

TRABAJO FINAL DE LICENCIATURA EN GEOLOGÍA
CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA
DE TURMALINAS DEL
COMPLEJO PASO DEL DRAGÓN
DEPARTAMENTO DE CERRO LARGO

AUTORA: IVANA DE ARMAS
TUTORA: DRA. ELENA PEEL

2018

Resumen

El Complejo Paso del Dragón está constituido por dos unidades litodémicas polideformadas y metamorfizadas: los Esquistos de La Micaela y las Serpentinitas del Cerro la Tuna. En ambas unidades ocurren niveles mineralizados de turmalina, pero se diferencian entre sí por la matriz en la que se desarrollan, la cual es característica para cada unidad. En este trabajo se realizó la caracterización mineralógica detallada de estas ocurrencias de turmalina en nueve secciones delgadas y pulidas mediante análisis petrográfico. Asimismo, estas secciones conjuntamente con seis bloques y dos montajes de granos pulidos se analizaron en microscopio electrónico de barrido con espectrómetro de energía dispersiva acoplado.

Los análisis químicos semicuantitativos obtenidos en el microscopio electrónico de barrido permitieron hacer una clasificación basada en la comparación de los espectros obtenidos con espectros patrones de turmalina. Para las turmalinas que ocurren en el litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna los resultados indican que se trata de la especie dravita, con proporciones en porcentaje en peso de magnesio de 5 a 10 veces superiores que de hierro. En tanto, las turmalinas del litodema Esquistos de la Micaela son una especie intermedia entre dravita y chorlo, estas muestran un predominio de hierro con relaciones de dos a cuatro veces superior respecto a magnesio.

Ambas mineralizaciones tienen inclusiones de circón, monacita y rutilo. Tanto monacita como rutilo usualmente se encuentran asociados a sistemas de fracturas en cristales de turmalina o rodeando a los mismos, indicando que se trata de un proceso posterior al que originó la mineralización. Textualmente, las turmalinas asociadas a los Esquistos de la Micaela suelen presentar una fina zonación oscilatoria que responde al intercambio entre hierro y magnesio. En cuanto a las turmalinas asociadas a las Serpentinitas del Cerro La Tuna la zonación se observa principalmente en parches, pero respondiendo al mismo intercambio de elementos.

Con los resultados obtenidos en este trabajo se sugiere que ambas mineralizaciones de turmalina fueron originadas a partir de un único fluido rico en boro, y posteriormente fueron afectadas por un segundo fluido rico en hierro y un tercero rico en TTRR, Y y Ti.

Contenido

Capítulo 1: Introducción	2
1.1 Generalidades	2
1.2 Fundamentación	2
1.3 Localización del área de estudio	3
1.4 Objetivos	4
Capítulo 2: Metodología empleada	5
2.1 Plan de trabajo	5
2.2 Materiales	5
2.3 Método de estudio	6
Capítulo 3: Características de la turmalina y su utilidad en petrología	29
3.1 Composición química y estructura cristalina	29
3.2 Clasificación	32
3.3 Morfología y propiedades físicas	34
3.4 Turmalina como indicador petrogenético	37
Capítulo 4: Marco geológico	40
4.1 Mineralización de turmalinas	42
Capítulo 5: Resultados y discusión	43
5.1 Turmalinitas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna	43
5.2 Turmalinitas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela	54
5.3 Síntesis de resultados y comparación entre ambas mineralizaciones	66
Capítulo 6: Conclusiones	70
Bibliografía	72

Capítulo 1: Introducción

1.1 Generalidades

Se presenta aquí el Trabajo Final de la Licenciatura en Geología que tiene como interés principal aportar información de índole petrográfica/geoquímica sobre la mineralización de turmalina presente en el Complejo Paso del Dragón (Peel, 2012), localizado en el departamento de Cerro Largo. Cabe destacar que este trabajo final se enmarca dentro del proyecto ANII FCE_3_2016_1_126365 “Génesis e implicancias petrogenéticas de los niveles mineralizados de turmalina en el Complejo Paso del Dragón”.

La propuesta de este trabajo se centra en la caracterización mineralógica de dos pequeñas áreas en donde se observa mineralización de turmalina, en algunos casos conformando verdaderas turmalinitas, insertas en las litologías del Complejo Paso del Dragón. Esta zona corresponde a la porción noreste del Cinturón Dom Feliciano (Fragoso Cesar, 1980; Sánchez Bettucci *et al.* 2010) en Uruguay, un cinturón móvil formado durante el ciclo orogénico Brasileño (entre 750 Ma y 550 Ma) por la colisión entre los cratones de Kalahari y Río de la Plata (Porada, 1979).

Para la realización de esta investigación se utilizó como herramientas fundamentales el trabajo descriptivo de afloramiento, la petrografía y el empleo de microscopía electrónica de barrido con análisis químico elemental semicuantitativo.

1.2 Fundamentación

El campo de la petrología tiene como objetivo entender los orígenes y la historia de las rocas, ya sean de naturaleza metamórfica, magmática, sedimentaria o hidrotermal, comparando las condiciones y procesos por los cuales se formaron. Las principales fuentes de información al respecto son los minerales y las texturas que se desarrollan en las rocas (van Hinsberg *et al.*, 2011b). Dentro del universo mineral, la turmalina es considerada como un excelente indicador petrogenético (Hawthorne y Dirlam, 2011; van Hinsberg *et al.*, 2011a; Henry y Guidotti, 1985; entre otros), por este motivo su estudio es eje central del presente trabajo.

Las mineralizaciones de turmalina a caracterizar ocurren asociadas a los dos litodemas que conforman el Complejo Paso del Dragón, por lo que se plantea en este trabajo establecer si las ocurrencias de turmalina son similares en cada litodema desde el

punto de vista composicional y evolutivo. De esta manera, se pretende aportar información que contribuya a esclarecer la evolución del complejo.

1.3 Localización del área de estudio

El área de estudio se encuentra entre las ciudades de Melo y Río Branco (Fig.1.1), abarcando la zona sureste del departamento de Cerro Largo. Su acceso es a través de las rutas nacionales N° 8 y N° 26, en el área de Cuchilla Cambota.

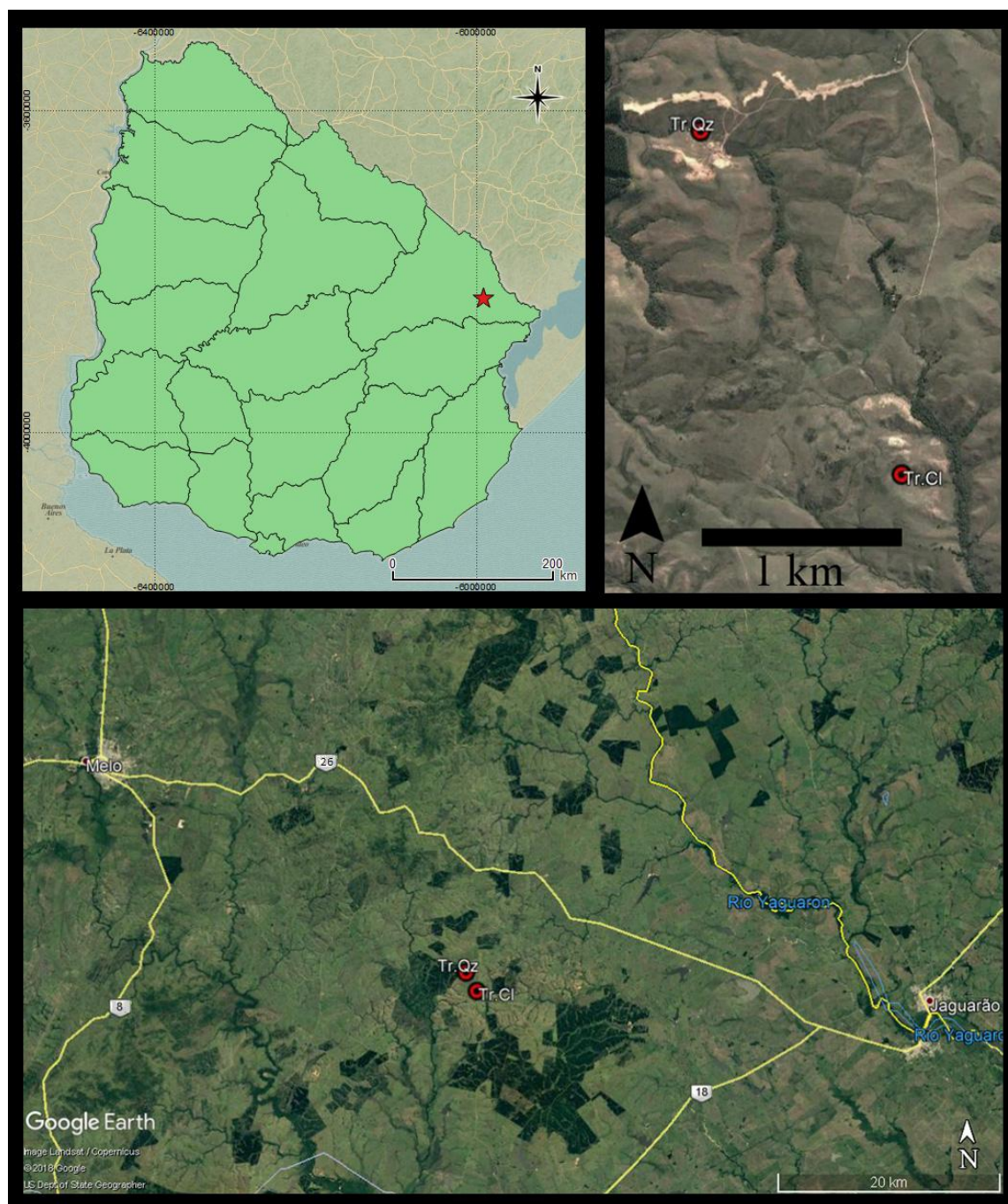


Figura 1.1: Ubicación del área de estudio (imágenes satelitales modificadas de Google Earth). Se indica principales puntos de muestreo para turmalinitas del litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna (Tr.Cl) y del litodema Esquistos de la Micaela (Tr.Qz).

1.4 Objetivos

El objetivo general de este estudio es efectuar la caracterización mineralógica detallada de las mineralizaciones de turmalina asociadas al Complejo Paso del Dragón. De esta manera se contribuye a esclarecer la génesis de esta mineralización y sus implicancias en la evolución del Complejo.

Los objetivos específicos se relacionan con el empleo de las metodologías aplicadas:

- Realizar el análisis petrográfico de las litologías portadoras de turmalina en el Complejo
- Estudiar las características morfológicas y composicionales de las turmalinas: zonación, sobrecrecimientos, porciones heredadas, deformación
- Determinar el tipo de turmalina presente
- Identificar fases accesorias presentes en las turmalinitas
- Sugerir posible génesis y ambiente para la ocurrencia de estas mineralizaciones en turmalina

Capítulo 2: Metodología empleada

2.1 Plan de trabajo

La investigación se planteó de forma tal de ir cumpliendo una serie de etapas sucesivas distribuidas en la duración del proyecto. Las actividades que se realizaron involucran tareas tanto de gabinete como de campo y laboratorio. El trabajo se dividió en tres fases:

Primera fase: tareas de gabinete que se centraron tanto en la recolección y procesamiento de antecedentes como en la revisión del material cartográfico previo y establecimiento de los puntos de muestreo.

Segunda Fase: actividades de campo donde se realizó el muestreo de las litologías seleccionadas. Estas muestras fueron destinadas para análisis petrográfico, tanto a través del estudio por microscopía óptica como electrónica, en láminas delgadas y secciones pulidas.

Tercera fase: restringida únicamente a tareas de gabinete. Se realizó el estudio microscópico, tanto óptico como electrónico, con posterior análisis e interpretación de los datos obtenidos, concluyendo con la elaboración de este informe.

2.2 Materiales

Se emplearon un total de cuatro láminas delgadas y seis secciones pulidas que fueron confeccionadas en el Laboratorio de Corte y Molienda del Instituto de Ciencias Geológicas de la Facultad de Ciencias (Universidad de la República). Asimismo, se emplearon dos montajes de granos y cinco láminas delgadas y pulidas, confeccionadas en el Laboratório de Laminação del Instituto de Geociências de la Universidad de São Paulo (Brasil).

La descripción petrográfica clásica se realizó utilizando un microscopio óptico *Nikon-Eclipse 5iPoL* con cámara fotográfica acoplada Nikon Ds-Fi-1. El software de visualización utilizado fue *NIS-Elements F3.0*.

El análisis morfológico y composicional se realizó empleando el microscopio electrónico de barrido de la sección Microscopía Electrónica de Facultad de Ciencias - Universidad de la República, modelo *Jeol 5900-Low Vacuum* con espectrómetro de energía dispersiva acoplado (EDS) y en el Laboratório de Microsonda Eletrônica del Instituto de Geociências (IGc) de la Universidad de São Paulo (USP) modelo JEOL JXA-FE-

8530, con espectrómetro EDS acoplado.

Las secciones pulidas fueron recubiertas con oro y se analizaron en Facultad de Ciencias con un voltaje de aceleración en el haz incidente de 20 kV. Los montajes y las láminas delgadas y pulidas fueron recubiertas con carbono y fueron analizados en IGc-USP (Brasil) con un voltaje de aceleración en el haz incidente de 15 kV.

Para el análisis morfológico y composicional se emplearon las siguientes emisiones de partículas:

Electrones secundarios (SE), extraídos de la muestra por el haz de electrones incidente para obtener imágenes topográficas.

Electrones retrodispersados (BSE), reflejados elásticamente por átomos de la muestra para la visualización de imágenes en tonos de grises con información sobre la distribución de los elementos químicos.

Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), esta técnica permitió realizar análisis puntuales, análisis a través de transectas y generación de mapas composicionales de la muestra. Dado que el equipo utilizado en Facultad de Ciencias no cuenta con la calibración de patrones estándar de minerales para valorar los datos obtenidos, los análisis realizados son semicuantitativos.

2.3 Método de estudio

La metodología propuesta para alcanzar el objetivo del proyecto se dividió en trabajo de campo, laboratorio y gabinete. Las tareas consistieron en la revisión bibliográfica referida a todos los aspectos involucrados en el proyecto, la planificación de la salida de campo y muestreo, el tratamiento de las muestras, interpretación de los resultados obtenidos y la elaboración del informe final.

Para esta investigación y en función de la cartografía 1:20.000 disponible, se planteó la realización de un muestreo de las litologías portadoras con fines petrográficos. Las descripciones petrográficas de las muestras permitieron distinguir las distintas asociaciones minerales presentes como base para establecer la caracterización de las litologías portadoras.

El otro método seleccionado para la obtención de datos que permitieron alcanzar el objetivo del trabajo final fue el análisis por microscopía electrónica de barrido, que permitió observar rasgos de su morfología y diferencias composicionales en su

estructura. Los componentes del equipo y el fundamento de la técnica son tratados en la siguiente sección.

2.3.1 Microscopio electrónico de barrido

La microscopía electrónica de barrido (*SEM*, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) agrupa un conjunto de técnicas que permiten la caracterización morfológica, estructural y composicional en materiales heterogéneos con resolución a escala micrométrica. El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) surge para resolver el problema de resolución, que es la capacidad de distinguir dos puntos como objetos individuales separados y es aproximadamente igual a la mitad de la longitud de onda de la fuente de iluminación. La resolución en microscopía óptica queda limitada en el orden de 0,2 μm , mientras que en el MEB puede alcanzar el orden de pocos nanómetros.

Según Goldstein (1975), la base teórica del MEB se desarrolló en 1924 con el trabajo de Broglie y su "Teoría de la naturaleza de ondas de los electrones" y Hermann Busch que trabajó sobre campos magnéticos axiales que refractan electrones. En 1935, Max Knoll aporta la teoría para el desarrollo de un microscopio electrónico de barrido y finalmente en 1938 se construye el primero a cargo de von Ardenne; un año más tarde Ruska y von Borries construyen el primer MEB producido comercialmente bajo la licencia de Siemens.

Por otra parte, según Garrat-Reed y Bell (2003) tras el descubrimiento de los rayos X por Wilhelm Röntgen en 1895, las investigaciones de las propiedades de esta radiación condujeron rápidamente a nuevas revelaciones en la física de la materia. Rutherford utilizando varios métodos dedujo una versión temprana del modelo atómico e inspiró a H.G.J. Moseley quien utilizó un cristal espectrómetro para medir longitudes de onda de rayos X emitidos por diversos elementos sometidos a un bombardeo de rayos catódicos (bombardeo electrónico). Este trabajo condujo a dos artículos fundamentales, publicados en 1913 y 1914, en los que demostró la "Ley de Moseley", que relaciona la longitud de onda λ de la línea principal de rayos X a un nuevo ordinal que llamó "número atómico, Z", por la relación $\lambda=c/Z^2$. Durante sus mediciones, al analizar elementos supuestamente puros, observó rayos X que coincidían exactamente con los

emitidos por otros elementos, y dedujo correctamente que surgían de impurezas, lo que le llevó a agregar a su primer artículo la frase "La prevalencia de líneas debido a las impurezas sugiere que esto puede ser un poderoso método de análisis químico". Esta fue la primera referencia al uso de emisión de rayos X inducida por electrones como técnica analítica. Los detectores de energía dispersiva de rayos X (EDS) se desarrollaron durante la década de 1960 y la aplicación de estos detectores al análisis en el MEB fue un éxito inmediato ya que sumó a la obtención de imágenes de alta resolución la capacidad microanalítica en muestras heterogéneas.

El funcionamiento del MEB consta de un haz de electrones generado en el cañón de electrones por un filamento de Tungsteno (Fig. 2.1a), la trayectoria del mismo es dirigida por lentes electromagnéticas hasta alcanzar la superficie de la muestra donde realiza un barrido de la misma generando interacciones materia-electrón. Esta interacción da lugar a la emisión de electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, electrones Auger y fotones de varias energías (Fig. 2.1b). El sistema debe permanecer en vacío para evitar la interacción del haz con partículas no deseadas.

Las ventajas del MEB como instrumento de imagen son la alta resolución espacial, la gran profundidad de campo y que requiere una simple preparación de la muestra. Estas ventajas lo convierten en una útil herramienta para las siguientes ramas de la geología: *Mineralogía*, es muy efectivo en el estudio de la morfología de cristales a microescala.

Petrología, la capacidad de producir imágenes de secciones pulidas con diferencias en el número atómico medio es muy útil tanto en petrología ígnea como sedimentaria.

Sedimentología, permite obtener imágenes tridimensionales de granos de sedimentos individuales y generar datos de fábrica y porosidad.

Paleontología, es ideal para estudios de morfología, especialmente en microfósiles.

Las principales razones que llevan a un uso generalizado de esta técnica son:

- 1) La preparación de la muestra es muy sencilla, implica el uso de técnicas existentes para secciones delgadas y pulidas con modificaciones menores.
- 2) La técnica no es destructiva, a diferencia de muchas otras técnicas analíticas.

- 3) Se puede obtener análisis elemental cuantitativo con precisión $\pm 1\%$ para elementos mayores con la adecuada calibración.
- 4) El tiempo por análisis es razonablemente corto, entre 1 y 5 minutos.
- 5) La alta resolución espacial permite resolver la mayoría de las características de interés.
- 6) Los granos minerales pueden analizarse in situ con sus relaciones texturales.
- 7) El tiempo requerido para cambiar de muestra es bastante corto.

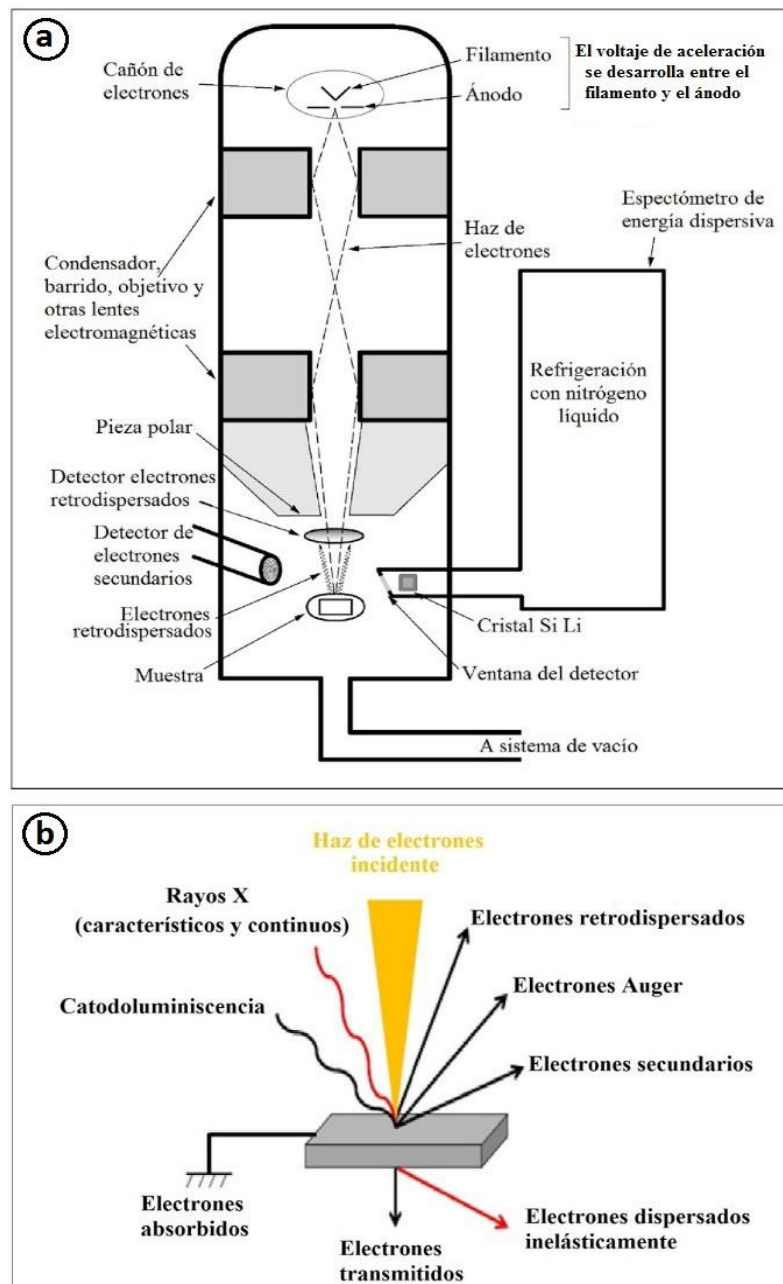


Figura 2.1: a) Esquema de los componentes de un Microscopio Electrónico de Barrido equipado con Espectrómetro de Energía Dispersiva. (Modificado de Severin, 2004) b) Emisiones resultantes de la interacción del haz electrónico con la muestra.

Magnificación y resolución

Como señala Reed (2005) el máximo útil de magnificación está relacionado con la resolución, para la mayoría de los propósitos está en el rango 10^4 - 10^6 dependiendo del tipo de imagen, la naturaleza de la muestra y las condiciones de operación.

La resolución, se define como el tamaño de detalle más pequeño claramente visible en una imagen (Reed, 2005), está limitado no solo por el diámetro del haz de electrones sino también por la interacción entre los electrones y la muestra. El diámetro del haz es determinado por los factores instrumentales y puede ser reducido a unos pocos nanómetros. En muchas aplicaciones, sin embargo, la resolución final no es necesaria y se puede usar un diámetro de haz más grande, con la ventaja de que hay más corriente disponible en ese momento. El límite de resolución determinado por la interacción de la muestra con el haz varía desde aproximadamente 1 μm en imágenes de rayos X a menos de 10 nm para imágenes de electrones secundarios en circunstancias favorables. En las imágenes digitales, el tamaño del píxel limita la máxima resolución alcanzable.

Cañón de electrones

La fuente de electrones se mantiene en un valor negativo de potencial, normalmente entre 5 a 30 kilovoltios (kV), que acelera los electrones hacia la muestra. Este potencial que acelera los electrones es conocido como voltaje de aceleración y se mantiene constante. Todos los electrones en el haz tienen aproximadamente la misma energía, un electrón acelerado a través de un potencial de n kilovoltios tiene una energía de n kiloelectronvoltios (keV). En análisis EDS se suele utilizar voltajes de aceleración de 15 a 25 kV, provocando que unos 6×10^9 electrones interactúen con la muestra cada segundo.

El tipo más común de emisor es un filamento de tungsteno de aproximadamente 0,1 mm de diámetro, doblado en forma de "horquilla", que es unido a una placa aislante (Fig. 2.2a). Este se calienta eléctricamente a unos 2700 K, dando a los electrones la suficiente energía térmica para superar la barrera potencial de la superficie. La rejilla o "wehnelt" (Fig. 2.2b) se mantiene a un potencial negativo con respecto al cátodo y limita el área efectiva de emisión del filamento a la región cercana a la punta. El ánodo consiste en una placa puesta a tierra con una apertura que deja pasar el rayo.

La vida útil del filamento se rige por el adelgazamiento debido a la evaporación de tungsteno y es fuertemente dependiente de la temperatura. Con el aumento de la

corriente de calentamiento del filamento, la corriente de emisión aumenta rápidamente al principio, pero luego se nivela a un valor saturado de 50 -100 μ A. La pequeña fracción de esta corriente que llega a la muestra se comporta de manera similar, pero alcanza una meseta a una temperatura de filamento algo más alta (Fig. 2.2c). En la condición no saturada todo el filamento contribuye al haz, tanto los electrones que se desprenden de la punta como de los lados, y el punto focal se agranda. Según Reed (2005) es importante operar a la temperatura que se alcanza la meseta con el fin de lograr un haz de pequeño diámetro e insensible a las variaciones de temperatura. Operar significativamente por encima de la temperatura en que se alcanza la meseta no produce ventajas y resulta en la reducción de vida útil del filamento. La temperatura de saturación puede bajarse al aumentar la distancia entre la punta del filamento y el *wehnelt*.

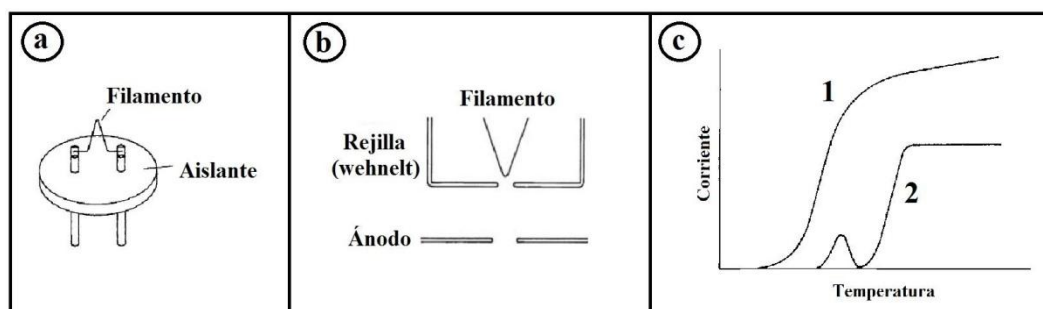


Figura 2.2: **a)** Filamento "horquilla" de tungsteno utilizado como fuente de electrones en el MEB. **b)** Cañón de electrones tipo triodo, los electrones emitidos por el filamento son acelerados hacia el ánodo, la rejilla (*wehnelt*) controla la emisión de la punta del filamento. **c)** Relación entre la temperatura del filamento y la corriente: **1**, emitida por el cañón de electrones y **2**, que alcanza el espécimen; el punto de operación adecuado es en el comienzo de la meseta de la curva 2. (Modificado de Reed, 2005)

Lentes electromagnéticas

El diámetro efectivo del haz obtenido del cañón de electrones es de aproximadamente 50 μ m y es reducido con el uso de lentes electromagnéticas (Reed, 2005). Cada lente electromagnética consiste en una bobina de alambre de cobre por la cual pasa una corriente continua, rodeada por una cubierta de hierro y proyecta una imagen reducida de la fuente en la superficie de la muestra. El campo electromagnético está contenido dentro de la cubierta de hierro, excepto donde existe un hueco, en esta región el campo se eleva bruscamente. La interacción del haz con este campo hace que los electrones se desvíen hacia el eje de la columna, dando propiedades análogas a las de lentes de vidrio convexas utilizadas para enfocar la luz. La fuerza de estas lentes se controla variando la corriente en la bobina. Para una sola lente, el factor de reducción es igual a la distancia entre la fuente y el objetivo dividido por la distancia de la lente a la muestra.

Para obtener una reducción general suficiente se usan varias lentes, normalmente tres (Fig. 2.3). Las primeras dos lentes en un sistema de este tipo se conocen como condensadores y la lente final es de tipo estenopeica, donde la pieza polar inferior tiene un orificio de pequeño diámetro interno, lo que minimiza el campo magnético en la región de la muestra.

