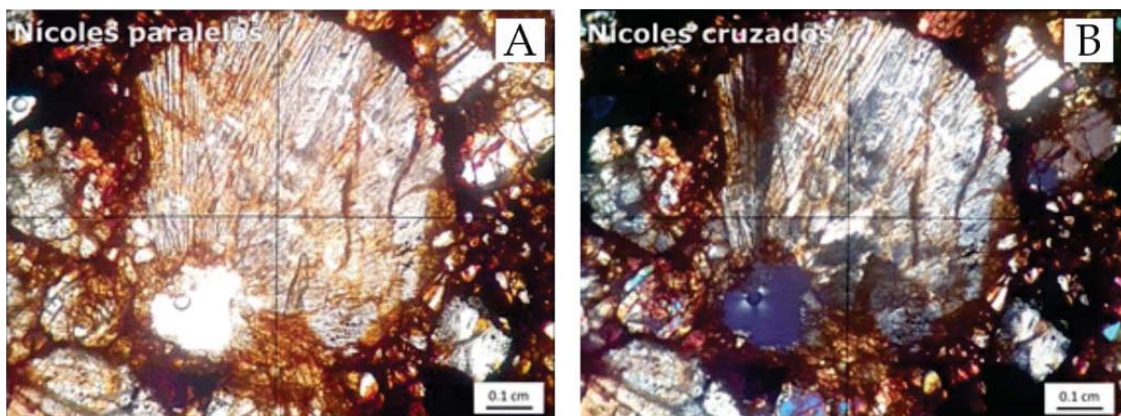


Figura 6.10: Imagen de microscopio petrológico de un cóndrulo radiado de piroxeno con nícoles paralelos (izquierda) y con nícoles cruzados (derecha).

- **Cóndrulos criptocristalinos (C)**

Los cóndrulos criptocristalinos son muy redondeados, con entre 0,5 y 1 mm de diámetro. Estos cóndrulos tienen un aspecto uniforme con una composición prácticamente exclusiva de piroxenos, como muestra el color gris claro con nícoles paralelos (figura 6.11A) y colores gris oscuro con nícoles cruzados (figura 6.11B). La extinción de los cóndrulos criptocristalinos del meteorito de Dhofar es ondulante o zonada. Algunos de estos cóndrulos tienen fracturas rectas o levemente estilolíticas en las que ha precipitado óxido de hierro.

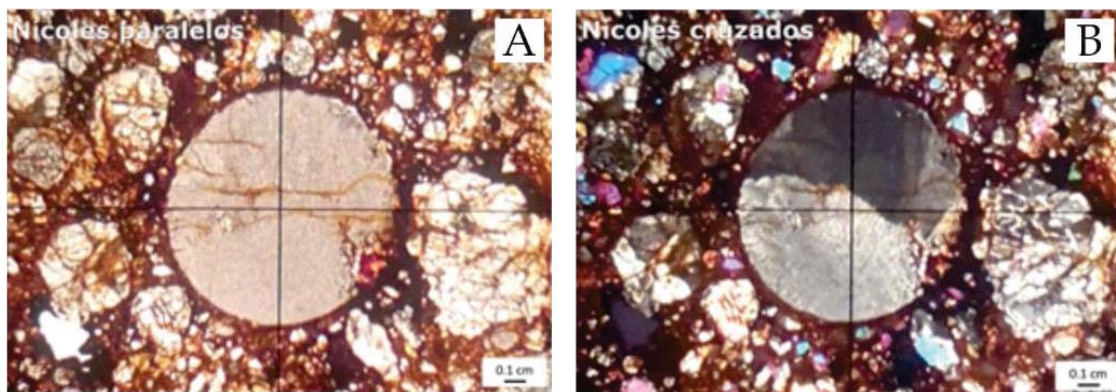


Figura 6.11: Imagen de microscopio petrológico de un cóndrulo criptocristalino de piroxeno con nícoles paralelos (izquierda) y con nícoles cruzados (derecha).

En la figura 6.12, a partir de un mosaico de fotos de microscopio óptico con nícoles paralelos, se han identificado los distintos componentes que se pueden identificar en la lámina, asignándoles a cada uno de ellos un color. De esta manera, se ha generado una representación esquemática del mosaico fotográfico sobre la que se ha otorgado un color a cada uno de los componentes diferenciados en la condrita de Dhofar.

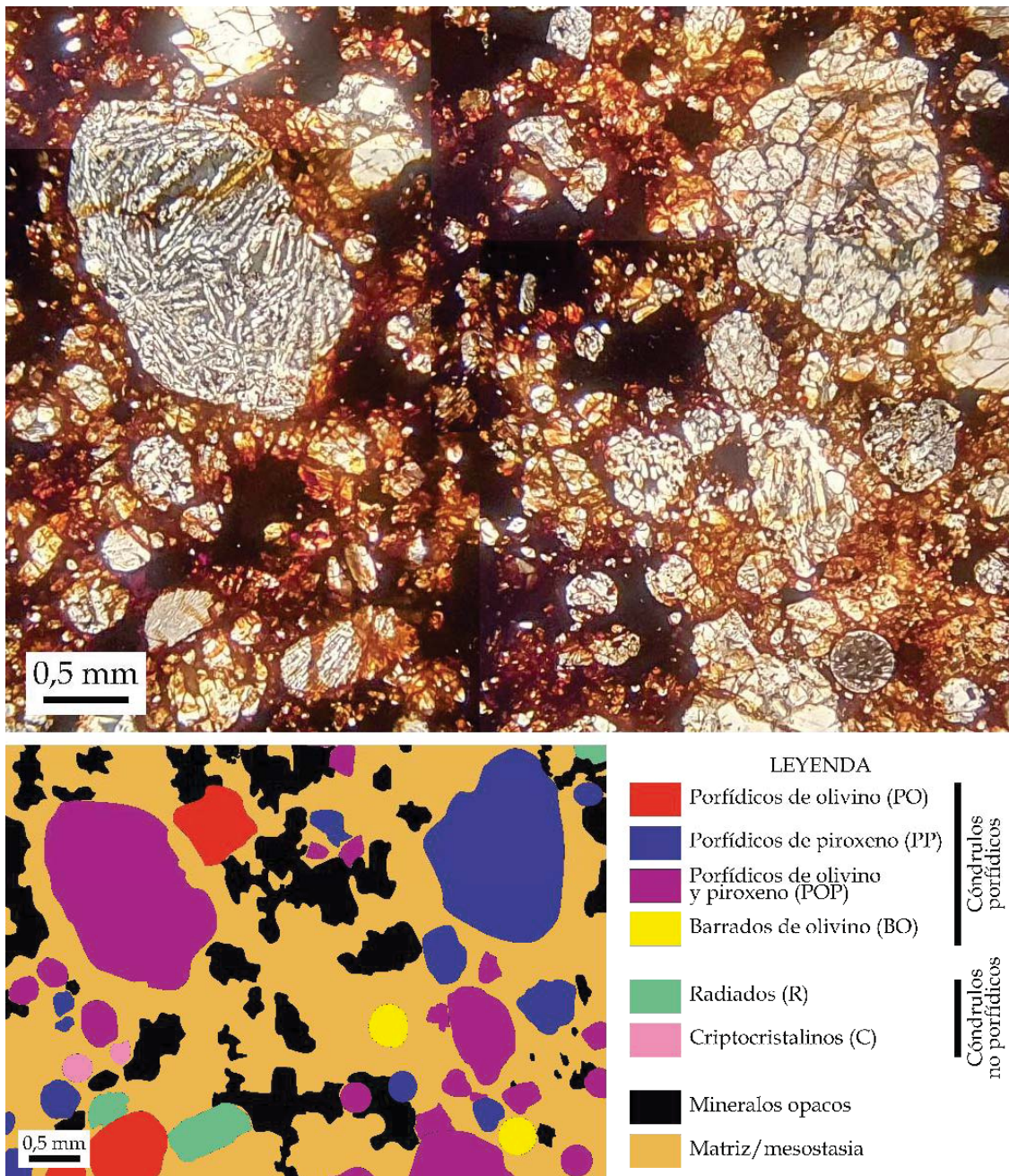


Figura 6.12: Mosaico fotográfico de microscopio petrográfico con nícoles paralelos.

Los cóndrulos más abundantes son los porfídicos de piroxeno (azules en la figura 6.12) y los porfídicos de olivino y piroxeno (morados en la figura 6.12), siendo también los que tienen los cóndrulos de mayor tamaño. Los porfídicos de olivino son los siguientes en cuanto a tamaño promedio, midiendo cerca del medio milímetro de diámetro.

Los cóndrulos no porfídicos radiados tienen una abundancia similar a los porfídicos de olivino (color verde en la figura 6.12). Los cóndrulos criptocristalinos (color rosa en la figura 6.13) son poco abundantes y generalmente no superan el medio milímetro de diámetro. Los cóndrulos barrados de olivino son los menos abundantes, aunque se diferencian fácilmente por sus colores y su característica textura.

Los minerales opacos son una parte importante de la superficie de la lámina, pudiendo suponer un 10% del total de ésta. La matriz supone aproximadamente un 50% de la muestra, habiéndose valorado como matriz todo aquello que contiene a los cóndrulos y a los minerales opacos, quedando incluidos los fenocristales de olivino y los cristales de piroxeno.

6.4 Caracterización mineralógica. DRX, Espectroscopía Raman y Microsonda

Para caracterizar mineralógica y composicionalmente el meteorito de Dhofar, hicimos una difracción de Rayos X, espectroscopía Raman y análisis de microsonda electrónica.

6.4.1 Caracterización mineralógica y creación de patrones

Para el estudio mediante espectroscopía Raman, se decidió general una rutina para caracterizar e identificar las distintas composiciones de los cóndrulos del meteorito de Dhofar y poder elaborar así mapas de distribución mineralógica. Las fases más abundantes son el olivino y la enstatita, suponiendo un 30% de la muestra cada una de ellas.

El primer componente que se debía identificar para evitar su interferencia con los minerales de la muestra es la resina que se emplea para la elaboración de las láminas delgadas. Se trata de una resina EPOXY de dos componentes con marca comercial Microtec® que puede verse en la fotografía de la figura 6.14,

junto con el espectro Raman tomado sobre ella para este trabajo. Para evitar la interferencia de la resina con la muestra, su espectro se tomo sobre un portamuestras solo con resina, sin muestra mineral.

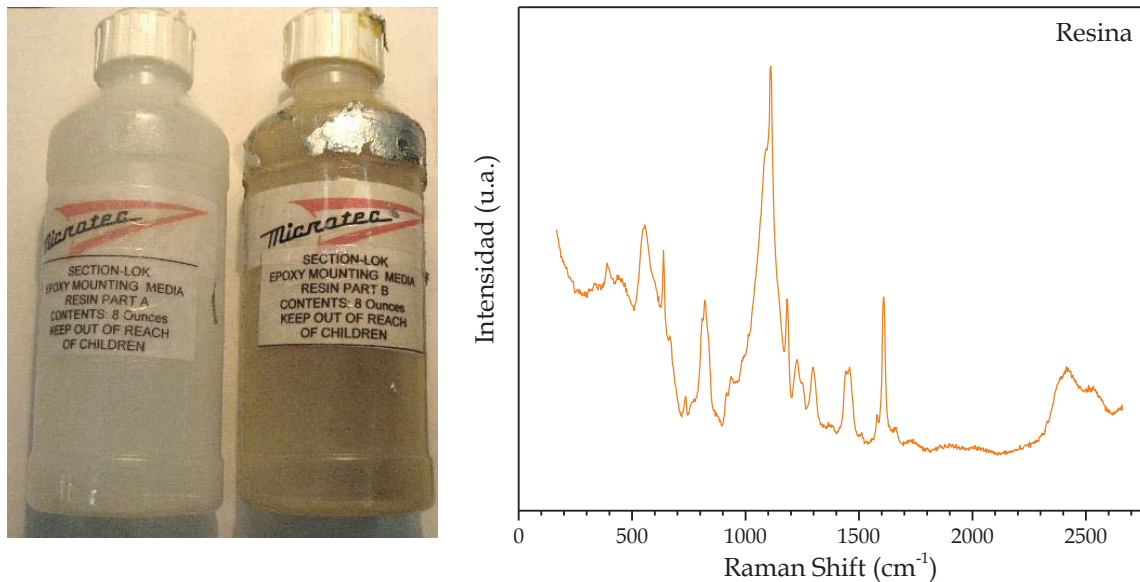


Figura 6.14: Fotografía de la resina epoxy Microtec® junto a su espectro Raman.

A la vista del espectro Raman de la resina, ésta puede contribuir al espectro en toda la región entre 0 y 1700 cm^{-1} con bandas relativamente intensas, y que coincide con la región del espectro donde se registran las bandas Raman de los minerales. Por ello, podría generar confusión a la hora de asignar mineralogías de no tenerla en cuenta. El espectro Raman de la resina también contribuye en la región en torno a 2500 cm^{-1} , con bandas superpuestas que dan como resultado una morfología ancha, pero en este caso es una región poco interesante en la asignación mineral.

Considerar la contribución de la resina a los espectros Raman del meteorito es importante ya que, a pesar de estar ante una muestra con poca porosidad y emplearse la resina solo en la cara de la muestra que toca el cristal, la resina se distribuye por cualquier poro o fractura (propio de la muestra o que se origine en el proceso de elaboración de la lámina). En la figura 6.15, se

puede ver el espectro de la resina en color azul y una medida tomada sobre la lámina delgada en color rojo. Con la ayuda de las líneas punteadas verticales, podemos ver como el espectro cambia, pero sus bandas más intensas se mantienen.

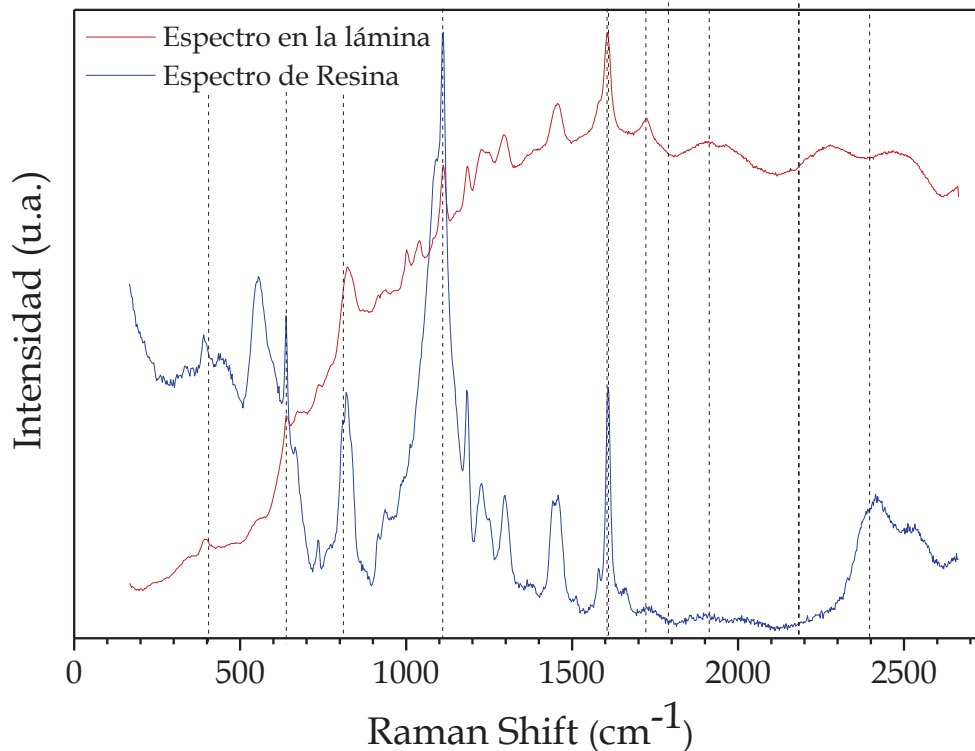


Figura 6.15: Espectro Raman de la resina epoxy, en azul, y de la resina en una esquina de la lámina delgada, en rojo.

Posteriormente, se procedió a generar una biblioteca de patrones minerales presentes en las muestras para poder elaborar los mapas Raman. Se hizo un primer análisis de espectros Raman seleccionando distintos puntos de los cóndrulos con distintos tiempos de medida y tamaños del pinhole (tabla 6.1). Es necesario este paso previo ya que cada equipo Raman tiene sus propias características instrumentales y se quiere una asignación lo más precisa posible.

Tabla 6.1: Número de espectros medidos en cada cóndrulo y sus condiciones de medida, para la generación de la biblioteca de patrones de mineralogías en los cóndrulos del meteorito de Dhofar.

| Cóndrulo | Nº puntos | Tiempo (s) | Pinhole (µm) |
|----------|-----------|------------|--------------|
| C | 52 | 60,0 | 100 |
| | 52 | 15,0 | 100 |
| OB | 16 | 60,0 | 250 |
| POP | 93 | 60,0 | 250 |
| R | 40 | 120,0 | 200 |

Entre los componentes que se han podido identificar, además de la resina, son: dos tipos de piroxenos (diópsido y enstatita), olivino tipo forsterita, óxido de hierro tipo hematites (dos espectros), Labradorita (feldespato tipo plagioclasa) y carbón.

6.4.1.1 Piroxenos

Como ya se vio en el apartado de la caracterización de piroxenos de las lavas del volcán El Laco (apartado 5.3.1), el primer paso para identificar piroxenos es el perfil de la banda próxima a 670 cm^{-1} . Cuando solo existe una banda a esa frecuencia se trata de un clinopiroxeno ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$), cuya simetría es monoclinica (C2/c). Cuando en torno a 670 cm^{-1} lo que se registran son dos bandas, se trata del espectro Raman de un ortopiroxeno ($(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$), cuya simetría es ortorrómbica (Pbca). En la figura 5.4 está representado el diagrama triangular $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ de las composiciones de los piroxenos y sus grupos espaciales y simetrías (Brown, 1972 y Cornelis y Cornelius, 1997).

En los cóndrulos del meteorito de Dhofar, tenemos un piroxeno de cada uno de estos dos tipos.

El diópsido es el clinopiroxeno que se identifica en el meteorito de Dhofar, cuyo espectro se puede ver en la figura 6.16. Como ocurriera en los clinopiroxenos de las lavas del capítulo 5, son los perfiles de banda de las bajas frecuencias,

con dos bandas bien definidas a 338 y 394 cm^{-1} y la relación de intensidades entre la banda de 668 cm^{-1} y la de 1013 cm^{-1} lo que permiten atribuir este espectro Raman al diópsido. La banda a 668 cm^{-1} es asimétrica, con un hombro a 679 cm^{-1} . Esta falta de simetría se puede deber a que, en los cóndrulos del meteorito de Dhofar el diópsido aparece siempre junto a la enstatita y, aunque se ha procurado seleccionar espectros lo más puro posibles en cuanto a caracterización mineralógica, hay contribución de la enstatita.

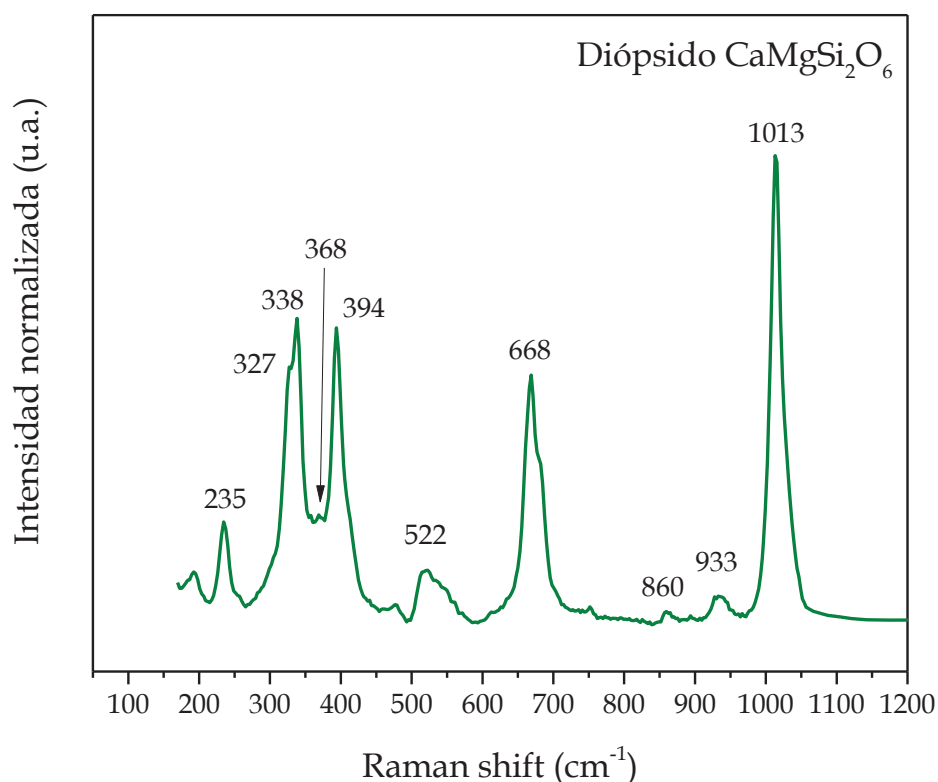


Figura 6.16: Espectro Raman del diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) obtenido en el meteorito de Dhofar y que será utilizado posteriormente para los mapas Raman.

Para la asignación de espectro Raman de la enstatita (MgSiO_3), una vez observado el perfil de banda centramos la atención en la región del espectro alrededor de 670 cm^{-1} . En esta zona, como ya se ha comentado, los clinopiroxenos tienen dos bandas que resulta diagnósticas para diferenciar entre las variedades de magnesio (como es nuestro caso) y las de hierro (ferrosilita). En el caso de las enstatitas, este doblete está

resuelto, esto quiere decir que se llegan a diferenciarse las dos bandas parcialmente solapadas. En nuestro espectro patrón, los valores de nuestras bandas son 663 y 682 cm^{-1} , como puede verse en la figura 6.17. Cuando se observa esta región en los espectros de ferrosilita, se aprecia una única banda ancha y asimétrica cuyo máximo se localiza entorno a los 680 cm^{-1} . La asimetría se debe a la existencia de un hombro con una frecuencia aproximada a 660 cm^{-1} . Este hombro es la contribución de una segunda banda no resuelta. Es importante recordar que, en equipos con una resolución baja cabe la posibilidad de no poder resolver esta región del espectro debido a la proximidad de estas bandas, por lo que podrían no ser concluyentes los espectros que se obtengan.

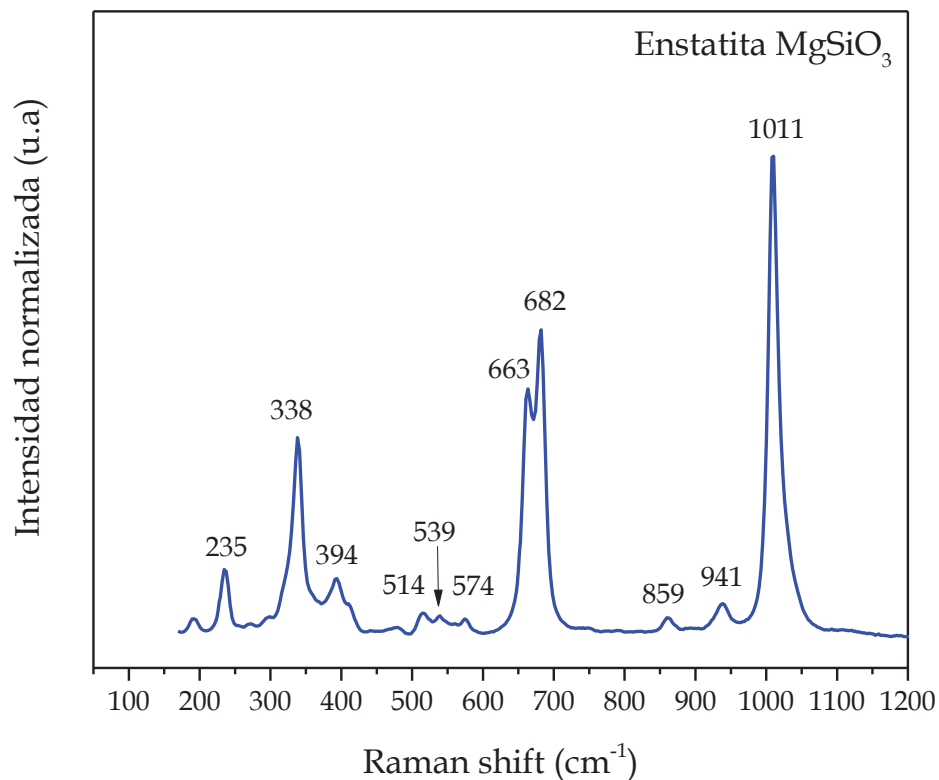


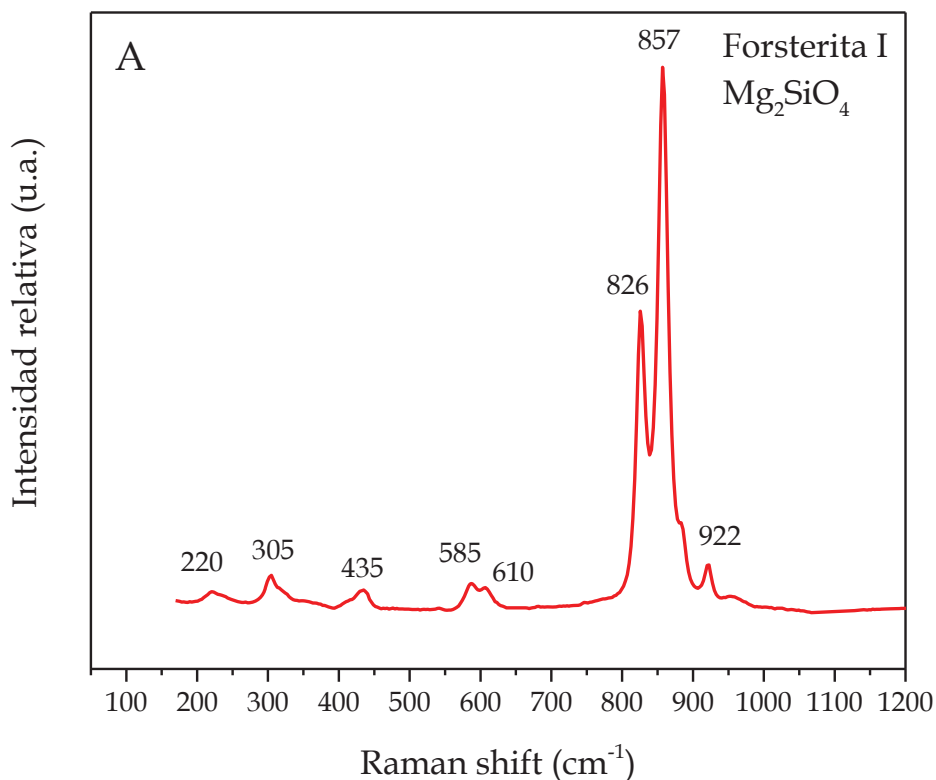
Figura 6.17: Espectro Raman de la enstatita (MgSiO_3) medida en el meteorito de Dhofar y empleado como patrón para los mapas Raman.

6.4.1.2 Olivino

En los patrones realizados para la caracterización de la condrita de Dhofar, se han podido identificar las bandas

principales del olivino ($823\text{-}828\text{ cm}^{-1}$, $854\text{-}859\text{ cm}^{-1}$) (figura 6.19). Estas bandas se deben la tensión simétrica (banda entre 817 y 829 cm^{-1}) la antisimétrica (banda entre 841 y 847 cm^{-1}) del enlace Si-O en este mineral (Mouri y Enami, 2008). Además, se detectan bandas menos intensas y con valores de frecuencia por debajo de 600 cm^{-1} se deben a las vibraciones de los cationes (Mg, Fe) y a las vibraciones de traslación y rotación del SiO_4 (McKeown *et al.*, 2010).

Se diferenciaron dos espectros en base a las intensidades relativas de las bandas principales. En un principio, nos planteamos la posibilidad de estar ante dos olivinos distintos.



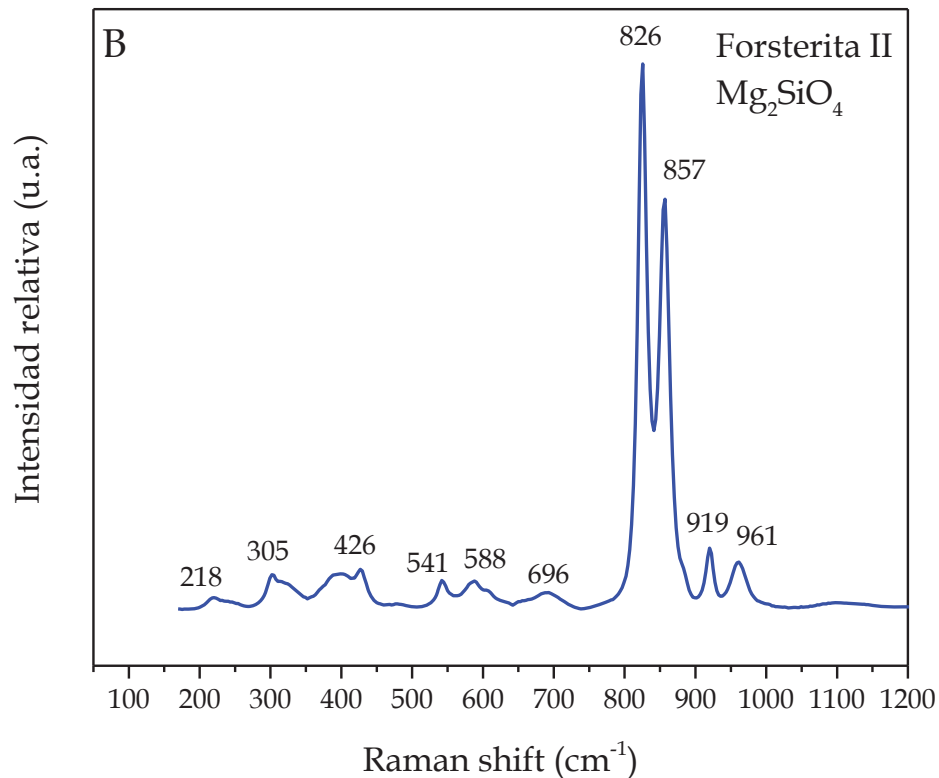


Figura 6.19: Espectro Raman de la forsterita (Mg_2SiO_4) medida en el meteorito de Dhofar y empleado como patrón para los mapas Raman.

Las variaciones de frecuencia de las dos bandas principales del espectro Raman del olivino están relacionadas con la proporción de Fe y Mg presente en la muestra. Los olivinos de hierro y magnesio forman una solución sólida en todo el rango de composiciones entre la forsterita (Mg_2SiO_4) y la fayalita (Fe_2SiO_4). Ambas fases minerales tienen la misma estructura ortorrómbica por lo que sus perfiles Raman son muy similares. La principal diferencia entre los espectros Raman de las especies puras es que las bandas principales de la fayalita son sensiblemente más anchas (2 cm^{-1}) y tienen valores de frecuencia más bajas que las del espectro de la forsterita (Chopelas, 1991). Estudios en muestras con distintas composiciones han calculado el contenido de forsterita (Fo)-fayalita (Fa) en función de los valores de frecuencia de las bandas principales del espectro (Kuebler *et al.*, 2006; Mouri y Enami, 2008; McKeown *et al.*, 2010; Breitenfeld *et al.*, (2018).

Los olivinos de hierro y magnesio forman una solución sólida en todo el rango de composiciones entre la forsterita (Mg_2SiO_4) y la fayalita (Fe_2SiO_4). Estudios previos en muestras de distintas composiciones han demostrado que es posible determinar el contenido de forsterita-fayalita (Fo-Fa) en función de los valores de frecuencia de las dos bandas principales del espectro Raman (Kuebler *et al.*, 2006; Mouri y Enami, 2008; McKeown *et al.*, 2010; Breitenfeld *et al.*, 2018).

En concreto, Breitenfeld *et al.*, (2018) estudiaron olivinos con porcentajes Fo-Fa desde un 10% hasta un 90% y establecieron la ecuación 6.1 para determinar el porcentaje de forsterita presente en función de la frecuencia antisimétrica Si-O del olivino ($\nu_{\text{Si-O}}$).

$$\% \text{Fo} = -0,179625\nu_{\text{Si-O}}^2 + 310,077 \nu_{\text{Si-O}} - 133717 \quad (6.1)$$

Antes de calcular el porcentaje de Fo-Fa del olivino de la muestra de Dhofar, hay que tener en cuenta que este meteorito ha sufrido metamorfismo por *shock*. Estos efectos de compresión dinámica pueden dar lugar a un desplazamiento de las bandas del olivino a valores de frecuencia más altos. Por ejemplo, experimentos en condiciones estáticas de presión con celdas de diamante entre 0 y 8 GPa, muestran que la banda de tensión antisimétrica sufre un desplazamiento de $3,6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (Yasukuza, 2009). Distintos estudios experimentales concluyen que la estructura del olivino no ve modificada su estructura por *shock* cuando las presiones que ha soportado son inferiores a 60 GPa (Heymann y Celucci, 1988, Farrell-Turner *et al.*, 2005). Dadas las características del metamorfismo de *shock* observadas en el estudio petrográfico, con olivinos con extinciones ondulantes y fracturas planas, el meteorito de Dhofar habría soportado un *shock* débil de entre 15 y 20 GPa (Stöffler *et al.*, 1991). Por ello, podemos asumir que los valores de frecuencia de nuestros espectros responden únicamente a la composición.

De esta forma hemos obtenido que el olivino del meteorito de Dohfar tiene un 95,42% de forsterita en los cóndrulos porfídicos de olivino y de olivino con piroxeno, y en los cóndrulos de olivino barrado este porcentaje es de 91,21%. En el olivino de la matriz, este porcentaje es de 92,21%.

Tabla 6.2: Tabla de las condiciones de las medidas Raman tomadas en cada uno de los cóndrulos que contienen olivino y la frecuencia media de la banda en torno a 857 cm^{-1} y el %de forsterita que obtiene a partir de ello. Tipos de cóndrulos: PO-porfídico de olivino; POP-porfídico de olivino y piroxeno y BO-barrado de olivino.

| Elemento analizado | Número de puntos | Tiempo (s) | Frecuencia Raman media (cm^{-1}) | %Fo calculado |
|----------------------|------------------|------------|---|---------------|
| Cóndrulo PO | 1600 | 1,5 | 857,9 | 95,42 |
| Cóndrulo POP | 400 | 3,0 | 857,9 | 95,42 |
| Cóndrulo BO | 1600 | 1,2 | 856,0 | 91,21 |
| Olivino de la matriz | 400 | 2,0 | 856,7 | 92,21 |

Al observar los perfiles de banda de los espectros de olivino, se pueden ver diferencias en las relaciones relativas de las dos bandas más intensas. Como se puede ver en los espectros de la figura 6.19, comparten muchas de las bandas, pero existen pequeñas diferencias, además de las relaciones relativas de las bandas 826 y 857 cm^{-1} . Esta diferencia en los espectros se debe a que el olivino es capaz de polarizar el haz del láser generando distintos espectros según la orientación de dicho cristal de olivino. Cuando lo que se analiza no es un monocristal, la probabilidad hace que este efecto de polarización se elimine por las contribuciones de todas las orientaciones posibles. En esta muestra, como se pudo ver en el microscopio petrológico, el olivino se encuentra formando cristales de varios milímetros con un desarrollo de cada uno de ellos en continuidad óptica (con los nícoles cruzados se extingue todo el cristal al unísono). Esto, al ser analizado por espectroscopía Raman, lo que vemos son espectros polarizados dependiendo de cada cristal. Las

bandas que se pueden observar en unos y otros espectros responden a este hecho. Como puede verse en los estudios de Chopelas (1991), la relación de intensidad en que la banda de 826 cm^{-1} es menos intensa que la de 857 cm^{-1} se produce en la dirección del eje (zz) y (xy) como sucede en el espectro A de la figura 6.18. Dicha relación es a la inversa, en el eje (yy) como en el espectro B de la figura 6.19; y es prácticamente igual en el eje (xx). Más adelante, se mostrará la representación espacial de la relación entre las bandas.

Otros ejemplos son la banda de 920 cm^{-1} , que podemos ver en los dos tipos de espectro y que Chopelas (1991) solo observa en el eje (yz) que es una dirección en la que no se registran las bandas 826 y 857 cm^{-1} ; o la banda de 585 cm^{-1} que también se puede observar en ambos espectros de la figura 6.18 y que se registra en las direcciones (xy) y (xz). Como la orientación de cada cristal respecto al plano en el que se ha realizado la sección para la lámina delgada no responde a ninguna orientación preferente, se pueden ver distintas contribuciones propias de varios planos.

6.4.1.3 Hematites

Como se podía observar en la lámina delgada, el óxido de hierro está muy presente en la muestra. La identificación del óxido de hierro fue, como ya sucediera en los magmas de El Laco en el capítulo 5, a través del perfil de banda y con la banda diagnóstica a 1300 cm^{-1} . De esta forma, se pudo identificar como el hematites ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$).

El espectro del hematites depende mucho del tamaño de grano y la cristalinidad. Ya se comentó en el capítulo 5 que, aunque el espectro puro de la hematites no cuenta con una banda a 660 cm^{-1} , es habitual encontrar esta banda en muestras poco cristalinas y/o con impurezas (Bikiaris *et al.*, 1999; Zoppi,

2005). En base a la distribución que se observa del hematites, cubriendo cóndrulos de manera parcial y en el interior de grietas y fracturas, parece tratarse de una alteración por oxidación de otras fases previas (De Faria y Lopes, 2007) dado como resultado un hematites poco cristalino y desordenado como los de los espectros obtenidos.

En el caso de las muestras del meteorito, se observan dos tipos de espectros distintos con la banda antiferromagnética del segundo armónico vibracional del hematites a 1300 cm^{-1} (Martin, *et al.*, 1977), tan identitaria del hematites desordenado o de baja cristalinidad. Estos espectros se muestran en las figuras 6.20 y 6.21.

En el caso del patrón del espectro del hematites de la figura 6.19, la banda más intensa es la de 660 cm^{-1} , tiene un hombro a 618 cm^{-1} que podría tratarse de los mismos modos vibracionales en un hematites bien cristalizado (De Faria y Lopes, 2007).

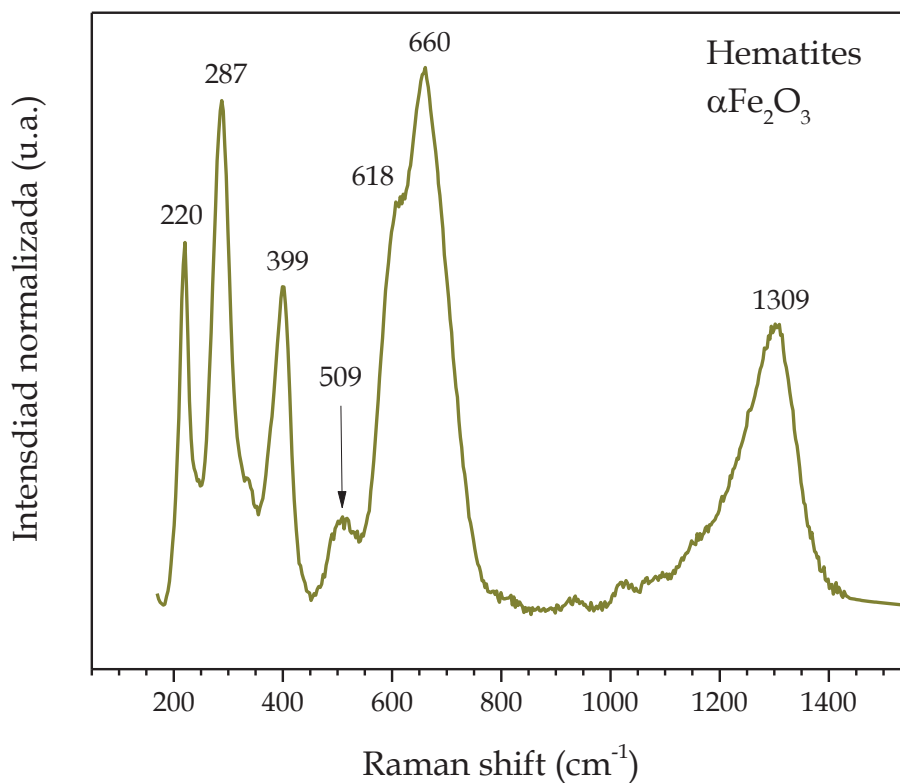


Figura 6.20: Primer espectro Raman de la hematites ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) medida en el meteorito de Dhofar.

En la región de bajas frecuencias del espectro 6.19 se registran las tres bandas propias del hematites, a 220, 287 y 399 cm^{-1} .

En el espectro 6.20, se ha obtenido un espectro mixto de hematites, con las bandas 391 y 1304 cm^{-1} , y cromita con las bandas 552 y 690 cm^{-1} (Lafuente *et al.*, 2005). Se observan también unas bandas muy bien definidas a 252, 302, 482 y 1005 cm^{-1} que se ha logrado atribuir a ninguna especie mineral.

El hecho de que el espectro atribuible a la cromita no se haya obtenido de manera independiente al del hematites hace pensar que estemos ante una cromita parcialmente oxidada. Y que por otra parte exista hematites no necesariamente como producto de oxidación de la cromita si no también de otros componentes del meteorito, o que por su gran movilidad no aparece asociado a la cromita.

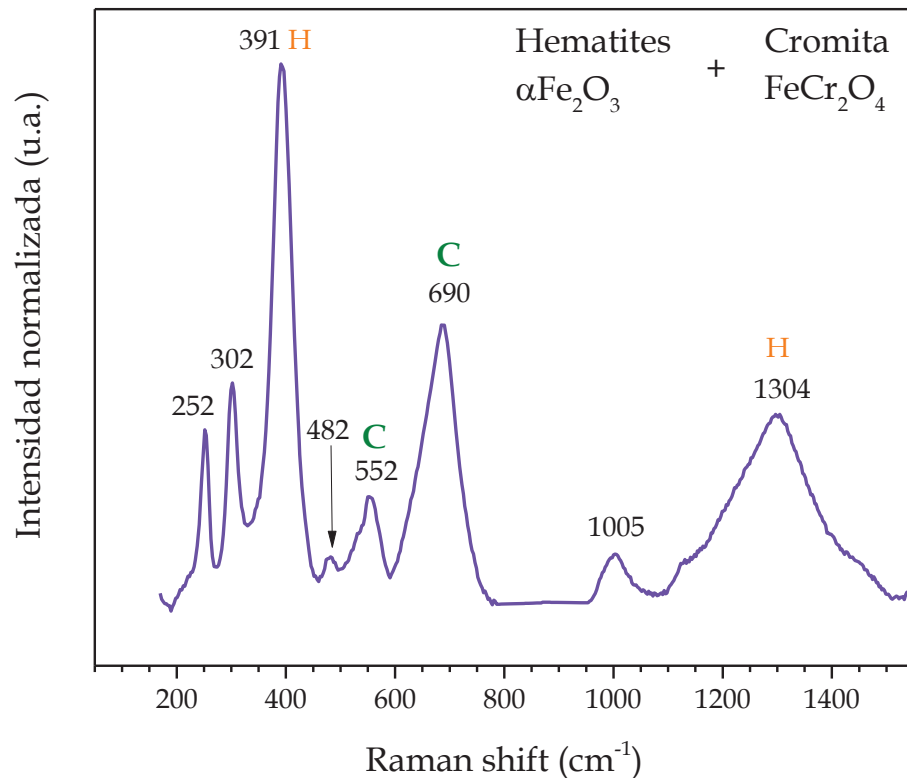


Figura 6.21: Segundo espectro Raman de la hematites ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) medida en el meteorito de Dhofar.

6.4.1.4 Labradorita

Se ha podido identificar también la existencia de feldespato. Este grupo de minerales, pertenecientes a los tectosilicatos, fueron también analizados durante el estudio de las muestras del volcán de El Laco. Como ya se analizó entonces, es la posición de las dos o tres bandas características de este grupo, y que se sitúan entre 450 y 515 cm^{-1} , las que son determinantes para la identificación del feldespato correspondiente. Concretamente la más intensa de ellas, la que se sitúa entre 505 y 515 cm^{-1} (Sharma *et al.*, 1983). En esta ocasión, la posición de la banda nos hace identificar nuestro feldespato como una plagioclasa tipo labradorita. Además, la labradorita posee una banda intensa y estrecha a 175 cm^{-1} que es característica y se puede emplear para identificarla (Veneranda *et al.*, 2019), aunque en nuestro caso esté parcialmente recogida debido al filtro, como se puede ver en la figura 6.22.

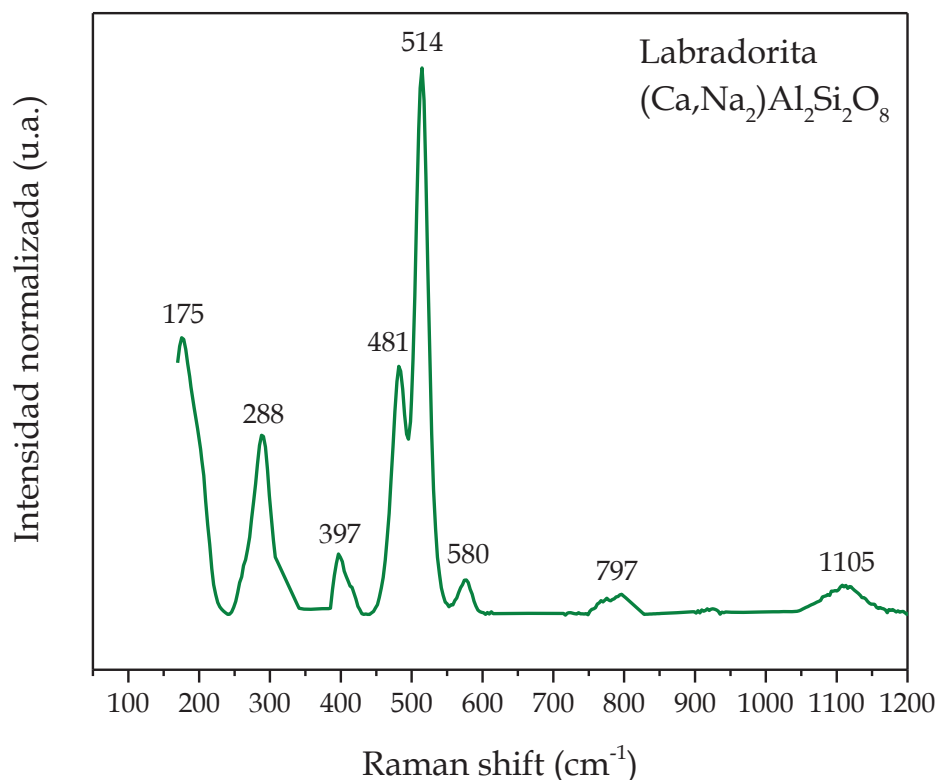


Figura 6.22: Espectro Raman de la labradorita ((Ca, Na₂)Al₂Si₂O₈) medida en el meteorito de Dhofar.

