

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

SECCION DE POSTGRADO Y SEGUNDA ESPECIALIZACION



**TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE :
MAESTRO EN CIENCIAS
MENCION FISICA**

**“CARACTERIZACION DE ROCAS PIROCLASTICAS DEL
VOLCAN SABANCA YA”**

PRESENTADA POR:

SUSANA M. PETRICK CASAGRANDE

LIMA - PERU

1995

RESUMEN

Al sur del Perú entre los 15 y 18° de latitud sur, en los departamentos de Arequipa, Moquegua y Tacna, hay una franja volcánica producida por el fenómeno de subducción de la placa de Nazca debajo de la placa Americana. En esta región existen varios volcanes activos que representan peligros potenciales para las poblaciones cercanas por las pérdidas humanas y económicas que provocarían en caso de una eventual erupción.

Con la finalidad de preveer la magnitud de los daños causados por una erupción volcánica futura es necesario estudiar los restos de eventos pasados. La caracterización de las rocas producidas por la solidificación del magma es ciertamente una de las herramientas más importantes.

En este trabajo presentamos los resultados de estudios realizados en tres bombas (rocas piroclásticas) del volcán Sabancaya. Las técnicas empleadas en dicha caracterización comprenden análisis químicos, difracción de rayos X (XRD), caracterización mineralógica por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis químico por energías dispersivas de rayos X (EDS) y fundamentalmente espectroscopía Mössbauer de Fe.

Los resultados obtenidos de las técnicas convencionales permitieron clasificar a las rocas mineralógica y químicamente. Los resultados de SEM y EDS permitieron determinar que el hierro se encuentra distribuido principalmente en óxidos y silicatos de hierro como anfíboles, olivinas, piroxenos y micas.

El análisis de los espectros Mössbauer de muestras poliminerales a temperatura ambiente y a 4.2 K, así como de fracciones minerales separadas de las rocas por diversos métodos nos permitió determinar la presencia en las rocas de partículas ultrafinas, en el rango de 50 a 200 Å, de minerales ferromagnéticos. Otro de los resultados que es posible obtener a través de esta técnica es la relación Fe^{+2}/Fe^{+3} , que nos ha permitido establecer que las micas fueron sometidas a un proceso de oxidación probablemente debido al calentamiento a temperaturas cercanas a los 700° C.

La información proporcionada por estos resultados además de servir en la determinación de los procesos de petrogénesis nos ayudan a establecer métodos de trabajo para otros tipos de estudio, como dataciones por trazos de fisión, termoluminiscencia y resonancia de spin electrónico, así como a la correcta interpretación de los resultados de ellos obtenidos.

INDICE

Resumen	
Indice	
Introducción.	1
Capítulo I: Introducción a la Mineralogía y Petrología.	
1.1 Clasificación de las rocas	6
1.2 Algunas nociones de Petrología	7
1.3 Características químicas de las rocas	13
1.4 Clasificación de las especies minerales	15
1.4.1 La clase de los silicatos	16
1.4.2 El grupo de la Olivina	18
1.4.3 El grupo de los Piroxenos	18
1.4.4 El grupo de los anfíboles	19
1.4.5 La subclase de los filosilicatos	20
1.5 La biotita	24
1.5.1 Estructura de la biotita	24
1.5.2 Composición química y paragénesis de la Biotita	25
1.6 El grupo de los feldespatos	26
1.7 La clase de los óxidos	28
1.7.1 Grupo de la hematita	29
Capítulo II: Absorción resonante y efecto Mössbauer	
2.1 Absorción resonante y fluorescencia	31
2.2 El Efecto Mössbauer	35
2.3 El efecto Mössbauer y las interacciones hiperfinas	36
2.3.1 El corrimiento isomérico	37
2.3.2 Interacción Cuadrupolar Eléctrica	40
2.3.3 Interacción Magnética hiperfina	42
2.3.4 Interacción Magnética y Cuadrupolar Combinadas	43
2.4 Intensidad relativa de las líneas	45

2.5 Efecto Mössbauer en ⁵⁷ Fe	47
Capítulo III: Espectroscopía Mössbauer en Minerales	51
3.1 Espectro Mössbauer en óxidos de Fe	53
3.1.1 Hematita	54
3.1.2 Maghemita	55
3.1.3 Magnetita	56
3.1.4 Ilmenita	56
3.2 Espectros Mössbauer en Silicatos	57
3.2.1 Olivinas	58
3.2.2 Piroxenos	58
3.2.3 Anfiboles	59
3.2.4 Micas	60
Capítulo IV: Parte Experimental - Resultados y Discusión	
4.1 Características Macroscópicas	63
4.2 Características Microscópicas	64
4.2.1 Textura	64
4.2.2 Fenocristales	64
4.3 Resultados de los análisis químicos	70
4.4 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis químico por energías dispersivas de rayos X (EDS)	71
4.5 Resultados de Difracción de rayos X	86
4.6 Resultados de la espectroscopía Mössbauer	96
4.6.1 Oxidos de Fe	96
4.6.2 Biotita	99
4.6.3 Verdes	100
4.6.4 Muestras B1, B2 y B3	102
5 Conclusiones	107
6 Recomendaciones para trabajos futuros	111
Apéndice A: Análisis químico por energías dispersivas de rayos X.	

INTRODUCCION

El sur del Perú se caracteriza por la presencia de numerosos volcanes Cuaternarios, algunos de ellos activos. Uno de éstos es el volcán nevado Sabancaya, localizado a 70 km al noroeste de la ciudad de Arequipa, en la región del valle del Colca en la provincia de Cailloma.

A fines de 1986 el Sabancaya inició una incesante actividad fumarólica causando alarma entre la población y preocupación de las autoridades, ya que al parecer este volcán no había dado señales de actividad en los últimos 200 años, habiendo informaciones históricas que señalan actividad de este tipo en 1750 y 1784.

El Instituto Geofísico del Perú inició inmediatamente el estudio del volcán por técnicas de teledetección con la finalidad de cartografiar los diferentes eventos efusivos llegando a la conclusión que el volcán nevado Sabancaya es un peligro potencial para la región noroeste de Arequipa, ya que en el caso de una eventual explosión volcánica los valles del Colca y de Sihuas serían afectados por los productos dinámicos generados, dañándose principalmente la infraestructura de desarrollo agro-industrial y afectando directamente a una población de aproximadamente 70,000 habitantes que viven en numerosos poblados y caceríos a lo largo de los valles del Colca y de Sihuas [11].

En 1990 la actividad fumarólica del volcán nevado Sabancaya se incrementó, iniciando un proceso explosivo, caracterizado por la emisión de gran cantidad de productos piroclásticos, cenizas y bombas. Simultáneamente la fusión de los glaciares dió lugar a la generación de coladas de lodo y lahares.

En éste trabajo presentamos los resultados de la caracterización de tres bombas volcánicas, efectuada con la finalidad de determinar: (i) las diferentes fases minerales que las constituyen, (ii) la manera como el elemento Fe se encuentra distribuido en dichas fases y (iii) obtener alguna información sobre la historia térmica de las rocas. Estos datos son fundamentales para predecir el comportamiento del volcán en el caso de una eventual explosión de acuerdo a lo que veremos en los capítulos siguientes, así como también revisten enorme importancia para determinar las técnicas de datación más apropiadas para fechar eventos volcánicos anteriores, e interpretar sus resultados de manera óptima.

Las muestras estudiadas fueron colectadas de la inmediaciones del volcán el día 19 de enero de 1994, en un paraje cercano al cacerío de Sallalli, próximo a la estación del Instituto Geofísico del Perú en Cajamarca (ver fig. 1).



Figura 1.- Alrededores del volcán nevado Sabancaya, mostrando el lugar de donde se extrajeron las muestras. Chivai, Carta Geográfica Nacional escala 1/100,000.

Las muestras fueron tomadas de las paredes de uno de los canales principales recientemente formados debido a la erosión producida por la bajada de aguas de deshielo de las partes altas de los nevados Sabancaya y Ampato con desembocadura en Cajamarca, a 5600 metros sobre el nivel del mar. En esta zona el suelo está constituido por una sucesión de estratos de 50 cm a 3 m de espesor de materiales fluvio-glaciáricos, principalmente arenas retrabajadas, intercaladas con algunos niveles de cenizas (ver fig. 2). Hacia el lado izquierdo (observando en la dirección sureste) los sedimentos chocan con una pared de lavas, lo que indicaría que estas son de formación anterior.

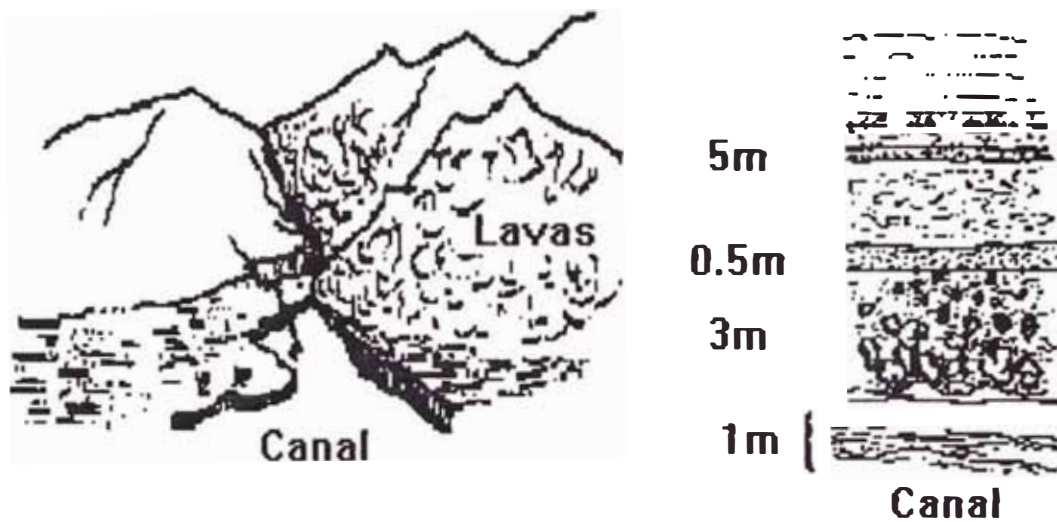


Figura 2.- Esquema de la ubicación del canal y estratigrafía de las paredes del mismo.

El estrato del que fueron extraídas las bombas corresponde a un flujo piroclástico de bloques y cenizas (block and ash flow), conformado por bloques andesíticos en su mayoría de forma redondeada con aproximadamente 20-30 cm de diámetro y cenizas de color rosado, ubicado 8 m por debajo del nivel actual del suelo.

Los estudios realizados comprenden técnicas convencionales de estudio de rocas como análisis químicos totales, microscopía óptica de reflexión y transmisión y difracción de rayos X, y algunas técnicas especiales como microscopía óptica de barrido (SEM), análisis químico puntual por energías dispersivas de rayos X (EDS) y espectroscopía Mössbauer (MS).

El trabajo está dividido en cuatro capítulos en el primero de los cuales damos una breve introducción a la geodinámica, mineralogía y petrología con la finalidad de establecer algunos conceptos básicos necesarios para entender los procesos magmáticos que dan origen a las rocas ígneas materia de nuestro estudio, familiarizarnos con la clasificación de las rocas, silicatos y óxidos, y establecer la cristalografía de los minerales importantes en nuestro estudio.

En el capítulo II se explican los fundamentos físicos del efecto Mössbauer, la interpretación y el tipo de información que es posible obtener del análisis de los espectros Mössbauer obtenidos usando como radiación incidente las desintegraciones gamma de 14.4 keV del ^{57}Fe .

El capítulo III trata de la aplicación de la espectroscopía Mössbauer al estudio de algunos silicatos y óxidos de Fe, haciendo énfasis en la determinación de la variedad de sitios cristalográficos que pueden ser ocupados por el hierro en sus dos principales estados de oxidación: Fe^{+2} y Fe^{+3} .

En el capítulo IV presentamos los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras: tipo de roca, mineralogía, composición química de cada uno de los minerales constituyentes y resultados del análisis de los espectros Mössbauer obtenidos de cada una

de las rocas a temperatura ambiente y a 4.2 K, así como de minerales específicos separados de la roca por diversos métodos.

Dado el carácter didáctico de la tesis hemos incluido el apéndice A en el que se presenta una breve explicación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y del análisis químico por energías dispersivas de rayos X (EDS), por ser estas dos técnicas relativamente novedosas.

La realización de este estudio ha sido posible gracias al financiamiento otorgado por el Centro Latinoamericano de Física (CLAF). La parte del trabajo correspondiente a espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X fué desarrollado en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, en Rio de Janeiro, Brasil. La caracterización mineralógica, microscopía electrónica de barrido y análisis químico por energías dispersivas de rayos X se llevaron a cabo en el Departamento de Ciencia dos Materiais e Metalurgia de la Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio).

CAPÍTULO I

INTRODUCCION A LA MINERALOGIA Y PETROLOGÍA

1.1 Clasificación de las rocas

Por definición una roca es una porción individual de corteza terrestre, compuesta de uno o varios minerales mezclados cuya ocurrencia e identificación contribuyen a determinar la génesis de la roca misma.

Generalmente las rocas se clasifican en tres grandes clases, de acuerdo a su origen [21]:

(i) Rocas Ígneas.- Aquellas consolidadas a partir del *magma* o materia rocosa fundida.

(ii) Rocas Sedimentarias.- Producidas por la deposición de material resultante de la transformación química y/o física de rocas preexistentes sobre la superficie terrestre.

(iii) Rocas Metamórficas.- Producidas por la acción de las altas temperaturas y fuertes presiones existentes en las profundidades de la corteza terrestre, a partir de rocas preexistentes.

En este capítulo hablaremos únicamente de las rocas ígneas, por ser estas las de interés para nuestro trabajo.

Como indicamos en el párrafo anterior las rocas ígneas son aquellas consolidadas a partir del magma, que es el material rocoso fundido, que se forma debajo de la corteza

terrestre fundamentalmente debido al desarrollo de temperaturas extremadamente altas relacionadas a los movimientos terrestres [21].

1.2 Algunas nociones de Petrología

En el Perú el magmatismo y la actividad ígnea se deben a un proceso de destrucción de bordes de placas, en el que una placa continental (la placa continental Sud Americana) se superpone a una placa oceánica (la placa de Nazca) en un fenómeno conocido como subducción (Fig.1.1) a una velocidad de convergencia de ~ 10 cm/año [25].

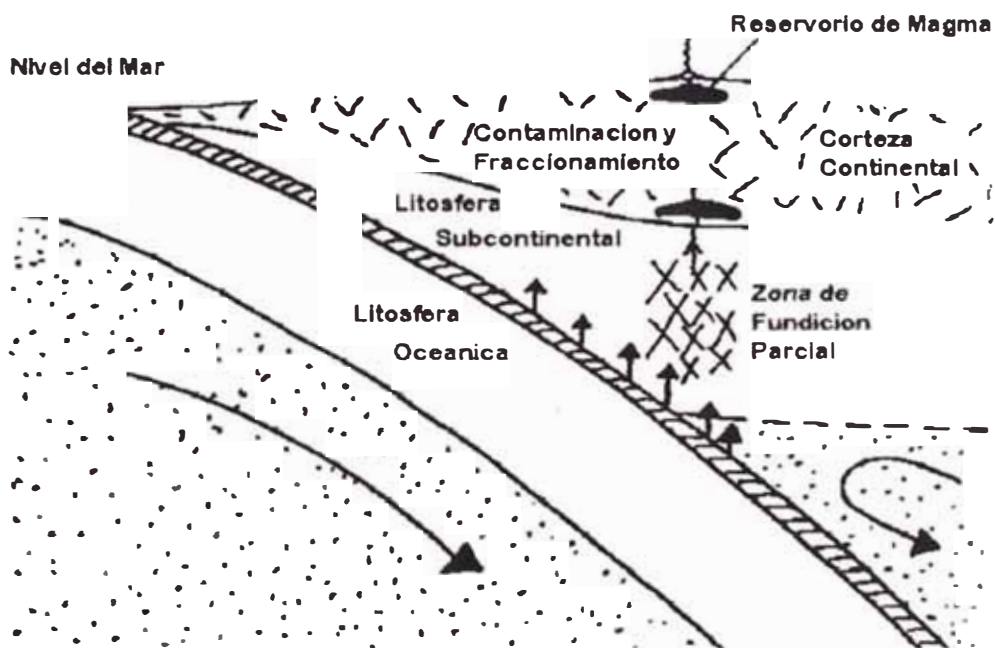


Figura 1. 1.- Perfil esquemático mostrando un margen continental activo y el proceso de subducción.

La cordillera de los Andes Sud Americanos se extiende 10,000 km a lo largo del margen continental oeste y si bien los Andes son tomados como un ejemplo típico de este

tipo de zona de colisión océano-continental, el mismo fenómeno se produce en la costa oeste de América del Norte, Japón, Sumatra, Alaska, Nueva Zelanda y el Egeo (Fig. 1.2).

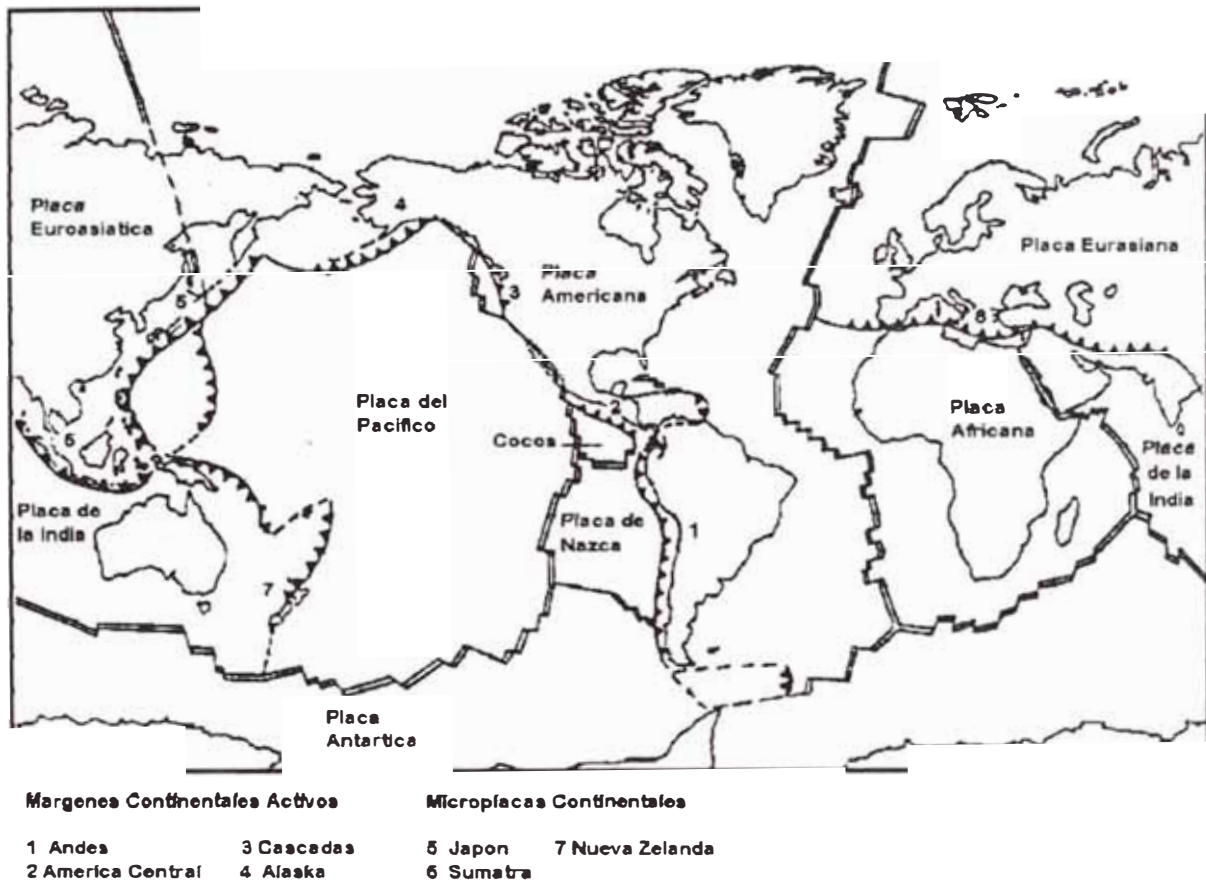


Figura 1. 2.- Mapa de localización de los márgenes continentales activos y zonas de subducción involucrando microplacas continentales.

En América del Sur este borde continental se encuentra activo desde el Triásico (hace 190 millones de años), y su estudio permite desarrollar modelos aplicables en casos o situaciones más complejas.

El modelo de la fig. 1.1 de un borde continental activo es apropiado a la zona volcánica andina que se divide en tres zonas: la Zona Volcánica Norte (NVZ) comprendida entre los 5° N hasta los 2° S, la Zona Volcánica Central (CVZ) entre los 16°

S hasta los 28° S ocupando el sur del Perú y el norte de Chile, Argentina y Bolivia, y la Zona Volcánica Sur al sur de Argentina y Chile (Fig. 1.3).

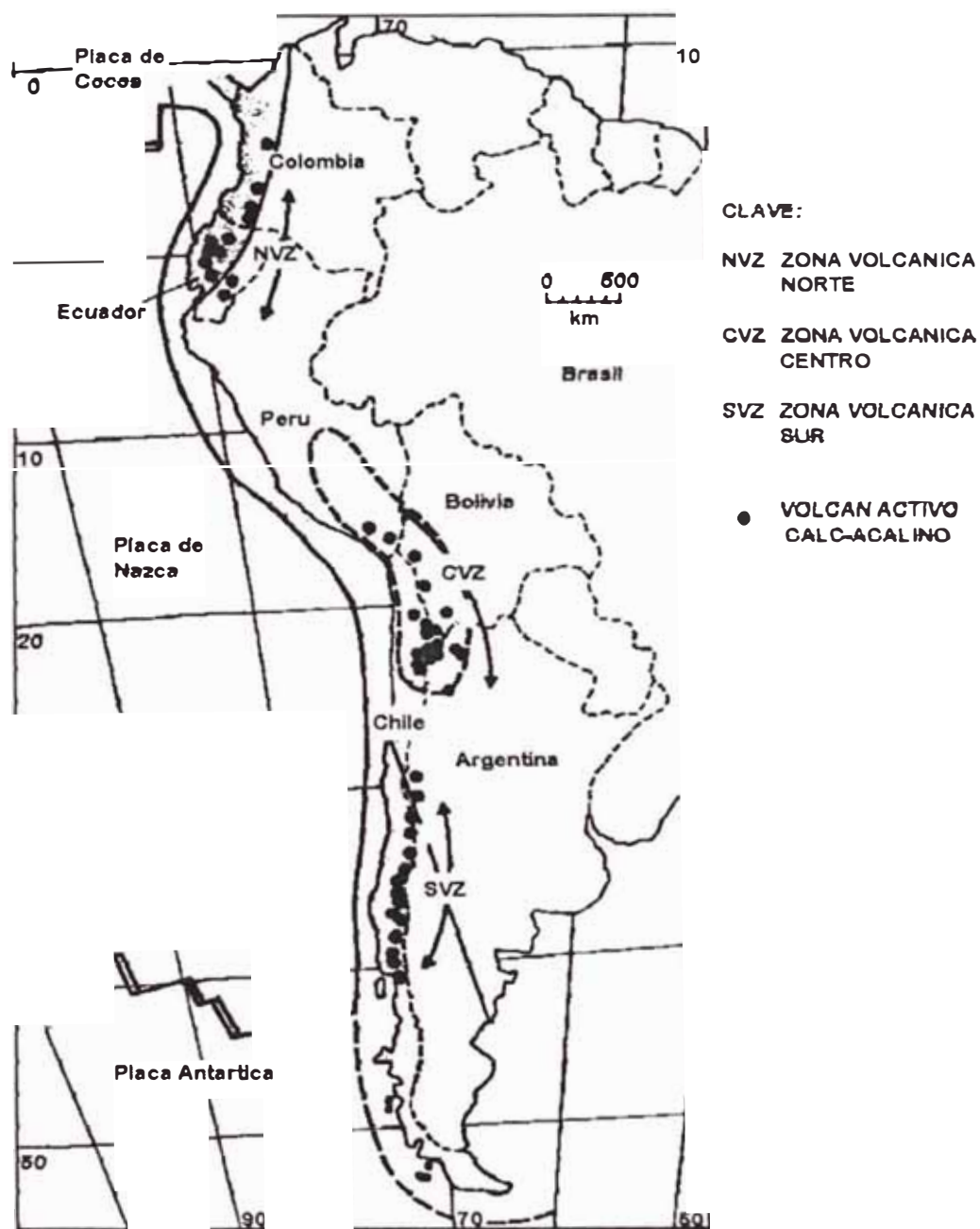


Figura 1. 3.- Distribucion de volcanes calc-alkalinos activos a lo largo de la cordillera de los Andes, mostrando la demarcación de las Zonas Volcanicas Norte, Centro y Sur.

En este modelo posteriormente a la subducción la litosfera oceánica fría se calienta bajo la acción combinada de la fricción y conducción de manera tal que a una profundidad de 100 Km la temperatura puede llegar a 1250°C. Cabe recordar que el espesor de la litosfera continental es del orden de 140 Km debajo de los Andes centrales [25]. En esta región el volcanismo se viene sucediendo episódicamente desde la era Mesozoica.

Las altas presiones fuerzan al magma hacia la superficie de la corteza terrestre, pudiendo detenerse, enfriarse y solidificarse antes de llegar a la superficie. Durante este proceso el magma invade las rocas y ambientes a su paso, por lo que los tipos de rocas producidas se conocen como *rocas ígneas intrusivas*. También debido a su consolidación debajo de la corteza terrestre reciben el nombre de *rocas plutónicas*.

Cuando el magma alcanza la superficie terrestre y se producen derrames o es lanzado fuera del cráter de un volcán se producen las llamadas *rocas ígneas extrusivas* o *volcánicas* que pueden formar flujos o derrames de lava o también ser lanzados en trozos o porciones conocidos como *piroclastos* o *rocas piroclásticas* que de acuerdo a su tamaño y a la violencia de la erupción volcánica caerán a diferentes distancias del volcán.

La composición mineralógica y química de las rocas ígneas obviamente dependerá de la composición del magma a partir del cual se han consolidado. El magma tiene una componente no volátil, cuyo punto de fusión se encuentra a más de 1000°C, y una componente altamente volátil compuesta de diversos tipos de gases y vapor de agua. En la tabla 1.1 se muestra a grandes rasgos la composición de la componente no volátil del magma.

Vemos que la componente dominante es el sílice SiO_2 , mientras los seis óxidos restantes se combinan en proporciones variables durante el enfriamiento del magma para formar el importante grupo de los silicatos del que hablaremos más tarde. El tipo de minerales formados en la roca depende básicamente de la composición del magma y de la velocidad de enfriamiento del mismo. Así si el magma es rico en álcalis, sílice y alúmina se producirán feldespatos, cuarzo y micas; si el contenido de hierro y magnesio es alto se formarán minerales ferromagnesianos (olivinas, piroxenos y anfibóles) así como óxidos de hierro [21].