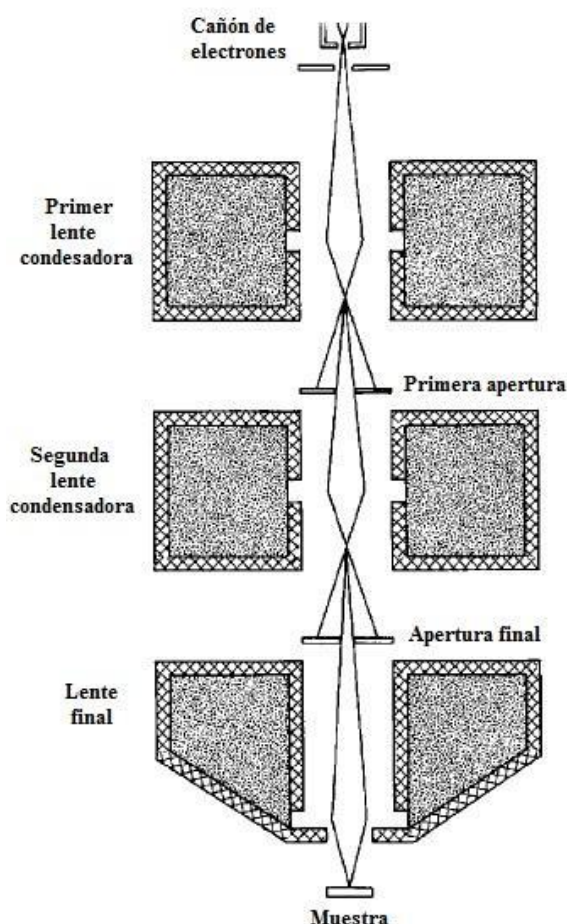


Figura 2.3: Esquema de una columna de MEB formada por el cañón de electrones y tres lentes electromagnéticas, las lentes producen una imagen reducida de la fuente de electrones y diafragmas de apertura interceptan la parte no deseada del haz. (Modificado de Reed, 2005)

Barrido del haz

Las imágenes de escaneo se producen barriendo el rayo a través de la muestra en un ráster (matriz de celdas o píxeles, organizadas en filas y columnas, en la que cada celda contiene un valor que representa información) y el detector de electrones envía la señal escaneada a la pantalla de un monitor sincrónicamente.

El haz de electrones se desvía por medio de bobinas ubicadas sobre la lente final, que permite que el haz "pivotee". También es posible, que en lugar de escanear un ráster rectangular, el rayo puede ser barrido a lo largo de una sola línea mediante el uso de un sólo conjunto de bobinas, lo cual es útil para ciertos propósitos, o que el sistema de

deflexión permanezca fijo para analizar de forma puntual.

Sistema de vacío

Los instrumentos de haz electrónico se deben evacuar para evitar daño a la fuente de electrones y permitir que los electrones lleguen a la muestra sin dispersarse. Es deseable para el funcionamiento que la presión sea inferior a 10^{-5} mbar.

Según explica Reed (2005), un sistema de vacío emplea una bomba rotativa mecánica y una bomba de difusión de aceite (Fig. 2.4). Para bombear la cámara a partir de la presión atmosférica, se abre V2 con V1 y V3 cerrados. Cuando se alcanza una presión de aproximadamente 0,1 torr (1 torr = 1,3 mbar) con la bomba rotativa, V2 está cerrada y tanto V1 como V3 están abiertos, poniendo en funcionamiento la bomba de difusión que debe estar respaldada por la bomba rotatoria mientras está en uso. En la actualidad, el sistema de vacío está controlado por computadora, de modo que las operaciones requeridas se ejecutan automáticamente y acciones inapropiadas que podrían causar daño son prohibidas.

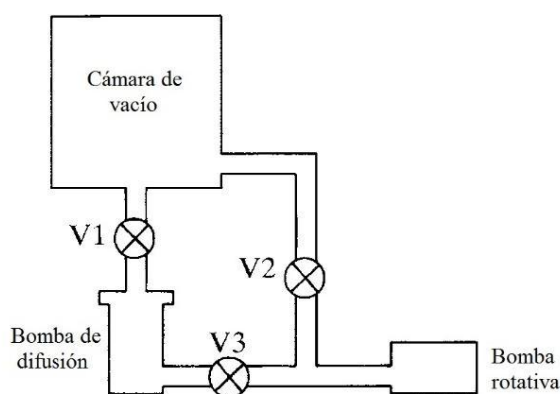


Figura 2.4: Sistema de vacío simple con bombas rotativa y de difusión. (Modificado de Reed, 2005)

Montaje de las muestras

Las muestras para MEB se adhieren comúnmente en un disco de metal que se fija a la platina donde tendrá movimientos lineales en las direcciones x e y (perpendicular al eje de la columna), lo que permite obtener imágenes y análisis de diferentes áreas de la muestra, y en la dirección z (paralela al eje), que sirve para ubicar la superficie de la muestra a la altura requerida con respecto a la lente electromagnética final para realizar el foco adecuado. Además, movimientos de inclinación y rotación permiten el ajuste de la orientación de la muestra relativo al haz y a los detectores de electrones para optimizar la imagen.

Una gran ventaja de esta técnica es la facilidad con la que una amplia variedad de muestras se puede examinar fácilmente, los tamaños pueden variar desde unas pocas micras a varias pulgadas de ancho, dependiendo del tamaño de la cámara del MEB. Muestras sueltas, como granos de arena, se pueden unir a los discos con cinta adhesiva de doble cara.

Los requisitos necesarios para las muestras son que estén secas y sean conductoras. La muestra debe estar seca porque se opera con un vacío en el rango de 10^{-5} - 10^{-6} Torr, esta no es una limitación particular para la mayoría de las muestras geológicas que se pueden secar suavemente en un horno a 50-75°C sin distorsión, aunque algunas arcillas pueden verse afectadas por el procedimiento.

Las muestras deben ser conductoras para que los electrones del haz dejen la muestra después de interactuar con ella. Si la muestra no es conductora, entonces los primeros electrones en llegar se acumulan en la muestra creando una carga estática y los electrones posteriores del haz en llegar serán desviados de la muestra produciendo una imagen distorsionada y reduciendo la generación de rayos X.

Si la muestra no es conductiva debe ser recubierta con una delgada capa de una sustancia conductora. Según señala Reed (2005), para la obtención de imágenes un recubrimiento de oro de 200 Angstroms mejoran la producción de electrones secundarios, pero no es ideal para la producción de rayos X porque este recubrimiento producirá picos característicos que pueden enmascarar los picos de interés y además absorberá rayos X que se generan en la muestra.

Un recubrimiento que tiene menos efecto sobre los rayos X generados en la muestra es el carbono. Según Reed (2005), las capas de carbono son típicamente de 300 Å de espesor, absorbe pocos rayos X producidos en la muestra y el pico característico generado (a 0,282 keV) puede ser ignorado. Los revestimientos de carbono, sin embargo, son bastante frágiles y a menudo necesitan ser recubiertos si no han sido examinados durante un tiempo. Este recubrimiento no es buena fuente de electrones secundarios, por lo tanto no es ideal para la obtención de imágenes Reed (2005).

Interacción entre electrones y muestra

Los electrones que inciden en los materiales sólidos se ralentizan principalmente a través de interacciones inelásticas con electrones atómicos externos, mientras que las deflexiones elásticas ocasionadas por núcleos atómicos determinan su distribución espacial, algunos dejan el objetivo siendo desviados en un ángulo superior a 90°. Estos

electrones retrodispersados junto con los electrones secundarios que son desprendidos de la superficie de la muestra se utilizan para la formación de imágenes. Además, la interacción del bombardeo de electrones a núcleos atómicos da lugar a la emisión de rayos X, fotones con cualquier energía hasta E_0 que es la energía de los electrones incidentes. El resultado es un espectro continuo de rayos X más rayos X característicos que son los utilizados para el análisis químico. Estos espectros se producen por transiciones de electrones entre niveles de energía atómica, después de la creación de una vacante por la expulsión de un electrón de una capa interna.

Dispersión inelástica

Los electrones con los que se bombardea al espécimen tienen una energía en el rango de 5-30 keV (las energías electrónicas y de rayos X se expresan en electronvoltios (1 eV es la energía correspondiente a un cambio de un voltio en el potencial de un electrón), que se disipa en interacciones de varios tipos con electrones ligados y el retículo cristalino, conocida colectivamente como dispersión inelástica. Las pérdidas de energía individuales son en su mayoría pequeñas; por lo tanto, Severin (2004) menciona que es una aproximación razonable suponer que el electrón desacelera sin problemas como una función de la distancia recorrida. La tasa de pérdida de energía se conoce como "potencia de frenado", depende del material de destino y se define como $dE/d(\rho s)$, donde ρ es la densidad de la muestra y s la distancia recorrida.

Dispersión elástica

Las interacciones elásticas con núcleos atómicos implican grandes desviaciones de trayectoria en las que hay poca transferencia de energía. La deflexión angular Y está dada por: $\tan(Y/2) = Z/(1,4 \rho E)$; donde ρ es la distancia mínima (en nanómetros) entre la trayectoria de los electrones no deflectados y el núcleo, y se conoce como el "parámetro de impacto". De esta ecuación surge que la dispersión elástica es mayor para los elementos pesados y bajas energías de electrones.

Reed (2005) menciona que las simulaciones por computadora de las trayectorias electrónicas son útiles para modelar la distribución espacial de electrones en la muestra (Fig. 2.5a y 2.5b). Para este propósito se utiliza el método "Monte Carlo", que implica dividir el camino del electrón en secciones cortas y el uso de números aleatorios para replicar el papel del azar en la determinación del ángulo de deflexión.

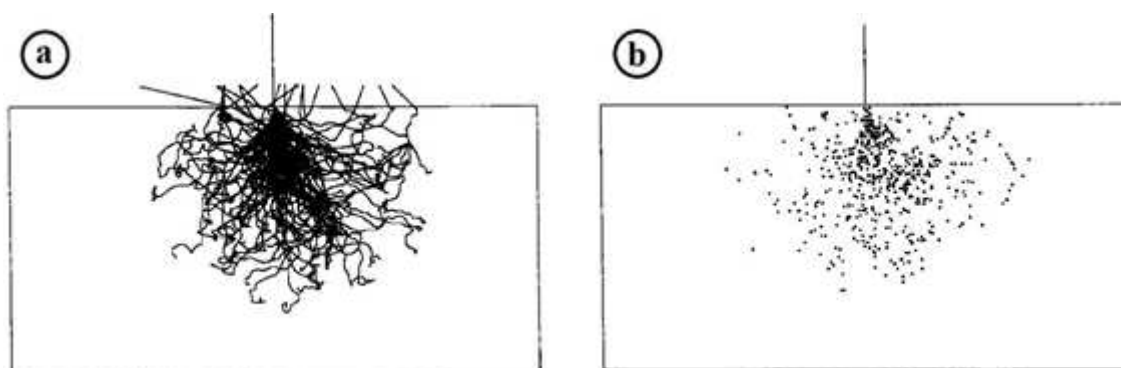


Figura 2.5: Simulaciones por el método de Monte Carlo para electrones incidentes de 20 keV y un blanco de silicio (lado de rectángulo = 3 μm): **a)** trayectorias electrónicas. **b)** emisión de rayos X donde cada punto representa la emisión de un fotón. (Modificado de Reed, 2005)

Electrones retrodispersados (BSE)

Existe una probabilidad finita de que un electrón incidente se desvíe a través de un ángulo mayor de 90° y emerja de la superficie de la muestra. Un resultado similar también se puede obtener como resultado de múltiples desviaciones a través de pequeños ángulos. La fracción de electrones incidentes que deja la muestra de esta manera es conocido como “coeficiente de retrodispersión” (η) y es fuertemente dependiente del número atómico, debido a la creciente probabilidad de desviación de alto ángulo con alto Z. La relación entre η y Z toma la forma que se muestra en la figura 2.6 para electrones con incidencia normal (η es mayor para ángulos de incidencia oblicuos). Los electrones retrodispersados tienen energías que van hasta E_0 (energía de electrones incidentes), y la media de la distribución de energía es más alta para los elementos de alto número atómico, por lo cual hay una probabilidad relativamente grande de deflexiones de alto ángulo en comparación con elementos de bajo Z.

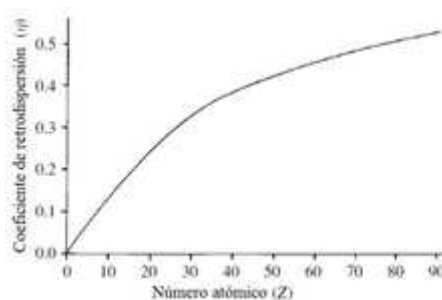


Figura 2.6: Coeficiente de retrodispersión (η) vs. número atómico (Z); es la fracción de electrones incidentes que abandonan el objetivo y es casi independiente de energía del electrón incidente sobre el rango normal.

Los electrones retrodispersados son colectados en el “detector Robinson”, que consiste en un centelleador localizado inmediatamente arriba de la muestra, usualmente montado en un brazo retráctil, con un orificio para permitir el paso del rayo (Fig. 2.7a). El gran ángulo sólido subtendido por el detector permite obtener imágenes de BSE

relativamente libres de ruido.

Reed (2005) indica que también se puede obtener una alta eficiencia con un detector de estado sólido montado coaxialmente con el haz directamente sobre la muestra. Estos están divididos en sectores permitiendo que diferentes tipos de señal sean producidos por combinación de los resultados en los sectores de diferentes maneras, y otorga la discriminación entre contraste topográfico y composicional (Fig. 2.7b). Los detectores de estado sólido tienen una respuesta más lenta que los centelleadores, por lo tanto, son menos adecuados para su uso en el modo de escaneo rápido.

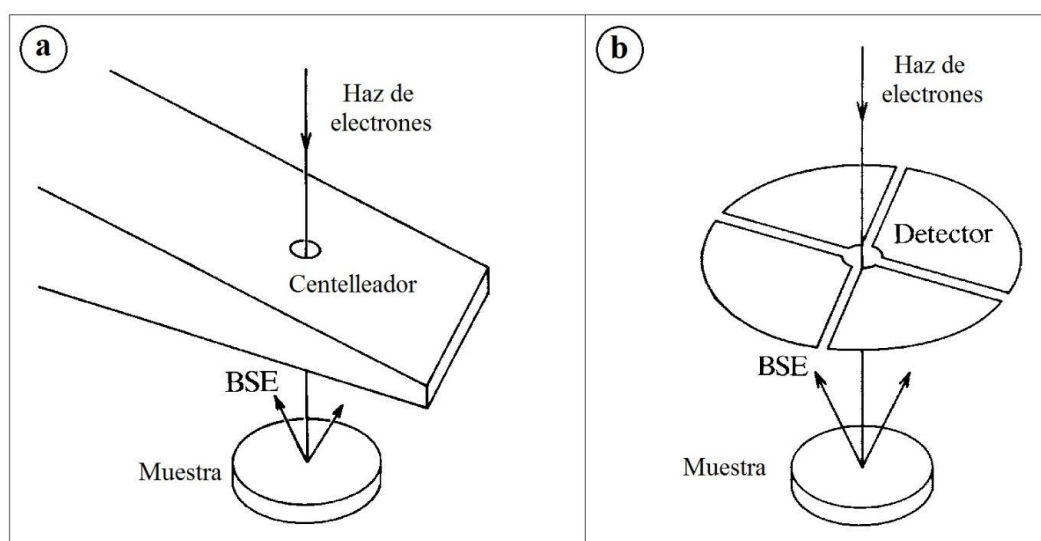


Figura 2.7: **a)** Detector de centelleo de electrones retrodispersados (Robinson). **b)** Detector de electrones retrodispersados de estado sólido dividido en sectores que permiten la discriminación entre contraste topográfico y composicional. (Modificado de Reed, 2005)

Imágenes composicionales

La fracción de los electrones del haz que son retrodispersados es fuertemente dependiente del número atómico (Z). La salida de un detector de BSE refleja esta dependencia en forma algo modificada, porque el detector es sensible a la energía y para altos números atómicos hay una mayor proporción de electrones de alta energía. En una imagen de BSE de un espécimen que contiene varias fases con diferentes composiciones el brillo es función del número atómico medio, más brillo implica mayor peso atómico que el entorno. La capacidad de discriminar entre áreas de brillo ligeramente diferente está limitada por el ruido que depende de la eficiencia del detector, la corriente del haz y el tiempo de adquisición de la imagen.

Según Reed (2005), el análisis de microprocesos basados en la señal de BSE es posible, pero requiere un conocimiento previo de la identidad de los elementos presentes y está limitado a compuestos binarios, por ejemplo, zonación en

plagioclasas. Cuando la zonificación se da en escala muy fina, este tipo de señal la resuelve mejor que un análisis de rayos X.

Un requisito fundamental para las imágenes composicionales es que la muestra debe estar muy bien pulida, para que la interferencia de los efectos topográficos sea mínima.

Emisión de electrones secundarios (SE)

Electrones que originalmente residían en la muestra son expulsados como electrones secundarios y se distinguen de los electrones retrodispersados por tener energías mucho menores, de unos pocos electronvoltios en promedio. Debido a su muy baja energía, sólo aquellos electrones que se originan a unos pocos nanómetros de la superficie puede escapar, algunos son producidos por electrones incidentes en la muestra y otros por electrones retrodispersados a medida que emergen (Fig. 2.8). El coeficiente de electrones secundarios (δ) se define como el número de electrones secundarios producidos por cada electrón incidente, su valor está entre 0,1 y 0,2 aproximadamente y no varía demasiado con Z. Para energías de electrones incidentes por debajo de 5 keV, δ aumenta porque se deposita más energía cerca de la superficie.

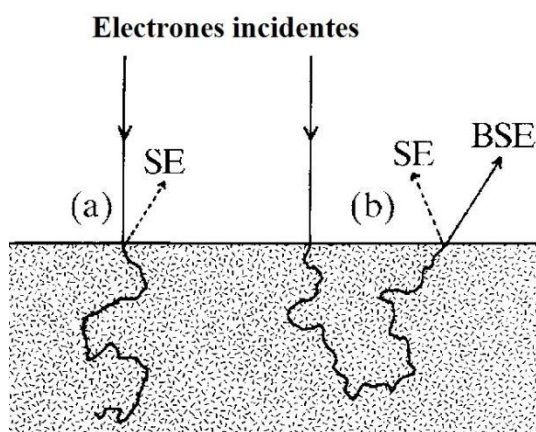


Figura 2.8: Producción de electrones secundarios (SE): **a)** por electrones incidentes en la superficie de la muestra y **b)** por electrones retrodispersados (BSE) cuando emergen. (Modificado de Reed, 2005)

Los electrones secundarios se detectan por medio de un centelleador, que produce luz cuando se bombardea con electrones, la luz se convierte en una señal eléctrica por un fotomultiplicador. Sin embargo, los electrones secundarios son emitidos con energías de solo unos pocos eV y deben acelerarse aplicando un potencial positivo (10kV) en el revestimiento de metal del centelleador para producir un resultado aceptable.

Reed (2005) señala que un detector comúnmente utilizado en MEB es el Everhart - Thornley (Fig. 2.9), el cual tiene una malla en frente del centelleador que puede ser sesgada para controlar la recolección de electrones. Con un sesgo positivo (p.ej. 200V)

los electrones secundarios son atraídos y después de pasar a través de la malla se aceleran hacia el centelleador.

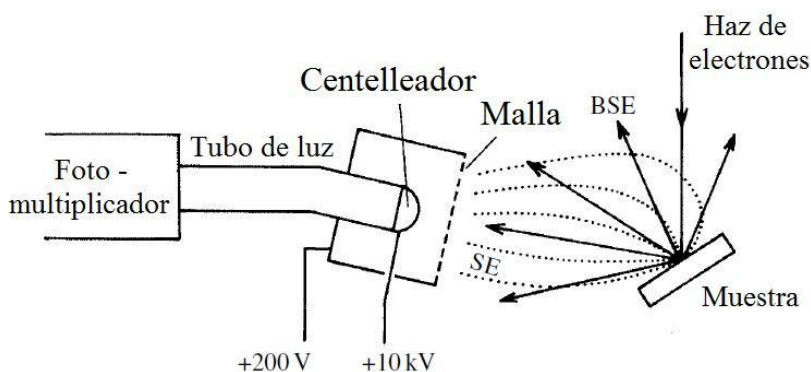


Figura 2.9: Detector Everhart-Thornley: electrones secundarios (SE) de baja energía son atraídos a la malla por +200V y acelerados en el centelleador por +10 kV. La luz producida por el centelleador pasa a lo largo de un "tubo de luz" transparente a un fotomultiplicador externo que convierte la luz en una señal eléctrica. Electrones retrodispersados (BSE) también se detectan, pero de manera menos eficiente porque tienen mayor energía y no son desviados significativamente por el potencial de la malla. (Modificado de Reed, 2005)

Imágenes topográficas

La función principal del MEB es producir imágenes tridimensionales de los objetos porque tiene como principales ventajas sobre el microscopio óptico una mayor profundidad de enfoque y mayor resolución. Usualmente se emplean imágenes de electrones secundarios para mostrar el contraste topográfico, y aunque las imágenes de electrones retrodispersados son usadas principalmente para mostrar diferencias de composición, también pueden contener información de topografía.

Los electrones secundarios se emiten desde muy cerca de la superficie de la muestra, con energías de unos pocos electronvoltios. El rendimiento de SE aumenta con un ángulo decreciente entre el haz y la superficie del espécimen, dando un resultado que es muy similar al producido por iluminar un objeto sólido con luz parcialmente direccional y difusa, haciendo que la información topográfica contenida en tales imágenes sea fácil de asimilar intuitivamente.

El detector de electrones Everhart-Thornley atrae la emisión de electrones secundarios, incluidos los emitidos dentro de cavidades (Fig. 2.10). El detector idealmente debe colocarse adyacente a la parte superior de la trama escaneada dando un efecto de "iluminación por arriba". Una mayor cantidad de electrones secundarios pueden escapar del borde de la muestra haciendo que aparezca brillante, este "efecto de borde" es más pronunciado cuando se usa un alto voltaje de aceleración debido a la mayor penetración de los electrones.

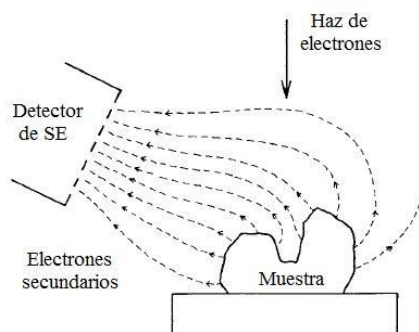


Figura 2.10: Colección de electrones secundarios de un espécimen tridimensional por un detector con una rejilla sesgada positivamente. (Modificado de Reed, 2005)

Reed (2005) menciona que la emisión de electrones secundarios no depende mucho de la composición, sin embargo, la señal puede verse afectada debido a la producción de electrones secundarios por electrones retrodispersados, donde el rendimiento de los mismos es fuertemente dependiente de Z . Este efecto puede ser minimizado recubriendo la pieza con material de bajo número atómico.

Generación de Rayos X

El bombardeo de electrones sobre un sólido produce rayos X por dos tipos de mecanismos: un espectro continuo suave es producido por electrones que interactúan con núcleos atómicos, mientras que el espectro característico contiene líneas que resultan de las transiciones de electrones entre los niveles de energía que son específicos de cada elemento (Severin, 2004).

Espectro continuo de Rayos X

Cuando un electrón energético pasa a través del fuerte campo eléctrico cerca de un núcleo atómico, puede sufrir un salto cuántico a un estado de energía inferior acompañado con la emisión de un fotón de rayos X con cualquier energía hasta E_0 , que es la energía inicial del electrón. El espectro de rayos X continuo resultante, también conocido como "*bremssstrahlung*", limita la detectabilidad de las líneas características de los elementos presentes en bajas concentraciones. La intensidad (I) del espectro continuo puede ser representada por la Ley de Kramers:

$$I = \text{constante} \times Z(E_0 - E) / E$$

donde E es la energía del fotón de rayos X y Z es el número atómico (el valor medio en caso de un compuesto). De acuerdo con esta ecuación la forma del espectro (intensidad vs. energía del fotón) es igual para todos los elementos, mientras que la intensidad es proporcional a Z . La intensidad cae a cero en el "límite de Duane-Hunt",

donde la energía de los rayos X es igual a E_0 , y aumenta rápidamente con energía decreciente. En los espectros observados, la intensidad disminuye a bajas energías debido a la absorción en la ventana del detector y en la muestra misma (Fig. 2.11).

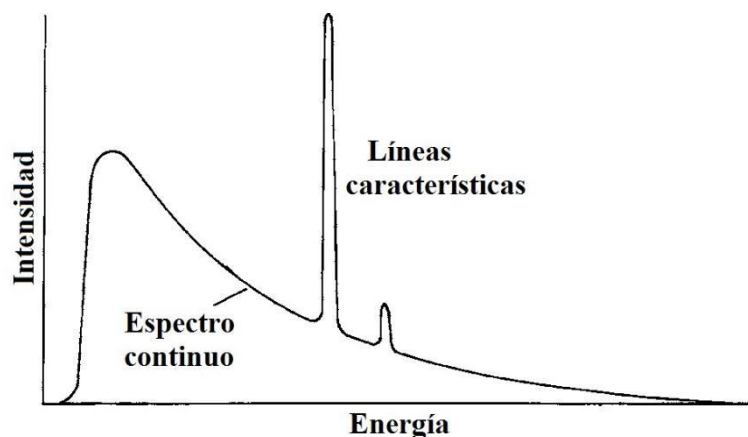


Figura 2.11: Espectro de rayos X trazado contra la energía del fotón, muestra líneas características superpuestas con el espectro continuo de rayos X producido por electrones incidentes implicados en colisiones inelásticas con núcleos atómicos. El espectro disminuye a bajas energías debido a la absorción en la ventana del detector. (Modificado de Reed, 2005)

Espectro característico de Rayos X

Los rayos X característicos son producidos por transiciones electrónicas entre límites de orbitales, cuyas energías se rigen principalmente por el número cuántico principal (n). Las órbitas interiores forman capas cerradas designadas K ($n=1$), L ($n=2$), M ($n=3$), etc., en orden creciente de distancia desde el núcleo y decreciente en energía. El número de electrones en las capas está determinado por otros números cuánticos relacionados con el momento angular: la capa K contiene un máximo de 2, la capa L un máximo de 8, la capa M un máximo de 18, etc. Las capas L, M y superiores se dividen en subcapas con diferentes configuraciones cuánticas que resultan en energías ligeramente diferentes. La capa L consta de tres subcapas (L_1 , L_2 y L_3), la capa M tiene 5 subcapas, etc. Con el aumento del número atómico, las órbitas disponibles se llenan progresivamente, las más cercanas al núcleo son ocupadas primero con la máxima energía de enlace.

La condición necesaria para la producción de un fotón de rayos X característico es la eliminación de un electrón interno dejando al átomo en estado ionizado (Fig. 2.12). Para que la línea característica de rayos X se produzca, la energía del electrón incidente (E_0) debe exceder la “energía crítica de absorción” (E_{abs}) requerida para ionizar la capa relevante del elemento afectado, que varía aproximadamente como Z^2 .

Las energías de los niveles de energía relevantes pueden representarse en forma de diagrama (Fig. 2.13a), la energía del fotón de rayos X es igual a la diferencia entre las energías de los niveles inicial y final para la transición en cuestión. Las líneas se designan K, L, etc., de acuerdo con la capa que contiene la vacante inicial. Dentro de una capa dada el grupo de líneas más intensas se etiquetan α , la siguiente β , etc., y dentro de cada grupo las líneas se numeran por intensidad (Fig. 2.13b).

