

**DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTICULAS DE GRANATE EN ROCAS
METAMÓRFICAS A PARTIR DE IMÁGENES DE ELECTRONES
RETRODISPERSADOS: HISTORIA DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO A
PARTIR DE APROXIMACIONES 2D Y 3D.**

LEYDY MARIANA HERNÁNDEZ MARÍN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA**

2017

**DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTICULAS DE GRANATE EN ROCAS
METAMÓRFICAS A PARTIR DE IMÁGENES DE ELECTRONES
RETRODISPERSADOS: HISTORIA DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO A
PARTIR DE APROXIMACIONES 2D Y 3D.**

LEYDY MARIANA HERNÁNDEZ MARÍN

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
GEÓLOGO**

Director:

CARLOS ALBERTO RÍOS

Geólogo Ph.D. en Ciencias Aplicadas

Co- director

CARLOS ALBERTO CHACON

M.Sc. en Física

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

Al creador de todo lo tangible e intangible

A mi mamá por su infinita paciencia

A Cesar por hacer esto posible

A mí querida hermana por ser mi segunda madre

A Leyla e Isaac por alegrar mis días

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander

Al Laboratorio de Microscopia

Al Grupo en Geología Básica y Aplicada GIGBA

Al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC).

Al profesor Ph.D. Carlos Alberto Ríos por su orientación y enseñanzas.

Al profesor M.Sc. Carlos Alberto Chacón por su paciencia, orientación, apoyo y por brindarme su amistad a lo largo de este proceso.

Al profesor M.Sc. Oscar Castellanos por su disposición y aporte a este proyecto.

RESUMEN

TITULO: DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTICULAS DE GRANATE EN ROCAS METAMÓRFICAS A PARTIR DE IMÁGENES DE ELECTRONES RETRODISPERSADOS: HISTORIA DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO A PARTIR DE APROXIMACIONES 2D Y 3D*.

AUTOR: Hernández Marín Leydy Mariana**

PALABRAS CLAVE: Granate; Microscopía Electrónica de Barrido; Nucleación; Crecimiento.

Las rocas metamórficas son el resultado de distintos procesos físicos y químicos, la importancia de su estudio radica en que estas pueden proporcionar información esencial sobre los mecanismos y la dinámica evolutiva del interior de la tierra. La textura de las rocas metamórficas ayuda a comprender los procesos que controlan la cristalización, por ello es necesario la cuantificación de sus rasgos texturales a través de la información obtenida de tasas de nucleación, crecimiento y eventos de recristalización para conocer sus condiciones de formación y su historia evolutiva. Este estudio examina el proceso de nucleación y crecimiento de granate en rocas metamórficas del Complejo Arquía, Cordillera de los Andes Colombianos, por medio del análisis de distribución de tamaños de partículas a partir de imágenes de electrones retrodispersados.

El procedimiento utilizado para determinar la distribución de tamaños de partículas (DTP) de granate es la técnica de seccionamiento en serie, con la adquisición de imágenes de electrones retrodispersados (BSE) de superficies pulidas, lo cual se llevó a cabo mediante la fabricación de un dispositivo de pulido que permite controlar el espesor del desbaste de un plug de roca. Se realizaron 50 seccionamientos paralelos, en cada capa se obtuvieron 42 imágenes BSE, las cuales se procesaron mediante el software libre Microsoft Image Composite Editor, para obtener un mosaico de imágenes. Se diseñó un algoritmo para el procesamiento bidimensional de los granates presentes en la muestra usando Matlab y el Toolbox de procesamiento digital de imágenes. Con los datos obtenidos se realizaron las representaciones gráficas de la distribución de tamaño de partículas mediante la densidad de población, las cuales se interpretaron usando la teoría cinética de Randolph and Larson (1971), adaptada a los procesos geológicos por Marsh (1988) y Cashman and Ferry (1988).