OXIDO	CONTENIDO
SiO_2	35 - 57 %
Al_2O_3	0 - 25 %
$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0 - 20%
MgO	0 - 45 %
CaO	0 - 20 %
Na_2O	0 - 16 %
K_2O	0 - 12 %

Tabla 1. 1.- Composición química de la componente no volátil del magma.

Los tamaños relativos de los granos minerales nos dan la *textura* de la roca. En el caso de las rocas ígneas la textura depende en general del proceso de enfriamiento del magma. Si el enfriamiento es lento, los átomos tendrán tiempo de difundirse y acomodarse produciéndose cristales de tamaño grande, pero si el enfriamiento es rápido solo se formarán cristales pequeños; con un enfriamiento muy rápido la roca tendrá una textura densa con granos muy pequeños pero si el enfriamiento es violento y no permite la formación de cristales el producto es vidrio [21].

Hablando de la textura podemos entonces clasificar a las rocas ígneas como de granos gruesos, granos finos, densas y vídriosas. Otras texturas son posibles de distinguir si los granos de los minerales son de tamaños similares (*de granulometría pareja*) o si los minerales componentes aparecen en dos tamaños fácilmente apreciables, cristales grandes llamados *fenocristales* en una matriz de granulometría menor. En este caso la textura se dice que es *porfírica*.

Siendo la textura dependiente del proceso de enfriamiento del magma, las rocas extrusivas al llegar a la superficie y enfriarse rápidamente tienen por lo general granulometrías finas o son vídriosas, sin embargo la textura porfírica ocupa una posición intermedia en la clasificación de las texturas, los fenocristales se forman bajo condiciones de enfriamiento lento, mientras la matriz fina o vídriosa se forma en un proceso de enfriamiento violento.

Durante la secuencia de consolidación del magma las componentes volátil y no volátil sufren también procesos diversos. A medida que el magma avanza hacia la superficie la temperatura y la presión disminuyen, y empieza la cristalización, los constituyentes no volátiles forman los minerales en la etapa llamada *orthomagmática*. Este proceso se realiza dentro de un rango de temperaturas y no a una temperatura dada.

El magma se enfría cediendo calor a las paredes rocosas del medio, y dependiendo de la temperatura a la que se encuentra contiene una cantidad determinada de cristales en suspensión. Esta separación de la componente no volátil provoca el enriquecimiento de la componente volátil con el resultado que las porciones restantes son ricas en gases y vapores.

La parte líquida del magma residual forma la etapa *pegmatítica* y la parte gaseosa la etapa *pneumatolítica*. La consolidación final tiene lugar en la etapa *hidrotermal* con las soluciones ricas en agua [21].

Durante la etapa orthomagmática la formación de los minerales sigue una secuencia determinada por la composición química del magma en el momento de la cristalización, por la temperatura de cristalización de cada uno de los minerales y la presión. Así a presión atmosférica la secuencia de cristalización al descender la temperatura es olivino < plagioclase < clinopiroxeno < ilmenita.

Si durante el proceso de cristalización las partes líquida y cristalizada se separan ocurren los procesos llamados *diferenciación magmática* y *cristalización fraccional*.

1.3 Características químicas de las rocas

Cuando se estudian las características geoquímicas de las rocas ígneas se tiene como objetivos fundamentales en primer lugar entender los procesos involucrados en la petrogénesis (génesis de las rocas) del magma primario, y en segundo lugar entender los procesos de diferenciación de dicho magma [25].

Los magmas se clasifican de acuerdo con el contenido de sílice en: ultrabásicos si el contenido es menor que 45%, básicos cuando contienen entre 45 y 53%, intermedio si el contenido de sílice está entre 53 y 65%, y ácidos si contienen más del 65%. Los magmas producidos en los bordes continentales son ricos en sílice (*ácidos*), y producen gran cantidad de materiales piroclásticos, y los minerales frecuentemente encontrados en las rocas son las plagioclasas, los feldespatos alcalinos, el cuarzo, el piroxeno, los

anfíboles, la biotita y la magnetita. El esfeno y la apatita son minerales accesorios comunes.

En la tabla 1.2 se muestra la clasificación de las rocas volcánicas de acuerdo con los minerales que las forman.

Roca	Feldespato	Cuarzo	Mica	Hornblenda	Piroxeno
Ryolita	Ortoclase	SI	SI	NO	NO
Dacita	Plagioclase	SI	SI	NO	NO
Trachita	Alcalinos	NO	SI	SI	NO
Andesita	Plag. Sódico o Intermedio	NO	SI	SI	NO
Basalto	Plag. cálcico	NO	NO	NO	SI + Olivino
Fonolita	Feldespa- toides	NO	NO	NO	NO

Tabla 1. 2.- Clasificación de las rocas volcánicas de acuerdo a los minerales que las constituyen.

Una gran variedad de técnicas instrumentales son utilizadas comunmente para el análisis de las rocas, así por ejemplo la fluorescencia de rayos X (XRF) es una de las más utilizadas para el análisis de elementos mayoritarios (Si, Al, Mg, Na, etc.) y algunos elementos de trazas (Rb, Sr, Ni, Zn, Pb, etc.). La técnica de análisis por activación neutrónica (INAA) se usa en el análisis de elementos de trazas específicos (Co, Cr, Cs, Hf, Th, U) con un límite de detección del orden de algunas partes por millón (ppm) o incluso partes por billón (ppb). Sin embargo ninguna de las técnicas comunes proporciona análisis de H₂O y CO₂, o la razón Fe⁺²/Fe⁺³ en las rocas ígneas y el contenido de Fe se expresa como FeO y Fe₂O₃ totales. Cuando el contenido de agua es analizado, H₂O⁺ representa el agua combinada con los minerales (i.e. biotita, anfíboles), mientras H₂O^o representa el agua dentro de los poros o en productos de alteración (i.e. zeolitas).

Utilizando el microanálisis por energías dispersivas de rayos X (EDS) se puede realizar el análisis químico de áreas del tamaño de micras de la superficie del material. La técnica consiste en lanzar un haz de electrones sobre la muestra, convirtiéndola en emisor de rayos X que dan información de la composición química de la misma.

La espectroscopía Mössbauer permite determinar las relaciones Fe^{+2}/Fe^{+3} , y en base a esta razón es posible obtener información de la historia térmica del material estudiado.

Por medio de la microscopía óptica utilizando un microscopio petrográfico es posible determinar el tipo de minerales que constituyen la roca, las proporciones de cada uno de éstos y la textura de la misma. Esta identificación óptica basada en las características ópticas y morfológicas de cada mineral se complementa con la identificación por difracción de rayos X.

1.4 Clasificación de las especies minerales

Los minerales se clasifican en las siguientes clases de acuerdo con la naturaleza de los grupos aniónicos presentes:

- I. Clase de los Elementos Nativos
- II. Clase de los Sulfatos
- III. Clase de los Oxidos e Hidróxidos
- IV. Clase de los Haluros
- V. Clase de los Carbonatos, Nitratos, Boratos y Ioduros
- VI. Clase de los Sulfatos
- VII. Clase de los Fosfatos, Arsenatos y Vanadatos
- VIII. Clase de los Silicatos

1.4.1 La clase de los Silicatos

La clase de los silicatos incluye aproximadamente la tercera parte de las especies minerales. Se estima que la corteza terrestre está compuesta por silicatos en un noventicinco por ciento, sesenta por ciento de los cuales son feldspatos y doce por ciento cuarzos. La predominancia de los silicatos y aluminosilicatos refleja la abundancia de oxígeno (47%), silicio (28%) y aluminio (8%) en la corteza terrestre [16].

En todos los silicatos los átomos de silicio se encuentran en coordinación cuatro con el oxígeno, siendo este arreglo universal en los minerales. En esta coordinación los enlaces entre silicio y oxígeno conforman un tetraedro de forma regular y dimensiones casi constantes sea cual fuere el resto de la estructura. Considerando la valencia de los elementos que componen al tetraedro SiO_4 vemos que el conjunto tiene valencia negativa cuatro.

Los diferentes tipos de silicatos aparecen de las diversas formas según como los tetraedros de Si y O se relacionan entre si (Fig. 1.4). La clasificación de los silicatos en subclases se basa en los siguientes tipos de ligadura [16]:

- *Nesosilicatos*, con tetraedros o grupos SiO_4 como entidades independientes unidos únicamente por medio de cationes entre ellos. A esta subclase pertenece la familia de la olivina $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$.
- *Sorosilicatos*, con estructuras tetraedrales dobles con un oxígeno compartido por cada tetraedro de Si, formando grupos Si_2O_7 de valencia seis negativa.

- *Ciclosilicatos*, en estructuras anulares cerradas con dos oxígenos compartidos por cada tetraedro de Si, la carga neta del grupo dependerá del número de tetraedros agrupados que puede ser entre tres y seis.

- *Inosilicatos*, en estructuras de cadenas simples o dobles compartiendo dos o tres oxígenos por cada tetraedro. A esta subclase pertenecen los importantes grupos de los piroxenos y anfíboles.

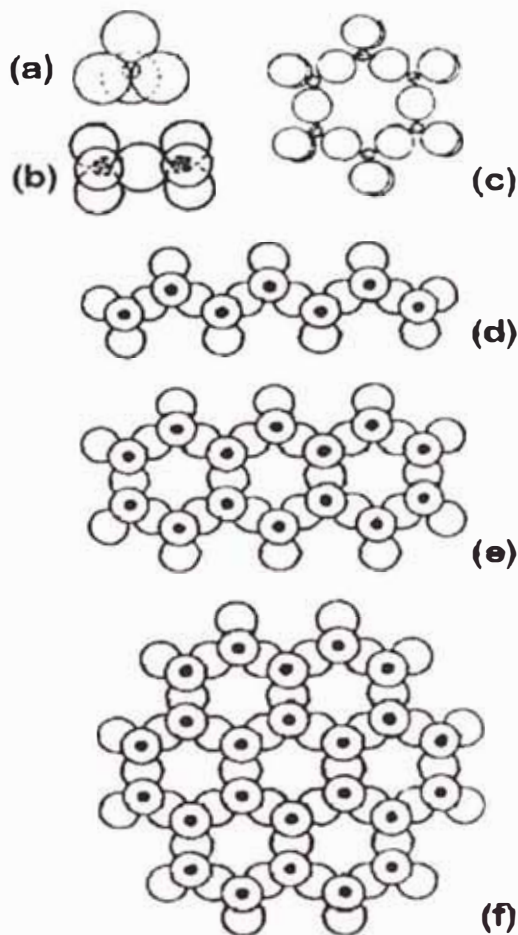


Figura 1.4.- Estructuras de silicatos: (a) Nesosilicatos, (b) Sorosilicatos, (c) Ciclosilicatos, (d) Inosilicatos simples, (e) Inosilicatos dobles, (f) Filosilicatos.

- *Phyllosilicatos*, en láminas bidimensionales continuas con tres oxígenos compartidos por cada tetraedro. A esta subclase pertenece el grupo de la micas.

- *Tectosilicatos*, en arreglos tridimensionales continuos de cuatro oxígenos compartidos por cada tetraedro. Dentro de esta subclase están los feldespatos, cuarzos y zeolitas.

Cuando se discute la composición y estructura de los silicatos es conveniente usar una fórmula general que se ajuste a todas las especies de un grupo.

1.4.2 El grupo de la Olivina

Consiste de una serie isomorfa de nesosilicatos con fórmula general $X_2(\text{SiO}_4)$ donde X es un catión divalente, principalmente Mg o Fe^{+2} . Los cationes X se encuentran entre los grupos tetraedrales en coordinación con seis oxígenos y contribuyen con la carga necesaria para que la estructura sea eléctricamente neutra, el resultado es un apilamiento regular de octaedros y tetraedros alternados. Los sitios octaedrales son ocupados en forma aleatoria por Mg y Fe^{+2} dando lugar a una solución sólida entre los extremos de la serie: los minerales forsterita Mg_2SiO_4 y fayalita Fe_2SiO_4 .

Su sistema cristalino es ortorrómbico y forma cristales prismáticos modificados por domos y pirámides. Generalmente se presenta en diferentes tonos de verde y marrón, y su lustre es vitreo.

1.4.3 El grupo de los Piroxenos

Los piroxenos son inosilicatos de cadena simple de composición $\text{XY}[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$ donde los cationes X son pequeños, principalmente Mg, Fe^{+2} , Al, Fe^{+3} , Mn^{+2} o Mn^{+3} y Li o Ti, y se encuentran en coordinación seis. Los cationes Y son grandes y de carga débil, generalmente Ca o Na pero también Mg, Fe y Li, y se encuentran en coordinación ocho con el oxígeno [5].

Cristalizan en sistemas ortorrómbicos, monoclinicos y triclinicos y los ángulos del prisma son casi rectos.

Los extremos de la serie de piroxenos ortorrómbicos u ortopiroxenos son la enstatita ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) y la ferrosilita ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$), éste último no ha sido hallado en forma natural sin embargo hiperstenos [$(\text{Mg},\text{Fe}^{+2})_2\text{Si}_2\text{O}_6$] con hasta 80% de Fe sí son conocidos.

Los piroxenos monoclinicos o clinopiroxenos forman varias series, la serie de la diopsita-hedenbergita ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{+2})\text{Si}_2\text{O}_6$), la pigeonita ($(\text{Ca},\text{Mg})(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$), la serie de la augita ($(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$) y la serie de los piroxenos alcalinos.

Los piroxenos monoclinicos ocurren cuando los sitios X están ocupados por iones pequeños en tanto que los Y están ocupados por iones grandes. Los piroxenos ortorrómbicos ocurren cuando ambos sitios X e Y están ocupados por iones pequeños. Si ambos sitios están ocupados por iones grandes la red resultante es triclinica. El Fe y Mg pueden ocupar sitios X o Y en los piroxenos ortorrómbicos [5].

1.4.4 El grupo de los anfíboles

Los anfíboles son inosilicatos de cadena doble formada estructuras de tipo Si_4O_{11} . Las cadenas están unidas por enlaces ionicos a través de dos sitios de cationes ocupados por iones X e Y según se describió en el parrafo anterior. Su composición química es análoga a la de los piroxenos y puede representarse por la fórmula $\text{X}_{0.7}\text{Y}_{7.14}\text{Z}_{16}\text{O}_{44}(\text{OH})_4$. El ión oxidrilo (OH) está siempre presente en proporción de (OH):O= 1:11 ocupando los espacios abiertos resultantes de la unión lado a lado de cadenas simples para formar la cadena doble. Los cationes Y están en coordinación ocho y los X en coordinación seis. Los iones X incluyen Mg, Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al, Mn^{+2} , Mn^{+3} , y Ti. Los iones Y son generalmente Ca, Na y K, y los iones Z son Si y Al en coordinación cuatro.

Al igual que los piroxenos los anfíboles cristalizan en sistemas ortorrómbicos, monoclinicos y triclinicos con ángulos prismáticos de aproximadamente 120°.

La serie de la hornblenda pertenece al grupo de los anfíboles monoclinicos y su composición puede expresarse por la fórmula $(Ca,Mg,Fe,Na,Al)_{7-8}(Al,Si)_8O_{22}(OH)_2$.

1.4.5 La subclase de los phyllosilicatos

Los phyllosilicatos cuyo nombre proviene de la raíz griega phyllon=hoja tiene miembros que poseen hábito laminar o de hojuelas con un plano de clivaje prominente.

Esa peculiaridad proviene del hecho que la estructura esta dominada por un plano infinitamente extendido de tetraedros de oxígeno y silicio, en el cual tres de cada cuatro oxigenos son compartidos con los tetraedros vecinos siendo la razón Si:O = 2:5, formando hojas en una red pseudohexagonal. Dos de estos planos u hojas tetraedrales se muestran en la Fig. 1.5, la hoja de la izquierda presenta los ápices de los tetraedros apuntando hacia arriba, la de la derecha está invertida (los ápices de los tetraedros apuntan hacia abajo).

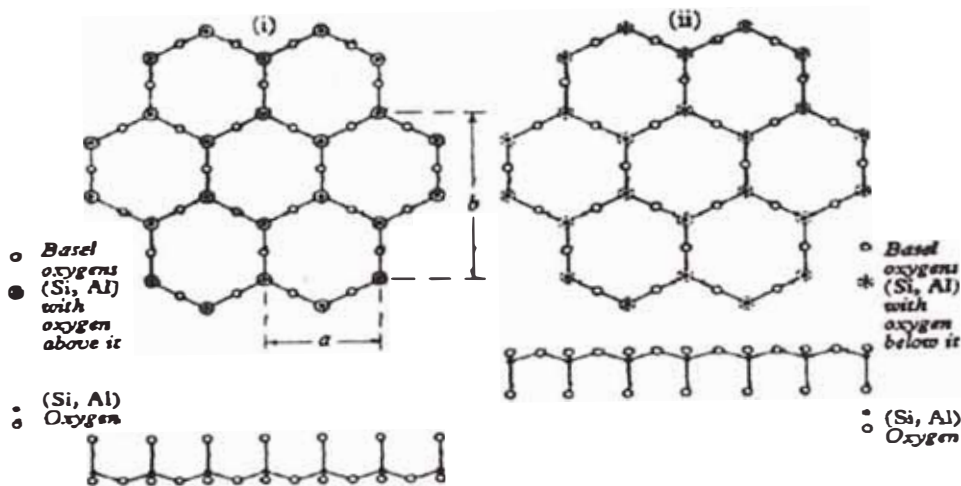


Figura 1.5.- Estructura de la mica mostrando las láminas de tetraedros con los ápices apuntando hacia arriba y hacia abajo.

Estas hojas están combinadas con agrupamientos también laminares de cationes (generalmente Al, Mg o Fe) en coordinación seis con los oxígenos y aniones oxidrilo (OH). Coordinación seis significa que los aniones están acomodados alrededor de los cationes en un patrón octaedral con el catión al centro y los aniones en los vértices de un octaedro formado por dos hojas de tetraedros de (Si,Al)O₄, superpuestas y ligadas por el plano de cationes.

En los minerales de esta clase los iones oxidrilo (OH) que completan la coordinación octaedral de los cationes permiten agrupar a los phyllosilicatos en dos clanes según el modo de coordinación de los cationes: el primero de estos clanes tiene como parte integral de su estructura planos de iones OH coordinados con iones magnesio formando la estructura de la *brucita* [Mg₃(OH)₆]. Las hojas de la brucita consisten de dos laminas de iones oxidrilo en empaquetamiento hexagonal compacto con iones magnesio en los intersticios (Fig. 1.6). Debido a la relación de radios entre el Mg y el (OH) la máxima

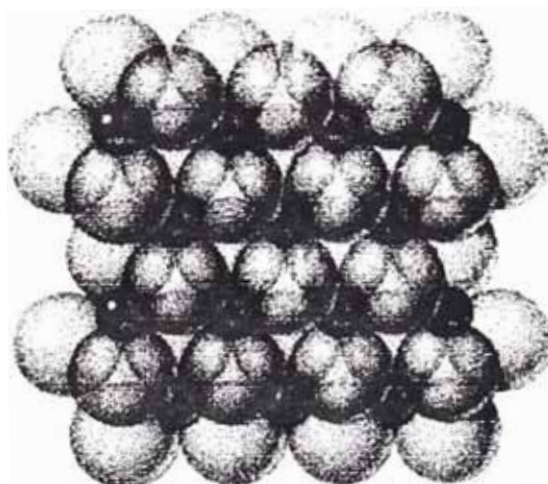


Figura 1.6.- Representación de una hoja de Brucita. Las esferas grandes son grupos oxidrilo y las pequeñas iones magnesio.

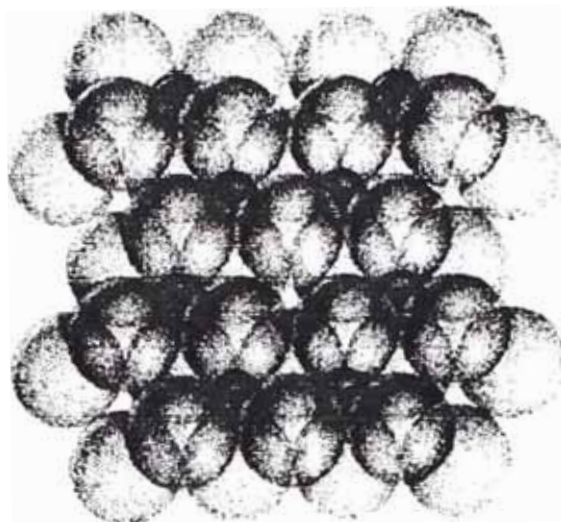


Figura 1.8.- Representación de una hoja de Gibbsita. Las esferas grandes son grupos (OH) y las pequeñas iones Al. Notese la vacancia de los sitios de Al posibles.

En las micas las capas tienen una carga neta negativa balanceada por los planos de iones X (K,Na, etc.) entre ellas. La distancia vertical entre planos similares es de aproximadamente 10\AA . Los iones X están en coordinación 12 debido a que están en el centro de la línea que une los centros de los hexágonos formados por los oxígenos basales de la hoja. Los hexágonos pueden estar superpuestos en seis formas diferentes: un hexágono puede estar relacionado con el siguiente por una rotación de 0° o un múltiplo de 60° , lo que combinado con el corrimiento de $a/3$ en la dirección $[100]$ introducido por el plano Y de iones centrales determinan la posición de las dos láminas de tetraedros y la localización de los átomos en celdas sucesivas. Smith y Yoder seleccionaron 6 secuencias de apilamiento que cuando se repiten regularmente dan lugar a las celdas unitarias descritas en la Tabla 1.3. Las capas compuestas tienen un plano de simetría PP' y se repiten en un arreglo rectangular de dimensiones aproximadas $5.3 \times 9.2 \text{\AA}$

Polimorfismo	Simetria	# de capas	a, b, c Å	β	Grupo espacial
1M	monoclinica	1	5.3 9.2 10	100	C2/m o Cm
2M ₁	monoclinica	2	5.3 9.2 20	95	C2/c
2M ₂	monoclinica	2	9.2 5.3 20	98	C2/c
2O	ortorrombica	2	5.3 9.2 20	90	Ccm2
3T	trigonal	3	5.3 - 30	-	P3 ₁ 12 o P3 ₂ 12
6H	hexagonal	6	5.3 - 60	-	P6 ₁ 22 o P6 ₅ 22

Tabla 1.3.- Polimorfismos y tipos de celda unitaria producidos por el apilamiento de los planos de tetraedros de Si.

Se puede definir un vector de apilamiento que representa el desplazamiento del plano (001) entre los iones X en capas sucesivas.

1.5 La Biotita

El término biotita se utiliza para denotar una mica trioctaedral rica en hierro arbitrariamente diferenciada de la phlogopita por tener una relación Mg:Fe < 2:1. Como la phlogopita y la biotita son miembros de una serie química y estructural muchas de las características de ambas son similares.

1.5.1 Estructura de la Biotita

En la biotita como en la phlogopita los sitios del catión octaedral de la estructura ideal están completamente llenos. En la tabla 1.4 se presentan los parámetros de celda para los polimorfos de la biotita según Hendricks y Jefferson (1939).

Los polimorfos de la biotita 3T y 1M no pueden diferenciarse por difracción de rayos X como los de la muscovita.

Los polimorfos de la biotita 3T y 1M no pueden diferenciarse por difracción de rayos X como los de la muscovita.

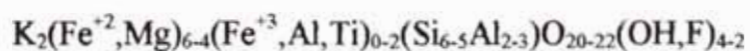
Polimorfo	a, b, c	β	Grupo espacial
1M	5.3 9.2 10.2	100	Cm
2M	5.3 9.2 20.2	95	C2/c
3T	5.3 - 30.0	-	C3 ₁ 12 o C3 ₂ 12

Tabla 1.4.- Parámetros de celda para los tres polimorfos de la biotita. a,b y c están en Å, y los ángulos en grados sexagesimales.

El parámetro c de la biotita y phlogopita decrece a medida que el contenido de Fe se incrementa pese a que el radio iónico del Fe⁺² es mayor que el de Mg⁺² y se asume que esta anomalía se debe al mayor poder de polarización del ión Fe⁺², sin embargo la variación en el parámetro c no proporciona un método adecuado de determinar la razón Fe:Mg debido al efecto de otras substituciones, Al por Si y Mg, Na por K, F por (OH). La razón Fe:Mg se puede evaluar con precisión de $\pm 5\%$ midiendo la razón de intensidades de las reflexiones 004 y 005 en patrones de polvo debido a que esta razón es muy sensible a esta substitución y relativamente inafecta por las otras.

1.5.2 Composición Química y Paragénesis de la Biotita

La fórmula general de las biotitas es:



Por Fe^{+2} :Mn

Por Al: Li

El papel del titanio en la estructura de la biotita permanece incierto, ocupando principalmente lugares octaedrales, puede en algunos casos substituir al Al y Si llenando lugares tetraedrales cuando el contenido de estos dos elementos es insuficiente. Serduyuchenko (1948) y otros sostienen que esto ocurre a altas temperaturas de cristalización y en condiciones más alcalinas, más aún sostienen que en ciertas condiciones pequeñas cantidades de Fe^{+3} puede substituir al Si.

La biotita ocurre en una gran variedad de ambientes geológicos. En rocas metamórficas se forma bajo un amplio rango de temperaturas y presiones. En las rocas ígneas intrusivas ocurre generalmente en granitos y pegmatitas graníticas, granodioritas, tonalitas, dioritas y noritas.

Es particularmente característica de las rocas intermedias calc-alcalinas. Ocurre menos frecuentemente en rocas ígneas intrusivas, pero es común en riolitas, trachitas, dacitas, latitas, andesitas y algunos basaltos.

Los análisis químicos de las biotitas de origen ígneo revelan una relación entre la paragénesis de la roca y la composición, en la tabla 1.5 se puede observar el resultado de algunos de estos análisis.

1.6 El grupo de los feldespatos

Los feldespatos conforman el grupo más importante de minerales. Son componentes dominantes de la mayoría de las rocas ígneas y se utilizan en su clasificación.

Muestra	1	2	3
SiO ₂	38.22	38.30	42.24
TiO ₂	2.96	3.60	0.18
Al ₂ O ₃	14.71	13.99	19.62
Fe ₂ O ₃ +FeO	17.27	24.22	20.66
MnO	0.52	0.09	0.30
MgO	13.45	7.96	0.08
CaO	1.46	0.90	0.11
Li ₂ O	-	-	1.90
Na ₂ O	0.50	0.50	0.14
K ₂ O	7.90	8.31	8.84
F	-	0.32	5.02
H ₂ O ⁺	1.89	1.63	2.35

Tabla 1. 5.- Composición química de algunas biotitas de origen ígneo: (1) diorita, (2) granodiorita, (3) ferrofengita.