6.4.1.5 Carbón

Por último, se ha podido identificar también el carbón como componente presente en los espectros de este estudio. La espectroscopía Raman es una herramienta que ha quedado ampliamente demostrada como la más eficiente a la hora de poder estudiar e identificar este tipo de compuestos. Esto se debe a la sensibilidad a los cambios que puede registrarse mediante esta técnica.

En nuestro espectro, que se puede ver en la figura 6.23, se identifican las bandas D y G propias del carbono. Cuando estamos ante un grafito muy ordenado, éste tiene un único modo vibracional activo en Raman, próximo a 1575 cm⁻¹ y conocido como banda G. Pero cuando disminuye su simetría o cuando el tamaño de sus cristales es inferior a 1000Å, esta

banda G se ensancha y aparece una nueva banda a 1355 cm^{-1} , la banda D (Tuinstra y Koenig, 1970).

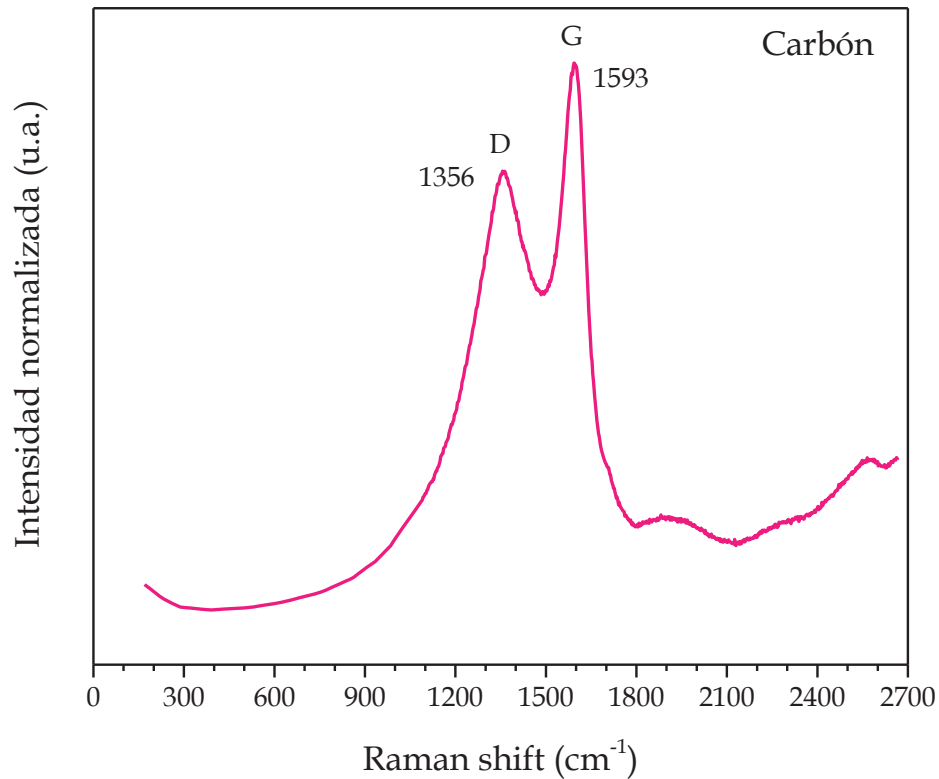


Figura 6.23: Espectro Raman del carbono desordenado obtenido en el meteorito de Dhofar y que ha sido empleado como patrón para los mapas Raman.

A la vista de los resultados que se mostrarán en la distribución de los distintos componentes en los cóndrulos del meteorito de Dhofar, atribuimos la presencia de este carbón a una modificación de la resina por calentamiento por efecto del láser al tomar las medidas.

6.4.2 Mapas de espectroscopía Raman y mapas elementales de microsonda electrónica

Una vez identificados los minerales que componen los patrones, pasamos a la elaboración de los mapas composicionales.

Dada la alta resolución espacial de cada espectro, de 0,156 μm , se seleccionaron distintas áreas de los cóndrulos para tener una cantidad de espectros representativos que permitieran interpretar los cóndrulos de la condriila de Dhofar. Sobre estas áreas se crea una malla de puntos de manera que, cada uno de estos puntos, será un espectro Raman compuesto por las contribuciones de los componentes minerales que lo forman. El total de mapas junto con las condiciones de medida, se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3: Cóndrulos junto con las características de los mapas Raman generados en cada uno de ellos. Las diferencias entre los distintos tamaños de los mapas, la resolución, los tiempos de adquisición por espectro y el pinhole utilizado en cada caso responden a las características de cada cóndrulo y al ensayo que se llevaba a cabo para comprobar la efectividad de esta rutina. Tipos de cóndrulos: PP- porfídico de piroxeno; PO-porfídico de olivino; POP-porfídico de olivino y piroxeno; BO-barrado de olivino; R-radial; C-criptocristalino.

| Cóndrulo | N° espectros/ mapa | Tamaño (μm) | Resolución ($\mu\text{m}/\text{punto}$) | Tiempo adquisición (s) | Pinhole (μm) |
|----------|-----------------------|-----------------------------|--|------------------------------|------------------------------|
| PP | 900 x 20 | 900 x 200 | 1 x 10 | 2 | 200 |
| PO | 40 x 40 | 400 x 400 | 10 | 1,5 | 200 |
| | 40 x 40 | 400 x 400 | 10 | 1,5 | 200 |
| | 40 x 40 | 400 x 400 | 10 | 1,5 | 200 |
| | 40 x 40 | 400 x 400 | 10 | 6,0 | 200 |
| | 40 x 40 | 400 x 400 | 10 | 6,0 | 200 |
| | 40 x 40 | 400 x 400 | 10 | 6,0 | 200 |
| | 40 x 40 | 400 x 400 | 10 | 6,0 | 200 |
| POP | 20 x 20 | 40 x 40 | 2 | 3,0 | 250 |
| BO | 40 x 40 | 40 x 40 | 1 | 1,2 | 250 |
| R | 40 x 42 | 40 x 42 | 1 | 2,0 | 200 |
| C | 20 x 20 | 200 x 200 | 10 | 2,5 | 100 |
| | 40 x 40 | 40 x 40 | 1 | 25,0 | 100 |
| | 40 x 40 | 40 x 40 | 1 | 15,0 | 100 |

Con la biblioteca de patrones ya explicada, se pasa a la identificación y asignación de las contribuciones que generan cada uno de estos patrones de manera automática.

Como se puede ver en la figura 6.24, partiendo de un espectro experimental obtenido en uno de los cóndrulos (espectro negro en la figura) se pueden identificar las fases minerales que lo forman y el porcentaje que contribuye cada una de ellas.

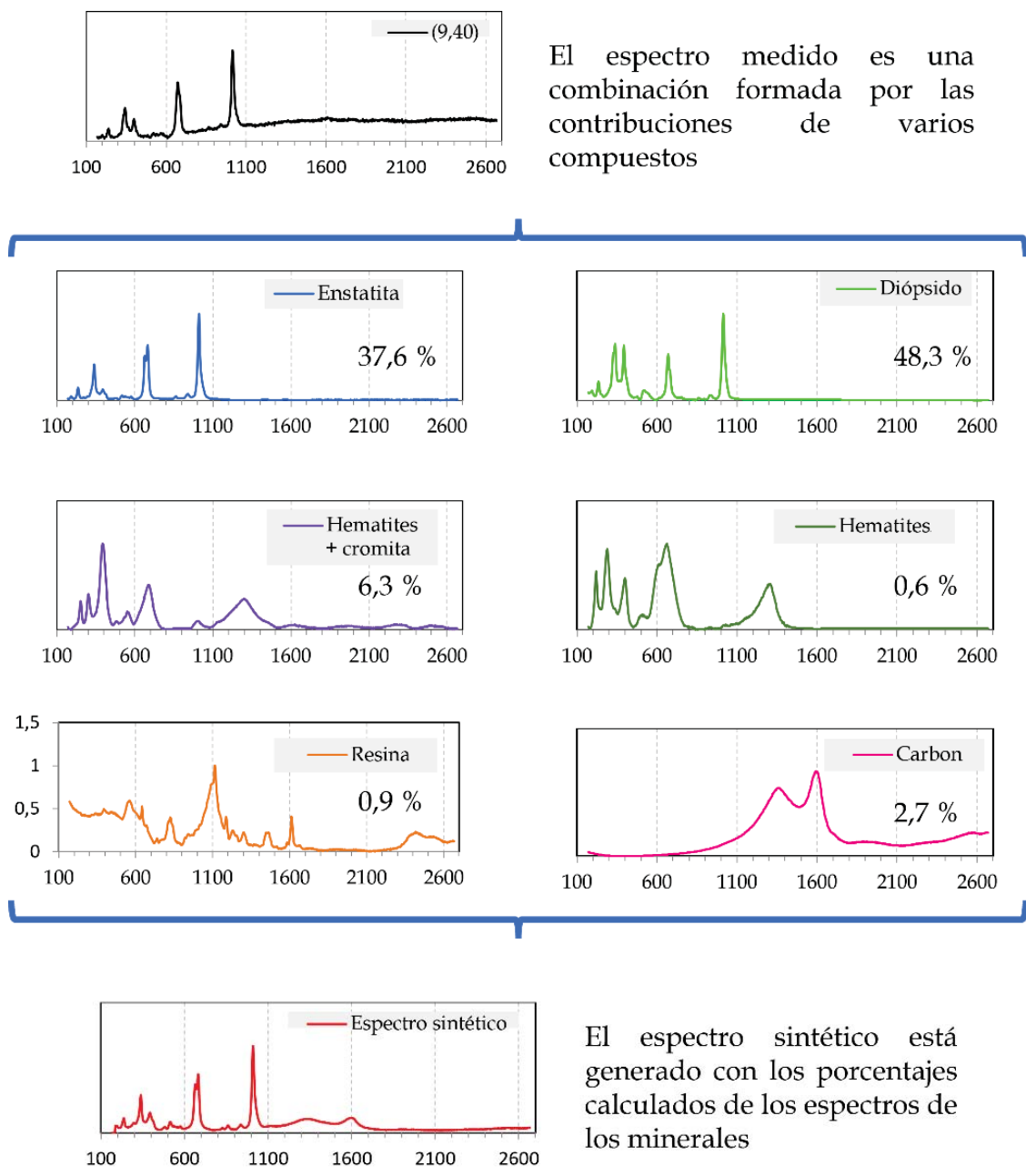


Figura 6.24: Esquema de la metodología seguida para la interpretación porcentual de los componentes de cada espectro experimental. Partiendo de un espectro raman experimental (en color negro), se obtiene el porcentaje que contribuye cada una de las especies minerales existentes en la biblioteca. Para comprobar la buena correlación de estos porcentajes, se genera un espectro sintético (en color rojo) a partir de ellos. Se ha tomado de ejemplo el espectro 9-40 del mapa de 20x20 del cóndrulo criptocristalino.

Así, en el caso que se muestra como ejemplo, el 37,6 % del espectro experimental se debe a enstatita mientras que el 48,3 % se debe a Diópsido. El 14,1 % restante hasta llegar al 100% del espectro se debe a otros componentes menores: hematites, resina y carbón.

A modo de comprobación, se genera un espectro sintético con los porcentajes de los componentes del espectro. Como se observa en la figura 6.25 el espectro experimental 9-40 (en color negro) y el espectro sintético (en rojo) son muy similares.



Figura 6.25: comparación visual del espectro experimental y el espectro sintético, del espectro 9-40 del mapa de 20x20 del cóndrulo criptocristalino.

En base a ello, se pasa a explicar su aplicación a cada uno de los cóndrulos con las características de cada caso.

6.4.2.1 Cóndrulos porfídicos de piroxeno (PP)

Empezando por el cóndrulo porfídico de piroxeno, se seleccionó un área central de 900 μ m x 200 μ m con un total de 18.000 espectros. Al ser el primero de los cóndrulos que sometimos a este análisis, seleccionamos un área demasiado grande y difícil de manejar, por lo que para el resto de los cóndrulos se prefirió la caracterización de varias zonas de menor tamaño.

Se ha mostrado en la figura 6.26 el área seleccionada sobre el cóndrulo PP para el mapa Raman, tanto sobre la fotografía de microscopio óptico con nícoles paralelos como sobre la fotografía de luz reflejada.

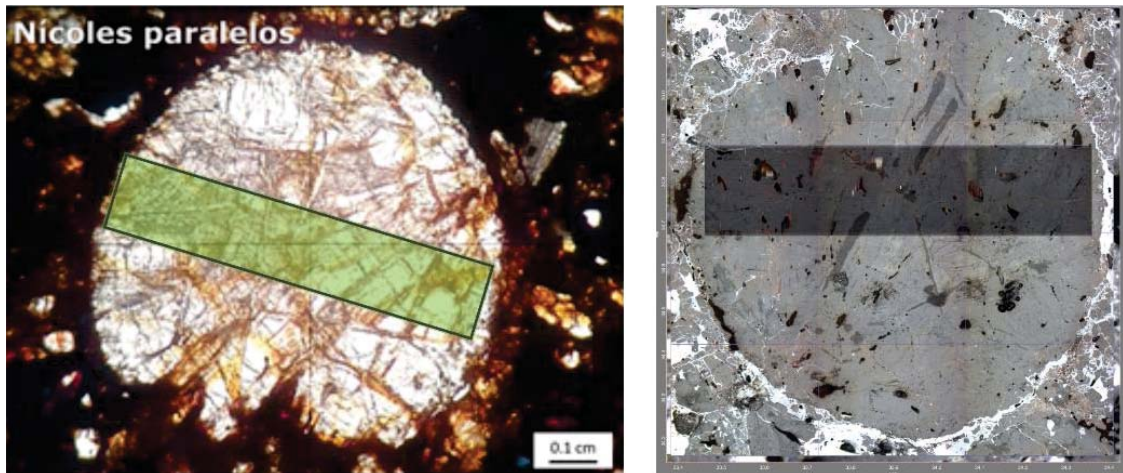


Figura 6.26: Imágenes del cóndrulo porfídico de piroxeno sobre las que se han marcado el área correspondiente al mapa Raman. A la izquierda, fotografía de microscopio óptico con nícoles paralelos. A la derecha, imagen de luz reflejada del Raman confocal.

De cada uno de estos espectros calculamos sus componentes y, en base a ellos, obtenemos los distintos mapas minerales de distribución que se ven en la figura 6.27.

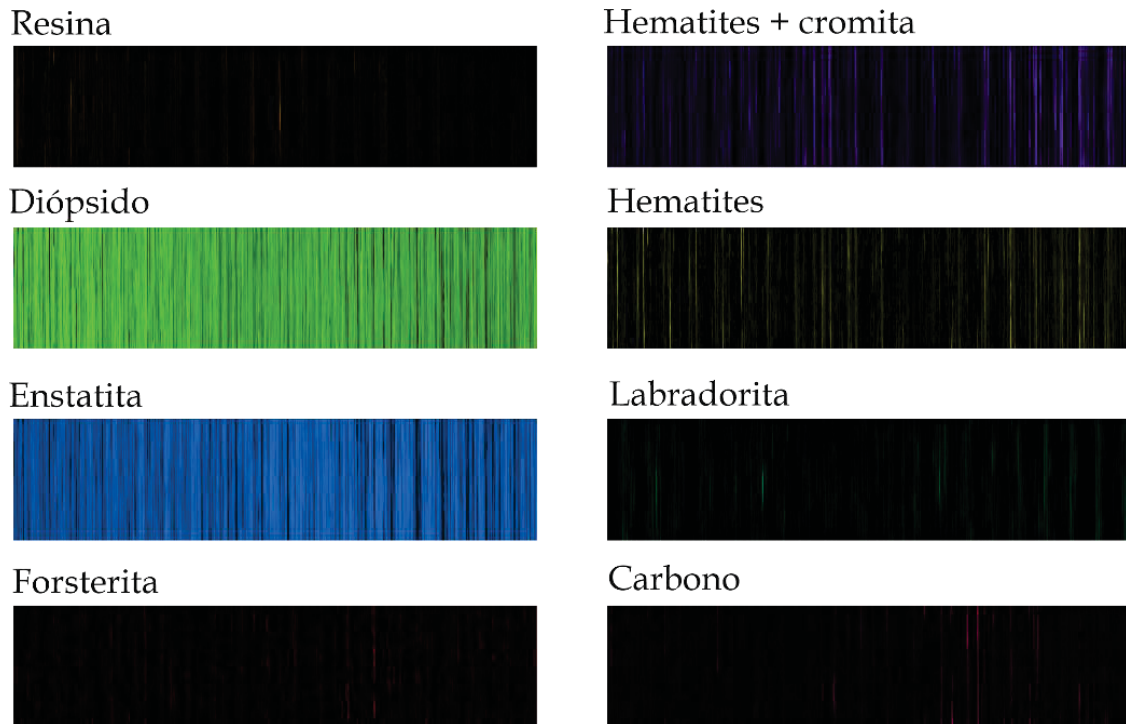


Figura 6.27: Mapas de distribución de las mineralogías de la región estudiada del cóndrulo porfídico de piroxeno.

Se puede ver que diópsido y enstatita coexisten, siendo los compuestos más abundantes. El hematites es el tercer compuesto en abundancia y el resto de compuestos no resultan representativos.

Cuando contabilizamos el porcentaje de cada uno de los compuestos identificados en la muestra, obtenemos las proporciones que se recogen en el gráfico circular de la figura 6.28. Como era de esperar, los piroxenos son los componentes más abundantes alcanzando el 75,1% del total. El hematites supone el 2,9% del espectro y el hematites con cromita el 12,9%. El carbón aporta el 3,7% del espectro, la labradorita el 2,6%, la resina el 2,3% y la forsterita el anecdótico con un 0,6%.

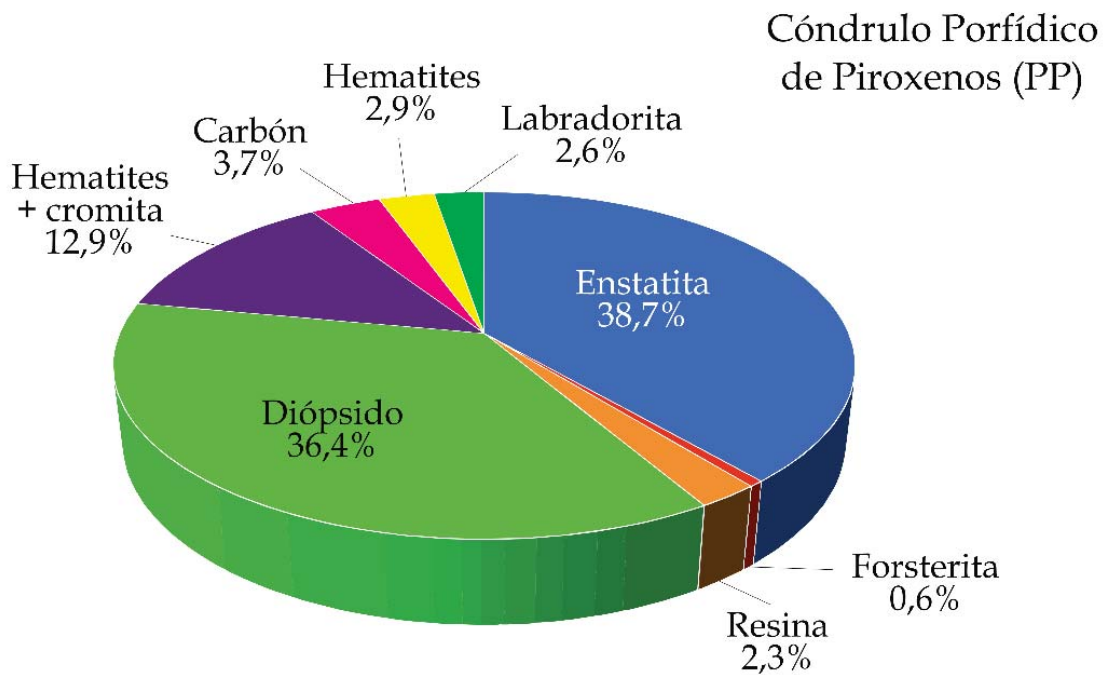


Figura 6.28: Gráfico circular con las proporciones mineralógicas del área estudiada en el cóndrulo porfídico de piroxenos.

Un tercer análisis de la distribución mineralógica, y el más interesante para cartografiar la distribución de los minerales en las muestras, es la representación de la mineralogía dominante en cada punto analizado. Se otorga a cada punto de análisis el color correspondiente a la mineralogía que contribuye más al espectro propio de ese punto. Al hacer esta cartografía en la sección que se está analizando del cóndrulo porfídico de piroxeno, se observa que existe una cierta selección de la distribución de los piroxenos. Como se muestra en la figura 6.29, el diópsido está más limitado en uno de los extremos con una progresiva transición hacia la enstatita, siendo la parte más interna del cóndrulo la que está dominada por este segundo mineral. El hematites también parece más presente asociado a la enstatita que al diópsido.

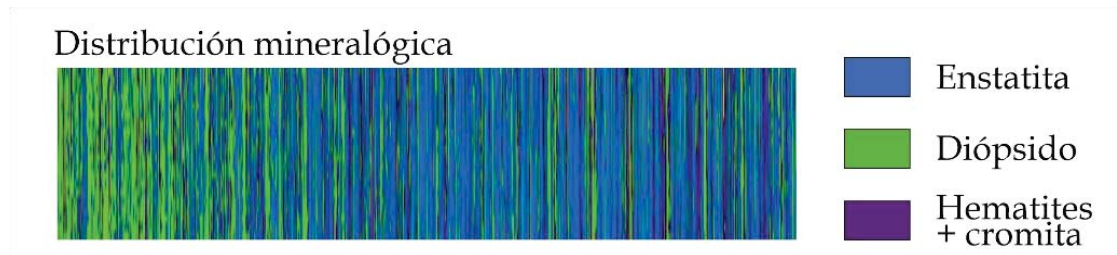


Figura 6.29: Mapa Raman con las distribuciones mineralógicas de los elementos identificados a partir de sus atribuciones.

Con los mapas de microsonda electrónica que se hicieron posteriormente se comprueba que, a una escala mayor, hay una distribución de elementos que puede responder también a esta diferenciación mineralógica en dominios. Se ha fijado la atención en cuatro de ellos, los que se muestran en la figura 6.30, los elementos que forman parte de los piroxenos identificados por espectroscopía Raman. Estos son sílice, magnesio, hierro y calcio.

En el mapa del magnesio, se ven dos modas en cuanto a cantidad de magnesio dentro del cóndrulo. Como cabría esperar, esto se debe a los dos piroxenos que se han identificado, siendo la enstatita la que tiene un color más amarillento por tener más magnesio.

Puesto que la mayor diferencia elemental entre el diópsido y la enstatita es la presencia de calcio, se puede interpretar que las zonas coloreadas de azul en el mapa del calcio sean cristales de diópsido.

La presencia de hierro, en tonos azul-verdoso en el mapa de abajo a la izquierda, se distribuye de manera filamentosa por el cóndrulo, sobre todo a través de fracturas. Es el único hierro que se aprecia en el cóndrulo lo que, junto con su distribución, hace posible su interpretación como componente del hematites.

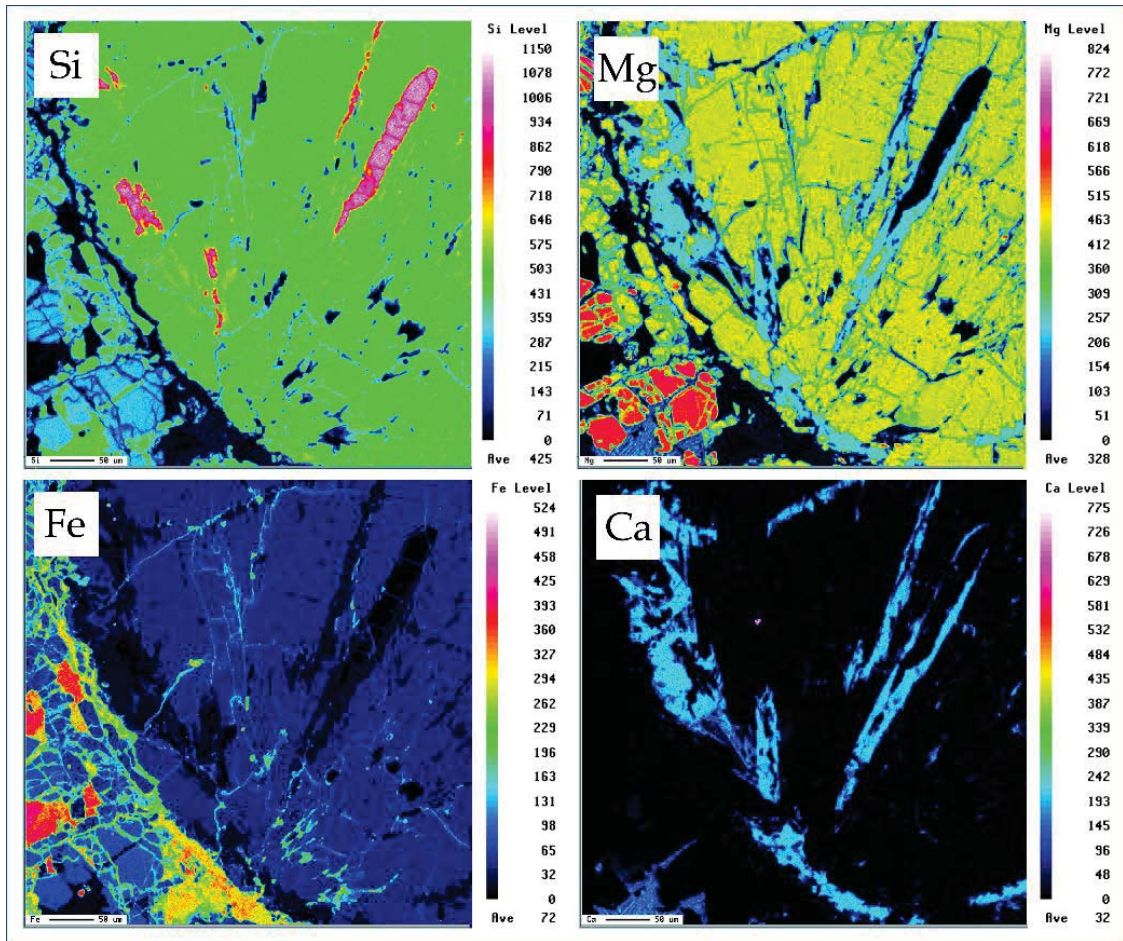


Figura 6.30: Mapas de los elementos Si, Mg, Fe y Ca de microsonda electrónica del cóndrulo porfídico de piroxeno.

6.4.2.2 Cóndrulos porfídicos de olivino (PO)

Para analizar el cóndrulo porfídico de olivino se hicieron siete mapas Raman, pasando a analizar uno de ellos, marcado con un recuadro verde en la figura 6.31.

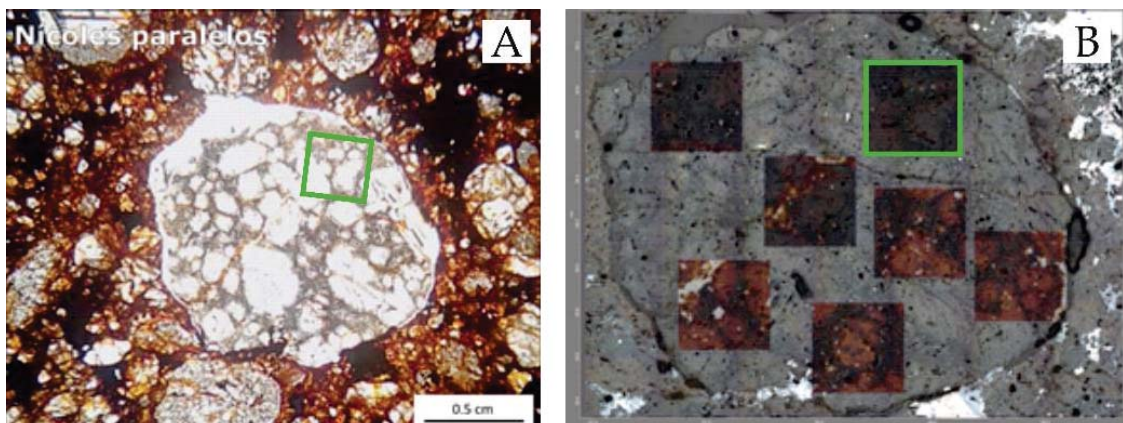


Figura 6.31: Cóndrulo porfídico de olivino en lámina delgada con luz transmitida (A) y con luz reflejada (B). En la imagen B se pueden ver los rectángulos de los mapas Raman realizados. En ambas fotografías, se ha marcado con un rectángulo verde la superficie que vamos a analizar.

Estos mapas tienen unas dimensiones de $400 \times 400 \mu\text{m}$ (40×10 espectros). Al igual que hicieramos con el cóndrulo PP, se calcularon los mapas minerales de cada uno de los componentes, que pueden verse en la figura 6.32.

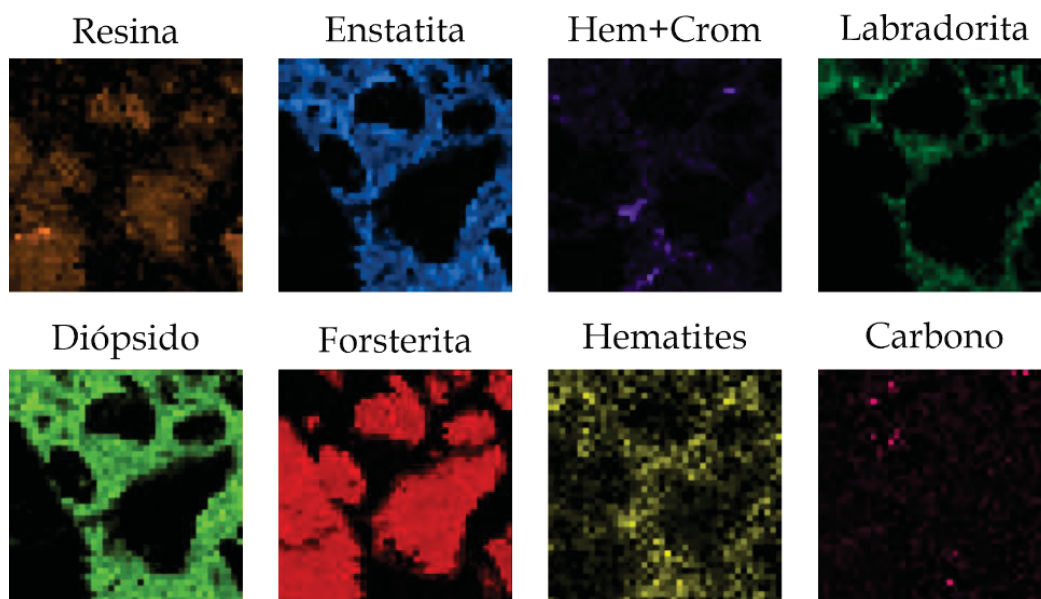


Figura 6.32: Mapas de distribución de las mineralogías existentes en el cóndrulo porfídico de olivino (PO).

Se puede observar que la resina tiene una mayor señal coincidiendo con los cristales de olivino. Esto puede explicarse por la transparencia de estos cristales que permitan recoger señal de la resina que está sirviendo de pegamento de la muestra a la lámina. A la mesostasia que se observa entre los cristales de olivino, se ha podido atribuir una composición de piroxenos y labradorita, como era esperable para condritas equilibradas. El hematites junto con la cromita se observa preferentemente en torno a los cristales de olivino. El carbono tiene una distribución muy homogénea por su posible origen debido a la alteración de la resina por efecto del láser durante la toma de medidas Raman.

Ante la polarización que se produce en la forsterita dependiendo de la orientación, se realizó un segundo mapa de distribución de la forsterita en función de la relación de intensidades entre la banda de 826 cm^{-1} y la de 857 cm^{-1} . En la figura 6.33 se han representado en color azul aquellos espectros en los que la relación es inferior a 1, la banda 826 es menos intensa que la de 857, y en color rojo cuando la situación es inversa. Las zonas en color crema son aquellas en que dicha intensidad es próxima a uno, las bandas tienen prácticamente la misma intensidad. Se puede comprobar, como ya vimos en el microscopio petrológico, que los cristales de olivino son monocristales que han crecido en continuidad óptica.

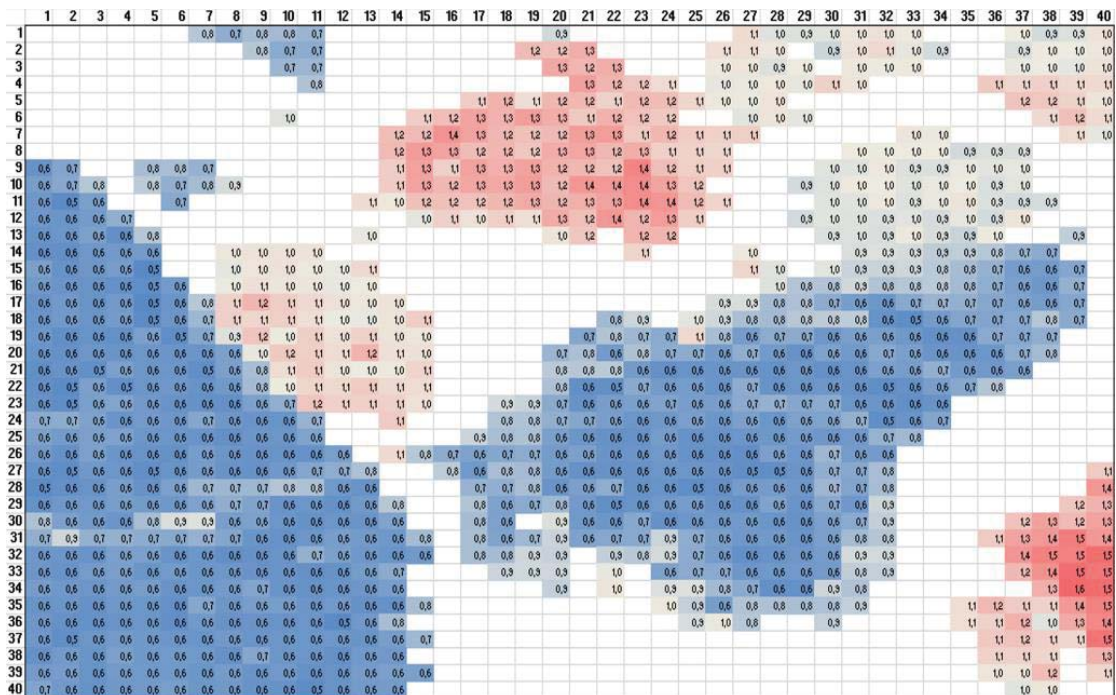


Figura 6.33: Mapas de distribución de las relaciones de intensidad entre las dos bandas más características del olivino, la de 826 y 857 cm^{-1} , en el cóndrulo PO. En color azul se representan las relaciones inferiores a 1 (la intensidad de la banda 826 es inferior a la de 857); en rojo cuando la relación es superior a 1 (la relación de intensidades es la contraria) y en color crema cuando esta relación es próxima a 1 (las intensidades de ambas bandas son muy similares).

Al representar los porcentajes de cada mineral en el diagrama circular de la figura 6.34 se observa que existe un

predominio de la forsterita sobre el resto de las mineralogías, con un 45,5% del total. La siguiente mineralogía con más representación son los piroxenos de la mesostasia, con un 17,3% diópsido y un 14,5% enstatita. El hematites junto con la cromita suponen el 8,1% de la contribución a los espectros. La labradorita representa el 6,1%, formando parte de la mesostasia. La resina y el hematites solo no son significativos para el cómputo total de las contribución de los distintos patrones a los espectros.

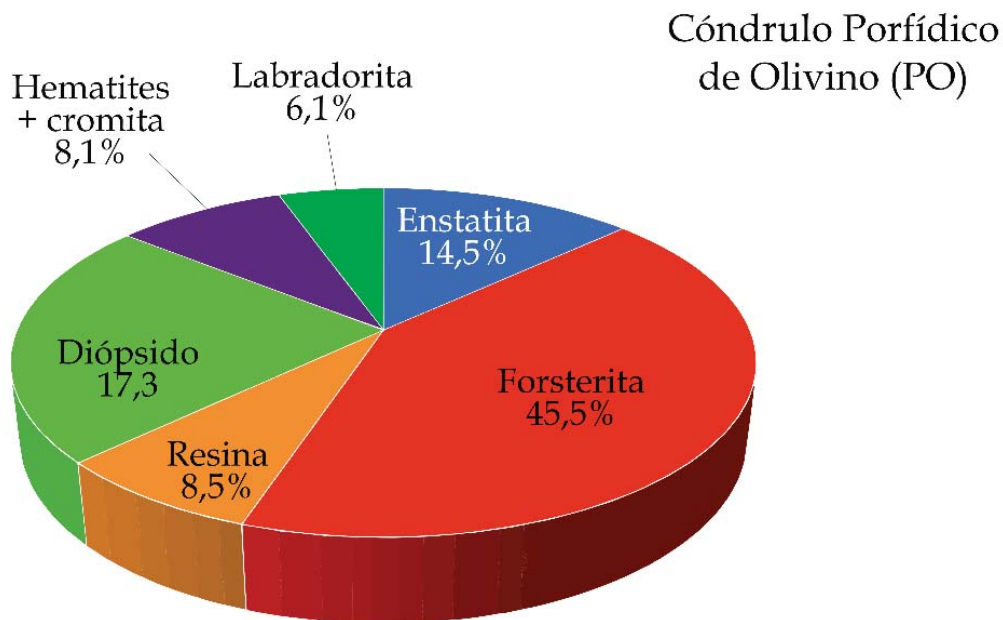


Figura 6.34: Gráfico circular con las proporciones mineralógicas del área estudiada en el cóndrulo porfídico de olivino (PO).

Aunque hayamos decidido hacer secciones de la muestra, éstas son lo suficientemente representativas como para comprender la distribución espacial de las distintas mineralogías en el cóndrulo.

Como se puede ver en la figura 6.35, los fenocristales de olivino son identificados como forsterita y se muestran en color rojo en la figura.

La mesostasia se ha coloreado de color verde claro principalmente ya que es el diópsido el componente mayoritario en esa región. La parte de la mesostasia que rodea a los fenocristales es coloreada en azul por ser el lugar donde la enstatita contribuye más a los espectros.

El resto de los compuestos que se identifican en estos cóndrulos no contribuyen de manera significativa.

Distribución mineralógica

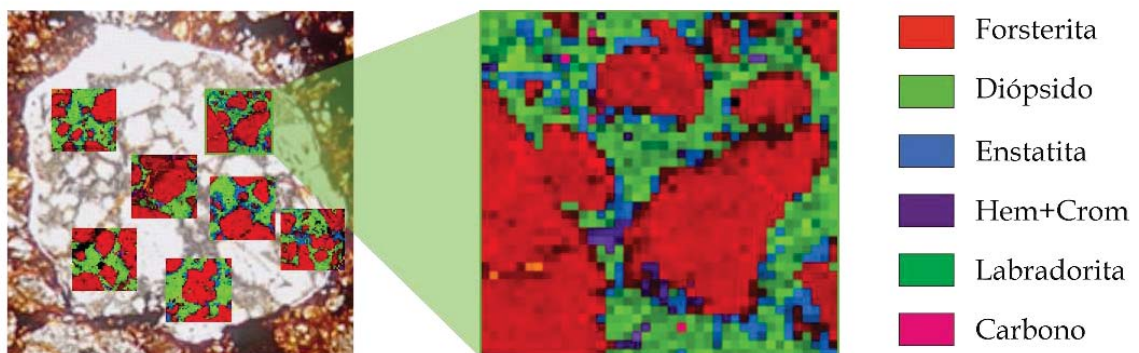


Figura 6.35: Distribución mineralógica obtenida por el mapeo Raman, superpuestos a la fotografía de microscopio petrográfico. Se ha hecho una ampliación del mapa sobre el que estamos comentando.

En el momento de analizar la distribución elemental en los cóndrulos porfídicos de olivino, en la figura 6.36, se muestran los mapas elementales del silicio, el magnesio, el hierro y el calcio. El resto de elementos analizados se han incluido en el Anexo I.

En el mapa de silicio, podemos ver diferencias en su distribución en relación del olivino con el de la mesostasia, siendo mayor en esta segunda.

En el mapa del magnesio, se observan las regiones atribuibles a la forsterita en tonos rojos. Esto viene a confirmar que, como ya se pudo diagnosticar con los cálculos que realizamos sobre los espectros Raman, el olivino de estas muestras es forsterita, la variedad de magnesio. Como era de

esperar, cuando se compara esta región en el mapa del magnesio con el mapa del hierro, estas zonas son pobres en este elemento.

El elemento que más destaca en las áreas correspondientes a la mesostasia es el calcio, aunque tampoco muestra grandes cantidades.

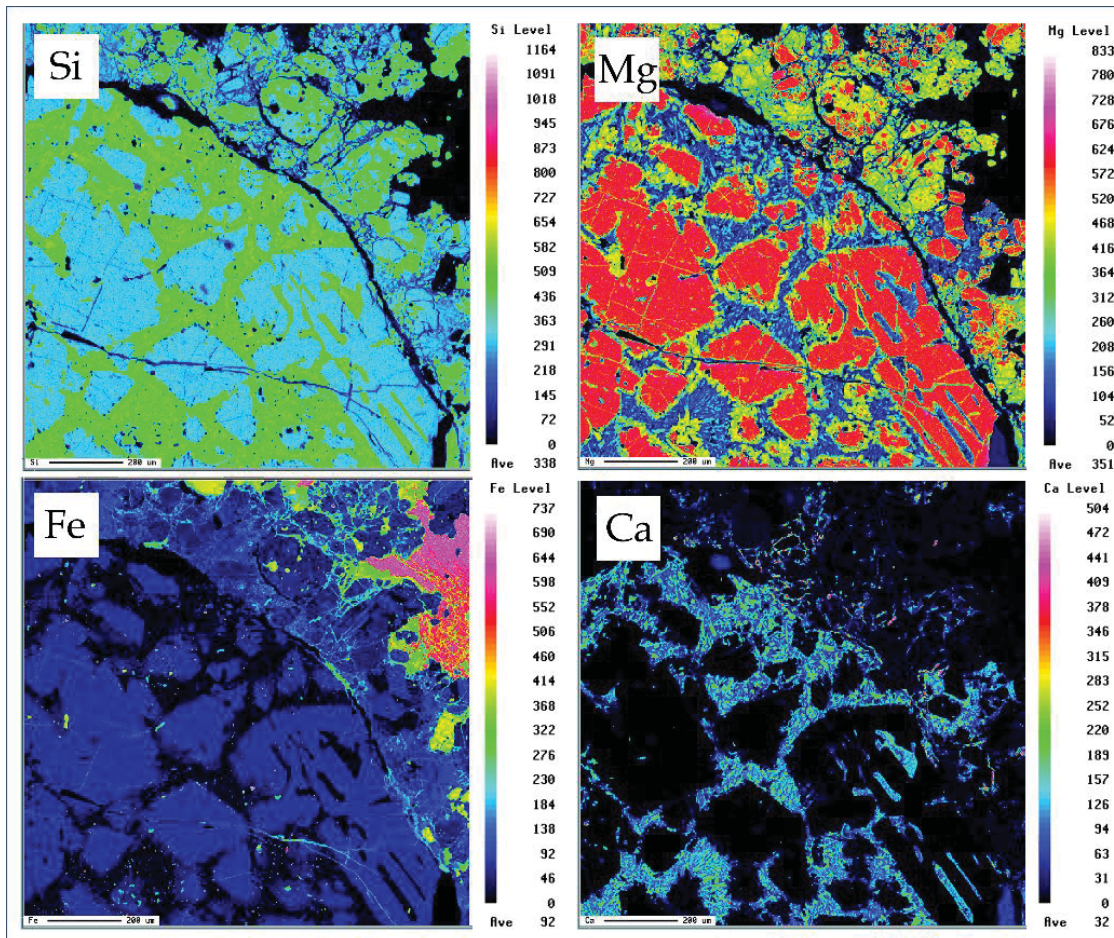
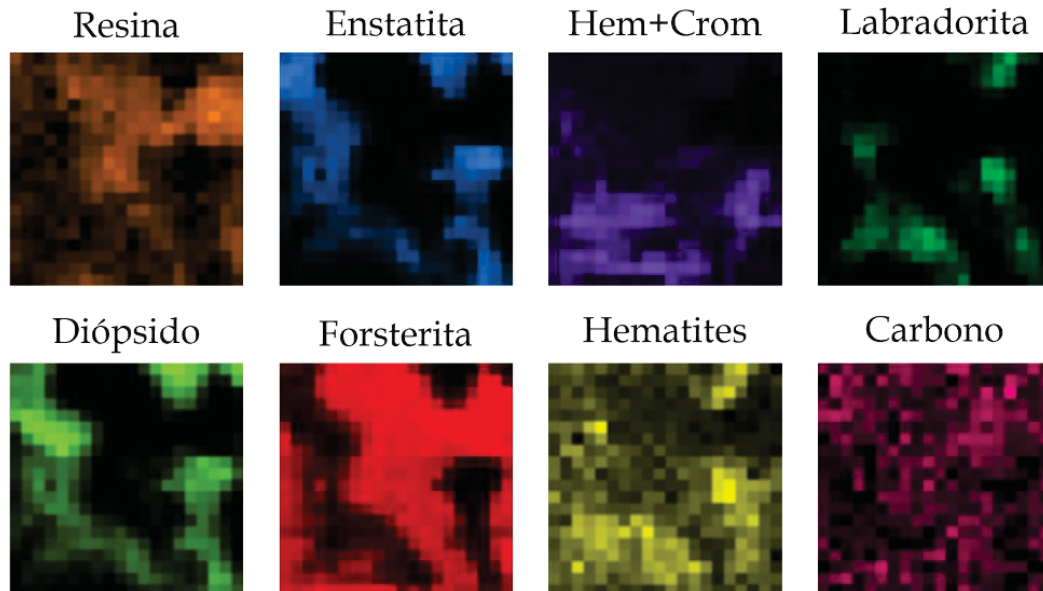


Figura 6.36: Mapas elementales de microsonda electrónica de silicio, magnesio, hierro y calcio en el cóndrulo porfídico de olivino (PO).