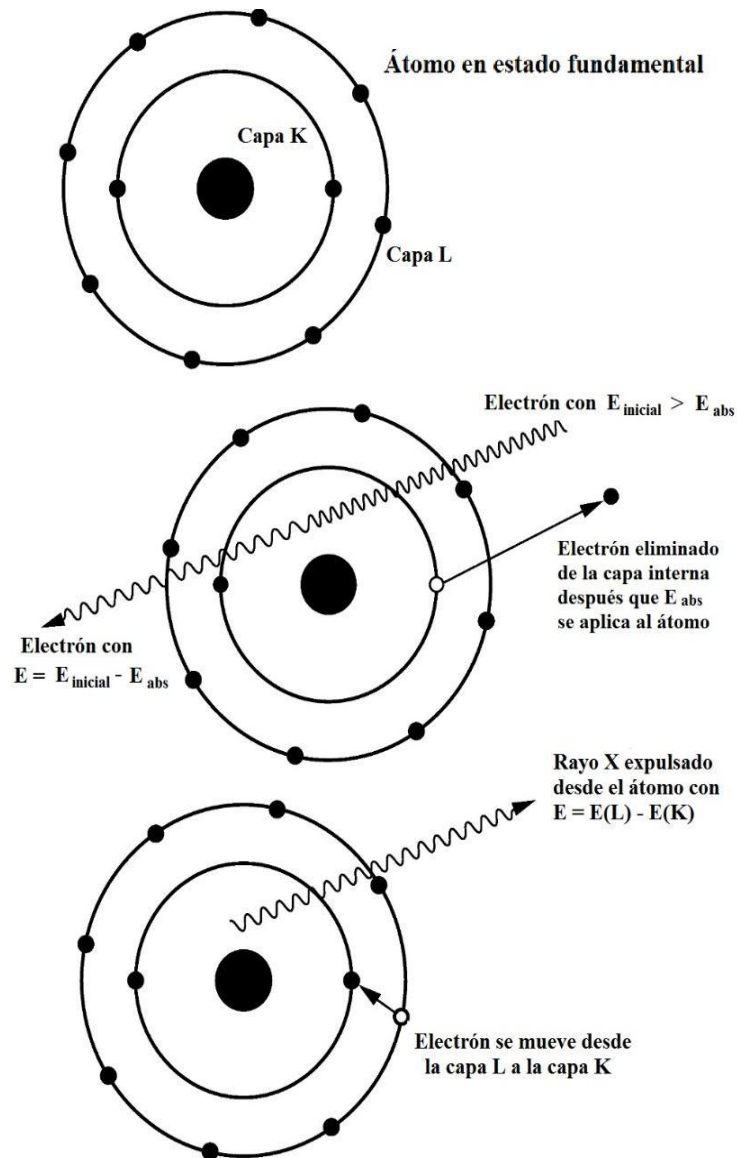


Figura 2.12: Esquema de generación de rayos X característicos. (Modificado de Severin, 2004)

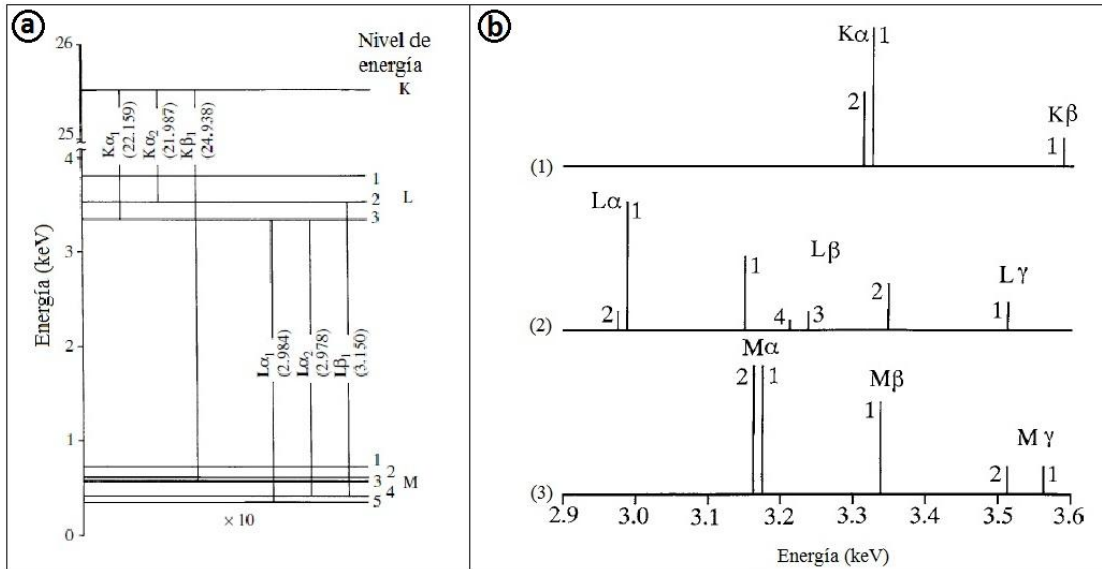


Figura 2.13: **a)** diagrama de niveles de energía para plata ($Z=47$); la energía característica de rayos X (dada en keV) es igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados en la transición. **b)** ejemplos de espectros de rayos X característicos (sólo se muestran las líneas principales): (1) potasio, $Z=19$, (2) plata, $Z=47$, (3) uranio, $Z=92$. (Modificado de Reed, 2005)

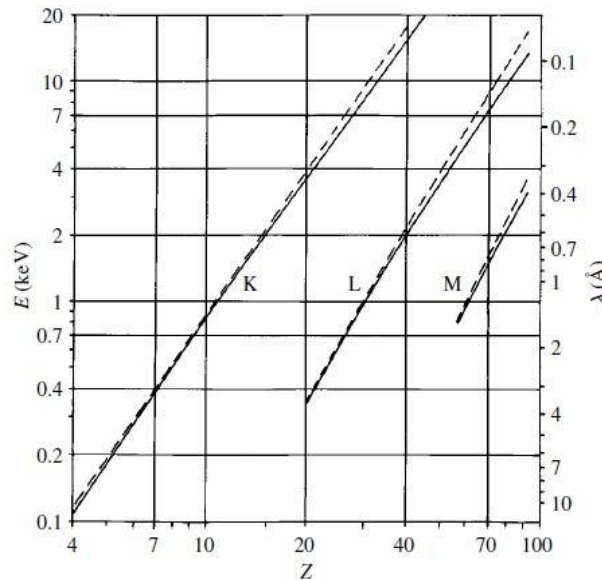


Figura 2.14: Energía (E) y longitud de onda (λ) de las líneas K_{α} , L_{α} y M_{α} (líneas continuas) y sus energías de excitación (líneas discontinuas), versus número atómico (Z). (Modificado de Reed, 2005)

La energía de una línea dada varía aproximadamente con el cuadrado del número atómico del elemento emisor (Ley de Moseley). Las energías (E) y las longitudes de onda (λ) de las líneas $K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$ y $M_{\alpha 1}$ se grafican contra Z en la figura 2.14 ($E\lambda=hc$, donde h es la constante de Planck y c la velocidad de la luz, E se expresa en electronvoltios y λ en amstrongs). Como señala Severin (2004), para el análisis de

rayos X característicos se utilizan espectros con energías hasta 10 keV aproximadamente, por lo tanto, la línea $K_{\alpha 1}$ es utilizada para el análisis de elementos de número atómico hasta 30 aproximadamente, por encima de $Z=30$ se usa la línea $L_{\alpha 1}$ y para los elementos más pesados la línea $M_{\alpha 1}$.

Para silicatos típicos el volumen de interacción del haz con la muestra es aproximadamente en forma de pera, con aproximadamente 2 μm de ancho y 2 μm de profundidad (Severin, 2004). Por lo tanto, es imposible obtener un espectro de rayos X puro de una muestra más pequeño que 2 μm de diámetro porque el haz se extenderá sobre el material circundante. El espectro será entonces una combinación de rayos X de la partícula y el sustrato. Un ejemplo común de esto es el espectro de un espécimen recubierto de oro, donde los rayos X característicos de la muestra son fácilmente visibles además de los rayos X característicos generados por el recubrimiento de oro.

El detector de energía dispersiva hace que los rayos X registrados sean convertidos en pulsos cuya altura es proporcional a la energía depositada. En la actualidad se utilizan semiconductores en cuya estructura de bandas se tiene completa la de valencia, de modo que cuando un electrón alcanza la banda de conducción se comporta como una carga libre, mientras que el hueco que queda en la banda de valencia se comporta como una carga positiva móvil. El material más utilizado para estos dispositivos es el silicio, aunque muchos se diseñan también con germanio.

El proceso de detección consiste esencialmente en la absorción fotoeléctrica de la radiación, dando lugar a fotoelectrones y electrones Auger que disipan su energía llevando electrones de la banda de valencia a la de conducción. La llegada de un fotón entonces origina un breve pulso de corriente, correspondiente al movimiento de electrones y huecos en sentidos opuestos debido a la aceleración provocada por un voltaje aplicado.

Los electrones de los átomos de silicio se pueden mover de la banda de valencia a la banda de conducción con una energía de 3,8 eV. Un rayo X con E electronvoltios de energía producirá un pulso de electrones ($E / 3,8$) cuando sea absorbido por el cristal de Si (Li). Estos electrones se colectan con un campo eléctrico sobre el cristal, el dispositivo que detecta el pulso de electrones y mide su tamaño es un analizador de altura de pulso. Los pulsos se ordenan de acuerdo al tamaño, luego se graban y almacenan en un dispositivo que realiza un seguimiento de los pulsos numéricos de cada tamaño que se han generado en el detector. Este dispositivo se conoce como

analizador multicanal y ordena los pulsos en 1024 categorías o canales, cada canal es capaz de grabar pulsos que representan un rango de 0,01 KeV de energía de rayos X. Como explica Reed (2005), siempre existen impurezas en los semiconductores, lo que hace que aparezcan niveles espurios entre bandas, para contrarrestar este fenómeno se agrega litio mediante un proceso de *drifting*, que consiste en la difusión de litio a 100°C mientras se aplica un campo eléctrico para controlar esta difusión. De este modo, los átomos de litio “donan” electrones a los niveles aceptores, anulando el efecto de las impurezas, imitándose así la configuración de cristal puro ideal. Los detectores fabricados así son conocidos como *lithium-drifted silicon detectors* (detectores de silicio dopados con litio) y se los suele representar como Si(Li).

El espesor de un detector de silicio suele ser de unos 3 mm, lo que garantiza un adecuado registro de los fotones de interés, hasta ≈ 15 keV, con un área de trabajo de 10mm². La operación normal de un detector se realiza utilizando colimadores, los cuales permiten evitar al máximo el registro de radiación espuria.

La superficie frontal del detector se recubre con un delgado contacto de oro que sirve como polo negativo para la recolección de cargas, mientras que la parte posterior se conecta a un FET (*field-effect transistor*) que sirve de “preamplificador”, es decir, conforma los pulsos además de dar una primera amplificación a los mismos. El detector y el FET se montan sobre un cilindro de cobre conectado a un reservorio de nitrógeno líquido, con el objeto de minimizar el ruido causado por excitaciones térmicas. Todo el dispositivo se aloja en un recinto sellado (criostato en vacío) (Fig.2.15).

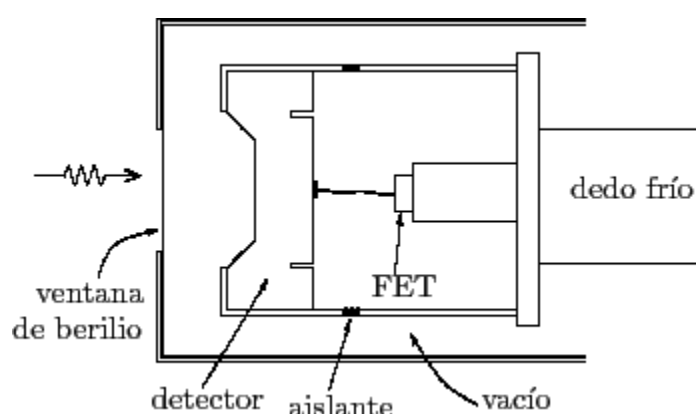


Figura 2.15: Esquema de la configuración de un detector de energía dispersiva de estado sólido utilizado en el MEB. (Modificado de Reed, 2005)

La ventana de berilio separa el vacío del entorno, que puede estar a presión atmosférica. Su espesor típico es de 8µm, de modo que transmite el 100% de los

fotones con energía por encima de los 3 keV. A medida que disminuye la energía de los fotones la transmisión es menor, anulándose alrededor de 1 keV.

Según Severin (2004), en los últimos años se ha logrado desarrollar detectores con *ventanas ultradelgadas*, las cuales consisten de una película orgánica con un recubrimiento metálico. La menor absorción en esta ventana permite la detección de elementos livianos, cuya caracterización es imposible con las ventanas de berilio convencionales. Estas ventanas son mucho más delicadas, y pueden inutilizarse rápidamente si se las somete a diferencias de presión muy elevadas.

El proceso de recolectar y contar los electrones en el cristal de Si(Li) toman un tiempo finito, típicamente en el rango de 10 microsegundos. Durante ese tiempo, es posible que un segundo rayo X afecte al cristal, produciendo más electrones y causando confusión, por esto se desarrolló un circuito de rechazo que desactiva el proceso de detección por un corto tiempo después de que un rayo X interactúa con el cristal. El tiempo que el detector está apagado se conoce como "tiempo muerto", y el porcentaje de tiempo muerto a vivo es usualmente mostrado por el software de EDS. Los fabricantes generalmente recomiendan operar el detector en un 20-40% de tiempo muerto para mejorar la tasa de conteo en términos de tiempo de reloj (Severin, 2004).

Interpretación de espectros en análisis puntuales

Para el análisis cualitativo es suficiente decir que si un pico es visible después de un cantidad razonable de tiempo de conteo con una corriente de haz razonable, entonces el elemento está presente en la muestra (Severin, 2004).

Después de determinar qué elementos están presentes en la muestra es posible determinar concentraciones relativas de los elementos en forma aproximada. La cantidad de rayos X característicos es, en primera instancia, relacionable con el número de átomos de un elemento particular en la muestra, siempre que los rayos X correspondan a la misma familia. Por ejemplo, no se mostrarán rayos X característicos de calcio en una muestra que no contiene calcio, mientras que muchos se producirán en una muestra rica en calcio. Para los elementos que están relativamente cerca en número atómico, la intensidad de los rayos X característicos de cada uno se puede usar para aproximar las abundancias relativas de esos elementos, siempre que se usen rayos X de las mismas familias. Comparación entre familias de líneas (por ejemplo, líneas K a líneas L o M) no tendrán éxito porque las eficiencias de ionización son muy diferentes, mientras que la comparación de líneas de la misma familia para elementos

que difieren mucho en el número atómico (por ejemplo, Na y Fe) también puede ser inexacta debido a las diferencias en el detector y la eficiencia de generación de rayos X. Una práctica común es comparar los espectros obtenidos en análisis puntuales con espectros patrones de minerales conocidos y así determinar rápidamente la identidad de la muestra.

Mapeo de elementos

Con los instrumentos controlados por computadora, los mapas de rayos X se producen al grabar la cantidad de fotones de rayos X durante un tiempo fijo en cada punto del área escaneada y una imagen visible es generada convirtiendo este número en brillo en la pantalla (Reed, 2005). En su estado crudo los datos consisten en la cantidad de recuentos de rayos X registrados para cada píxel y esto se puede convertir en una imagen a “niveles de grises”.

De acuerdo con Reed (2005), los mapas de rayos X suelen limitarse a aproximadamente 500 x 500 píxeles, y el tiempo de adquisición requerido para obtener calidad de imagen es mucho mayor que para las imágenes de electrones.

Dado que el ojo humano puede distinguir sólo alrededor de 16 diferentes "niveles de gris" en una imagen monocromática, es ventajoso reemplazar los niveles de gris por “colores falsos”. Los colores se pueden usar para generar una imagen con mapas individuales que contienen información de varios elementos, donde a cada elemento se le asigna un color diferente.

Análisis mediante barrido en línea

Reed (2005) explica que los mapas de rayos X son propensos a "ruido" estadístico. Esto se debe al corto tiempo de permanencia por píxel que está disponible si el tiempo de adquisición total debe mantenerse dentro de límites razonables. Sin embargo, si se traza la intensidad de rayos X mientras el rayo se escanea a lo largo de una sola línea, se puede obtener un resultado menos ruidoso en un tiempo mucho más corto.

Este tipo de análisis puede resultar útil en el estudio de minerales con zonación para trazar un perfil de composición a lo largo del mismo.

El efecto Auger

La energía liberada cuando un átomo ionizado en una capa interna regresa a su estado fundamental mediante transiciones electrónicas desde niveles externos puede ocasionar la expulsión de otro electrón unido en lugar de un fotón de rayos X, este fenómeno se conoce como “efecto Auger” y es la base del “análisis Auger”.

Los electrones Auger se emiten con energías en el rango 0 - 3 keV, característica del elemento en cuestión y para detectarlos se requiere un espectrómetro de electrones. Además, este análisis requiere una superficie de muestra muy limpia, por lo que es necesario un vacío ultra alto (10^{-10} torr) y los MEB ordinarios no satisfacen este requisito (Reed, 2005).

Catodoluminiscencia

De acuerdo con Reed (2005), en algunos tipos de muestra, el bombardeo de electrones estimula la emisión de luz por el proceso de catodoluminiscencia (CL). Cuando el haz electrónico incide sobre un material no metálico causa excitación al elevar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción normalmente vacía, de la cual regresan a su estado original en uno o más pasos. El excedente de energía se puede disipar con la emisión de fotones, y como las energías involucradas son relativamente bajas, las longitudes de onda caen dentro de la región visible (a veces se extienden al ultravioleta o al infrarrojo).

La CL se puede detectar en MEB con un equipo de detección de luz apropiado que consiste en un fotomultiplicador montado en una ventana de la cámara de muestras. El escaneo de imágenes CL se produce modulando la pantalla con la salida del fotomultiplicador (Reed, 2005). La luz puede enfocarse en la ventana de entrada del fotomultiplicador con una lente montada en la cámara del espécimen. Al insertar filtros de color, diferentes bandas de longitud de onda pueden ser seleccionadas, y las imágenes en colores "reales" pueden ser reconstruidas combinando imágenes rojas, verdes y azules.

La emisión de catodoluminiscencia también se puede observar en un microscopio óptico equipado con un dispositivo relativamente simple, en el que se bombardea la muestra con un haz de electrones. Sin embargo, el uso de una microsonda electrónica o un MEB equipado con un detector de CL permite trabajar con una corriente más baja, con menos riesgo de daño a la muestra y una resolución más alta.

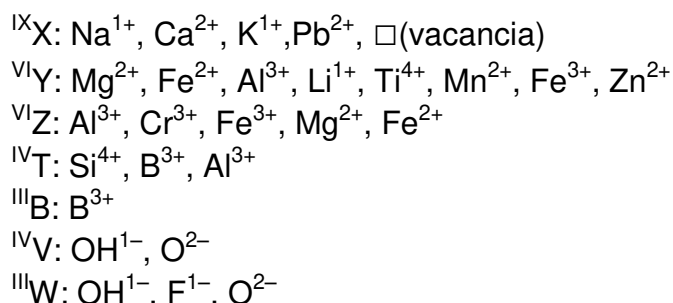
Capítulo 3: Características de la turmalina y su utilidad en petrología

Los cristales de turmalina se conocen desde hace por lo menos dos mil años. Su combinación única de propiedades físicas ha sido de utilidad a la sociedad humana, desde dispositivos técnicos en la navegación vikinga y medidores piezoeléctricos tempranos en el siglo XX, a piedras preciosas atractivas y populares (Hawthorne y Dirlam, 2011). Aún así, durante muchos años la turmalina *sensu lato* no fue tomada en serio por mineralogistas, petrólogos y geoquímicos principalmente por la falta de comprensión de estos minerales que tienen una química y estructura cristalina casi bizantina en su complejidad. Además, pueden presentar zonación química extremadamente enrevesada y varios de sus constituyentes químicos más importantes (H, Li, B, Fe²⁺, Fe³⁺) no son fácilmente determinados por técnicas analíticas estándar. De acuerdo con Hawthorne y Dirlam (2011) esta situación comenzó a cambiar hace alrededor de 30 años, el examen sistemático de la química y paragénesis comenzó a iluminar los misterios de este, hasta entonces, mineral exótico.

Según van Hinsberg *et al.* (2011a), la turmalina es el epítome de la tesis que cuanto más complejo sea un mineral, más información contiene sobre su cristalización y posterior evolución, y la comprensión de su química cristalina lo convierte en un importante indicador petrogenético.

3.1 Composición química y estructura cristalina

La fórmula general de la turmalina es XY₃Z₆T₆O₁₈(BO₃)₃V₃W, siguiendo a Hawthorne y Henry (1999), donde los números de coordinación y los elementos principales en los diferentes sitios son los siguientes:



La estructura cristalina de la turmalina corresponde a un ciclosilicato y es descrita por van Hinsberg *et al.* (2011b) con su celda unidad compuesta por un anillo de seis tetraedros (sitios T) encima de una disposición concéntrica de tres octaedros en el sitio

Y y seis en el sitio Z (Fig. 3.1). Los octaedros del sitio Z son algo más pequeños que el octaedro del sitio Y, mientras que los últimos están más distorsionados (Bosi y Lucchesi, 2007). En el anillo todos los tetraedros apuntan hacia la capa de octaedros, y esta disposición da como resultado las características polares de la turmalina, ya que prohíbe la presencia de elementos de simetría perpendiculares al eje largo. El sitio X se encuentra en un poliedro de coordinación nueve, situado en la parte superior del anillo formado por los tetraedros de los sitios T. Los tres poliedros de boro trigonales están presentes dentro de la capa de octaedros de la celda unidad, más o menos perpendicular al eje c. Los sitios V y W son sitios de aniones que están ocupados por OH^{1-} u O^{2-} (o ambos) en el sitio V, y OH^{1-} , F^{1-} u O^{2-} en el sitio W. Los contenidos de Cl son generalmente insignificantes.

Dilucidar la química cristalina de la turmalina ha llevado largo tiempo a los investigadores por la combinación de su estructura compleja y flexible que permite la incorporación de tantos cationes y aniones diferentes. En particular, puede incluir tres elementos litófilos (H, Li, B) que pueden ocurrir en cantidades variables y Fe que puede ocurrir tanto como Fe^{2+} ó Fe^{3+} . Estos componentes no pueden analizarse fácilmente con técnicas analíticas comunes y los supuestos estequiométricos son necesarios para su cálculo. Estos problemas se ven agravados por el hecho de que la turmalina es a menudo zonificada en fina escala, en consecuencia, técnicas analíticas globales no son apropiadas. La comprensión adecuada de las variaciones químicas en minerales de turmalina ha sido dependiente del desarrollo de técnicas analíticas de microhaz, esto explica quizás por qué la turmalina es el último de los silicatos comunes para ser entendido adecuadamente (Hawthorne y Dirlam, 2011). Además de la ocupación de los sitios estructurales por diversos elementos principales, la turmalina acomoda una variedad de elementos traza. Esta capacidad se debe a las marcadas diferencias de morfología y coordinación de los diversos sitios en la estructura de la turmalina, lo que permite incorporar elementos de gran variación de carga y radio iónico (Henry y Dutrow, 1996).

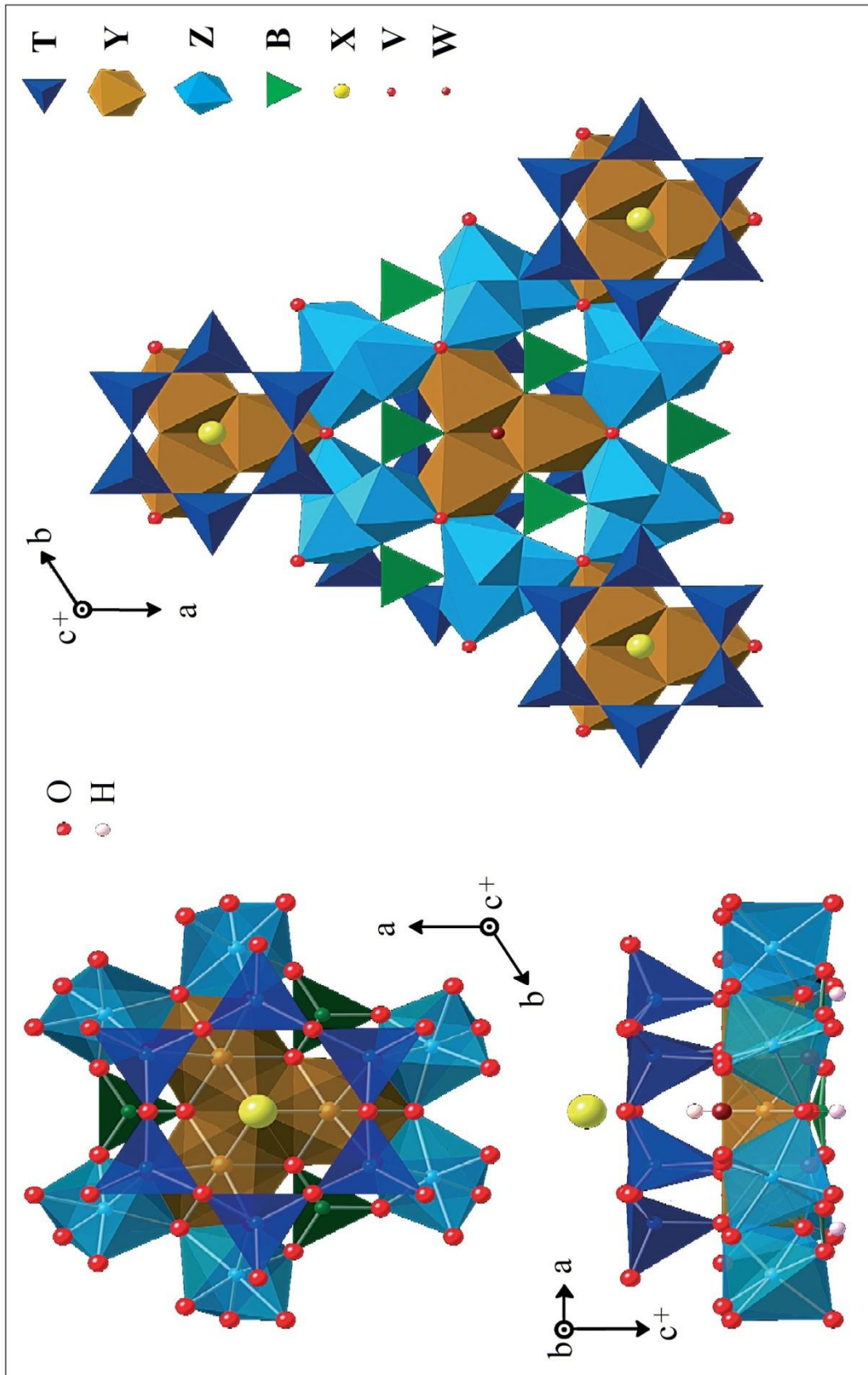


Figura 3.1: Estructura del cristal de turmalina, consiste en un anillo de seis tetraedros sobre un plano de octaedros que contiene tres poliedros Y rodeados por seis poliedros Z. También se muestra el sitio X de coordinación 9 ubicado sobre el centro del anillo y las posiciones de los poliedros trigonales BO_3 y los sitios V y W. (Modificado de van Hinsberg et al., 2011b)

3.2 Clasificación

Hawthorne (2002) señala que las especies de turmalina se definen en términos de la composición química, y el criterio principal es el dominio de un componente químico en particular en un determinado sitio cristalográfico. El resultado es que cada especie mineral distinta pueden asociarse con una composición miembro final que es irreducible, es decir, no puede expresarse en términos de dos componentes de una composición más simple y con el mismo arreglo atómico.

Siguiendo la propuesta de Henry *et al.* (2011) aprobada por la Comisión sobre Nuevos Minerales, Nomenclatura y Clasificación de la Asociación Mineralógica Internacional (sigla en inglés IMA-CNMNC), las especies de turmalina muestran una extensa variación de composición en los sitios X, Y, Z y W, y menos variación en el sitio T. Como resultado, el supergrupo turmalina se divide en grupos y subgrupos de acuerdo con la composición en estos sitios.

La primera subdivisión involucra la variación en el sitio X, lo que resulta en: grupo sitio X vacante, grupo alcalino y grupo cálcico (Fig. 3.2a). Para cada grupo, la ocupación del sitio Y se considera en términos de los componentes ${}^Y\text{Fe}$, ${}^Y\text{Mg}$, y ${}^Y\text{Li}$ (Fig. 3.2b). Luego se considera el sitio W, que puede estar ocupado por los aniones $(\text{OH})^-$, F^- ó O^{2-} , y es la base de la siguiente división en las especies hidroxi-, flúor- y oxi- (Fig. 3.2c). La variación en los constituyentes del sitio Z (Al , Cr^{3+} , V^{3+}) se expresa mediante prefijos (Tabla 3.1). Esta clasificación está específicamente diseñada para turmalinas que han sido químicamente analizadas.

Para la mayoría de los arreglos atómicos y composiciones químicas, esto da como resultado fórmulas de miembro final que tienen especies químicas únicas en cada sitio, por ejemplo Dravita: ${}^X\text{Na} {}^Y\text{Mg}_3 {}^Z\text{Al}_6 ({}^T\text{Si}_6\text{O}_{18}) ({}^B\text{BO}_3)_3 ({}^V(\text{OH})_3) {}^W(\text{OH})$. Sin embargo, la electroneutralidad puede requerir que algunos miembros finales tengan dos componentes de diferente valencia en una proporción fija para un mismo sitio en la estructura (los sitios restantes sólo tienen un constituyente cada uno), por ejemplo Elbaíta: $\text{Na} ({}^Y\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5}) \text{Al}_6 (\text{Si}_6\text{O}_{18}) (\text{BO}_3)_3 (\text{OH})_3 (\text{OH})$, en la cual el sitio Y está ocupado por Li y Al en proporción de 1:1. Esta consideración es relevante en las turmalinas que contienen Li: rossmanita, elbaíta y liddicoatita que tienen el sitio Y ocupado por LiAl_2 , $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5}$ y Li_2Al , respectivamente.

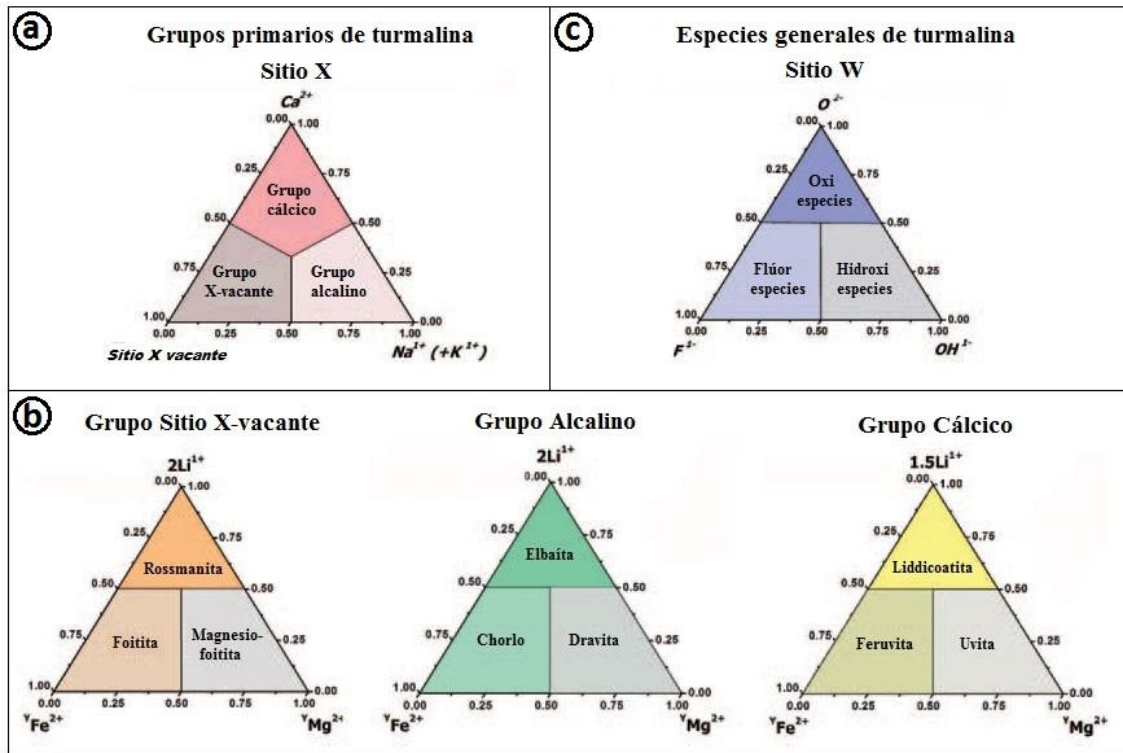
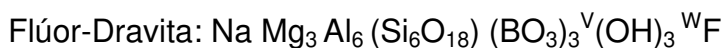
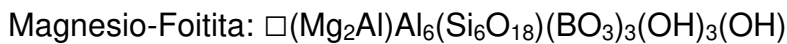


Figura 3.2: Clasificación química de turmalinas. **a)** división primaria de acuerdo con la ocupación dominante del sitio X. **b)** división secundaria basada en la ocupación dominante del sitio Y (Mg^{2+} , Fe^{2+} , $2Li^{+}$ ó $1.5Li^{+}$) con el sitio Z = Al dominante y V = OH. **c)** división terciaria se realiza según la ocupación dominante del sitio W con los aniones OH^{-} , F^{-} , O^{2-} que junto con la ocupación dominante del sitio Z (Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} ; no se muestra) implica el uso de prefijos conectados a los nombres raíz. (Modificado Henry et al., 2011)

La variación de composiciones en la turmalina puede implicar cationes (o aniones) de la misma valencia (variación homovalente) o cationes (o aniones) de diferente valencia (variación heterovalente). Varias clasificaciones de minerales comunes son basadas en la premisa de que distintos arreglos de cargas formales en los sitios de una estructura justifica distintos nombres de raíz y se trata de especies distintas. Para un nombre raíz específico, diferentes cationes homovalentes (p.ej. Mg^{2+} versus Fe^{2+}) o aniones (p.ej. OH^{-} versus F^{-}) se indican con prefijos, por ejemplo:



Nombres establecidos anteriormente se conservan (p.ej. Chorlo en lugar de "Ferro-Dravita") pero para las especies de turmalina recientemente introducidas, cuando corresponde, se utilizan los prefijos como se mencionó anteriormente.