Los feldspatos son aluminosilicatos de K, Na Ca o Ba y conforman series isomorfas principalmente de las tres siguientes sustancias:

Ortoclase: aluminosilicato de potasio, $K(AlSi_3O_8)$

Albita (Ab): aluminosilicato de sodio, $Na(AlSi_3O_8)$

Anortita (An): aluminosilicato de calcio, $Ca(Al_2Si_2O_8)$

La serie de las plagioclasas consiste en una solución sólida de albita y anortita.

Utilizando la notación Ab para indicar la albita y An para la anortita los límites entre los varios miembros de la serie de las plagioclasas se pueden definir de la siguiente manera:

Albita = $Ab_{100}An_0 \rightarrow Ab_{90}An_{10}$

Oligoclase = $Ab_{90}An_{10} \rightarrow Ab_{70}An_{30}$

Andesina = $Ab_{70}An_{30} \rightarrow Ab_{50}An_{50}$

Labradorita = $Ab_{50}An_{50} \rightarrow Ab_{30}An_{70}$

Bytownita = $Ab_{30}An_{70} \rightarrow Ab_{10}An_{90}$

Anortita = $Ab_{10}An_{90} \rightarrow Ab_0An_{100}$

Su forma de cristalización es triclinica y presentan un plano de clivage bien definido paralelo al plano (001). Una característica importante en las plagioclasas es su maclado simple siguiendo las leyes de Carlsbad, Baveno y Manebach y maclados repetitivos compuestos segun las leyes de la Albita y Albita Periclina. (Fig. 1.9).

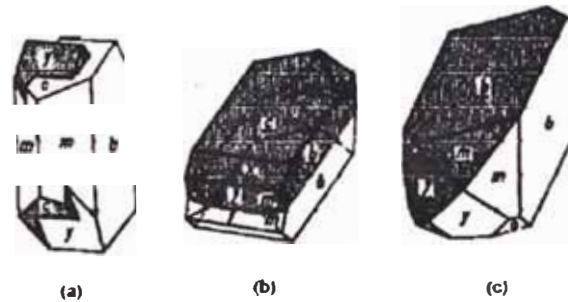


Figura 1.9.- Maclados de los feldespatos: (a) tipo Carlsbad, (b) Manebach, (c) Baveno.

La orientación óptica de las plagioclasas varía con la composición y en consecuencia los ángulos de extinción son diferentes en las diferentes especies y por tanto es posible observar la diferente composición a través del zoneamiento.

La albita ocurre en rocas ácidas o intermedias mientras la anortita ocurre en rocas básicas y ultrabásicas, las plagioclasas intermedias ocurren en rocas intermedias de acuerdo con el contenido de SiO.

1.7 La clase de los óxidos

Dentro de la clase de los óxidos vamos a considerar solamente los de tipo AB_2O_4 donde se localiza el grupo del spinel y los de tipo A_2O_3 del grupo de la hematita.

Entre los de tipo AB_2O_4 (grupo del spinel) las estructuras son descritas como óxidos dobles en los que A es un ión de uno o más metales divalentes (Mg, Fe, Zn, Mn, Ni), B es un ión de uno o más metales trivalentes (Al, Fe, Cr, Mn o Ti^4) y O es el oxígeno.

La celda unitaria de un spinel es cúbica de cara centrada y contiene ocho unidades $[AB_2O_4]$, de modo que los átomos de O se encuentran en empaquetamiento cúbico compacto mientras los ocho átomos A se encuentran en coordinación cuatro entre un grupo tetraedral de átomos de oxígeno, y los dieciseis átomos B están en coordinación seis dentro de un grupo octaedral de oxígenos. Cada oxígeno esta ligado a un átomo A y tres átomos B.

En el caso de la magnetita (Fe_3O_4) los sitios A están ocupados principalmente por Fe^{+2} pudiendo ser substituidos por Mg, Zn, Mn y tambien Ti y Ni. Los sitios B están ocupados principalmente por Fe^{+3} con pequeñas cantidades de Al, Cr, Mn^3 y V.

Mientras que la razón A:B en los spineles esta cercana a 1:2 en la magnetita esta decrece hacia la maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) que es isoestructural con la magnetita pero tiene algunas posiciones de Fe vacantes [16]. En la fig. 1.10 se muestran los tres tipos de cristales como puede presentarse la magnetita.

1.7.1 Grupo de la hematita

Este grupo incluye a las series de la hematita y la ilmenita. Puede representarse por la fórmula general A_2O_3 donde como en el caso anterior los cationes A son metálicos trivalentes. La estructura contiene $2[A_2O_3]$ en la unidad romboedral o $6[A_2O_3]$ en la unidad hexagonal, de manera que los oxígenos se encuentran acomodados casi en

empaquetamiento hexagonal compacto y los cationes que ocupan solo $2/3$ de los sitios octaedrales se encuentran entre los planos coordinados cada uno con seis oxígenos.

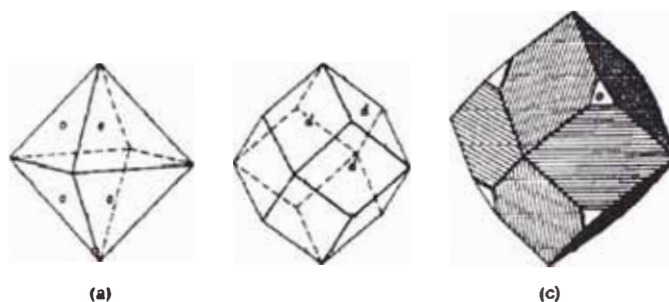


Figura 1.10.- Cristales de magnetita: (a) Octaedral, (b) Dodecaedral y (c) Dodecaedral estriado.

En los minerales de ilmenita las posiciones de los cationes están ocupadas de manera ordenada por cationes Fe y Ti, Mg y Ti o Mn y Ti. Ambos cationes se encuentran en coordinación octaedral con el oxígeno.

Tres átomos de oxígeno ligados a dos cationes (uno por encima y otro por debajo) constituyen un grupo con la forma de una bipiramide trigonal [16].

CAPITULO II

ABSORCIÓN RESONANTE Y EFECTO MÖSSBAUER

2.1 Absorción Resonante y Fluorescencia

El fenómeno de fluorescencia resonante atómica puede explicarse de forma simple considerando un átomo en estado electrónico excitado decayendo al estado base por la emisión de un fotón. El fotón emitido puede ser absorbido por un segundo átomo del mismo tipo que a su vez pasará a un estado electrónico excitado (Fig 2.1).

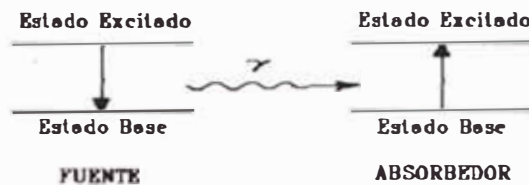


Figura 2. 1.- Esquema representativo del fenomeno de resonancia en el que el fotón emitido por la fuente al pasar de un estado excitado al estado base es absorbido por el absorbedor que pasa del estado base al estado excitado.

Así, por ejemplo, si la luz amarilla monocromática y colimada de una lámpara de sodio se hace pasar a través de una ampolla de vidrio conteniendo vapor de sodio podemos observar un resplandor amarillento producido por la fluorescencia resonante de los átomos del vapor de sodio. La luz emitida por los átomos secundarios no será emitida necesariamente en la dirección de colimación del haz incidente, siendo dispersada en todas direcciones. [7]

Un modelo similar puede ser usado para explicar la absorción nuclear resonante, donde el decaimiento primario de la mayoría de los núcleos radioactivos produce un núcleo hijo en estado excitado, el que a su vez llega al estado estable emitiendo una serie de fotones gamma.

En los años 1920 surgió la idea de que era posible usar las radiaciones gamma emitidas durante transiciones nucleares para excitar un segundo núcleo del mismo isotopo produciendose así la absorción nuclear resonante y fluorescencia de una manera similar al caso atómico. Sin embargo los primeros intentos realizados por Kuhn en 1929 fracasaron, y se creyó entonces que los efectos responsables del fracaso en las experiencias eran el ensanchamiento de linea por efecto Doppler y el retroceso del núcleo durante la emisión. [7]

Es fácil observar del principio de indeterminación de Heisenberg que las emisiones gamma por núcleos excitados son buenas fuentes de radiación monocromática, ya que el estado fundamental al ser estable tiene vida media infinita y por lo tanto no hay incertidumbre en su energía. La incertidumbre en el tiempo de vida τ del estado excitado y la incertidumbre en su energía están relacionados con el ancho de la distribución estadística a media altura Γ por:

$$\Gamma \tau \geq \hbar \quad (2.1)$$

donde \hbar es la constante de Plank, y τ se relaciona con la vida media del estado según $\tau = t_{1/2} \ln 2$. Así si Γ se da en electrón voltios y $t_{1/2}$ en segundos:

$$\Gamma = \frac{4.562 \times 10^{-16}}{t_{1/2}} \quad (2.2)$$

Para un estado nuclear típico de vida media del orden de 10^{-7} s, Γ es del orden de 10^{-9} eV, y si la energía del estado excitado es del orden de keV el fotón gamma emitido tendrá una resolución de 1 parte en 10^{13} . [7]

Además, en verdad el estado excitado no tiene una energía bien definida, y estadísticamente en un gran número de transiciones lo que se obtiene es una

distribución de energías alrededor de E_γ , esa distribución tanto en el proceso de emisión como en el de absorción está dada por la fórmula de Breit-Wigner:

$$W(E) = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.3)$$

cuya representación tiene la forma de una Lorentziana (Fig 2.2).

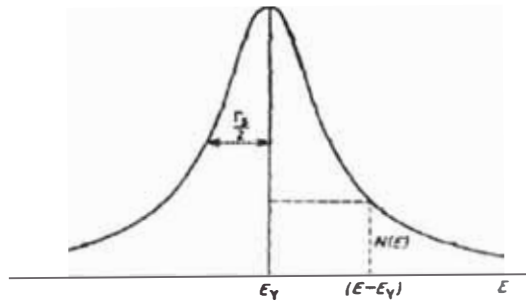


Figura 2. 2.- Distribución Lorentziana de energías emitidas por una fuente sin retroceso

La condición de resonancia se cumple cuando existe solapamiento entre las líneas de absorción y emisión, esto es cuando la separación entre dichas líneas no excede Γ (Fig. 2.3).

Existen sin embargo muchos mecanismos capaces de degradar la energía del fotón gamma emitido por un núcleo, siendo los principales el retroceso y la vibración térmica. [7]

Consideremos ahora un núcleo de masa M , aislado y con un estado de energía E moviéndose con velocidad V a lo largo de la dirección en la que será emitido el fotón gamma. La energía total sobre el nivel fundamental será:

$$\left(E + \frac{1}{2} MV^2 \right) \quad (2.4)$$

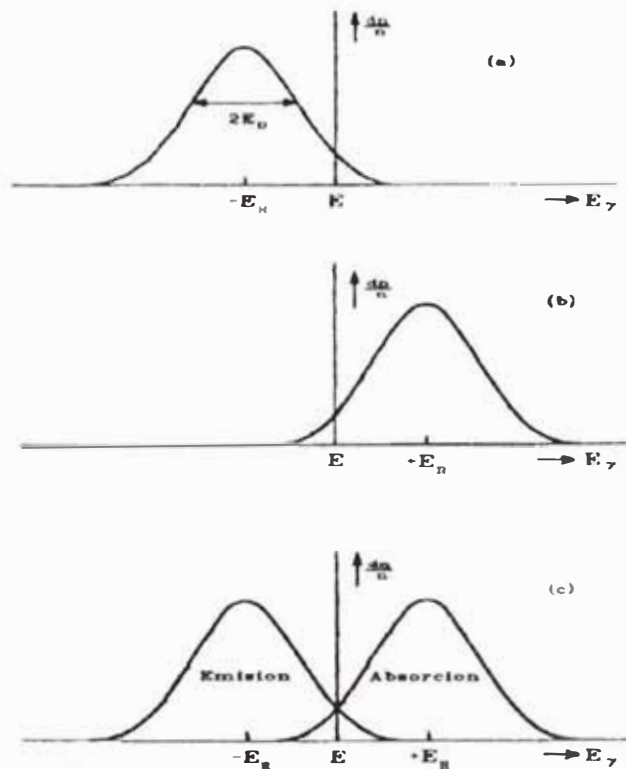


Figura 2. 3.- Condición de superposición de los perfiles de emisión y absorción para que se produzca resonancia.

Cuando el fotón gamma de energía E_γ es emitido, el núcleo retrocede y queda con una nueva velocidad $V+v$, que es una suma vectorial de velocidades, (Fig.2.4) .

Por conservación de energía:

$$E + \frac{1}{2}MV^2 = E_\gamma + \frac{1}{2}M(V + v)^2 \quad (2.5)$$

Es decir, la energía real del fotón emitido será:

$$E_\gamma = E - \frac{1}{2}Mv^2 - MvV = E - E_R - E_D \quad (2.6)$$

El fotón gamma sufre una disminución en su energía debido a la energía cinética de retroceso (E_R), la cual es independiente de la velocidad inicial V , y por una energía Doppler (E_D) que si depende de la velocidad inicial V y puede ser positiva o negativa.

Como en el proceso de emisión el momentum también debe conservarse:

$$Mv' = M(v' + v) + \frac{E_\gamma}{c} \quad (2.7)$$

de donde se obtiene que el momentum debido al retroceso es $Mv = -E_\gamma/c$ y por tanto la energía cinética de retroceso está dada por:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.8)$$

que como vemos depende de la masa del núcleo y de la energía del fotón gamma. [7]

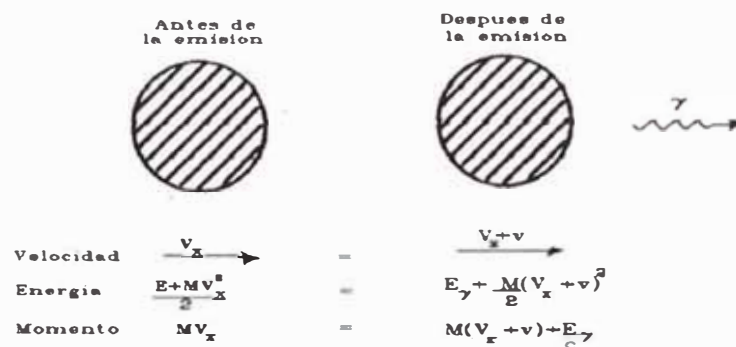


Figura 2. 4.- Conservación de momento y energía en el proceso de emisión gamma.

2.2 EL EFECTO MÖSSBAUER

El efecto Mössbauer fué descubierto por Rudolph Mössbauer entre 1957-58 durante los experimentos que llevaba a cabo para su trabajo doctoral y proporciona el medio de eliminar los efectos del retroceso y energía Doppler haciendo uso del comportamiento de los núcleos cuando no están aislados sino fijos en una matriz cristalina. La energía de retroceso es mucho menor que la energía de enlace químico, pero del mismo orden que la energía de los fonones de vibración de la red, que además están cuantizados de modo que la energía de retroceso puede ser transferida a la red sólo si corresponde a un cuanto de energía de vibración de la red.

El tratamiento matemático más simple es aquel en el que se considera un sólido de Einstein, con una sola frecuencia de vibración ω . La energía de retroceso puede transferirse a la red sólo en múltiplos enteros de $h\omega$, y si es menor que este valor no habrá transferencia de energía.

Si una fracción f de los eventos de emisión se produce sin transferencia de energía a la red, y una fracción $(1-f)$ transfiere fonones de energía $h\omega$, tenemos:

$$E_R = (1-f)\hbar\omega \quad (2.9)$$

Si la masa M se incrementa de un solo núcleo al conjunto de núcleos que hay en un cristal (del orden de 10^{15} átomos) la energía de retroceso y el ensanchamiento Doppler que son proporcionales a $1/M$ se hacen muy pequeños en relación a Γ . Las transiciones sin transferencia de fonones se conocen como *sin retroceso*. [7]

El efecto Mössbauer es por tanto una emisión y absorción resonante de fotones gamma en una matriz sólida, sin degradación de energía por retroceso ni ensanchamiento Doppler que proporciona una distribución de energía según el principio de incertidumbre de Heisenberg.

2.3 EL ESPECTRO MÖSSBAUER Y LAS INTERACCIÓNES HIPERFINAS

Hemos visto que la energía de los fotones gamma emitidos por los núcleos sin retroceso en un evento Mössbauer está definida en aproximadamente 1 parte en 10^{12} o 10^{13} . Si la fuente y el absorbedor se encuentran en movimiento relativo con velocidad v el valor efectivo de E_γ visto por el absorbedor difiere del verdadero valor de energía en un ligero corrimiento Doppler $\epsilon = (v/c)E_\gamma$. En el caso en que v sea cero los perfiles de emisión y absorción se superponen y se produce un máximo de absorción. Cualquier variación en el valor de v disminuye la superposición de ambos perfiles, pero si hace

una medida de la transmisión en función de la velocidad obtendremos un espectro de absorción.

El ambiente físico en la vecindad del átomo en un sólido modifica los niveles de energía del núcleo atómico debido a la interacción entre el núcleo y los campos eléctricos y magnéticos existentes en la región del átomo, cambiando la energía de la transición nuclear. Las tres interacciones de mayor importancia en la experiencia Mössbauer son: la interacción monopolar eléctrica que proviene de la interacción coulombiana entre el núcleo y los electrones en el sitio nuclear; la interacción cuadrupolar eléctrica debida a la interacción del momento cuadrupolar eléctrico del núcleo con el gradiente de campo eléctrico en el cristal; y finalmente la interacción dipolar magnética que resulta de la interacción entre el dipolo magnético nuclear y el campo magnético efectivo en la región del núcleo.

La primera de estas interacciones, conocida como desplazamiento isomérico (δ), afecta los niveles de energía nucleares, sin levantar la degeneración existente entre ellos, por lo que provoca simplemente un corrimiento de las líneas de emisión y absorción. Las otras interacciones hiperfinas conocidas respectivamente como desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) y desdoblamiento magnético (H), si producen desdoblamiento de los niveles degenerados sin afectar la posición de los centroides de los multipletes producidos. [9]

2.3.1. EL CORRIMIENTO ISOMÉRICO

Por lo general cuando se calculan las interacciones coulombianas entre los electrones y el núcleo éste último es considerado como una carga puntual, sin

dimensiones. Esta simplificación implica que no hay cambio en la interacción coulombiana cuando el núcleo decae de un estado excitado al estado base.

Sin embargo el núcleo tiene dimensiones que cambian ligeramente durante la transición. Además de esto la función de onda de los electrones s tiene un valor finito dentro del radio nuclear. [7]

La energía coulombiana para un electrón de carga $-e$ moviéndose en el campo producido por una carga nuclear puntual de carga $+Ze$ esta dada por:

$$E_0 = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^{\infty} \Psi^2 \frac{d\tau}{r} \quad (2.10)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, r es la distancia radial y $-e\Psi^2$ es la densidad de carga electrónica en el elemento de volumen $d\tau$.

Es posible calcular una corrección W al valor de E_0 tomando una densidad de carga nuclear uniforme en un volumen de radio R , y luego de ciertas aproximaciones y simplificaciones matemáticas se obtiene:

$$W = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\Psi_s(0)|^2 \quad (2.11)$$

donde $|\Psi_s(0)|^2$ es la función de onda no relativista en $r=0$. [7]

Si el radio nuclear cambia en una pequeña cantidad δR durante la transición de un estado excitado al estado base, se produce un cambio simultáneo en la energía de la transición dado por:

$$\Delta W = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} |\Psi_s(0)|^2 \quad (2.12)$$

El valor de $\delta R/R$ es característico de cada transición y puede ser positivo o negativo, un valor positivo significa que el núcleo se encoje durante la desexcitación.

Durante la experiencia Mössbauer se comparan las diferencias en energía entre

las transiciones nucleares de la fuente y el absorbedor (Fig. 2.5), de modo que el corrimiento isomérico observado está dado por:

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \left(\left| \Psi_s(0)_{absor} \right|^2 - \left| \Psi_s(0)_{fuente} \right|^2 \right) \quad (2.13)$$

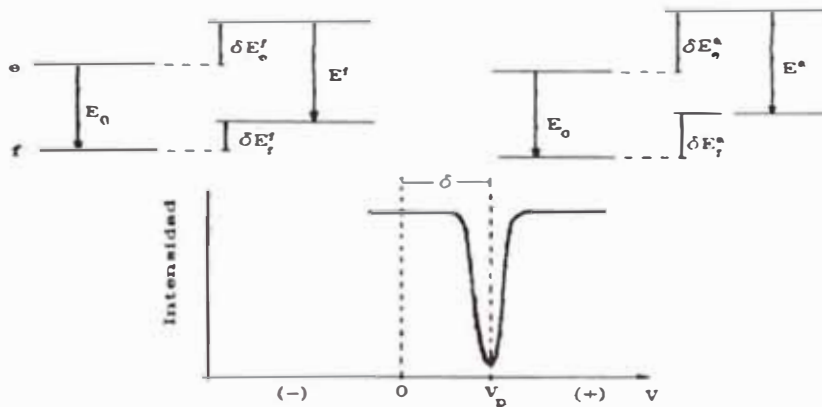


Figura 2. 5.-Generación del corrimiento isomérico por las diferentes distribuciones de electrones s en la fuente y el absorbedor.

Esta ecuación es el producto de un término químico (la densidad electrónica de los electrones s dentro del núcleo, en $r=0$) y un término nuclear (el cambio en la carga nuclear) que es constante cuando consideramos una transición en particular, por lo que la variación observada servirá para estudiar directamente los cambios en las densidades electrónicas, por lo que es posible usar una expresión simplificada para el corrimiento isomérico:

$$\delta = cte. \left(\left| \Psi_s(0)_a \right|^2 - \left| \Psi_s(0)_f \right|^2 \right) \quad (2.14)$$

Si δR es positivo, un valor positivo de δ implica que la densidad de electrones s en el núcleo del absorbedor es mayor que en el núcleo de la fuente. [7]

$\left| \Psi_s(0) \right|^2$ incluye las contribuciones de todos los orbitales s ocupados, pero lógicamente es más sensible a los cambios producidos en las capas de valencia, y aunque los valores de $\left| \Psi(0) \right|^2$ en los orbitales p, d y f es cero, estos orbitales tienen

una interacción indirecta significativa con el núcleo debido a la interpenetración entre orbitales. Así por ejemplo una configuración electrónica $3d^6 4s^1$ tiene un mayor valor de $|\Psi(0)|^2$ que la configuración $3d^6 4s^0$ debido a que en esta última el electrón extra en la capa d encubre al electrón 4s del núcleo. [9]

Existe una pequeña contribución llamada Corrimiento Doppler de segundo orden, que fue observada por primera vez en 1960, por Pound y Rebka, y que se debe a que tanto el núcleo absorbedor como el emisor vibran en sus respectivos lugares.

2.3.2 LA INTERACCIÓN CUADRUPOLAR ELÉCTRICA

El momento cuadrupolar nuclear Q , es una medida de la deformación del núcleo respecto de la forma esférica, y se expresa por:

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \phi - 1) d\tau \quad (2.15)$$

donde ρ es la densidad de carga en el elemento de volumen $d\tau$ a una distancia r del centro del núcleo y formando un ángulo ϕ con el eje del spin nuclear. La magnitud de Q se mide en barns ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$). El signo de Q puede ser positivo o negativo según sea la forma del núcleo: alargado (prolato) o achatado (oblato) respecto del spin nuclear [7].

El potencial electrostático en el núcleo debido a una carga puntual q situada a una distancia r está dado por $V = q/(4\pi\epsilon_0 r)$, donde ϵ_0 es la permitividad del vacío.

La interacción del momento cuadrupolar con el medio se expresa por el hamiltoniano:

$$H = -\frac{1}{6} eQ \cdot \nabla E \quad (2.16)$$

∇E es el tensor gradiente de campo eléctrico en el núcleo.

Si definimos un sistema de ejes principales de manera que $\nabla_i E_j = -V_{ij} = 0$ cuando $i \neq j$, y si a esto agregamos que ∇E es un tensor de traza nula, solamente sera necesario especificar el valor de dos parametros para describir completamente el tensor gradiente de campo eléctrico [9].

El hamiltoniano de la ecuación (2.16) por lo general se escribe:

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_z \hat{I}_z^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{xx} \hat{I}_x^2] \\
 &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)]
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

los operadores $I_x, I_y, e I_z$ son operadores de spin y $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$.

Si el tensor gradiente de campo eléctrico tiene simetria axial ($\eta=0$) los niveles de energía estan dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)]
 \tag{2.18}$$

donde I_z puede tomar $2I+1$ valores y los niveles de energía se separan en dobletes de Kramer correspondientes a los estados con $\pm I_z$.

Las transiciones entre estados pueden suceder siguiendo la regla de selección $\Delta m = 0, \pm 1$. Un ejemplo comun es cuando $I_g = 1/2$ e $I_e = 3/2$, el estado base no se desdobra y el estado excitado tiene dos niveles correspondientes a $I_z = \pm 1/2$ e $I_z = \pm 3/2$, el espectro resultante es un doblete con dos picos separados una distancia correspondiente a:

$$\Delta = (e^2 q Q / 2)(1 + \eta^2 / 3)^{1/2}
 \tag{2.19}$$

(Fig 2.6) los valores para estados de spin mayores deben ser calculados numericamente [9].

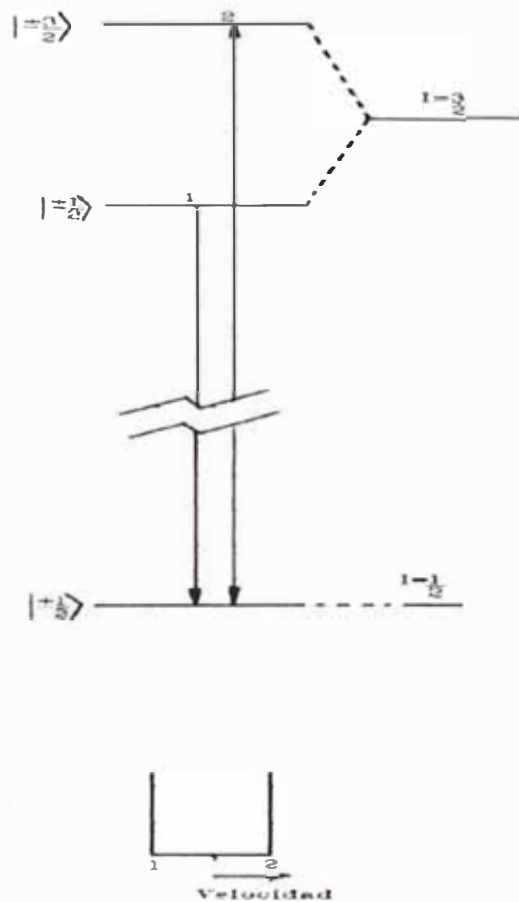


Figura 2.6.- Esquema de niveles de energía y espectro producidos por la interacción cuadrupolar hiperfina de la transición $3/2 \rightarrow 1/2$.