* Trabajo de grado

** Facultad de Físicoquímicas. Escuela de Geología. Director: Carlos Alberto Ríos, PhD. Geólogo; Codirector: Carlos Alberto Chacón. MSc. Física

ABSTRACT

TITLE: DISTRIBUTION OF SIZES OF GARNET PARTICLES IN METAMORPHIC ROCKS OF IMAGES FROM ELECTRON BACKSCATTER DIFFRACTION: HISTORY OF NUCLEARITY AND GROWTH FROM 2D AND 3D APPROACHES.*.

AUTHOR: Hernández Marín Leydy Mariana**

KEY WORDS: Garnet; Scanning Electron Microscopy; Recrystallization; Nucleation; Growth.

The metamorphic rocks are the result of different physical and chemical processes, the importance of their study is that they can provide essential information on the mechanisms and evolutionary dynamics of the interior of earth. The texture of the metamorphic rocks helps to understand the processes that control the crystallization, so it is necessary the quantification of its textural traits through the information obtained from nucleation rates, growth and recrystallization events to know its training conditions and its evolutionary history. This study examines the process of nucleation and growth of garnet in metamorphic rocks of the Arquía Complex, Andes Mountains of the Colombian, through the analysis of particle size distribution from backscattered electron images.

The procedure used to determine the particle size distribution (DTP) of garnet is the technique of serial sectioning, with the acquisition of backscattered electron images (BSE) of polished surfaces, which was carried out by the manufacture of a Polishing device that allows to control the thickness of the roughing of a rock plug. Fifty 50 parallel sections were performed, each layer yielding 42 BSE images, which were processed using the free software Microsoft Image Composite Editor, to obtain a mosaic of images. An algorithm was designed for the two-dimensional processing of garnets present in the sample using Matlab and the Digital Image Processing Toolbox. With the data obtained the graphical representations of the particle size distribution were made by population density, which are interpreted using Randolph and Larson's (1971) kinetic theory, adapted to the geological processes by Marsh (1988) and Cashman and Ferry (1988).

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Geology. Director: Carlos Alberto Ríos, Codirector: Carlos Alberto Chacón.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	11
1. OBJETIVOS.....	14
1.1 Objetivo general.....	14
1.2 Objetivos específicos	14
2. ANTECEDENTES.....	15
3. GENERALIDADES	21
3.1 Cristalización de Rocas Metamórficas	21
3.1.1 Nucleación en rocas metamórficas	21
3.1.2 Crecimiento en Rocas Metamórficas..	24
4. TÉCNICAS.....	28
4.1 Técnicas de Estudio Mediante Microscopía Electrónica	28
4.1.1 Imágenes de Electrones Retrodispersados (BSE).....	29
4.1.2 Recubrimiento de la Muestra..	31
4.2 Seccionamiento en Serie	31
4.3 Cuantificación de Texturas: Distribución de Tamaños De Partículas (DTP). ...	32
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	40
5.1 Revisión Bibliográfica.....	40
5.2 Laboratorio.....	40
5.2.1 Preparación de Muestras	41
5.2.2 Preparación de Plug de Roca.	41
5.2.3 Elaboración de dispositivo.	42