Tabla 3.1: Especies del supergrupo turmalina aceptadas por la IMA-CNMNC con su composición química. (Tomado de Henry et al., 2011).

Fórmula General	X	Y ₃	Z ₆	T ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	V ₃	W
Grupo alcalino							
Dravita	Na	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Chorlo	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Cromo-dravita	Na	Mg ₃	Cr ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Vanadio-dravita	Na	Mg ₃	V ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Flúor-dravita	Na	Mg ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Flúor-chorlo	Na	Fe ²⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Elbaita	Na	Li _{1,5} Al _{1,5}	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Povondraita	Na	Fe ³⁺ ₃	Mg ₂ Fe ³⁺ ₄	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Cromo-alumino-povondraita	Na	Cr ₃	Mg ₂ Al ₄	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	O
Flúor-buergerita	Na	Fe ³⁺ ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	F
Olenita	Na	Al ₃	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(O) ₃	(OH)
Grupo cálcico							
Flúor-uvita	Ca	Mg ₃	Mg ₂ Al ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Feruvita	Ca	Fe ²⁺ ₃	Mg ₂ Al ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Uvita	Ca	Mg ₃	Mg ₂ Al ₅	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Flúor-liddicoatita	Ca	Li ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	F
Grupo X-vacante							
Foitita	□	Fe ²⁺ ₂ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Magnesio-foitita	□	Mg ₃ Al	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)
Rossmánita	□	LiAl ₂	Al ₆	Si ₆ O ₁₈	(BO ₃) ₃	(OH) ₃	(OH)

3.3 Morfología y propiedades físicas

La turmalina pertenece al sistema cristalino romboédrico (subdivisión del sistema cristalino hexagonal) con simetría $3m$ que es centro-asimétrica. Esta clase cristalina se denomina piramidal ditrigonal por su forma general (Klein y Hurlbut, 1997). Algunos autores indican que la turmalina, o sectores dentro de la misma, presentan simetría ortorrómbica, monoclinica, o incluso triclinica (p.ej. Akizuki *et al.*, 2001).

Ocurre comúnmente como cristales grandes, típicamente euédral y mostrando una desconcertante variedad de formas (Goldschmidt, 1922). Los cristales son predominantemente prismáticos, pero pueden ser aciculares, fibrosos o tabulares. Los

crisales prismáticos se componen con un prisma trigonal dominante y un prisma hexagonal de segundo orden {11-20} subordinado estriado verticalmente el cual genera caras comúnmente ranuradas (paralelas al eje c) que son una característica útil para la identificación de turmalina en muestra de mano. La tendencia de las caras del prisma a redondearse da a la sección transversal de los cristales la forma de un triángulo esférico. Los cristales biterminados son comunes y frecuentemente exhiben carácter hemimórfico, es decir, tienen diferentes formas en cada extremo del eje cristalográfico c (Fig.3.3).

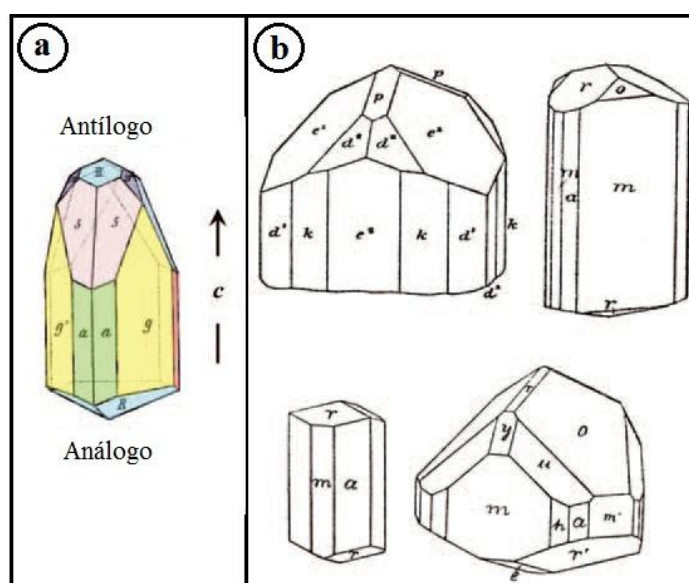


Figura 3.3: a) Morfología hemimórfica y extremos análogo-antílogo de un cristal. b) Formas morfológicas típicas de turmalina. (Modificado de Goldschmidt, 1922)

Una de las propiedades más características de la turmalina es su fuerte anisotropía a lo largo del eje del prisma (eje c), la contribución a escala atómica es proporcionada por la actitud de los tetraedros en la estructura de la turmalina, donde todos están orientados en igual sentido sobre el eje c. Esta anisotropía da lugar a propiedades claramente diferentes para los polos opuestos del cristal, y le da a la turmalina sus fuertes propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas (Lang 1974, Dietrich 1985, Sperlich *et al.* 1996; *apud* van Hinsberg *et al.*, 2011b). Cuando se calienta de manera uniforme, una terminación del cristal desarrollará una carga positiva y la otra se volverá negativa, esta carga se invertirá al enfriarse. Sobre la base de este desarrollo de carga, los polos opuestos se denominan c+ (polo antílogo) y c- (polo análogo), donde el polo c+ es positivo durante la compresión a lo largo del eje c y al enfriar, y negativo cuando se calienta o descomprime. La anisotropía polar de la turmalina también se manifiesta en

caras extremas más pronunciadas para el polo c+ y una mayor tasa de crecimiento en comparación con c-, lo que permite identificar los polos en función de la forma del grano (Henry y Dutrow, 1996). Puede existir otra fuerte diferencia entre los polos opuestos, que se expresan como crecimientos excesivos compositivamente distintos en los lados opuestos de los granos preexistentes (Henry y Dutrow, 1996) y como zonificación sectorial (Henry *et al.*, 1999, van Hinsberg *et al.* 2006, van Hinsberg y Marschall, 2007, Lussier *et al.*, 2011). El crecimiento de cristales autigénicos que se desarrollan sobre núcleos de turmalina detrítica es mucho más rápido en la dirección c+ que en la dirección c-, extendiéndose hacia el antílogo en comparación con el extremo análogo (Henry y Dutrow, 1996).

También es de importancia la alta dureza y falta de clivaje en la turmalina, que la hacen un mineral resistato importante en los sedimentos clásticos y puede utilizarse como indicador de procedencia (Henry y Guidotti, 1985; Marschall *et al.*, 2008). Su multitud de colores y su dureza se combinan también para hacer de la turmalina una piedra preciosa espectacular (Pezzotta y Laurs, 2011). Las propiedades físicas estándar se enumeran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Propiedades físicas de turmalinas. (Modificado de Hawthorne y Dirlam, 2011)

Color	Incoloro, marrón, negro, verde, rosado, rojo
Color de raya	Marrón a incoloro
Brillo	Vítreo a resinoso
Dureza (Mohs)	7-7½
Clivaje	Pobre en {110} y {101}
Fractura	Desigual a concoidal
Densidad (g.cm ³)	2.8 - 3.3
Sistema cristalino y grupo espacial	Romboédrico (hexagonal) - R3m
Morfología	{110}, {111}, {11 $\bar{1}$ }, {101}, {10 $\bar{1}$ }, {001}, {00 $\bar{1}$ }
Hábito	Los cristales son frecuentemente prismáticos y a menudo forman agregados divergentes en pegmatitas graníticas
Dimensiones de celda unidad	a = b ≈ 15.7 – 16.2 Å, c ≈ 7.05 – 7.25 Å α = β = 90°, γ = 120°
Signo óptico	Uniaxial negativo
Índices de refracción	ε = 1.610 - 1.650, ω = 1.635 – 1.675
Birrefringencia	0.018-0.040
Pleocroísmo	Los minerales coloreados de pueden ser fuertemente pleocroicos: tonos de verde y verde azulado, azul pálido a azul oscuro, rosa pálido a rojo, varios tonos de marrón

3.4 Turmalina como indicador petrogenético

Los avances en el conocimiento de la estructura química de la turmalina han logrado que esta fase mineral sea considerada como un excelente indicador petrogenético (Henry y Guidotti, 1985; Hawthorne y Dirlam, 2011; van Hinsberg *et al.*, 2011b; entre otros).

Los minerales del supergrupo de turmalina constituyen el borosilicato más común en la corteza terrestre, y representan un importante reservorio de boro y un componente clave del ciclo del boro (Anovitz y Grew, 1996; Leeman y Sisson, 1996). Generalmente, la turmalina se produce como una fase accesorio menor en las rocas, pero las turmalinitas, donde la turmalina es el mineral predominante, son bien conocidas (Slack, 1996).

La turmalina se forma en una amplia variedad de entornos, como mineral diagenético en cuencas sedimentarias, como ganga en depósitos minerales, asociado con metamorfismo de contacto y dinamotérmico, por metasomatismo y por cristalización en cuerpos ígneos. Dentro de estos entornos, la turmalina se produce en una amplia variedad de composiciones de roca huésped, que van desde cuerpos intrusivos y sedimentos ricos en sílice, hasta rocas máficas pobres en sílice, pelitas, calizas impuras, evaporitas y en sus equivalentes metamórficos. (p.ej. Henry y Dutrow, 1996; Henry *et al.*, 1999; Nakano y Nakamura, 2001).

El amplio rango de estabilidad de la turmalina, tanto en presión como en temperatura, facilita esta ocurrencia generalizada. Los límites inferiores de estabilidad no están bien definidos, pero su presencia en la zona diagenética de cuencas sedimentarias y en depósitos hidrotermales cercanos a la superficie sugiere que la estabilidad de la turmalina es de 150 °C o inferior y 100 MPa (Henry *et al.*, 1999; Moore *et al.*, 2004). La estabilidad térmica superior se ha estudiado extensamente en experimentos, y también se ha visto limitada por las observaciones en la naturaleza. Está controlada por la fusión incongruente de la turmalina, que se ha observado en experimentos entre 725 y 950 °C según la presión y la composición (Robbins y Yoder, 1962; Holtz y Johannes, 1991; Krosse, 1995, Morgan y London, 1989; Wolf y London, 1997; von Goerne *et al.*, 1999; Spicer *et al.*, 2004; Ota *et al.*, 2008; London, 2011; *apud* van Hinsberg *et al.*, 2011b).

Los estudios de pelitas metamórficas del cinturón metamórfico Ryoke en el suroeste de Japón confirman los resultados experimentales y posicionan la isógrada de turmalina a aproximadamente 725 °C a 450 MPa (Kawakami, 2001). Las turmalinas en facies de granulita proporcionan evidencia adicional de la persistencia a altas temperaturas (Thomson, 2006; Wadoski *et al.*, 2011). Como señalan van Hinsberg *et al.* (2011b), el límite superior de estabilidad de la turmalina en términos de presión se ha convertido recientemente en un foco de estudio, ya que tiene implicaciones importantes para el comportamiento del boro y sus isótopos durante la subducción. A su vez, estos autores indican que los experimentos realizados en 1995 por Sigrid Krosse revelan que la turmalina de extremo de Mg es estable hasta al menos 6 GPa. También mencionan que otra evidencia de turmalinas de ultra alta presión (UHP) proviene de inclusiones de coesita en granos de turmalina del macizo de Kokchetav en el norte de Kazajistán, Erzgebirge en Alemania, el Lago di Cignano y el macizo Dora Maira en los Alpes (Schertl *et al.*, 1991; Ota *et al.*, 2008; Marschall *et al.*, 2009; Ertl *et al.*, 2010; *apud* van Hinsberg *et al.* 2011b).

Otra propiedad característica de la turmalina destacada por van Hinsberg y Marschall (2007) y van Hinsberg y Schumacher (2007) es la insignificante velocidad de difusión de los elementos principales y trazas en su estructura, como lo demuestran las composiciones detríticas y los cambios composicionales e isotópicos abruptos que han persistido durante períodos prolongados a temperatura elevada. Los datos de difusión del hidrógeno, el elemento de difusión más rápida, presenta tasas de difusión de hasta tres órdenes de magnitud más lentas que en micas y minerales del grupo del epidoto, y seis órdenes de magnitud más lenta que en olivino o cuarzo (Desbois e Ingrin, 2007). Esta difusión insignificante en tiempo geológico hace que la turmalina sea excelente para conservar composiciones (van Hinsberg, 2011). Sumado a esto, la amplia gama composicional de la turmalina, en términos de elementos mayores y trazas, hace que sea un indicador sensible de la composición de su ambiente hospedero (Dutrow y Henry, 2011).

Todo lo anterior hace que la turmalina registre las condiciones de su formación en una amplia gama de ambientes geológicos y que las preserve (Fig. 3.4). De acuerdo con van Hinsberg y Schumacher (2007), un grano de turmalina puede proporcionar información sobre las condiciones variables de su huésped durante su evolución. Esto incluye el seguimiento de la evolución de la cristalización de rocas magmáticas así

como a través de un ciclo metamórfico. La turmalina detrítica típicamente sirve como núcleo para la cristalización autigénica de turmalina, que con el aumento continuo de la temperatura, puede continuar en el crecimiento metamórfico subsiguiente (Henry y Dutrow, 1996; van Hinsberg *et al.*, 2011a). En granos de turmalina con crecimiento composicional zonificado, se puede reconstruir una historia de condiciones de presión y temperatura (van Hinsberg y Schumacher, 2007, 2011).

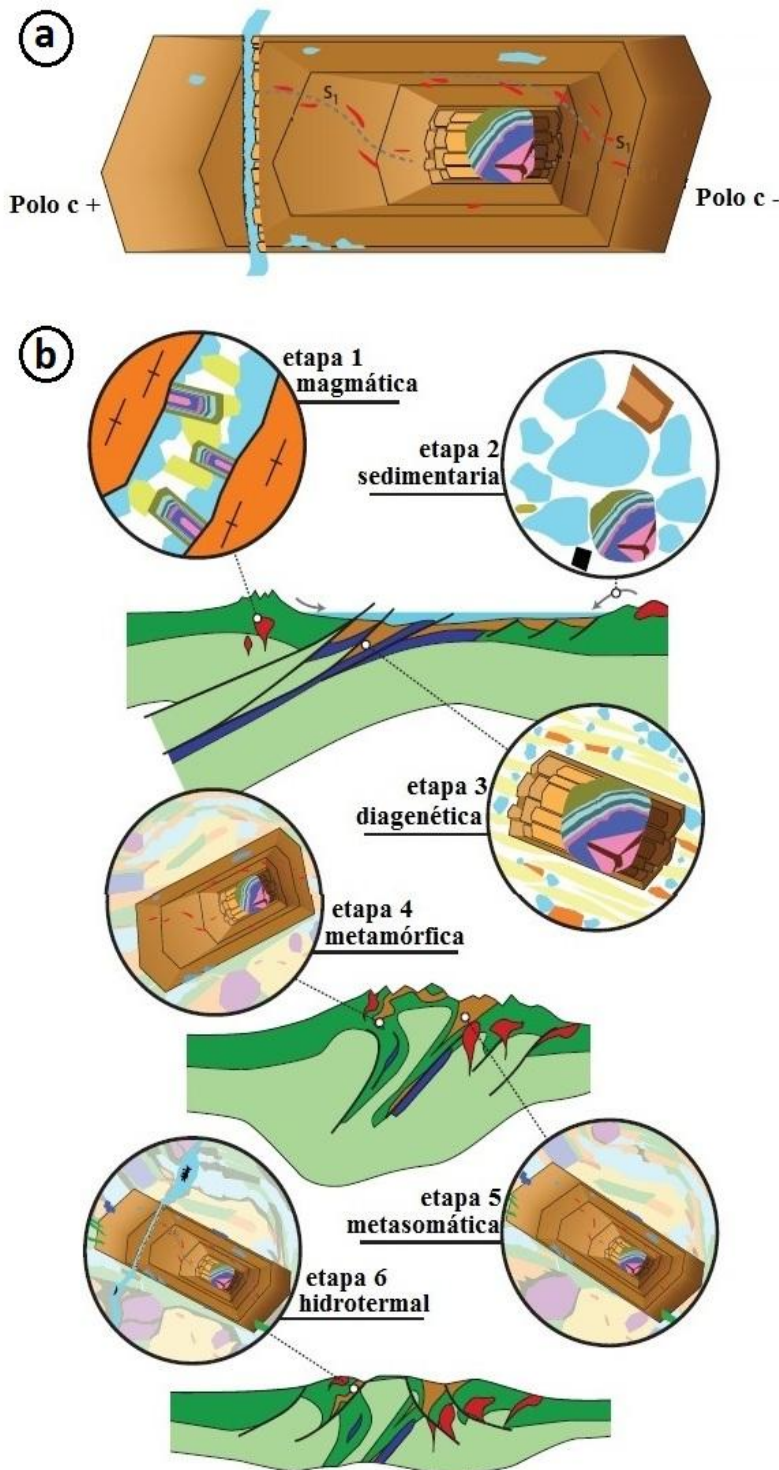


Figura 3.4: **a)** Esquema de una turmalina multigeneracional "idealizada" que registra varios procesos geológicos. Desde el interior hacia afuera, el grano contiene: un núcleo detrítico redondeado que se formó por cristalización a partir de una masa fundida; sobrecrecimiento diagenético asimétrico con crecimiento preferencial hacia el polo +c; sobrecrecimiento metamórfico en zonas con foliación interna (s1) marcada por inclusiones y metasomático; y una fractura rellena por crecimiento hidrotermal. La zonificación del sector de crecimiento polar y en reloj de arena está marcada por sombreado de color. **b)** Condiciones geológicas para el crecimiento del grano de turmalina mostrado en a: cristalización magmática (etapa 1) con posterior meteorización (etapa 2); sobrecrecimiento diagenético en granos relictos en cuenca sedimentaria (etapa 3); sobrecrecimiento metamórfico progrado (etapa 4); sobrecrecimiento metasomático retrógrado debido a la entrada de fluido con boro de un plutón en enfriamiento (etapa 5); y crecimiento en fractura en régimen extensional (etapa 6). (Modificado de van Hinsberg *et al.*, 2011a)

Capítulo 4: Marco geológico

El Complejo Paso del Dragón (Peel, 2012) está ubicado en la porción noreste del país (Fig. 4.1a) y forma parte de la mega-estructura denominada Cinturón Dom Feliciano (Fragoso Cesar, 1980). Este cinturón fue generado durante el ciclo orogénico Brasiliano/Pan-Africano y se desarrolla por más de 1000 km desde el sureste de Uruguay al estado de Santa Catarina en Brasil. Su génesis está vinculada a la amalgamación de Gondwana Occidental debido a la colisión entre los cratones Río de la Plata y Kalahari (Porada, 1979; Fragoso Cesar, 1980).

El Complejo Paso del Dragón (CPD) forma un arco con dirección N20°E a EO ocupando un área de ca. 280 Km² (Fig. 4.1b). Se encuentra en contacto tectónico con el Batolito Dionisio-Sierra de los Ríos (Preciozzi et al., 1985) al norte y oeste; con migmatitas y gneises del Terreno Punta del Este (Preciozzi et al., 1999) al sur, y es afectado por la Zona de Cizalla Cerro Amaro (Bossi y Campal, 1992). El CPD está constituido por dos unidades litodémicas: (a) los Esquistos de La Micaela que constituyen más del 80% del Complejo y abarca una asociación meta-vulcano-sedimentaria con deformación múltiple, compuesta por esquistos cuarzo-feldespáticos con muscovita dominantes, con intercalaciones de cuarcitas, meta-volcánicas félsicas, esquistos biotíticos con granate, y esquistos con cuarzo y turmalina; y (b) las Serpentinitas del Cerro La Tuna que constituyen menos del 20% del Complejo y abarca rocas máficas-ultramáficas también deformadas y metamorfizadas constituidas por serpentinitas, esquistos magnesianos variados y esquistos anfibólicos, alojados en el litodema (a).

Las edades obtenidas para el Complejo, en función de los circones detríticos más jóvenes analizados de las litologías meta-vulcano-sedimentarias, sugieren una depositación posterior a los 660 Ma (Gaucher *et al.*, 2011; Peel, 2012).

Peel (2012) señaló que el ambiente generador del Complejo Paso del Dragón estaría relacionado con una cuenca de back-arc, donde los Esquistos de La Micaela representarían los depósitos meta-vulcano-sedimentarios; mientras que las rocas máfico-ultramáficas serían indicativas de materiales mantélicos generados durante el proceso extensional, común durante el desarrollo del back-arc. Por otro lado, Peel *et al.* (2018) indicaron que la firma geoquímica de los componentes volcánicos del Complejo estaría vinculada a márgenes activas, lo que estaría de acuerdo con el contexto

geológico de una cuenca de back-arc; además, la geoquímica de las rocas ultramáficas presenta una naturaleza mantélica empobrecida.

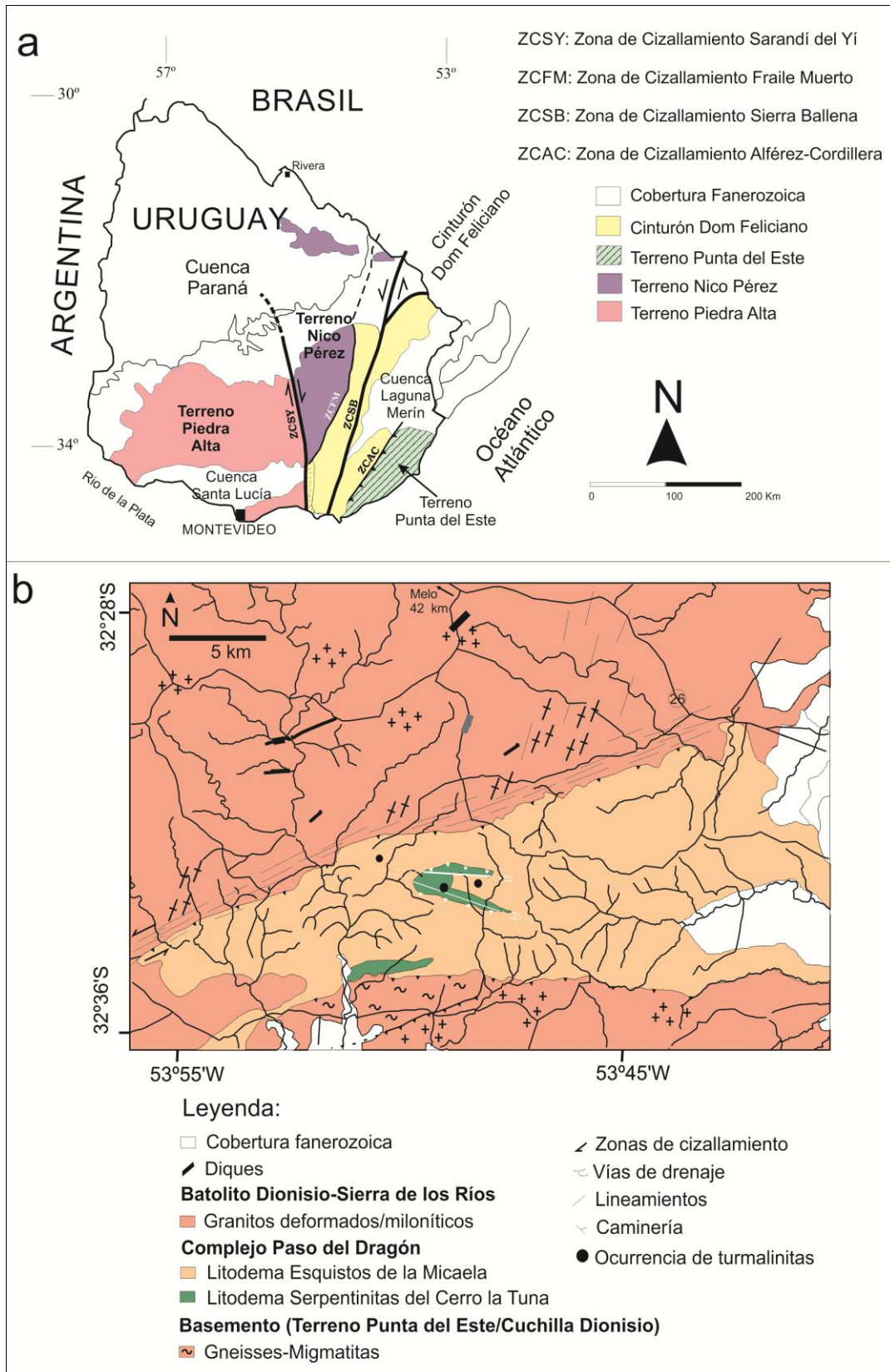


Figura 5.1: **a)** Ubicación del área de estudio dentro del contexto geológico regional. (Tomado de Sánchez Bettucci et al., 2010). **b)** Esbozo geológico del Complejo Paso del Dragón. (Tomado de Peel, 2012).

Posteriormente Will *et al.* (2014) presentaron datos isotópicos y geoquímicos para anfibolitas y serpentina-fels/esquistos del litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna, reafirmando un origen a partir de manto empobrecido sin interacción con material litosférico continental.

4.1 Mineralización de turmalinas

Peel (2012) analiza la existencia de niveles mineralizados de turmalina asociados al litodema Serpentinitas del Cerro La Tuna y describe la presencia de rocas ricas en turmalina en el litodema Esquistos de La Micaela.

4.1.1 Turmalinitas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna

En el litodema Serpentinitas del Cerro La Tuna la turmalina aparece asociada a las serpentinitas y constituye verdaderas turmalinitas. Son rocas compuestas principalmente por turmalina magnesiana en una matriz de clorita. Como accesorios se destacan anfíbol magnesiano, monacita, xenotimo e ilmenita.

Se realizaron estudios de carácter químico en las turmalinas asociadas a las serpentinitas (Peel, 2012; Núñez *et al.*, 2013; Peel, 2014; Garda *et al.*, 2016, 2017). De acuerdo con estos resultados, el ambiente sugerido para su formación es hidrotermal vulcanogénico. Garda *et al.* (2016) en función de un estudio petrográfico detallado (MEB-BSE) y geoquímico (microsonda electrónica y análisis de trazas por LA-ICP-MS) concluyó que al menos tres fluidos afectaron a las serpentinitas: un fluido rico en boro contribuyó a la formación de las turmalinas magnesianas; un segundo fluido rico en Ti, Fe, Ca, V, Sr, Li, y posiblemente TTRR, interactuó con las turmalinas magnesianas a lo largo de fracturas y bordes de los cristales; el tercer fluido rico en TTRR, Y y Ti, sería el responsable de la precipitación de monacita y óxido de titanio, no observándose mayor interacción con los cristales de turmalina.

4.1.2 Turmalinitas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela

En el litodema Esquistos de La Micaela, la turmalina aparece como mineral principal y como accesorio. Los esquistos con cuarzo y turmalina se encuentran cercanos al contacto entre ambos litodemas del Complejo, y no se tiene, hasta este trabajo, estudios de detalle para esta ocurrencia. También se observó la presencia de turmalina como mineral accesorio en esquistos con clorita, muscovita y biotita, en los micaesquistos con sericita, clorita, cuarzo y granate y en los esquistos con mica blanca y biotita (Peel, 2012).

Capítulo 5: Resultados y discusión

5.1 Turmalinitas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna

Las turmalinitas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna afloran como bolsones rasos, de escasas dimensiones, en la ladera media del resalto topográfico conocido como Cerro La Tuna. En muestra de mano son rocas oscuras constituidas por turmalina inmersa en una matriz de clorita verde claro. Las turmalinas presentan hábito prismático bien desarrollado en disposición radial, con cristales individuales de hasta dos centímetros (Fig. 5.1a y b).