2.3.3 LA INTERACCIÓN MAGNÉTICA HIPERFINA

Cuando el número cuántico de spin nuclear I es mayor que cero, el núcleo tiene un momento magnético μ , cuya energía en presencia de un campo magnético se expresa formalmente por el término:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (2.20)$$

donde μ_N es el magnetón nuclear ($5.04929 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$) y g es el factor g nuclear [$g = \mu / (I\mu_N)$]. Los niveles de energía del núcleo en el campo son:

$$E_m = -\frac{\mu B}{I} m_z = -g\mu_N B m_z \quad (2.21)$$

donde m_z es el número cuántico magnético y puede tomar los valores $I, I-1, \dots, -I$, por lo tanto el campo magnético levanta la degeneración entre los $2I+1$ niveles, y la separación entre ellos es $\mu_B I$ [7].

En el experimento Mössbauer pueden suceder transiciones entre el estado fundamental, con número cuántico de spin I_g y momento magnético μ_g , y un estado excitado con número cuántico de spin I_e y momento magnético μ_e . En presencia del campo magnético ambos estados deberán desdoblarse según (2.21), pudiendo producirse transiciones entre los respectivos subniveles siempre que se cumpla la regla de selección $\Delta m_z=0,+1$. Las transiciones de este tipo se conocen con el nombre de transiciones dipolares magnéticas M1. El espectro Mössbauer resultante contiene una serie de líneas que no son necesariamente simétricas respecto del centroide del conjunto (Fig 2.7) [7].

El campo magnético puede ser aplicado externamente o bien puede ser intrínseco al compuesto, en cuyo caso se le conoce como campo interno.

Un electrón no apareado en el ambiente electrónico puede inducir un desbalance en la densidad de spin electrónico en el núcleo y generar una densidad de flujo magnético tan fuerte como 100T.

2.3.4. LAS INTERACCIONES MAGNETICA Y CUADRPOLAR COMBINADAS

El corrimiento isomérico combinado con los desdoblamientos magnético o cuadrupolar produce un corrimiento uniforme de todas las líneas de resonancia sin alterar su separación. Sin embargo las interacciones magnética y cuadrupolar son

dependientes de la dirección y por lo tanto cuando ambas están presentes la interpretación general del espectro se hace más complicada [9].

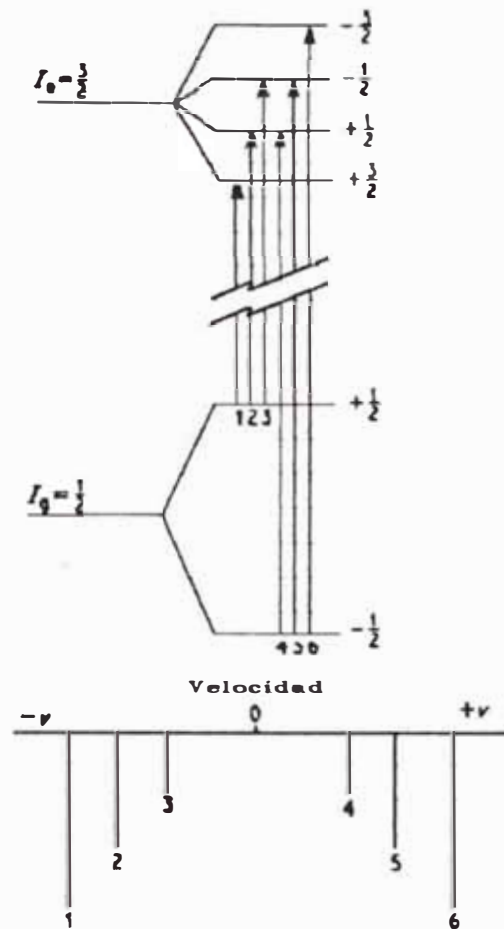


Figura 2.7.- Desdoblamiento de niveles de energía y espectro producidos por la interacción magnética hiperfina.

Si el tensor gradiente de campo eléctrico es axialmente simétrico y sus ejes principales hacen un ángulo θ con los ejes magnéticos se puede hallar una solución relativamente simple siempre que $e^2qQ \ll \mu H$ ya que en este caso la interacción cuadrupolar se puede tratar como una perturbación de primer orden de la interacción magnética y los autovalores resultantes serán:

$$E = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (2.22)$$

El ángulo θ no puede ser determinado del espectro en este caso y por tanto e^2qQ no podrá calcularse a menos que la dirección de magnetización relativa al eje de simetría sea conocida o medida por otros medios.

Cuando no es posible usar ningún tipo de simplificación las soluciones no pueden ser obtenidas en forma analítica, sino a través de cálculos numéricos.

Un aspecto que ha demostrado ser muy útil es la aplicación de un campo magnético externo a muestras policristalinas con transiciones $3/2 \rightarrow 1/2$ ya que si el campo magnético es nulo los dobletes son simétricos y el signo de e^2qQ no puede ser determinado. Se puede usar un tratamiento de perturbación de primer orden para mostrar que aplicando un campo magnético la transición del estado $\pm 3/2$ del ^{57}Fe se desdobra en un doblete y la transición de la componente $+1/2$ del estado excitado se desdobra en un cuarteto mal resuelto o aparente triplete haciéndose posible la determinación del signo de e^2qQ [9].

En la figura 2.8 se muestra el efecto de una perturbación de primer orden en el espectro magnético provocada por la interacción cuadrupolar eléctrica en el caso de la transición $3/2 \rightarrow 1/2$.

2.4 INTENSIDAD RELATIVA DE LAS LINEAS

Las líneas en el espectro tienen intensidades relativas que pueden ser usadas para identificar transiciones particulares. Las magnitudes del corrimiento isomérico, de la interacción cuadrupolar y de la interacción magnética hiperfina pueden ser calculadas a partir de las posiciones de los picos; sin embargo las intensidades son utilizadas para confirmar la asignación del origen de cada una de las líneas vistas.

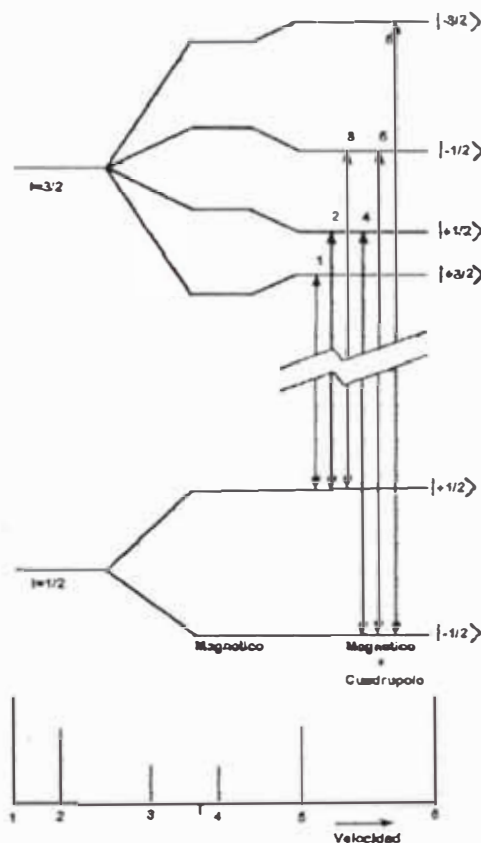


Figura 2.8.- Perturbación de primer orden del espectro magnético hiperfino causada por el cuadrupolo, para la transición $3/2 \rightarrow 1/2$.

en particular se puede expresar como el producto de un término con dependencia angular y otro angularmente independiente., sin embargo en una muestra policristalina (polvo) es conveniente considerar primeramente el término angularmente independiente.

La intensidad esta dada por los cuadrados de los coeficientes de Glebsch-Gordan apropiados:

$$Intensidad \propto \langle I_1 J - m_1 m | I_2 m_2 \rangle^2 \quad (2.23)$$

los dos estados de spin nuclear obedecen la suma vectorial $\mathbf{J}=\mathbf{I}_1+\mathbf{I}_2$ y $m=m_1-m_2$.

J se conoce como la multipolaridad de la transición, y la intensidad es mayor si J es menor. Si $J=1$ se conoce como transición dipolar, si $J=2$ como cuadrupolar y

como la mayoría de las transiciones Mössbauer tienen lugar sin cambio de paridad la radiación se clasifica como transición dipolar magnética (M1) o cuadrupolar eléctrica (E2). La regla de selección para M1 es $\Delta m_z = 0, \pm 1$ y para E2 $\Delta m_z = 0, +1, \pm 2, \dots$

Los coeficientes más frecuentemente usados son los correspondientes a la transición M1 con $1/2 \rightarrow 3/2$, donde los seis coeficientes que expresan la intensidad independientemente del ángulo dan directamente las relaciones de intensidad 3:2:1:1:2:3 para el desdoblamiento magnético hiperfino. Los coeficientes correspondientes a las transiciones cuadrupolares eléctricas E2 dan una relación de intensidades 1:1.

2.5 EL EFECTO MÖSSBAUER EN ^{57}Fe

Los niveles de energía de los estados excitados del ^{57}Fe se muestran en la Fig 2.9. El estado excitado de 136.32 keV es poblado por captura electrónica con 99.84% de eficiencia por la emisión gamma del ^{57}Co . 11% de los decaimientos del estado de 136.32 keV resulta en la emisión de fotones gamma de 136.32 keV y 85% en emisión de fotones gamma de 121.9 keV, poblandose de esta manera el primer estado excitado de 14.41 keV.

La transición de 14.41 keV ocurre sin cambio de paridad, entre un estado nuclear de número cuántico de spin $3/2$ y el estado fundamental de spin $1/2$, siendo la transición más importante de tipo M1, la transición de tipo E2 se produce con una probabilidad de solamente el 0.0006%. El tiempo de vida de este estado es de aproximadamente 98 ns, obteniendose un ancho de línea Γ de 0.192 mm s^{-1} para la resonancia Mössbauer [9].

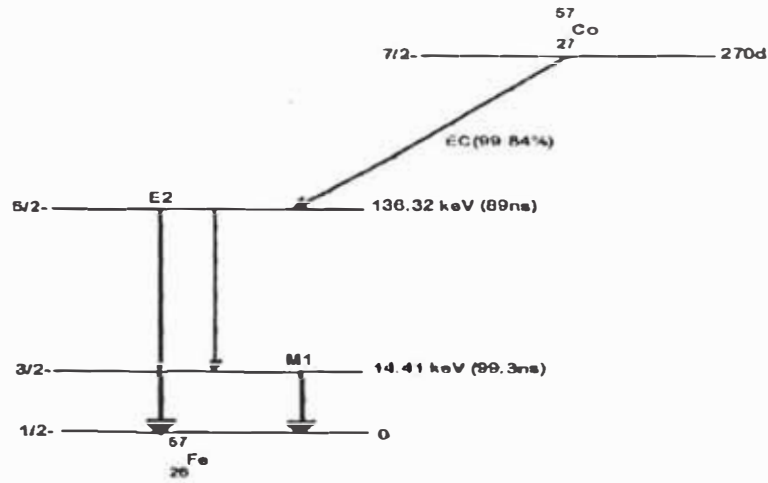


Figura 2.9.- Esquema de decaimiento gamma del Co-57 mostrando las transiciones de 14.41 keV y 136.32 keV.

La abundancia relativa de ^{57}Fe es de solo 2.19%, pero debido a que la sección de captura es suficientemente grande para fotones gamma de 14.41 keV (teóricamente de $2.56 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$) es posible observar estas transiciones sin problemas.

La configuración electrónica del átomo de Fe libre es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, la del Fe^+ es $3d^7$ pudiendo tener un spin total de 3/2 o 1/2 (alto y bajo spin), el Fe^{2+} tiene una configuración electrónica $3d^6$ con spin total 2, 1 o 0, y el Fe^{+3} tiene una configuración electrónica $3d^5$ que se distribuye en los orbitales produciendo valores de $S = 5/2, 3/2, \text{ o } 1/2$, en estos dos últimos casos los valores de spin intermedios son poco probables por lo que también se consideran solo el spin alto y bajo [9].

Debido a la variación de la densidad electrónica en $r=0$ para las diferentes configuraciones electrónicas (tabla 2.1), el corrimiento isomérico medido se relaciona con el estado de oxidación como se muestra en la figura (2.10).

El desdoblamiento cuadrupolar del Fe corresponde a una transición Mössbauer de $3/2 \rightarrow 1/2$, por lo que el espectro resultante es un doblete cuya separación es

$$\Delta = (e^2 q Q / 2) (1 + \eta^2 / 3)^{1/2}$$

Configuración	$3d^6 4s^2$ libre	$3d^7$ Fe^+	$3d^6$ Fe^{+2}	$3d^5$ Fe^{+3}
$\Psi^2_{1s}(0)$	5377.87	5377.97	5377.84	5377.62
$\Psi^2_{2s}(0)$	493.97	493.87	493.77	493.79
$\Psi^2_{3s}(0)$	68.03	67.76	68.27	69.43
$\Psi^2_{4s}(0)$	3.04			
$2\sum_n \Psi^2_{ns}(0)$	11,885.8	11,879.2	11,879.8	11,885.8

Tabla 2. 1.- Densidad electrónica en $r=0$ para diversas configuraciones electrónicas del átomo de Fe.

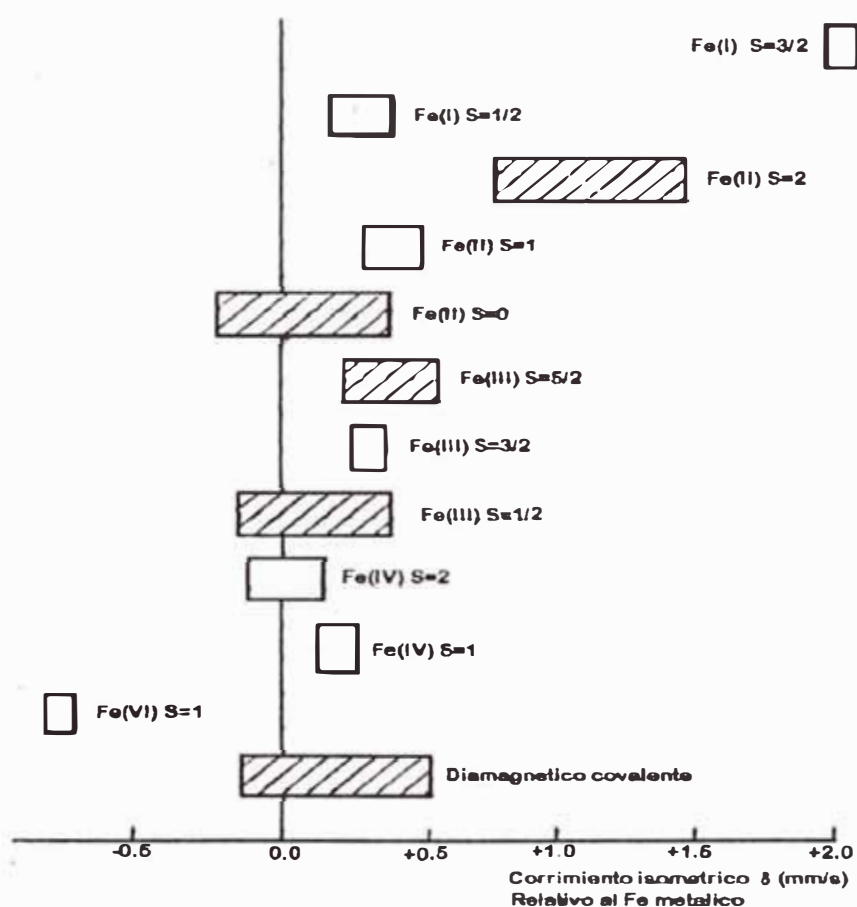


Figura 2.10.- Representación aproximada de los rangos de corrimiento isomérico para los complejos de Fe, relativos a hierro metálico a temperatura ambiente. Las configuraciones más comunes se muestran anchuradas, los números romanos indican estados de oxidación.

La teoría apropiada para el espectro magnético se dió en 2.3.3 donde se trató del espectro magnético producido por la transición de $3/2 \rightarrow 1/2$. Los campos internos

en los compuestos y aleaciones de Fe son del orden de varios kG y pueden generar espectros de seis líneas bien resueltos.

Los casos de interés para este trabajo son los espectros Mössbauer en óxidos binarios como α -Fe₂O₃ (hematita), γ -Fe₂O₃ (maghemita) y Fe₃O₄ (magnetita) y los silicatos de Fe como olivinas, piroxenos, anfíboles y micas (biotita), que serán tratados en los capítulos siguientes.

CAPÍTULO III

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

DE MINERALES

En mineralogía la técnica Mössbauer se viene utilizando desde la segunda mitad de la década del 60, principalmente en minerales que contienen hierro, aunque se han realizado algunos trabajos en estaño y se espera que en los próximos años se realicen estudios en núcleos de Au, Pt, Te, Sb y otros elementos.[15]

De acuerdo con la teoría expuesta en el capítulo II veremos que por medio de la espectroscopía Mössbauer es posible obtener los siguientes tipos de información de los minerales estudiados [15]:

1. Caracterización completa de los estados en que se encuentra el Fe en los minerales que forman la roca: su tipo de coordinación, valencia, estado de spin alto o bajo y tipo de enlace químico (iónico o covalente).
2. El estado magnético real: para-, ferro-, antiferro- o superparamagnético.
3. La manera como el hierro se encuentra: en fases dispersas o como impureza.
4. La distribución de Fe^{+2} y Fe^{+3} en posiciones estructurales no equivalentes y determinar el estado de orden o desorden existente.
5. El núcleo Mössbauer puede ser introducido en la estructura cristalina por medio de la difusión, para obtener información de los campos cristalinos.

6. Por medio de esta técnica es posible estudiar cambios de fase provocados por altas presiones, transformaciones magnéticas durante el enfriamiento y calentamiento y también durante procesos de oxidación y descomposición.

7. También es posible observar comportamiento superparamagnético producido en partículas ultrafinas (200- 50 Å). Este comportamiento es asumido cuando las partículas se comportan como monodominios magnéticos, con una magnetización uniforme espontánea.

Este tipo de comportamiento es debido a las fluctuaciones térmicas de la dirección del momento magnético a temperaturas por debajo de la temperatura de Curie (cuando el compuesto es ferrimagnético). La probabilidad que se produzcan fluctuaciones se determina por la correlación $kT > KV$ donde k es la constante de Boltzman, T es la temperatura en grados Kelvin, K es la constante de anisotropía magnética del material y V es el volumen de la partícula. Entonces dado que los valores de $k \sim 10^{-16}$ erg K⁻¹ y $K \sim 10^7 - 10^3$ erg cm³, para partículas mayores que 100 Å, o temperaturas por debajo de los 100 K, las fluctuaciones térmicas no son suficientes para superar la anisotropía magnética y la sustancia se comporta como ferromagnética, por tanto el espectro Mössbauer mostrará un desdoblamiento magnético. Pero si las partículas son menores que 100 Å, o la temperatura es mayor que 100 K la sustancia muestra un comportamiento superparamagnético y el espectro no presenta estructura magnética (Fig. 3.1).

Además de las ya mencionadas informaciones que es posible obtener de los espectros Mössbauer, cada mineral muestra un espectro típico, por lo que la técnica puede ser utilizada como un medio de diagnóstico especialmente en mezclas de granos finos.

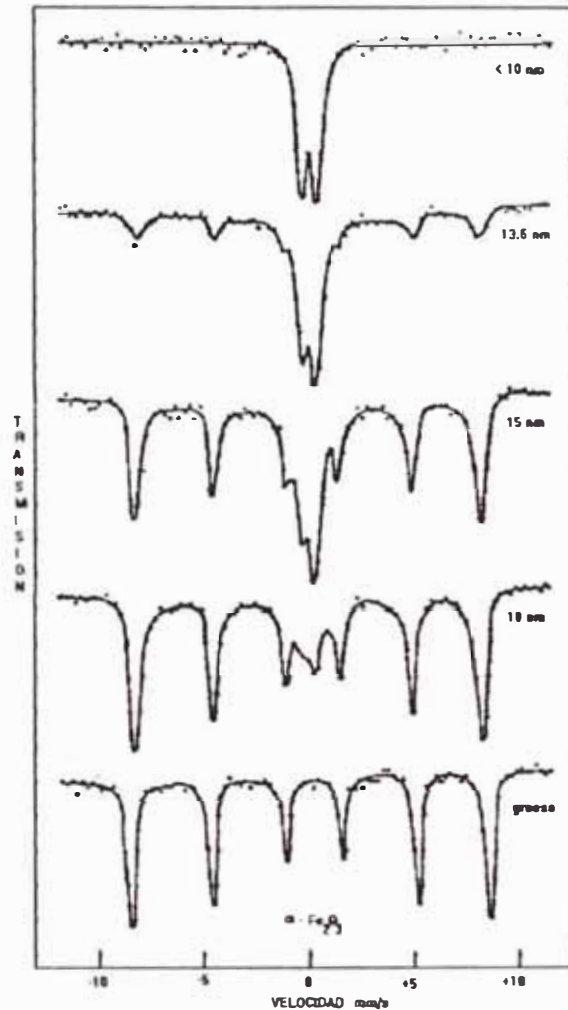


Figura 3. 1.- Espectros Mössbauer de hematita para diferentes tamaños de grano, se observa que las partículas pequeñas tienen comportamiento paramagnético.

A continuación explicaremos algunas de estas aplicaciones y los resultados que podemos esperar de cada una de ellas en grupos de minerales y minerales específicos interesantes para nuestro trabajo.

3.1 Espectro Mössbauer de los Oxidos de Fe

A este grupo pertenecen la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) y la ilmenita (FeTiO_3).

El parámetro Mössbauer de mayor importancia en estos minerales es el campo magnético hiperfino (H_i) cuya intensidad ayuda a distinguir el estado de valencia (Fe^{+2} o Fe^{+3}), coordinación y distribución entre sitios tetraédricos y octaédricos.

La presencia o ausencia de desdoblamiento magnético y su comportamiento a diferentes temperaturas y superposición de campos magnéticos externos permite distinguir estados ferro-, ferri-, antiferri-, para- y superparamagnéticos. En particular se pueden determinar los estados del hierro en partículas ultrafinas superparamagnéticas.[15]

3.1.1 Hematita

En el caso de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la estructura de oxígenos en empaquetamiento compacto y cationes Fe^{+3} en un solo tipo de sitios de coordinación octaédrica, produce un espectro de seis líneas (Fig. 3.1). El campo magnético que produce el desdoblamiento es de aproximadamente 515 kG, el corrimiento isomérico relativo al hierro metálico es 0.38 mm s^{-1} y el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico 0.12 mm s^{-1} (a temperatura ambiente).

La hematita es antiferromagnética a bajas temperaturas, débilmente ferromagnética por encima de la llamada temperatura de Morin (260 K) y finalmente paramagnética a altas temperaturas. Los parámetros Mössbauer de este mineral se muestran en la tabla 3.1.

3.1.2 Maghemita

En el caso de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la estructura de spinel con sitios tetraedrales (A) y octaédrales (B) (Fig. 3.2) el alineamiento antiparalelo de las sub-celdas A y B provoca comportamiento ferrimagnético.

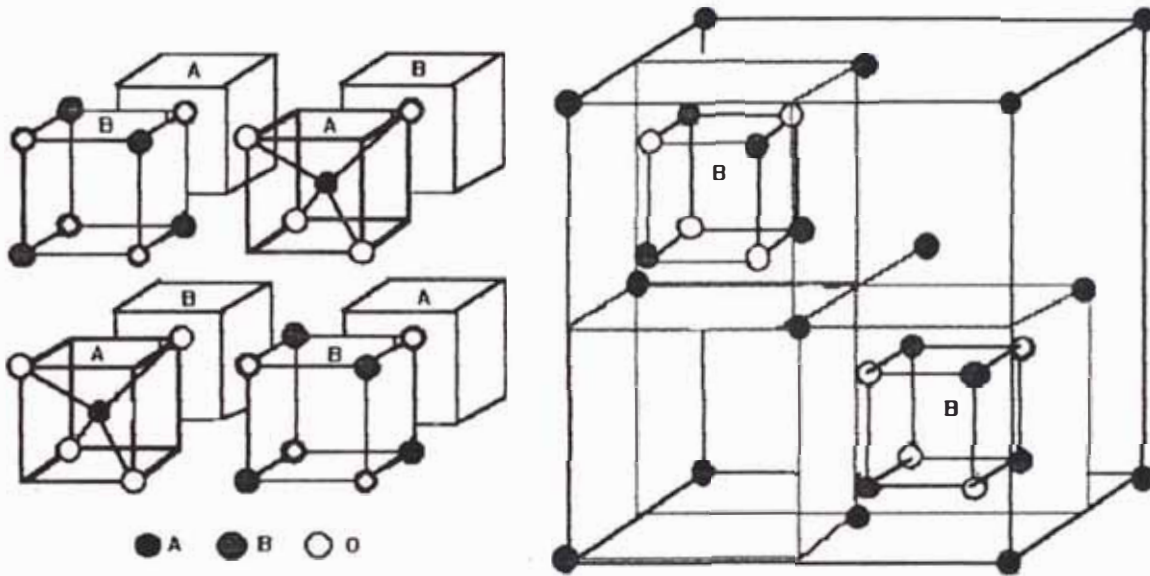


Figura 3. 2.- Estructura de spinel, con ocho octantes de unidades A (tetraedrales) y B (octaédrales) alternadas.

El espectro Mössbauer muestra aparentemente un único espectro de seis líneas como si los sitios A y B fuesen indistinguibles, sin embargo es posible separar las contribuciones individuales de cada sitio por medio de la aplicación de un campo magnético externo que alinee dichos campos paralela y antiparalelamente respectivamente de manera que los dos campos sean ahora diferentes. En este caso aparecen dos sextetos magnéticos correspondientes a campos de 488 y 499 kG a temperatura ambiente y campo

magnético externo nulo, los corrimientos isoméricos son respectivamente 0.27 y 0.41 mm s⁻¹ respecto del hierro metálico [9]

3.1.3 Magnetita

A 300 K, el espectro de la magnetita (Fe₃O₄) con su estructura de spinel invertido (cationes Fe⁺³ en posiciones tetraedrales (A) y [Fe⁺² + Fe⁺³] en posiciones octaedrales (B)) (Fig. 3.2) presenta una superposición de dos y no tres espectros de seis líneas, ya que el intercambio electrónico entre los iones Fe⁺³ y Fe⁺² en los sitios octaedrales los hace indistinguibles y el resultado es un espectro promedio, más ancho y sin efecto cuadrupolar. A temperatura de He líquido, el espectro se desdobra en tres componentes al ser posible distinguir entre iones Fe⁺³ y Fe⁺² en los sitios B. La presencia de impurezas y lugares vacantes produce variaciones en los valores de H_i y en las intensidades relativas de los picos correspondientes a ambos sitios.[15]

3.1.4 Ilmenita

La ilmenita (FeTiO₃) deriva de la hematita por alternancia de cationes Fe y Ti. La ilmenita muestra un campo hiperfino de solo 70 kG (a 20 K) superpuesto a una interacción cuadrupolar de 1.14 mm s⁻¹. En la solución sólida (1-x)FeTiO₃.xFe₂O₃ a medida que x disminuye de 1.0 a 0.5 el espectro magnético de la hematita se hace más notorio pero con líneas más anchas.[9]

Oxido	δ (mm s ⁻¹)	Δ (mm s ⁻¹)	H _i (kOe)
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	0.47	0.20	520
Magnetita (Fe ₃ O ₄) _A	0.45	0.00	500
(Fe ₃ O ₄) _B	0.70	0.00	450
Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	0.50	-0.10	505
Ilmenita (FeTiO ₃)	1.20	0.80	-

Tabla 3. 1.- Parametros Mössbauer de los óxidos de hierro.