6.6.3.3 Cóndrulos porfídicos de olivino (POP)

Cuando realizamos los mapas Raman sobre el cóndrulo porfídico de piroxenos y olivinos (figura 6.37), se observa que los cristales de forsterita coexisten con cristales de enstatita y diópsido, siendo el porcentaje de ambos piroxenos muy parecido. El hematites se encuentra asociado a las regiones

entre cristales coincidiendo con las zonas de la labradorita, por lo que se puede interpretar a las regiones analizadas que se corresponden con la mesostasia.



Distribución mineralógica

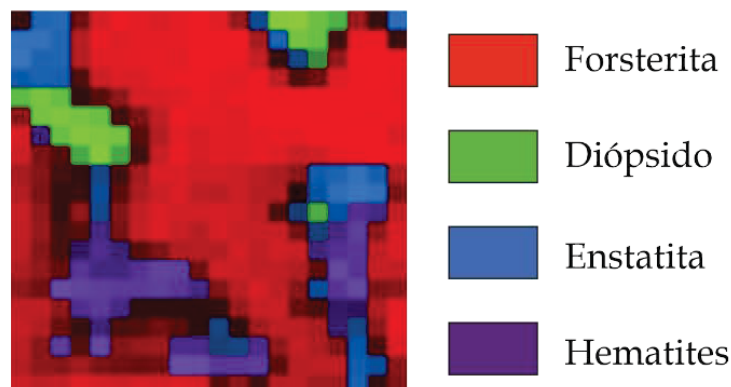


Figura 6.37: Mapas de distribución de las mineralogías existentes en el cóndrulo porfídico de olivino y piroxeno (POP).

En la representación de los porcentajes minerales en el diagrama circular de la figura 6.38 podemos ver como la forsterita como el mineral mayoritario de la zona seleccionada, en color rojo. La enstatita y el diópsido aportan el 19,7% de las contribuciones a los espectros, cantidad demasiado baja teniendo en cuenta que forman parte de los fenocristales y de la mesostasia. El hematites, sin embargo, tiene una amplia

representación en vista del estudio petrológico y las distribuciones mineralógicas. Esto se puede explicar por la buena respuesta Raman de este tipo de compuestos.

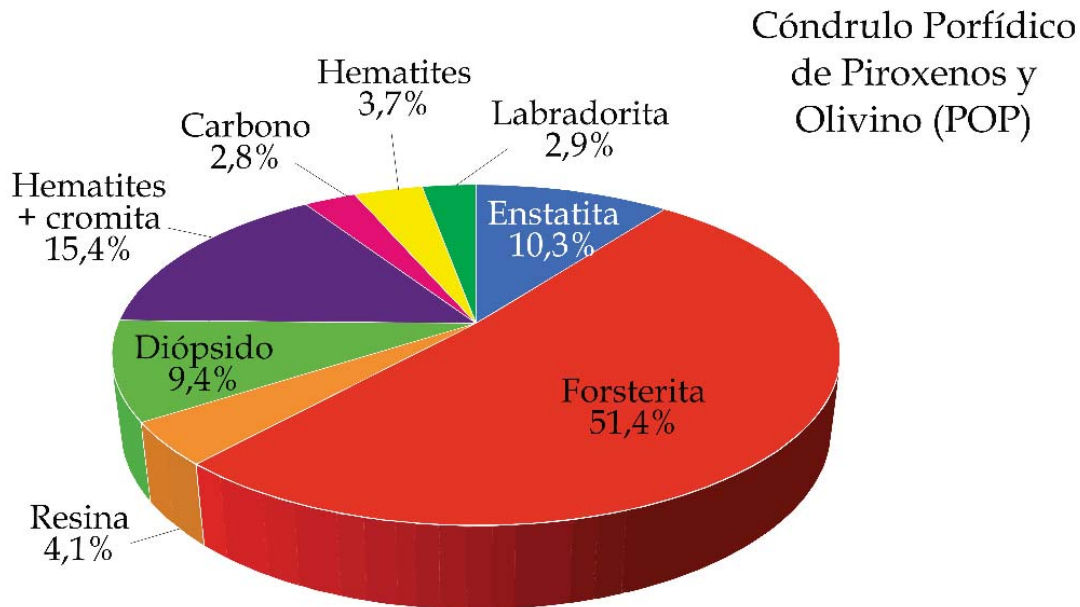


Figura 6.38: Gráfico circular con las proporciones mineralógicas del área estudiada en el cóndrulo porfídico de olivino (POP).

El análisis elemental mediante mapas de microsonda electrónica (figura 6.39) nos reafirma en las relaciones texturales descritas para este tipo de cóndrulos. En el mapa de silicio se observa, dentro del cóndrulo, los cristales idiomorfos de olivino marcados por el color azul oscuro. En el mapa del magnesio, esa misma área de los cristales de forsterita se ven en color rojo.

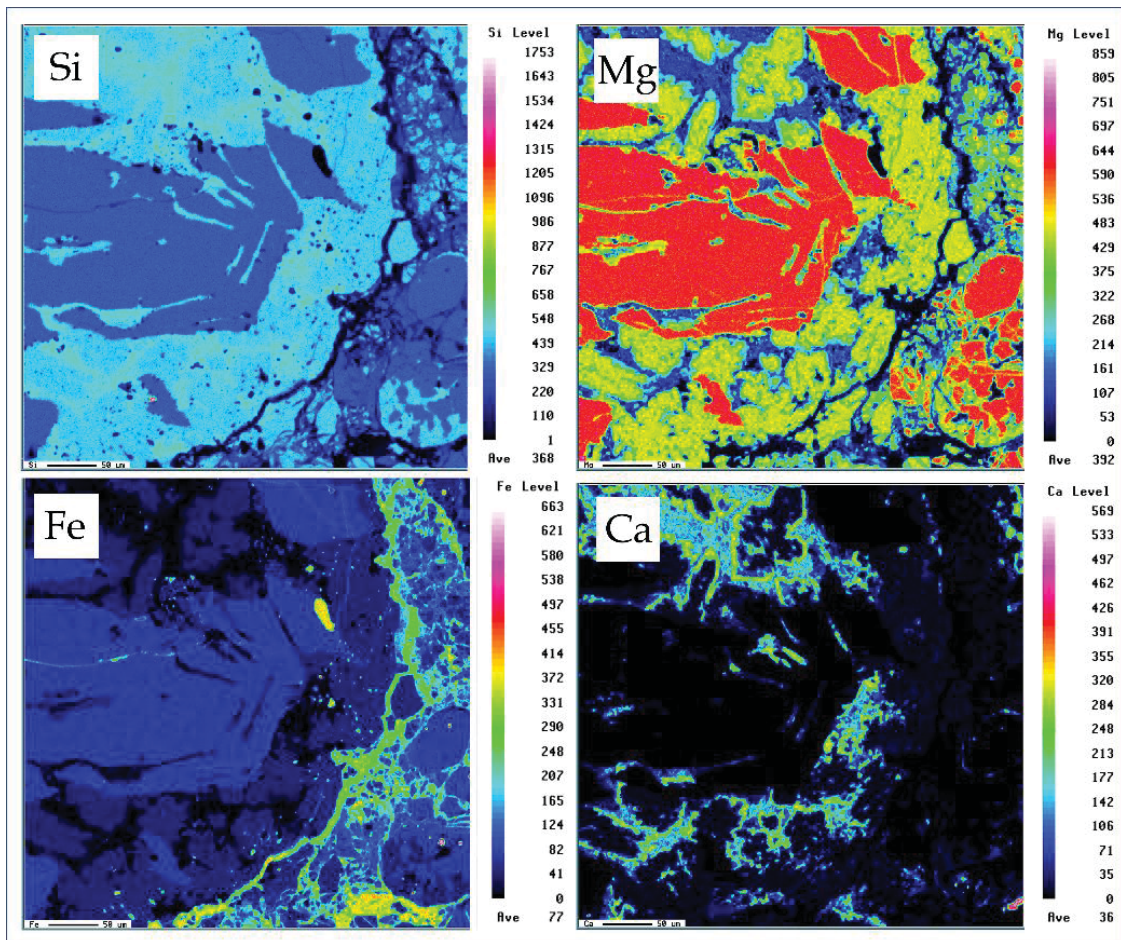


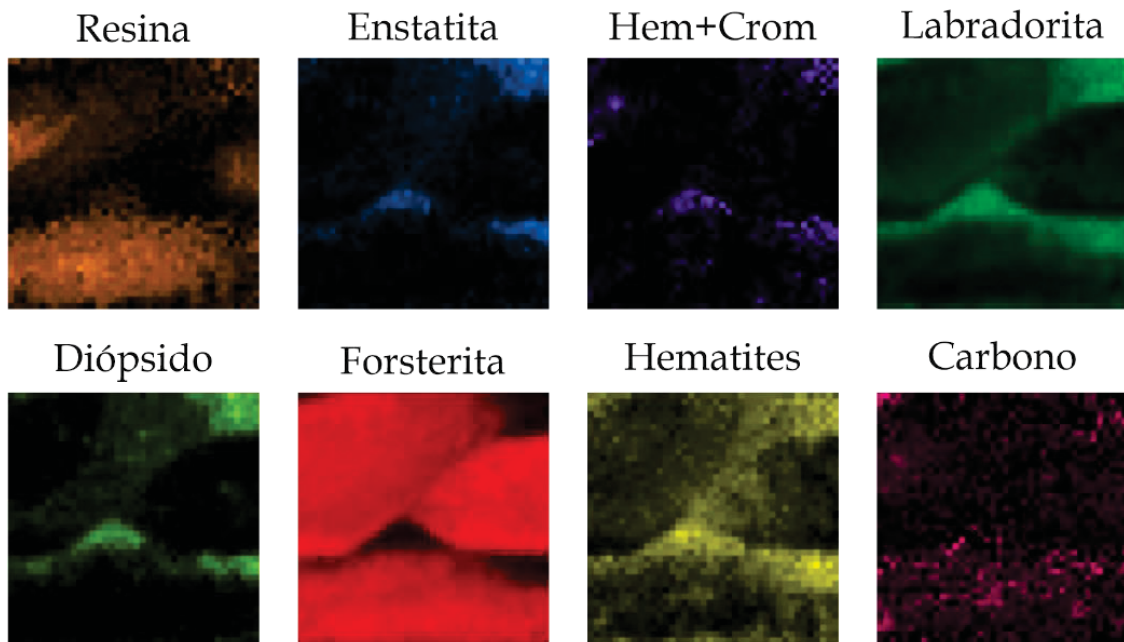
Figura 6.39: Mapas elementales de microsonda electrónica de silicio, magnesio, hierro y calcio en el cóndrulo porfídico de olivino (PO).

Las áreas de tonos amarillentos, que apenas se podía ver su correlación en el mapa del silicio, se pueden atribuir a cristales de piroxeno. A la vista del mapa del calcio, estas áreas pueden asignarse a enstatita, sin calcio. La mesostasia quedaría así compuesta por calcio, magnesio y silicio como les corresponde a las mineralogías de piroxeno (tanto enstatita como diópsido) y la labradorita.

6.6.3.4 Cóndrulos barrados de olivino (BO)

En el caso de los cóndrulos barrados de olivino, la distribución mineralógica que podemos asignar es la que se puede ver en la figura 6.40. La mineralogía dominante y mejor acotada es la de los cristales de forsterita barrados de color rojo

en la figura. La mesostasia entre cristales se compone, como en otros cóndrulos, de labradorita, enstatita y diópsido. El hematites se observa preferentemente asociado a la mesostasia. Al ver el mapa de distribución compuesta, el resultado son dos mineralogías predominantes: la forsterita y la labradorita.



Distribución mineralógica

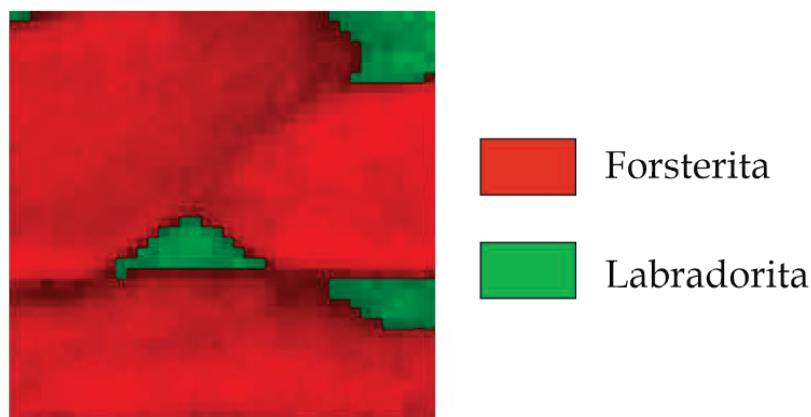


Figura 6.40: Mapas de distribución de las mineralogías existentes en el cóndrulo porfídico de olivino y piroxeno (BO).

Al poner los porcentajes minerales del cóndrulo barrado de olivino en el diagrama circular de la figura 6.41.se confirma que la mesostasia de este tipo de cóndrulos está mayoritariamente

formada de labradorita, y que la forsterita es el mineral principal.

El hematites, con un 3,8%, es la tercera mineralogía en lo que a contribución en los espectros Raman se refiere.

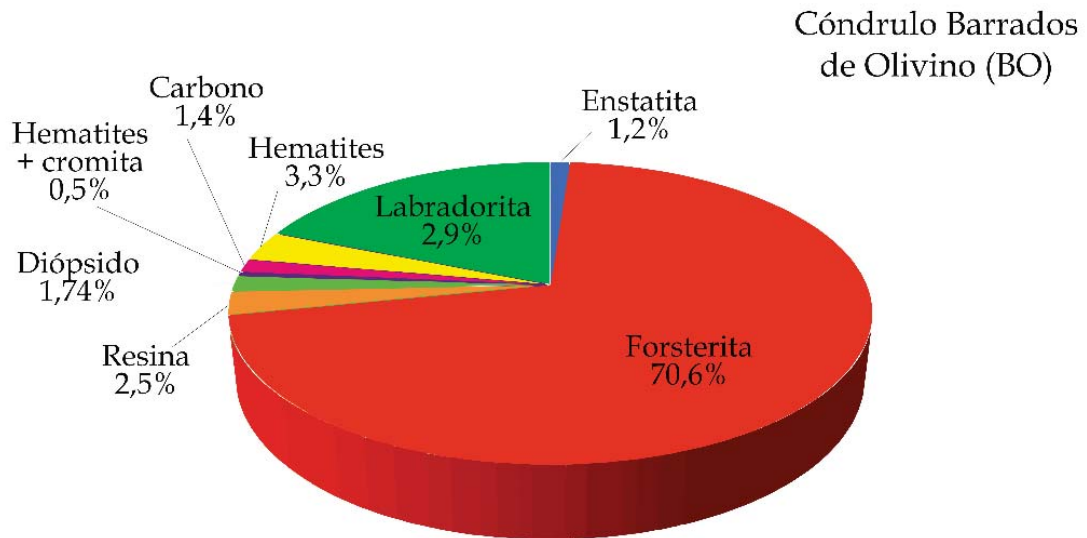


Figura 6.41: Gráfico circular con las proporciones mineralógicas del área estudiada en el cóndrulo barrado de olivino (BO).

En los mapas de elementos de la microsonda, se puede ver también esas diferenciaciones, en la figura 6.42. La cantidad de silicio es mayor en la mesostasia que en los critales tabulares. Al ver su contenido en magnesio, la de la mesostasia es muy baja lo que se debe a la poca presencia de piroxenos. Si fijamos la atención en la distribución del aluminio, elemento presente en las plagioclasas, se ve su mayor presencia en la mesostasia lo cual se debe a que está compuesta fundamentalmente de labradorita.

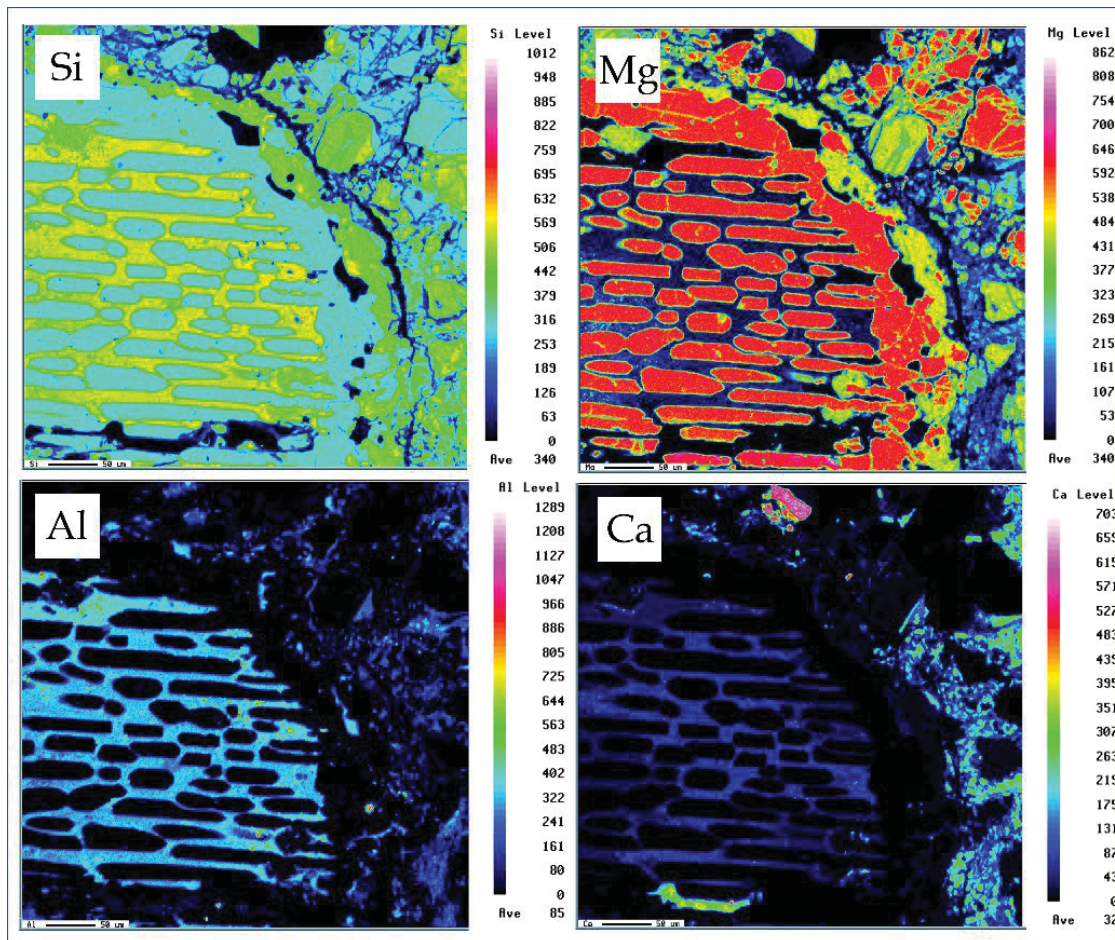
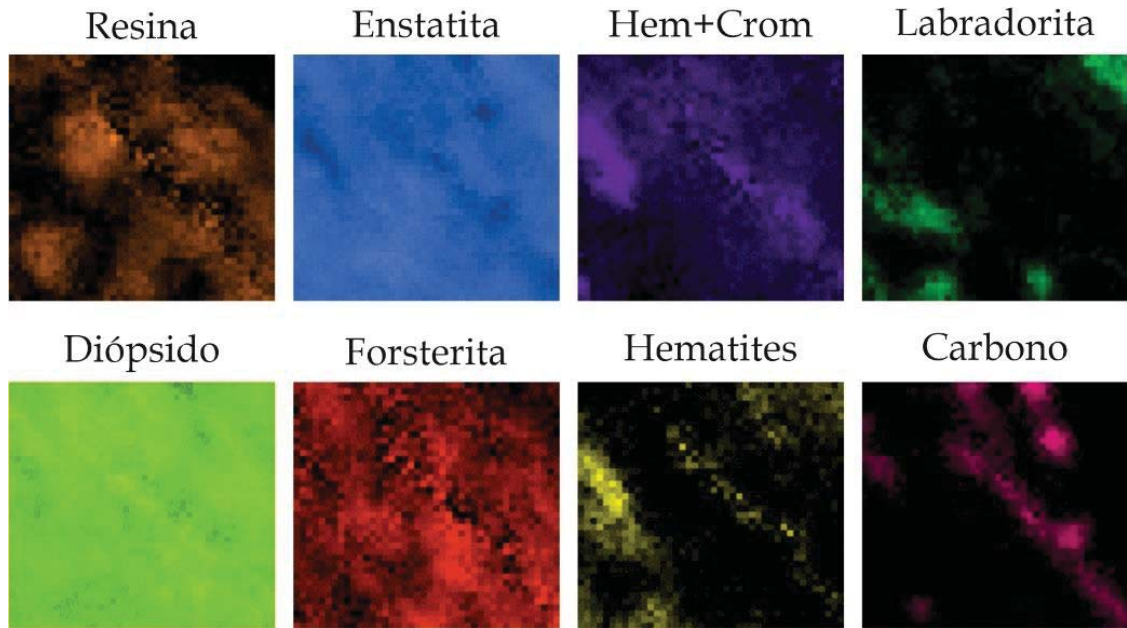


Figura 6.42: Mapas elementales de microsonda electrónica de silicio, magnesio, aluminio y calcio en el cóndrulo barrado de olivino (BO).

6.4.2.5 Cóndrulos radiales (R)

Pasando a analizar los cóndrulos radiales, se ha detectado una sobrerrepresentación del hematites frente al resto de mineralogías debida a la ya comentada buena respuesta Raman de este compuesto. Esto hace que, si no se tiene en cuenta, parezca que la proporción global de este compuesto en la muestra sea mucho mayor de la real por contribuir intensamente a los espectros Raman globales.

Ante los mapas de elementos que se pueden consultar en la figura 6.43, son diópsido y enstatita los minerales más abundantes, como era de esperar a la vista del estudio petrológico previo.



Distribución mineralógica

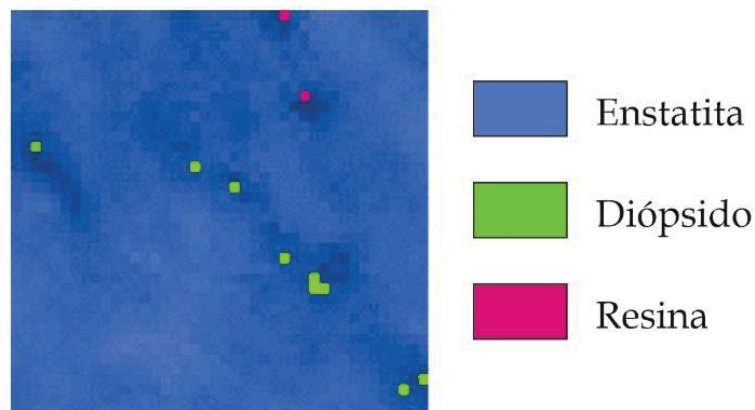


Figura 6.43: Mapas de distribución de las mineralogías existentes en el cóndrulo radiado (R).

La textura radiada del cóndrulo puede distinguirse en la región donde predomina la enstatita (en color azul) que define un cristal acicular de este mineral respecto al diópsido que le rodea. La presencia de la forsterita se debe a que en el área analizada existían varios cristales de pequeño tamaño, pero no es la textura general de estos cóndrulos.

Como ya se ha comentado en el análisis de los mapas mineralógicos, el porcentaje de hematites (0,8%) está sobreestimado con respecto a la presencia de este mineral porque el que aporte ese porcentaje de la señal no se debe a que suponga ese porcentaje mineral. En la figura 6.44 se puede ver el diagrama circular que representa esta y las demás mineralogías identificadas en los espectros.

La enstatita y el diópsido son las mineralogías más presentes en estos cóndrulos, enstatita 49,5% y diópsido 32,7%.

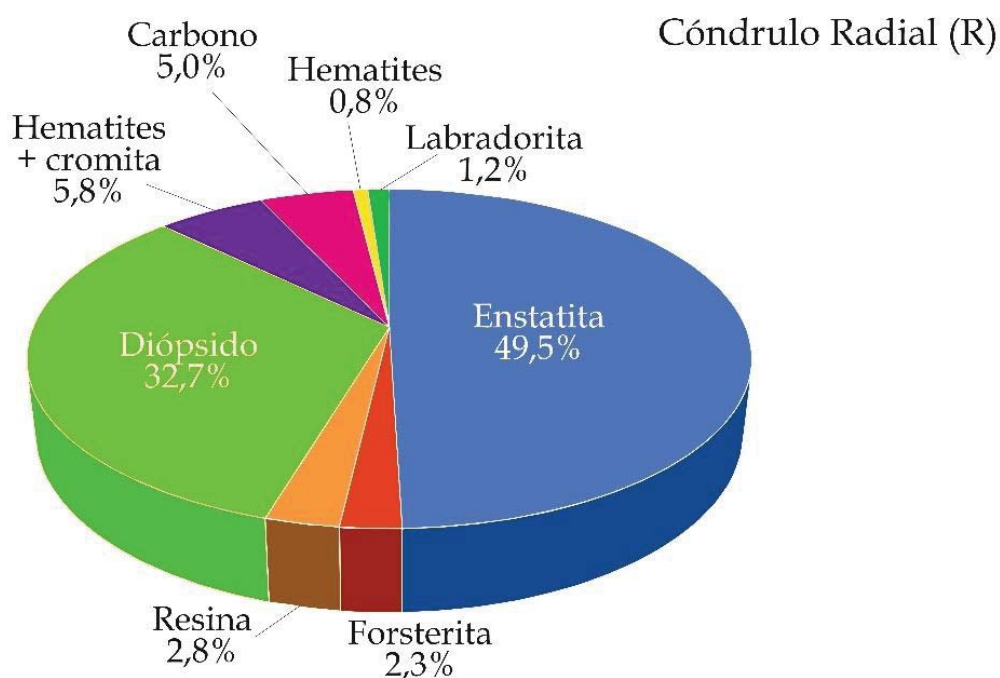


Figura 6.44: Gráfico circular con las proporciones mineralógicas del área estudiada en el cóndrulo radiado (R).

La forsterita supone el 2,3% de las señales de los espectros porque, aunque su presencia en estos cóndrulos es anecdótica, existían pequeños minerales de este tipo en la zona analizada.

Los mapas elementales de sílice, magnesio, hierro y calcio del cóndrulo radiado hechos para este estudio se pueden ver en la figura 6.45.

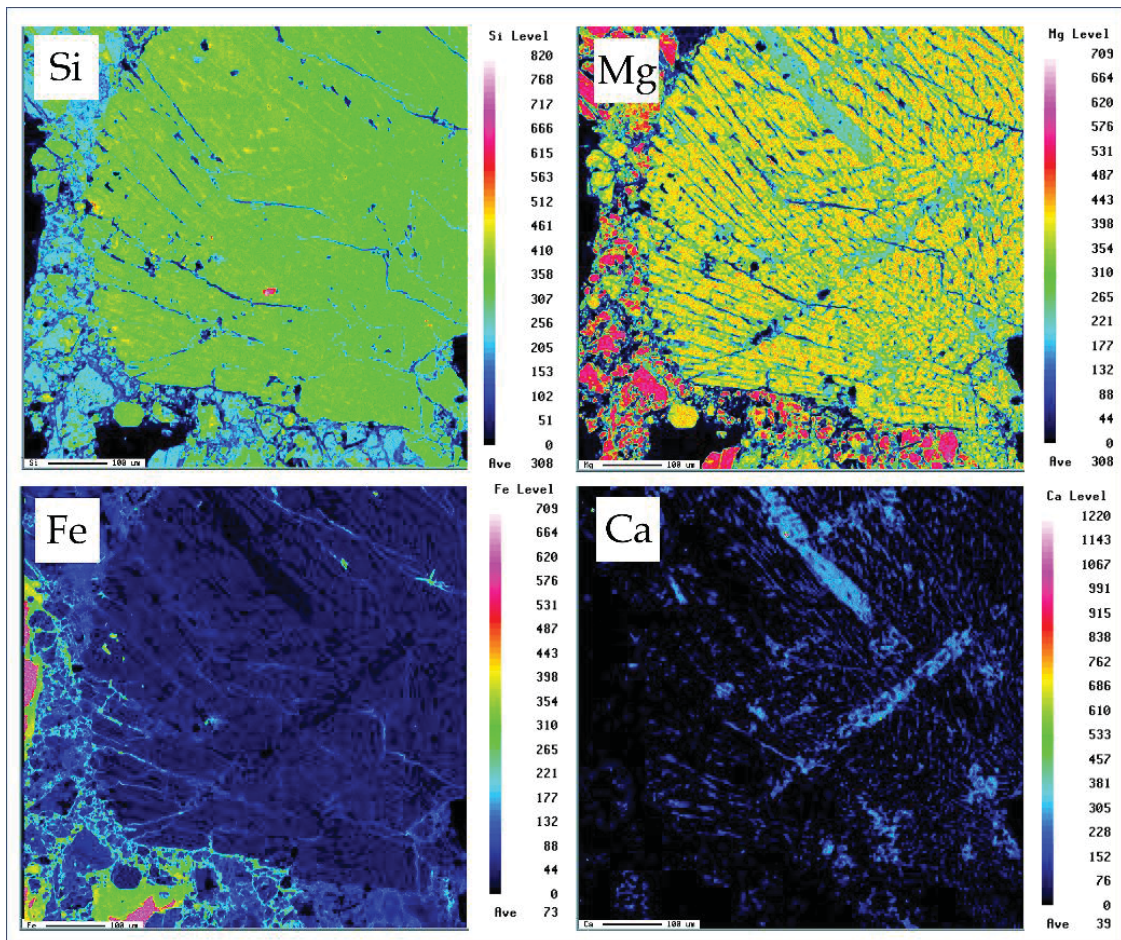


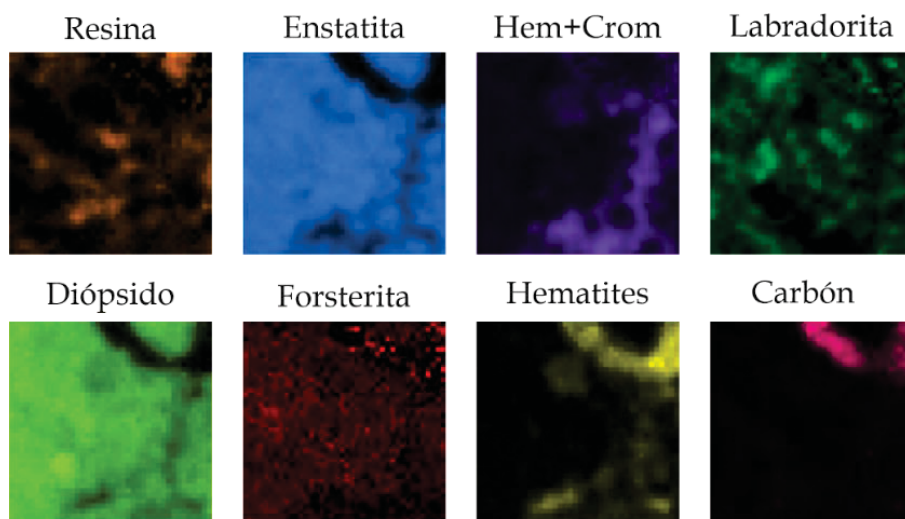
Figura 6.45: Mapas elementales de microsonda electrónica de silicio, magnesio, aluminio y calcio en el cóndrulo radiado (R).

El silicio en el cóndrulo tiene una distribución bastante homogénea. El hierro apenas está presente, lo cual es otra prueba de que el óxido de hierro está sobrerrepresentado en los espectros Raman. Los mapas de magnesio y de calcio si que muestran diferencias en cuanto a al diópsido y la enstatita. En el caso de mapa de magnesio, las áreas coloreadas de verde se corresponden con cristales aciculares o tabulares de diópsido. En el mapa de calcio, estas mismas regiones se pueden ver con un color azul claro. Las zonas que en el mapa del magnesio se ven de color amarillo, se corresponden con cristales aciculares de enstatita y estas zonas son prácticamente irreconocibles si no fuera por el contraste de los cristales que los rodean, ya que la enstatita no posee calcio en su estructura.

6.4.2.6 Cóndrulos criptocristalinos (C)

Por último, se ha hecho el mismo análisis sobre el cóndrulo criptocristalino.

Los mapas mineralógicos obtenidos por la interpretación de los espectros Raman se han representado en la figura 6.46. Las mineralogías que más contribuyen en esta ocasión si se corresponden con los porcentajes existentes. La enstatita, en azul, junto al dióxido, en verde claro, suponen la mayoría del cóndrulo. El hematites se encuentra localizado, al igual que el carbono, por lo que se podría tratar de fisuras por donde se ha introducido el óxido y la resina durante la elaboración de la lámina delgada.



Distribución mineralógica

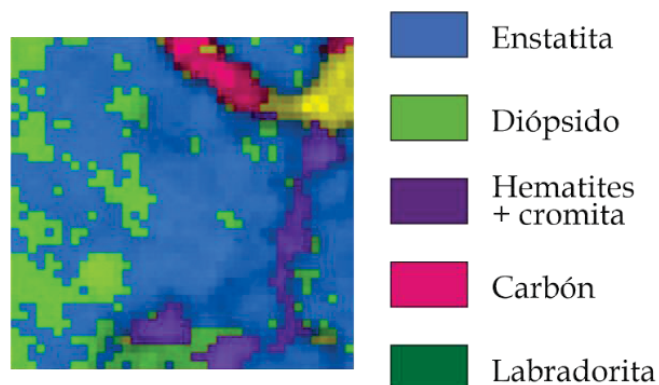


Figura 6.46: Mapas de distribución de las mineralogías existentes en el cóndrulo criptocristalino (C).

Ordenando los porcentajes que contribuyen cada especie mineral a los espectros analizados en el cóndrulo criptocristalino, se obtiene el diagrama circular de la figura 6.47.

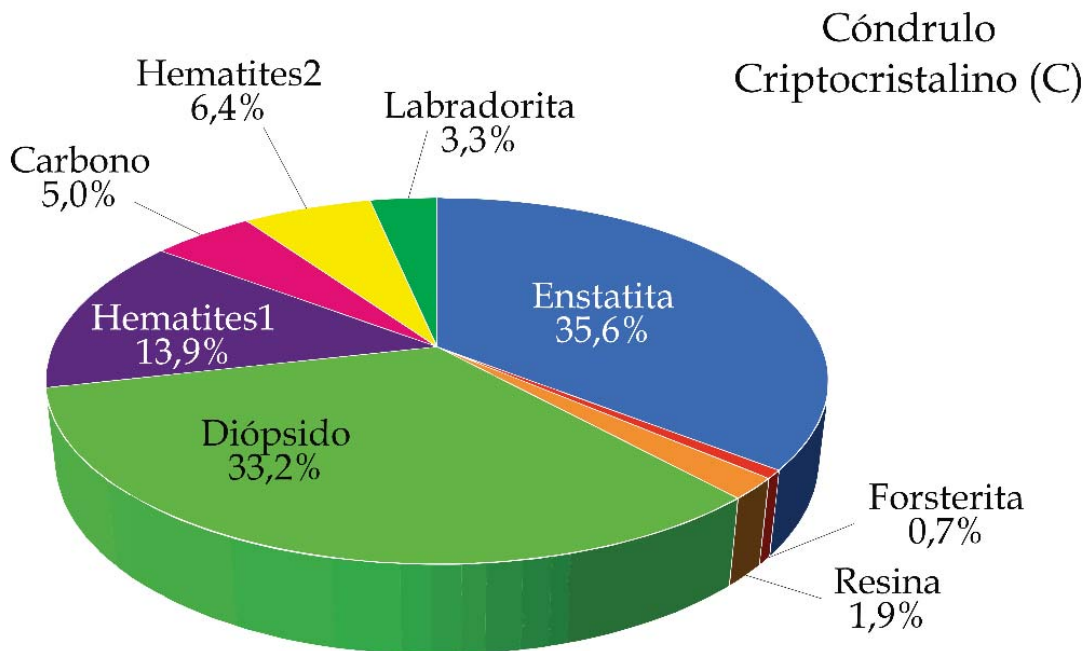


Figura 6.47: Gráfico circular con las proporciones mineralógicas del área estudiada en el cóndrulo radiado (R).

La contribución de los piroxenos al espectro supone el 68,6%, 35,6 enstatita y 33,2 diópsido. Del resto de compuestos minerales, el hematites suma el 18,3% de la contribución a los espectros. Las demás especies suponen menos del 5% del espectro.

Observar los mapas elementales de los cóndrulos criptocristalinos en la microsonda, en la figura 6.48, se puede ver la homogeneidad de estos cóndrulos y más teniendo en cuenta que con su textura criptocristalina los cristales son de muy pequeño tamaño.

Los mapas de magnesio y calcio si muestran las variaciones propias entre piroxenos, al igual que se explicó para los mapas radiados. En el mapa de magnesio, los puntos verdes son cristales de diópsido mientras que los de colores anaranjados son de enstatita. En el mapa de calcio, esos puntos de diópsido son de color azul claro.

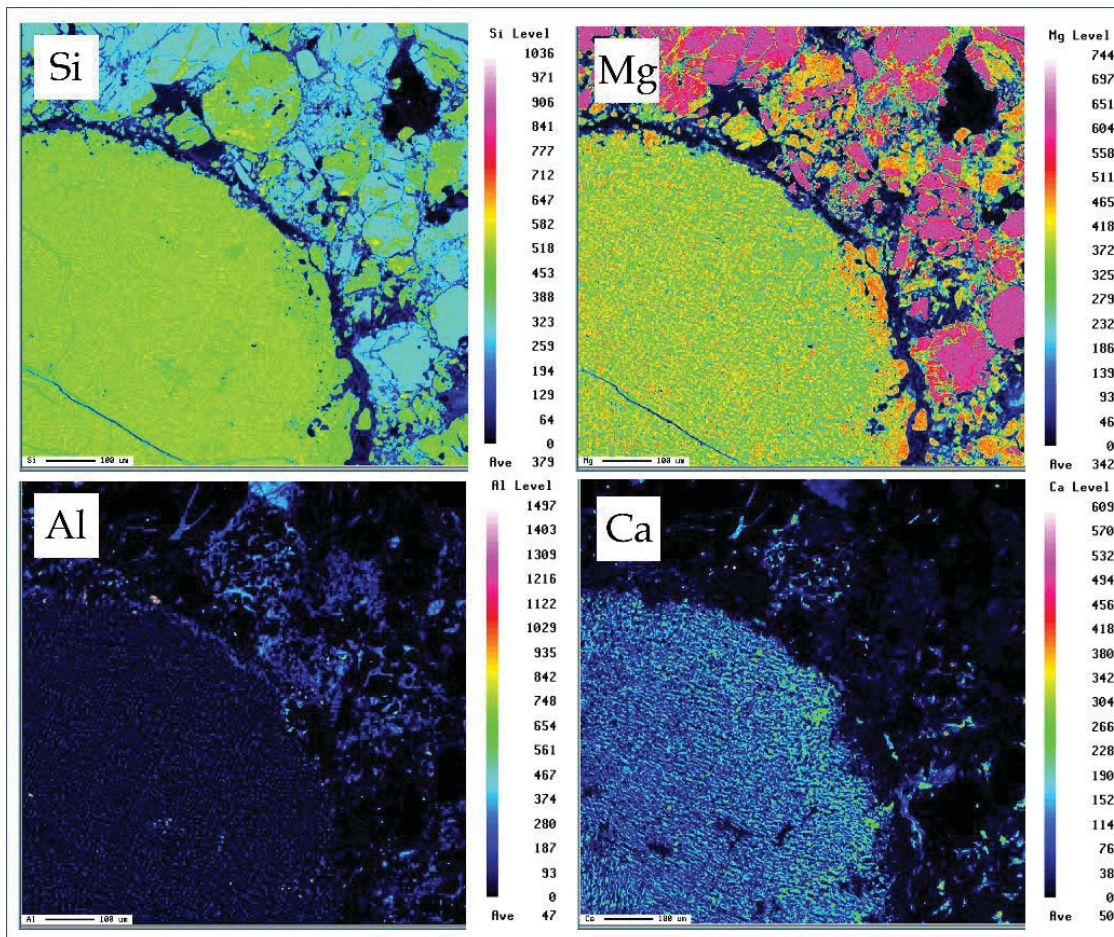


Figura 6.48: Mapas elementales de microsonda electrónica de silicio, magnesio, aluminio y calcio en el cóndrulo criptocristalino (C).

Nos proponíamos determinar ara ampliar la caracterización del meteorito de Dhofar, y tener una idea global de mineralogías que lo componen se hicieron dos análisis de difracción de Rayos X en muestra total, separando muestra de la parte interna del meteorito y de la costra. Con ello se descartó una diferenciación mineralógica entre ambas partes del meteorito.

En la figura 6.47 se ha incluido el difractograma de rayos X de la parte interna del meteorito, junto con una tabla con las proporciones minerales.

Las proporciones de forsterita, enstatita y labradorita presentan proporciones del 30% cada uno. El 10% restante se atribuye al diópsido. El hematites supone menos del 5% de la muestra.

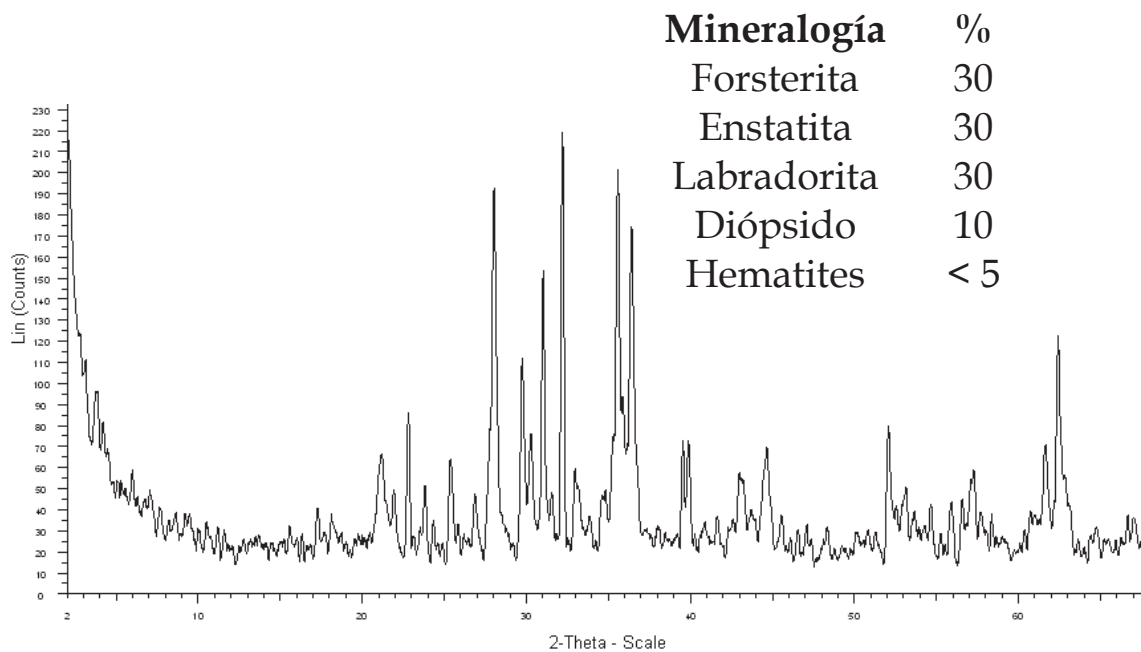


Figura 6.13: Difractograma de rayos X del meteorito de Dhofar.

6.5 Discusión y conclusiones

En este capítulo se ha abordado por primera vez el estudio de la condrita ordinaria de Dhofar. Aunque los procesos responsables de su formación siguen sin conocerse (Palme *et al.*, 2015) si existe una unanimidad en que las condritas se formaron a partir de materiales nebulares que se acumularon en pequeños planetesimales y asteroides en las primeras etapas de la formación del sistema solar (Grossman *et al.*, 2000).

Los componentes principales de esta condrita son los cóndrulos, suponiendo entre el 60 y 70% del mismo. Estas proporciones son las esperadas para las condritas tipo 3 (Rubin, 2000), que como se irá viendo, es el tipo de condritas a las que pertenece el meteorito de Dhofar. Como componentes principales de las condritas, los cóndrulos aportan información sobre las condiciones químicas y físicas existentes durante la formación del sistema solar.

El análisis petrológico de la lámina delgada nos ha permitido diferenciar seis tipos de cóndrulos en base a su textura y su composición mineralógica: PP, PO, POP, OB, R y C (King y King, 1979 y Gooding y Keil, 1981, Barishnikova y Lavrukhina, 1982). La textura de los cóndrulos está controlada por la abundancia de núcleos de cristalización y la temperatura de las gotas de fundido al inicio de la cristalización (Radomsky y Hewins, 1990).