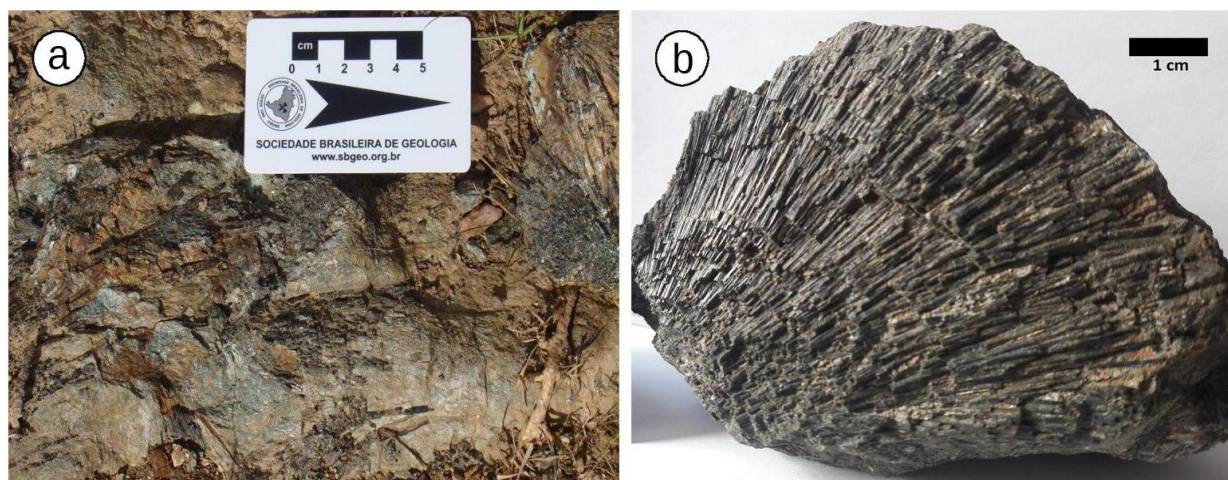


Figura 5.1: a) Vista en planta de afloramiento de turmalinas en matriz clorítica asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna b) Detalle de agregados radiales de turmalina en matriz clorítica.

En lámina delgada se observa que la roca está compuesta esencialmente por clorita y turmalina. Las turmalinas se encuentran inmersas en una matriz clorítica de textura decusada. Las mismas presentan dos poblaciones según su tamaño, una de dimensiones centimétricas dispuestas como agregados radiales y una población menor representada por cristales individuales con orientación aleatoria y dimensiones entre 50 y 100 μm (Fig. 5.2a y b).

Los cristales de turmalina tienen hábito prismático y varían desde automorfos a sub-automorfos, presentando fracturas perpendiculares al largo del cristal en las secciones longitudinales. Exhiben pleocroísmo desde incoloro a diferentes tonalidades de verde o verde amarillento, y en luz polarizada muestran colores dentro del segundo orden. Los cristales se presentan con zonación, siendo especialmente notoria esta zonación en luz natural (Fig. 5.2a). En sección basal se identifican ópticamente hasta cuatro zonas concéntricas o más comúnmente por parches (Fig. 5.2c y d). En los cristales de menor tamaño tienden a desarrollarse menos zonas o a ser cristales homogéneos. Las

zonaciones en las secciones longitudinales presentan una apariencia de sobrecrecimiento fibroso concordante con el largo del mineral núcleo y en luz polarizada presentan continuidad óptica con el mismo (Fig. 5.2e y f).

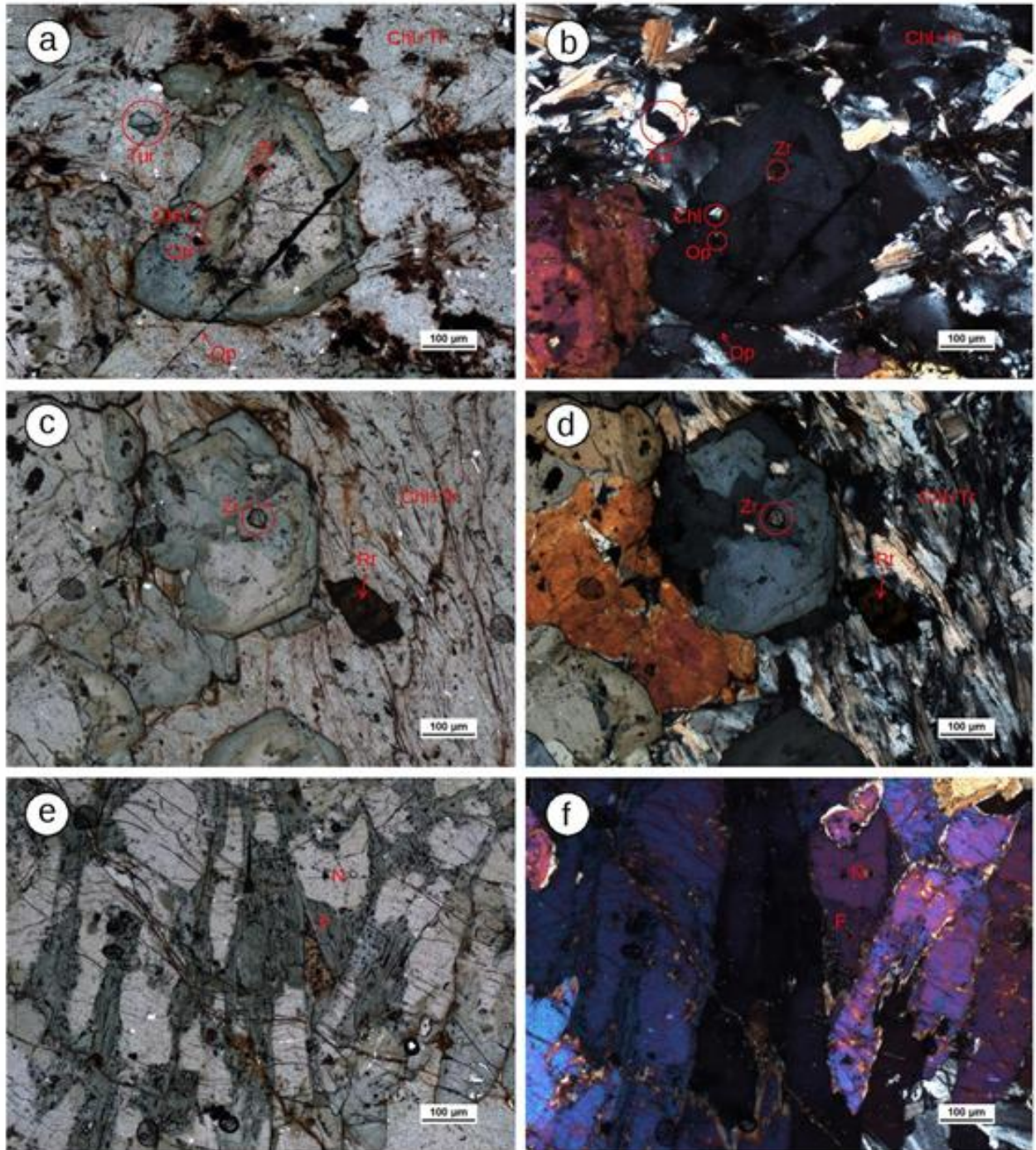


Figura 5.2: **a)** En el centro de la imagen: cristal de turmalina con zonación concéntrica, con inclusiones de circón (Zr), clorita (Chl) y opacos (Op). Venilla de opacos recortando. Se señala además dos cristales de turmalina (Tur) uniformes inmersos en matriz de clorita y tremolita (Chl+Tr). **b)** Misma imagen en nicoles cruzados. **c)** Cristales de turmalina con zonación en parches e inclusión de circón (Zr). Se señala cristal de rutilo (Rt) y la matriz (Chl+Tr). **d)** Misma imagen en nicoles cruzados. **e)** Cristales de turmalina en sección longitudinal con zonación de aspecto fibroso (F), la misma parte desde un cristal central (N). Recortando fina venilla de serpentinás. **f)** Misma imagen en nicoles cruzados, nótese la continuidad óptica de los cristales con su zonación.

Se reconoce inclusiones en los cristales de turmalina, siendo las más importantes los minerales opacos, rutilo, circón, clorita y tremolita.

La matriz de la roca pese a ser fundamentalmente clorítica también incluye en muy baja proporción tremolita. La clorita presenta un carácter incoloro en luz natural y en nícoles cruzados los colores de birrefringencia son grises de primer orden. Las tremolitas reconocidas por su clivaje característico son igualmente incoloras. Estas observaciones indican un carácter magnesiano para ambos minerales. Inmersos en esta matriz se encuentran como accesorios minerales las fases identificadas como inclusiones en las turmalinas: opacos, rutilo y circón. La roca se encuentra recortada por finas venillas discontinuas de opacos y de serpentinas.

5.1.1 Imágenes SE, BSE y análisis EDS

Para la caracterización de las turmalinitas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro La Tuna se analizó la lámina delgada EP 124 recubierta con carbono. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios (SE), imágenes de electrones retrodispersados (BSE) y análisis por espectrometría de energía dispersiva (EDS).

La composición de la matriz de esta mineralización es fácilmente desagregada ante la acción mecánica, esto permitió aislar cristales de turmalina para obtener imágenes de electrones secundarios y contemplar su morfología prismática. La figura 5.3a muestra cristales prismáticos estriados, destaca el cristal del centro de la imagen, con tamaño de 2 mm de longitud, donde se aprecia crecimiento radial en el extremo superior del prisma.

Las imágenes de electrones retrodispersados permiten diferenciar en escala de grises fases minerales de distinta composición elemental. A partir de estas imágenes se identifica que los cristales de turmalina contienen una gran cantidad de inclusiones. Estas inclusiones presentan habitualmente tamaños inferiores a 50 μm y se ven como puntos de color brillante en el mosaico de secciones basales de turmalinas, indicando que contienen elementos de mayor peso atómico que los formadores de su huésped (Fig.5.3b).

La zonación composicional observada en los cristales de turmalina mediante imágenes de electrones retrodispersados se manifiesta en distintos tonos de grises, y es principalmente de tipo parches. Por ejemplo, la figura 5.3c muestra a la izquierda una zona homogénea de textura fibrosa que corresponde a laminillas de cloritas y a la

derecha, delimitadas por bordes negros, ocurren secciones basales de turmalina con zonación. El cristal subautomorfo de turmalina situado a la derecha y arriba de esta imagen (ver detalle en fig. 5.3d) muestra una zonación composicional distinguible por los distintos tonos de grises. Nuevamente se pone de manifiesto la abundante presencia de inclusiones en color claro, destacando particularmente una inclusión prismática de 60 μm de longitud en el cristal central inferior.

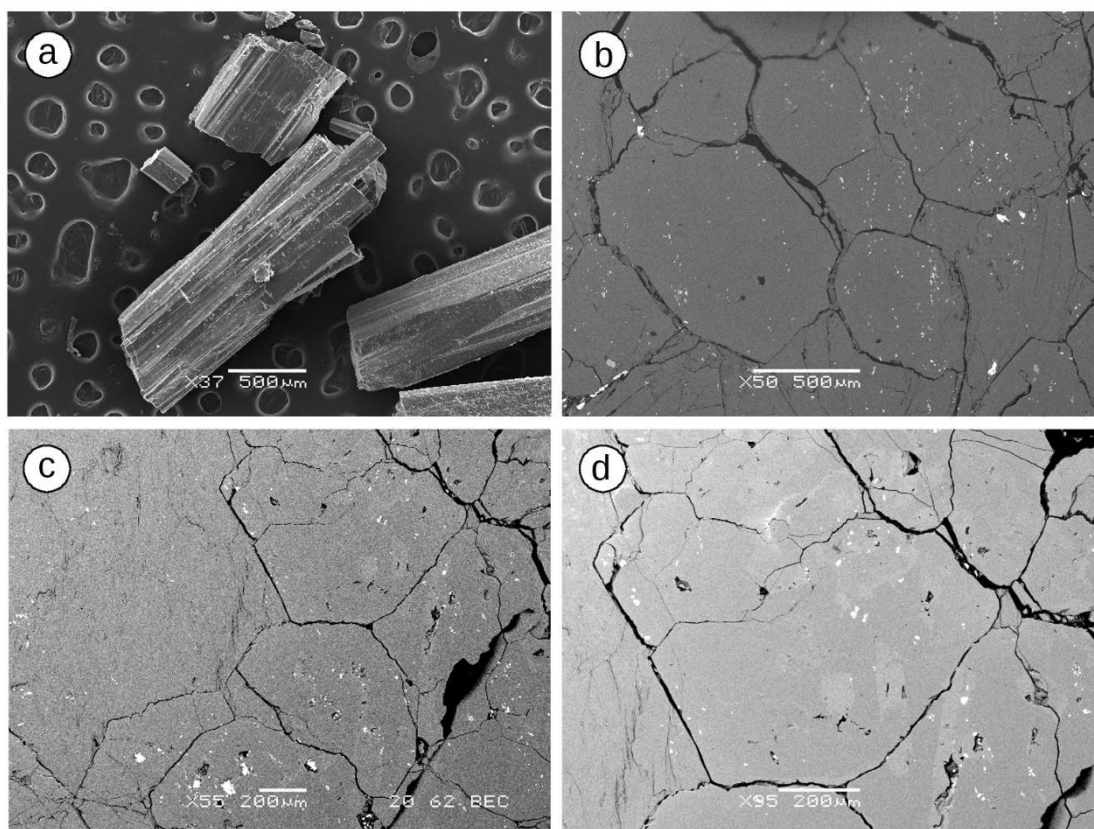


Figura 5.3: **a)** cristales estriados de turmalina con desarrollo radial (SE, escala 500 μm). **b)** mosaico de secciones basales de turmalina con inclusiones de mayor peso atómico que se ven como puntos brillantes (BSE, escala 500 μm). **c)** a la derecha secciones basales de turmalina y la izquierda cloritas (BSE, escala 200 μm). **d)** detalle de **c)** sección basal de turmalina con zonación en parches de tono gris claro (BSE, escala 200 μm).

La zonación de tipo parche que se aprecia en el lado derecho del cristal central de la figura 5.3d corresponde a sectores en un tono de gris levemente más suave que el resto del cristal y presenta dimensiones de 100 x 140 μm . También el cristal que se encuentra debajo y a la derecha del anteriormente mencionado, muestra este tipo de zonación, con una banda gris clara que atraviesa toda la sección basal del cristal en forma oblicua respecto a sus bordes. Se presenta más adelante el mapeo composicional obtenido a partir de EDS para esta imagen.

Los cristales de turmalina fueron analizados semicuantitativamente utilizando el

detector de energía dispersiva acoplado al microscopio electrónico. Los espectros obtenidos en análisis puntuales sobre estos cristales (ver figuras 5.4a y 5.7a) mostraron marcados picos para los elementos oxígeno ($K_{\alpha}=0,500$ keV), sodio ($K_{\alpha}=1,020$ keV), magnesio ($K_{\alpha}=1,234$ keV), aluminio ($K_{\alpha}=1,469$ keV) y silicio ($K_{\alpha}=1,724$ keV) y picos de menor intensidad para los elementos hierro ($L_{\alpha}=0,653$ keV; $K_{\alpha}=6,377$ keV) y calcio ($K_{\alpha}=3,684$ keV). Estos resultados indican el carácter magnesiano de las turmalinas. Para asignar el nombre de la especie se procedió a realizar la comparación de los espectros obtenidos con espectros patrones propuestos por Reed (2005). De este procedimiento surge que la composición de las turmalinas asociadas a las Serpentinitas del Cerro la Tuna corresponde a la especie Dravita (Fig.5.4a y b).

Para detallar resultados obtenidos se ejemplifica con la figura 5.4, donde se observa una sección basal de turmalina de $850 \mu\text{m}$ de diámetro obtenida a partir de electrones retrodispersados, donde se indica los puntos (1-2) y áreas (3-4) analizados y sus respectivos espectros obtenidos. Las áreas 3 y 4 muestran los picos característicos de la turmalina magnesiana y una baja señal para el elemento titanio. La presencia de titanio se atribuye a la contaminación de una pequeña inclusión presente en el cristal y no detectada previamente al análisis. Por otra parte, la imagen BSE muestra numerosas inclusiones, principalmente en el sector superior izquierdo, en tono gris claro indicando que contiene elementos de mayor peso atómico que los que conforman la estructura de la turmalina. En este cristal las inclusiones tienen tamaños del orden de las $10 \mu\text{m}$. Los puntos 1 y 2 fueron analizados con el propósito de identificar la fase mineral incluida. Sin embargo, debido a su pequeño tamaño los resultados obtenidos no fueron concluyentes, pues son la conjunción de los elementos presentes en la turmalina más una línea de Zr ($L_{\alpha}=2,007$ keV) en el punto 1 y una línea de P ($K_{\alpha}=2,000$ keV) en el punto 2.

Si bien la imagen BSE de la figura 5.4a no muestra una zonación evidente, al comparar los resultados numéricos de estos análisis que se encuentran en la Tabla 5.1, es posible identificar una mayor relación Mg/Fe en el Área 4 con respecto al Área 3, lo que indica un núcleo más rico en magnesio mientras que la periferia tiene un mayor contenido de hierro. Esta consideración es relativa ya que el catión predominante en todos los resultados es el magnesio, siendo la relación promedio Mg/Fe de 5:1 en proporciones atómicas para las zonas menos enriquecidas de magnesio.

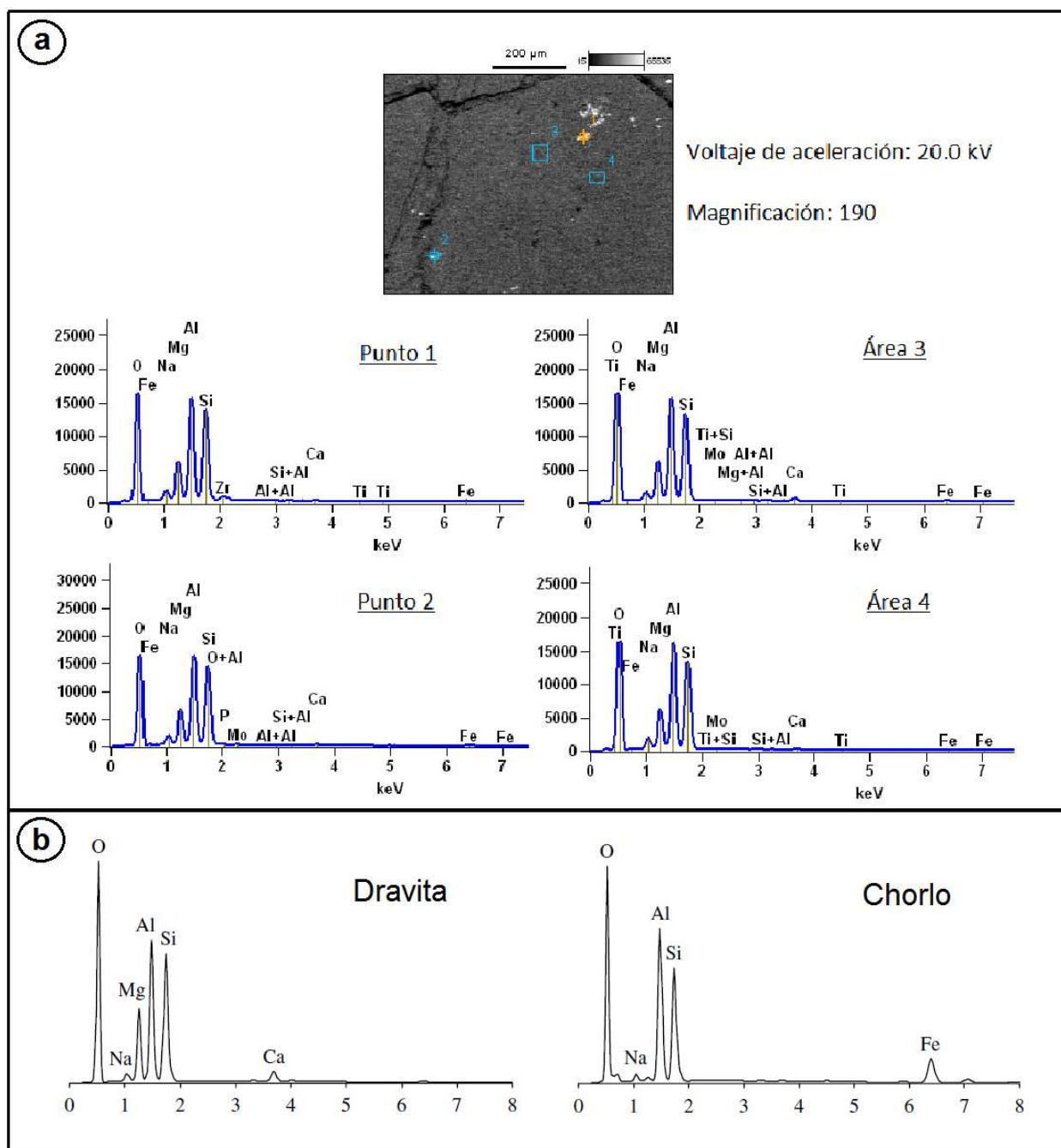
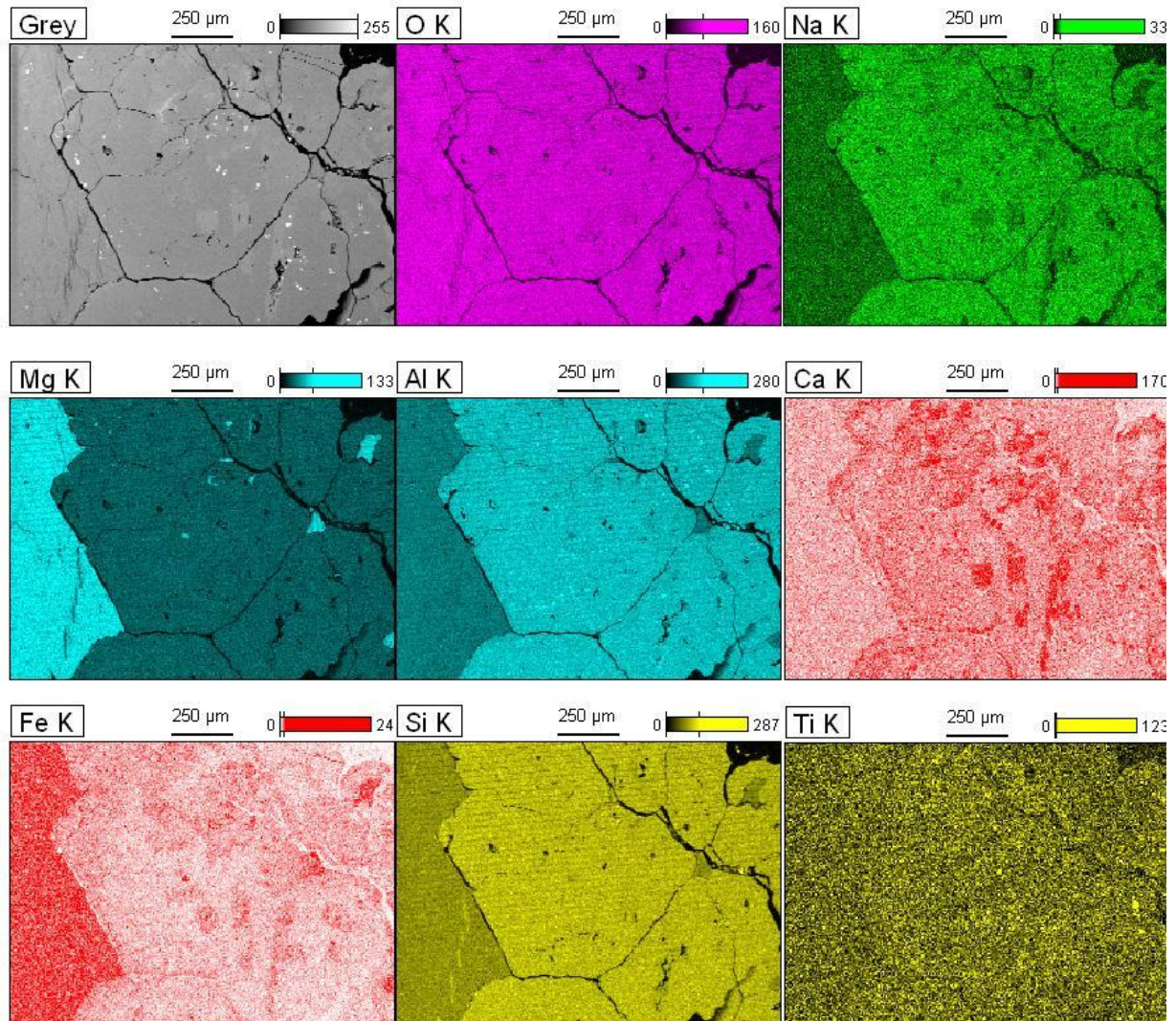


Figura 5.4: a) espectros EDS obtenidos en cristal de turmalina donde se reconoce el carácter magnesiano de las mismas. b) espectros patrones de energía dispersiva de los grupos de turmalina dravita y chorlo. Registrado con detector de Si(Li) de ventana delgada. Las abscisas muestran la energía en keV, tensión de aceleración es de 20 kV. (Tomado de Reed, 2005).

Tabla 5.1: relación de proporciones atómicas para los elementos hierro y magnesio obtenidos en los análisis puntuales y en microáreas de la Fig.5.4.

	Punto 1	Punto 2	Área 3	Área 4
Relación Mg/Fe	5,84	4,52	4,48	9,12

Para la determinación de la zonación composicional mediante imágenes se utilizaron mapas elementales creados a partir de la señal EDS. La figura 5.5 corresponde al mapa composicional de la imagen de electrones retrodispersados con zonación por parches de la figura 5.3d, presentada al inicio de esta sección.



Mag: 95 Voltaje aceleración: 20.0 kV

Figura 5.5: mapa composicional a partir de EDS en lámina delgada (Muestra 124). El sector izquierdo en cada mapa elemental corresponde a laminillas de cloritas, las cuales presentan mayor señal de hierro y magnesio respecto a los cristales de turmalina. Nótese en los cristales de turmalina la zonación composicional en parches ocasionada por la variación de los elementos sodio, calcio, hierro y magnesio.

Por un lado, se reconoce a la izquierda de cada mapa elemental la ocurrencia de clorita, que respecto a los cristales centrales de turmalina presentan mayor señal para los elementos hierro y magnesio y menor intensidad para sodio, calcio, aluminio y silicio. Corresponde también a clorita el espacio intersticial entre turmalinas a la derecha en sector central de cada mapa elemental, así como las pequeñas inclusiones del cristal central de turmalina y una de mayor tamaño en el sector superior izquierdo.

El reconocimiento de la clorita es más evidente en el mapa del elemento magnesio (Fig. 5.5). Además, la información que contiene la figura 5.5 permite identificar que las zonas gris claro de las turmalinas, se corresponde con la disminución de sodio y magnesio conjuntamente con el aumento de hierro y calcio.

El resultado obtenido en un análisis EDS realizado sobre una transecta a lo largo de una sección basal de turmalina puede verse en la figura 5.6. Contiene a la izquierda la imagen BSE del cristal analizado y a la derecha el espectro obtenido. La transecta inicia sobre la matriz de clorita de 0 a 164 μm , de 164 μm a 1475 μm las líneas del espectro corresponden al cristal de turmalina y el final de la transecta también corresponde con clorita. La transición entre estas dos fases minerales es marcada por el aumento en la señal de los elementos aluminio, silicio, sodio y calcio conjuntamente con el descenso de hierro y magnesio en turmalina respecto a la clorita. Este cristal de turmalina muestra una composición homogénea a grandes rasgos, sin embargo, sobre los bordes ocurre un muy débil aumento de hierro que puede relacionarse a una zonación concéntrica del mismo.

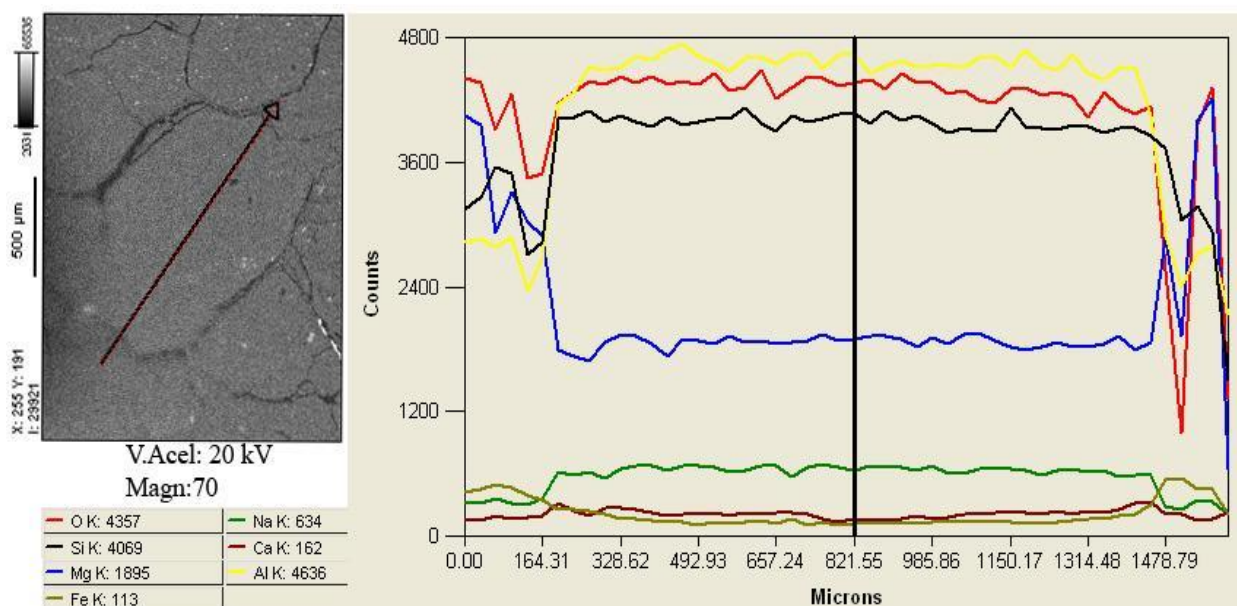


Figura 5.6: A la derecha imagen BSE de cristal de turmalina sobre el que se realizó análisis EDS a lo largo de una transecta, a la izquierda espectro obtenido de la transecta.