3.2 Espectros Mössbauer en Silicatos

La aplicación de espectroscopía Mössbauer en el estudio de silicatos ha sido bien descrita por Bancroft *et al* [27],[28]. Las medidas realizadas en minerales que incluían olivina, piroxenos, anfíboles y micas, muestran que hay posiciones octaedrales similares con variedad de cationes distribuidos entre ellas en diversas formas. Estas medidas mostraron que existe considerable variación en los parámetros Mössbauer.

Sprenkel-Segel y Hanna concluyeron de sus medidas en especímenes con composiciones ligeramente diferentes que los patrones de absorción de la olivina y ortopiroxeno son independientes de la composición sobre el rango completo de Mg⁺²-Fe⁺². Gibb y Greenwood determinaron que el mismo estado de oxidación y número de coordinación del hierro en los anfíboles crocidolita y amosita puede dar lugar a dos juegos de parámetros Mössbauer como resultado de diferentes características estructurales de los sitios. Los parámetros de algunos tipos de silicatos se muestran en la tabla 3.2.[9]

En muchas especies de este grupo, debido al mayor contenido de Fe⁺² y a que el Fe⁺³ está presente solo en pequeñas cantidades, no es posible observar este último en los espectros Mössbauer o es posible observarlo solo en picos simples muy débiles.[15]

Cuando consideramos la distribución de Fe^{+2} en minerales de este grupo debemos tener en cuenta en primer lugar las características de las posiciones M_1 y M_2 (en el caso de los anfíboles M_1 , M_2 , M_3 y M_4) de acuerdo con la distancia interatómica media y el grado de distorsión.

3.2.1 Olivinas

En las olivinas, las posiciones M_1 y M_2 son similares, por lo que el espectro muestra un solo doblete cuadrupolar que es la superposición de picos de ambas posiciones. Las medidas realizadas en la serie forsterita-fayalita muestran un doblete cuadrupolar simple en el rango 2.80-3.02 mm s^{-1} a temperatura ambiente (Fig. 3.3).

Por debajo de los 66 K, aparece orden magnético en la fayalita (Fe_2SiO_4) y a los 9 K aparecen dos patrones magnéticos con campos de 120 kG y 323 kG.[9]

3.2.2 Piroxenos

En ortopiroxenos con 23 % de contenido de Fe^{+2} es posible observar un solo doblete cuadrupolar con $\Delta = 2.11 \text{ mm s}^{-1}$ y $\delta = 1.14 \text{ mm s}^{-1}$ (respecto del Fe), valor típico de iones en coordinación 6 en silicatos. Sin embargo si el contenido de Fe^{+2} es del orden de 86% se resuelven dos dobletes ($\Delta = 1.91$ y 2.46 mm s^{-1}) correspondientes a sitios de coordinación 6 designados como M_1 y M_2 , cuanto mayor es el contenido de Fe este último es más distorsionado y con distancias interatómicas mayores (Fig. 3.3).

En los clinopiroxenos el hierro llena los sitios octaedrales M_1 que debido a que están más distorsionados que en los ortopiroxenos tienen un desdoblamiento cuadrupolar

menor (2.15 mm s^{-1}). También hay indicios de pequeñas cantidades de hierro en la posición M_2 de coordinación 8, que es más distorsionada aún.

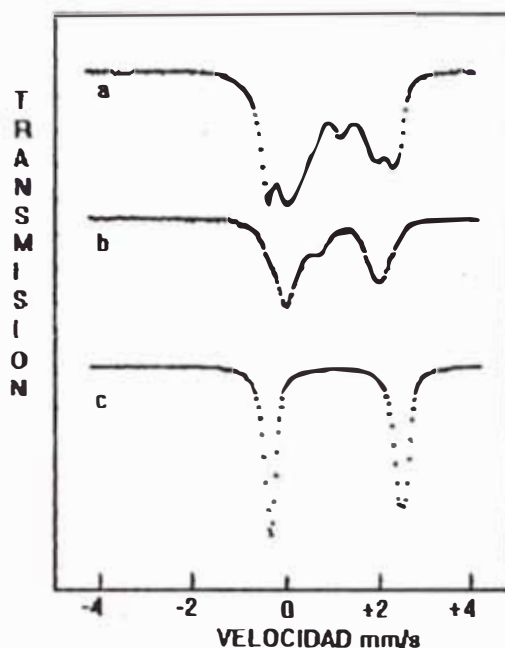


Figura 3.3.- Espectros Mössbauer a Ta de (a) fracción microcristalina, (b) Piroxeno, (c) Olivina.

3.2.3 Anfíboles

En estos minerales hay cuatro sitios diferentes para los cationes: M_1 , M_2 , M_3 cercanos a octaedros regulares y con distancias interatómicas similares, mientras que M_4 es más distorsionado y con distancias interatómicas mayores. El espectro muestra dos dobletes cuadrupolares con desdoblamientos próximos a 1.6 y 2.8 mm s^{-1} , siendo el primero atribuido a M_4 donde los iones Fe^{+2} se acomodan de preferencia, y el segundo correspondiente a los sitios restantes. La intensidad relativa de ambos sitios está directamente relacionada con el contenido de hierro en el mineral: los miembros magnesianos presentan un doblete interior intenso de Fe^{+2} en M_4 y un doblete exterior

débil correspondiente a la misma especie iónica en M_1 , M_2 y M_3 . Los miembros magnesiano-ferruginosos muestran dos dobletes de intensidades comparables y los ferruginosos un doblete externo intenso aunque no igual a M_4 . [15]

3.2.4 . Micas

En las micas hay dos tipos de posiciones octaedrales, la posición M_1 con grupos OH situados en vértices opuestos del octaedro y M_2 con los grupos OH en posiciones adyacentes, estas posiciones también son conocidas como posiciones *trans* y *cis* respectivamente (Fig. 3.4). El número de sitios M_2 es el doble del número de sitios M_1 , y en micas trioctaedrales ambos sitios están ocupados por iones Mg^{+2} y Fe^{+2} , mientras que en las micas dioctaedrales solo la posición M_2 está ocupada principalmente por Al^{+3} . [15]

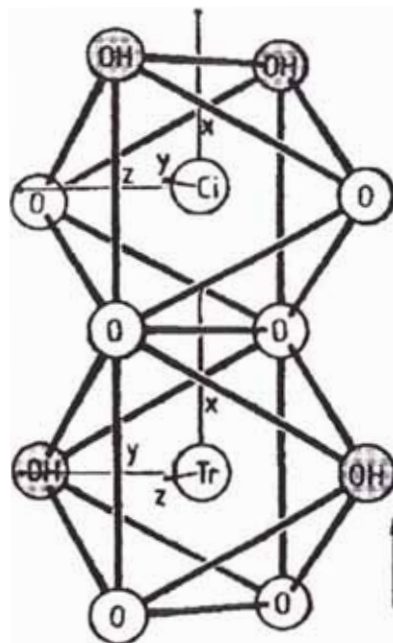


Figura 3.4.-Posiciones Cis (M2) y Trans (M1) en la estructura de biotita.

Las biotitas son micas trioctedrales ideales que forman soluciones sólidas entre la annita (mica de Fe^{+2}) y la phlogopita (mica de Mg), con substituciones comunes de Al y Ti. Wones y Eugster consideraron la existencia de la oxiannita donde los iones Fe^{+3} ocupan los sitios octaedrales, las biotitas con alto contenido de oxiannita se conocen como oxibiotitas cuya presencia puede ser detectada solamente a través de los parámetros Mössbauer. [14]

Los espectros Mössbauer de la biotita normal presentan hasta cuatro dobletes paramagnéticos correspondientes a los iones Fe^{+2} (de preferencia en sitios M_2) y Fe^{+3} (en posiciones M_1), pero siendo la relación entre las intensidades de los picos proporcional a las poblaciones de los sitios si el contenido de hierro del cristal está cercano a los 2/3 del contenido máximo la mayor parte entrará como Fe^{+2} y los picos correspondientes al Fe^{+3} serán pequeños y en algunos casos difíciles de resolver.[1][14]

En el caso de las oxibiotitas, la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ es pequeña, los picos correspondientes al Fe^{+3} son mayores y además aparece un doblete, característico de las biotitas oxidadas por medio de tratamientos térmicos, conocido como doblete Fe^{+3} -des (Fig. 3.5). [14]

Las muestras con relaciones $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ muy pequeñas no muestran la señal Fe^{+3} -cis (M_2) y a medida que esta relación se hace menor se incrementa la señal Fe^{+3} -des.[14]

En la tabla 3.2 se muestran los parámetros Mössbauer correspondientes a los silicatos antes descritos.

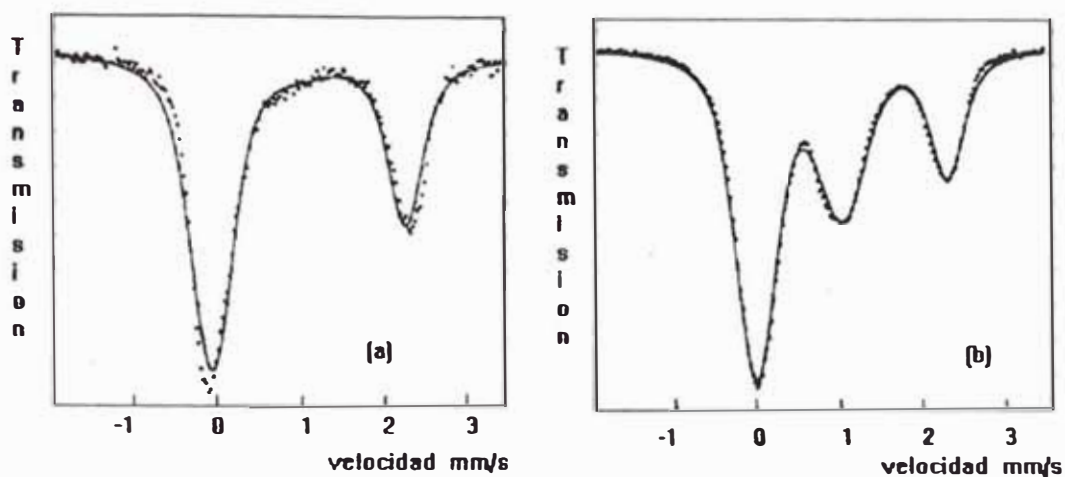


Figura 3.5.- Espectros Mössbauer de (a) biotita normal, y (b) oxibiotita producida por calentamiento de biotita a 689 C, en aire.

Mineral	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Oxidacion	Sitio
Olivina	1.16-1.18	2.80-3.08	+2	M ₁ , M ₂
Piroxeno	1.14	2.11	+2	M ₁ , M ₂
Anfibol	1.35	1.6	+2	M ₄
Biotita	1.10	2.8	+2, +3	M ₁ , M ₂ , M ₃
	1.12	2.60	+2	M ₂
	1.10	2.12	+2	M ₂
	0.52	0.48	+3	M ₃
	0.49	1.6	+3	M ₃

Tabla 3. 2.- Prámetros Mössbauer de algunos silicatos.

CAPITULO IV
PARTE EXPERIMENTAL
RESULTADOS Y DISCUSION

Las muestras estudiadas son tres rocas piroclásticas (bombas) que en adelante serán llamadas bomba 1 o B1, bomba 2 o B2, y bomba 3 o B3.

4.1 Características Macroscópicas

Las tres bombas estudiadas presentaron características macroscópicas similares, siendo bloques redondeados de 20-30 cm de diámetro y aproximadamente 500 gr de peso. Son rocas porfíricas, de granulación fina con fenocristales visibles predominantemente de forma rectangular de hasta 2 mm de lado, blanquesinos y con superficie de brillo nacarado (plagioclasas)[12]. La biotita se observa en paquetes de placas con superficie negra brillante, y los minerales ferromagnesianos de coloración verde oliva son casi indistinguibles a ojo desnudo. Los opacos (óxidos) son totalmente invisibles a ojo desnudo.

La matriz de vidrio es finamente granular, y la relación fenocristales/matriz muestra la predominancia de los primeros.

4.2 Características Microscópicas

Se encargó a la Companhia de Pesquisas em Recursos Minerais de Rio de Janeiro la preparación de cinco secciones delgadas para análisis microscópico, las secciones preparadas fueron las siguientes: de las muestras B1 y B2 una sección con laminula para ser vista en microscópio óptico polarizante y una sin laminula para ser utilizada en el microscópio electrónico de barrido, de la muestra B3 una sección sin laminula.

Debido a la consistencia deleznable de las rocas la preparación de las secciones requirió de impregnación en balsamo. El espesor de las secciones fue de 10 micrones.

Vistas al microscópio polarizante, las secciones delgadas de las tres bombas mostraron las siguientes características:

4.2.1 Textura

Porfírica con matriz semicristalina en la que en algunas partes se observa la textura fluida de la matriz al momento de la solidificación (Foto 4.1).

La matriz presenta microlitos de feldspatos y ferromagnesianos dispuestos de manera tal que siguen las líneas de flujo. No se observan microlitos de biotita.(Foto 4.2)

4.2.2 Fenocristales

Principalmente de plagioclasas (andesina), los cristales están bien formados y se presentan maclados según las leyes de albita y albita periclina. Es posible observar el zonamiento de los cristales en las secciones basales, siendo la extinción del zonamiento concéntrica (Foto 4.3). Algunos cristales presentan indicios de corrosión, otros están

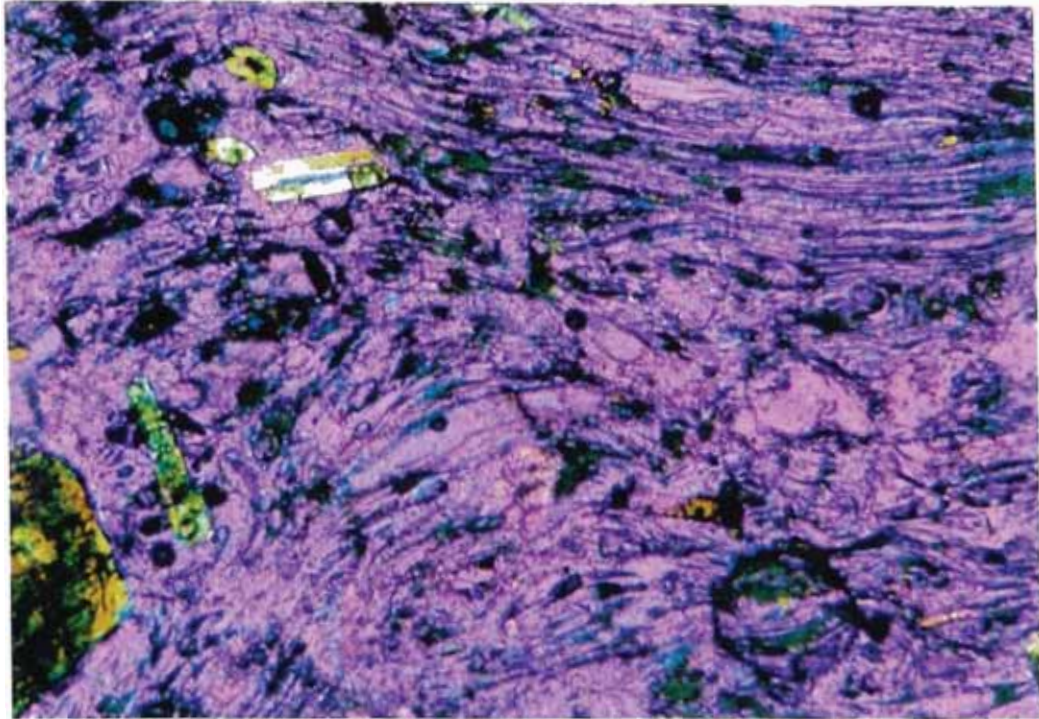


Foto 4. 1.- B3, detalle de la textura fluida de la matriz vitrea, con algunos fenocristales. Luz polarizada y placa accesoria, x 100.

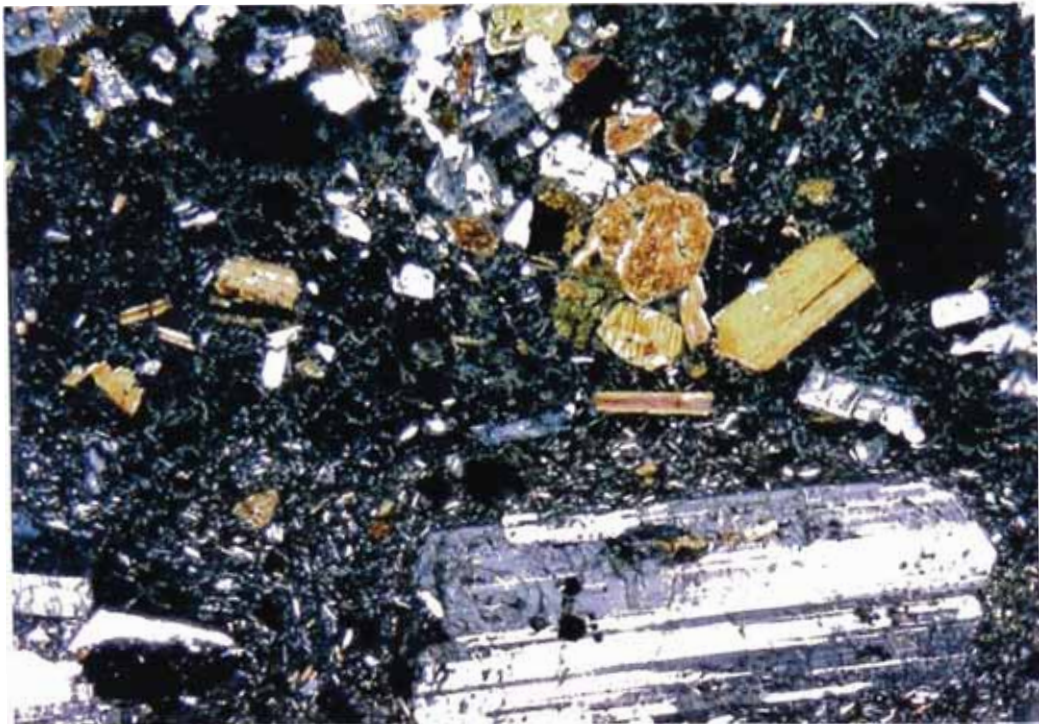


Foto 4. 2.- B3, microlitos de plagioclasa siguiendo líneas de flujo de la matriz. También se observan fenocristales de plagioclasa, biotita, olivina, anfíboles y opacos. Luz polarizada, x 200.

quebrados y con ángulos de extinción ondulantes, debido a su formación antes del período de erupción.

Dentro de los fenocristales de plagioclasa es común encontrar inclusiones de minerales de formación anterior tales como apatita, óxidos de hierro, anfíboles, piroxenos, escasamente zircon y algunas veces vidrio (Foto 4.4).

La biotita se presenta en placas pseudo hexagonales de coloración castaña que varía entre tonos verduscos y rojizos. Las láminas son fuertemente pleocróicas (se oscurecen al rotarlas entre los polarizadores). Es frecuente encontrar paquetes en los que el vidrio de la matriz se ha introducido entre las láminas de biotita, la corrosión magmática es nítida en algunos cristales y es común encontrar cristales curvados o fracturados a causa de la tensión. Las inclusiones más frecuentes son de magnetita y apatita.

La hornblenda y oxihornblenda son los anfíboles más comunes, ocurren en cristales alargados frecuentemente fracturados en forma transversal y fuertemente pleocróicos en tonos castaño amarillento y rojizo. Son comunes en estos fenocristales las inclusiones de apatita, biotita y óxidos.

Las secciones transversales basales rómbicas de los cristales muestran dos líneas de clivaje a 124° (Foto 4.5). Algunos cristales muestran signos de corrosión magmática y otros están zonados y maclados.

Los piroxenos, principalmente augita e hiperstenio, al igual que los minerales anteriormente mencionados se muestran inalterados. Los cristales están bien formados y presentan inclusiones de opacos y apatita. En algunos casos los cristales presentan bordes claros de piroxeno y parte central de anfíbol fuertemente pleocróico.

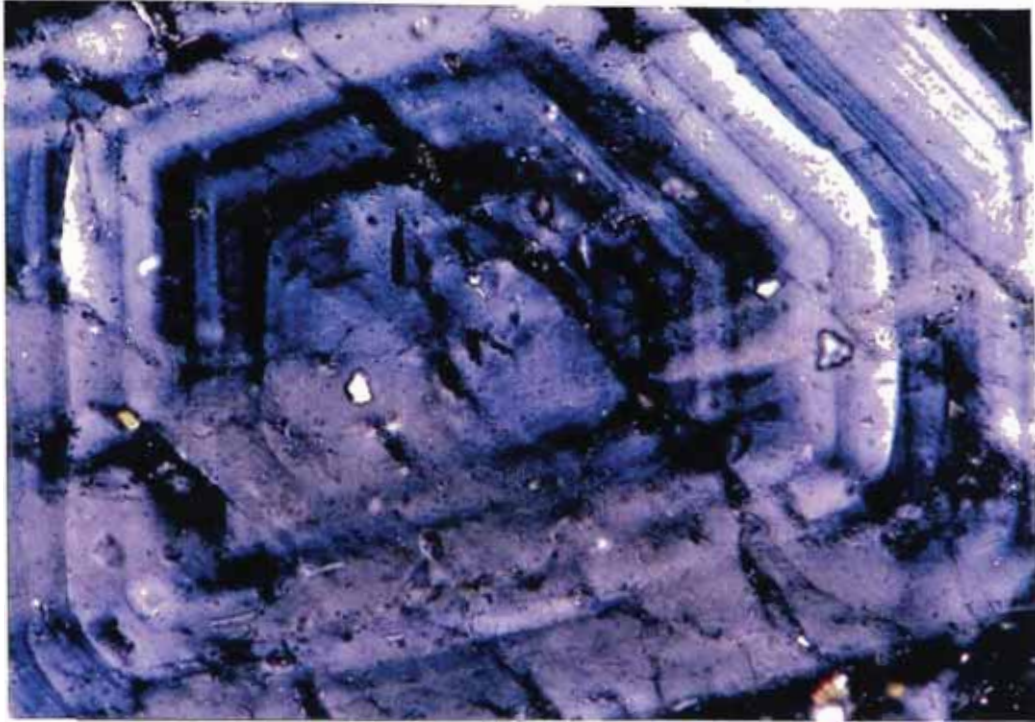


Foto 4.3.- B2, Sección transversal de plagioclasa mostrando zonamiento concéntrico, extinción ondulante e inclusiones de zircon y apatita. Luz polarizada, x 200.



Foto 4.4.- B1, plagioclasa maclada mostrando inclusiones de magnetita en cristales octaédricos y apatita. Luz polarizada x 200.

Los minerales accesorios son la olivina, en cristales bien formados con alta birrefringencia y fracturas prominentes, la apatita en cristales alargados de sección transversal hexagonal y pirámides en los extremos, y la magnetita algunas veces en cristales octogonales bien formados y otras veces como aglomeraciones masivas, en las que es posible observar estructuras láminares variadas (Foto 4.6), y circundados por hematita (Foto 4.7).

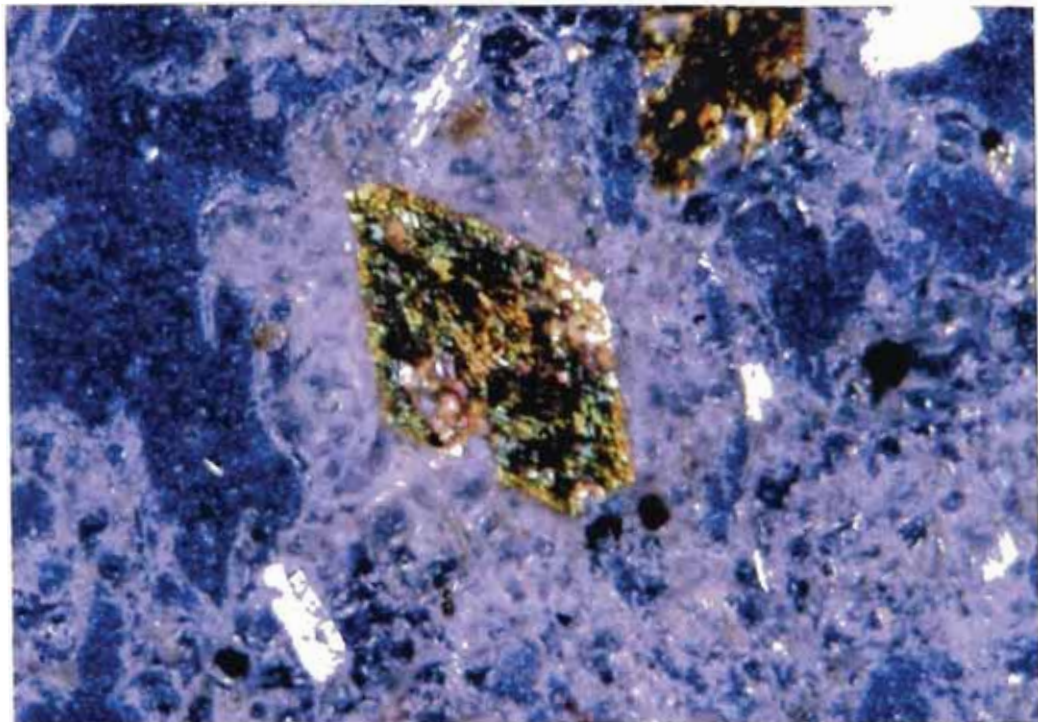


Foto 4.5.- B2, secciones basales de cristales de hornblenda, maclados. Luz polarizada, x500.