Shete *et al* 2021 han comprobado que, para que cristalice la enstatita en gotas fundidas de silicato magnésico sin la existencia de partículas, la nucleación heterogénea sucede a temperaturas próximas a la transición vítrea de la enstatita (750°C). Al estar cerca de esta temperatura de transición, la posibilidad de una cristalización total del cóndrulo es muy baja, siendo la mayor parte de la muestra vítrea. En los cóndrulos que hemos observado en buen desarrollo de los cristales de los cóndrulos porfídicos de piroxeno es un reflejo de que formación

se produjo a partir de pocos puntos de nucleación, a temperaturas superiores a 1500°C. El modelo de Connolly y Hewins (1995) explica también la ausencia de vidrio en los cóndrulos porfídicos de piroxeno.

Al analizar los mapas Raman realizados sobre este tipo de cóndrulos, se puede ver la coexistencia de piroxenos de enstatita y diópsido. El diópsido es un producto del metamorfismo térmico sufrido por el cóndrulo. La distribución que se observa en los mapas existe una distribución preferente de esta alteración desde uno de los extremos del cóndrulo, mostrando un frente de alteración. Cuando se observa la distribución del calcio en los mapas, se reafirma esta alteración preferente en los piroxenos del exterior del cóndrulo.

La porosidad primaria de este tipo de cóndrulos se desarrolló entre los límites de los cristales, que destacaba en el microscopio petrográfico por la posterior precipitación de óxidos en esta porosidad. En los mapas de microsonda electrónica, la distribución de hierro se ve esta porosidad intracristalina.

En el caso de los cóndrulos porfídicos que contienen olivino, están indicando una temperatura inicial de cristalización superior, cercana al *superlíquidus* del olivino que para nuestras concentraciones de Fo serían 1830°C (Wang, 2016). Radomsky y Hewins (1990) proponen una temperatura inicial de cristalización máxima de 1750°C, en base a sus experimentos.

La presencia de cóndrulos porfídicos de olivino iniciaron su cristalización a partir de un fundido magnésico silicatado a temperatura superlíquidus con varios puntos de nucleación de polvo mineral de olivino (Connolly y Hewins, 1995). En torno a los fenocristales de olivino, se desarrolló la mesostasia criptocristalina/vidriosa como resultado de un enfriamiento rápido. Radomsky y Hewins (1990) estiman que la tasa de

enfriamiento para este tipo de sistemas sería entre 100 y 1000°C/h. En los mapas de microsonda se puede ver una acusada diferenciación en los bordes de los olivinos, con una disminución de la concentración de magnesio. Estos cambios composicionales están indicando un ajuste del sistema a la disminución de magnesio en el fundido por la precipitación del olivino, unido a la bajada de las temperaturas.

El análisis de los mapas Raman de los cóndrulos porfídicos de olivino arrojan que la mesostasia se encuentra cristalizada, siendo principalmente de piroxeno. Esta textura criptocristalina responde al rápido enfriamiento por lo que nos encontramos antes una cristalización diferenciada controlada por la temperatura.

La presencia de diópsido y labradorita en esta mesostasia se debe a los procesos de metamorfismo térmico posteriores. En estos cóndrulos se identifica poco óxido de hierro, y principalmente asociado a cromita, lo cual indica que hay poca movilidad de óxidos en los cóndrulos porfídicos de olivino y se encuentra restringido a pequeños cristales de cromita existentes en la muestra y que no se identifican en lámina delgada. Estos cóndrulos tienen baja porosidad.

Las condiciones de formación de los cóndrulos porfídicos de olivino y piroxeno se observa un mejor desarrollo de los cristales de olivino por una precipitación fraccionada en presencia de presencia de partículas de polvo nucleadoras tanto de olivino como de piroxeno. Connolly y Hewins (1995) reproducen estas texturas temperaturas próximas a 1400°C. Los olivinos son composicionalmente muy homogéneos como hemos podido comprobar en la baja variación de la posición de las bandas, mientras que los piroxenos sí que muestran una zonificación con una disminución de magnesio hacia el exterior. La mesostasia en este tipo de es escasa por lo que el enfriamiento debió ser relativamente lenta produciéndose muy

poco vidrio. Como en el resto de los cóndrulos, la presencia de labradorita y diópsido se producen posteriormente por metamorfismo térmico.

Para la formación de los cóndrulos de olivinos barrados, Radomsky y Hewins (1990) determinan temperaturas iniciales de cristalización próximas a la desaparición del olivino ($\approx 1500^{\circ}\text{C}$). Las tasas de enfriamiento que proponen estos autores son de entre 250 y $1000^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Tsuchiyama *et al.*, (1980) propusieron temperaturas de entre 300 y $600^{\circ}\text{C}/\text{h}$ para este enfriamiento. Estas tasas de enfriamiento tan altas concuerdan con que el resto del cóndrulo sea de textura criptocristalina/vidriosa de la mesostasia. La presencia de una corteza de olivino en este tipo de cóndrulos indica una fusión completa del polvo precursor (Hewins *et al.*, 2005).

Los mapas de magnesio de la microsonda, reflejan una zonación del olivino al final de la cristalización, con una disminución en el contenido de magnesio. En las concentraciones calculadas de forsterita son menores que el resto de cóndrulos con olivino, con un 91,21%.

La mesostasia en los cóndrulos barrados tienen composiciones feldespáticas (Weistberg, 1987). En el caso de los cóndrulos OB de Dhofar, hemos podido determinar por espectroscopía Raman que se trata de labradorita. Se observa también una contribución de piroxeno tipo enstatita y diópsido.

Las texturas radiales de los cóndrulos R responden a una temperatura inicial de cristalización inferior a los cóndrulos porfídicos. Experimentalmente, Lofgren y Russell (1986) observan esta textura y composición a temperaturas a partir de 1487°C , con tasas de enfriamiento de $100^{\circ}\text{C}/\text{hora}$. Este lento enfriamiento en la formación de cóndrulos radiados también es observado experimentalmente por Radomsky y Hewins (1990). Connolly y Hewins (1995) determinan experimentalmente la temperatura inicial de cristalización en 1300°C . Estos autores

interpretan el punto de la superficie desde donde irradian los abanicos de piroxeno como el lugar donde colisionó la partícula de polvo que desencadenó la precipitación mineral.

En los mapas Raman de distribución mineral, se identifica la enstatita como el componente mayoritario. El metamorfismo térmico posterior a supuesto la cristalización secundaria de diópsido. Este tipo de cóndrulos tienen una gran porosidad primaria intercrystalina (Connolly y Hewins, 1995) y en los cóndrulos radiados del meteorito de Dhofar es dónde cristaliza el óxido de hierro. Al mantener parte de esta porosidad, en los espectros Raman se distingue una alta proporción de resina y carbono amorfo.

En los mapas elementales de la microsonda, se refleja también la presencia de enstatita y diópsido ya que se distinguen cristales de más magnesio y menos calcio (enstatita) frente a cristales de menos magnesio y más calcio (diópsido). Llama la atención de la generación de cristales octogonales de diópsido que se superponen a la textura radial original. En el mapa elemental de hierro, su distribución vuelve a estar restringida a la porosidad entre cristales.

La textura de los cóndrulos criptocristalinos refleja una temperatura inicial de cristalización cercana a los 1000°C con un

En el caso de los cóndrulos criptocristalinos, su génesis responde al mismo tipo de partículas de polvo, pero a temperaturas inferiores a 1000°C.

Las distintas condiciones físico-químicas que tuvieron lugar para formar cada uno de los cóndrulos, refuerza la idea de que la acreción de las condritas tuvo lugar cuando éstos ya estaban solidificados o parcialmente solidificados (Rubin y Brealey, 1996). Por tanto, los materiales precursores de los cóndrulos se clasificaron espacialmente dentro de la nebulosa en regiones de

composiciones bastante uniforme ricas en polvo (Rubin *et al.*, 1982, Grossman y Wasson, 1983; Radomsky y Hewins, 1990).

Para poder clasificar el tipo de condrita al que pertenece el meteorito de Dhofar, hemos obtenido el contenido en hierro del olivino en los cóndrulos. Siguiendo la metodología propuesta por Breitenfeld *et al.*, (2018), se han obtenido resultados de 95,45% de forsterita en los cóndrulos porfídicos de olivino y en los cóndrulos porfídicos de olivino y piroxeno; un 91, 21% en los cóndrulos de olivino barrado y en los olivinos de la matriz. Según las clasificaciones de McSween (1977) y Scott y Taylor (1983) los cóndrulos de la condrita de Dhofar son de tipo I, por su bajo contenido en hierro tanto en el olivino como en los piroxenos. La concentración global de forsterita ($Fa_{4,55-8,79}$) es propia de las condritas ordinarias tipo H (Norton, 2002).

Uno de los aspectos más difíciles de la investigación de las condritas es poder diferenciar procesos secundarios como el metamorfismo de *shock*, el metamorfismo térmico y la alteración acuosa (Grossman *et al.*, 2000).

En la condrita de Dhofar, se observa la enstatita como piroxeno pobre en calcio, que es monoclinico. El feldespatos se observa como granos secundarios de menos de dos micras. El vidrio de los cóndrulos es prácticamente isótropo. La textura de la matriz es clástica con una parte opaca por los minerales metálicos. Los cóndrulos tienen límites netos. Todos estos rasgos nos permiten caracterizar la condrita como tipo petrológico 3 (Van Schmus y Wood, 1967, con las modificaciones de Dodd, 1981, Sears y Dodd, 1988 y Brearley y Jones, 1998).

Petrológicamente, el metamorfismo de shock ha quedado registrado en los piroxenos y los olivinos de los cóndrulos y la matriz de la condrita de Dhofar. En la lámina delgada se pueden ver extinciones ondulantes en el olivino y fracturas

planares; y en la enstatita fracturas planares, extinción ondulantes, fracturas irregulares y lamelas de clinoenstatita. Estos rasgos son propios de un metamorfismo débil de entre 15 y 20 GPa. Esto nos permite clasificar la condrita ordinaria de Dhofar como S3 (Stöffler *et al.* (1991), Rubin *et al.* (1997).

Según McSween (1999), las condritas tipo petrológico 3, que son las menos afectadas por metamorfismo térmico o alteración acuosa. Al ser las únicas que preservan información de su acreción, Sears *et al.*, (1980) elaboraron una escala propia para las condritas ordinarias tipo 3, a la cual se ajustan los rasgos petrológicos descritos en este capítulo.

La ausencia de características propias de la alteración acuosa, nos llevan a determinar que la condrita ordinaria de Dhofar no ha sufrido alteraciones de este tipo.

Los rasgos de recristalización de la mesostasia y la modificación de los piroxenos por metamorfismo térmico nos permiten clasificar la condrita ordinaria de Dhofar como tipo 3.9 (Huss *et al.*, 2006).

6.6 Referencias

- Bandiello, E., Errandonea, D., Pellicer-Porres, J., Garg, A.B., Rodriguez-Hernandez, P., Muñoz, A., Martínez-García, D., Rao, R., Popescu, C. (2018). *Effect of high pressure on the crystal structure and vibration properties of olivine-type LiNiPO₄*. *Inorganic Chemistry*, 57: 10265-10276.
- Bikiaris, D., Daniilia, S., Sotiropoulou, S., Katsimbiri, O., Pavlidou, E., Moutsatsou, A.P. y Cryssoulakis, Y. (1999). *Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece*. *Spectrochemical Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56 (1): 3-18.
- Bischoff, A. (2001). *Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts*. *Planetary and Space Science* 49, 769-776.
- Breitenfeld L.B., Dyar, M.D., Carey, C.J., Tague Jr., T.J., Wang, P., Mullen, T., Parente, M. (2018) *Predicting olivine composition using Raman spectroscopy through band shift and multivariate analyses*. *American Mineralogist* 103, 1827-1836.
- Brown, G.M. (1972) *Pigeonitic pyroxenes: A review*. *Geological Society of America Memoir*, 132: 523-534.
- Buchner, E., Schmieder, M., Kurat, G., Brandstätter, F., Kramar, U., Ntaflos, T., Kröcher, J. (2012) *Buddha from space – An ancient object of art made of a Chinga iron meteorite fragment*. *Meteoritics & Planetary Science* 47:9, 1491-1501
- Chopelas, A. (1991) *Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite and monticellite*. *American Mineralogist* 75, 1101-1109.
- Comelli, D., D'orazio, M., Folco, L., El-Halwagy, M., Frizzi, T., Alberti, R., Capogrosso, V., Elnaggar, A., Hassan, H., Nevin,

- A., Porcelli, F., Rashed, M.G., Valentini, G. (2016) *The meteoritic origin of Tutankhamun's iron dagger blade*. *Meteoritics & Planetary Science* 51:7, 1301-1309.
- Connolly Jr, H.C., Hewins, R.H. (1995). *Chondrules as products of dust collisions with totally molten dropelts within a dust-rich nebular environment: An experimental investigation*. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 59 (15): 3231-3246.
- Cornelis, K. y Cornelius, S. H. Jr. (1997). *Manual de Mineralogía. Basado en la obra de J. D. Dana. Volumen 2*. Editorial Reverté, S. A. Barcelona. 310 pp.
- De Faria, D. L. A., & Lopes, F. N. (2007). *Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them?*. *Vibrational spectroscopy*, 45(2): 117-121.
- Ebihara, M., Ozaki, H. y Fukatsu, S. (1993). *Cu, Zn, and In in Ordinary Chondrites*. *Meteoritics*, 28: 343.
- Englert, T. y Abstreiter, G. (1980). *Determination of exiting stress in silicon films on sapphire substrate usind Raman spectroscopy*. *Solid-State Electronics*, 23: 31-33.
- Farrell-Turner, S., Reimold, W.U., Nieuwoudt, M. y Erasmus, R.M. (2005). *Raman spectroscopy of olivine dunitite experimentally shocked to pressures between 5 and 59 GPa*. *Meteoritics & Planetary Science*, 40: 1311-1327.
- Farrington, O.C. (1907) *Analysis or iron meteorites, compiled and classified*. Field Columbian Museum Published, 120. Geological Service Col. 3, 59-110.
- Grossman, J.N., Rubin, E.H., Nagahara, H. Y King, E.A. (1988). *Properties of chondrules*. En: Kerridge, J.F. y Matthews, J.S. (eds.). *Meteorites and the Early Solar System*. University of Arizona Press. Tucson. 619-659.

- Grossman, J.N., Alexander, C.M. O'd., Wang, J. y Brearley, A.J. (2000). *Bleached chondrules: Evidence for widespread aqueous processes on the parent asteroids of ordinary chondrites*. *Meteoritics & Planetary Science*, 35 (3): 467-486.
- Heymann, D. y Celucci, T.A. (1988). *Raman spectra of shocked minerals. 1: Olivine*. *Meteoritics*, 23: 353-357.
- Hewins, R.H. (1997). *Chondrules*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 25, 61-83.
- Hewins, R.H. (2005). *Experimental constraints on chondrule formation. Chondrites and the protoplanetary disk*. *ASP Conference Series*, 341: 286-316.
- Huss, G. R., Rubin, A. E., & Grossman, J. N. (2006). *Thermal metamorphism in chondrites*. *Meteorites and the early solar system II*, 943, 567-586.
- Jambon, A. (2017) *Bronze Age iron: Meteoritic or not? A chemical strategy*. *Journal of Archaeological Science* 88, 47-53.
- Johnson, D., Tyldesley, J., Lowe, T., Withers, P.J., Grady, M.M. (2013) *Analysis of a prehistoric Egyptian iron bead with implications for the use and perception of meteorite iron in ancient Egypt*. *Meteoritics & Planetary Science* 48:6, 997-1006.
- King, T.V.V., King, E.A. (1979). *Size frequency distributions of fluid drop chondrules in ordinary chondrite*. *Meteoritics*, 14(1): 91-96.
- Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Wang, A., Haskin, L.A. (2006). *Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 6201-6222.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H. y Stone, N. (2005). *The power of database: the RRUFF Project*. In: *Highlights in Mineralogical*

Crystallography, T. Armbruster y R.M. Danisi (Eds.). Berlin, Alemania. W. De Gruyter, 1-30 pp.

Mardon A. A., Mardon E. G., and Williams J. S. 1992. *Contemporary Inuit traditional beliefs concerning meteorites*. Meteoritics 27: 254.

Martin, T. P., Merlin, R., Huffman, D. R., & Cardona, M. (1977). *Resonant two magnon Raman scattering in α -Fe₂O₃*. Solid State Communications, 22(9): 565–567.

Maskelyne, N.S. (1863). *Catalogue of the Collection of Meteorites exhibited in the Mineral Department of the British Museum*. Woodfall & Kinder, Printers. London. 10 pp.

McKeown, D.A., Bell, M.I., Caracas, R. (2010) *Theoretical determination of the Raman spectra of single-crystal forsterite (Mg₂SiO₄)*. American Mineralogist 95, 980-986.

McSween, J.Y. Jr. (1999). *Meteorites and their Parent Planets*. Cambridge University Press. Cambridge. 310 pp.

Mouri, T., Enami, M. (2008). *Raman spectroscopic study of olivine-group minerals*. Journal of Mineralogical and Petrological Science, 103(2): 100,104.

Norton, O. R. (2002). *The Cambridge Encyclopedia of Meteorites*. Cambridge: Cambridge University Press. 354 p.

Prior G. T. (1920) *The classification of meteorites*. Mineralogical Magazine, 19: 51–63.

Ridpath, I. (ed.). (1999). *Diccionario de Astronomía*. Dictionarios Oxford-Complutense Ed. Complutense. Madrid. 837 pp.

Rose, Gustav (1864). *Beschreibung und Eintheilung der Meteoriten auf Grund der Sammlung im mineralogischen Museum zu*

- Berlin (in German)*. Berlin: Königlichen Akademie der Wissenschaften. Commission bei F. Dümmler's Verlags-Buchhandlung Harrwitz und Gossmann. Berlin. 161 pp.
- Rubin, A.E., Keil, K. y Scott, E.R.D. (1997). *Shock metamorphism of enstatite chondrites*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61, 847-858.
- Sears D. W. G., Grossman J. N., Melcher C. L., Ross L. M., and Mills A. A. (1980) *Measuring metamorphic history of unequilibrated ordinary chondrites*. *Nature*, 287, 791–795.
- Scott E. R. D., Keil K., and Stöffler D. (1992) *Shock metamorphism of carbonaceous chondrites*. *Geochimistry Cosmochimical Acta*, 56: 4281–4293.
- Sharma, S., Simons, B. y Yoder, H.S., Jr. (1983). *Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states*. *American Mineralogist* 68, 1113-1125.
- Shete, G., Mishra, S., Karagadde, S., Srivastava, A. (2021). *On the phenomena of partial crystallization of highly undercooled magnesium silicate molten droplets*. *Scientific Report*, 11(1): 1-14.
- Stöffler, D., Keil, K., Scott, E.R.D. (1991). *Shock metamorphism of ordinary chondrites*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (12): 3845-3867.
- Tsuchiyama, A., Nagahara, H., Kushiro, I. (1980). *Experimental reproduction of texture chondrules*. *Earth and Planetary Science Letters*, 48: 155-165.
- Tuinstra, F. y Koenig, J.L. (1970). *Raman Spectrum of Graphite*. *The Journal of Chemical Physics*, 53: 1126 – 1130.

- Veneranda, M., Manrique, J. A., Lopez-Reyes, G., Medina, J., Torre-Fernandez, I., Castro, K., Madariaga, J.N., Lanz, C., Poulet, F., Krzesinska, A., Hellevang, H., Werner, S.C., Rull, F. (2019). *Spectroscopic study of olivine-bearing rocks and its relevance to the ExoMars rover mission*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117360.
- Wang, Q. (2016). *Homologous temperature of olivine: implications for creep of the upper mantle and fabric transitions in olivine*. *Science China Earth Sciences*, 59(6): 1-19.
- Zoppi, A., Lofrumento, C., Castellucci, E.M. y Migliorini, M.G. (2005). *The Raman Spectrum of Hematite: Possible Indicator for a Compositional or Firing Distinction among Terra Sigillata Wares*. *Annali di Chimica*, 95: 239-246.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

La presente Tesis Doctoral se ha basado en la aplicación de la espectroscopía Raman como técnica de diagnóstico en geociencias, haciendo énfasis en su utilización para el estudio de inclusiones magmáticas y de cóndrulos. Este estudio surgió como consecuencia de las colaboraciones entre el grupo UCM de Altas presiones e investigadores del Instituto de Geociencias (IGEO-UCM-CSIC). Mediante este contacto nos dimos cuenta de que la espectroscopía Raman era una técnica poco generalizada en el ámbito geológico. Así pues, comenzamos un conjunto de colaboraciones en problemáticas muy diversas que se han resumido en el capítulo 4 de esta tesis doctoral. Nuestro objetivo fue demostrar como la espectroscopia Raman podía aportar información valiosa en campos tan diversos como la restauración o las ciencias geoplanetarias. Estos resultados constituyen en sí mismos la primera aportación de esta tesis doctoral y demuestran el potencial de la espectroscopía Raman en el ámbito de la geología. Entre otras cosas, hemos sido capaces de demostrar:

- la presencia de verde de malaquita en las policromías de El Pórtico de la Gloria, un pigmento que no se puede identificar mediante microsonda electrónica, permitiendo así el uso de técnicas de restauración más adecuadas.
- como la variación de la presión de las frecuencias asociadas con los modos de tensión de S-O) en la jarosita se podían utilizar para modelar el efecto de sustitución química ("presión química") de los cationes K^+ y Fe^{3+} en la jarosita natural, proporcionando así un método alternativo para comprender los procesos químicos producidos, por ejemplo, por ambientes volcánicos y ácidos en la superficie de Marte.

- la posibilidad de usar los olivinos como geobarómetros para estudiar las condiciones de presión residuales tras un impacto en los meteoritos, mediante el desacoplamiento de las variaciones de frecuencia inducidas por la composición y la presión.

Respecto al objetivo principal de esta tesis doctoral -el estudio de las inclusiones magmáticas y los cóndrulos- hemos demostrado como la combinación de estudios Raman, junto a otras técnicas más convencionales en el análisis geológico como son la petrología, la difracción de rayos X y la microsonda electrónica, nos permiten obtener información físico-química sobre los procesos de formación de estos sistemas.

En concreto, para el caso de las inclusiones magmáticas, la espectroscopía Raman nos ha permitido acercarnos más a sus condiciones de formación, ya que estas actúan como microsistemas donde se preserva la información acerca de las condiciones físico-químicas a las que han estado sometidas. Mediante la espectroscopía Raman hemos demostrado que:

- las inclusiones magmáticas analizadas están formadas principalmente por clinopiroxenos de Fe, Ca y Mg. El análisis de los modos de red de los clinopiroxenos nos ha permitido demostrar que estos clinopiroxenos están formados principalmente por augita asociada a hedenbergita o diópsido. De hecho, mediante el análisis de las frecuencias de las bandas asociadas al modo de tensión simétrica del SiO_2 , hemos podido estimar que existe una variabilidad en las concentraciones molares de calcio, magnesio. En concreto, las concentraciones de Ca varían entre 0.21 y 0.42 para el caso de augitas asociadas con hedenbergitas y 0.18 y 0.40 en el caso de augitas asociadas con diópsido. Sin embargo, para el caso del Mg éstas varían entre 0.18 y 0.44 para el sistema augita-

hedenbargita y entre 0.31 y 0.55 para el sistema augita-dióxido.

- Existe el feldespatos que se han identificado como polimorfos de alta temperatura de albita. Este polimorfo se forma a temperatura superiores a 500 °C.
- existen óxidos de hierro del tipo hematite y magnetita. En el caso del hematite hemos observado la presencia de una banda centrada a 1300 cm⁻¹. Esta banda de vibración está asociada a un fenómeno de segundo orden que aparece únicamente cuando este mineral presenta defectos o tiene baja cristalinidad. La interpretación que le atribuimos a la baja cristalinidad es un enfriamiento rápido a partir de un fluido magmático a unos 900°C.

En el caso del meteorito de Dhofar, hemos realizado el primer estudio geoquímico en este cuerpo planetario. Así pues, hemos caracterizado los cóndrulos que lo forman mediante distintas técnicas y hemos determinado por espectroscopía Raman cuales eran las fases minerales presentes. Nuestros resultados han demostrado que:

- este meteorito presenta seis tipos de cóndrulos diferentes con texturas nítidas: (1) Porfídicos de piroxeno, (2) Porfídicos de olivino, (3) Porfídicos de olivino y piroxeno, (4) Barrados de olivino, (5) Cóndrulos Radiados y (6) Cóndrulos Criptocristalinos.
- el meteorito ha estado sometido a procesos de recristalización por metamorfismo térmico, ya que los cóndrulos están bien definidos y algunos de ellos tienen envueltas.

- este meteorito presenta carbono amorfo en todos los cóndrulos ya que se han registrado señales en los espectros Raman anchas asociadas a 1350 y 1600 cm^{-1} que se asocian a las bandas G y D del carbono, respectivamente.
- la condrita ha estado sometida a procesos de recristalización del vidrio primario por metamorfismo térmico, ya que en los espectros Raman se han identificado feldespatos de tipo labradorita.
- la espectroscopia Raman permite diferenciar la presencia de enstatita y diópsido, evidenciando un enfriamiento intermedio durante su formación en la nebulosa.
- la utilización de mapas Raman nos permite estudiar la distribución composicional de las fases minerales presentes y sus relaciones texturales. En concreto, se ha podido concluir que la distribución de olivino tiene aproximadamente un 93% de forsterita en los seis tipos de cóndrulos, y que los clinopiroxenos aparecen en porcentajes similares a los ortopiroxenos.

Todas estas características nos han permitido clasificar este meteorito como una condrita desequilibrada de tipo 3.

Capítulo 8

GLOSARIO

Resumen

Para tratar de facilitar la lectura de esta tesis, se ha considerado de utilidad reunir un glosario de términos que ayuden a la lectura y comprensión de esta.

En este capítulo se han recogido aquellos términos que hemos considerado que, por ser muy específicos de la rama de la ciencia a la que pertenecen, puedan no resultar familiares.

Las definiciones han sido adaptadas de las siguientes fuentes:

- Colino Martínez, A. y Martín Municio, Ángel (2004). Diccionario Español de la energía. Ediciones Doce Calles, S.L. Aranjuez, Madrid. 816 pp. ISBN 978-84-9744-025-7
- Ridpath, I. (2009). Diccionario de astronomía. (Diccionarios Oxford-Complutense). Ediciones Complutense, Madrid. 848 pp. ISBN 978-84-8978-470-3
- VV.AA. (2009). Diccionario de Ciencias de la Tierra (Diccionarios Oxford-Complutense). Ediciones Complutense, Madrid. 879 pp. ISBN 978-84-8978-477-2
- VV.AA. (2009). Diccionario de Química (Diccionarios Oxford-Complutense). Ediciones Complutense, Madrid. 656 pp. ISBN 978-84-8978-472-7

8.1 Glosario

Absorción: referido a una radiación, transformación de su energía en otra forma de energía por interacción con la materia.

Acicular: con forma de aguja.

Acreción: proceso mediante el cual la masa de un cuerpo aumenta por la acumulación de materia, tanto en forma de gas como de pequeños cuerpos sólidos que colisionan y se adhieren al cuerpo.

Afloramiento: parte de una formación rocosa que está expuesta en la superficie de la Tierra.

Andesita: roca volcánica de grano fino (cuyo nombre procede de la cordillera de los Andes) caracterizada por la presencia de plagioclasas del tipo oligoclasa-andesina, con algo de augita, ortopiroxeno y hornblenda. En términos químicos y mineralógicos las andesitas son equivalentes a las dioritas. Los feldespatos aparecen frecuentemente como fenocristales fuertemente zonados. Las andesitas vítreas son raras. El aumento en el porcentaje de cuarzo marca el paso de las andesitas a las dacitas. Un aumento en el porcentaje de feldespatos alcalinos marca el paso entre las andesitas y las traquiandesitas, algunas de las cuales muestran características basálticas, incluyendo un alto contenido en olivino.

Anhedral (alotriomorfo): término morfológico referido a los granos de una roca ígnea que no tienen formas cristalinas regulares. Las formas anhedrales se desarrollan cuando el crecimiento libre de un cristal en un fundido es inhibido por la presencia de los cristales que lo rodean. La forma del cristal que está creciendo es controlada entonces por el

ordenamiento y orientación de los cristales preexistentes que lo rodean.

Anisótropo: se aplica a sustancias cuyas propiedades físicas (p. ej., ópticas) varían en función de la dirección de observación. En mineralogía óptica el término se aplica a todos los minerales (salvo a los cúbicos), ya que separan la luz que atraviesan en dos direcciones de vibración, cada una con una velocidad diferente (siempre que la luz no viaje a lo largo de un eje óptico), como resultado de la doble refracción de la luz. Además, cada rayo es refractado de forma diferente para los distintos colores que componen la luz.

Anubarrado: con aspecto de nube.

Basalto: roca ígnea extrusiva de grano fino y de color oscuro formado por plagioclasa, piroxeno y magnetita, con o sin olivino, y con un contenido menor del 53% en peso de SiO₂.

Clasto: fragmento de roca de cualquier tamaño, composición y procedencia que se encuentra formando parte de un sedimento o roca de menor antigüedad.

Conminución: reducción de tamaño de un material de dimensiones de partícula mediante trituración, molienda y otros procesos físicos.

Diatrema: conducto volcánico con forma de zanahoria que se ha formado por acción explosiva. Está a menudo relleno con fragmentos angulares gruesos inyectados por fluidización gaseosa

Disco protoplanetario: disco constituido por gas, polvo y objetos rocosos o de hielo (planetesimales) que se sitúa en torno a una estrella joven. En estos discos se generan procesos de acreción para la formación de la propia estrella y de un posible sistema planetario.

Escudo (cratón): área de la corteza terrestre que invariablemente forma parte de un continente, que no puede verse afectada por actividad orogénica y cuya estabilidad se ha prolongado aproximadamente 1000 millones de años.

Estratovolcán (volcán compuesto): volcán formado por capas de lava alternando con capas de ceniza y otros piroclastos y material erosionado desde las partes altas del cono.

Euhedral (idiomorfo): término morfológico con el que se designa a los granos de rocas ígneas que tienen una forma cristalográfica regular. Las formas euhédricas se desarrollan cuando un cristal crece libremente en un fundido y su crecimiento no está limitado por la presencia de minerales circundantes.

Exolución (desmezcla): algunas soluciones sólidas homogéneas de minerales son solo estables a altas temperaturas. Al enfriarse se hacen inestables y las dos fases minerales se separan a una cierta temperatura. Se obtiene así un intercrecimiento de los dos minerales por separado. El proceso tiene lugar sin variación en la composición global del mineral en su conjunto.

Fenocristal: cristal grande y con frecuencia idiomorfo embebido en una matriz de menor tamaño cristalino.

Fenoescandinavia: termino geológico para denomina al escudo báltico que comprende Noruega, Suecia, Finlandia y parte de Rusia.

Geobarómetro: mineral o conjunto de minerales cuya aparición, coexistencia o distribución de elementos estables entre unos límites precisos de presión para unas temperaturas determinadas y que, por tanto, es útil como indicador de la presión a la que se equilibró la roca.

Geotermómetro: un indicador de la temperatura, o rango de temperaturas, a las cuales ocurrió un proceso geológico (p. ej., la cristalización de un magma o el metamorfismo de una roca preexistente).

Hallazgo: meteorito que no fue observado caer, pero que fue encontrado y posteriormente identificado, en ocasiones miles de años después de alcanzar la Tierra. Alrededor del 60% de los meteoritos conocidos son hallazgos.

Homonuclear: denota una molécula en la que los átomos son del mismo elemento.

Isomorfo: se aplica a dos compuestos que tienen la misma, o casi la misma, forma cristalina y contienen iones de aproximadamente el mismo tamaño. Los compuestos isomorfos pueden presentar soluciones sólidas.

Isótropo: se aplica a aquella sustancia cuyas propiedades ópticas u otras propiedades físicas son las mismas cualquiera que sea la dirección en la que se midan. En lámina delgada y en probetas pulidas, un mineral isótropo tiene solo un índice de refracción o un único valor de reflectividad, cualquiera que sea la orientación del mineral. El rayo de luz no se desdobla, por tanto, en dos direcciones de vibración, sino que atraviesa o es reflejado por la superficie del mineral sin sufrir ningún cambio en sus características.

Magnón: excitación colectiva de la estructura de giro de los electrones en una red cristalina.

Mesostasis (también matriz o pasta): en las rocas ígneas, la última fracción de la mezcla fundida que se consolida en los espacios existentes entre los cristales formados anteriormente. Puede tomar la forma de un vidrio o eutéctico, o parecer una corona de reacción alrededor de un cristal anterior.

Meteorito: cuerpo pequeño extraterrestre que entra en la atmósfera de la Tierra y llega a la superficie. La mayoría de los meteoritos se originan en el cinturón de asteroides y tienen tamaños de unos pocos centímetros. Se clasifican en cuatro grupos principales de acuerdo con su composición y estructura: condritas, acondritas, meteoritos litosideritos y meteoritos férricos.

Meteoro: traza incandescente y transitoria de un meteorito entrando en la atmósfera de la Tierra. Todo el material se quema antes de llegar a la superficie. Se conoce popularmente como “estrella fugaz”.

Ortomagnético: término aplicado a la etapa durante la cual cristaliza el volumen principal de silicatos en un magma.

Policromía: técnica artística que consiste en pintar o decorar con varios colores tanto las obras bidimensionales (pictóricas) como ciertas partes de obras tridimensionales (escultóricas o arquitectónicas).

Polimórfico: que aparecen con distintas estructuras.

Polimorfismo: habilidad de algunas sustancias químicas. Elementos o compuestos para cristalizar en más de una estructura cristalina, presentando en todos los casos la misma composición química pero diferentes propiedades físicas debido a las diferencias en la distribución de los átomos.

Porfídico (fenocristal): cristal grande y con frecuencia idiomorfo embebido en una matriz de menor tamaño cristalino. Sinónimo: fenocristal.

Yacimiento “tipo Kiruna”: depósitos de magnetita (apatito) de menas de hierro relacionados con rocas magmáticas y descrito en los yacimientos de la ciudad sueca de Kiruna.

Capítulo 9

ANEXOS

9.1 Anexo 1.

Condiciones de medida de los análisis Raman realizados en las inclusiones de los magmas del estratovolcán de El Laco, junto con su identificación.

| Intensidad del láser | Red l/mm | Centrado | Pin hole |
|----------------------|----------|----------|----------|
| 6,6 mW | L900 | 2250.62 | 100x8000 |

| Medida | T° | Ac | Asignación |
|--------|------|----|-------------|
| D1_M1 | 10 s | 12 | Piroxenos A |
| D1_M2 | 10s | 12 | Piroxenos A |
| D1_M3 | 10 s | 12 | Piroxenos A |
| D1_M4 | 10 s | 15 | Piroxenos A |
| D1_M5 | 10 s | 15 | Piroxenos A |
| D1_M6 | 10 s | 15 | Piroxenos A |
| D1_M7 | 10 s | 15 | Piroxenos |
| D1_M8 | 10 s | 15 | Piroxenos A |
| D1_M9 | 10 s | 15 | Piroxenos A |
| D1_M10 | 10 s | 15 | Piroxenos A |
| D1_M11 | 10 s | 15 | Piroxenos A |
| D1_M12 | 10 s | 15 | Piroxenos A |
| D1_M13 | 10 s | 15 | Hematites |
| D1_M14 | 10 s | 15 | Hematites |
| D1_M15 | 10 s | 15 | Hematites |
| D1_M16 | 10 s | 15 | Hematites |
| D1_M17 | 10 s | 15 | Carbono |
| D1_M18 | 10 s | 15 | Carbono |
| D1_M19 | 10 s | 15 | Carbono |
| D1_M20 | 10 s | 10 | Hematites |
| D2_M1 | 30 s | 1 | Px A y B |
| D2_M2 | 60 s | 1 | Piroxenos B |
| D2_M3 | 60 s | 20 | Hematites |
| D2_M4 | 60 s | 20 | Carbono |
| D2_M5 | 60 s | 20 | Piroxenos A |
| D2_M6 | 60 s | 20 | Hematites |
| D2_M7 | 60 s | 20 | Hematites |

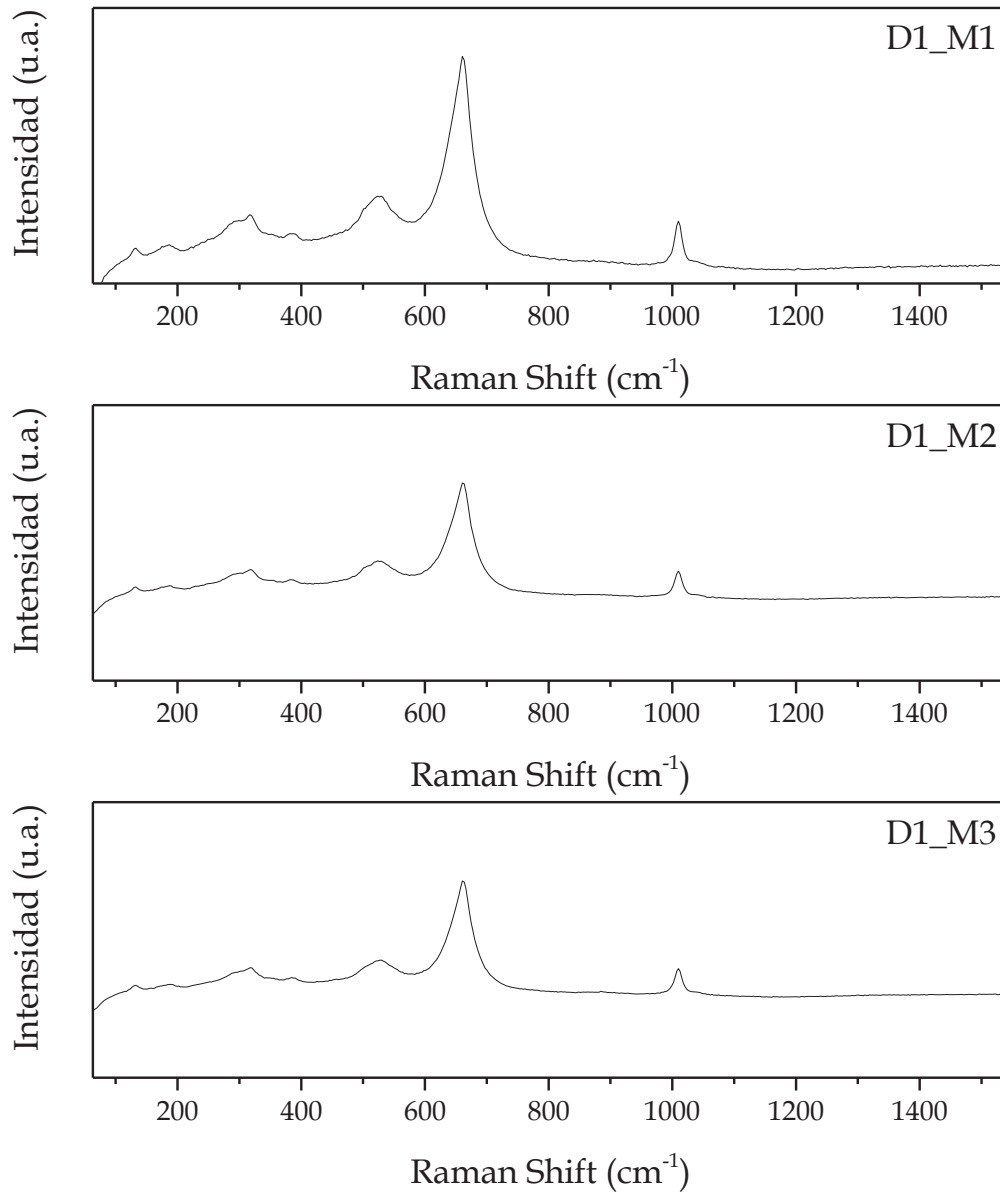
| Medida | T° | Ac | Asignación |
|--------|-------|----|-------------|
| D3_M1 | 30 s | 1 | Piroxeno A |
| D3_M2 | 60 s | 1 | Piroxenos A |
| D3_M3 | 60 s | 20 | Piroxenos A |
| D3_M4 | 60 s | 15 | Hematites |
| D3_M5 | 60 s | 20 | Piroxenos A |
| D3_M6 | 60 s | 20 | Piroxenos A |
| D4_M1 | 1 s | 1 | Hematites |
| D4_M2 | 10 s | 1 | Hematites |
| D4_M3 | 30 s | 1 | Hematites |
| D4_M4 | 60 s | 1 | Hematites |
| D4_M5 | 120 s | 1 | Hematites |
| D4_M6 | 120 s | 15 | Indet. |
| D4_M7 | 10 s | 1 | Indet. |
| D4_M8 | 10 s | 1 | Hematites |
| D4_M9 | 10 s | 1 | Piroxenos A |
| D4_M10 | 120 s | 15 | Piroxenos A |
| D4_M11 | 10 s | 1 | Piroxenos A |
| D4_M12 | 120 s | 20 | Piroxenos A |
| D5_M1 | 60 s | 1 | Hematites |
| D5_M2 | 60 s | 20 | Hematites |
| D5_M3 | 30 s | 1 | Hematites |
| D5_M4 | 30 s | 1 | Hematites |
| D5_M5 | 30 s | 1 | Magnetita |
| D5_M6 | 30 s | 1 | Piroxenos A |
| D5_M7 | 30 s | 1 | Hematites |
| D5_M8 | 30 s | 1 | Ox Fe |
| D5_M9 | 30 s | 1 | Carbono |

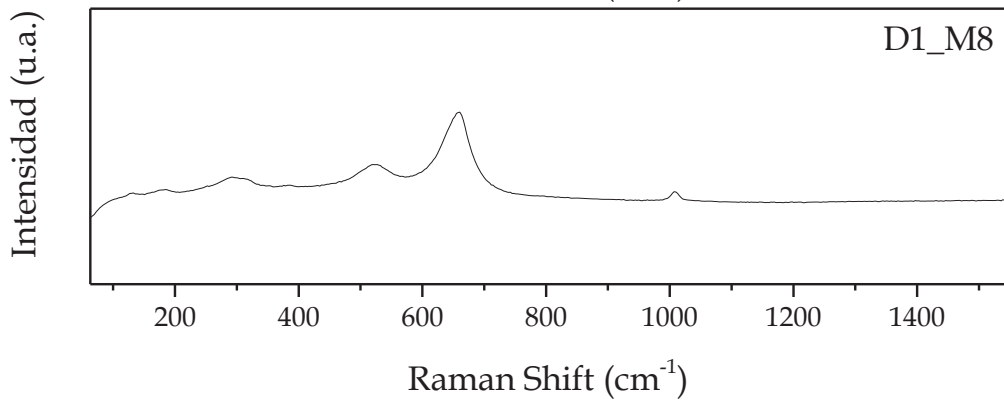
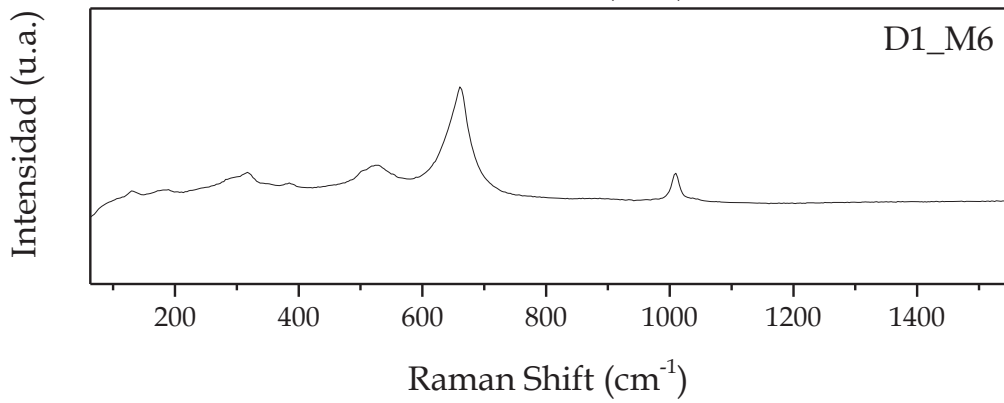
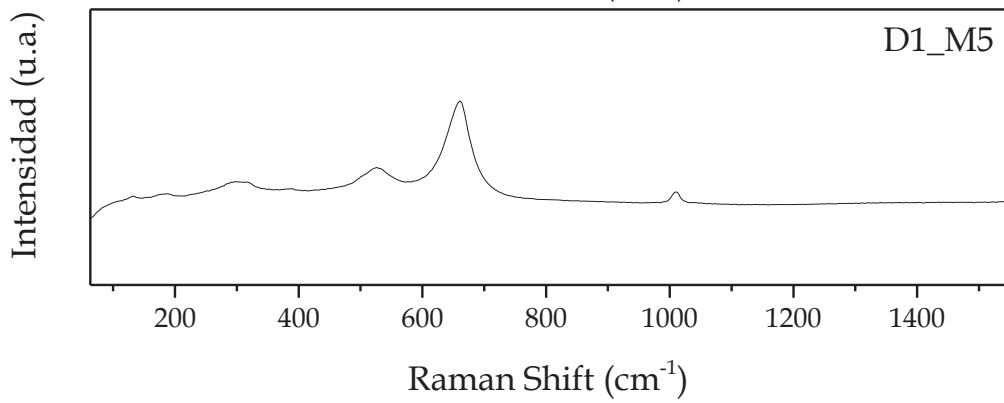
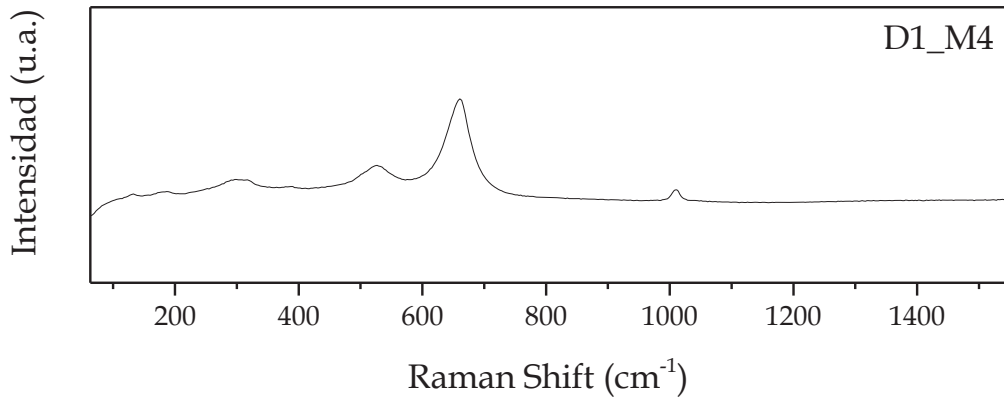
| Medida | T° | Ac | Asignación |
|--------|------|----|-------------|
| D5_M10 | 30 s | 1 | Carbono |
| D5_M11 | 30 s | 1 | Carbono |
| D5_M12 | 30 s | 1 | Mag + C |
| D5_M13 | 30 s | 1 | Hematites |
| D5_M14 | 30 s | 1 | Magnetita |
| D5_M15 | 30 s | 1 | Indet. |
| D5_M16 | 30 s | 1 | Indet. |
| D5_M17 | 30 s | 1 | Piroxenos B |
| D5_M18 | 30 s | 1 | Piroxenos B |
| D5_M19 | 10 s | 1 | Piroxenos B |
| D5_M20 | 60 s | 1 | Piroxenos B |
| D5_M21 | 60 s | 20 | Carbono |
| D5_M22 | 10 s | 1 | Carbono |
| D5_M23 | 10 s | 1 | Piroxenos B |
| D5_M24 | 10 s | 1 | Piroxenos B |
| D5_M25 | 10 s | 1 | Piroxenos B |
| D5_M26 | 10 s | 1 | Indet. |
| D5_M27 | 30 s | 20 | Indet. |
| D5_M28 | 1 s | 1 | Indet. |
| D5_M29 | 30 s | 20 | Indet. |
| D5_M30 | 10 s | 1 | Indet. |
| D5_M31 | 30 s | 20 | Px+OxFe |
| D5_M32 | 30 s | 20 | Resina |
| D5_M33 | 10 s | 1 | Indet. |
| D5_M34 | 60 s | 20 | Indet. |
| D5_M35 | 10 s | 1 | Piroxenos B |
| D5_M36 | 60 s | 20 | PxB + Resin |
| D6_M1 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M3 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M4 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M5 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M6 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M7 | 30 s | 1 | Hematites |