Luego de obtener los análisis que permitieron determinar la especie de turmalina en cuestión para esta mineralización y establecer a qué respondía la zonación composicional, se continuó con el estudio enfocado en las inclusiones presentes. La figura 5.7 muestra la imagen tomada a partir de electrones retrodispersados con una magnificación de 55 donde se reconoce la presencia de múltiples inclusiones en color

gris claro con dimensiones entre 20 y 40 μm de diámetro. Destaca en sector central derecho una fase mineral incluida en turmalina de gran dimensión, con ancho de 220 μm y largo de 360 μm . Sobre esta fase se realiza el análisis cuyo espectro aparece con el nombre de Área 1.

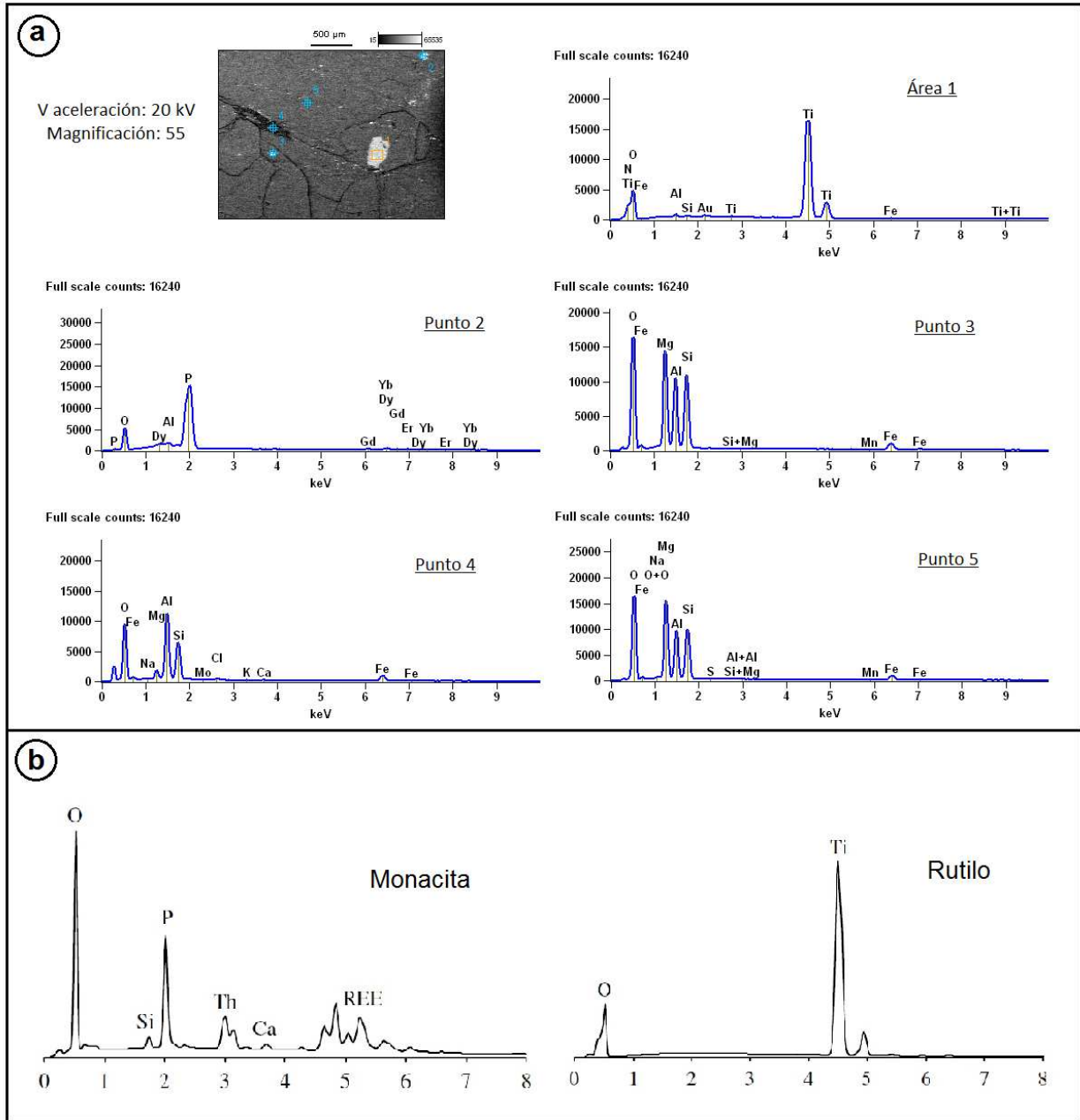


Figura 5.7: a) espectros EDS obtenidos en lámina delgada (Muestra 124). Punto 1: rutilo. Punto 2: monacita. Puntos 3, 4 y 5: dravita. **b)** espectros patrones de energía dispersiva de monacita y rutilo. Registrados con detector de Si(Li) de ventana delgada con voltaje de aceleración de 20 kV. En abscisas energía en keV. (Tomado de Reed, 2005).

El resultado muestra las líneas características de los elementos oxígeno y titanio como principales constituyentes y un débil pico indica la presencia de hierro en esta fase. Por comparación con espectros patrones (Reed, 2005) se atribuye esta respuesta a la

presencia de rutilo como inclusión en turmalinas magnesianas (ver figura 5.7a y b). El rutilo presente en esta mineralización suele estar asociado con ilmenita.

El otro análisis puntual a destacar en la figura 5.7 corresponde con el Punto 2, ubicado en el sector superior derecho de la imagen BSE. Se reconoce la inclusión por el tono gris claro con un tamaño de 80 μm de diámetro. El espectro para este punto muestra las líneas características de los elementos oxígeno ($K_{\alpha}=0,500$ keV) y fósforo ($K_{\alpha}=2,000$ keV) junto con líneas características de las tierras raras pesadas: iterbio (${}_{70}\text{Yb}$), erbio (${}_{68}\text{Er}$), disprosio (${}_{66}\text{Dy}$) y gadolinio (${}_{64}\text{Gd}$). Con relación a espectros patrones (Fig. 5.7b) la respuesta obtenida indica la presencia de monacita, un fosfato de tierras raras, como otra fase mineral incluida en las turmalinas. Los restantes espectros obtenidos en la figura 5.7 (Puntos 3, 4 y 5) muestran los elementos y los picos característicos de la estructura de la dravita (Fig. 5.4b).

Para finalizar las referencias sobre las inclusiones presentes en las turmalinas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna se presenta la figura 5.8 que muestra una imagen de electrones retrodispersados con magnificación de 55. Se aprecia en esta imagen tres grandes inclusiones en tono gris claro, con tamaños entre 300 μm y 500 μm , las cuales fueron analizadas, y numerosas inclusiones de menor tamaño.

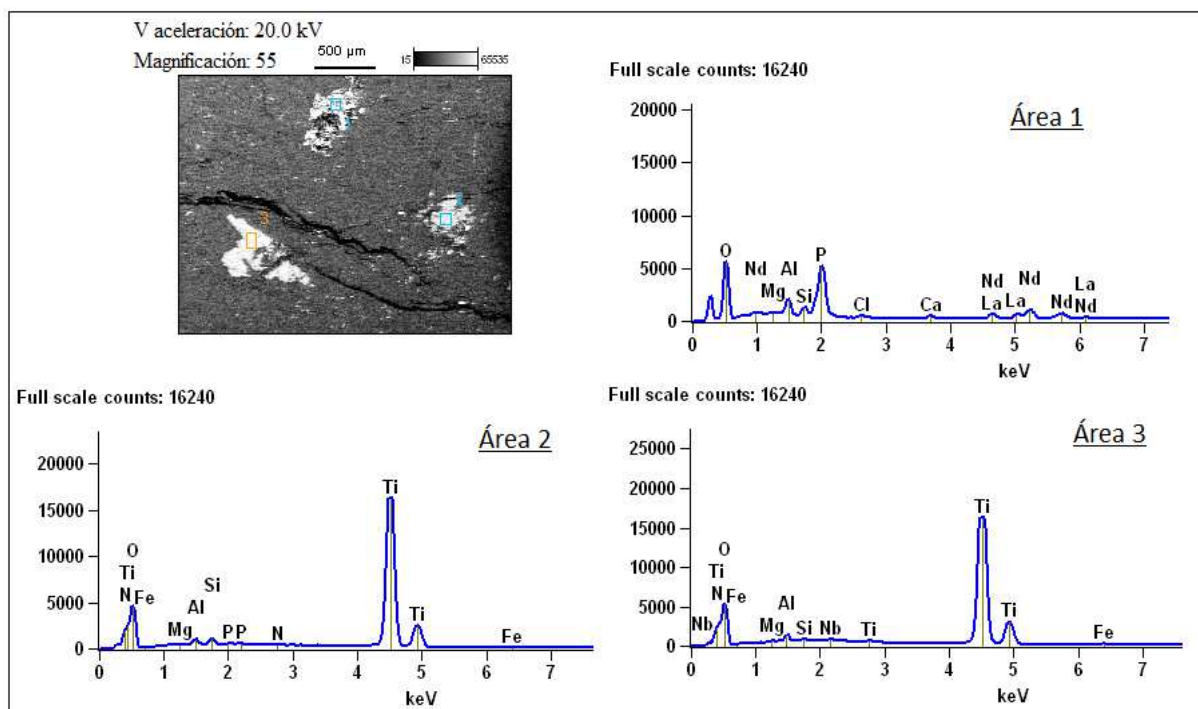


Figura 5.8: espectros EDS obtenidos en análisis de inclusiones contenidas en cristales de turmalina del litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna (Muestra 124). Área 1: monacita. Áreas 2 y 3: rutilo.

A la inclusión ubicada en el centro superior de la imagen BSE de la figura 5.8 le corresponde el espectro denominado Área 1. Muestra líneas características de los elementos fósforo y oxígeno junto con líneas que corresponden a dos tierras raras livianas, neodimio (${}_{60}\text{Nd}$) y lantano (${}_{57}\text{La}$). Para esta fase mineral se realizó también un mapeo composicional (Fig. 5.9), aumentando la magnificación a 120, donde se destaca la presencia de fósforo y neodimio como constituyentes principales. Los datos obtenidos permiten identificar que se trata de una inclusión de monacita (ver figura 5.7b), en este caso con tierras raras livianas.

Para las otras dos inclusiones observadas en el sector inferior de la imagen BSE de la figura 5.8, el espectro Área 2 corresponde a la inclusión que se encuentra a la derecha y Área 3 es el espectro de la inclusión que se visualiza a la izquierda. Ambos espectros presentan líneas marcadas para los elementos oxígeno y titanio y por tanto se asocian con rutilo (ver figura 5.7b).

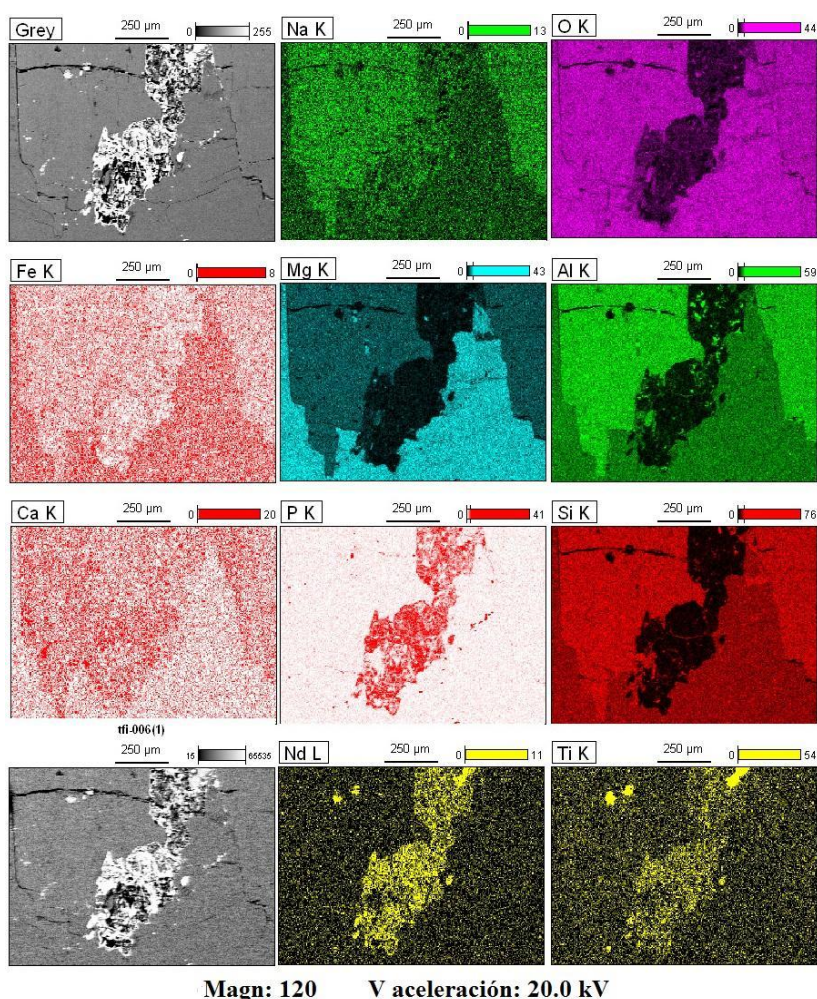


Figura 5.9: mapas elementales obtenidos por EDS de una inclusión de monacita en cristal de turmalina asociada al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna (Muestra 124). Nótese la presencia de los elementos fósforo (P) y neodimio (Nd).

5.2 Turmalinitas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela

Las muestras estudiadas de turmalinitas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela fueron recolectadas 2 km al noroeste del Cerro la Tuna.

Los niveles mineralizados son concordantes con la S_b del esquisto y están plegados pasivamente por una foliación de tendencia E-W (Fig. 5.10a y b). Las diferentes áreas relevadas presentan dominios composicionales variables en términos de cuarzo y turmalina. Por un lado, ocurre la segregación de los dominios máficos y félsicos (Fig. 5.10c), dominios que son claramente turmalinitas (Fig. 5.10f) y cuarcitas respectivamente; y por otra parte, existen sectores donde la turmalina se encuentra diseminada en matriz de cuarzo (Fig. 5.10d). En muestra de mano se reconocen cristales de turmalina prismáticos con orientación aleatoria, de hasta 1 cm de longitud, inmersos en matriz de cuarzo (Fig. 5.10e).

En lámina delgada también se observa que existen zonas donde el predominio es de turmalina, alcanzando hasta un 70% de la muestra. En los dominios regidos por turmalina los cristales se encuentran en contacto entre sí, o separados por cuarzo intersticial de grano fino y óxidos. Los cristales de turmalina son de carácter óptico uniaxial negativo. A veces ocurre fábrica lineal por la orientación de los ejes c de la turmalina, aunque predomina la orientación aleatoria. La geometría de los mismos es de tendencia automorfa a subautomorfa con tamaños de finos a medios, las secciones basales son de 0,05 mm hasta 2 mm y las longitudinales entre 0,1 mm y 3 mm (Fig. 5.11a y b).

En sección basal las turmalinas exhiben zonación concéntrica, generalmente se reconocen dos zonas, una interna verde-azulada clara y otra externa marrón-amarillenta, pero algunos cristales presentan hasta cinco zonas en distintas tonalidades de marrón (Fig. 5.11a). En los cristales donde la zonación concéntrica no es completa se reconoce una zonación en parches (Fig. 5.11b). Si bien la mayoría de los cristales presentan zonación, también los hay homogéneos; en este caso siempre son de tono verde-azulado, semejante a los centros de los cristales que presentan zonación (Fig. 5.11a).

Las secciones longitudinales presentan pleocroísmo desde amarillo pálido hasta verde o marrón, los colores de interferencia están dentro del segundo orden. La zonación en las secciones longitudinales suele ser en bandas concordante con el largo del cristal. Estas secciones presentan frecuentemente fracturas perpendiculares al largo del cristal

y suelen estar rellenas de cuarzo (Fig. 5.11c) y opacos. También se observa microfallas en estos cristales, siendo evidentes cuando afecta cristales con zonación porque disloca los distintos niveles (Fig. 5.11d). Algunos cristales presentan inclusiones, comúnmente de cuarzo y con menos frecuencia rutilo, circón y opacos (Fig. 5.11e y f).

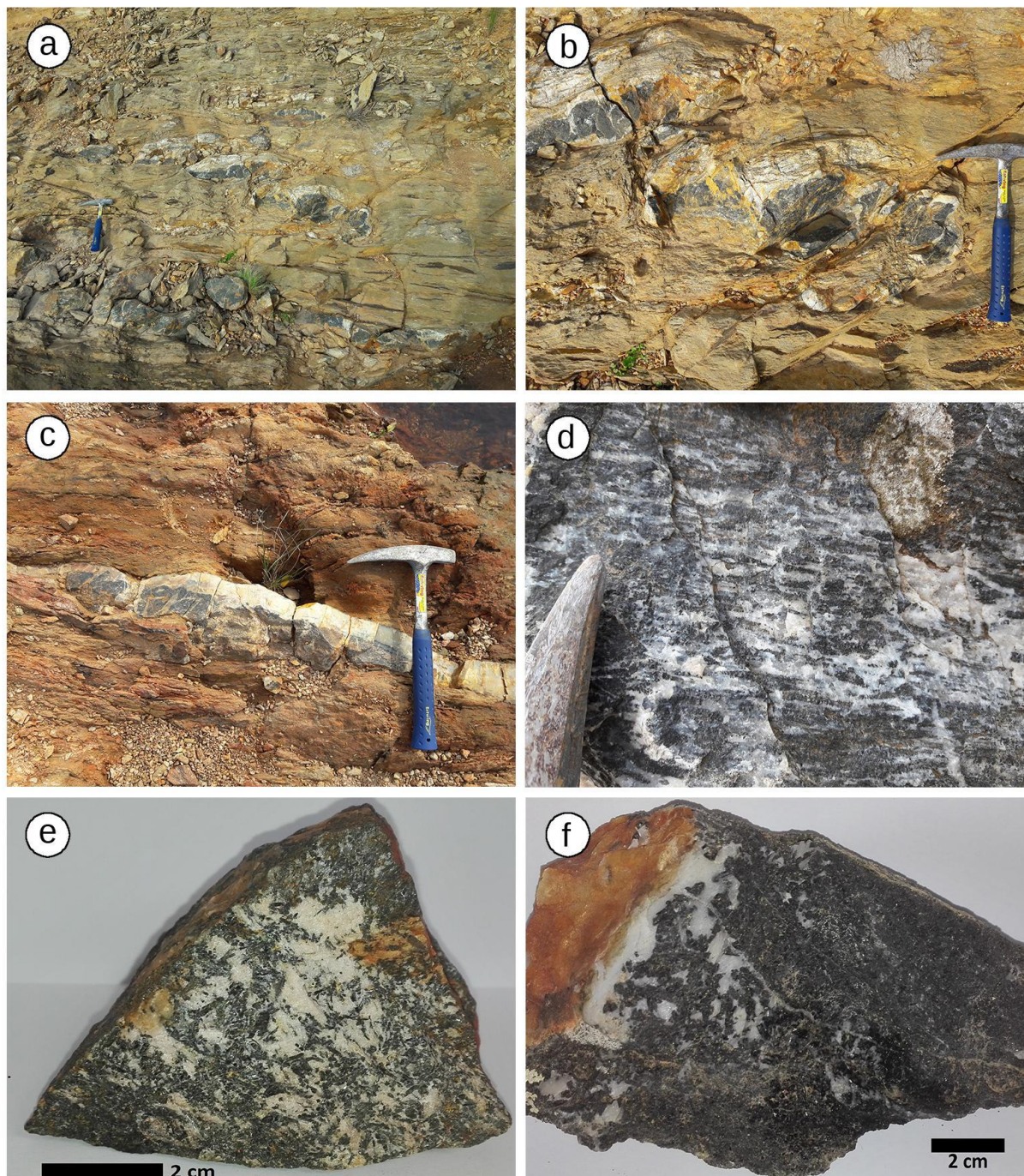


Figura 5.10: **a)** niveles mineralizados, a escala de afloramiento de turmalinitas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela. **b)** detalle del plegamiento que afecta a los niveles mineralizados. **c)** Segregación de dominios máficos y félsicos. **d)** Dominios intermedios con turmalina diseminada en matriz de cuarzo. **e)** Cristales de turmalina prismáticos con orientación aleatoria en matriz de cuarzo. **f)** Muestra de mano con predominio de turmalina sobre cuarzo.

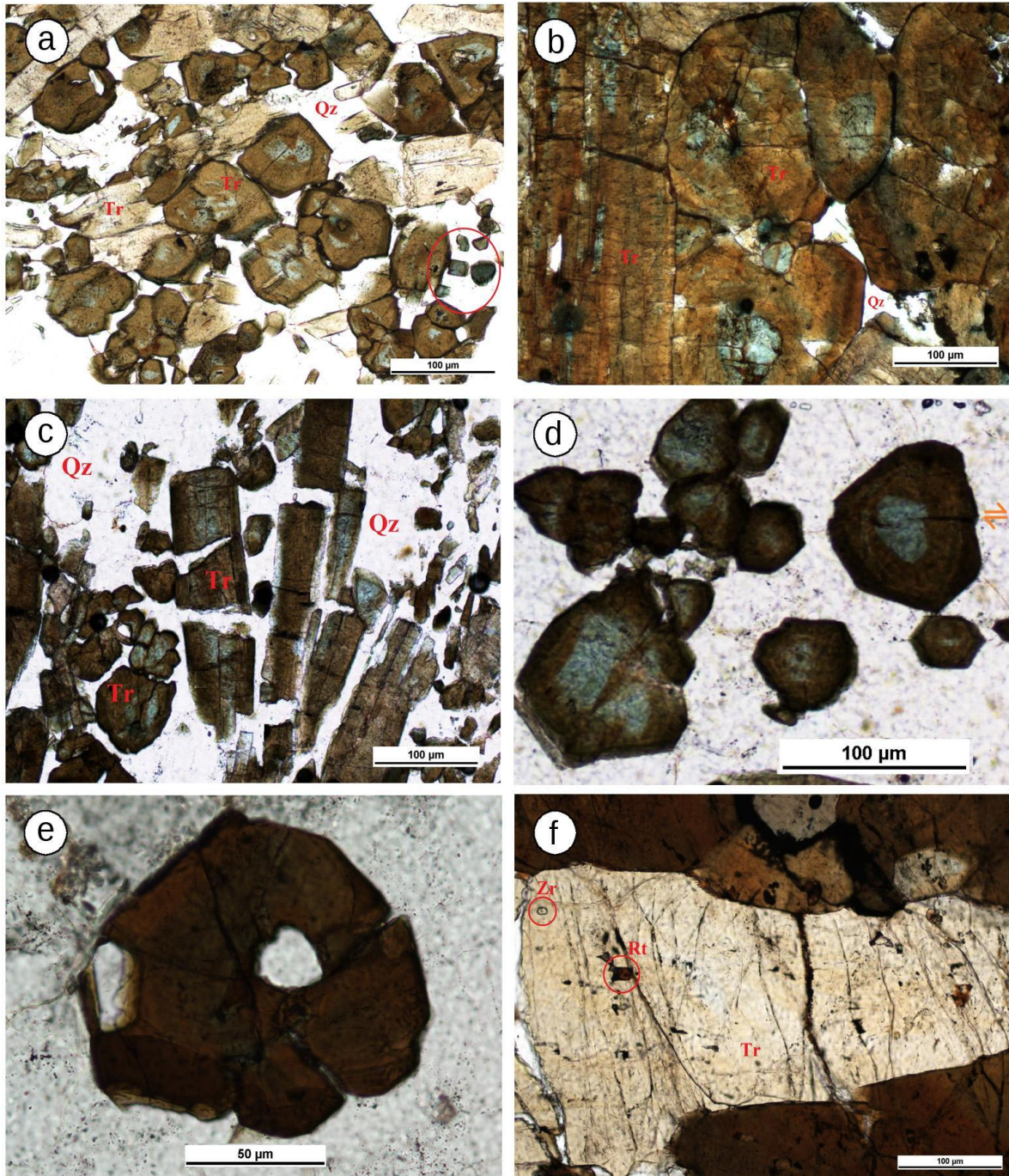


Figura 5.11: **a)** Cristales de turmalina de grano fino con zonación composicional concéntrica. Dentro del círculo rojo se encuentran pequeños cristales homogéneos. **b)** Cristales de turmalina de grano medio con zonación composicional en secciones basales de tipo parche y en secciones longitudinales paralelas a bordes de grano. **c)** Turmalina con fracturas perpendiculares al largo del cristal rellenas de cuarzo. **d)** Microfalla dextral en sección basal de turmalina con zonación. **e)** Sección basal de turmalina con inclusiones de cuarzo. **f)** Turmalina con inclusiones de rutilo y circón. (Tr: turmalina, Qz: cuarzo, Zr: circón, Rt: rutilo)

Algunos cristales bajo luz reflejada muestran zonación a lo largo del eje c, se observa en la diferencia de absorción de distintas longitudes de onda que resulta en una variación de colores del cristal (Fig. 5.12a).

El cuarzo, siendo el componente mayoritario complementario a la turmalina en las

muestras estudiadas, representa entre el 30% a 60% de las láminas. Los cristales de cuarzo son de grano fino y presentan bordes irregulares o interlobados (Fig. 5.12b). En los cristales de mayor tamaño se reconoce formación de subgranos que extinguen con distinto ángulo, mientras que los cristales de menor tamaño son límpidos. En los dominios cuarzosos los contactos son poligonales a 120° (Fig. 5.12c y d).

Los minerales accesorios presentes en estas láminas son epidoto de color gris a verdoso y en menor proporción circones de muy pequeño tamaño. En el dominio de las turmalinas, se observan fenómenos secundarios de alteración y precipitación de óxidos rellenando fracturas preexistentes.

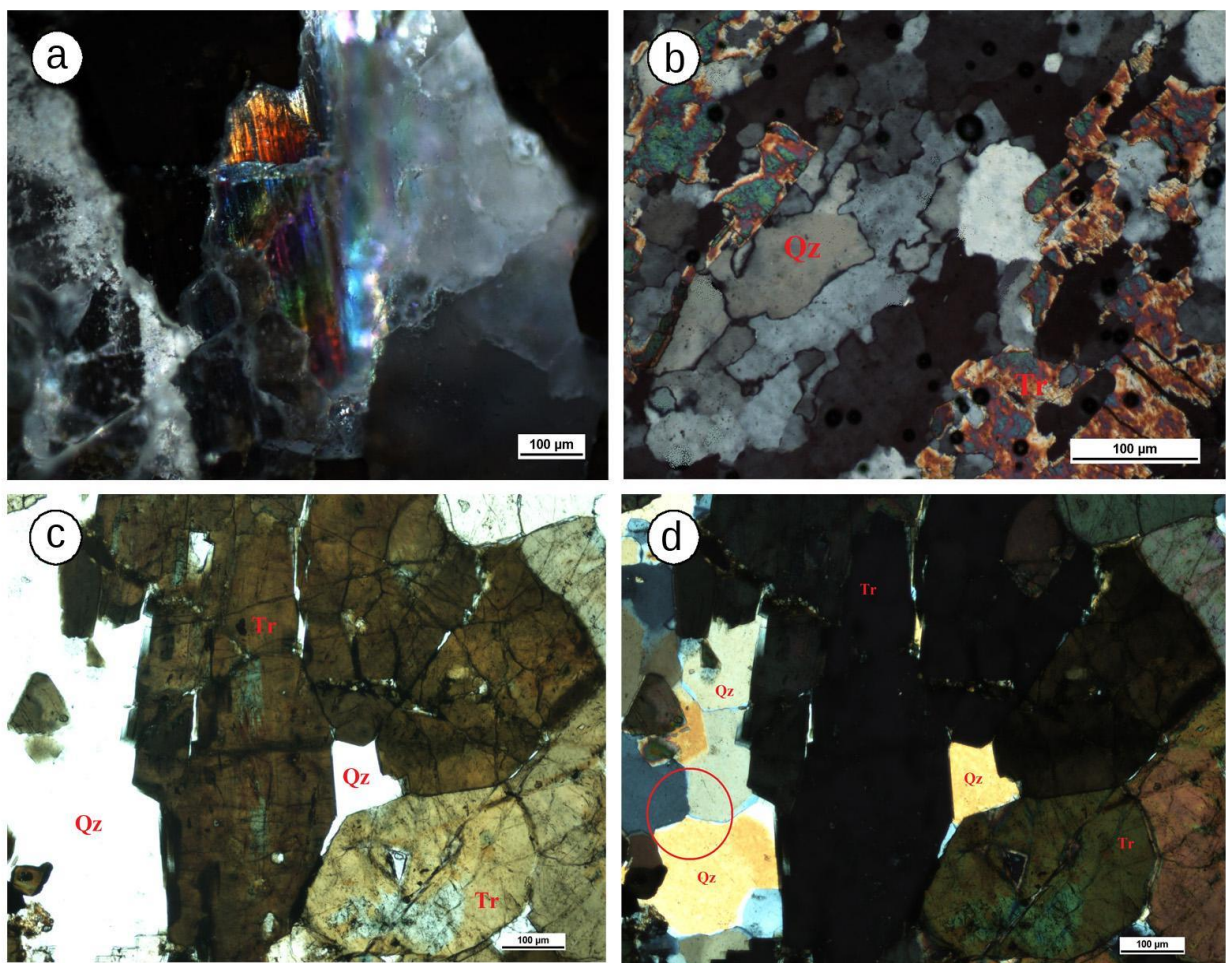


Figura 6.5: **a)** Cristal de turmalina en luz reflejada muestra zonación a lo largo del eje c. **b)** Matriz de cuarzo con grano fino de bordes irregulares. **c)** Cristales de turmalina con cuarzo intersticial. **d)** En círculo rojo cuarzo con contactos poligonales. (Tr: turmalina, Qz: cuarzo)

5.2.1 Imágenes SE, BSE y análisis EDS

El estudio en microscopio electrónico de barrido de las turmalinitas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela se llevó a cabo sobre cinco bloques pulidos que fueron metalizados con oro y en cuatro láminas delgadas más dos montajes de granos de turmalina recubiertos con carbono.