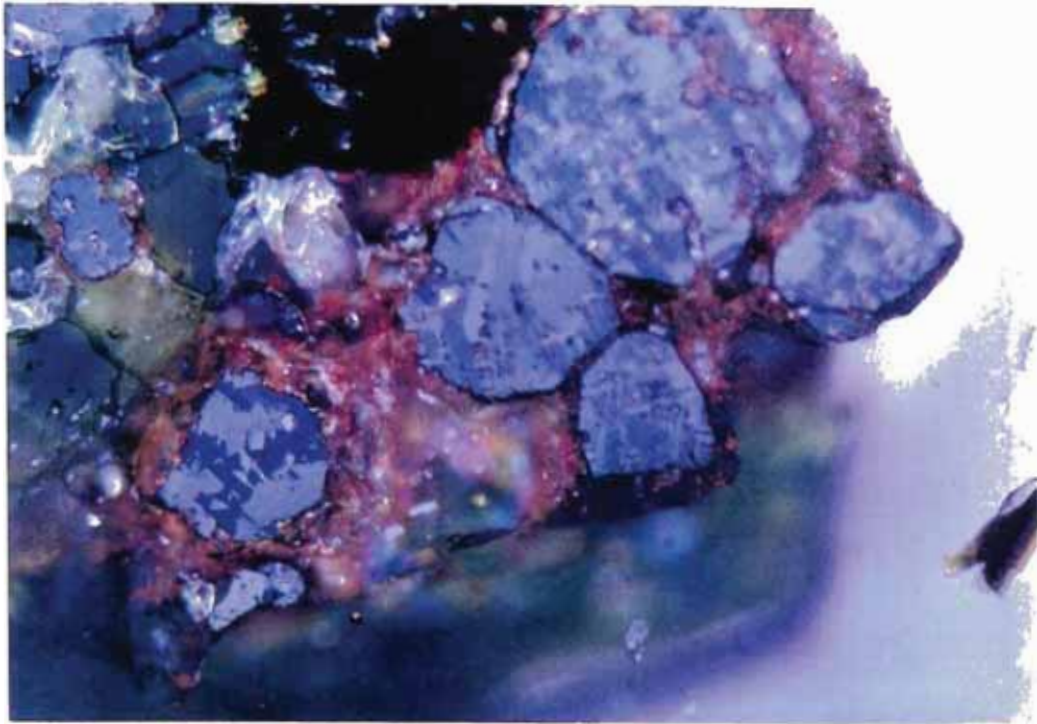


Foto 4.6.- B1 verdes, briqueta mostrando granos de oxidos rodeados de hematita y mostrando estructura láminar. Luz polatizada reflejada, x500.



Foto 4.7.- B1 biotitas, grano de oxido rodeado de hematita y mostrando estructura láminar. Luz polarizada reflejada, x500.

4.3 Resultados de los análisis químicos

Los análisis químicos totales fueron encargados a la Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), en Rio de Janeiro Brasil.

Debido a que las tres muestras presentaban características macroscópicas y mineralógicas semejantes sólo se realizó el análisis químico en dos de las muestras B1 y B2. Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 4.1.

ANÁLISIS	MUESTRA	
	B1	B2
SiO ₂	63.90	64.20
Al ₂ O ₃	15.10	14.60
Fe ₂ O ₃	3.80	3.60
FeO	1.10	1.30
TiO ₂	0.63	0.63
MnO	0.05	0.05
CaO	3.40	3.20
MgO	2.00	2.10
Na ₂ O	4.90	4.70
K ₂ O	3.50	3.50
P ₂ O ₅	0.24	0.23
H ₂ O ⁻	0.23	0.21
H ₂ O ⁺	0.95	0.68
C	<0.01	<0.01
S	<0.01	<0.01

Tabla 4. 1.- Resultados de los análisis químicos totales de las muestras B1 y B2.

Los resultados de los análisis químicos permitieron clasificar las muestras en el límite de las rocas intermedias y ácidas debido a su alto contenido de sílice > 63 %.

El contenido total de hierro (FeO + Fe₂O₃) es 4.9 %, valor que podría considerarse bajo para aplicar espectroscopía Mössbauer, sin embargo de acuerdo a los resultados de la caracterización mineralógica y a los análisis químicos por EDS el hierro se encuentra

localizado en ciertos minerales como olivina, piroxeno, hornblenda y óxidos de hierro, con contenidos de hierro suficientemente altos.

4.4 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de espectroscopía por de energías dispersivas de rayos X (EDS).

Para los análisis en microscopio electrónico de barrido (SEM) además de las secciones delgadas sin lamínula de cada una de las tres muestras se separaron 5 cinco grupos de minerales etiquetados como: trozos (trozos de roca de 0.5 a 1 cm), biotitas (paquetes de biotitas), verdes (minerales de color verde), óxidos (trozos de color oscuro) y plagioclasas. Estas fracciones fueron separadas de la roca a mano, luego de triturar las rocas y con la ayuda de una lupa de 10 a 40 aumentos. Con estos grupos de minerales se prepararon un total de 15 briquetas de resina epóxica.

Posteriormente tanto las briquetas como las secciones delgadas sin lamínula recibieron un cubrimiento de grafito conductor en un equipo de sputtering Balzers SCD 050.

La microscopía de barrido y el análisis por EDS se realizaron en el microscopio digital de barrido Carl Zeiss modelo DSM 960 conectado a una microsonda Link Analytical modelo 5778 An 10/255, del Departamento de Ciencia dos Materiais e Metalurgia de la Pontificia Universidade Catolica de Rio de Janeiro, PUC-Rio.

En las fotografías siguientes podemos observar las imágenes de SEM y en las tablas los resultados de los análisis elementales EDS de algunos puntos estudiados, que permitieron determinar la composición química de cada uno de los minerales presentes.

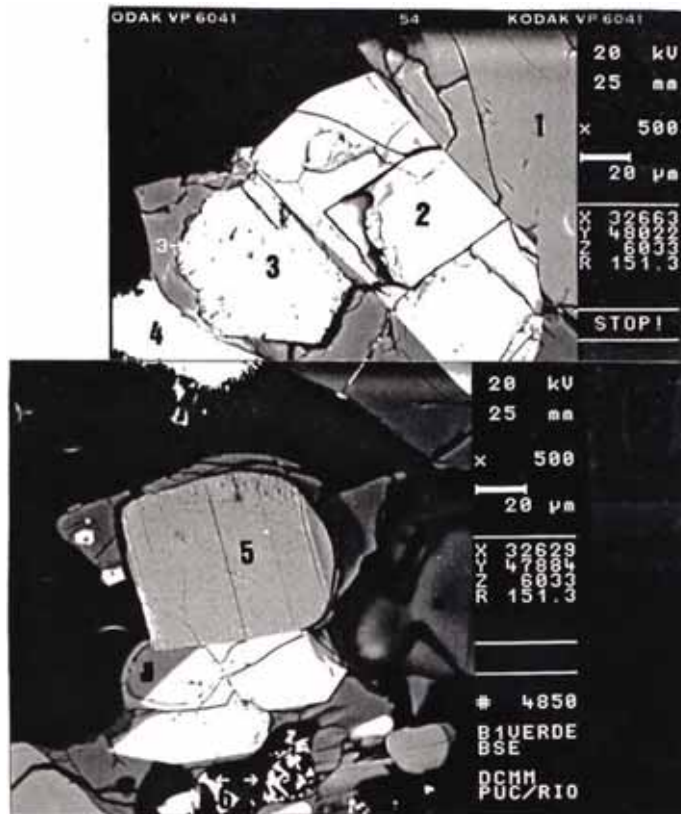


Foto 4.8.- Fotografía SEM mostrando diversos minerales: (1) augita, (2) apatita, (3) (4) y (6) óxidos de Fe, (5) biotita. B1-verdes, x 500.

En la foto 4.8 identificamos y numeramos cristales de augita (1), apatita (2), óxidos de Fe (3) y (4), biotita (5) y óxido de Fe y Mn (6). Con excepción de la biotita que puede ser identificada a simple vista debido a su habito laminar, los demás minerales solo pueden ser identificados por los resultados de EDS.

En las tablas y fotografías hemos conservado la numeración original de las imágenes SEM y de los puntos analizados con la finalidad de evitar confusiones.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de EDS de: biotita (4850-5), anfíbol (4911-1), apatita (4849-2), plagioclasa (4842-6) y vidrio (4911-2). En las tablas 4.3 y 4.4

mostramos los resultados de análisis similares realizados en óxidos de Fe, Fe y Ti, Fe y Mn, en la tabla 4.5 se muestran los resultados del análisis de los piroxenos.

		4850-5		4911-1		4849-2		4842-6		4911-2	
Elemen./Oxid.		%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.
Na	Na ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.252	0.339	1.348	1.817	0.649	0.875
Mg	MgO	10.83	17.95	10.04	16.65	0.000	0.000	0.133	0.221	0.000	0.000
Al	Al ₂ O ₃	7.437	14.05	4.034	7.622	0.151	0.286	13.27	25.08	7.567	14.29
Si	SiO ₂	18.22	38.98	22.77	48.71	0.268	0.573	29.93	64.02	36.06	77.15
P	P ₂ O ₅	0.021	0.049	0.000	0.000	18.86	43.23	0.043	0.098	0.000	0.000
Cl	ClO ₂	0.158	0.300	0.053	0.102	1.354	2.576	0.086	0.163	0.231	0.440
K	K ₂ O	7.180	8.649	0.609	0.734	0.100	0.120	0.758	0.914	3.816	4.597
Ca	CaO	0.072	0.101	7.818	10.94	37.32	52.22	5.157	7.216	0.537	0.751
Ti	TiO ₂	3.020	5.038	0.895	1.492	0.000	0.000	0.004	0.007	0.118	0.197
Mn	MnO	0.045	0.058	0.219	0.283	0.057	0.073	0.025	0.032	0.000	0.000
Fe	FeO	11.52	14.82	10.46	13.46	0.456	0.587	0.334	0.430	1.319	1.697

Tabla 4.2. Resultados de EDS de biotita (4850-5), anfíbol (4911-1), apatita (4849-2), plagioclasa (4842-6) y vidrio (4911-2)

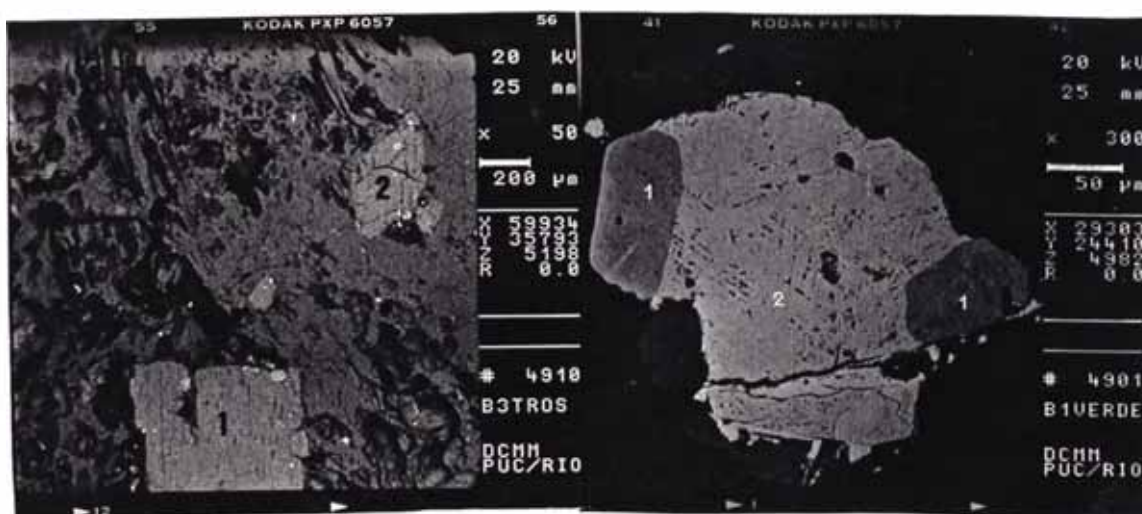


Foto 4.9.- B3-trozcos x 50, fotografía SEM 4910 mostrando detalle de la matriz vitrea espumosa y fenocristales de (1) biotita y (2) hornblenda. B1-verdes x 300, fotografía SEM 4901 mostrando grano de óxido de Fe con diferente contenido de Ti.

En la fotografía SEM 4910 (foto 4.9), podemos observar una gran cantidad de vesículas en la matriz vítrea, que como vimos en la descripción macroscópica de las bombas es esponjosa. Además podemos notar la textura fluida y los fenocristales de biotita (1) y anfíbol (2) que de acuerdo a los resultados de EDS (tabla 4.2, punto 4911-2) es una hornblenda.

La fotografía SEM 4901 (foto 4.9) muestra un grano de óxido de Fe, en el que podemos diferenciar dos fases: la fase (1), que en las imágenes aparece más compacta y oscura, y que es más rica en Ti, la fase (2) muestra estructura laminar con tres diferentes orientaciones de las láminas formando ángulos de 60°, cuyo detalle con aumentos de x1000 y x5000 se muestra en las fotografías SEM 4902 y 4903 (Foto 4.10). Este tipo de hábito es una de las posibles formas como se presenta la hematita.



Foto 4.10.- B1-verdes x 1000, fotografía SEM 4902 mostrando grano de óxido de Fe con estructura laminar en tres direcciones. 4903 anterior x 5000.

Observamos otras dos formas como se acomodan las láminas de óxido de hierro, una con dos direcciones casi perpendiculares formando un patrón rectangular, y otra con

dos direcciones en ángulos de casi 120° que podemos ver en las imágenes SEM 4909 y 4908 (Foto 4.11).

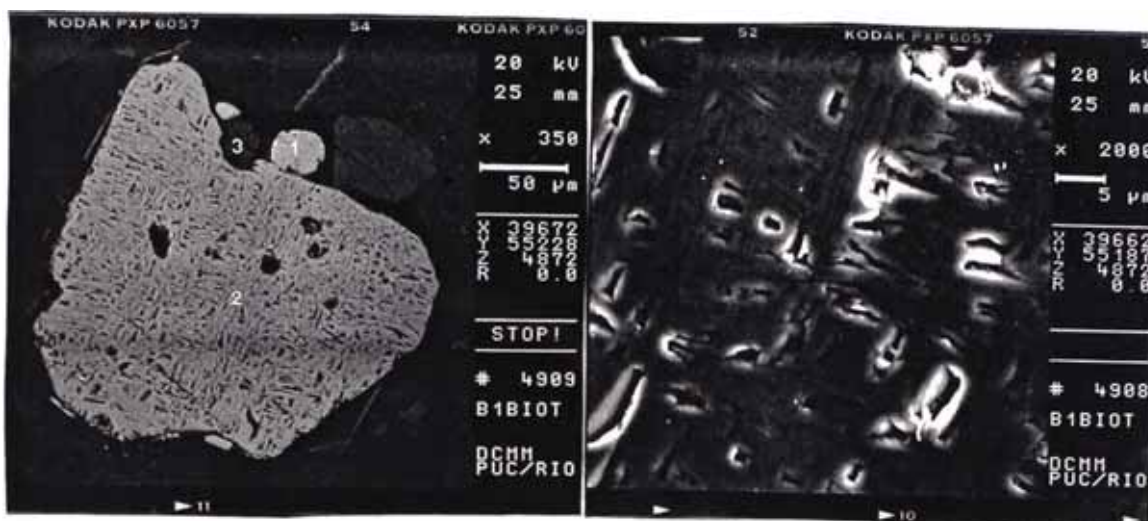


Foto 4.11.- B1-biotitas x 350, fotografía SEM 4909 mostrando grano de óxido de Fe con estructura laminar en dos direcciones. 4908 anterior x 2000.

Los granos de óxidos estudiados revelaron concentraciones de óxidos de Fe que van desde 47 % hasta 99%, óxido de Mn desde 0% hasta 23% y óxido de Ti desde 0% hasta 34% (tablas 4.3 y 4.4).

		4842-1		4844-1		4849-4		4849-3		4898-1	
Elemen./Oxid.		%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.
Na	Na ₂ O	0.096	0.130	0.036	0.048	0.029	0.039	0.089	0.120	0.099	0.134
Mg	MgO	1.882	3.121	0.803	1.332	0.000	0.000	0.277	0.460	1.404	2.327
Al	Al ₂ O ₃	0.183	0.346	0.982	1.855	0.137	0.258	0.958	1.810	0.192	0.362
Si	SiO ₂	0.491	0.051	0.618	1.322	0.248	0.531	0.193	0.412	0.280	0.600
P	P ₂ O ₅	0.028	0.064	0.000	0.000	0.005	0.013	0.000	0.000	0.013	0.029
Cl	ClO ₂	0.040	0.076	0.064	0.122	0.122	0.231	0.246	0.469	0.112	0.214
K	K ₂ O	0.051	0.061	0.047	0.056	0.005	0.006	0.080	0.097	0.001	0.002
Ca	CaO	0.145	0.203	0.132	0.185	0.151	0.211	0.069	0.097	0.076	0.107
Ti	TiO ₂	20.56	34.30	3.088	5.151	0.082	0.136	2.248	3.751	21.74	36.26
Mn	MnO	0.428	0.553	0.275	0.355	0.369	0.476	0.000	0.000	0.128	0.165
Fe	FeO	46.72	60.10	69.63	89.57	76.25	98.10	72.12	92.79	46.49	59.80

Tabla 4.3. Resultados de EDS de OXIDOS DE Fe, Fe y Ti

		4850-6		4909-2		4909-1		4912-2		4842-2	
Elemen./Oxid.		%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.
Na	Na ₂ O	0.186	0.251	0.000	0.000	0.023	0.031	0.102	0.138	0.000	0.000
Mg	MgO	1.601	2.654	0.608	1.008	0.262	0.434	1.267	2.101	0.831	1.378
Al	Al ₂ O ₃	0.005	0.010	1.216	2.298	0.165	0.311	1.168	2.207	0.767	1.450
Si	SiO ₂	0.585	1.252	0.568	1.216	0.429	0.918	1.089	2.329	0.391	0.837
P	P ₂ O ₅	0.007	0.015	0.000	0.000	0.131	0.301	0.087	0.200	0.047	0.107
Cl	ClO ₂	0.210	0.399	0.224	0.427	0.163	0.310	0.092	0.176	0.080	0.152
K	K ₂ O	0.000	0.000	0.016	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	CaO	0.439	0.614	0.063	0.088	0.361	0.505	0.687	0.961	0.188	0.263
Ti	TiO ₂	0.031	0.052	2.823	4.708	0.008	0.013	2.965	4.946	0.769	1.282
Mn	MnO	18.10	23.37	0.178	0.230	2.763	3.567	0.153	0.198	0.202	0.261
Fe	FeO	55.48	71.38	69.96	90.01	72.76	93.61	67.43	86.75	73.28	94.27

Tabla 4.4. Resultados de EDS de OXIDOS DE Fe, Fe y Ti, Fe y Mn

El análisis por EDS de los piroxenos (tabla 4.5) mostró que su composición corresponde a la de la augita, corroborando los resultados de microscopía óptica y difracción de rayos X.

		4842-5		4849-1		4844-3		4842-3	
Elemen./Oxid.		%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.	%	% Ox.
Na	Na ₂ O	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.091	0.122
Mg	MgO	13.91	23.06	9.016	14.95	9.221	15.29	9.021	14.96
Al	Al ₂ O ₃	0.704	1.329	0.436	0.824	0.736	1.390	0.767	1.449
Si	SiO ₂	23.83	50.99	24.71	52.86	24.78	53.00	24.61	52.66
P	P ₂ O ₅	0.000	0.000	0.126	0.290	0.002	0.004	0.041	0.095
Cl	ClO ₂	0.068	0.129	0.004	0.007	0.084	0.160	0.000	0.000
K	K ₂ O	0.063	0.076	0.086	0.104	0.096	0.116	0.090	0.109
Ca	CaO	0.667	0.933	15.58	21.81	15.45	21.61	14.67	20.52
Ti	TiO ₂	0.120	0.200	0.042	0.070	0.027	0.045	0.133	0.223
Mn	MnO	0.838	1.082	0.318	0.410	0.276	0.356	0.369	0.476
Fe	FeO	17.26	22.21	6.744	8.676	6.240	8.027	7.301	9.393

Tabla 4.5. Resultados de EDS de PIROXENOS

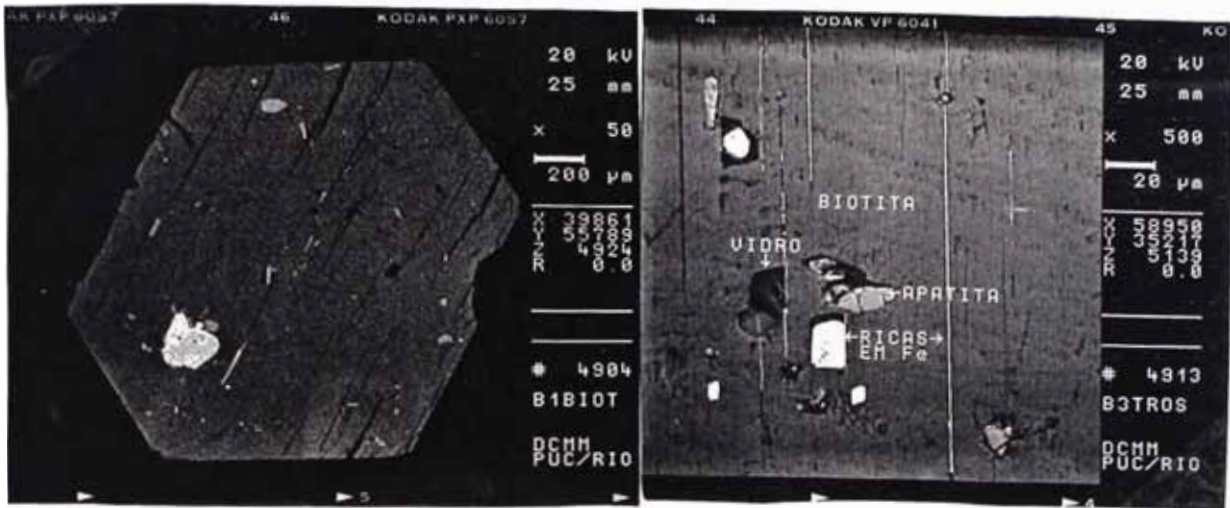


Foto 4.12.- B1-biotitas x 50, fotografía SEM 4904 mostrando sección basal de biotita con inclusiones varias. B3-trozos x 500, fotografía SEM 4913, láminas de biotita con secciones ricas en Fe y vidrio incrustado.

En las páginas siguientes mostramos algunos de los espectros de EDS obtenidos de biotita, apatita, hornblenda, vidrio, plagioclasa, y óxidos de Fe con Ti y Mn.

4.5 Resultados de Difracción de Rayos X.

Se obtuvieron espectros de difracción de rayos X de las tres bombas (B1, B2 y B3), también de biotitas, minerales verdes, óxidos de Fe y plagioclasas separados de B1.

Los espectros de las bombas B1, B2 y B3 se obtuvieron de fragmentos de roca pulverizados y pasados por tamizes < 40 micrones. Las biotitas, los minerales verdes y las plagioclasas fueron separados a mano, con la ayuda de una lupa de 10 a 40 aumentos, de fragmentos de roca triturados. Los óxidos fueron separados de la muestra pulverizada, primero con un separador isodinámico de Frantz, y luego remojando la fracción magnética en HF al 10% por tres horas, con la finalidad de disolver los silicatos.

Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente (TA), por el método de polvo, con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). La identificación de las fases se hizo como es costumbre utilizando las fichas de la ASTM.

Podemos observar de los espectros de las muestras B1, B2 y B3 que en todas se encuentran los mismos minerales (albita, andesina, labradorita, augita, hematita, magnetita, hornblenda y biotita) pues todas presentan los mismos picos, variando solamente las proporciones (intensidades relativas de los picos). Observamos también en B1 y B3 la predominancia de las fases cristalinas sobre la matriz amorfa (vidrio) que es casi imperceptible, mientras que en B2 la contribución amorfa es bastante apreciable, lo cual nos indica que B2 tuvo un enfriamiento más rápido que B1 y B3. Este resultado puede explicar porque observando con una lupa y comparando las tres bombas es posible notar que los cristales en B2 son menores que en B1, y siendo B3 la muestra que tiene cristales de mayor tamaño sería también la que tuvo un proceso de enfriamiento más lento.

En los espectros de las muestras B1 y B2 los picos más intensos corresponden a distancias interplanares (d) de 3.32 Å correspondiente a $d \sim 3.37\text{Å}$ de la biotita, seguidos por los picos correspondientes a $d \sim 3.17\text{-}3.23\text{Å}$ de las plagioclasas: albita de alta temperatura, andesina y/o labradorita. En B3 sin embargo los picos más altos corresponden a las plagioclasas seguidos por los picos de la biotita. Este resultado nos da una explicación al hecho que al comparar macroscópicamente las tres bombas B2 es más oscura que B1 y B3, pues B2 está compuesta por una mayor cantidad de biotita, y B3 por mayor cantidad de plagioclasa.

En las tres bombas al ser estos picos sumamente intensos hacen difícil identificar al resto de minerales presentes, y con tal fin se obtuvieron difractogramas de las fracciones separadas.

El espectro de la biotita separada muestra seis picos bien definidos con valores de d levemente desplazados respecto de los valores que encontramos en tablas, también las intensidades relativas son diferentes a los valores de tablas; lo primero se puede atribuir a modificaciones en la estructura cristalina sufridas durante la oxidación, mientras que el segundo efecto se debe a la orientación preferencial que adquieren los fragmentos de mica debido a su forma laminar.

En el difractograma de la fracción de minerales verdes son claros los picos correspondientes a la hornblenda y augita, con muy escasa contribución de los óxidos de Fe y una aún menor contribución de biotita. La presencia dominante de estos dos minerales impide la observación de los picos correspondientes a las olivinas, que no aparecen en ninguno de los difractogramas.

En el caso del espectro de los óxidos observamos la presencia de algunos silicatos remanentes del ataque con HF, principalmente augita y hornblenda. En el difractograma es difícil distinguir si el espectro corresponde a magnetita o maghemita, la contribución de la hematita es muy pobre y por tanto su identificación difícil.

El difractograma de la fracción de plagioclasas muestra la presencia de albita de alta temperatura, andesina y labradorita. Todos estos minerales al ser miembros de una solución sólida presentan los mismos picos de difracción de rayos X con muy escasa variación, por lo que hemos considerado la presencia de los tres.

En las páginas siguientes mostramos los difractogramas de rayos X obtenidos, indicando la distancia interplanar correspondientes a cada pico (Fig. 4.1 - 4.7).