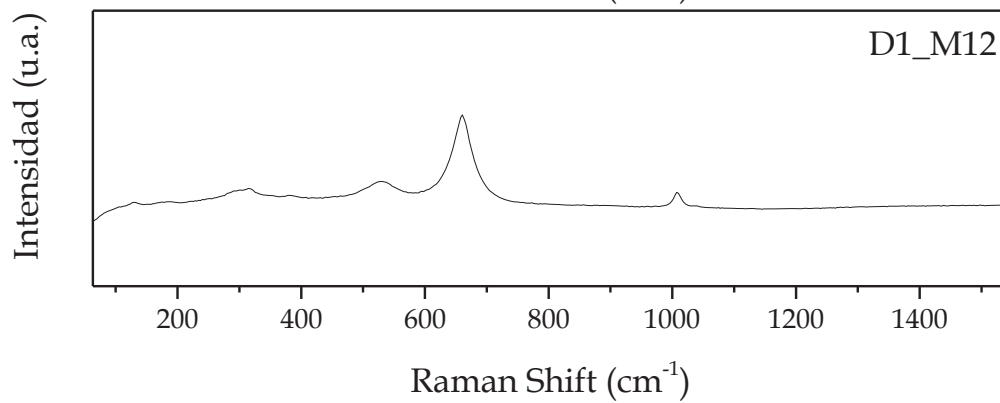
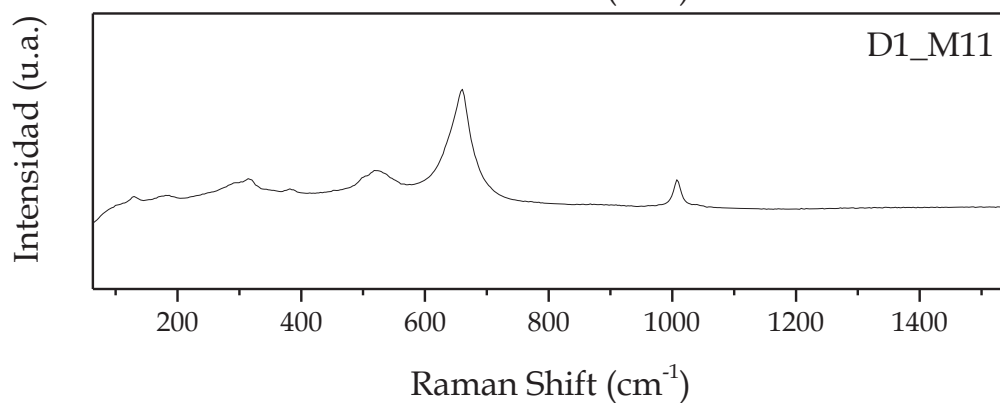
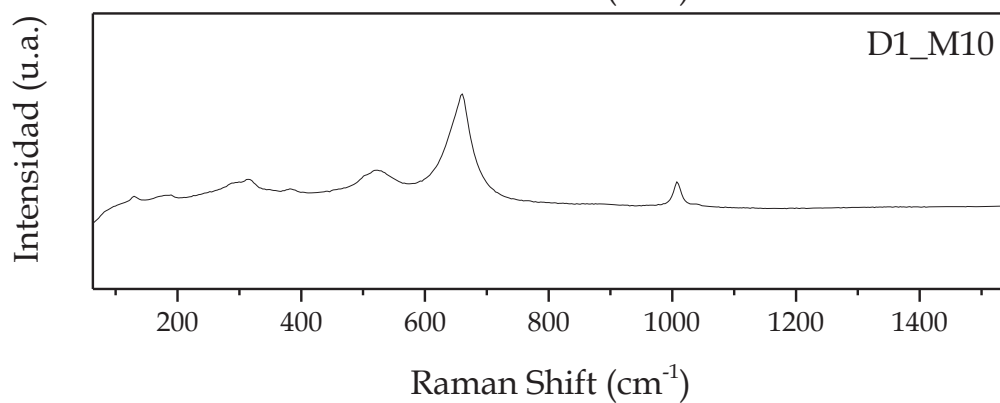
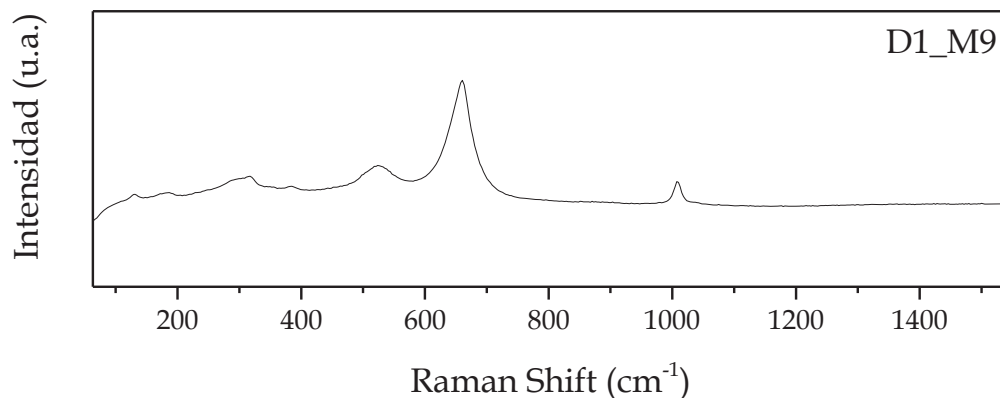
| Medida | T° | Ac | Asignación |
|--------|-------|----|------------|
| D6_M8 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M9 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M10 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M11 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M12 | 60 s | 20 | Magnesita |
| D6_M13 | 60 s | 20 | Hematites |
| D6_M14 | 30 s | 1 | Hematites |
| D6_M15 | 60 s | 20 | Magnesita |
| D6_M16 | 10 s | 1 | Hematites |
| D7_M1 | 30 s | 1 | Piroxenos |
| D7_M2 | 30 s | 1 | Piroxenos |
| D7_M3 | 30 s | 1 | Albita |
| D7_M4 | 60 s | 1 | Albita |
| D7_M5 | 60 s | 1 | Albita |
| D7_M6 | 120 s | 1 | Albita |
| D7_M7 | 150 s | 20 | Albita |
| D7_M8 | 30 s | 1 | Albita |
| D7_M9 | 120 s | 1 | Albita |
| D7_M10 | 120 s | 20 | Albita |
| D7_M11 | 30 s | 1 | Albita |
| D7_M12 | 30 s | 1 | Albita |
| D7_M13 | 30 s | 1 | Magnetita |
| D7_M14 | 60 s | 20 | Hematites |
| D7_M15 | 60 s | 20 | Hematites |
| D7_M16 | 30 s | 1 | Hematites |
| D7_M17 | 60 s | 20 | Hem + Alb |
| D8_M1 | 30 s | 1 | Hematites |
| D8_M2 | 30 s | 20 | Hematites |
| D8_M3 | 30 s | 20 | Hematites |
| D8_M4 | 30 s | 20 | Magnetita |
| D8_M5 | 30 s | 20 | Albita |
| D8_M6 | 30 s | 20 | Albita |
| D8_M7 | 60 s | 20 | Albita |

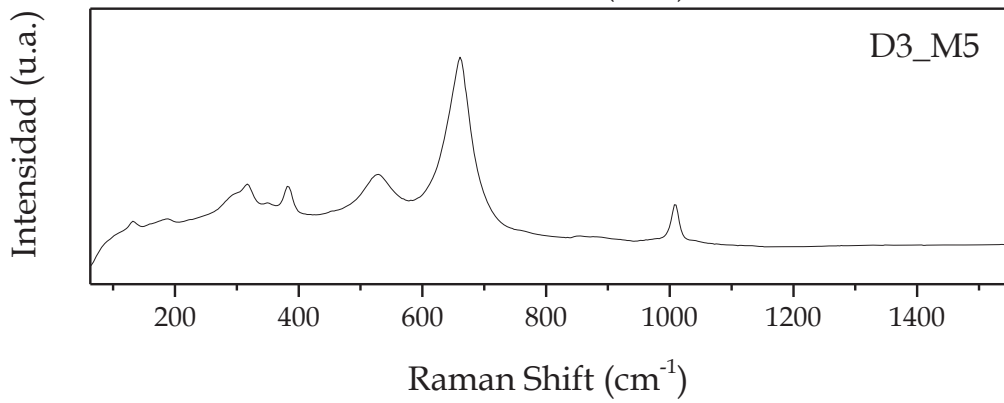
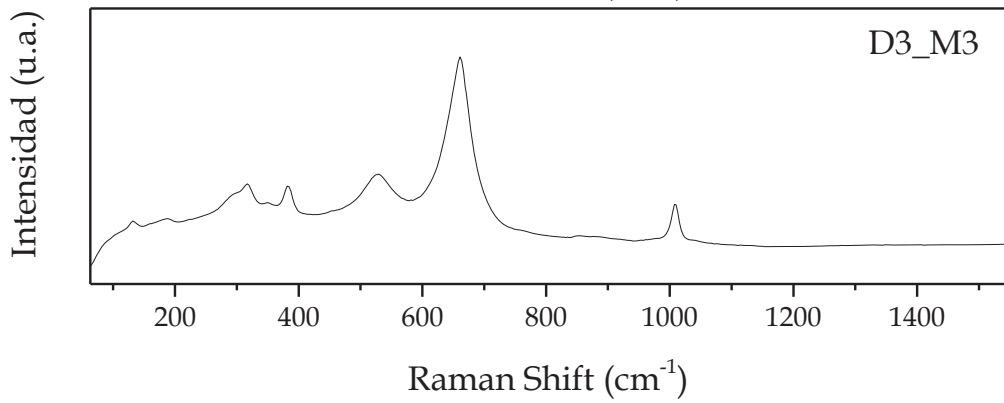
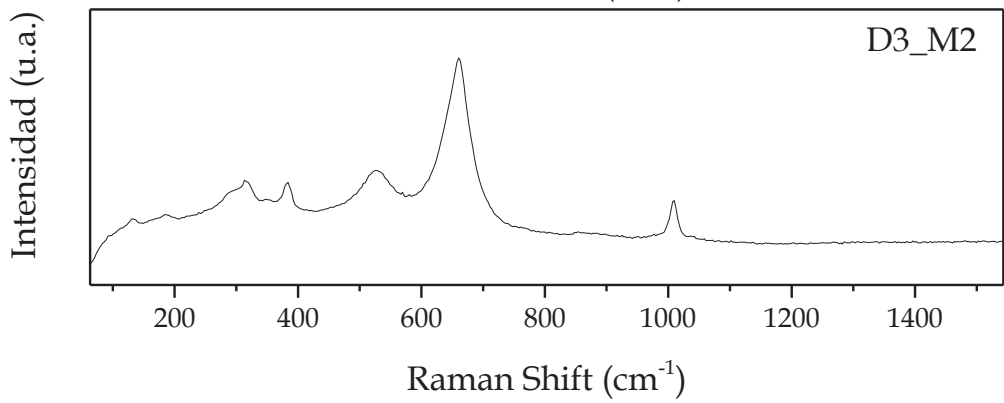
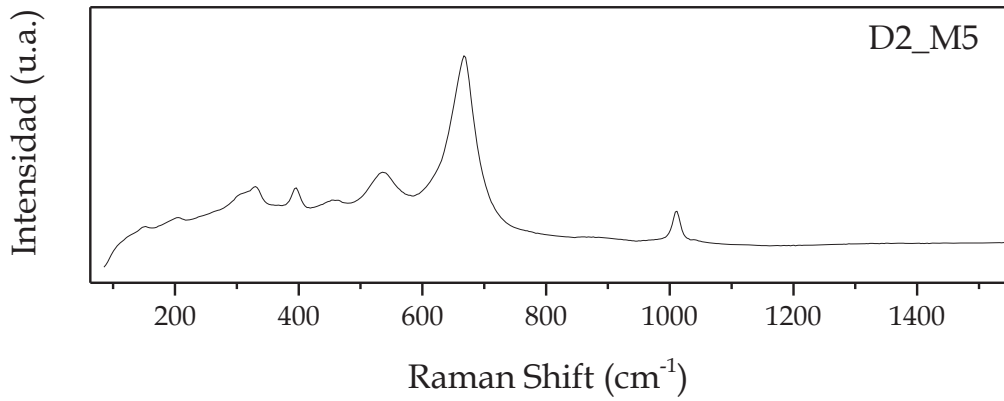
Espectros Raman de inclusiones magmáticas del capítulo 5.

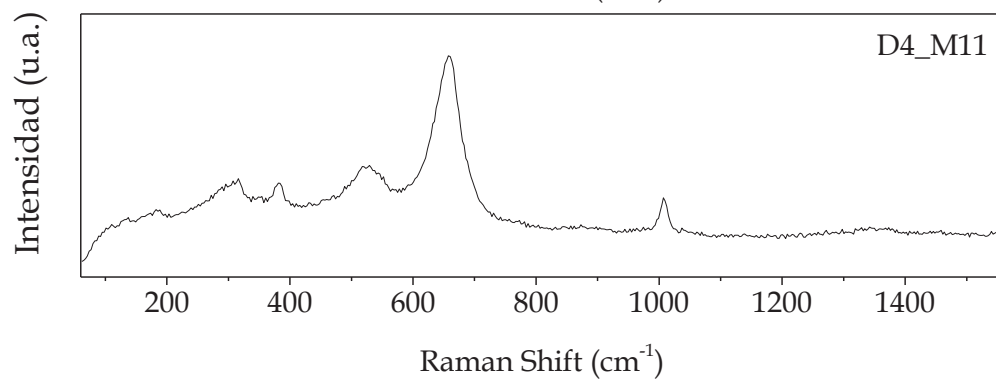
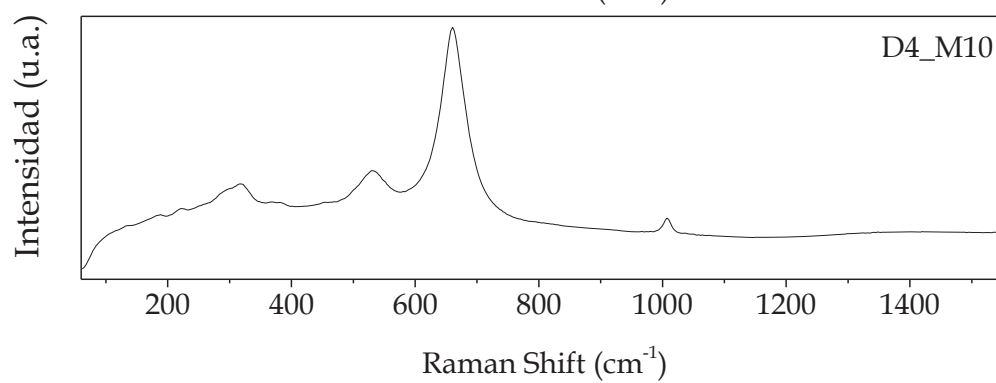
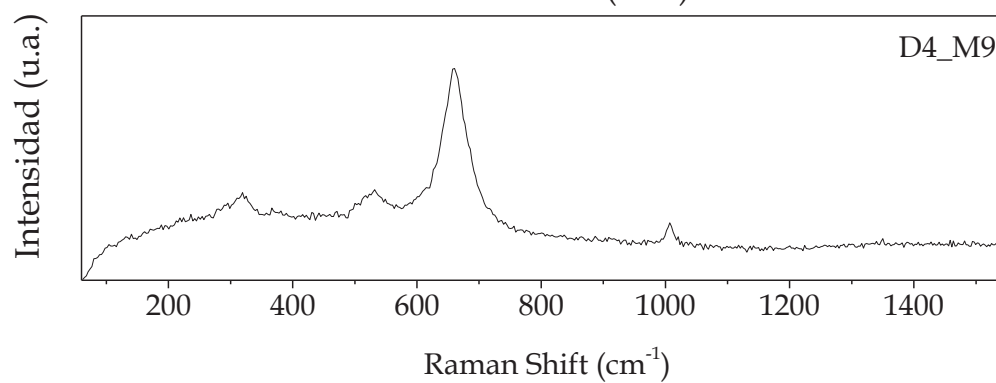
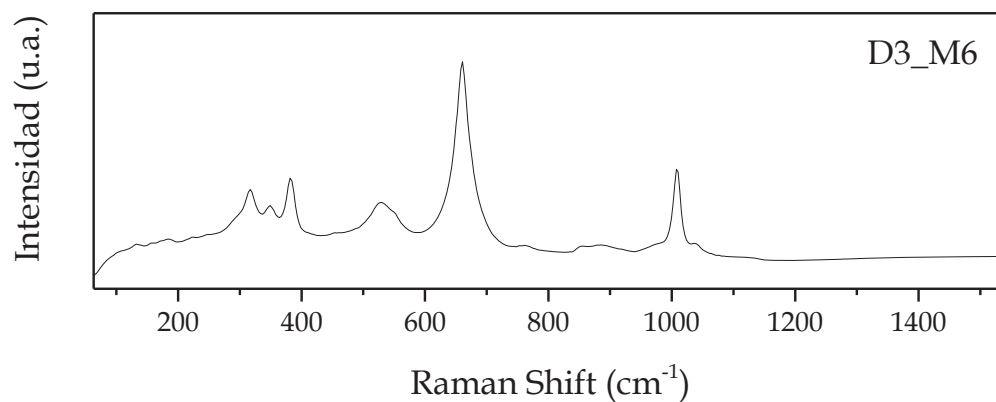
Augita rica en hierro (Piroxeno TipoA)

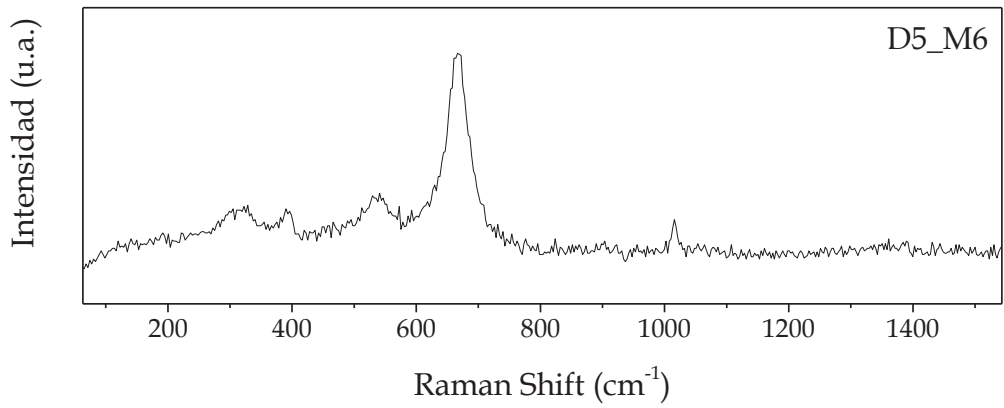
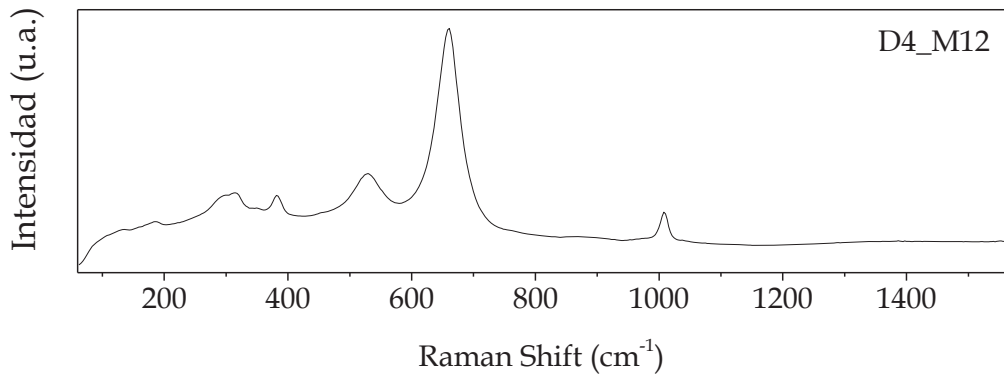




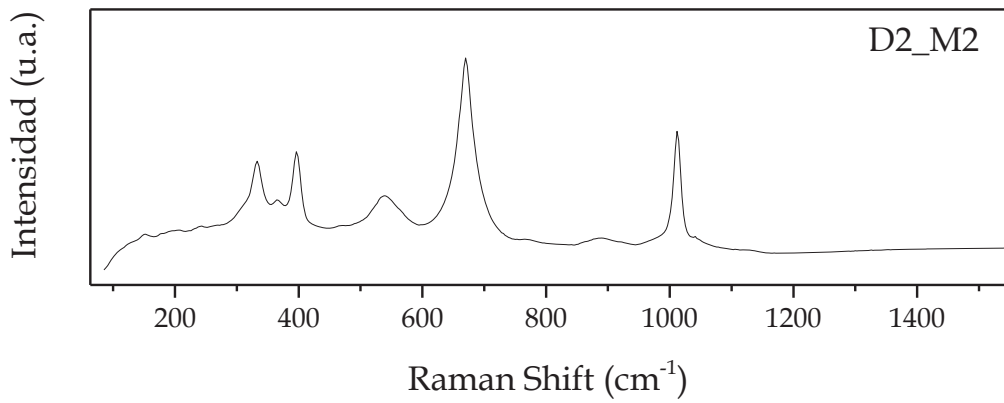


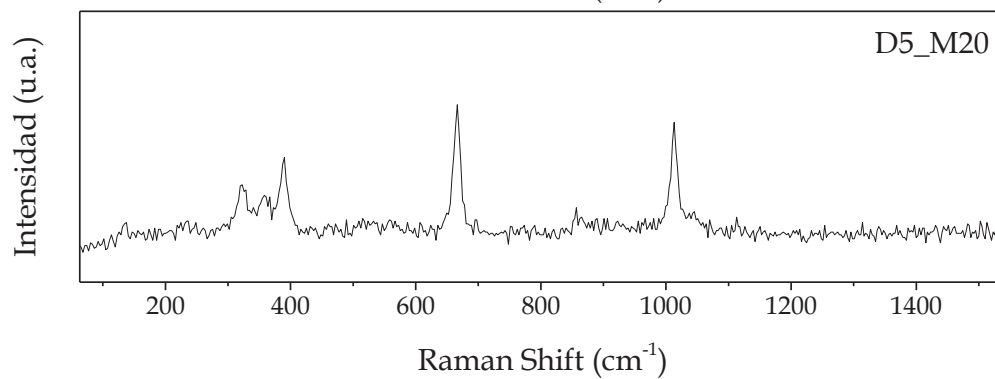
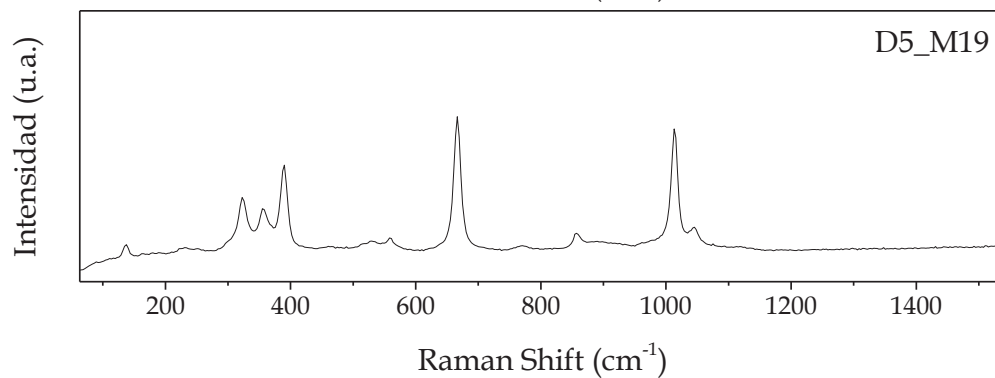
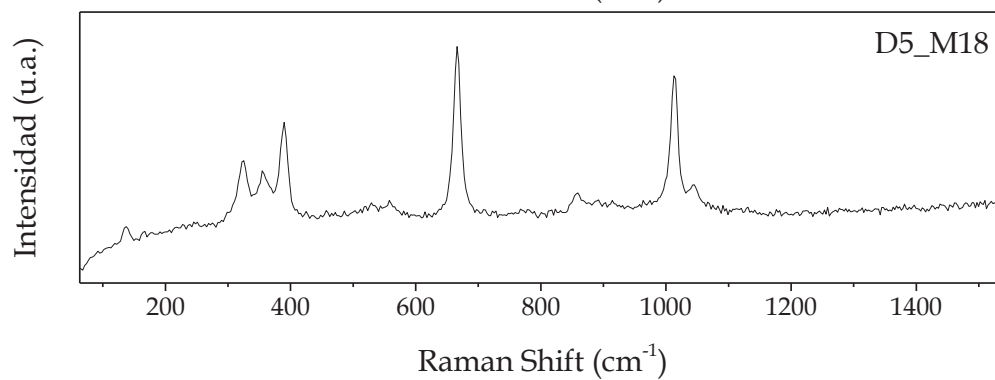
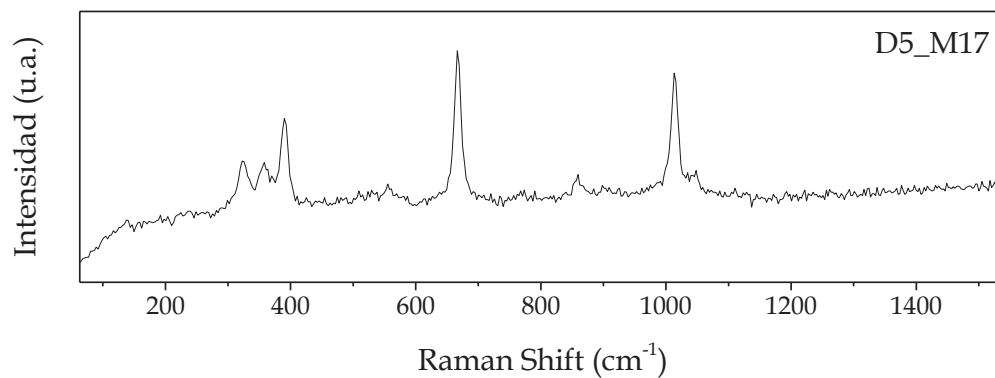


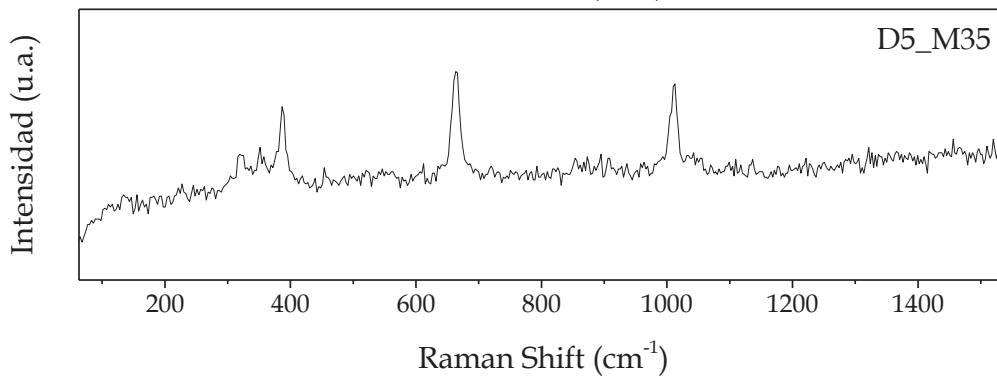
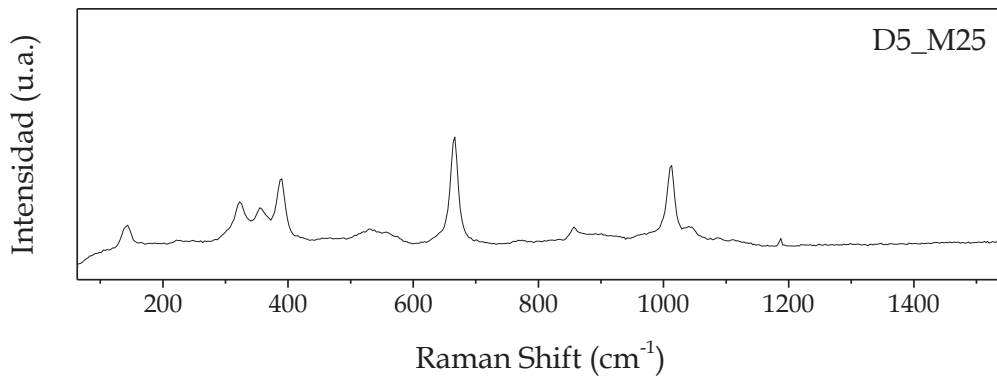
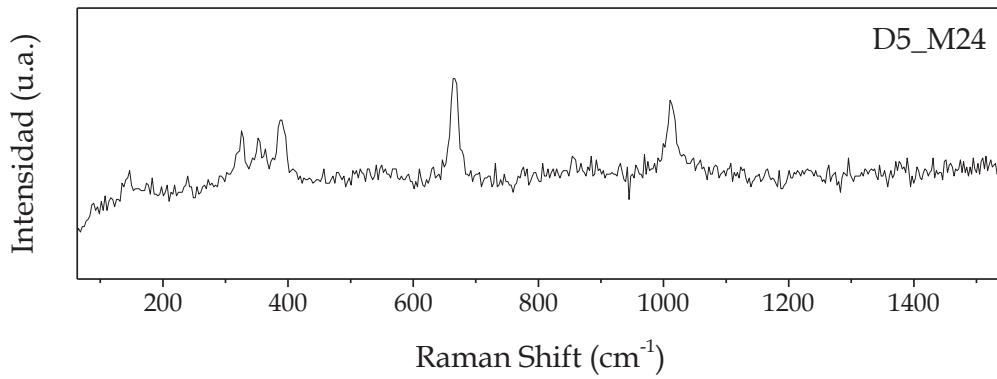
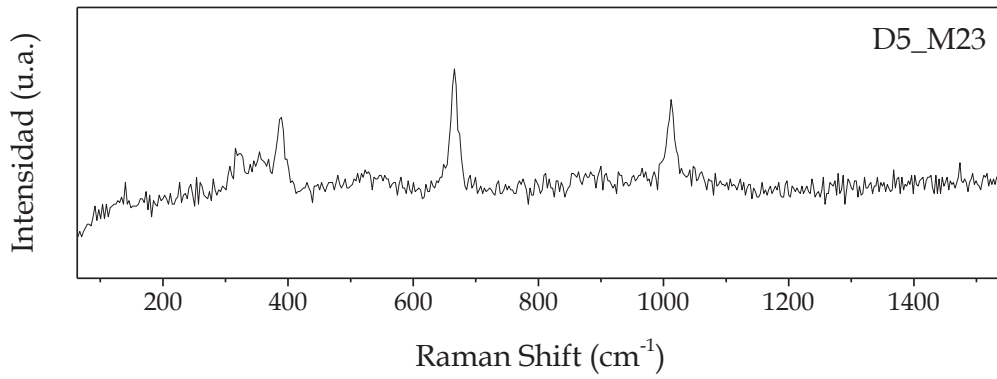




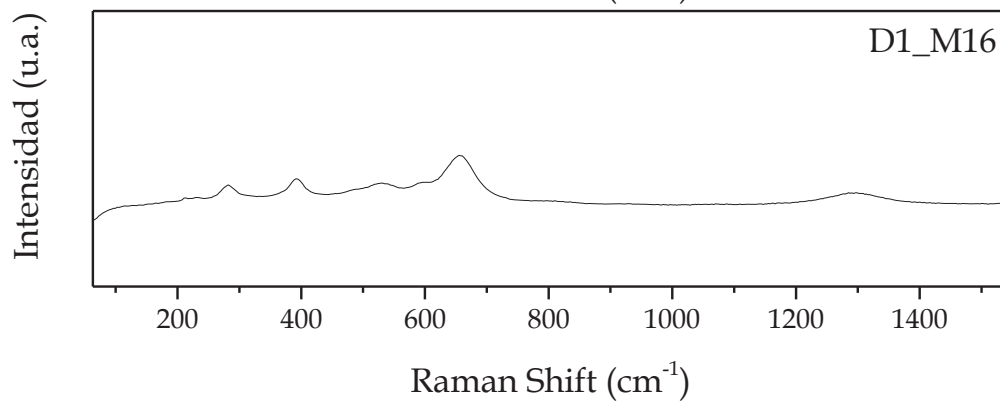
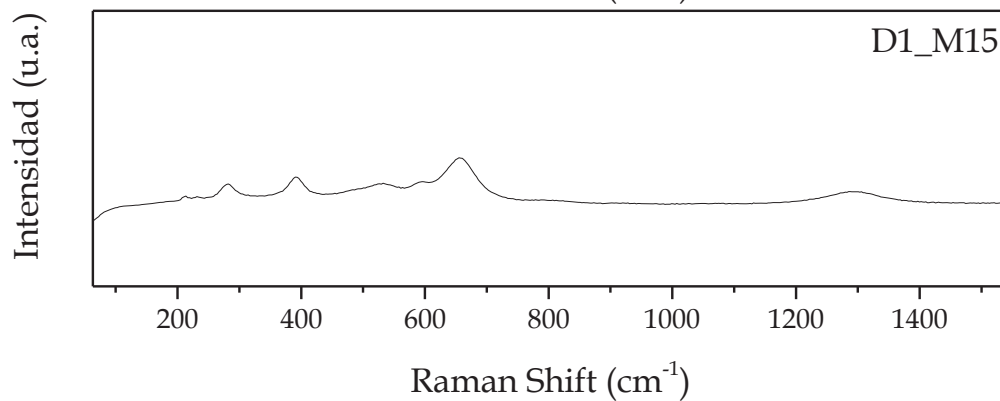
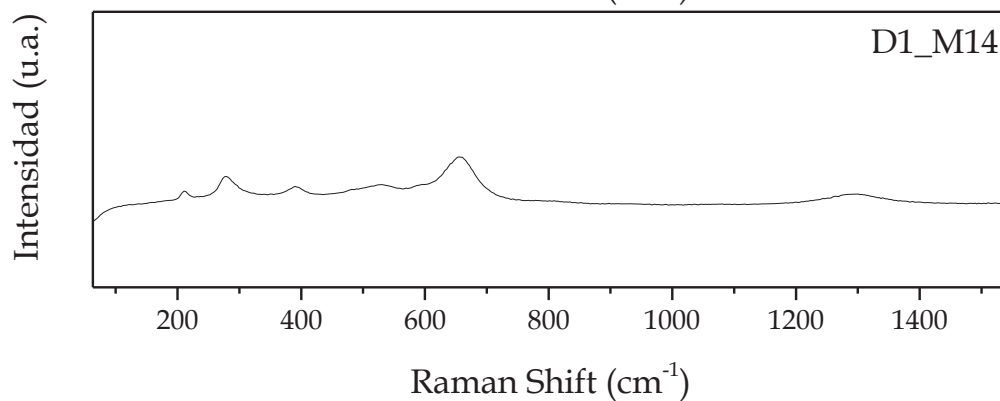
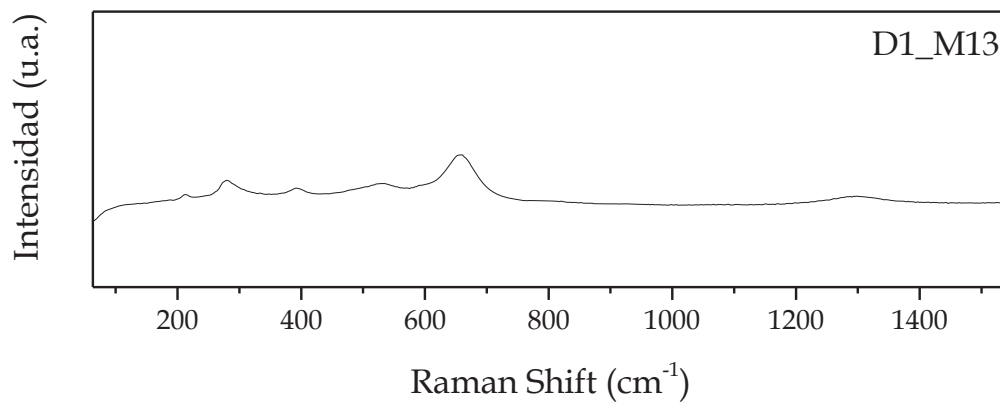
Augita pobre en hierro (Piroxeno TipoB)

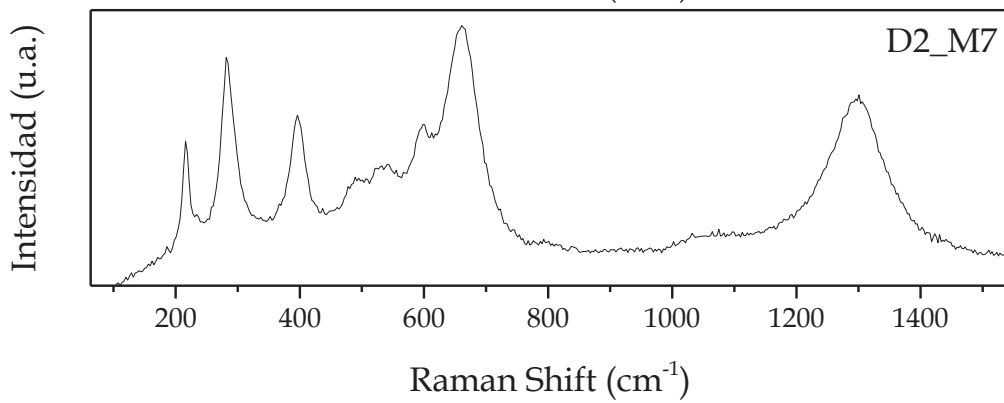
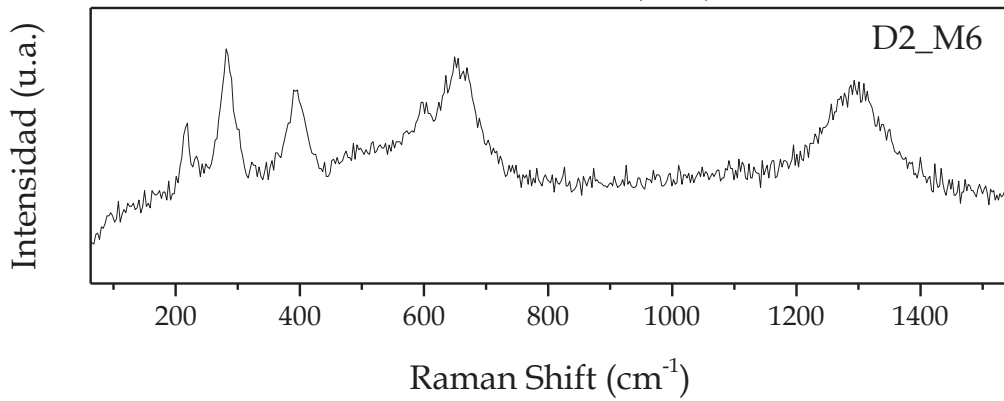
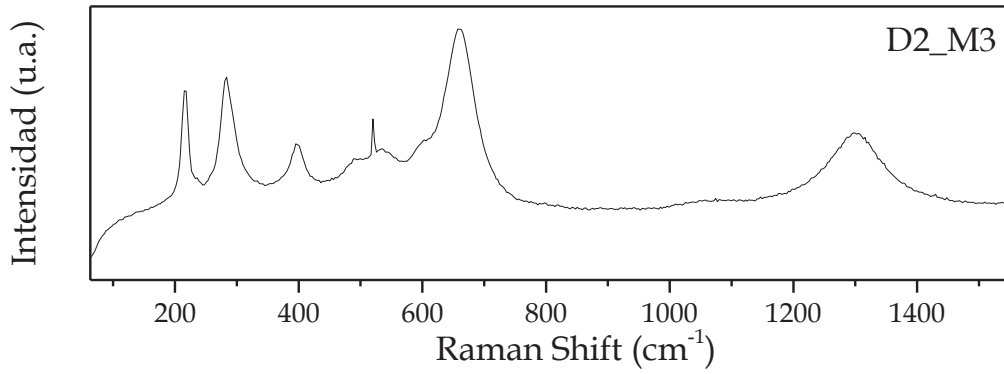
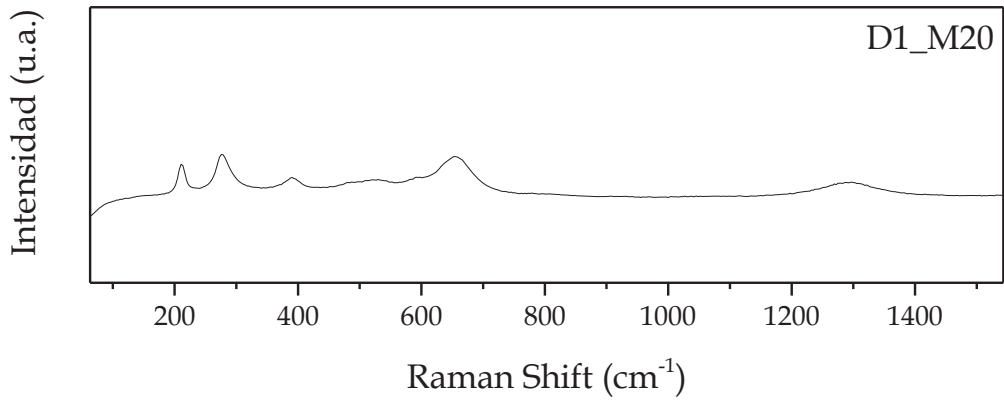