En esta mineralización los cristales de turmalina se encuentran fuertemente ligados a la matriz de cuarzo y es dificultoso aislar cristales individuales mediante acción mecánica. De los fragmentos separados se presenta la imagen topográfica obtenida a partir de electrones secundarios en la figura 5.13a. Corresponde a un cristal de turmalina con hábito prismático de base hexagonal de 300 μm en el centro de un agregado de cuarzo masivo.

Muchos de estos cristales de turmalina presentan zonación muy fina, las imágenes composicionales obtenidas a través de electrones retrodispersados ponen de manifiesto esta característica en la alternancia de tonos de gris a escala micrométrica. La figura 5.13b muestra este tipo de zonación concéntrica en un fragmento de sección basal, el cual presenta como rasgo microtectónico fallamiento sinistral evidenciado por el desplazamiento de la zonación.

Se observa en esta mineralización desarrollo tardío de turmalina en fracturas preexistentes. Tal es el caso que se muestra en la figura 5.13c, donde un fragmento longitudinal de turmalina, con zonación en finas bandas paralelas al borde del cristal, presenta una fractura de régimen extensional que se encuentra rellena con sobrecrecimiento de turmalina de hábito fibroso.

Otro rasgo de sobrecrecimiento se aprecia cuando dos núcleos de turmalina originalmente individuales muestran un crecimiento simultáneo al encontrarse en contacto, siendo marcado por la fina zonación que los envuelve (Fig. 5.13e). La fracturación irregular que presentan los cristales de turmalina propicia el espacio necesario para la cristalización de fases de alto peso atómico, las cuales se ven en colores brillantes en imágenes BSE (Fig. 5.13e).

La relación encontrada entre los cristales de turmalina y de cuarzo es de dos tipos. Por un lado, es común encontrar inclusiones de cuarzo en cristales de turmalina y además es generalizado que los cristales de turmalina se encuentran fracturados y son posteriormente rodeados por cuarzo (Fig. 5.13d).

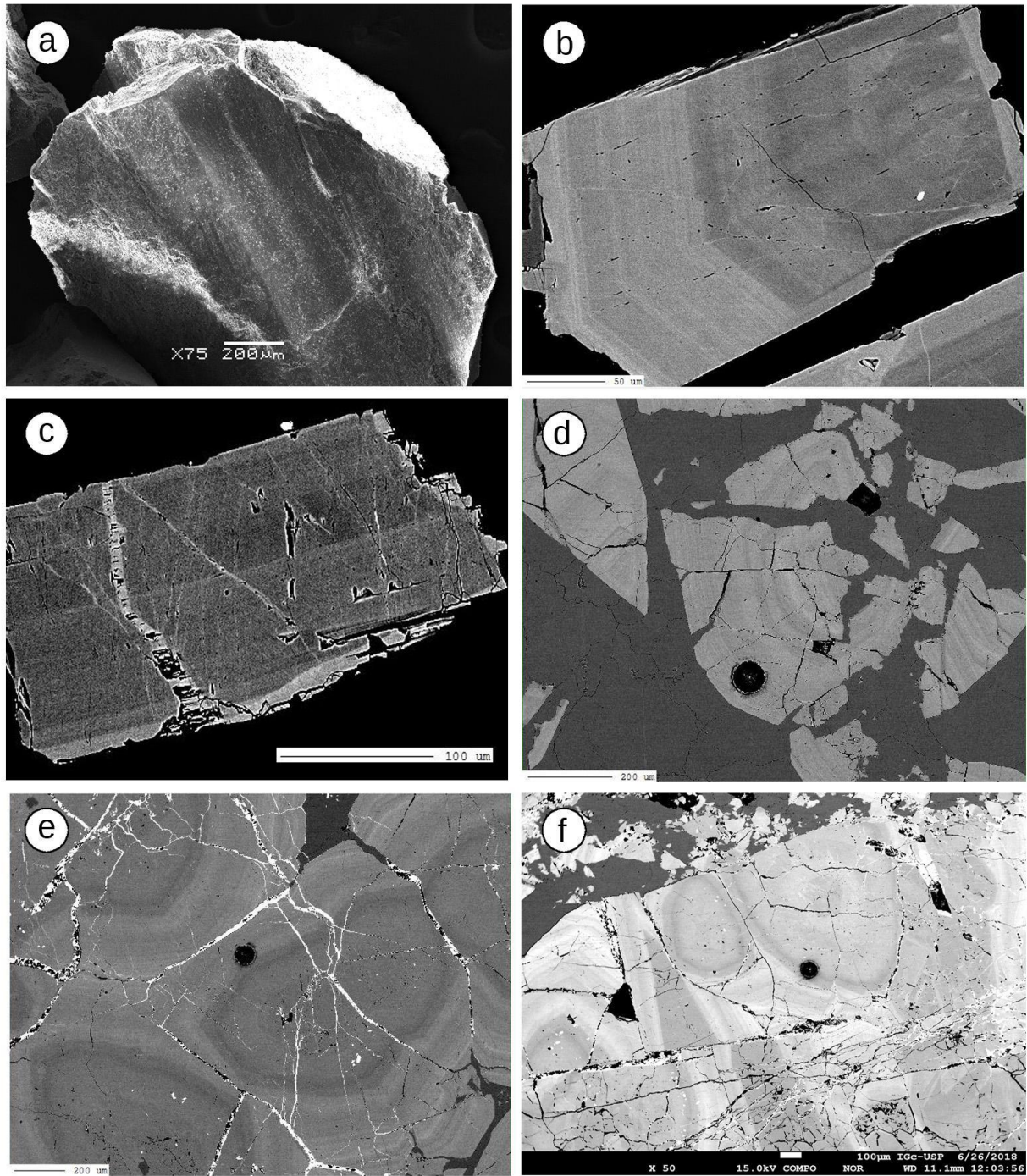


Figura 5.13: **a)** imagen topográfica de un cristal de turmalina prismático en matriz de cuarzo masivo (SE, escala 200 μm). **b)** zonación concéntrica en un fragmento de sección basal de turmalina que presenta microfalla sinistral (BSE, escala 50 μm). **c)** fragmento longitudinal de turmalina que presenta una fractura rellena con sobrecrecimiento de turmalina de hábito fibroso (BSE, escala 100 μm). **d)** cristal de turmalina fracturado rodeado de cuarzo (BSE, escala 200 μm). **e)** dos núcleos de turmalina con sobrecrecimiento conjunto y fracturas irregulares rellenas con una fase de alto peso atómico (BSE, escala 200 μm). **f)** cristales de turmalina con zonación oscilatoria muy fina y fallamiento sinistral (BSE, escala 100 μm). (Los círculos negros en las imágenes d, e y f corresponden al volumen que sufrió ablación láser para análisis de espectrometría de masas)

La figura 5.13f es otro ejemplo de la fina zonación que presentan los cristales de turmalina en esta mineralización así como de la fracturación presente. Destaca en el centro de dicha figura fallamiento sinistral que traspone los cristales.

En relación a los análisis semicuantitativos realizados por EDS, los espectros obtenidos en análisis puntuales y en zonas sobre los cristales de turmalina muestran líneas características para los elementos oxígeno ($K_{\alpha}=0,500$ keV), hierro ($L_{\alpha}=0,653$ keV; $K_{\alpha}=6,377$ keV), sodio ($K_{\alpha}=1,020$ keV), magnesio ($K_{\alpha}=1,234$ keV), aluminio ($K_{\alpha}=1,469$ keV) y silicio ($K_{\alpha}=1,724$ keV). Se observa además picos de muy baja intensidad para titanio ($L_{\alpha}=0,403$ keV; $K_{\alpha}=4,500$ keV). Los picos que indican la presencia de oro y carbono surgen del metalizado de la muestra, también la presencia de carbono y nitrógeno son por contaminación del abrasivo utilizado en el pulido.

Los resultados que se observan en la figura 5.14 muestran las líneas características anteriormente descritas en los puntos 2, 3, 4 y 5 que siendo comparados con espectros patrones de turmalinas propuestos por Reed (2005) pueden ser asignados a términos intermedios entre dravita y chorlo. Se observan diferencias en el punto 1, el cual se sitúa sobre lo que podría ser una inclusión de mayor peso atómico respecto al entorno, ya que se ve de tono gris claro. La diferencia en este punto radica en que no tiene línea característica para sodio y si aparece para calcio, además el espectro indica la presencia de las tierras raras cerio y lantano. Si bien este análisis no reconoce la línea característica de fósforo, este resultado vincula la presencia de una pequeña inclusión de monacita con señal enmascarada por los restantes elementos que componen a la turmalina.

Las proporciones de porcentaje en peso resultantes del análisis *EDS* indica que la relación Mg/Fe oscila entre 1:4 a 1:2 (Tabla 5.2), señalando un predominio en la estructura de estos cristales del elemento hierro sobre el magnesio en gran parte de los análisis efectuados.

En varios de los espectros obtenidos en las turmalinas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela el elemento calcio no se identifica, puede deberse a que este elemento esté ausente en la estructura o se encuentre en concentraciones tan bajas que el equipo no logra detectarlo.

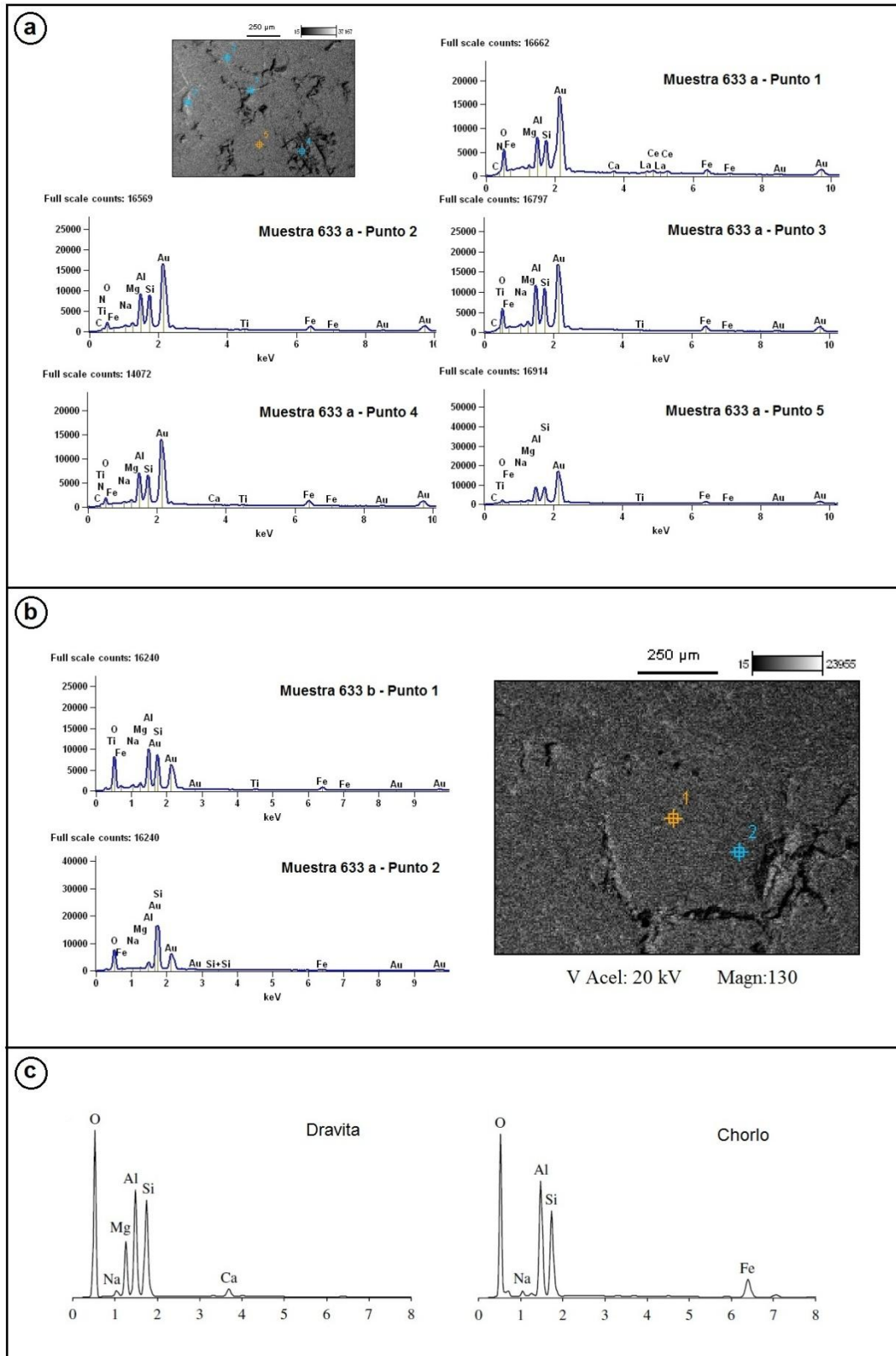


Figura 5.14: **a)** espectros obtenidos análisis puntuales sobre turmalina asociada al litodema Esquistos de la Micaela (Muestra 633 a). **b)** espectros obtenidos en dos análisis puntuales sobre un cristales de turmalina (Muestra 633 b). **c)** espectros patrón EDS de los grupos de turmalina dravita y chorlo. Registrados con detector de Si(Li) de ventana delgada. Las abscisas muestran la energía en keV, tensión de aceleración 20kV. (Tomado de Reed, 2005)

Tabla 5.2: relación de porcentajes en peso para los elementos hierro y magnesio obtenidos en los análisis puntuales de la muestra 633 a y 633 b representados en la Fig. 5.14 a y b.

	633a Punto 1	633a Punto 2	633a Punto 3	633a Punto 4	633a Punto 5	633b Punto 1	633b Punto 2
Relación Mg/Fe	0,24	0,29	0,30	0,15	0,22	0,42	0,52

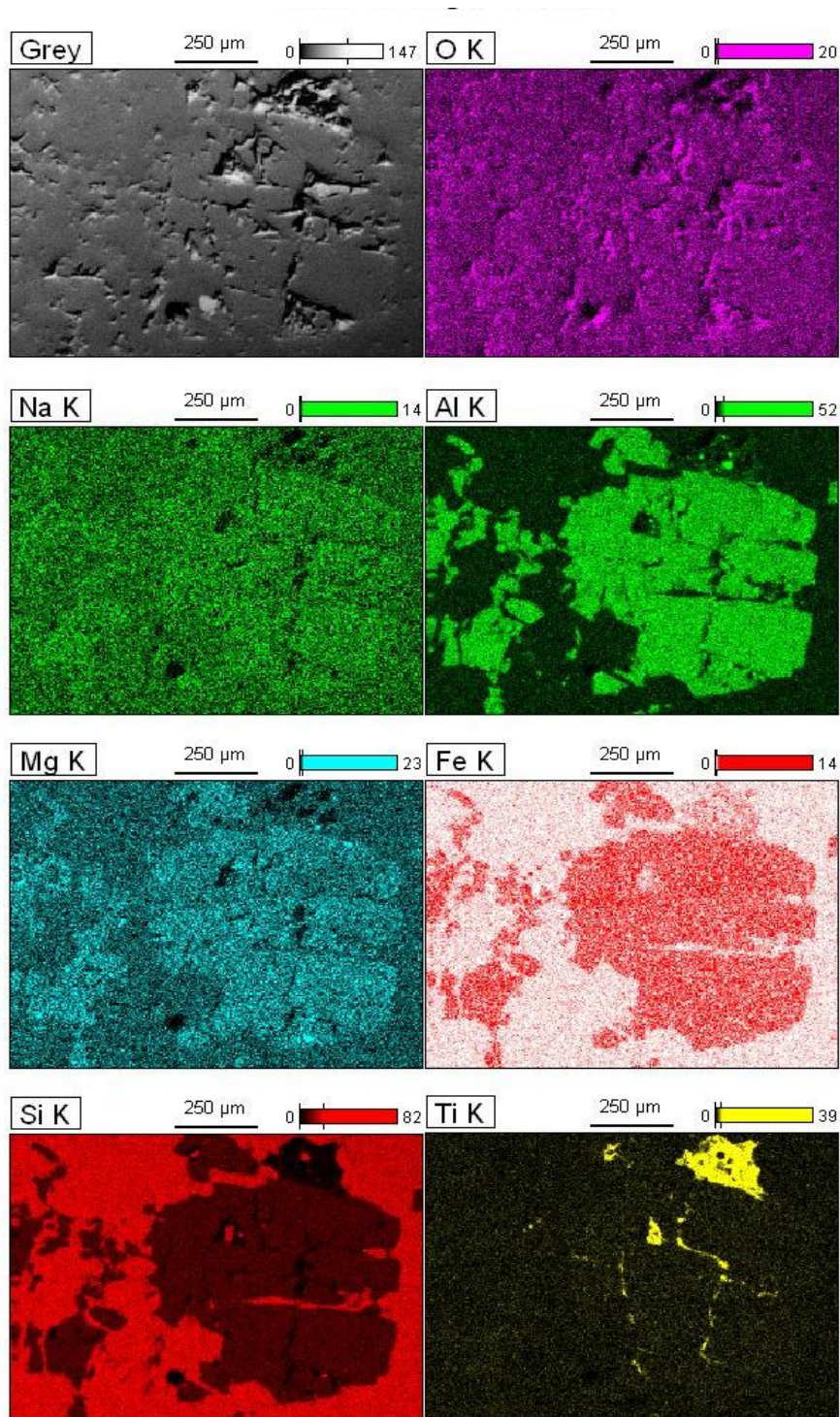


Figura 5.15: mapas elementales obtenidos en bloque pulido de turmalinita asociada al litodema Esquistos de la Micaela (muestra 633; mag.120; voltaje de aceleración 20,0 kV). Ver explicación en el texto.

La figura 5.15 muestra un mapeo composicional obtenido mediante análisis EDS. Se puede ver en esta imagen los mapas de los elementos oxígeno, sodio, aluminio, magnesio, hierro, silicio y titanio. En la porción derecha de cada mapa se destaca una sección basal de turmalina de 600 μm , fácilmente identificable en el mapa de hierro, con inclusiones de cuarzo de hasta 50 μm . A la izquierda de los mapas elementales se ubican cristales de turmalina de menor tamaño y alrededor ocurre cuarzo que se distingue en el mapa de silicio. En el mapa de titanio de la figura 5.15 se identifica que arriba de esta sección basal ocurre rutilo y también aparece como relleno en las fracturas de la turmalina conjuntamente con ilmenita. Para reconocer las variaciones composicionales en turmalina se recurrió a la utilización de un procesador de imágenes para superponer los mapas. Con esta herramienta fue posible identificar una zonación de tipo parche enriquecido en hierro en el sector superior del cristal de mayor tamaño y pequeñas zonas enriquecidas en magnesio en la periferia (Fig. 5.16).

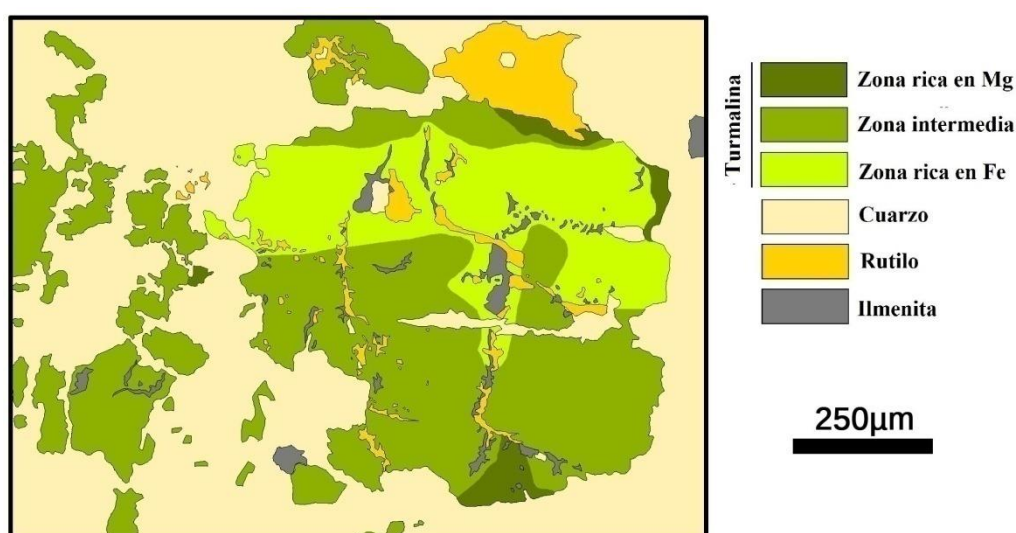


Figura 5.16: esquema construido a partir de la superposición de los mapas elementales de la figura 6.15 donde se pone de manifiesto la zonación de tipo parche en el cristal de turmalina situado a la derecha y el relleno de las fracturas con óxidos de hierro y titanio.

Se reconoció en esta mineralización núcleos detríticos heredados de turmalina que presentan zonación magmática preservada (Fig. 5.17a). El análisis EDS sobre el núcleo heredado de mayor tamaño (100 μm) presenta líneas características de oxígeno, hierro, sodio, magnesio, aluminio y silicio (Fig. 6.17b). Por comparación del espectro obtenido con espectros patrones (Reed, 2005) es posible asignarle una composición intermedia entre dravita y chorlo (ver fig. 5.14b). Esta sección basal presenta zonación concéntrica y contiene inclusiones de cuarzo en tono gris oscuro e inclusiones de alto peso atómico en tonos brillantes.

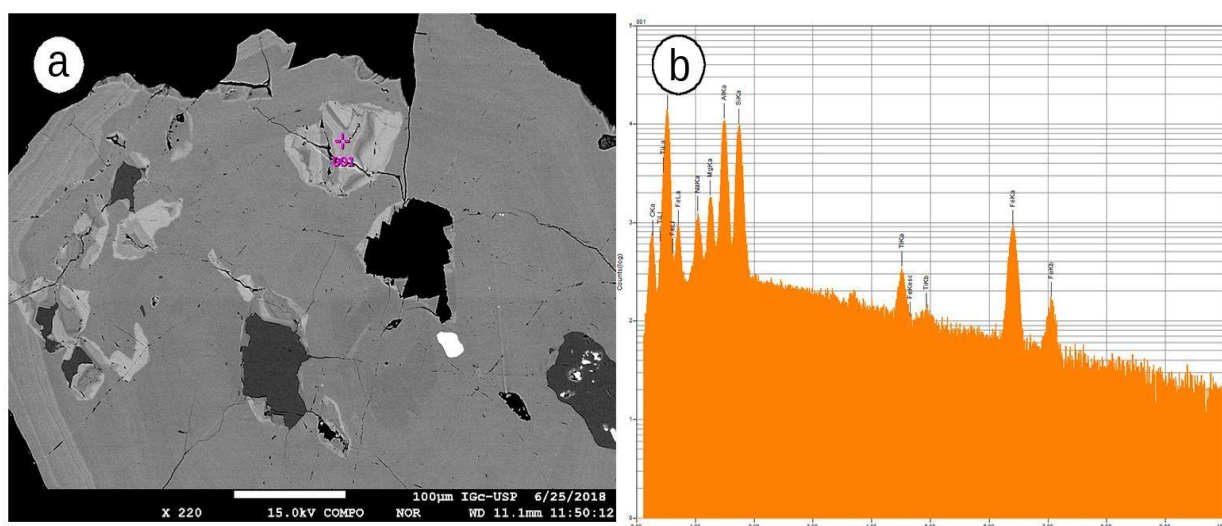


Figura 5.17: **a)** sección basal de turmalina con núcleo detrítico heredado que preserva zonación magmática (cruz violeta), inclusiones de cuarzo (tono gris oscuro) e inclusiones de alto peso atómico (BSE, escala 100 μm). **b)** EDS sobre núcleo heredado señalado en a) indicando composición intermedia entre dravita y chorlo.

El análisis de inclusiones reveló la presencia de monacita y circón. La figura 5.18a muestra secciones basales de turmalina con zonación concéntrica en fina escala y las inclusiones que fueron analizadas. El detalle de estas inclusiones brillantes puede verse en la figura 5.18b. Los espectros EDS son comparados con espectros patrones (Reed, 2005) y permiten señalar que la inclusión redondeada corresponde a monacita con cerio y lantano (Fig. 5.18c) mientras que el cristal euhedral de la figura 5.18b corresponde a circón (Fig. 5.18d). También la figura 5.18e muestra una inclusión brillante de 10 μm señalada con flecha roja. El espectro obtenido en el análisis se muestra en la figura 5.18f y corresponde a monacita con cerio, lantano y gadolinio.

Por otra parte, se realizó el análisis de las fases minerales que se encuentran rellenando fracturas. Se encontró que ocurren dos tipos de minerales y son coincidentes con las inclusiones de alto peso atómico analizadas anteriormente. Por un lado, la figura 5.19a muestra dos puntos analizados, los cuales corresponden ambos a rutilo con líneas características de oxígeno, hierro y titanio (Fig. 5.19b). Por otra parte, la figura 5.19c muestra tres puntos analizados y los mismos corresponden a monacita, con líneas características de oxígeno, fósforo, calcio, cerio y lantano (Fig. 5.19d).

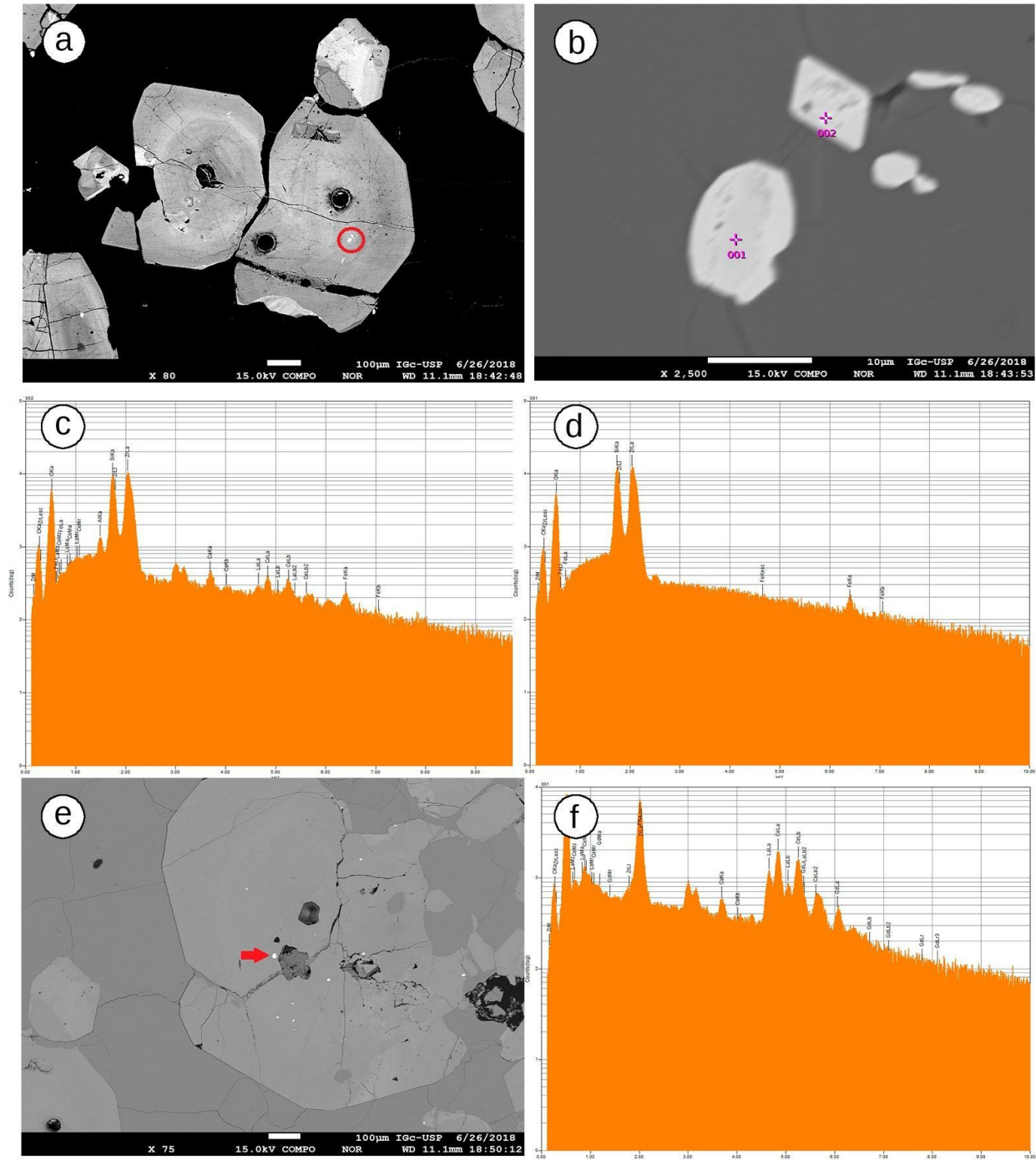


Figura 5.18: **a)** secciones basales de turmalina con zonación concéntrica e inclusiones de alto peso atómico, las señaladas dentro del círculo rojo fueron analizadas (BSE, escala 100 μm). **b)** detalle de las inclusiones señaladas en a) (BSE, escala 10 μm). **c)** EDS del punto 1 señalado en b), corresponde a monacita con Ce y La. **d)** EDS del punto 2 señalado en el cristal euedral de b), corresponde a circón. **e)** secciones basales de turmalina en tono gris claro con inclusiones brillantes. La flecha roja indica inclusión analizada (BSE, escala 100 μm). **f)** EDS de la inclusión señalada en e), corresponde a una monacita con Ce, La y Gd.