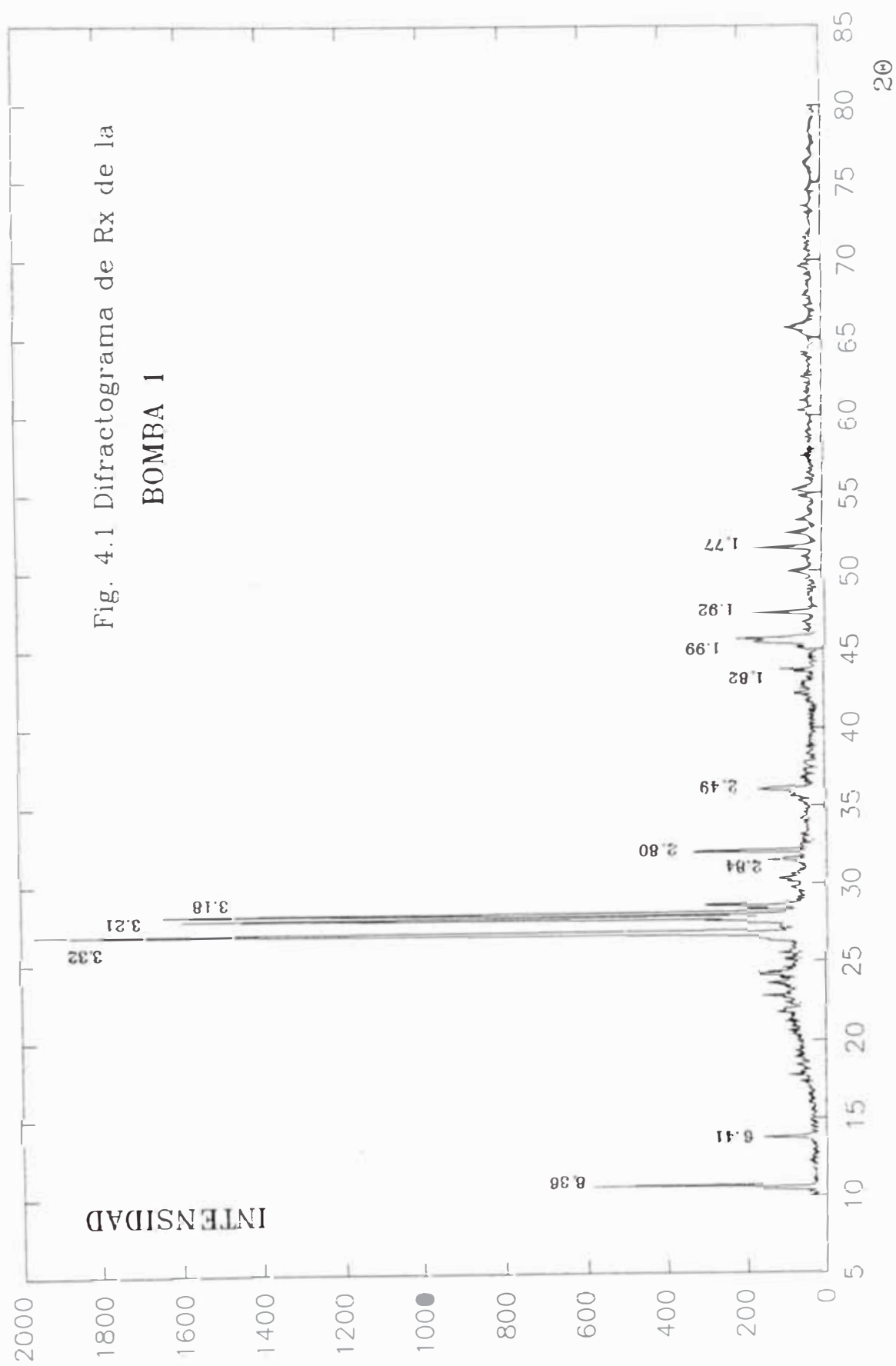
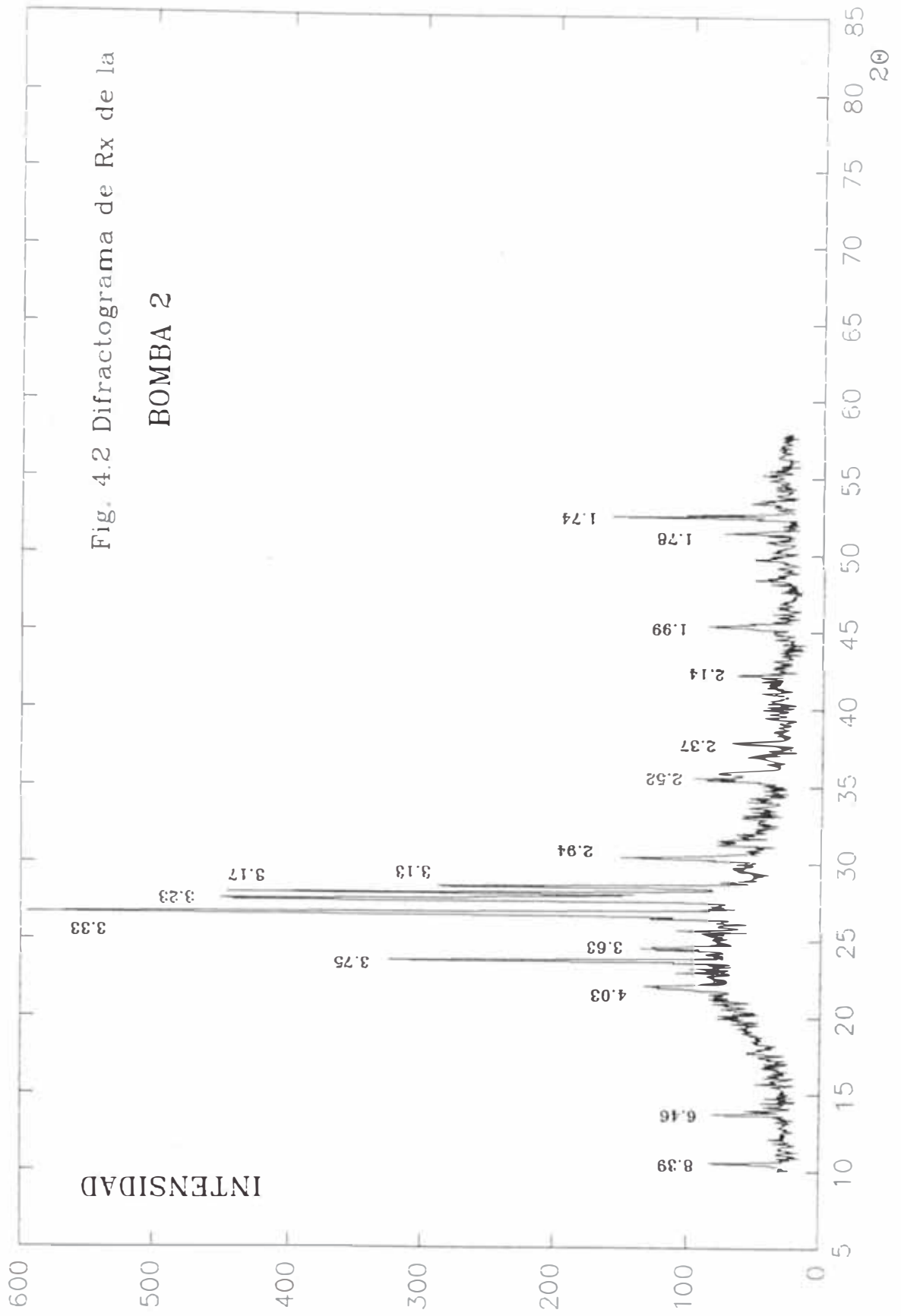
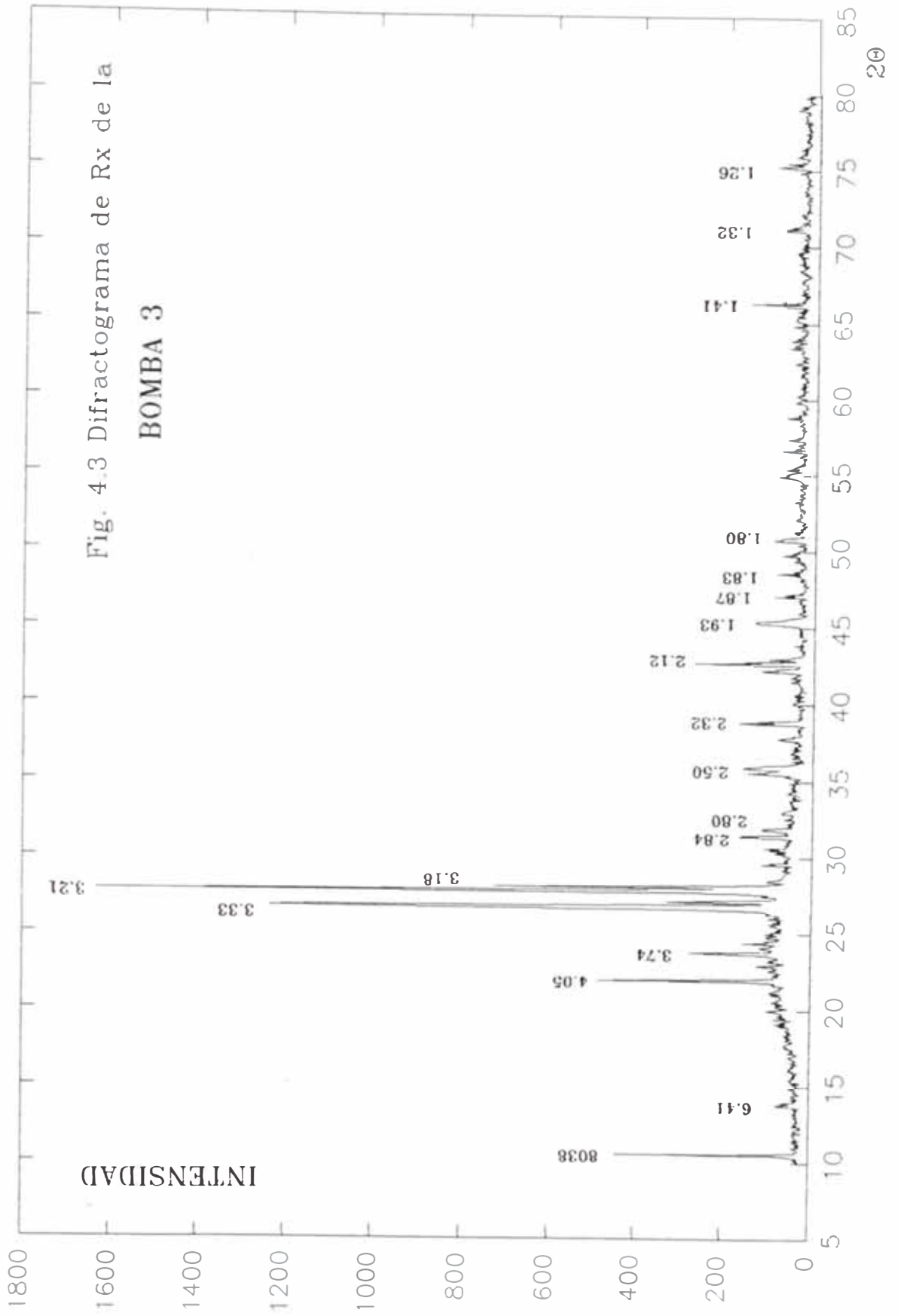
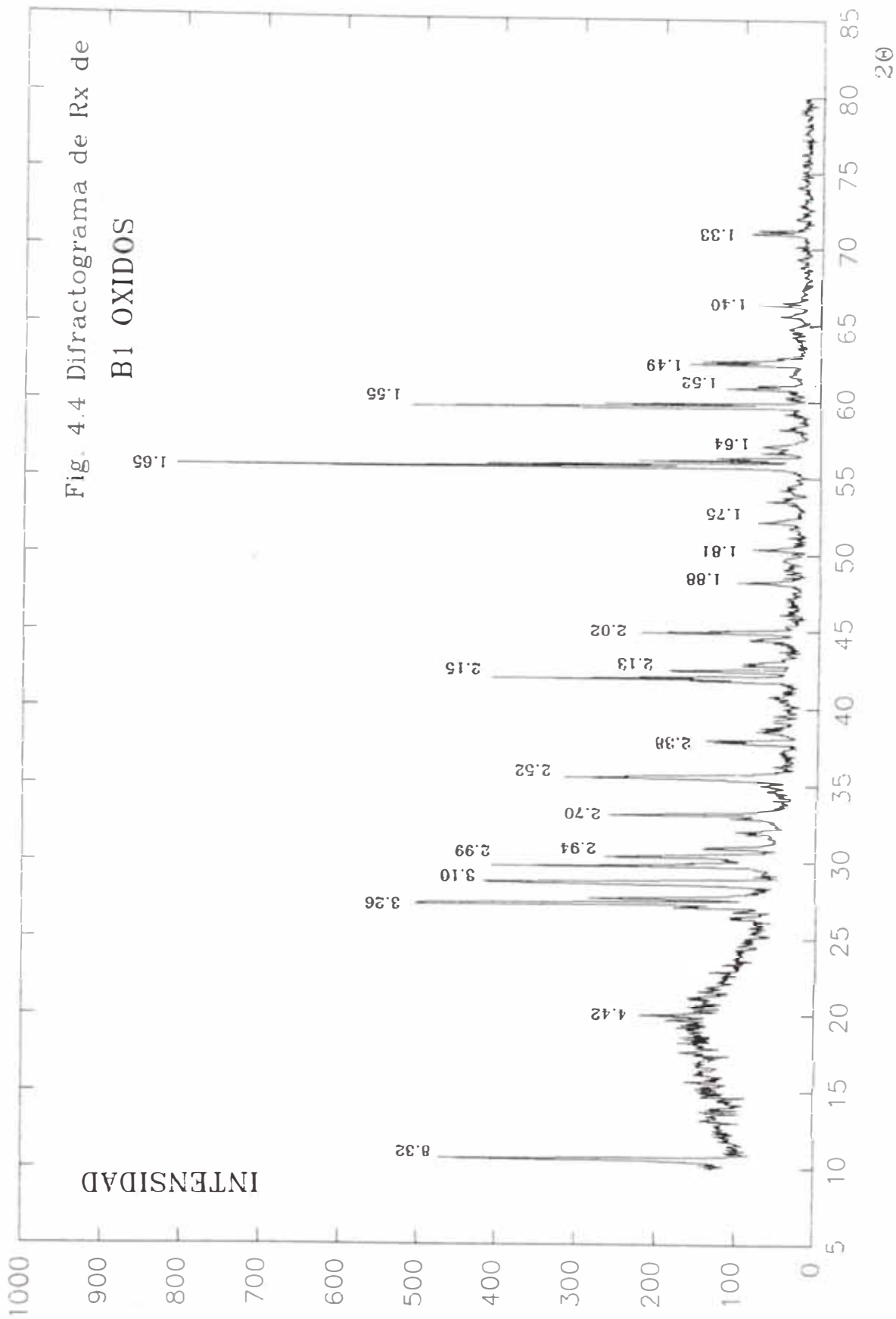


Fig. 4.2 Difractograma de Rx de la
BOMBA 2







4.6 Resultados de la espectroscopía Mössbauer

Obtuvimos espectros Mössbauer por transmisión de B1, B2 y B3 a temperatura ambiente (TA) y también a temperatura de helio líquido (4.2 K), además espectros a TA de biotitas, minerales verdes y óxidos separados de B1 como se indicó en 4.4 . La cantidad aproximada de muestra utilizada fué en el caso de las muestras B1, B2 y B3 de 100 mg colocados en portamuestras circulares de plexiglass de 1 cm de diámetro, y 60 mg en el caso de las fracciones separadas, ésto debido al mayor contenido de Fe en estas últimas.

Los espectros fueron obtenidos en el espectrómetro del Laboratorio Mössbauer del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas en Rio de Janeiro, con fuentes de ^{57}Co en matriz de Rh y con variación sinusoidal de velocidad. Las diversas velocidades utilizadas fueron calibradas con una lámina de hierro metálico.

El ajuste de los espectros se realizó utilizando el paquete Normos Site versión 1992. En las tablas siguientes δ es el corrimiento isomérico en mm s^{-1} respecto del Fe metálico, Δ es el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico en mm s^{-1} , H_i el campo magnético hiperfino en Tesla, Γ el ancho de línea en mm s^{-1} y A el área relativa en porcentaje.

A continuación los resultados obtenidos en cada caso:

4.6.1 Óxidos de Fe

El espectro de esta fracción (fig 4.8) fué ajustado usando dos dobletes y tres sextetos magnéticos. Los parámetros utilizados se encuentran en la Tabla 4.6.

Vemos claramente que dos de los sextetos magnéticos corresponden al mineral magnetita y el tercero a hematita. El área relativa ocupada por los dobletes es mayor que el 50% del área total del espectro.

Podemos considerar que ambos dobletes se deben a la presencia en la muestra de silicatos de Fe, como hornblenda y augita, puesto que los parámetros hiperfinos correspondientes son muy similares a los encontrados en el ajuste del espectro de la fracción verde y el espectro de difracción de rayos X de los óxidos (sección 4.5) reveló la presencia de estos minerales en la fracción de óxidos. También y de acuerdo con el resultado de los espectros a TA y a 4.2 K de las muestras completas (B1, B2 y B3) que veremos más adelante, el doblete correspondiente a Fe^{+3} se puede atribuir a una fracción de cristales ultrafinos con comportamiento superparamagnético, que podrían ser tanto de magnetita como de hematita, ya que el fenómeno de superparamagnetismo se presenta en ambos minerales.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H_i (T)	Γ (mm/s)	% A
Magnetita A	0.30	-	49.16	0.45	17.54
Magnetita B	0.66	-	45.86	0.58	23.68
Hematita	0.37	0.13	51.70	0.26	4.39
Fe^{+2}	1.09	2.21	-	0.65	36.84
Fe^{+3}	0.52	0.61	-	0.50	17.54

Tabla 4.6.- Parámetros hiperfinos de ajuste del espectro Mössbauer de los óxidos de Fe.

Debido a las dificultades experimentales no tuvimos la oportunidad de obtener espectros Mössbauer a 4.2 K de esta fracción.

Concluimos que la muestra "óxidos" está constituida principalmente de magnetita y hematita con presencia de partículas ultrafinas superparamagnéticas, augita y hornblenda.

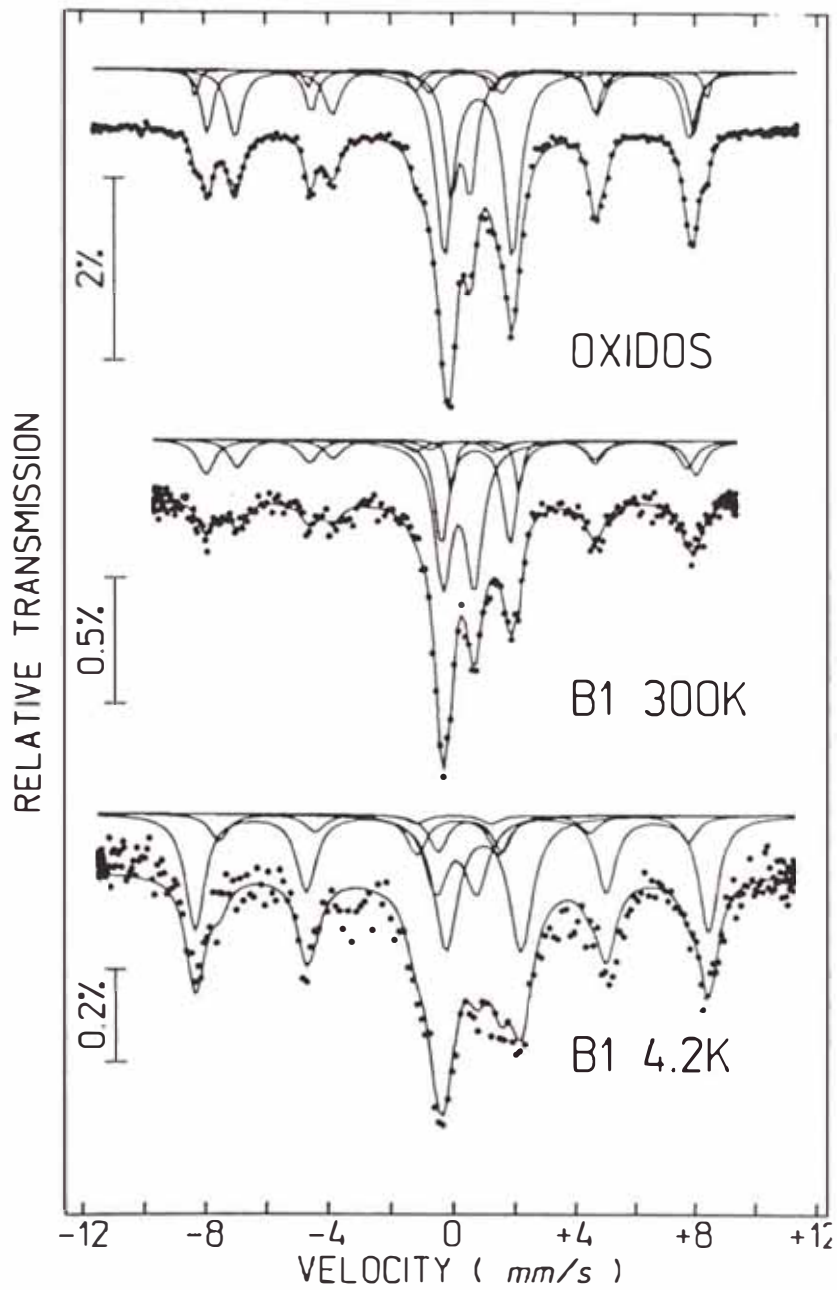


Figura 4.8. Espectros Mössbauer de los óxidos, B1 a 300 K y a 4.2 K.

4.6.2 Biotita

El espectro de la biotita (Fig 4.9) se ajustó con cuatro dobletes (Tabla 4.7) considerando la cantidad de sitios disponibles para el Fe en este mineral.

Vemos que la relación de áreas Fe^{+2}/Fe^{+3} es menor que 0.5. Valores bajos de esta relación, así como la aparición del doblete des (primer doblete en nuestro ajuste) son características de las oxibiotitas o biotitas oxidadas y deshidroxiladas [14] por medio de tratamientos térmicos via la siguiente reacción:



estudiada por Rancourt et al. [20] en espectros similares al nuestro obtenidos al oxidar cristales de biotita por calentamiento al aire a temperaturas entre 660 y 700°C (Fig. 3.5).

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	% A
Fe^{+3} des	0.50	1.26	0.46	38.99
$M_1 / Fe^{+3,+2}$	0.44	0.81	0.40	31.90
M_2 / Fe^{+2}	0.92	2.62	0.47	25.07
M_2 / Fe^{+2}	1.40	0.88	0.38	4.04

Tabla 4.7.- Parámetros hiperfinos de ajuste del espectro de biotita.

El fenómeno de oxidación de la biotita, por medio de un tratamiento térmico posterior a su formación, puede explicarse si consideramos un evento de ascensión de magma nuevo, el cual diera origen a la erupción volcánica que hizo salir la roca (ya solidificada) del cráter del volcán.

4.6.3 Verdes

El espectro de los silicatos verdes fué ajustado usando también cuatro dobletes cuyos parámetros se encuentran en la Tabla 4.8. La forma del espectro (Fig. 4.9) es típica de los clinopiroxenos, como la augita.

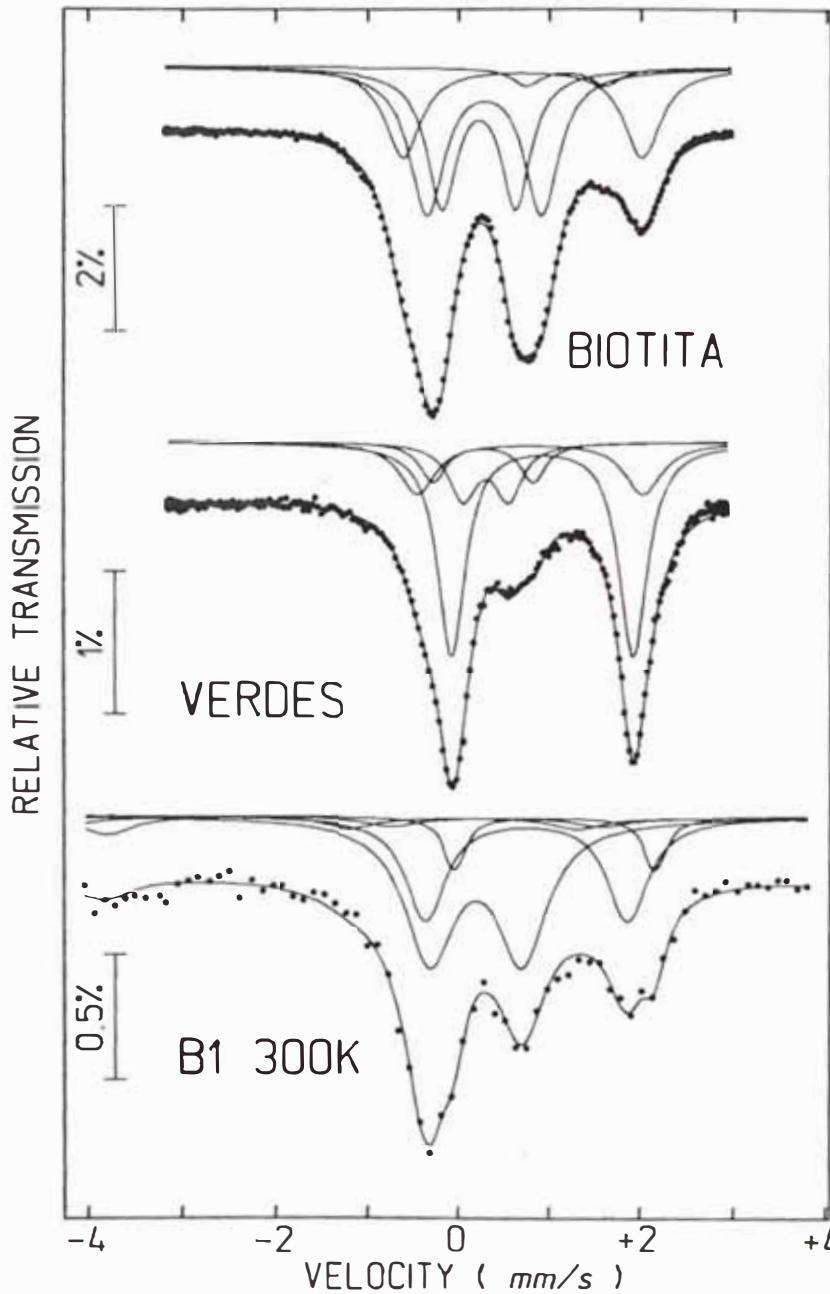


Figura 4.9.-Espectros Mössbauer de Biotita, minerales Verdes y detalle de dobletes de B1 a TA.