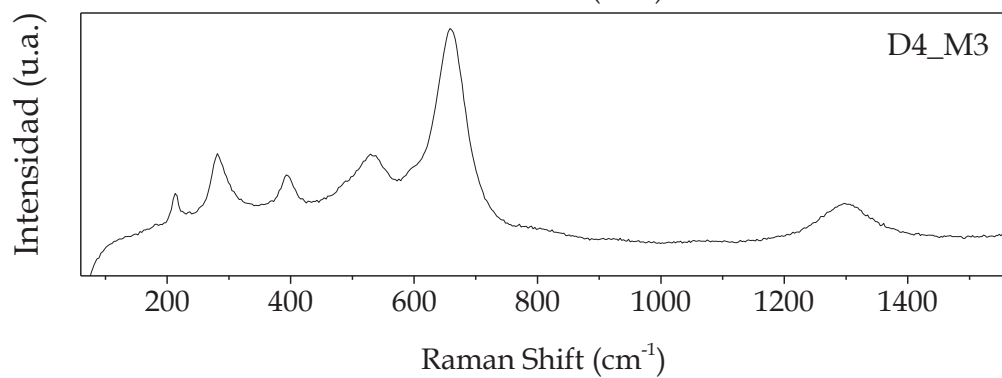
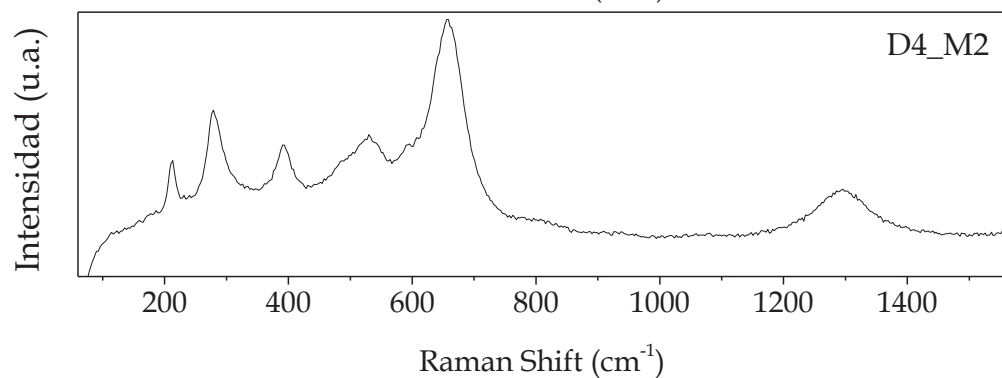
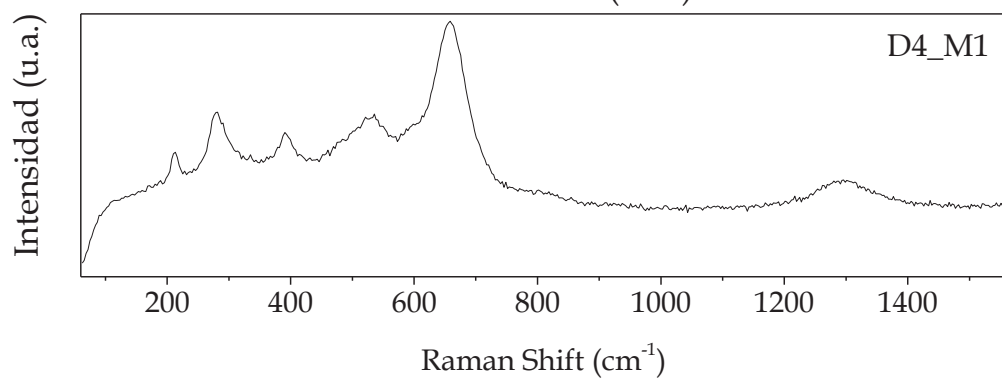
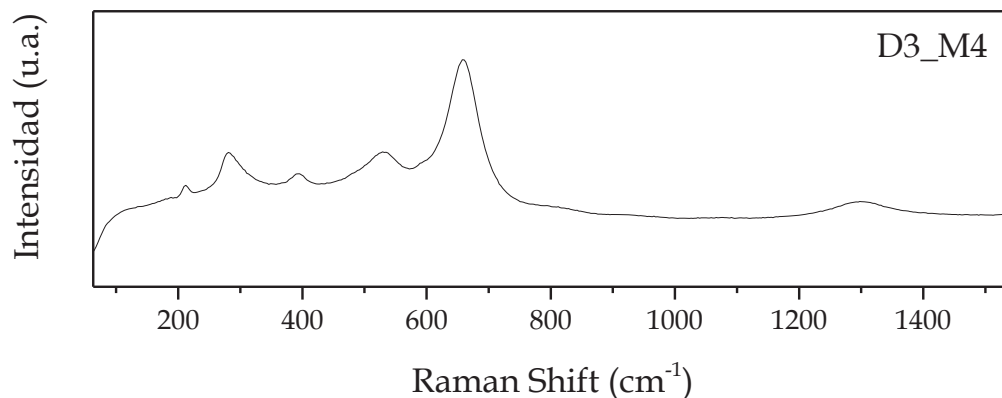


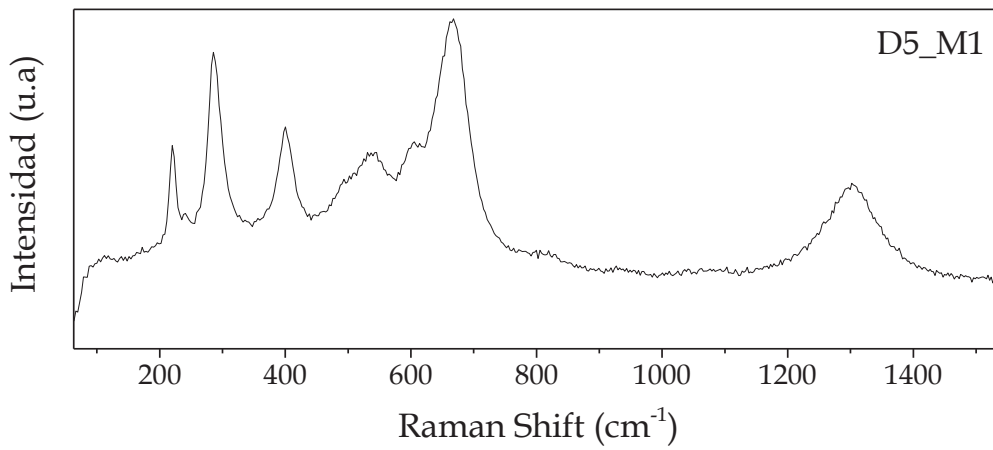
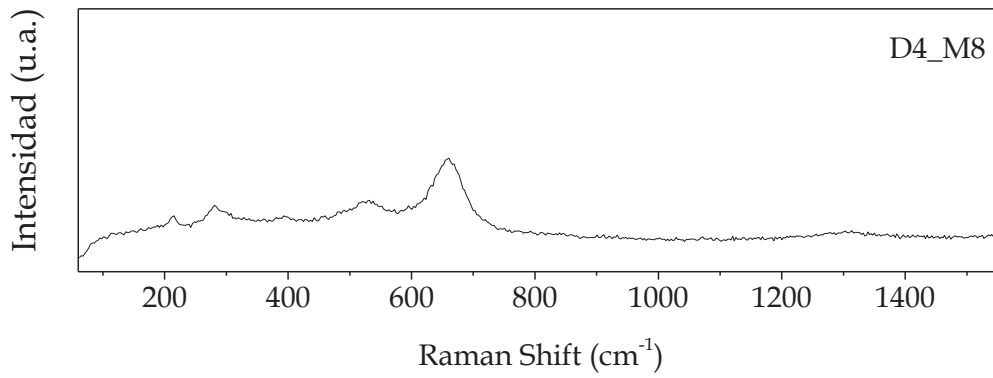
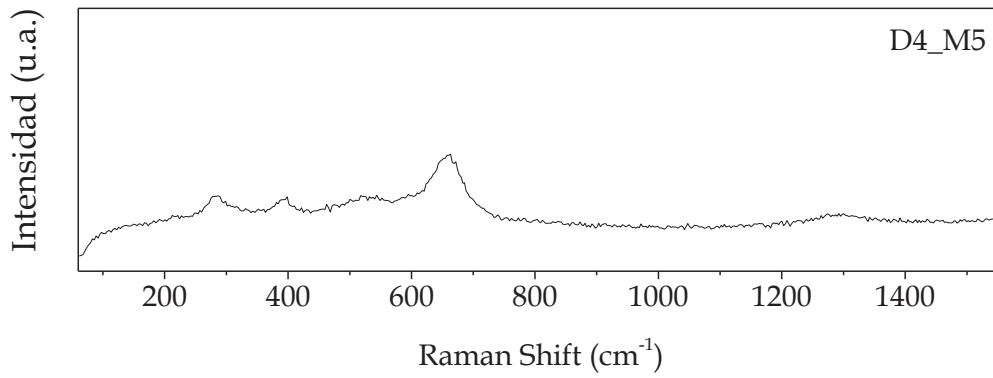
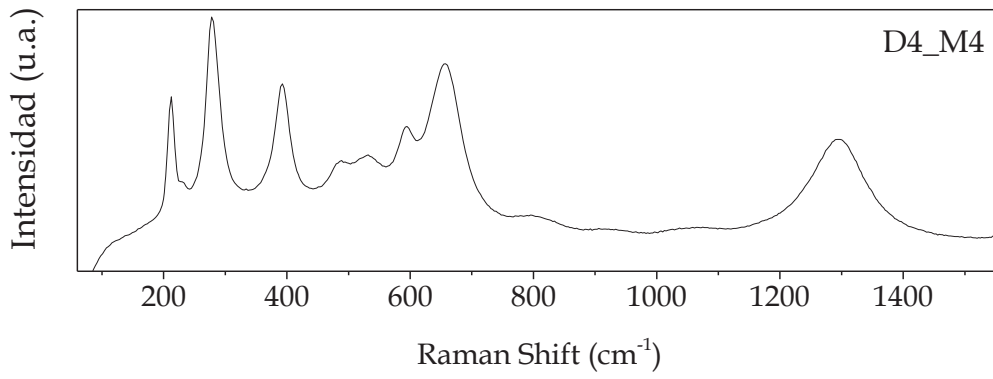


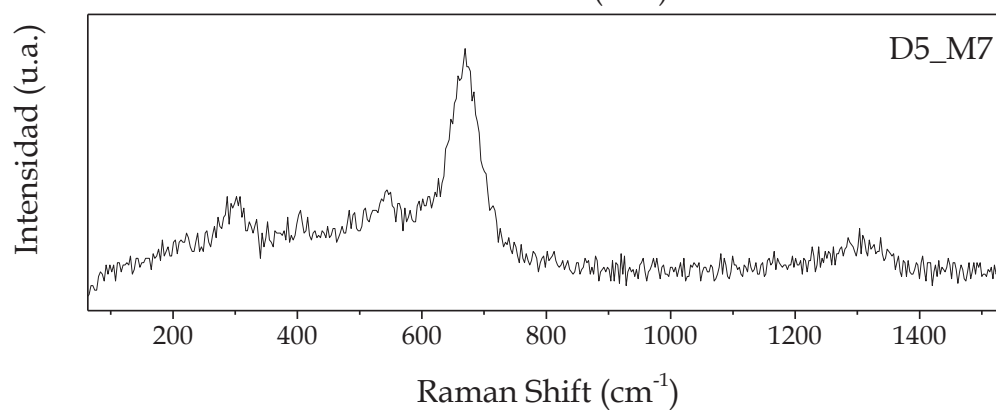
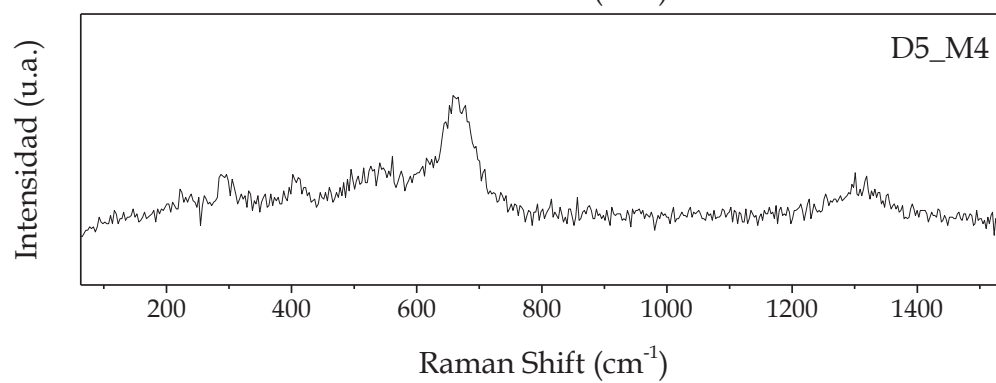
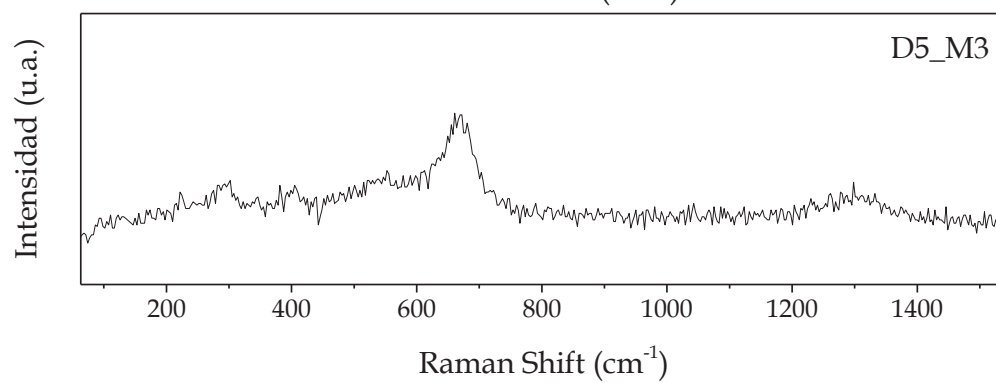
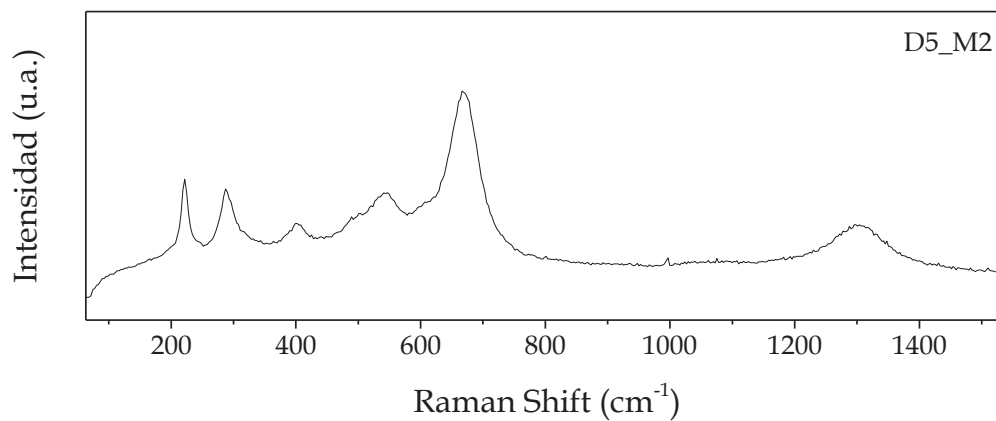
Óxido de hierro. Hematites

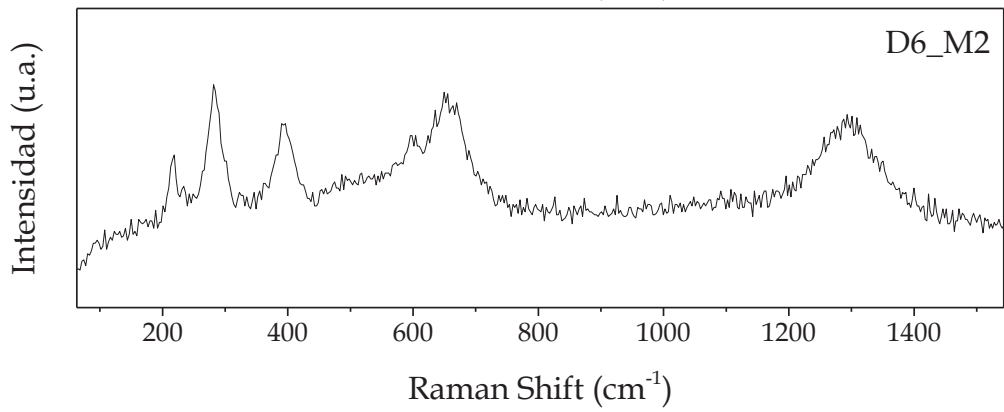
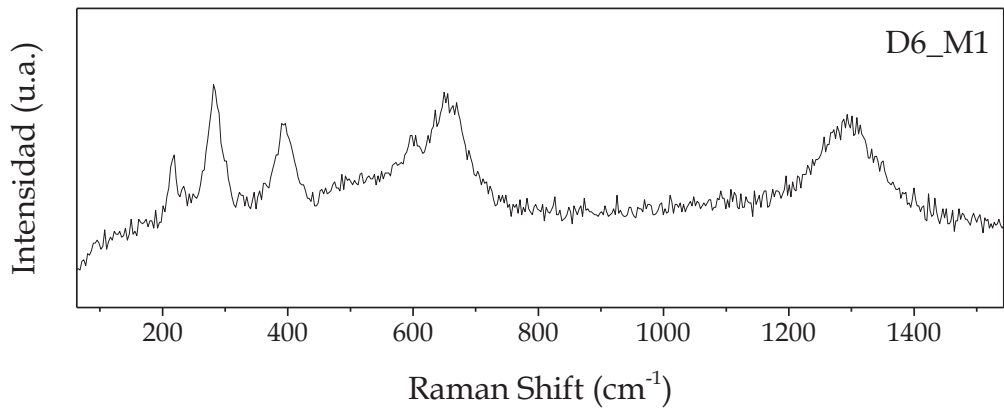
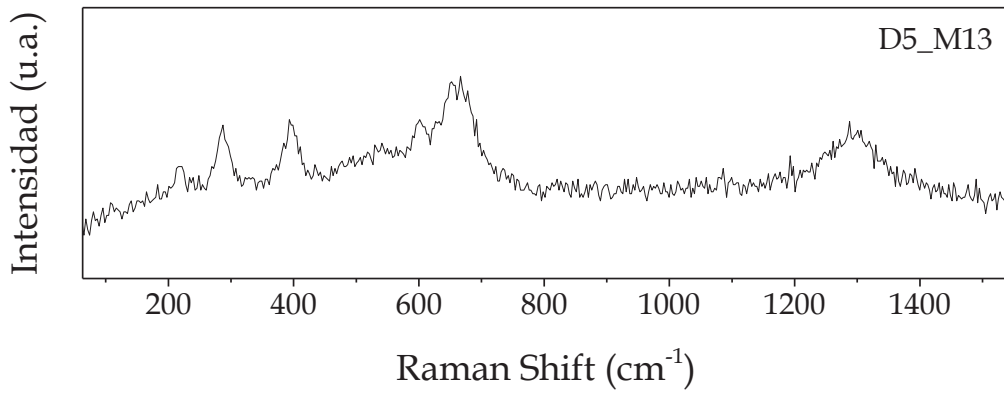
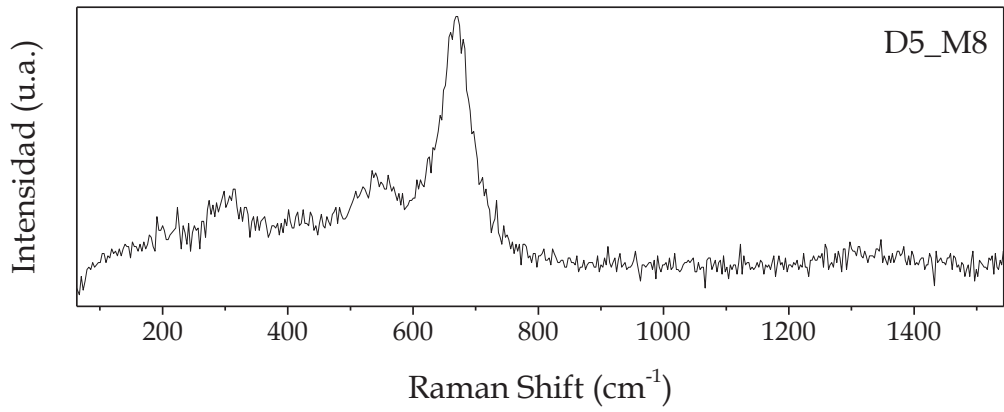


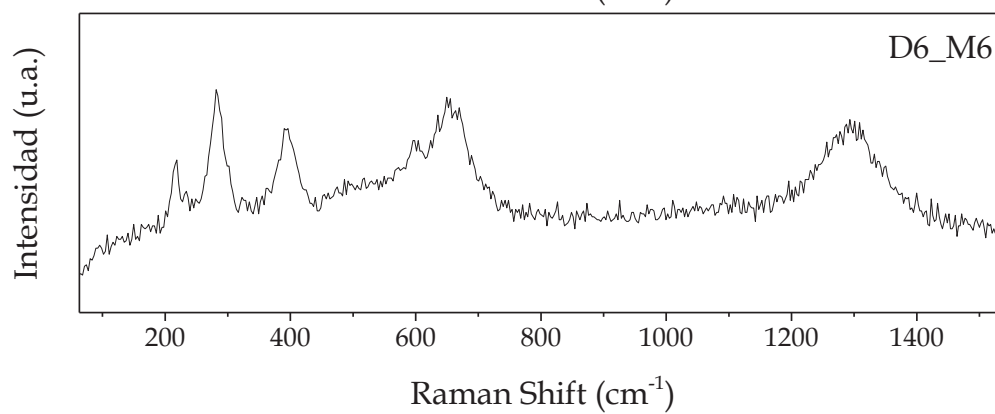
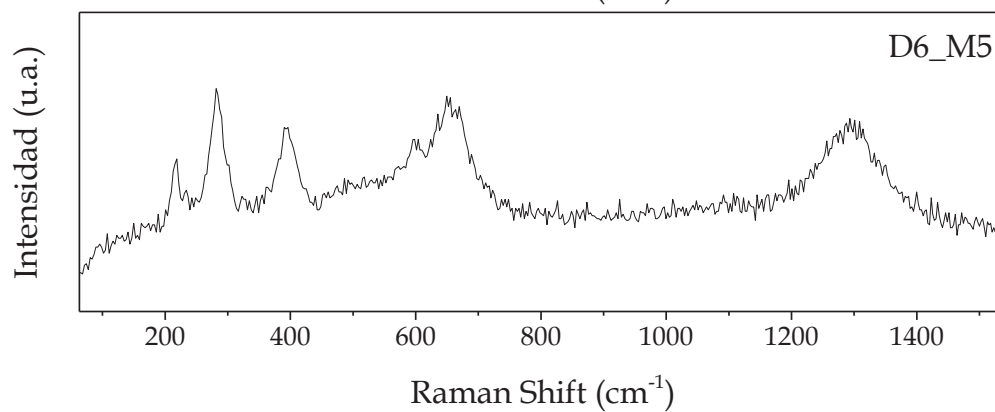
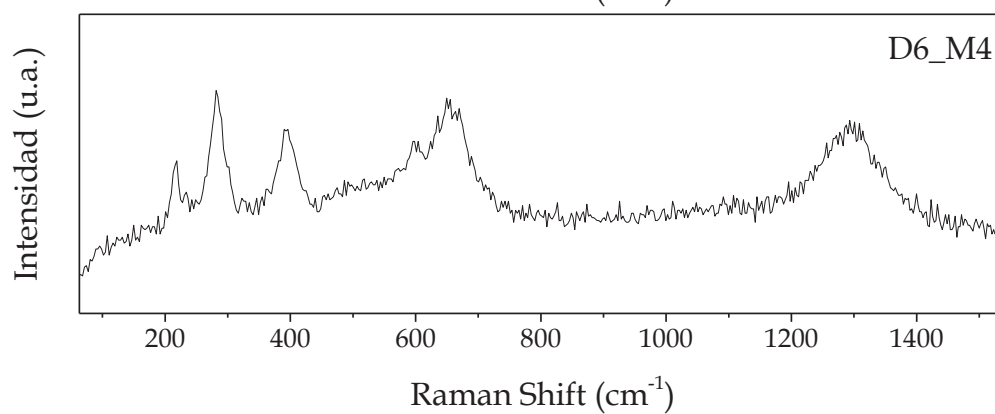
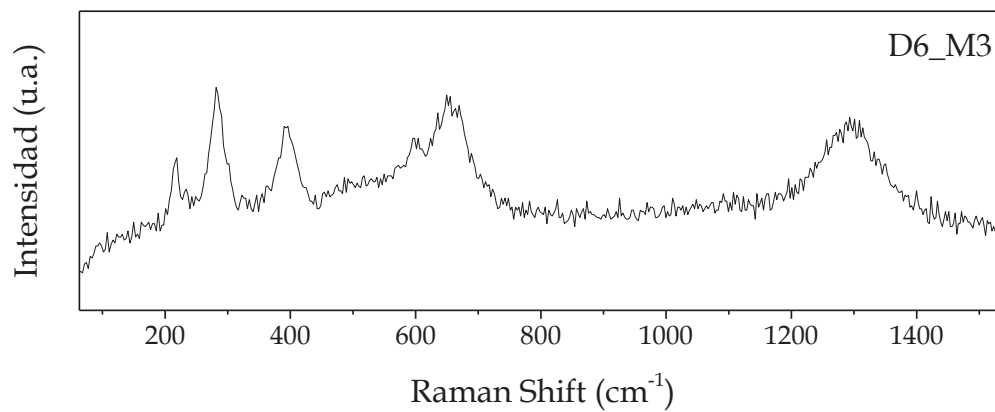


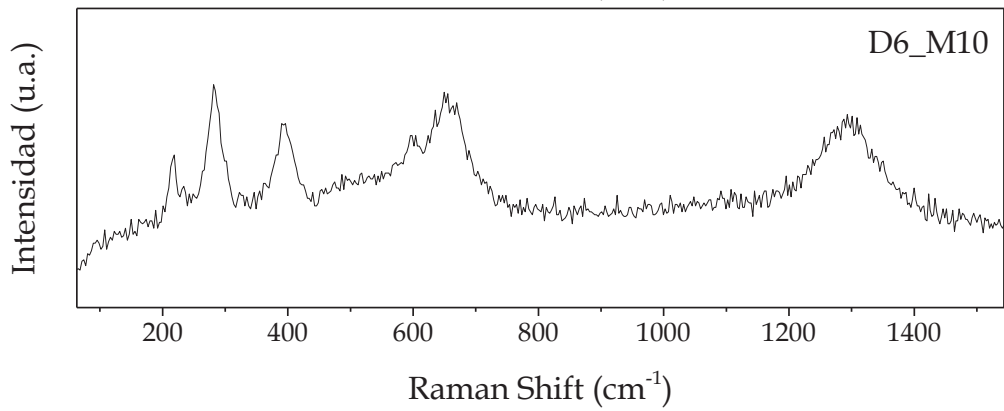
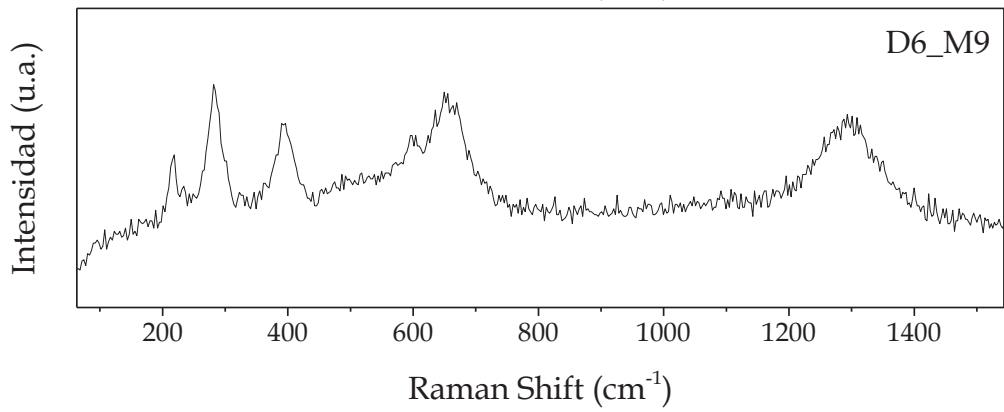
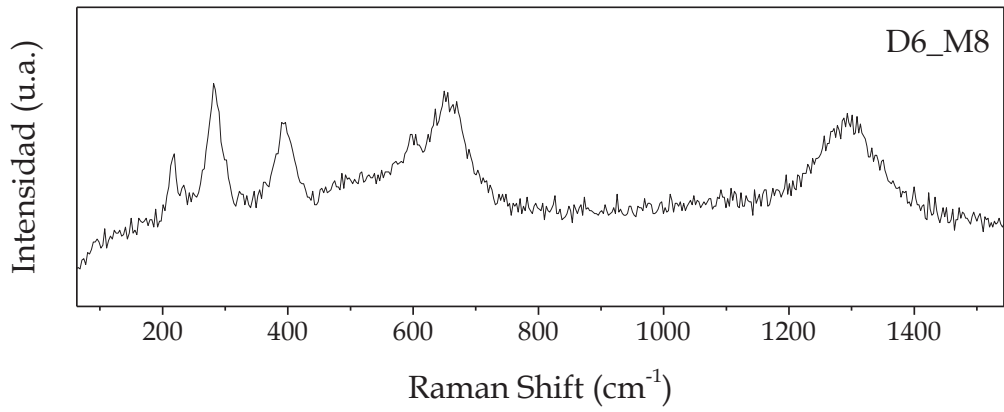
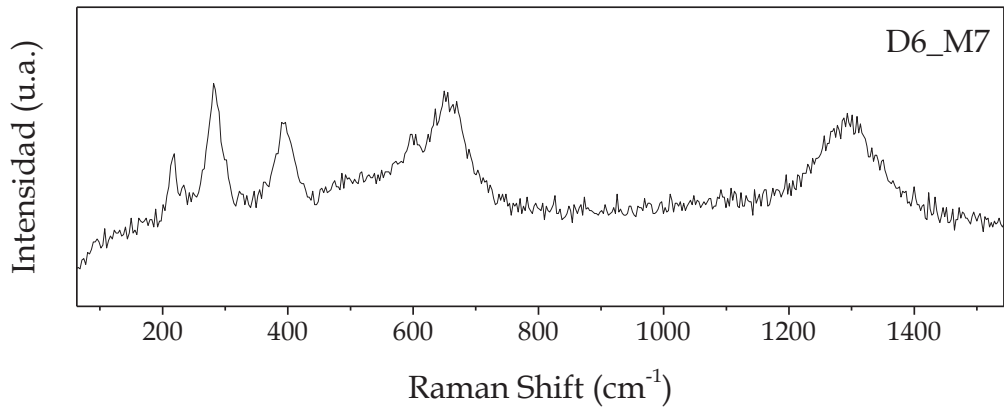


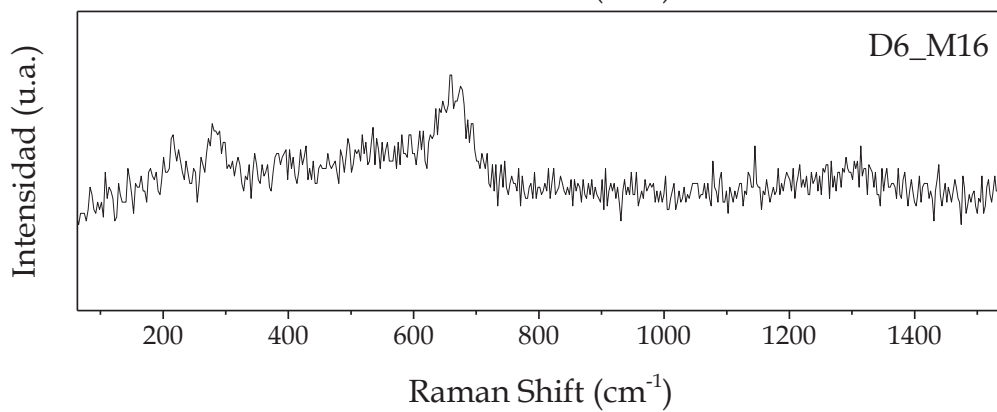
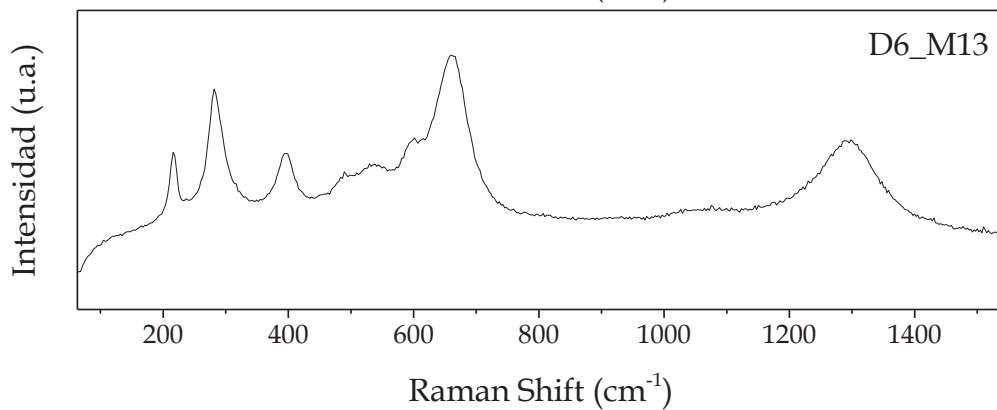
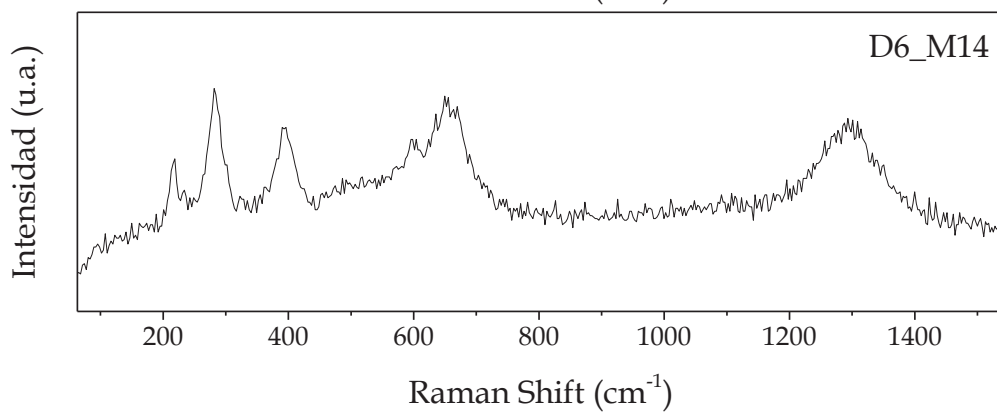
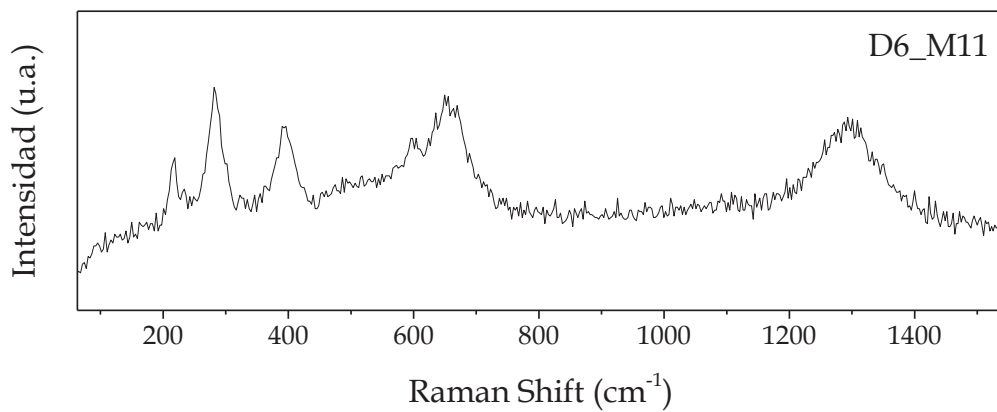


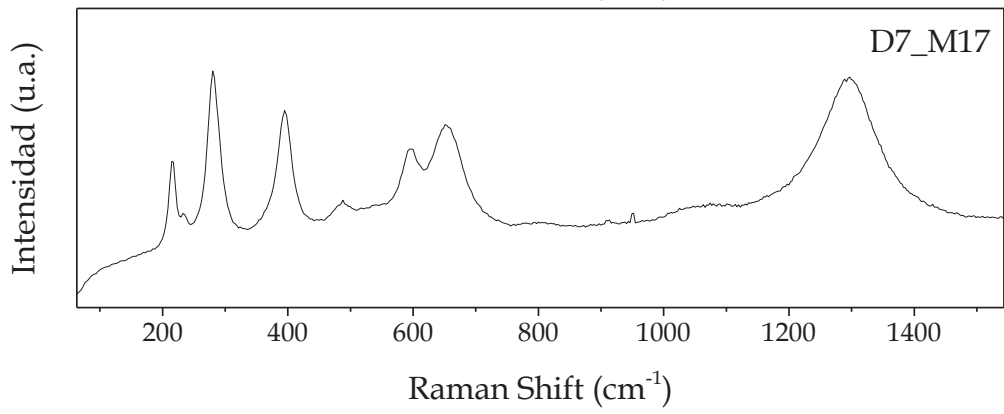
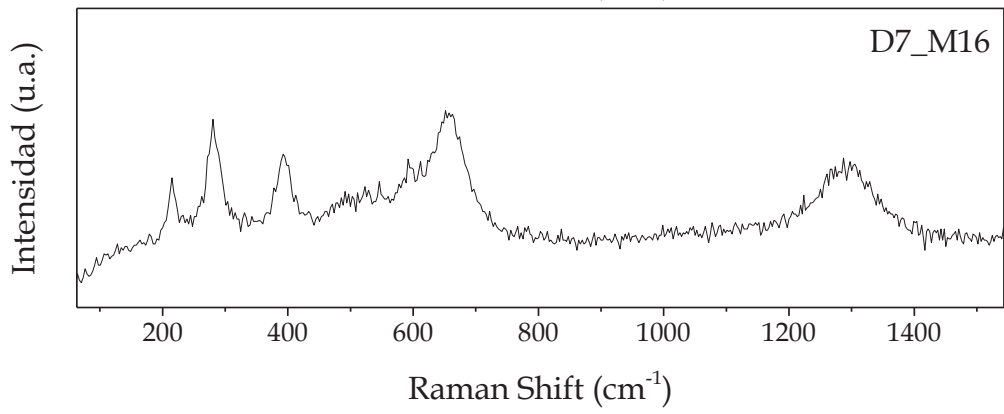
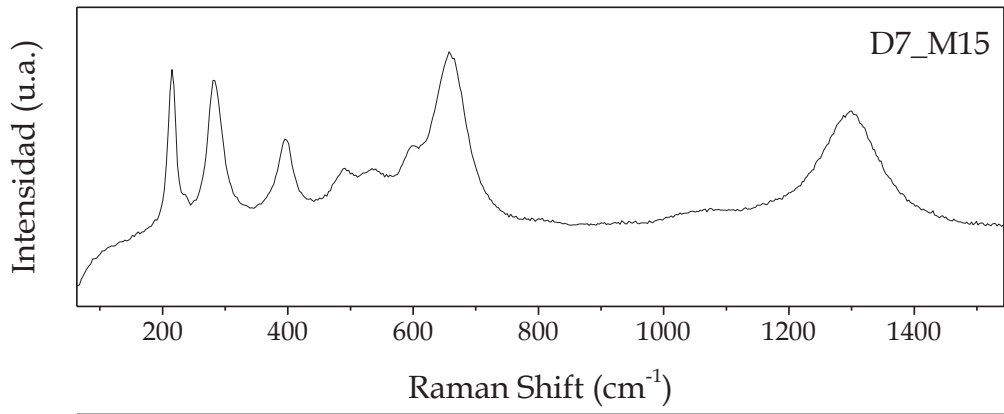
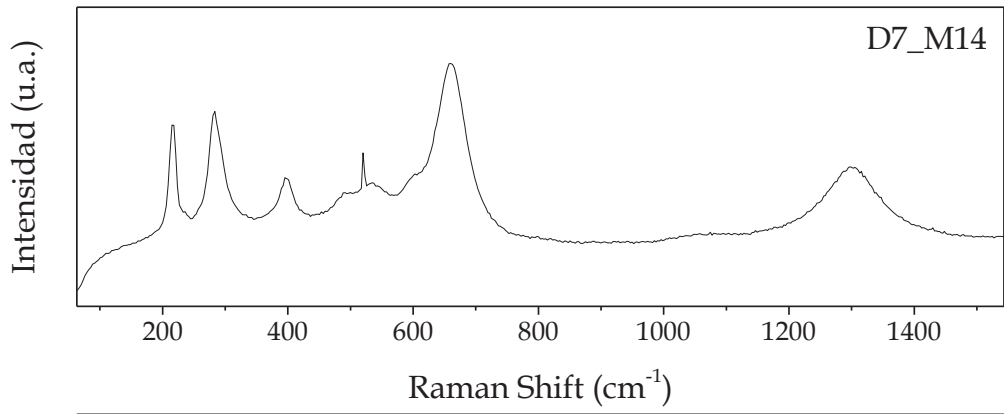


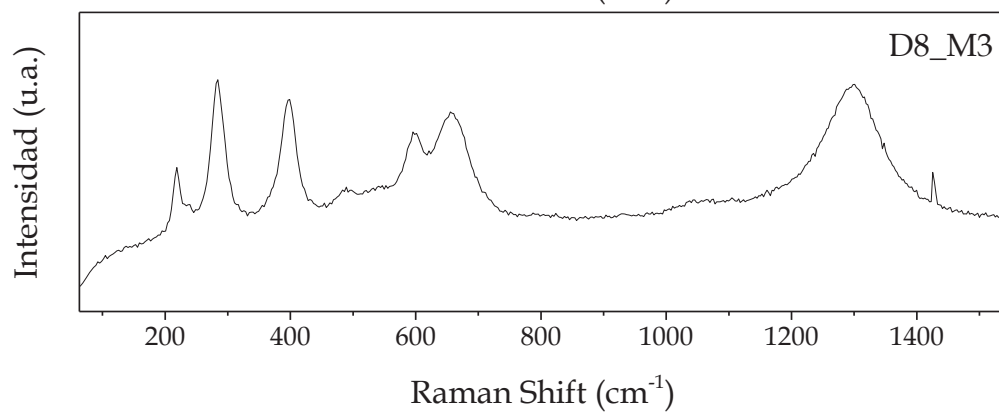
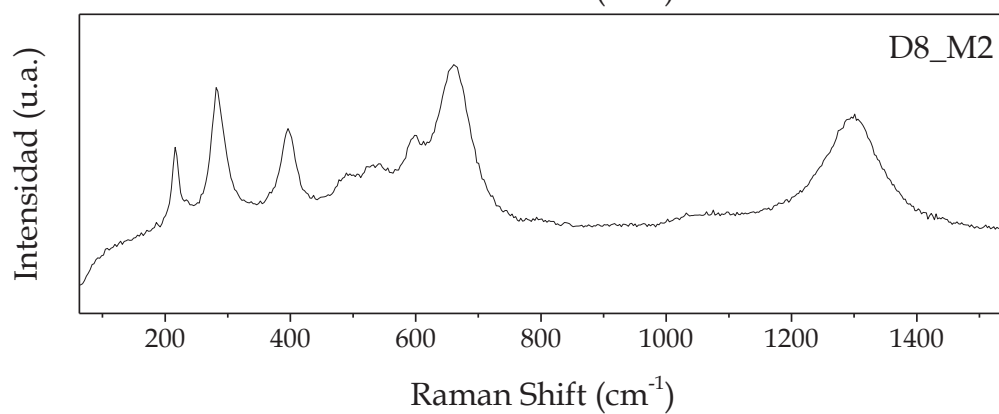
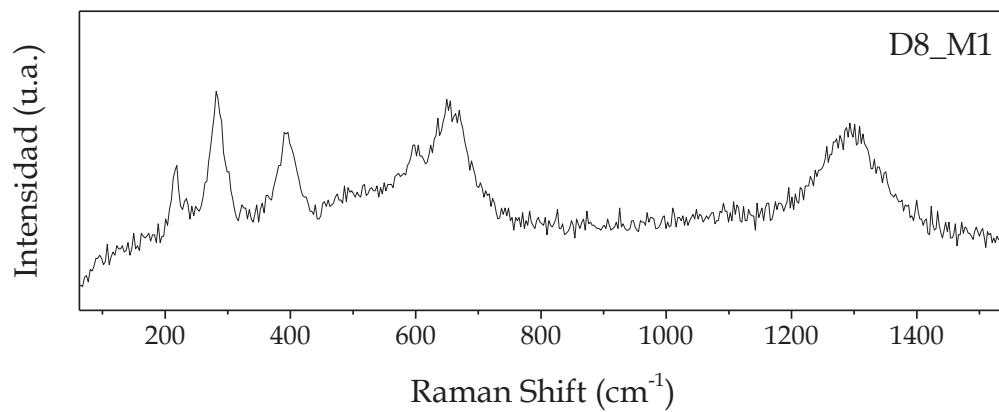




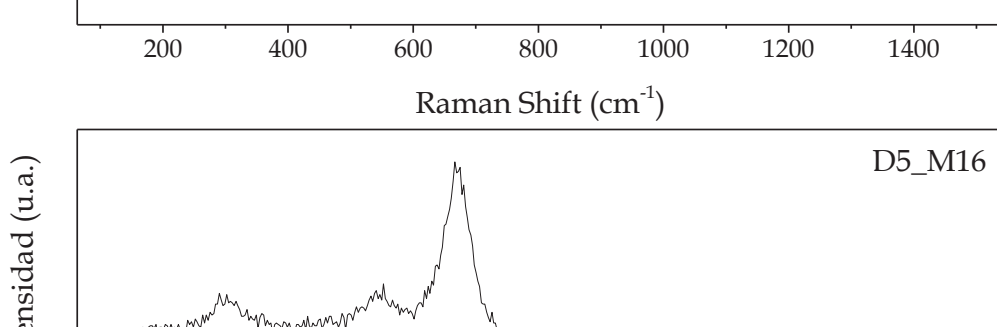
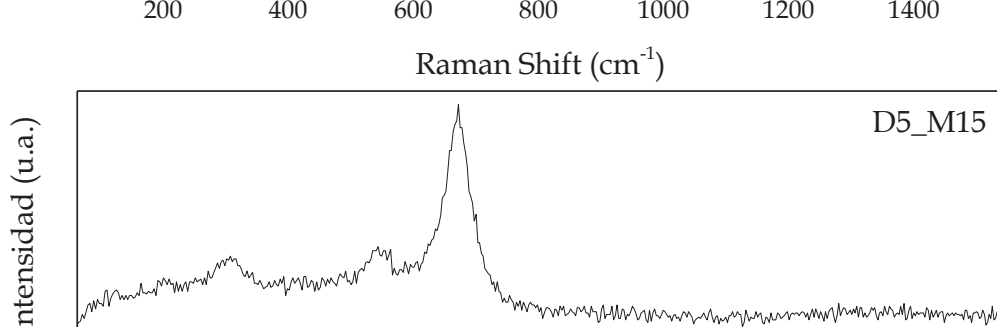
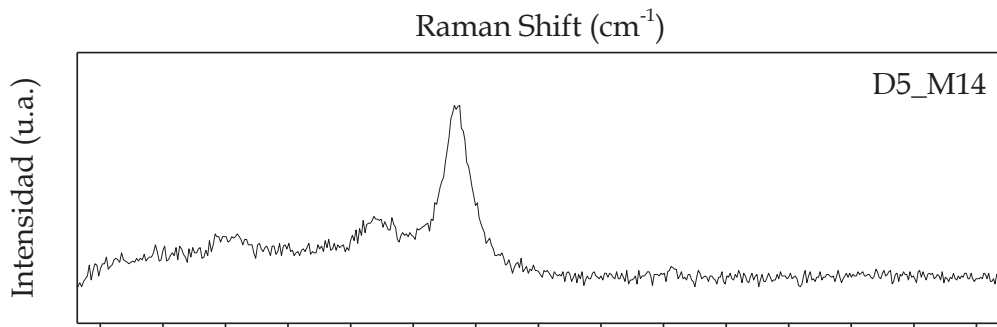
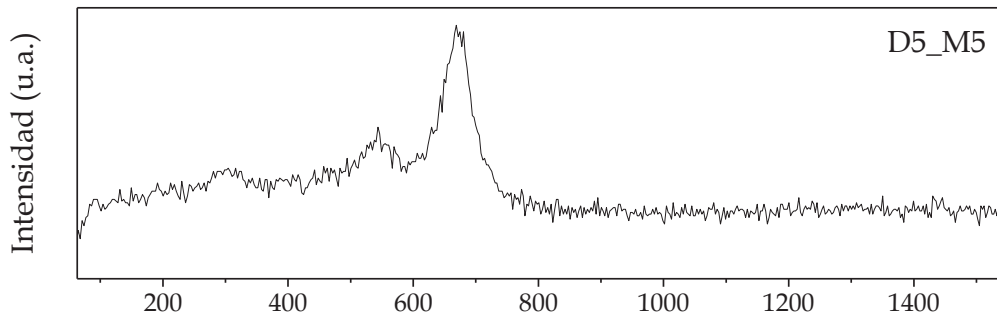