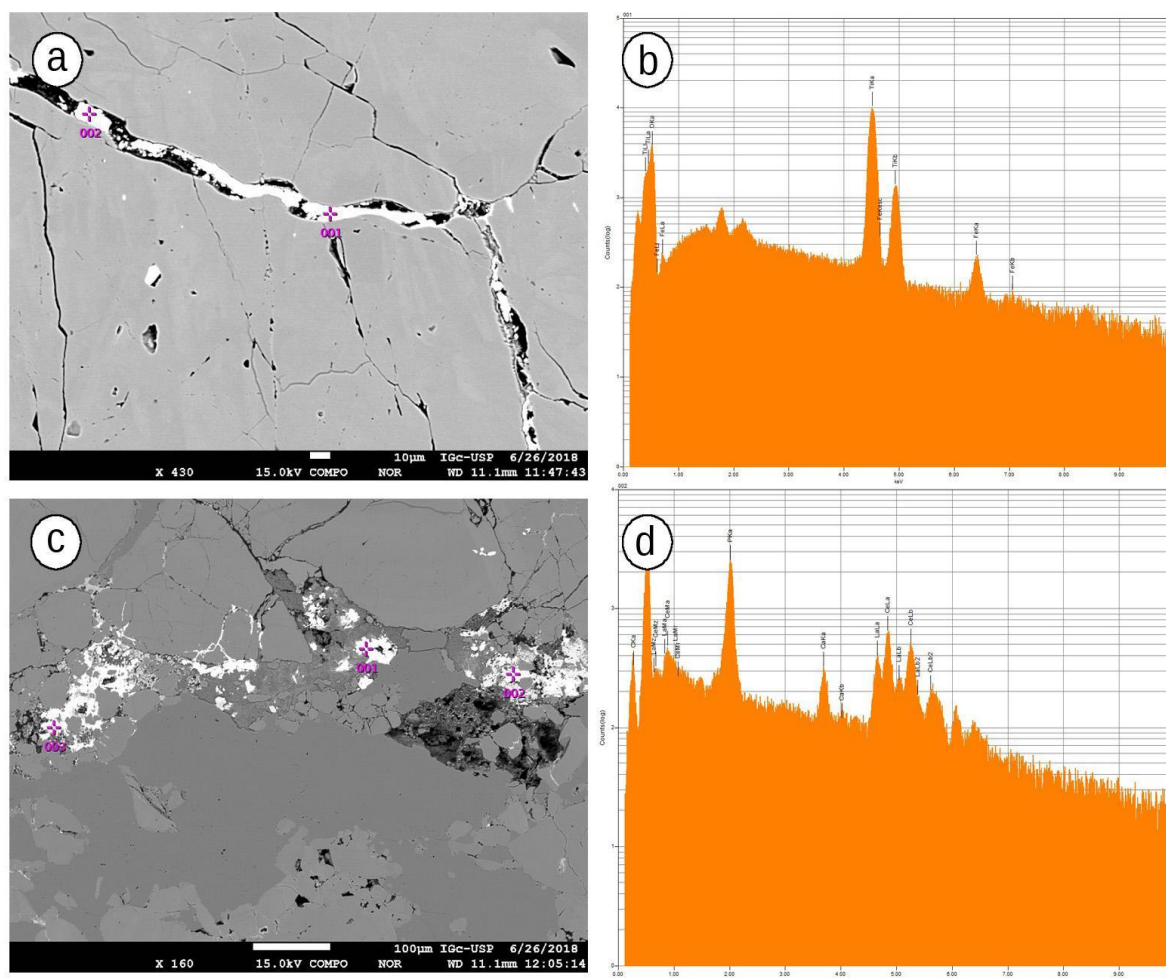


Figura 5.19: **a)** cristales de turmalina con fractura rellena por una fase de alto peso atómico (BSE, escala 10 μm). **b)** espectro EDS del punto 002 de a) señalando la presencia de rutilo. **c)** cuarzo en tono gris oscuro, turmalina en tono gris claro y fases de alto peso atómico relleno fracturas en tono brillante (BSE, escala 100 μm). **d)** espectro EDS del punto 002 de c) indica la presencia de monacita.

5.3 Síntesis de resultados y comparación entre ambas mineralizaciones

La primera observación realizada en este trabajo señala que en ambos litodemas del complejo Paso del Dragón ocurre mineralización de turmalinas oscuras, las cuales se desarrollan en una matriz completamente diferente para cada unidad.

La petrografía de estas muestras en microscopio óptico indica las primeras semejanzas entre ambos grupos de turmalina. Las características que comparten son la ocurrencia de zonación composicional, la presencia de inclusiones de circón y rutilo, y las fracturas que presentan los cristales.

Los análisis químicos obtenidos en el microscopio electrónico de barrido permitieron hacer una clasificación cualitativa en base a la comparación de los espectros obtenidos con espectros patrones de turmalina. Para las turmalinas que ocurren en el litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna todos los resultados obtenidos indicaron que se trata de

la especie dravita (Fig. 5.4 y 5.7). La evaluación de los resultados mostrados en la Tabla 5.2 muestra que las proporciones en porcentaje en peso de magnesio son de 5 a 10 veces superiores a la de hierro en esta mineralización.

Los resultados obtenidos en turmalinas del litodema Esquistos de la Micaela indican que se trata de una especie intermedia entre dravita y chorlo (Fig. 5.14). Las proporciones en porcentaje en peso mostradas en la Tabla 5.2 muestran un predominio de hierro sobre magnesio en la mayoría de los resultados, con relaciones de dos a cuatro veces superior al magnesio.

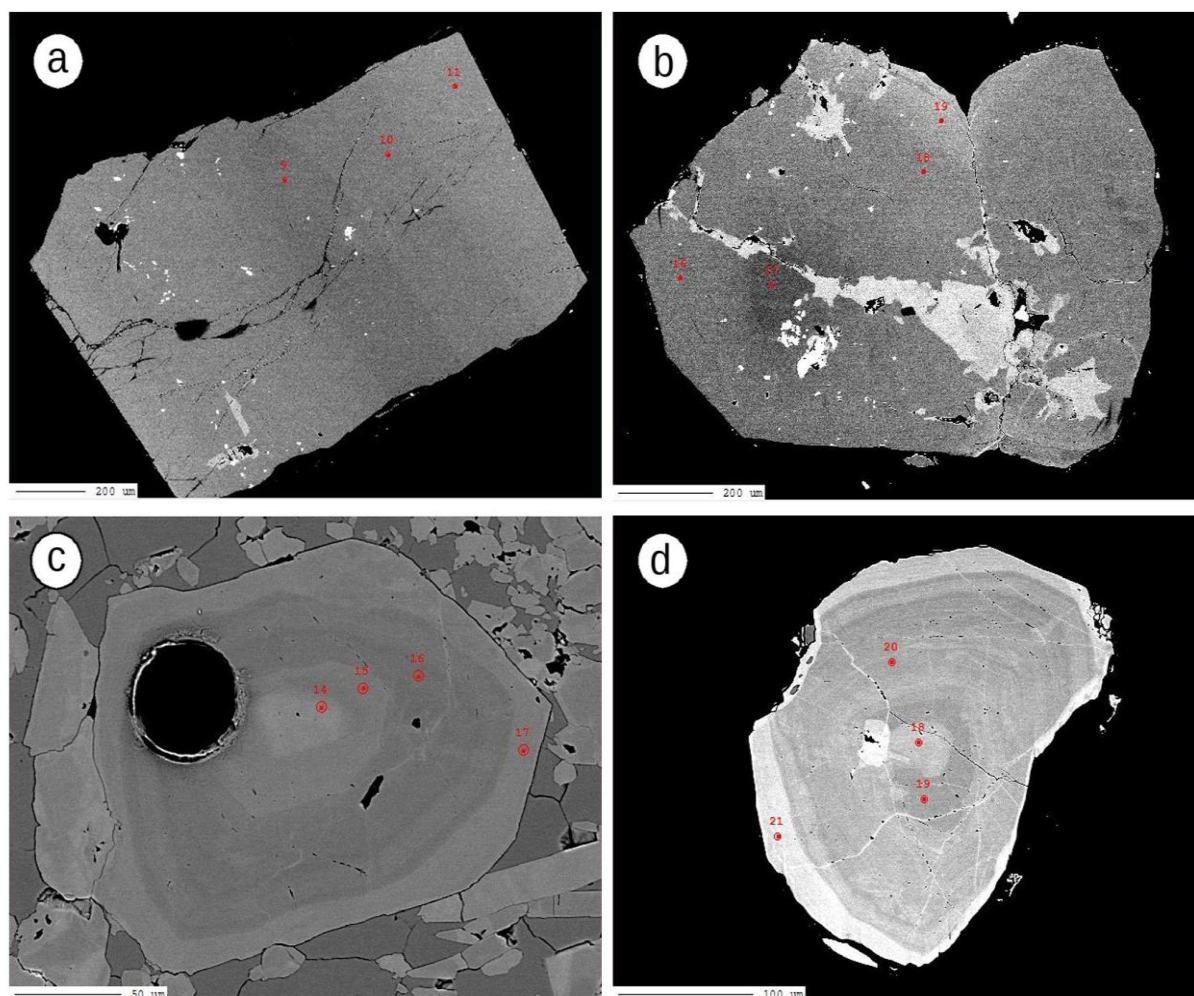


Figura 5.20: cristales de turmalina analizados por WDS. **a)** Fragmento longitudinal de turmalina asociada al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna. Puntos de centro a borde: 9, 10 y 11 (BSE, escala 200 μm). **b)** Sección basal analizada de turmalina asociada al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna. Puntos de izquierda a derecha: 16, 17, 18 y 19 (BSE, escala 200 μm). **c)** Sección basal de turmalina asociada al litodema Esquistos de la Micaela. Puntos de centro a borde: 14, 15, 16 y 17 (BSE, escala 50 μm). El círculo negro corresponde al volumen desprendido de la muestra por ablación láser para análisis de espectrometría de masas. **D)** Sección basal de turmalina con fina zonación oscilatoria asociada al litodema Esquistos de la Micaela. Puntos de centro a borde: 18, 19, 20 y 21 (BSE, escala 100 μm).

En ambas mineralizaciones la zonación composicional observada, tanto en microscopía óptica como electrónica, responde al contenido de hierro y magnesio (Figs. 5.5; 5.6;

5.15 y 5.16). Las zonas más oscuras en imágenes BSE son aquellas más enriquecidas en magnesio mientras que las zonas claras tienen mayor contenido en hierro. Además, el aumento de hierro en una zona suele ir acompañado con el aumento de calcio y la disminución de sodio.

Las ocurrencias de turmalina fueron analizadas por microsonda electrónica (WDS) en el proyecto ANII FCE_3_2016_1_126365 “Génesis e implicancias petrogenéticas de los niveles mineralizados de turmalina en el Complejo Paso del Dragón” (ver Figura 5.20). Los resultados indican que las turmalinas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna son puramente dravita (Tabla 5.3). En cuanto a las turmalinas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela, si bien tienen predominio de la especie dravita, presentan mayor variabilidad composicional. Los cristales pueden presentar núcleos de composición chorlo o tener zonas de Mg-Foitita (Tabla 5.3). Estos resultados son coincidentes con la interpretación realizada en este trabajo a partir de EDS.

Tabla 5.3: resultados de análisis WDS realizados en los cristales de turmalina de la figura 5.20 expresados en porcentaje en peso de óxidos. (Tr.Cl: turmalinas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna; Tr.Qz: turmalinas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela)

Tr.Cl	a-9	a-10	a-11	b-16	b-17	b-18	b-19
SiO ₂	38,23	38,03	37,21	37,95	38,15	37,47	37,17
Al ₂ O ₃	32,66	32,92	32,84	33,22	33,04	32,74	31,48
FeO	0,71	0,79	1,56	1,60	0,68	1,77	2,56
MnO	0,04	0,01	0,03	0,04	0,01	0,02	0,03
Cl	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
CaO	0,10	0,51	0,74	0,72	0,20	0,69	1,21
K ₂ O	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02
TiO ₂	0,08	0,29	0,34	0,22	0,03	0,34	0,47
Cr ₂ O ₃	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
F	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
Na ₂ O	2,92	2,73	2,59	2,54	2,75	2,60	2,36
MgO	11,09	10,68	10,21	10,14	10,96	10,08	10,75
	Dravita	Dravita	Dravita	Dravita	Dravita	Dravita	Dravita

Tr.Qz	c-14	c-15	c-16	c-17	d-18	d-19	d-20	d-21
SiO ₂	36,38	36,10	36,84	36,59	36,35	36,91	36,42	37,14
Al ₂ O ₃	31,02	34,03	33,30	33,08	33,00	34,60	33,21	33,78
FeO	10,08	7,41	6,16	7,85	6,81	6,22	5,98	7,94
MnO	0,02	0,04	0,04	0,06	0,02	0,04	0,05	0,04
Cl	0,00	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,00	0,03
CaO	0,33	0,59	0,72	0,65	0,76	0,22	0,79	0,69
K ₂ O	0,00	0,04	0,02	0,00	0,01	0,02	0,04	0,00
TiO ₂	0,48	0,85	0,59	0,68	0,92	0,16	0,69	0,78
Cr ₂ O ₃	0,05	0,06	0,00	0,00	0,12	0,15	0,01	0,00
F	0,10	0,01	0,10	0,06	0,00	0,00	0,05	0,00
Na ₂ O	2,43	1,74	1,88	1,73	1,73	1,51	1,93	1,61
MgO	5,63	5,30	6,79	5,44	6,35	5,99	6,77	5,20
	Chorlo	Dravita	Dravita	Dravita	Dravita	Mg-Foitita	Dravita	Dravita

Respecto a las inclusiones presentes en estas muestras, si bien las turmalinas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna presentan una mayor abundancia que las asociadas al litodema Esquistos de la Micaela, se trata esencialmente de las

mismas especies en ambas: circón, monacita y rutilo. La diferencia en las inclusiones presentes se encuentra cuando incluyen matriz: clorita en las primeras y cuarzo en las segundas. La ocurrencia de monacita y rutilo se encuentran asociada principalmente a sistemas de fracturas en los cristales de turmalina o rodeando a los mismos, lo que indica que se trata de un proceso posterior al que originó la mineralización.

La interpretación de los datos obtenidos sugiere que ambas mineralizaciones de turmalina fueron originadas a partir de un único fluido hidrotermal o magmático rico en boro, posiblemente en una cuenca de back como sugirió Peel (2012). Este fluido al interactuar con rocas ultramáficas generó turmalinas esencialmente magnesianas, y por otra parte, la interacción del mismo con sedimentos psamo-pelíticos generó turmalinas con zonación composicional oscilatoria en muy fina escala. Posteriormente, como indicó Garda *et al.* (2016) para las turmalinas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna, un segundo fluido rico en Ti, Fe, Ca, V, Sr, Li, y posiblemente TTRR, interactuó con las turmalinas magnesianas a lo largo de fracturas y los bordes de los cristales generando la zonación en parches y sobre bordes de cristales (Fig. 5.5). En base al estudio realizado, se puede indicar que este fluido también afectó las turmalinas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela generando los sobrecrecimientos concéntricos enriquecidos en hierro así como sobrecrecimientos en fracturas (Figs. 5.13; 5.17) Así mismo, el tercer fluido señalado por Garda *et al.* (2016) rico en TTRR, Y y Ti en la mineralización de turmalina asociada al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna, que sería el responsable de la precipitación de monacita y óxido de titanio, actuó también sobre la mineralización de turmalina asociada al litodema Esquistos de la Micaela con similares consecuencias. Este último fluido no tuvo mayor interacción con los cristales de turmalina propiamente sino que provocó la precipitación de las fases mencionadas en fracturas preexistentes (Figs. 5.9; 5.13 y 5.19).

En cuanto a la deformación que afectó a ambos litodemas, el registro que se preserva en los cristales de turmalina es de tipo frágil. En la mineralización de turmalinas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela existe evidencia de un evento compresional registrado por microfallas (Figs. 5.11 y 5.13). Posiblemente este evento esté vinculado con la actividad de la Zona de Cizalla de Cerro Amaro. Las condiciones de temperatura de la deformación pueden establecerse a partir del mecanismo de recristalización de cuarzo, el cual se indicó por rotación de subgranos, siendo este proceso señalado en el rango entre 400 y 500 °C (Stipp *et al.*, 2002).

Capítulo 6: Conclusiones

Turmalinas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna

- Son cristales euhedrales con tamaños entre 50 a 2000 μm
- Se presentan homogéneos ó con zonación de tipo parche
- Por análisis EDS se determinó que corresponden a la especie dravita
- Las inclusiones presentes son clorita, circón, rutilo y monacita
- Preservan evidencia de deformación frágil

Turmalinas asociadas al litodema Esquistos de la Micaela

- Son cristales euhedrales con tamaños entre 50 a 1000 μm
- Presentan zonación concéntrica oscilatoria de fina escala
- Por EDS se determinó que son una especie intermedia entre dravita y chorlo
- Las inclusiones presentes son cuarzo, circón, rutilo y monacita
- Preservan evidencia de deformación frágil

Química y génesis de ambas mineralizaciones

Ambas muestras de turmalinas estudiadas en esta investigación corresponden a términos magnesianos. En el caso de la mineralización que ocurre asociada a las rocas máficas del litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna se trata puramente de la especie Dravita. En tanto, la mineralización encontrada en el litodema Esquistos de la Micaela presenta una química intermedia entre las especies Dravita y Chorlo.

La zonación química que ocurre en estos cristales responde fundamentalmente al intercambio entre hierro y magnesio, siendo en las turmalinas asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna generalmente en forma de parches mientras que en las asociadas a los Esquistos de la Micaela suele ser concéntrica oscilatoria y de fina escala.

Las inclusiones presentes en ambas mineralizaciones corresponden a las mismas fases minerales: rutilo, circón y monacita. Sólo se diferencian las inclusiones que involucran a la matriz de las mismas, siendo clorita para las asociadas al litodema Serpentinitas del Cerro la Tuna y cuarzo para la mineralización asociada al litodema Esquistos de la Micaela.

Los datos obtenidos permiten señalar que ambas mineralizaciones fueron originadas a partir del mismo fluido hidrotermal o magmático rico en magnesio y comparten la

historia evolutiva siendo afectadas por al menos dos fluidos: primero uno rico en hierro generando intercambio de magnesio con cristales preexistentes y posteriormente uno rico en tierras raras y titanio que originó la formación de monacita y rutilo en fracturas y bordes de cristales.

Las diferencias texturales y composicionales observadas entre ambas mineralizaciones se atribuyen a la naturaleza diferente de las rocas encajantes.

Posteriormente, ambas unidades son sometidas a un evento de deformación frágil evidenciado por la fracturación de las cristales de turmalina. La presencia de fallamientos indica que este evento podría estar vinculado a la actividad de la Zona de Cizalla de Cerro Amaro y alcanzó condiciones de temperatura de al menos 400 °C.

Bibliografía

- Akizuki M., Kuribayashi T., Nagase T., Kitakaze A. (2001). Triclinic liddicoatite and elbaite in growth sectors of tourmaline from Madagascar. *American Mineralogist* v.86, p. 364-369
- Anovitz L.M., Grew E.S. (1996). Mineralogy, petrology and geochemistry of boron: an introduction. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (E.S. Grew & L.M. Anovitz, eds.). *Rev. Mineral.*, v.33, p. 1-40.
- Bosi F., Luchessi S. (2007). Crystal chemical relationships in the tourmaline group: structural constraints on chemical variability. *Am. Mineral.* V.92, p. 1054-1063.
- Bossi J. y Campal, N. (1992). Magmatismo y tectónica transcurrente durante el Paleozoico inferior del Uruguay. Gutiérrez, J., Saavedra, J., and Rábano, I., eds., *Paleozoico Inferior de Ibero-América: Alicante, Universidad de Extremadura*, p. 343–356.
- Desbois G., Ingrin J. (2007). Anisotropy of hydrogen diffusion in tourmaline. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, p.5233-5243.
- Dutrow B.L., Henry D.J. (2011). Tourmaline: a geological DVD. *Elements* v.7, p.301–306.
- Fragoso Cesar, A.R.S. (1980). O Cráton do rio de La Plata e o Cinturão Dom Feliciano no Escudo Uruguaio-Sul-Riograndense. XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, v.5, p.2879-2892 (Camboriú).
- Garda G.M., Andrade S., Peel E. (2016). SEM/EDS-Assisted LAM-ICPMS Analyses of Tourmaline of Tourmalinites Hosted in Serpentinites of the Paso Del Dragón Complex, Northeastern Uruguay. *Microscopy & Microanalysis Meeting*, Columbus - Ohio, USA.
- Garda G.M., Andrade S., Sayeg I.J., Peel E. (2017). An SEM-EDS-assisted LA-ICP-MS Study of REE-Bearing Minerals From the Cerro La Tuna Tourmalinite, Paso Del Dragón Complex, Northeastern Uruguay. *Acta Microscópica*, v.26, s.B, p. 63-64.
- Garratt-Reed A.J., Bell D.C. (2003). Energy dispersive X-Ray analysis in the electron microscope. Ed. BIOS Scientific Publishers Limited, Oxford, 151 pp.
- Gaucher C., Frimmel H.E., Germs G.J.B. (2011). Tectonic Events and Palaeogeographic Evolution of Southwestern Gondwana in the Neoproterozoic and Cambrian. En: Gaucher, C., Sial, A.N., Halverson, G.P., Frimmel, H.E. (Eds): *Neoproterozoic-Cambrian Tectonics*,
- Goldschmidt V.M. (1922). *Atlas der Kristallformen*. Carl Winters Universitäts Buchhandlung, Heidelberg, Germany IX, 193 pp.
- Goldstein J.I., Yakowitz H. (1975). *PRACTICAL SCANNING ELECTRON MICROSCOPY* Electron and Ion Microprobe Analysis. Plenum Press, New York, 582 pp.

- Hawthorne F.C. (2002). Bond-valence constraints on the chemical composition of tourmaline. *Can. Mineral.*, v.40, p. 789-797.
- Hawthorne F.C., Henry D.J. (1999). Classification of the minerals of the tourmaline group. *Eur. J. Mineral.*, v.11, p. 201-215.
- Hawthorne F.C., Dirlam D.M. (2011) Tourmaline the indicator mineral: From atomic arrangement to Viking navigation. *Elements*, v.7, p.307-312.
- Henry D.J., Guidotti C.V. (1985). Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, v.70, p.1-15.
- Henry D.J., Dutrow B.L. (1996). Metamorphic tourmaline and its petrologic applications. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (Grew & L.M. Anovitz, eds.). *Rev. Mineral.*, v.33, p. 503-557.
- Henry D.J., Kirkland B.L., Kirkland D.W. (1999). Sector-zoned tourmaline from the cap rock of a salt dome. *Eur. J. Mineral.*, v.11, p. 263-280.
- Henry D.J., Novák M., Hawthorne F.C., Ertl A., Dutrow B.L., Uher O., Pezzotta F. (2011) Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *American Mineralogist*, v.96, p. 895-913.
- Kawakami T. (2001): Boron depletion controlled by the breakdown of tourmaline in the migmatite zone of the Aoyama area, Ryoke metamorphic belt, southwestern Japan. *Can. Mineral.*, v.39, p. 1529-1546.
- Klein C., Hurlbut Jr. C.S. (1997). *Manual de Mineralogía*, basado en la obra de J.D. Dana. Ed. Reverté, España, v.2, p.520-527.
- Leeman W.P. y Sisson V.B. (1996). Geochemistry of boron and its implications for the crustal and mantle processes. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (Grew & L.M. Anovitz, eds.). *Rev. Mineral.*, v.33, p. 645-708.
- Lussier A.J., Abdu Y., Hawthorne F.C., Michaelis V.K, Aguiar P.M., Kroeker S. (2011). Oscillatory zoned liddicoatite from Anjanabonoina, central Madagascar. I. Crystal chemistry and structure by SREF and ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy. *Can. Mineral.*, v.49, p. 63-88.
- Marschall H.R., Altherr R., Kalt A., Ludwig T. (2008). Detrital, metamorphic and metasomatic tourmaline in high-pressure metasediments from Syros (Greece): intra-grain boron isotope patterns determined by secondary-ion mass spectrometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, v.155, p. 703-717.
- Moore J.N., Christenson B.W., Allis R.G., Browne P.R.L., Lutz, S.J. (2004). The mineralogical consequences and behavior of descending acid-sulfate waters: an example from the Karaha – Telaga Bodas geothermal system, Indonesia. *Can. Mineral.*, v.42, p. 1483-1499.
- Nakano T., Nakamura E. (2001). Boron isotope geo-chemistry of metasedimentary rocks and tourmalines in a subduction zone metamorphic suite. *Phys. Earth Planet.*

- Int., v.127, p. 233-252.
- Núñez P., Faraone M., Peel E., Gallardo P. (2013). Caracterización de turmalina asociada a las serpentinitas del Cerro La Tuna mediante microscopía electrónica de barrido. VII Congreso Uruguayo de Geología, Montevideo, Uruguay. Actas en CD-rom.
- Peel E. (2012). Petrografia, geoquímica e geocronologia do Complexo Paso del Dragón, Nordeste do Uruguai: Implicações geotectônicas na evolução do Cinturão Dom Feliciano. Tese Doutorado, São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Peel E. (2014). Petrografia e química mineral de turmalinito associado aos serpentinitos do Cerro La Tuna, Cinturão Dom Feliciano, NE do Uruguai. 47º Congresso Brasileiro de Geologia. Salvador de Bahía, Brasil. Actas en CD-rom.
- Peel E., Sánchez Bettucci L., Basei M.A.S. (2018). Geology and geochronology of Paso del Dragón Complex (northeastern Uruguay): Implications on the evolution of the Dom Feliciano Belt (Western Gondwana). *Journal of South American Earth Sciences*, v.85, p.250-262.
- Pezzotta F, Laurs BM (2011) Tourmaline: The kaleidoscopic gemstone. *Elements*, v 7, p. 333-338
- Porada H. (1979). The Damara-Ribeira orogen of the Pan-African-Brasiliano Cycle in Namibia (Southwest Africa) and Brazil as interpreted in terms of continental collision. *Tectonophysics*, v.57, p. 237-265.
- Preciozzi F., Spoturno J., Heinzen W., Rossi P. (1985). Carta Geológica del Uruguay a escala 1:500.000, Dirección Nacional de Minería y Geología, pp. 92.
- Preciozzi F., Masquelin H., Basei M.A.S. (1999). The namaqua/grenville terrane of eastern Uruguay. In: 2nd South American Symposium on Isotope Geology, Argentina, p. 338–340.
- Reed S.J.B. (2005). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Ed. Cambridge University Press, New York, 192 pp.
- Sánchez Bettucci L., Peel E., Oyhantçabal P. (2010). Precambrian geotectonic units of the Río de La Plata cráton. *International Geology Review*, v.52: 1, p. 32-50.
- Severin K. P. (2004). *Energy dispersive spectrometry of common rock forming minerals*. Ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 225 pp.
- Slack J. F. (1996). Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In *Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (Grew & L.M. Anovitz, eds.). *Rev. Mineral.*, v.33, p. 559-644.
- Stipp M., Stünitz H., Heilbronner R., Schmid S.M. (2002). The eastern Tonale fault zone: a 'natural laboratory' for crystal plastic deformation of quartz over a temperature range from 250 to 700 °C. *Journal Struct. Geol.*, v.24, p. 1861-1884

- Thomson J.A. (2006). A rare garnet – tourmaline – sillimanite – biotite – ilmenite – quartz assemblage from the granulite-facies region of south-central Massachusetts. *Am. Mineral.*, v.91, p. 1730-1738.
- van Hinsberg V.J. (2011). Preliminary experimental data on trace-element partitioning between tourmaline and silicate melt. *Can. Mineral.*, v.49, p. 153-163.
- van Hinsberg V.J., Schumacher J.C., Kearns S., Mason P.R.D., Franz G. (2006). Hourglass sector zoning in metamorphic tourmaline and resultant major and traceelement fractionation. *Am. Mineral.*, v.91, p. 717-728.
- van Hinsberg V.J., Marschall H.R. (2007). Boron isotope and light element sector zoning in tourmaline: implications for the formation of B-isotopic signatures. *Chem. Geol.*, v.238, p. 141-148.
- van Hinsberg V.J., Schumacher J.C. (2007) Intersector element partitioning in tourmaline: a potentially powerful single crystal thermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v.153, p. 289-301.
- van Hinsberg V.J., Schumacher J.C. (2011). Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral in the Haut-Allier metamorphic suite, Massif Central, France. *Canadian Mineralogist*, v.49, p.177-194.
- van Hinsberg V.J., Henry D.J., Dutrow B.L. (2011a) Tourmaline as a petrologic forensic tool: A unique recorder of its geologic past. *Elements*, v.7, p. 327-332.
- van Hinsberg V.J., Henry D.J., Marschall H.R. (2011b). Tourmaline: an ideal indicator of its host environment. *The Canadian Mineralogist*, v. 49, p.1-16.
- Wadoski E.R., Grew, E.S., Yates M.G. (2011). Compositional evolution of tourmaline-supergrupp minerals from granitic pegmatites in the Larsemann Hills, East Antarctica. *Can. Mineral.*, v.49, p. 381-405.
- Will T. M., Frimmel H.E., Gaucher C., Bossi J. (2014). Geochemical and isotopic composition of Pan-African metabasalts from southwestern Gondwana: Evidence of Cretaceous South Atlantic opening along a Neoproterozoic back-arc.