Los valores del desdoblamiento cuadrupolar del doblete de mayor área son bastante cercanos a los del Fe^{+2} en posiciones octaedrales M_1 de los clinopiroxenos lo que concuerda perfectamente con los resultados de difracción de rayos X y EDS que identificaron al piroxeno como augita, donde el Fe llena de preferencia los sitios octaedrales M_1 y los valores del desdoblamiento cuadrupolar son menores que 2.15 mms^{-1} .

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	% A
M_1 / Fe^{+2}	1.15	2.00	0.36	56.74
M_2 / Fe^{+2}	1.01	2.47	0.48	18.41
Fe^{+3}	0.52	0.50	0.36	14.84
Fe^{+3}	0.50	1.10	0.34	10.01

Tabla 4.8.- Parámetros hiperfinos de ajuste de la muestra verdes.

El segundo y tercer doblete corresponden también a dobletes de augita según la literatura consultada [24].

Los tres primeros dobletes reúnen también las contribuciones de la hornblenda, y debido a la proximidad de los valores de los parámetros hiperfinos del primero y tercer dobletes con los dobletes hallados en la muestra de óxidos no podemos descartar la contribución de diminutas partículas superparamagnéticas. Lamentablemente debido a las dificultades experimentales no se pudo obtener el espectro a 4.2 K que podría despejar esta duda.

El cuarto doblete podría corresponder a las olivinas, que estando presentes no han podido ser individualizadas ya que además de encontrarse en mucho menor cantidad en la muestra los valores de los parámetros hiperfinos disponibles en la literatura son bastante dispersos.

4.6.4 Muestras B1, B2 y B3

Tanto a TA como a 4.2 K los espectros de estas muestras (figs. 4.10-4.12) fueron ajustados utilizando los tres dobletes y los dos sextetos más intensos de las fracciones separadas (óxidos, verdes y biotita). (Tabla 4.9)

Notamos que los anchos de línea están muy incrementados, debido a que no se trata de líneas individuales, sino de la superposición de las líneas de los diferentes minerales constituyentes de las rocas, que al tener parámetros hiperfinos muy similares dificultan bastante el ajuste de los espectros.

Los sextetos magnéticos corresponden a los dos sextetos de la magnetita, que como vimos en 4.7.1 predominan sobre el sexteto de la hematita que no hemos incluido en el ajuste por tener una contribución a los espectros totales demasiado pequeña.

La superposición de los dobletes cuadrupolares de los óxidos, biotita y verdes conforman líneas anchas que en B1 y B3 contribuyen con el 80% del área total. En B2 hay una mayor contribución de la fracción magnética, que como dijimos anteriormente concuerda con la coloración más oscura de esta muestra.

Los espectros tomados a 4.2 K muestran un gran incremento en el área de los sextetos magnéticos en las tres muestras, mientras el área del doblete de Fe^{+3} disminuye y la suma de áreas de los dobletes de Fe^{+2} permanece casi constante. De esta manera queda demostrada la presencia de partículas ultrafinas superparamagnéticas, incluidas en los minerales constituyentes de las rocas, considerada como una de las

posibles causas para la aparición del doblete de Fe^{+3} en el espectro Mössbauer de los óxidos.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H_i (T)	Γ (mm/s)	% A
B1					
Magnetita A	0.28	-	49.48	0.56	15.44
Magnetita B	0.71	-	45.94	0.32	5.71
Fe^{+2}	0.96	2.30	-	0.51	31.03
Fe^{+2}	1.32	2.20	-	0.30	8.46
Fe^{+3}	0.46	0.91	-	0.57	39.36
B2					
Magnetita A	0.29	-	49.40	0.68	18.82
Magnetita B	0.66	-	45.28	0.67	14.94
Fe^{+2}	0.99	2.22	-	0.53	22.35
Fe^{+2}	1.30	2.20	-	0.27	6.11
Fe^{+3}	0.43	1.01	-	0.67	37.78
B3					
Magnetita A	0.31	-	48.96	0.50	12.56
Magnetita B	0.71	-	45.35	0.32	8.59
Fe^{+2}	1.00	2.31	-	0.53	34.04
Fe^{+2}	1.30	2.26	-	0.27	10.19
Fe^{+3}	0.47	0.90	-	0.60	34.62

Tabla 4.9.- Parámetros hiperfinos de ajuste de las muestras B1, B2 y B3 a temperatura ambiente.

Notamos que en las muestras B1, B2 y B3 la variación del área relativa de los espectros magnéticos a causa del superparamagnetismo es diferente: en B1 van de 21.15% a 50.01%, en B3 de 21.15% a 38.75% y en B2 varían de 33.76% a 53.62%, lo cual indicaría que el contenido de microcristales superparamagnéticos es también diferente en muestras diferentes, hecho que podemos relacionar directamente con la velocidad de enfriamiento de las rocas que es uno de los factores que interrumpe el proceso de crecimiento de los cristales, en B3 por ejemplo la variación del área correspondiente a la fracción magnética es menor que en B1 y B2, esto implica un mayor

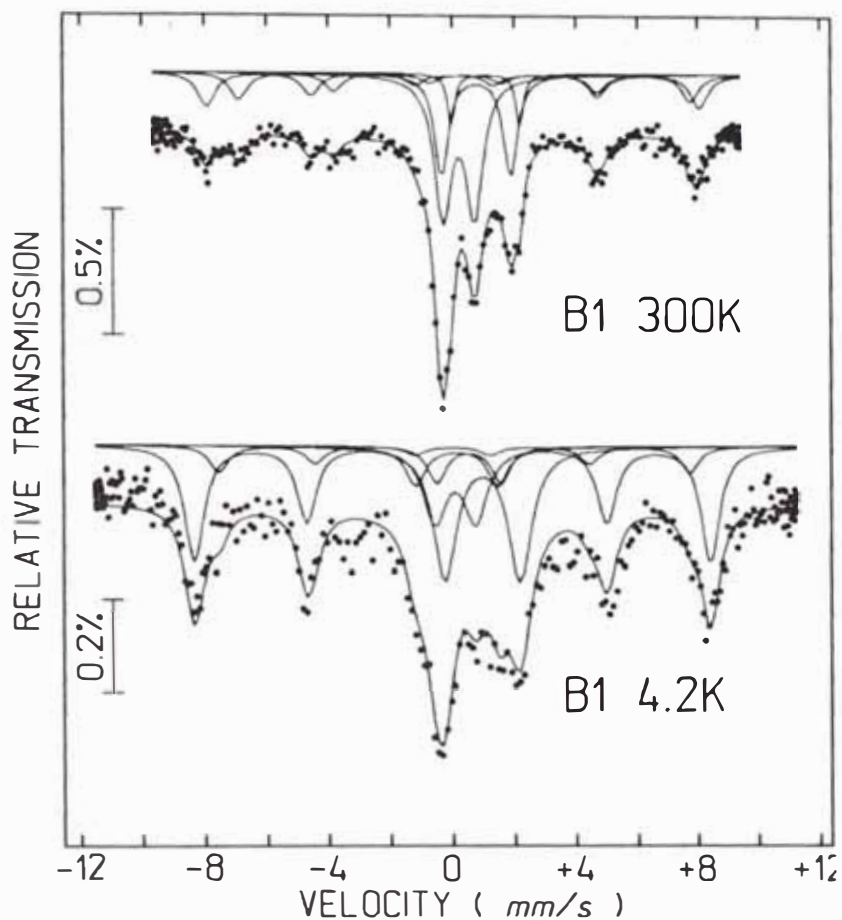


Figura 4.10.-Espectros Mössbauer de B1 a 300 y 4.2 K

B1	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	H_i (T)	Γ (mm/s)	% A
Magnetita A	0.29	-	47.28	0.74	9.38
Magnetita B	0.33	-	51.81	0.74	40.63
Fe ⁺²	1.20	2.42	-	0.89	28.13
Fe ⁺³	0.33	1.31	-	0.89	15.63
Fe ⁺²	0.77	2.06	-	0.70	6.25
B2					
Magnetita A	0.40	-	44.99	0.74	23.12
Magnetita B	0.33	-	51.15	0.74	30.50
Fe ⁺²	1.15	2.86	-	0.89	22.84
Fe ⁺³	0.33	2.70	-	0.89	10.58
Fe ⁺²	1.09	1.86	-	0.70	12.96
B3					
Magnetita A	0.11	-	47.30	0.37	6.42
Magnetita B	0.28	-	52.40	0.74	32.33
Fe ⁺²	1.22	2.74	-	0.89	37.79
Fe ⁺³	0.33	1.59	-	0.79	11.23
Fe ⁺²	0.84	2.42	-	0.64	12.23

Tabla 4.10.- Parámetros hiperfinos de ajuste de las muestras B1, B2 y B3 a 4.2 K.

tamaño de los cristales y una menor velocidad de enfriamiento, fenómeno que ya habíamos comentado en 4.5.

Vemos también una fuerte variación en los parámetros hiperfinos de los dobletes cuadrupolares en muestras diferentes, esta variación probablemente es debida a que las condiciones de cristalización e historias térmicas de cada roca fueron diferentes.

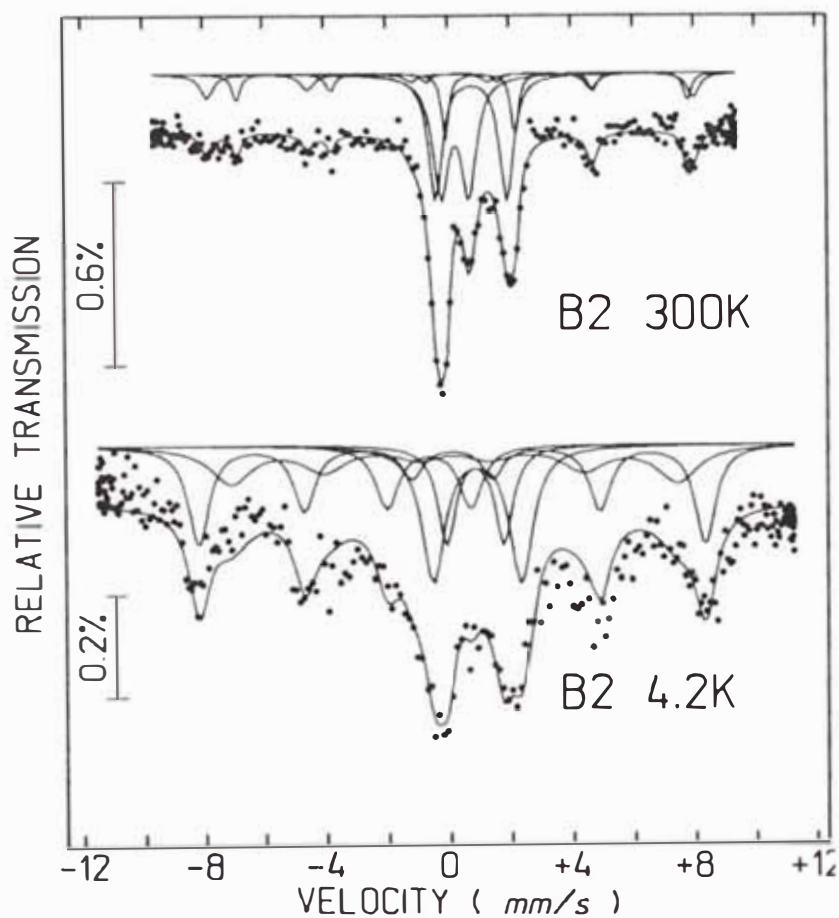


Figura 4.11. Espectros Mössbauer de B2 a 300 y 4.2 K.

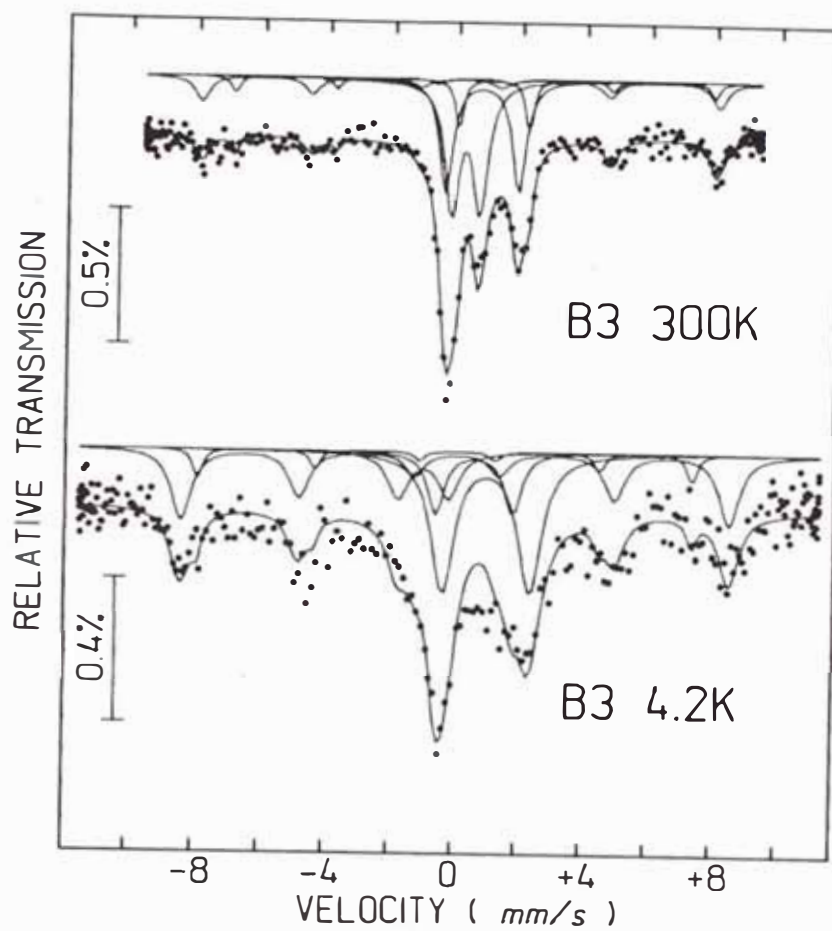


Figura 4. 12.-Espectros Mössbauer de B3 a 300 y 4.2 K.

5. Conclusiones

De los resultados obtenidos en cada una de las pruebas podemos concluir lo siguiente:

1.- Que el estudio detallado de las rocas precisa de la aplicación de la mayor cantidad posible de técnicas, debido a que cada técnica contribuye a la caracterización con información diferente y complementaria.

2.- La aplicación simultánea de técnicas como difracción de rayos X y la caracterización mineralógica de las muestras permite determinar con bastante precisión los minerales constituyentes de las rocas, siempre que la cantidad de todos y cada uno de los minerales presentes en la roca sea aproximadamente la misma. Sin embargo la predominancia de un mineral determinado de manera tal que se incremente mucho la intensidad de alguno de sus picos dificulta y en algunos casos hace imposible la identificación del resto de minerales. En nuestro caso las bombas mostraron predominancia de feldespatos plagioclase y en los difractogramas de Rx los picos correspondientes a estos minerales impidieron la identificación de otros minerales, sobre todo accesorios como apatita y óxidos de Fe.

3.- La aplicación de SEM y EDS al hacer posible el análisis químico puntual nos da la posibilidad de reconstruir las fórmulas químicas de cada uno de los minerales en forma separada. Así pudimos determinar el tipo de piroxenos, plagioclasas, óxidos, etc. cuya identificación mineralógica por métodos convencionales resulta sumamente difícil.

Con esta técnica podemos además determinar la composición química de minerales accesorios, que de otro modo sería imposible determinar.

4.- La espectroscopía Mössbauer es una técnica sumamente útil para el estudio de elementos específicos, el Fe en nuestro caso. Permite detectar cantidades muy pequeñas del elemento y proporciona otras informaciones valiosas, como estados de oxidación, simetrías, etc. En nuestro caso la espectroscopía Mössbauer mostró su enorme utilidad en la detección de cantidades pequeñas de minerales como magnetita y hematita que no fueron identificados fácilmente con las otras técnicas.

5.- Determinamos que las tres bombas estudiadas están constituidas por los mismos elementos químicos y en las mismas cantidades, por lo que deben haberse formado a partir del mismo magma.

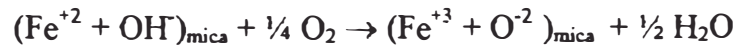
Los minerales constituyentes de las tres rocas son los mismos: plagioclasas, biotita, augita, hornblenda, magnetita, hematita, olivina, vidrio, apatita y óxidos de hierro combinado con titanio y manganeso.

Las proporciones de minerales y los tamaños de los cristales varían de una roca a otra, lo cual indica historias de enfriamiento ligeramente diferentes para cada roca.

6.- Los resultados obtenidos del estudio Mössbauer de la biotita nos indican que dicho mineral sufrió un proceso de oxidación antes, durante o después de la erupción volcánica que lanzó las bombas fuera del cráter del volcán. Este proceso pudo producirse por alguno de los siguientes mecanismos: (i) acumulación de agua en la cámara magmática, (ii) al entrar en contacto con el oxígeno del aire estando la roca caliente, durante la extrusión y (iii) por un recalentamiento a temperaturas entre 600 y 700 °C en atmósfera de aire. En el último caso, que es el más probable, los cristales de origen intratelúrico en la roca ya

solidificada habrían sufrido el recalentamiento al entrar en contacto con un magma nuevo, ascendente, durante la erupción que lanzó las bombas fuera del cráter.

La reacción de oxidación que involucra al oxígeno ambiental con producción de agua sería del tipo:



y no una reacción simple con desprendimiento de hidrógeno. [20]

7.- A partir de los resultados de los análisis químicos y nuestra hipótesis de oxidación de la biotita a través de un proceso térmico podemos hacer la siguiente especulación reconstruyendo el proceso eruptivo del volcán Sabancaya:

El magma a partir del cual se formaron las rocas que hemos estudiado, siendo un magma ácido no es muy fluido por lo que al moverse con cierta dificultad es común que se solidifique dentro del cráter o en el conducto que lo conecta a la cámara magmática formando una especie de tapón. La ascensión de un magma nuevo (caliente) podría haber producido un incremento de presión que expulsó el tapón en una serie de explosiones que lanzaron los trozos del tapón fuera del cráter en forma de bombas. El evento térmico que oxidó las micas sería el producido por la ascensión del magma nuevo caliente.

8.- Este tipo de resultado es importante debido a que los eventos de calentamiento alteran profundamente los resultados de las dataciones realizadas por métodos como Resonancia de Spin Electrónico, Termoluminiscencia y Trazos de Fisión.

Así por ejemplo, si datamos las bombas por Termoluminiscencia debemos determinar muy claramente y sin lugar a dudas si la edad hallada es la correspondiente al enfriamiento del magma que formó las bombas o a la ascensión del magma nuevo

responsable de la extrusión de las bombas. Similarmente en el caso de la datación por Trazos de Fisión debemos hacer las correcciones de edad correspondientes al borrado de las huellas por tratamientos térmicos a determinados rangos de temperatura.

8.- La presencia y detección de partículas ultrafinas nos ayuda en la determinación de la velocidad de enfriamiento del magma generador de las rocas. Magmas enfriados lentamente producen fenocristales de mayor tamaño, mientras que magmas enfriados con mayor rapidez producen cristales más pequeños debido a la interrupción del proceso de crecimiento de los cristales. Esta relación entre velocidad de enfriamiento y tamaño de los cristales también está vinculada a la abundancia de ciertos minerales en la roca. Así por ejemplo mientras que en la muestra B2 la interrupción del proceso de cristalización de los óxidos de Fe más que a la abundancia de partículas ultrafinas superparamagnéticas aparentemente condujo a la producción de mayor cantidad de minerales máficos (como los piroxénos), en la muestra B3 el proceso de enfriamiento relativamente más lento permitió a los cristales de óxidos un mayor desarrollo, reflejado en la menor variación del área de los sextetos magnéticos con la temperatura a la que se realizó la experiencia Mössbauer. Estos resultados Mössbauer fueron confirmados por los difractogramas de rayos X en los que se observa la diferente contribución de la fase amorfa en los espectros.

9.- A través de los espectros Mössbauer también nos fué posible determinar si el Fe es estructural o si se encuentra en fases dispersas. Este resultado también es importante, pues nos ayuda a determinar la metodología a seguir para la separación del hierro del material en estudio. En nuestro caso la presencia del Fe en fases ferro, ferrimagnéticas, o minerales

máficos permite su separación y determina la técnica que debe ser usada: separación magnética o ataque químico.

6. Recomendaciones para trabajos futuros

Para la continuación del trabajo realizado se recomienda:

1.- Hacer el estudio por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer de fracciones minerales separadas de las bombas B2 y B3, de manera similar a lo hecho con B1.

Esto permitirá comparar los resultados obtenidos para cada uno de los minerales y observar con mejor detalle las diferencias entre ellos.

2.- Mejorar el ataque químico a la fracción de óxidos, con la finalidad de reducir al mínimo la presencia de silicatos en dicha fracción.

Esto debe ser hecho con mucho cuidado, pues si bien por un lado se espera una mejora en la definición de los espectros de difracción de rayos X y sobretodo de los espectros Mössbauer, implica el riesgo de perder una parte importante de partículas ultrafinas que son particularmente interesantes en nuestro estudio.

3.- Hacer los espectros Mössbauer de las fracciones minerales separadas a 4.2 K, con la finalidad de determinar si existe comportamiento ~~superparamagnético~~.

Así podremos concluir si las partículas en el rango de 10 a 200 micrones están presentes como inclusiones en todas las fases minerales o solo en algunas, pues podría por ejemplo darse el caso que se encuentren solo en el vidrio de la matriz.

4.- Estudiar detalladamente los espectros Mössbauer de las biotitas de cada una de las bombas, con la finalidad de determinar si el proceso de oxidación se ha producido en todas ellas y si éste fuera el caso si las condiciones de oxidación han sido similares.

Esto nos permitiría eventualmente determinar si el calentamiento del tapón de roca es uniforme, y si la historia térmica de las tres bombas es la misma.

5.- Hacer un estudio de la variación de los espectros Mössbauer y de difracción de rayos X, de acuerdo con tratamientos térmicos aplicados a las biotitas de las tres bombas, con la finalidad de monitorear los cambios que se produzcan en los espectros.

De esta manera podríamos tratar de hallar una relación entre la variación de la relación Fe^{+2}/Fe^{+3} y los parámetros de red de la mica, con las temperaturas de oxidación.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **L. Aldridge, J. Finch, J. Gainsford, K. Patterson, W. Craighead**, "Single Crystal Mössbauer Studies of 1M Biotite", *Phys. Chem. Minerals* (1991) 583-590.
- [2] **J. Allan, J. Coey, I. Sanders, U. Schertmann, G. Friederich, A. Wiechowski**, "An occurrence of a fully-oxidized natural titanomaghemite in basalts", *Mineralogical Magazine*, June 1989, Vol. 53, 299-304.
- [3] **A. Betekhtin**, "A Course of Mineralogy", Peace Publishers Moscow.
- [4] **A. Bustamante**, "Estudo por Espectroscopia Mössbauer de Materiais do Vulcão Quimsachata", Tese de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 1988.
- [5] **C. Hurlbut**, "Dana's Manual of Mineralogy" 18th. edition, John Wiley & Sons, 1971.
- [6] **H. Gager, M. Hobson, J. Lefelhocz**, "Chemical Modification of the Quadrupole Interaction in α -Fe₂O₃ Microcrystals", *Chemical Physics Letters*, Vol. 15 # 1, (1972).
- [7] **T.C. Gibb**, "Principles of Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd. 1976.
- [8] **D. Gongora, M. Montoya, M. Brocca, S. Petrick, J. Valencia, G. Salas**, "Datación de Muestras del Volcán Sabancaya", Sociedad Peruana de Física, 1994.
- [9] **N.N. Greenwood, T.C. Gibb**, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd. 1971.
- [10] **Ö. Helgason, S. Steinthorsson, S. Mørup, J. Lipka, J. Knudsen**, "Mössbauer Studies of Icelandic Lavas", *J. Phys. C6*, (12) 37, 829 (1976).
- [11] **R.D. Huaman, R. Guillande**, "Estudio del Peligro Volcánico Utilizando Métodos de Teledetección: El Volcán Nevado Sabancaya (Arequipa-Peru)".
- [12] **A. Johannsen**, "Descriptive Petrology of the Igneous Rocks", University of Chicago Press, 1937.
- [13] **P. Kerr**, "Optical Mineralogy", McGraw-Hill Inc., 1977
- [14] **L. Kleiman, C. Saragovi, C. Puglisi, F. Labenski**, "Biotite oxidation processes in ash-flow tuffs (Mendoza, Argentina): A Mössbauer spectroscopy and chemical study", *Chemical Geology*, 97 (1992) 251-264.

- [15] **A. S. Marfunin**, "Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Minerals", Springer-Verlag, 1979.
- [16] **B. Mason**, "Elements of Mineralogy", W. H. Freeman and Company, 1968.
- [17] **K. Ono, Y. Ishikawa, A. Ito, E. Hirahara**, "The Mössbauer Effect in some Iron Compounds", Journal of The Physical Society of Japan, Vol. 17, Supplement B1, 1962.
- [18] **S. Petrick, R. Scorzelli, A. Rossi, L. Antonello, M.F. Lopes**, "Studies of Recent Volcanic Rocks of South Perú", para ser publicado, 1994.
- [19] **H. Pollak, J. Stevens**, "Phyllosilicates: A Mössbauer Evaluation", Hyperfine Interactions 29 (1986) 1153-1156.
- [20] **D. Rancourt, P. Tume, A. Lalonde**, "Kinetics of the $(\text{Fe}^{2+} + \text{OH})_{\text{mica}} \rightarrow (\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-})_{\text{mica}} + \text{H}$ Oxidation Reaction in Bulk Single-Crystal Biotite Studied by Mössbauer Spectroscopy". Phys. Chem. Minerals (1993) 20:276-284.
- [21] **H.H. Read**, "Rutley's Elements of Mineralogy" 26th. Edition, Thomas Murby & Co. 1976
- [22] **Schusmann, Howie**.
- [23] **E. Sprenkel-Segel**, "Recoilless Resonance Spectroscopy of Meteoritic Iron Oxides", Journal of Geophysical Research, Vol. 75, No. 32, November 1970.
- [24] **J. G. Stevens, H. Pollak, Li Zhe, V. Stevens, R. White, J. Gibson**, "Mineral Data Mössbauer Handbook", Mössbauer Effect Data Center, Asheville, NC (1983).
- [25] **M. Wilson**, "Igneous Petrogenesis", Unwin Hyman Ltd. 1989.
- [26] "Análisis Químico por Energías Dispersivas de Rayos X", Analysis of Materials Post-Graduate Course, Instituto de Ciencia de Materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Universidad de Sevilla, 1993.
- [27] **G.M. Bancroft, A. G. Maddock, R. G. Burns**, Geochim. Cosmochim. Acta 31 (1967) 2219.
- [28] **G.M. Bancroft**, " Mössbauer spectroscopy - an introduction for inorganic chemists and geochemists", McGraw Hill, New York, 1973.