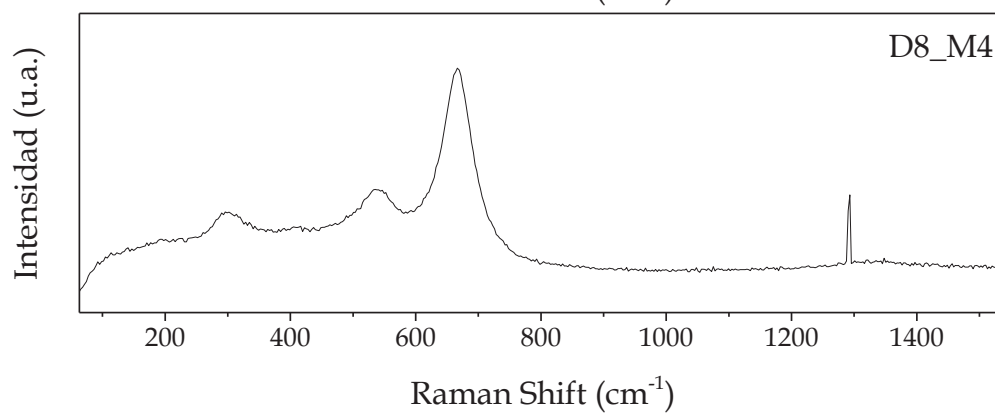
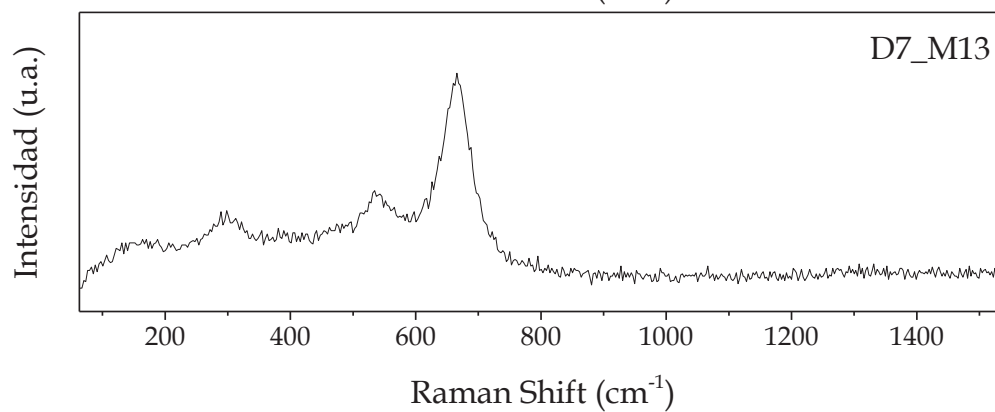
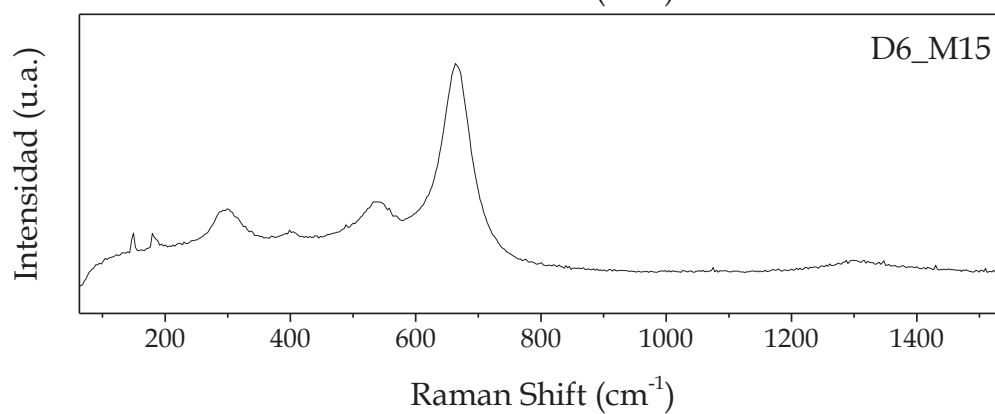
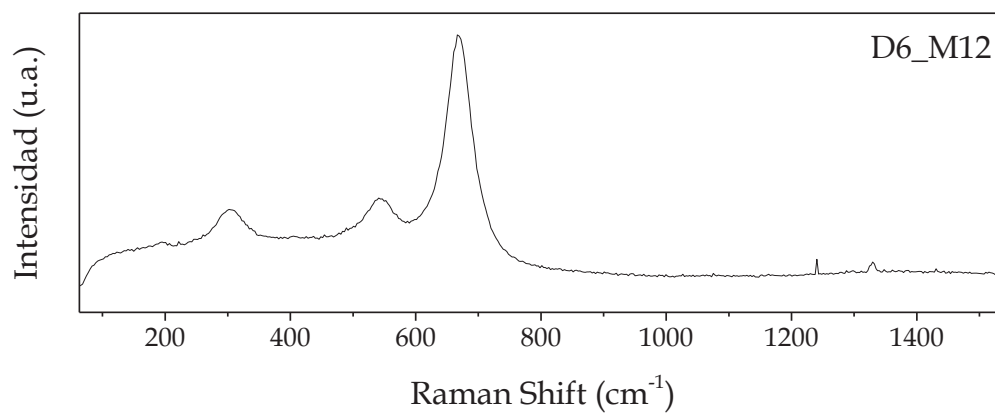




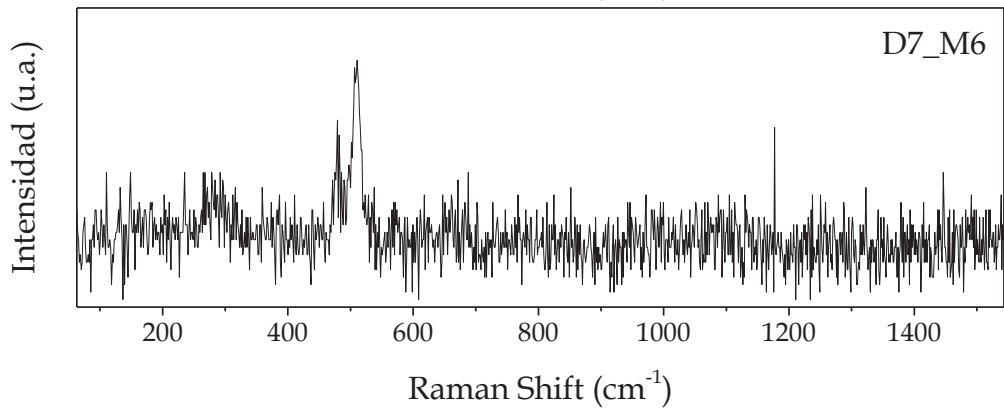
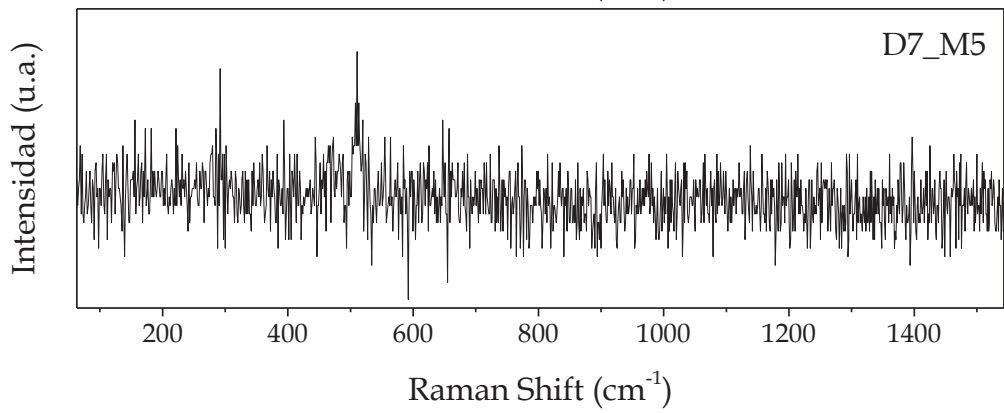
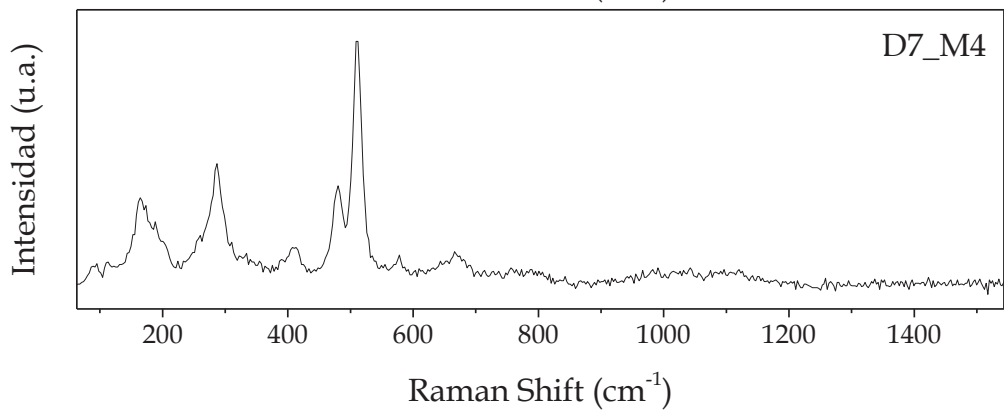
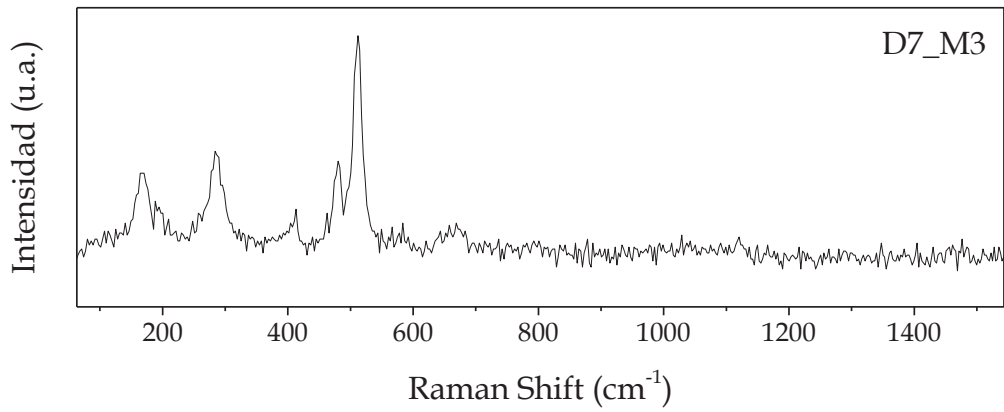


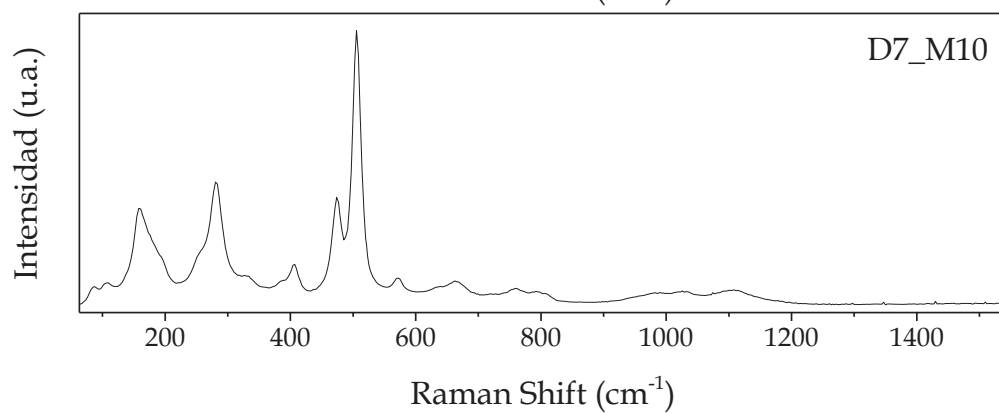
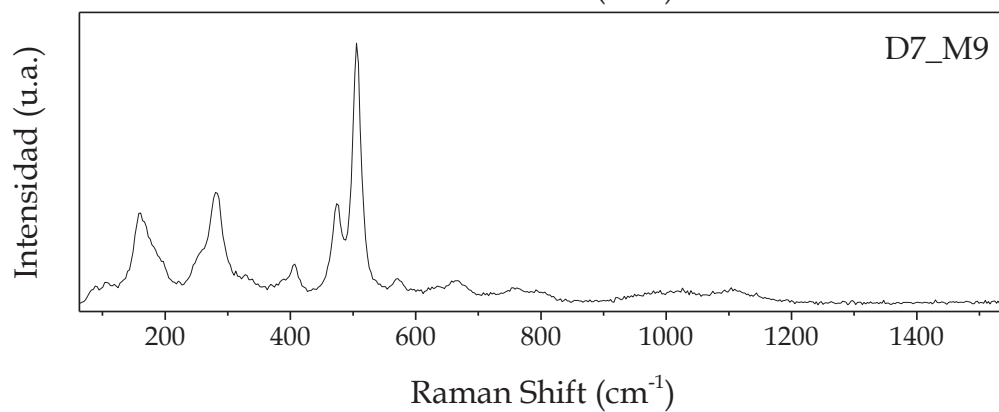
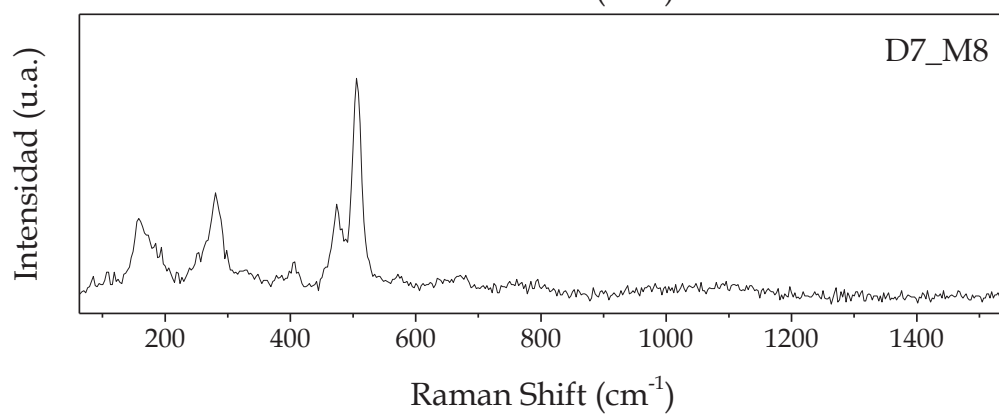
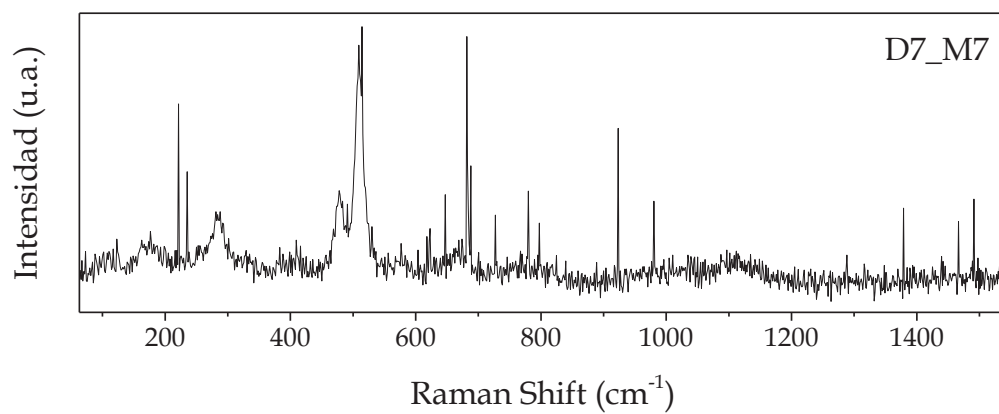
Óxido de hierro. Magnetita

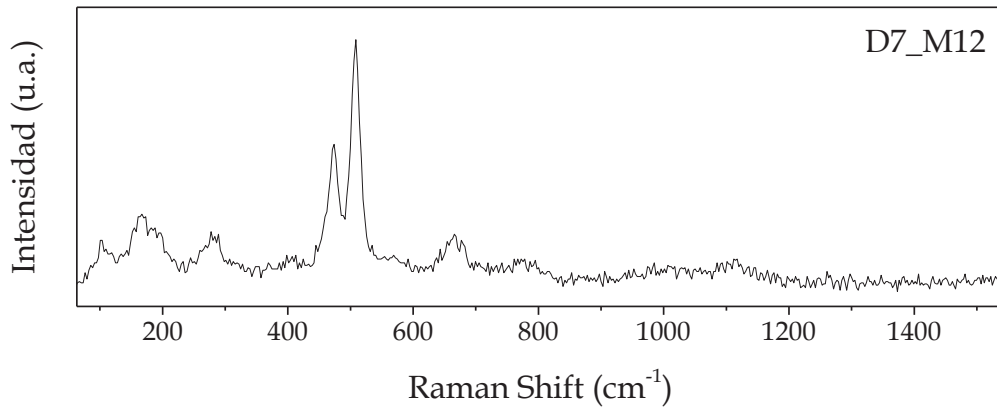
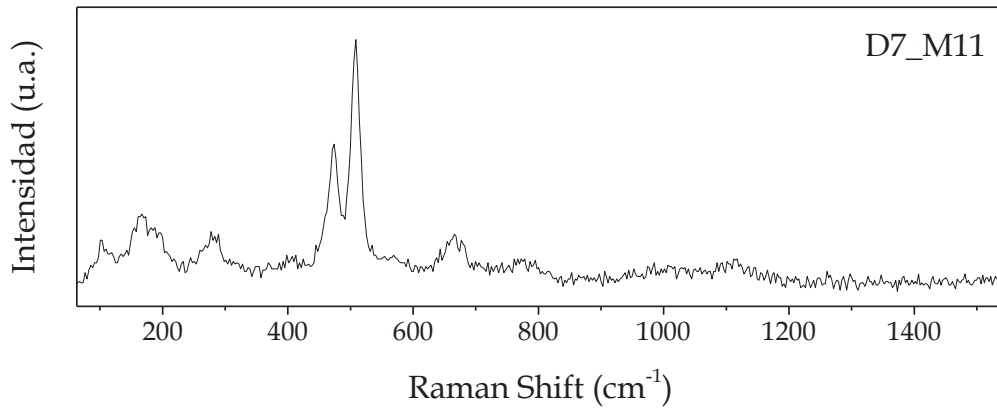




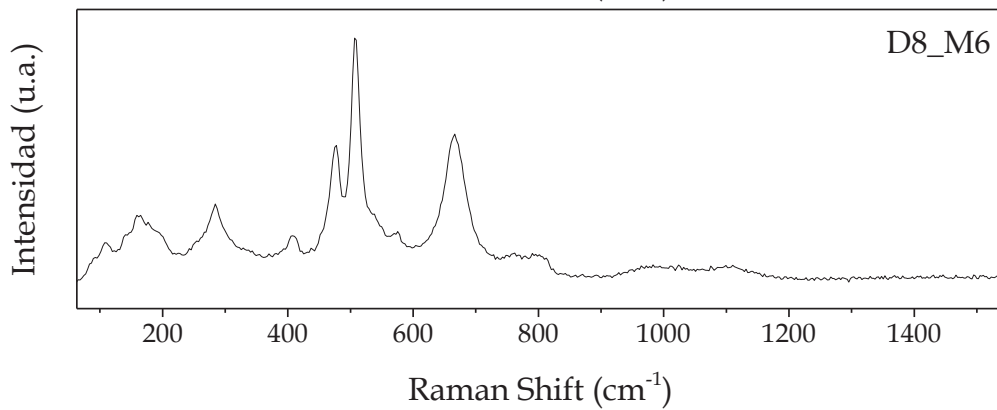
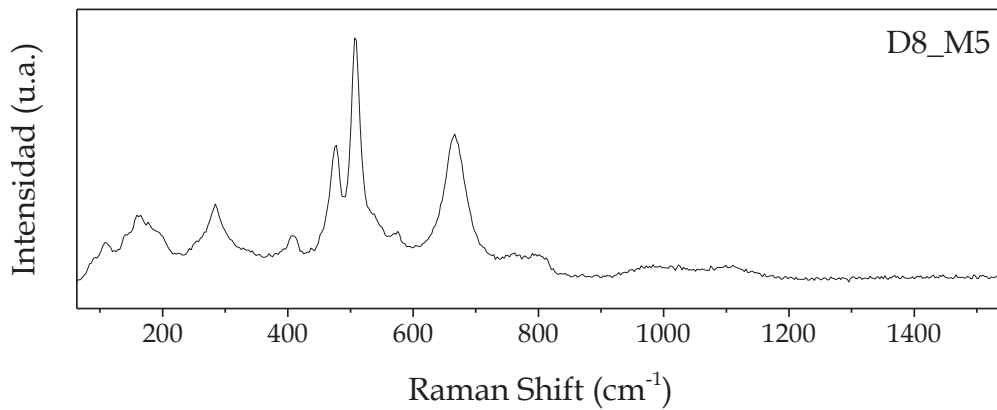
Albita

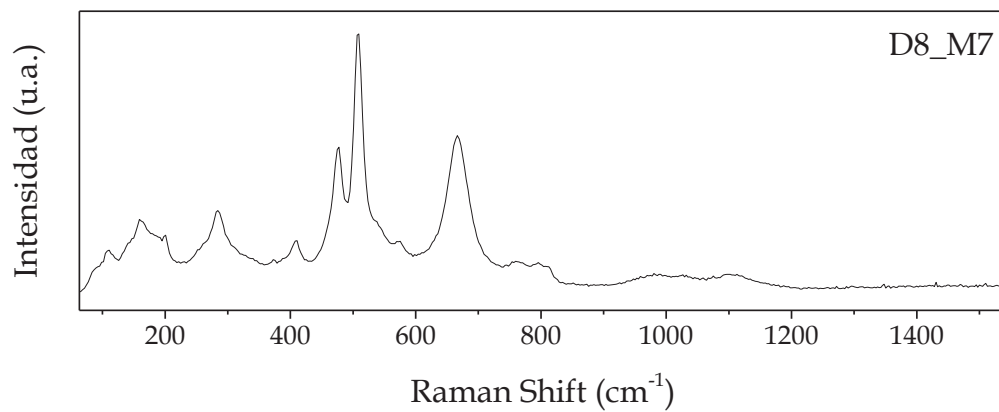




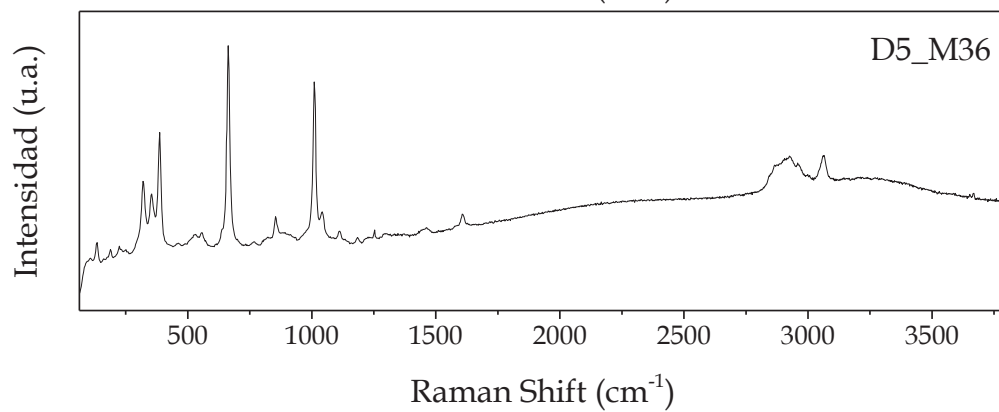
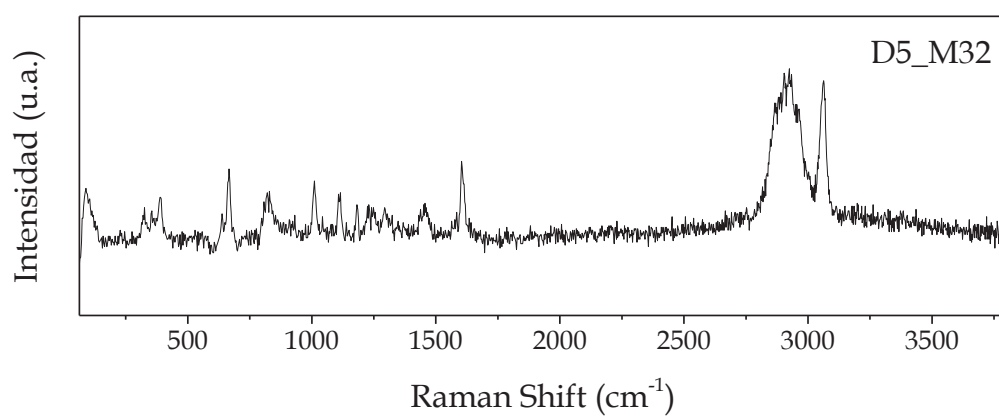


Albita y piroxeno

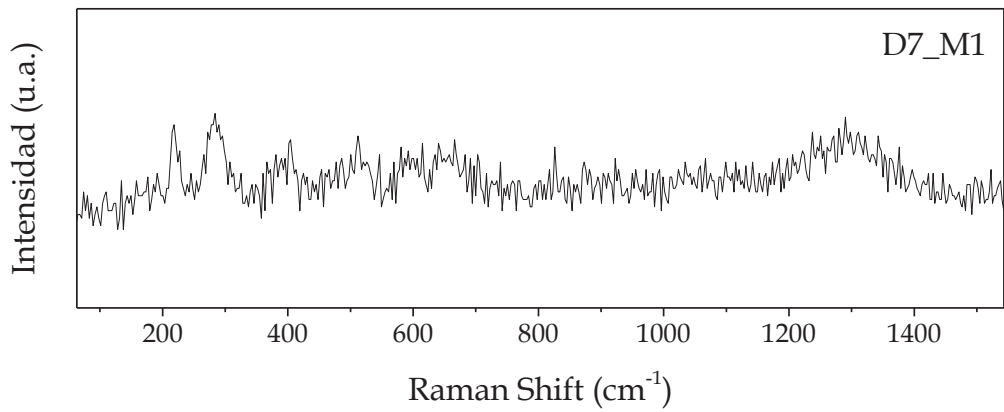
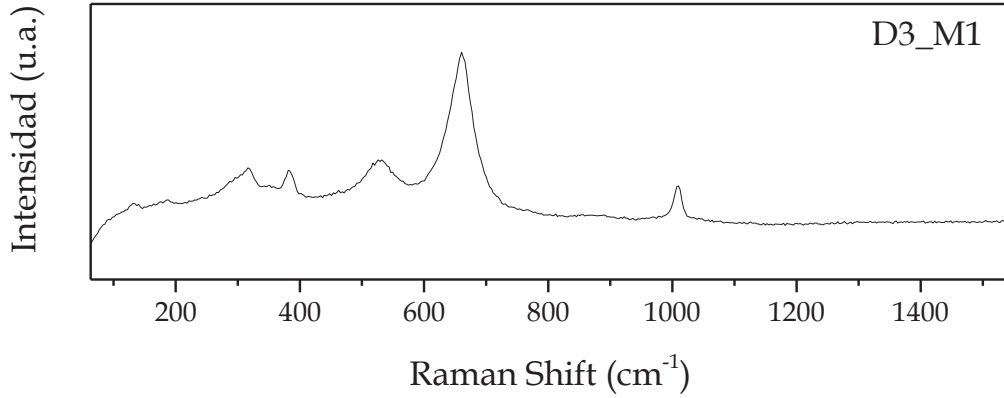
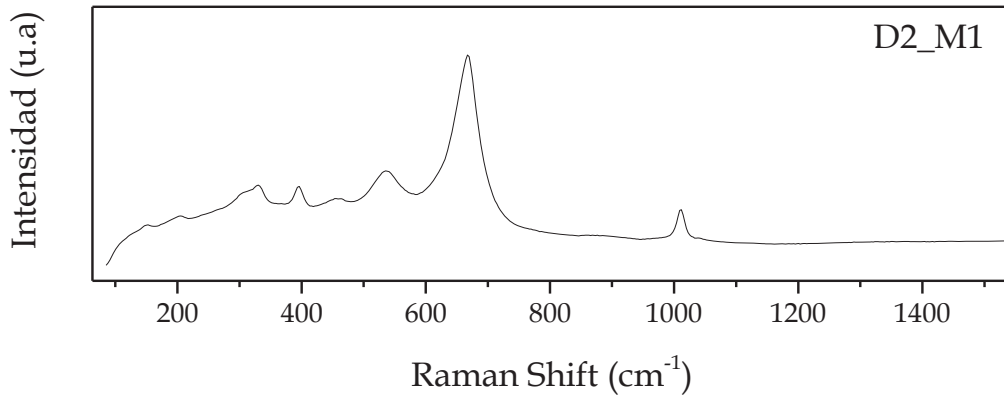
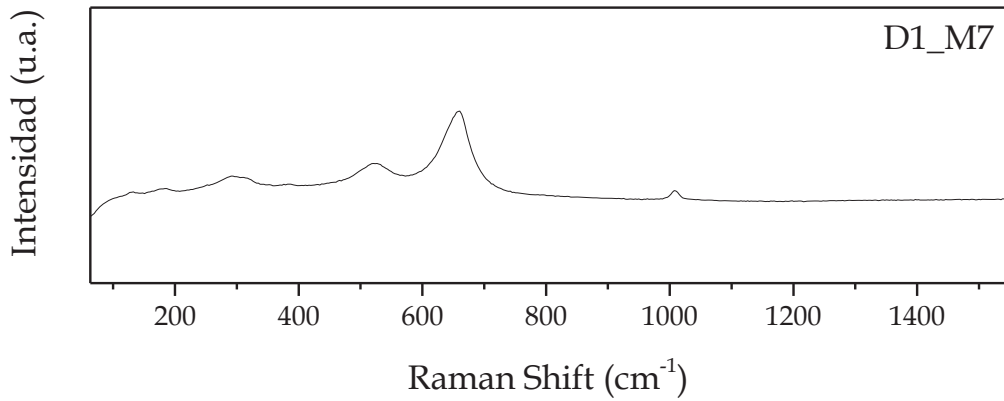


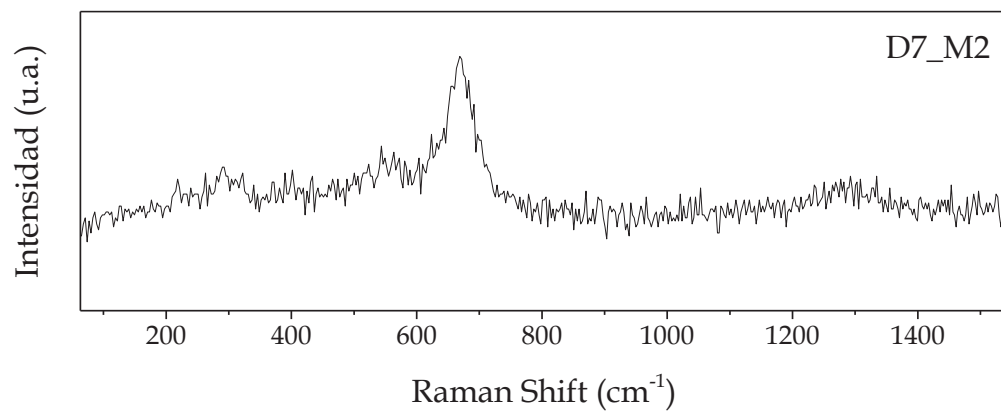


Resina



Piroxenos indeterminados





9.2 Anexo 2

Espectros Raman generales de los cóndrulos del capítulo 6

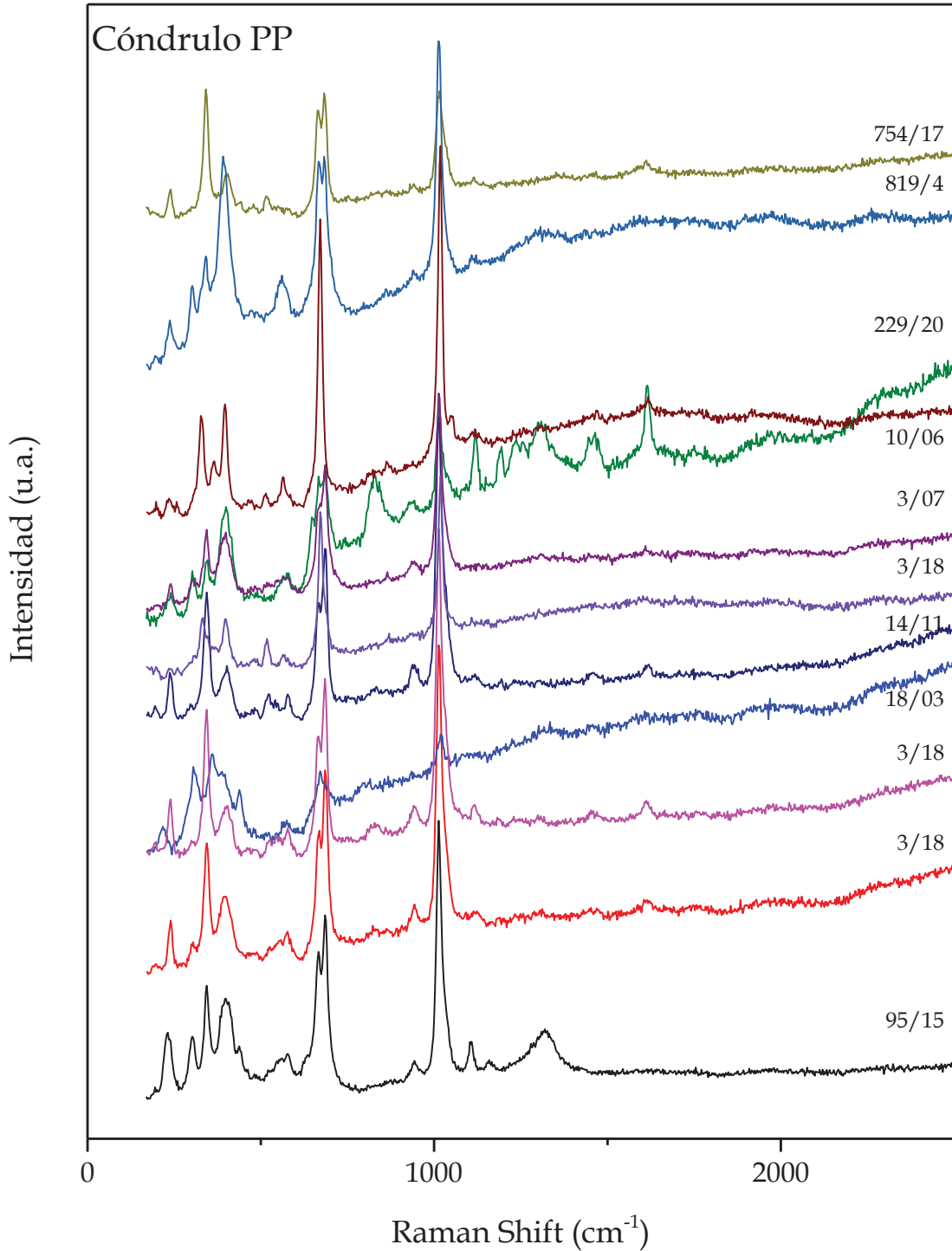


Figura 9.1: Muestra de alguno de los espectros Raman medidos en el cóndrulo poiquilotópico de piroxeno.

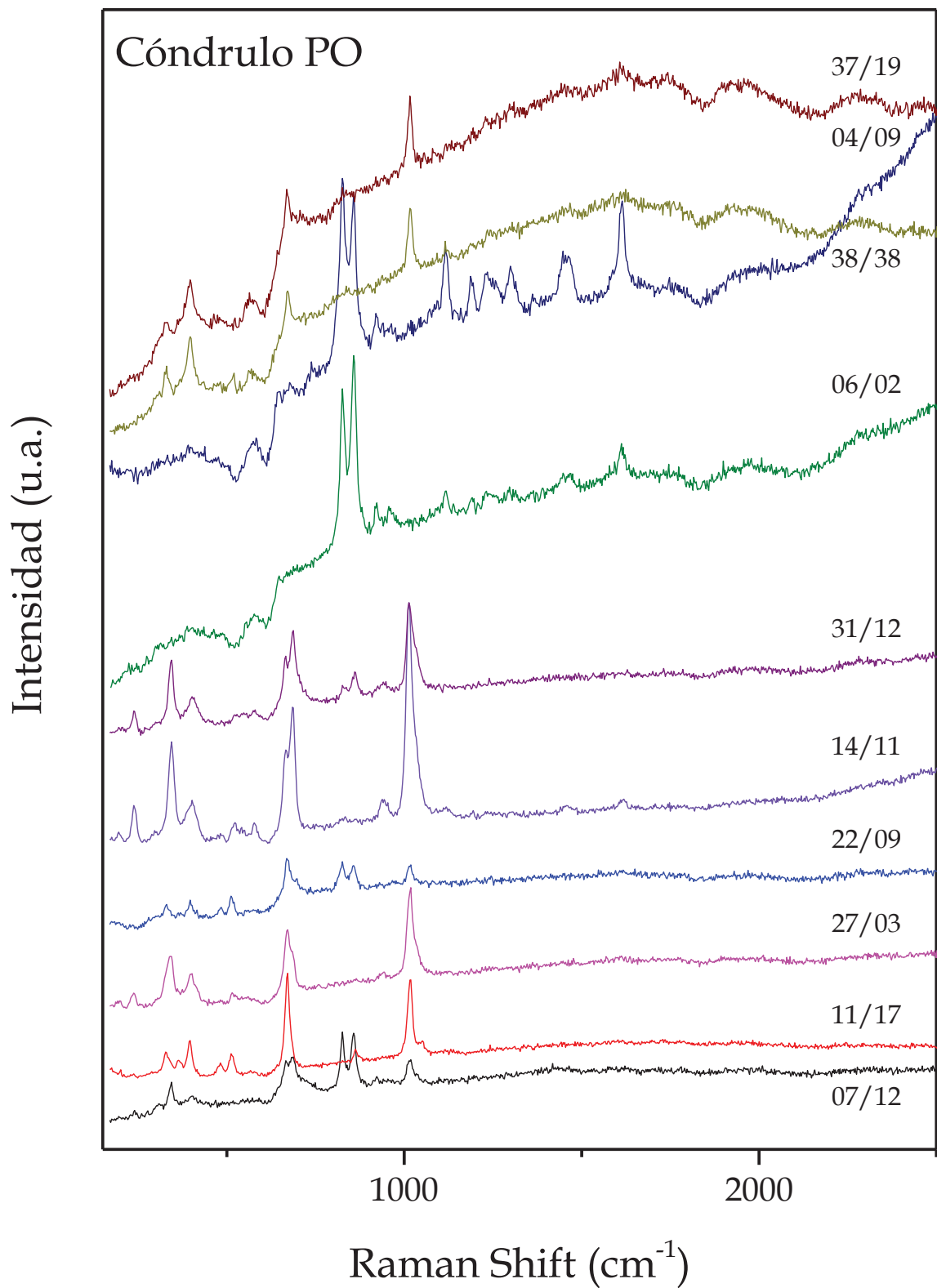


Figura 9.2: Muestra de alguno de los espectros Raman medidos en el cóndrulo poiquilotópico de olivino.

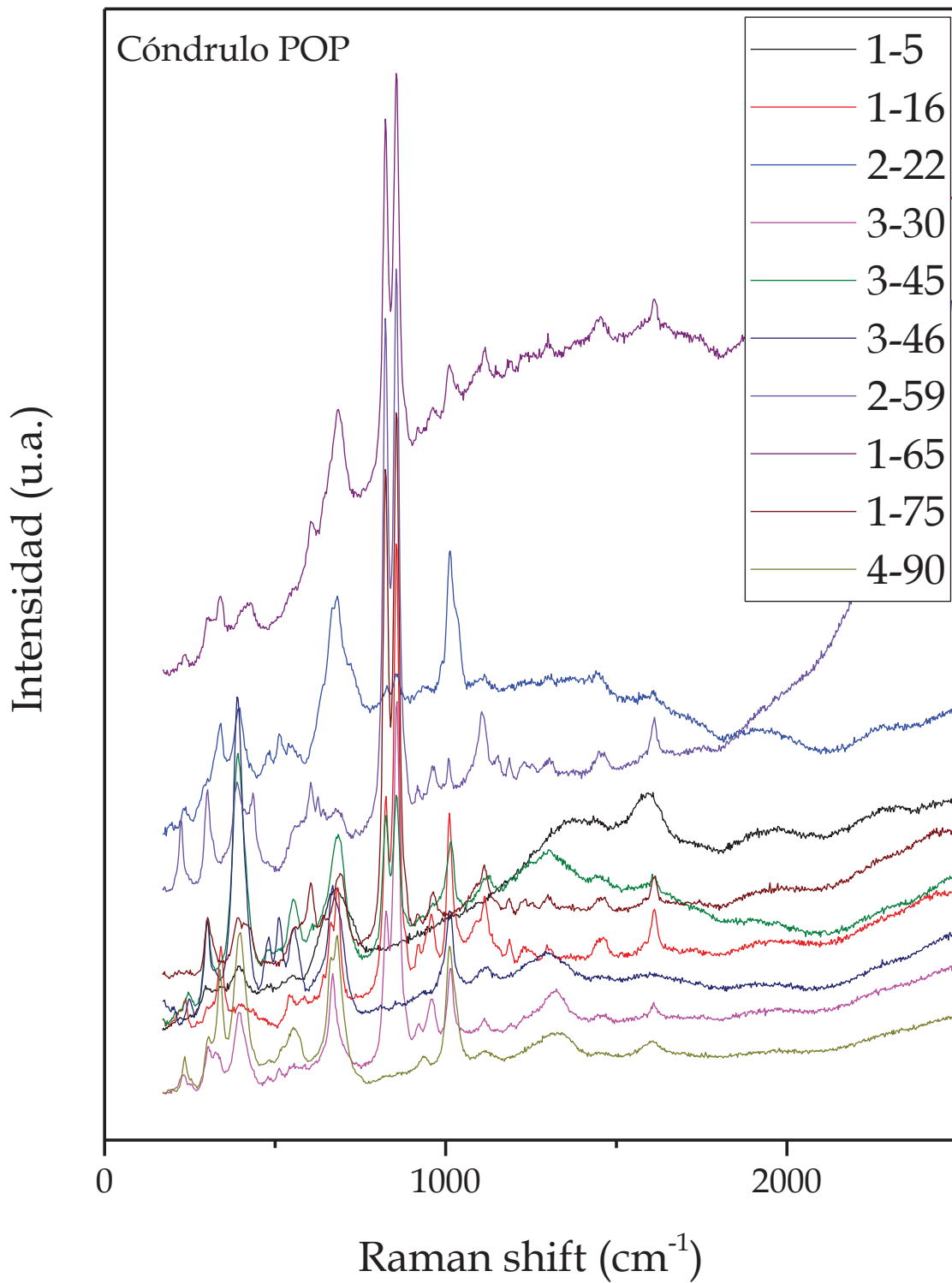


Figura 9.3: Muestra de alguno de los espectros Raman medidos en el cóndrulo poiquilotópico de olivino y piroxeno.

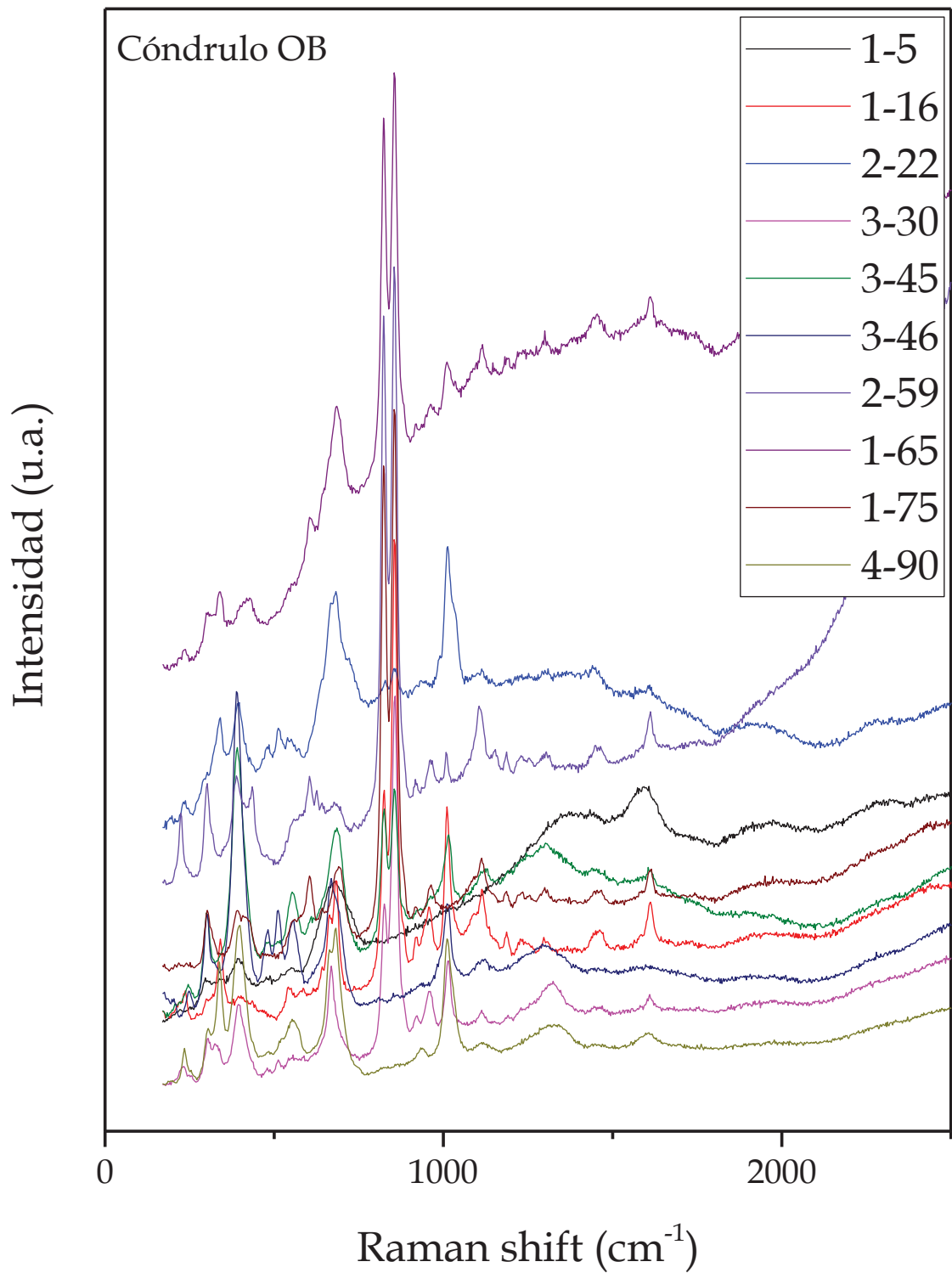


Figura 9.4: Muestra de alguno de los espectros Raman medidos en el cóndrulo poiquilotópico de olivino y piroxeno.

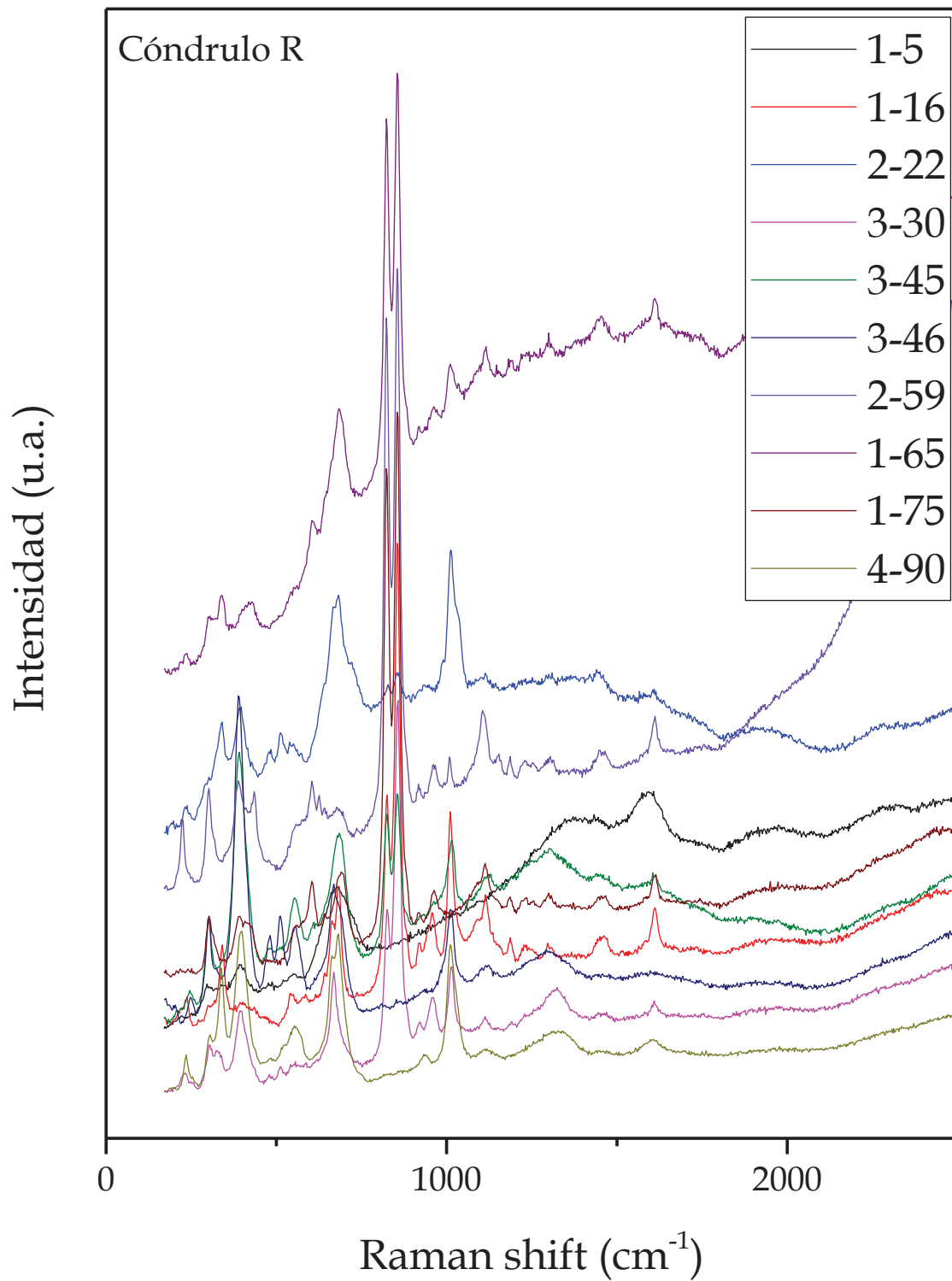


Figura 9.5: Muestra de alguno de los espectros Raman medidos en el cóndrulo poiquilotópico de olivino y piroxeno.

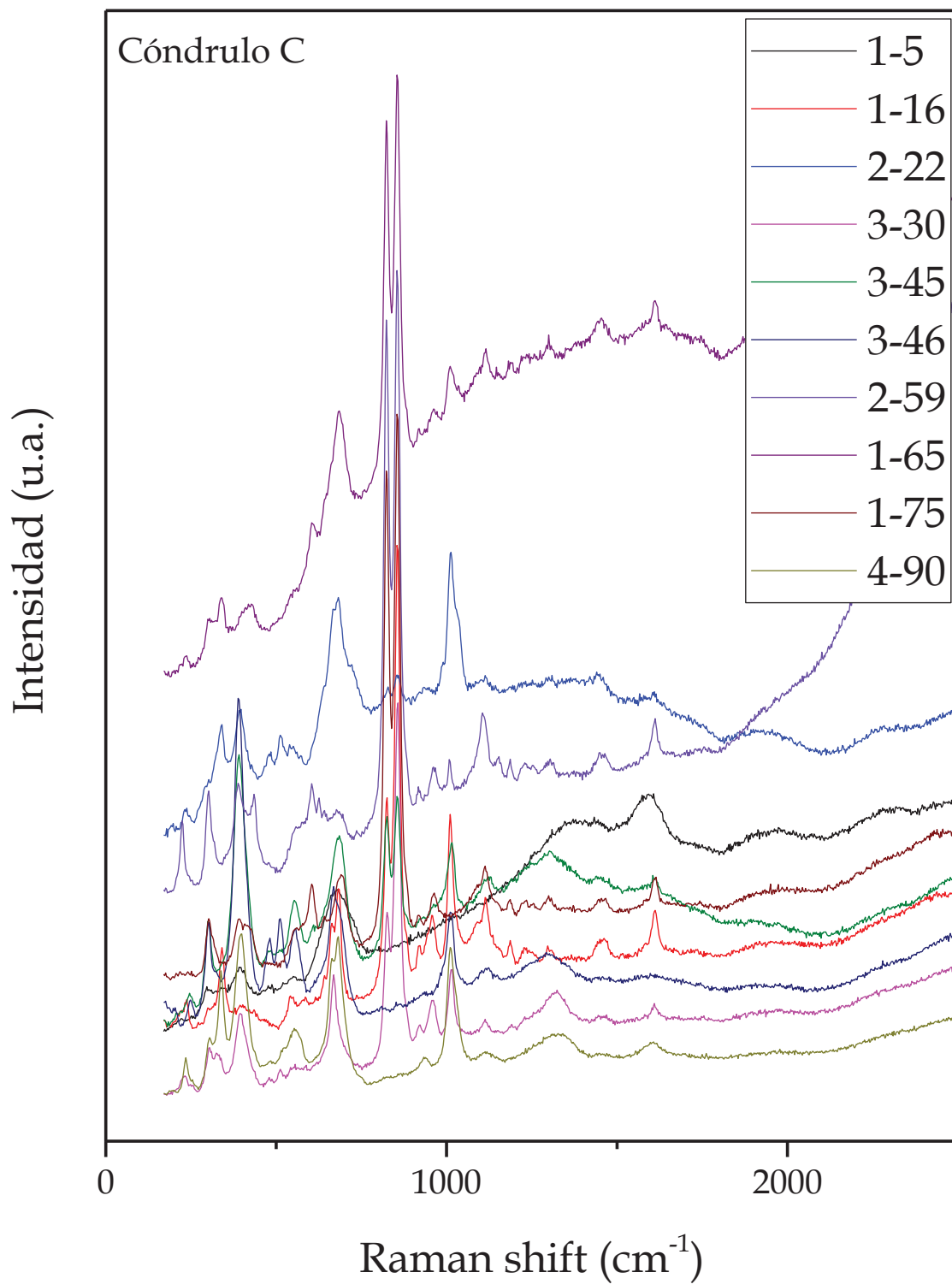
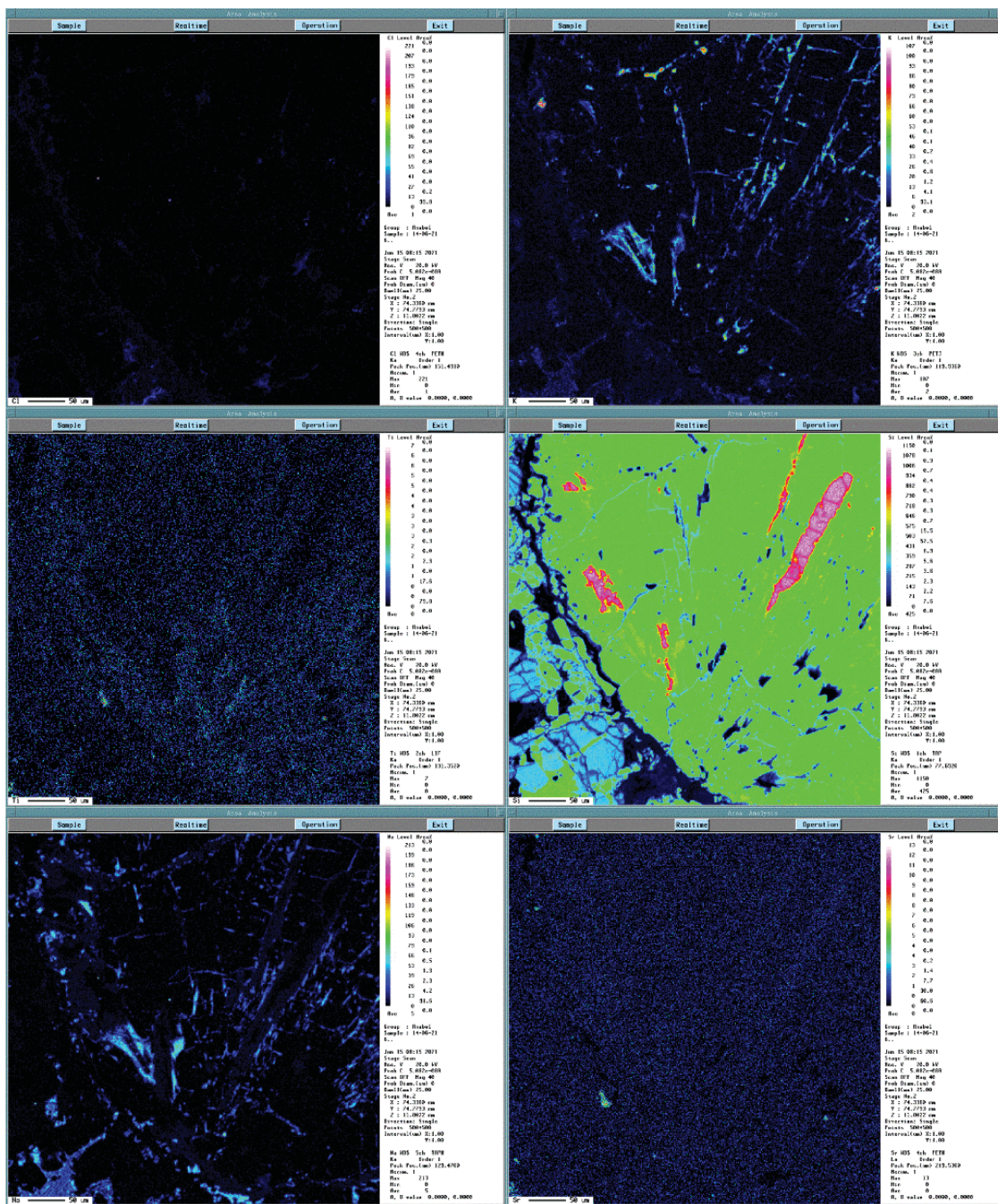
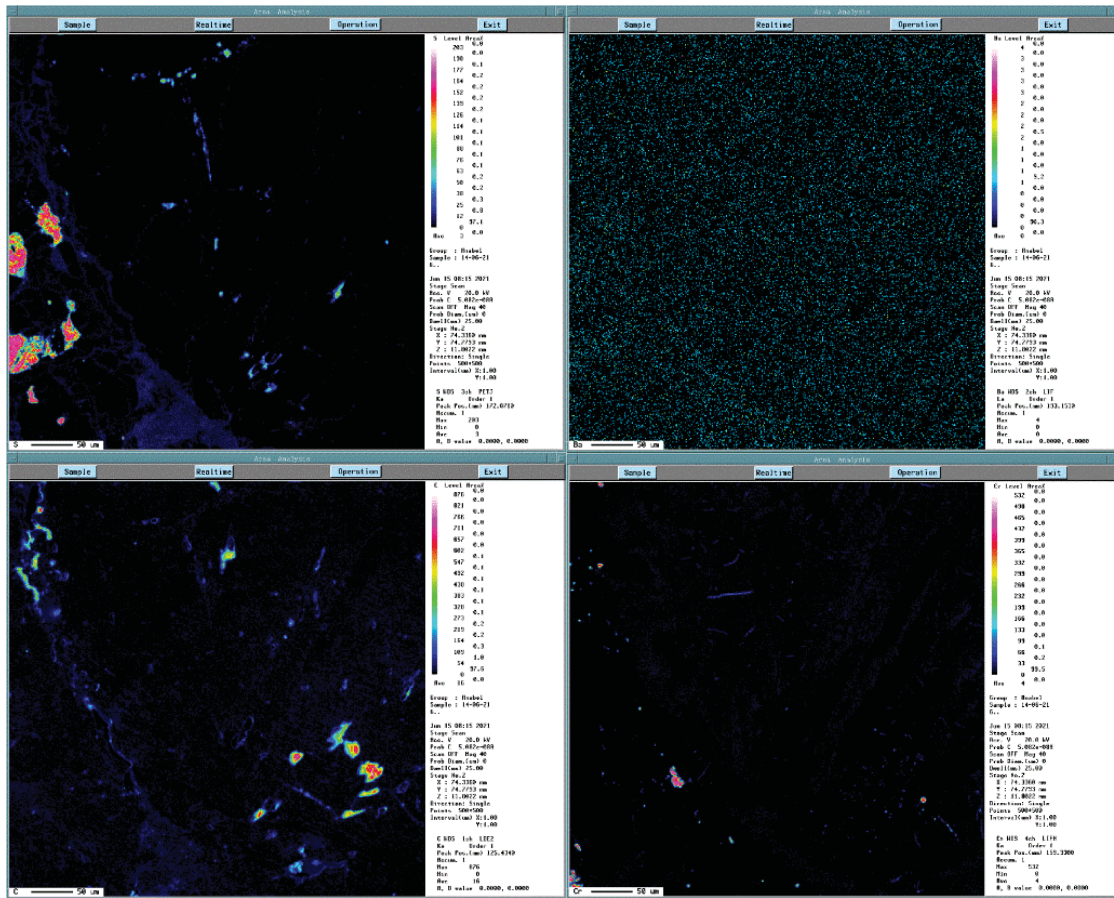
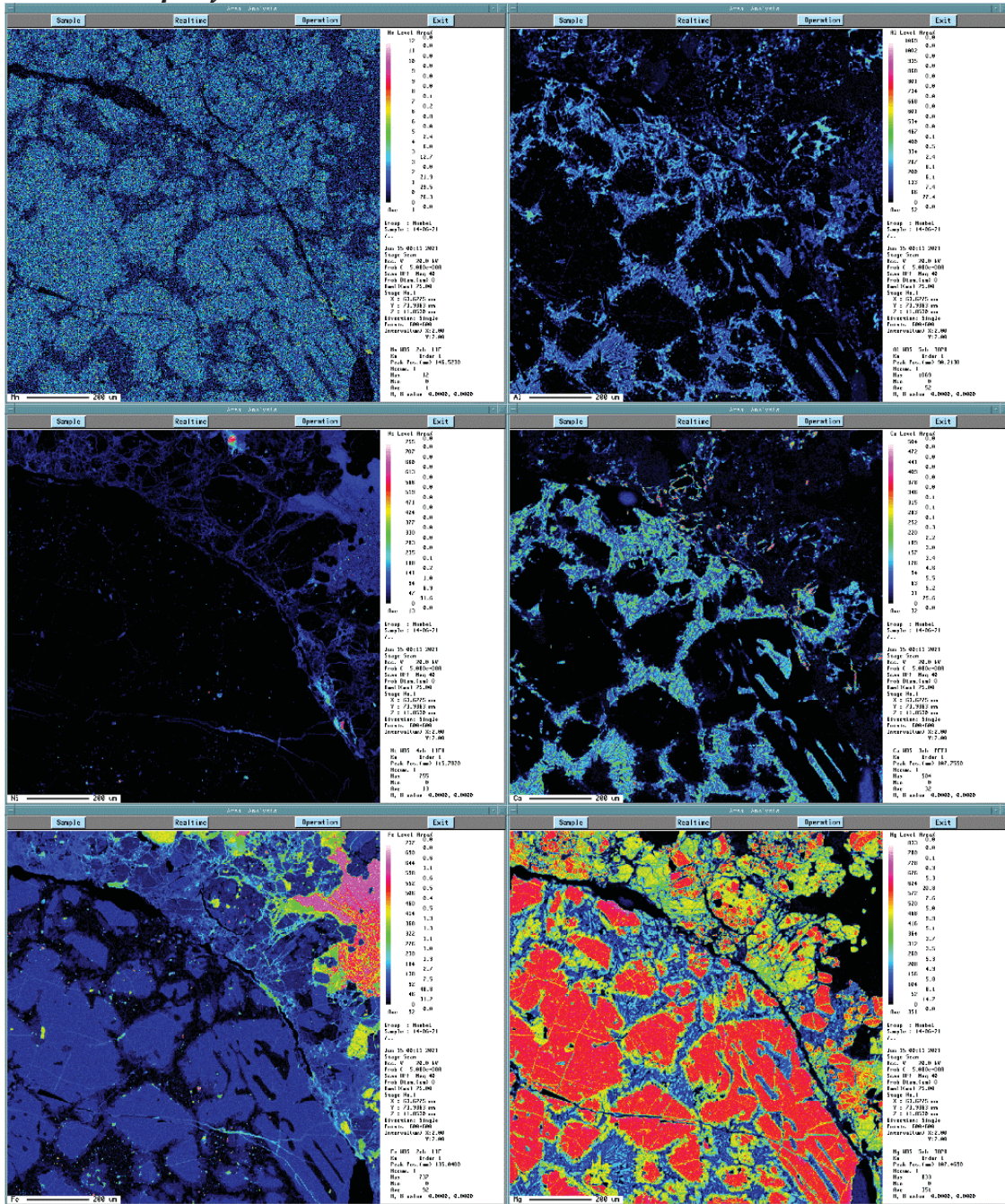


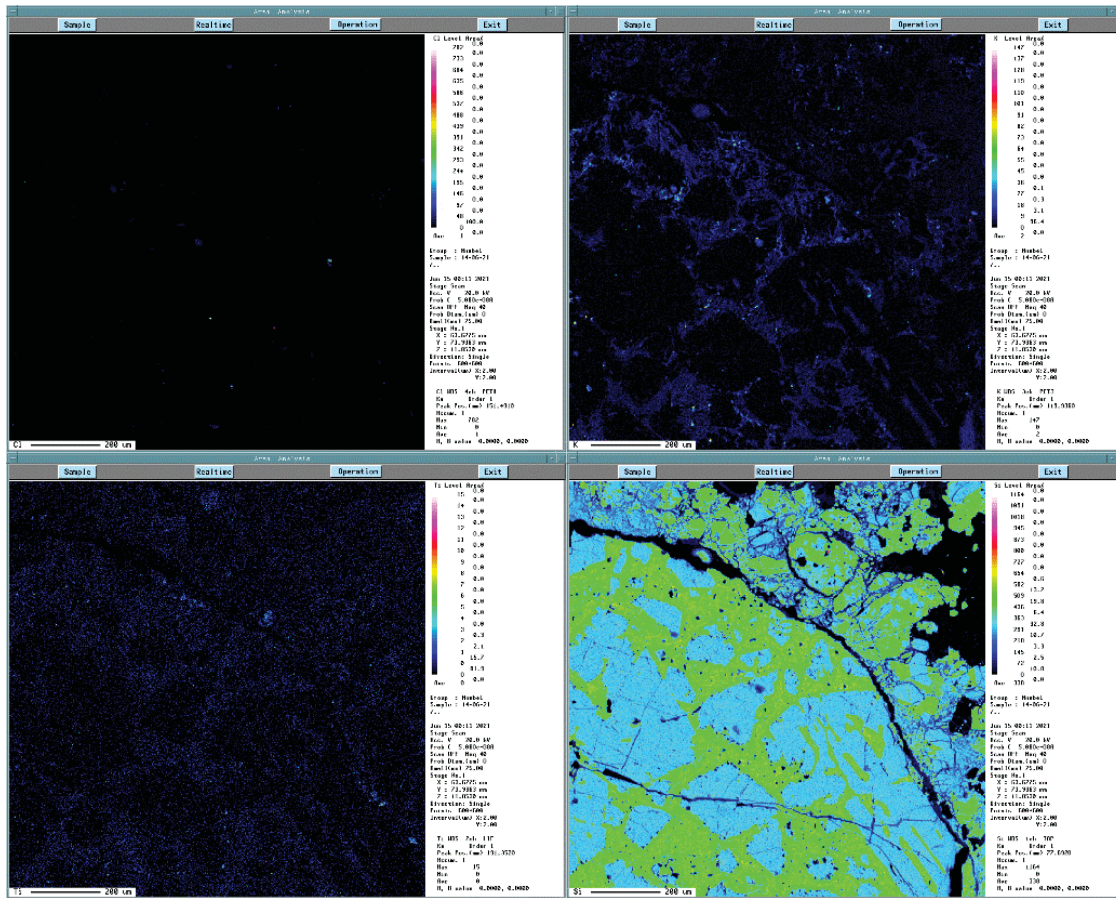
Figura 9.4: Muestra de alguno de los espectros Raman medidos en el cóndrulo poiquilotópico de olivino y piroxeno.

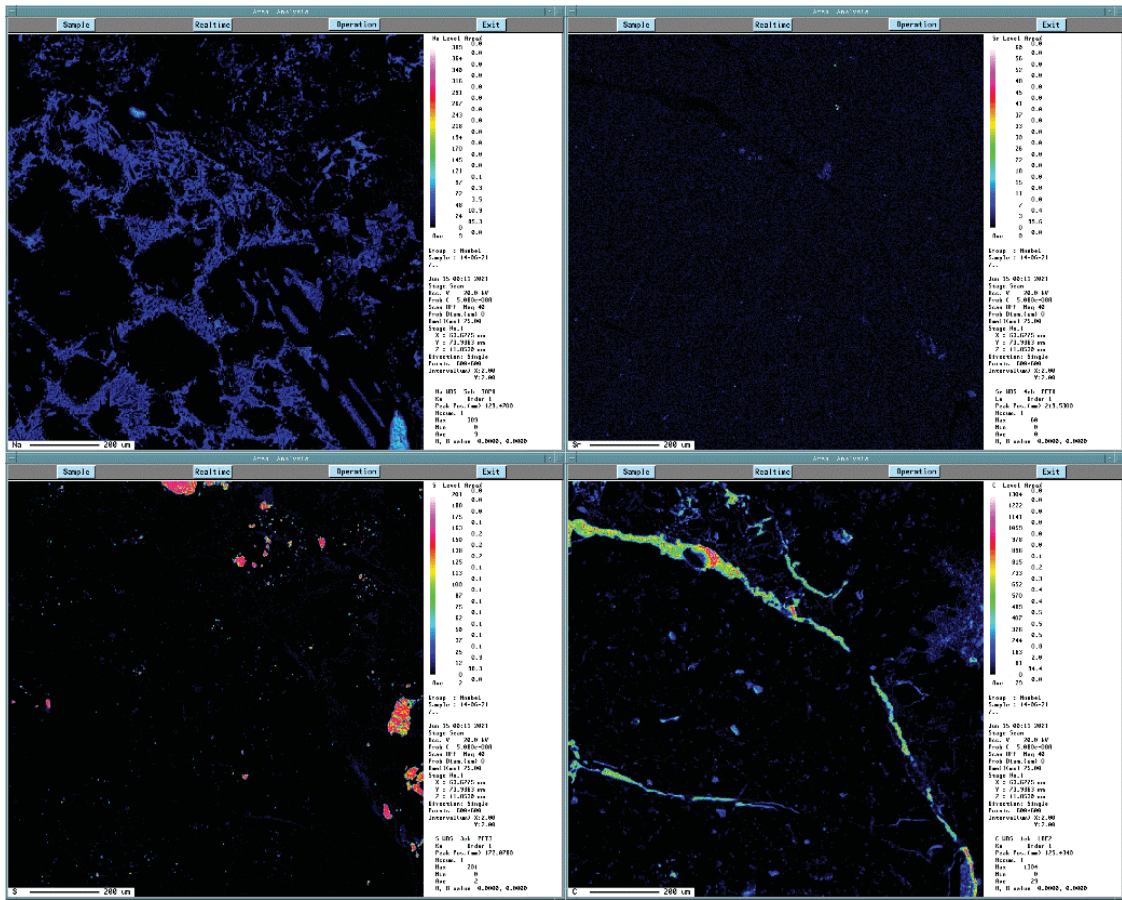


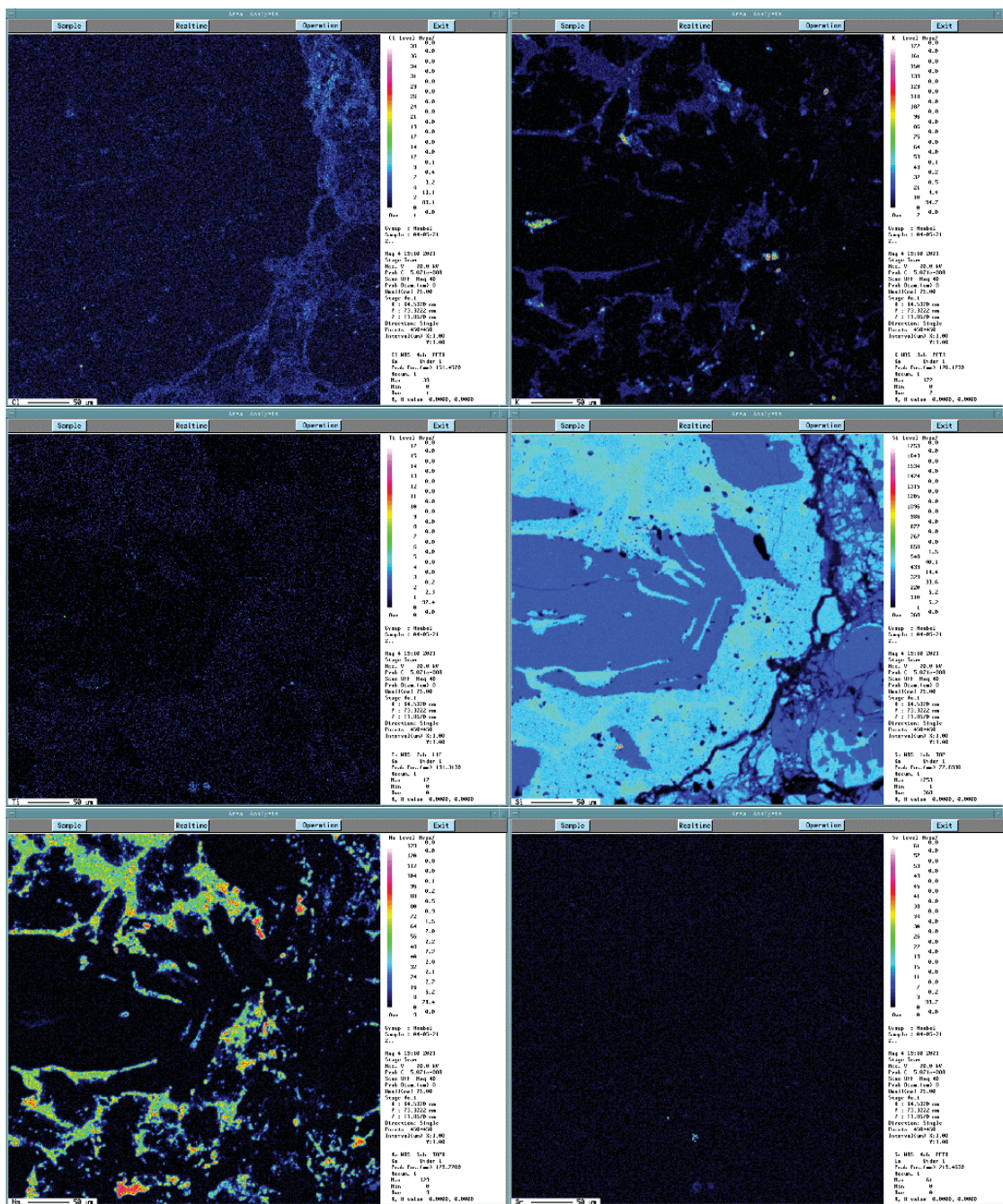


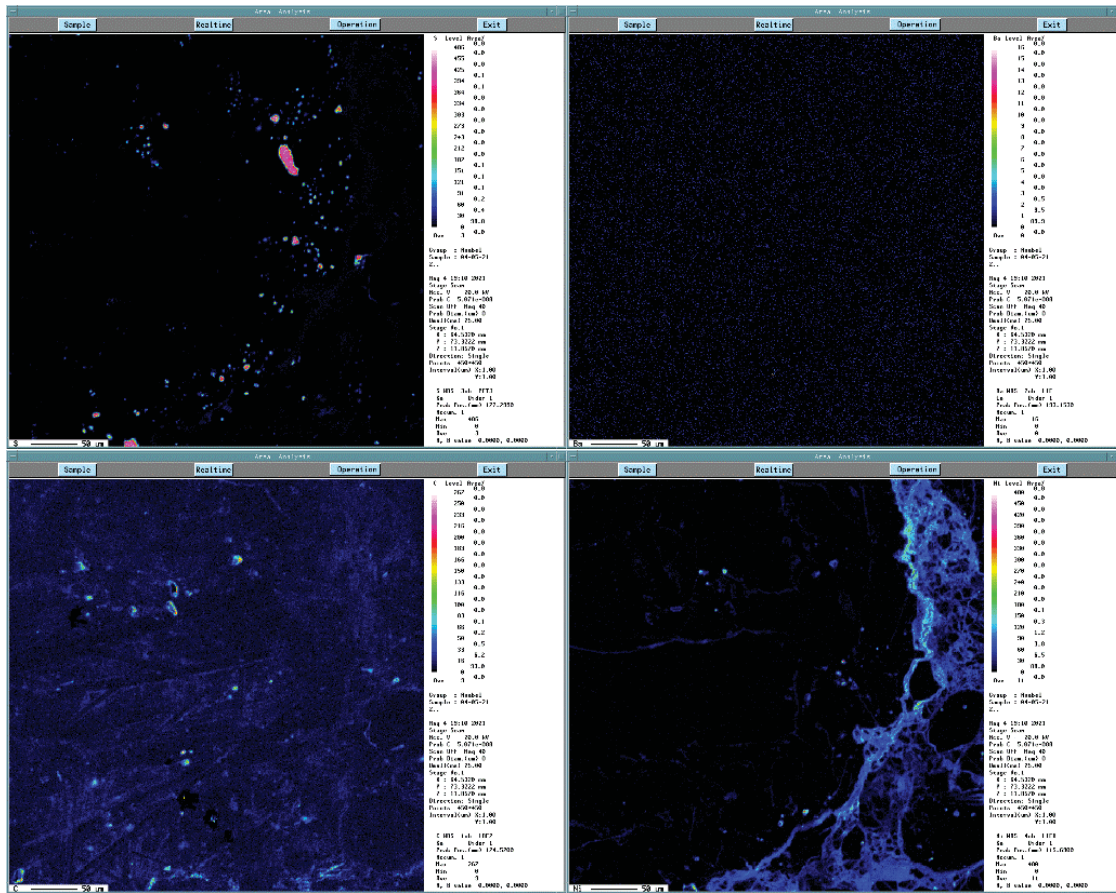
Cóndrulo porfídico de olivino (PO)



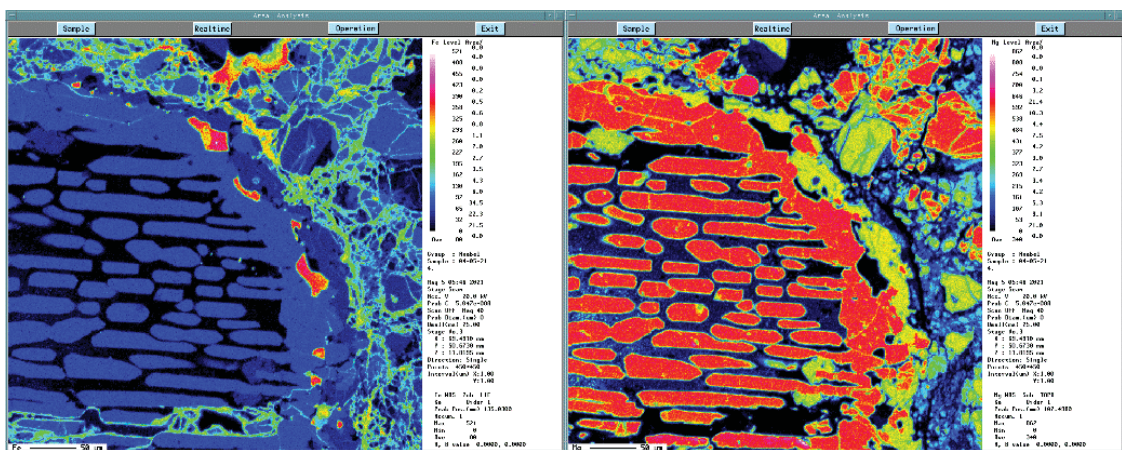
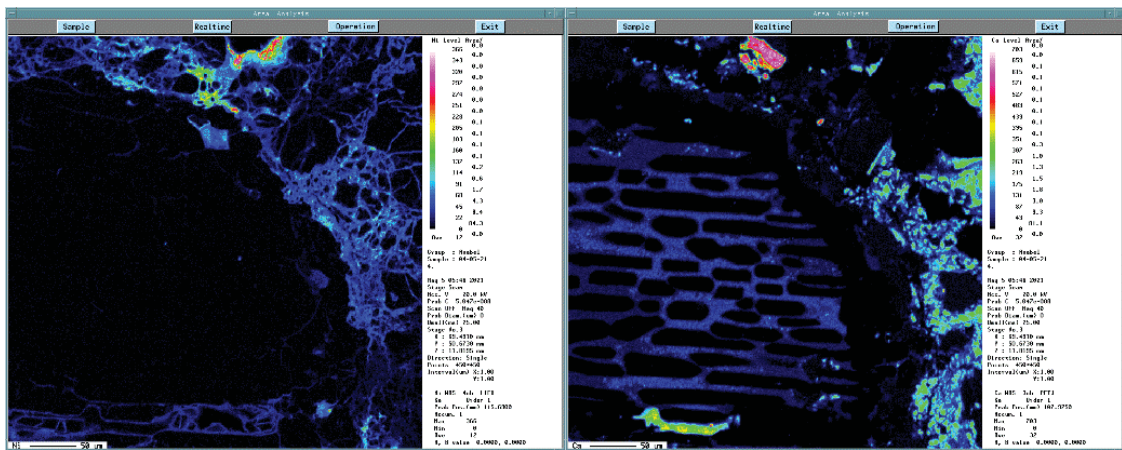
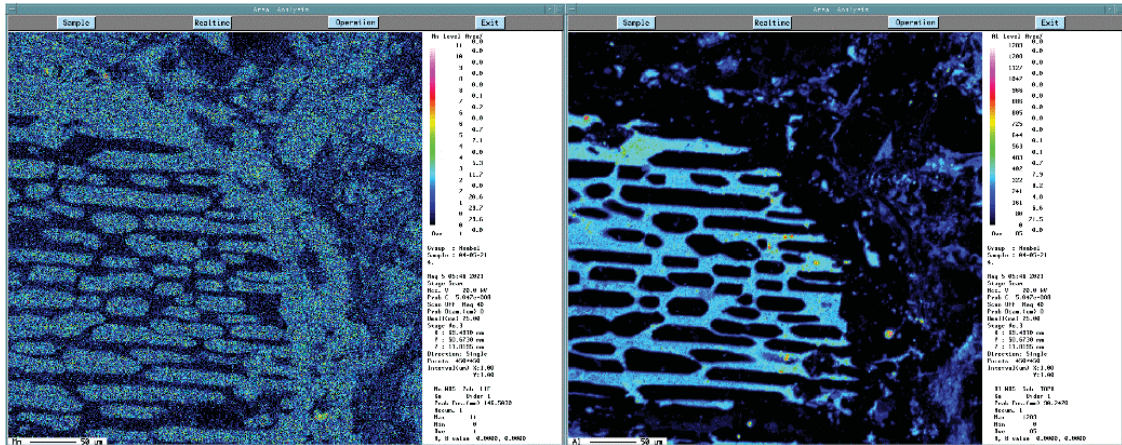


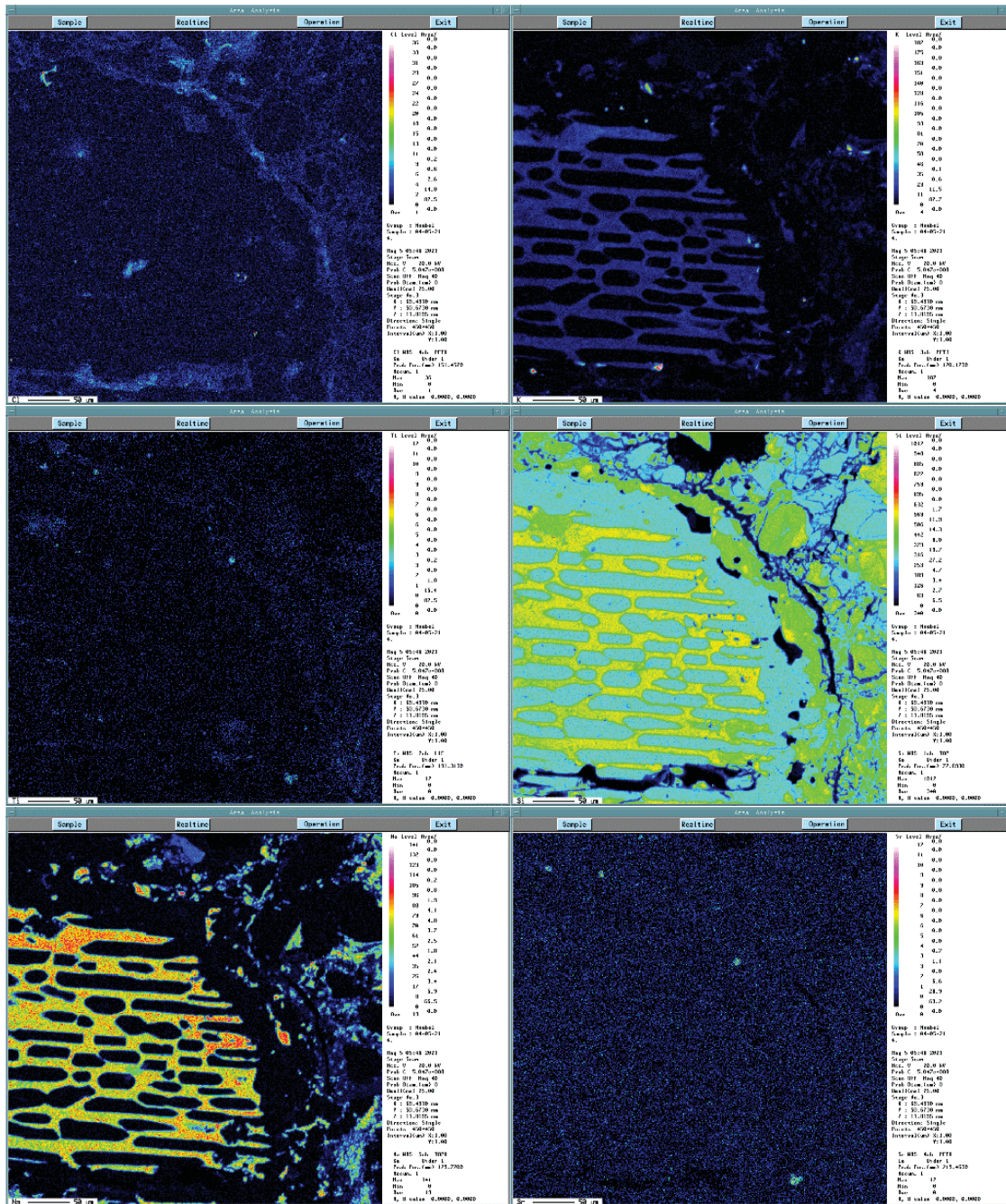


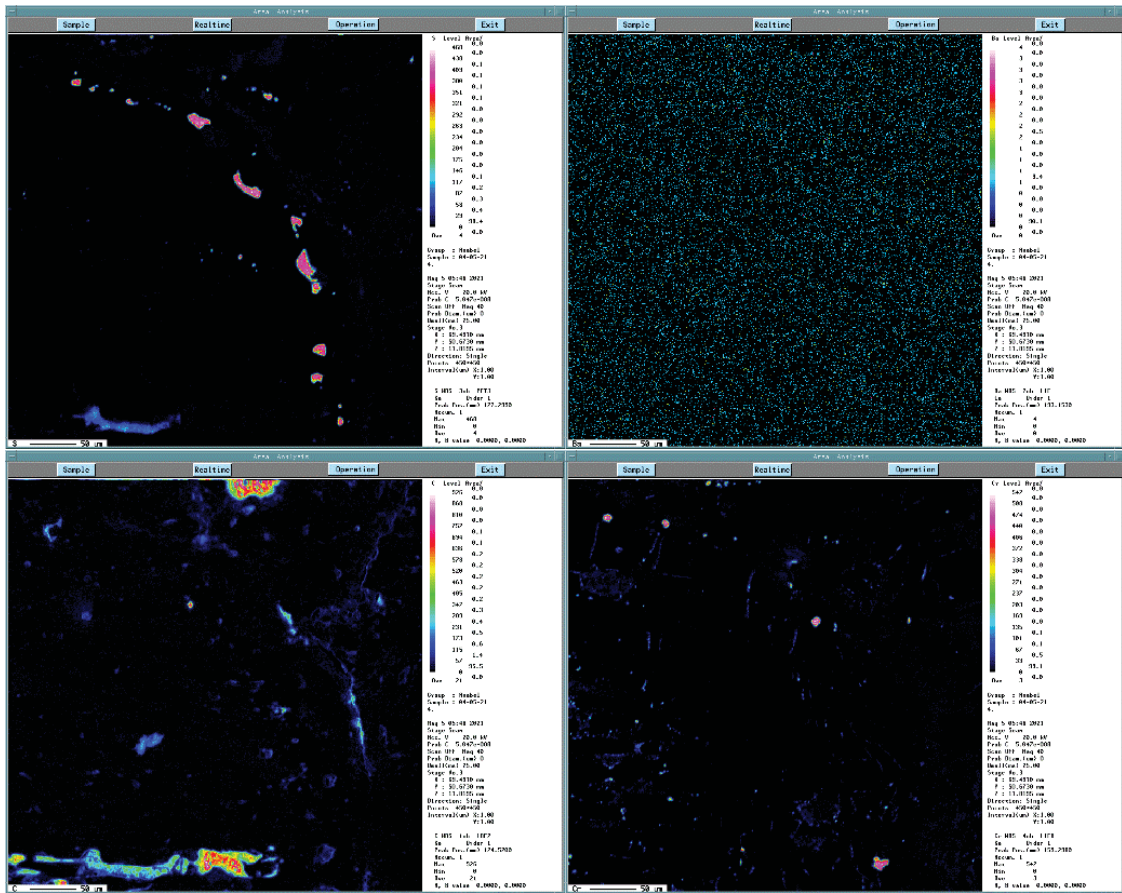




Cóndrulo barrado de olivino (BO)







Cóndrulo radiado (R)