5.2.4 Seccionamiento en Serie.	44
5.2.5 Toma de Imágenes de Electrones Retrodispersados.	46
5.2.6 Análisis Microscópico de la Muestra MH-1	48
5.2.6.1 Análisis Petrográfico.	48
5.2.6.2 Análisis EDS.	49
5.3 Diseño de Algoritmos de Análisis 2D y Visualización 3D.	49
6. RESULTADOS.....	50
6.1 Análisis Petrográfico y EDS.	50
6.2 SEM	54
6.3 Algoritmos	57
6.3.1 Segmentación en Procesamiento digital de Imágenes..	58
6.3.2 Eliminación del ruido y parametrización del verdadero color..	58
6.3.3 Medidas de las Partículas Minerales.....	58
6.4 DTP.....	63
6.5 Tasa de Nucleación, Tasa de Crecimiento y Tiempos de Crecimiento	69
6.6 Visualización 3D a partir de Imágenes BSE.....	76
7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	78
8. CONCLUSIONES	81
9. RECOMENDACIONES.....	84
BIBLIOGRAFIA	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Microscopio electrónico de barrido (a) Diagrama esquemático del interior de un microscopio de barrido electrónico, (b) Platina y muestra en SEM, (c) Microscopio Electrónico de barrido del Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander.	30
Figura 2. (a) La densidad de población (n) es el número de cristales en cualquier intervalo de tamaño dividido por el intervalo de tamaño; (b) Relación entre n (L) y N (L): Número acumulado de cristales o partículas vs. contra el tamaño (L), la densidad de población es la pendiente de la curva.	33
Figura 3. Representación esquemática de una curva distribución de tamaño típica de rocas metamórficas.	35
Figura 4. Mosaico sección delgada MH-1, tomada al Microscopio de luz transmitida Leica del laboratorio ICP. Se aprecian Granates en inspección visual.	41
Figura 5. Plug de la muestra MH-1. (a) Vista en planta del plug recubierto con resina, (b) Vista lateral del plug adherido al porta-probeta.	42
Figura 6. Representación del seccionamiento en serie realizado al plug MH-1.	45
Figura 7. (a) Desbastadora-pulidora MetaServ 3000, (b) Secadora- Horno marca Carbolite cada equipo del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander.	45
Figura 8. Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental con Fuente de Emisión de Campo marca FEI, modelo Quanta 650	47
Figura 9. (a) Dispositivo de recubrimiento QUORUM Q150R, laboratorio de Microscopia UIS, (b) Adecuación de la fibra de Carbono en el cabezote del dispositivo de recubrimiento.	48
Figura 10. Microscopio de luz transmitida marca Leica, del Grupo GIGBA	48
Figura 11. Eclogita retrograda. a) Cuarzo con extinción ondulante. b) Granate con presencia de Rutilo.	50

Figura 12. (a) Espectro de EDS para el granate presente en la muestra NH-1 (b) Imagen de electrones retrodispersados para el granate.....	51
Figura 13. (a) Espectro EDS para el rutilo (b) Rutilo visto en fotografía BSE (c) espectro EDS para la titanita (d) Imagen BSD de la titanita .	54
Figura 14. Imágenes BSE que corresponden a la capa 50 del seccionamiento. ...	55
Figura 15. (a) mosaico obtenido a partir de 42 imágenes BSE correspondientes a la capa 50. (b) mosaicos obtenidos en las 50 capas elaboradas.	56
Figura 16. Umbralización de Imágenes BSE. A la derecha visualización del Toolbox, realizando la umbralización, a la izquierda imagen de la capa 50 umbralizada.....	59
Figura 17. Visualización de Toolbox de Matlab en la eliminación del ruido y parametrización del verdadero color, a la izquierda capa 50 con los resultados de parametrización y sin ruido.	59
Figura 18. Medición de los ejes máximos y mínimos en las partículas minerales por medio de Image Processing Toolbox.....	60
Figura 19. Histogramas de Frecuencia. (a) Histograma de frecuencia respecto al área de la muestra, (b) Respecto a la densidad volumétrica.	65
Figura 20. Frecuencia acumulativa de N_v	66
Figura 21. (a) Representación gráfica DTP de los granates presentes en la Muestra MH-1. (b) Misma grafica eliminando 5 rangos de tamaño, esto con el fin de obtener la línea recta que genera los valores de n^0 y b.	68
Figura 22. (a) Estructura cristalográfica del granate almandino a lo largo del eje a.(b) Estructura cristalográfica del granate almandino a lo largo del eje c.	73
Figura 23. Ejes de coordinación del oxígeno en el granate	73
Figura 24. Extrapolación de datos de temperatura y parámetro a.	74
Figura 25. Visualización tridimensional de granates en el volumen del plug.	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de fabricación de Dispositivo de pulido.	43
Tabla 2. Porcentajes de componentes químicos presentes en el granate.	51
Tabla 3. Composición y porcentajes químicos de los anfíboles presentes en la muestra MH-1	52
Tabla 4. Composición química de los minerales accesorios, determinados por EDS.	53
Tabla 5. Medidas de eje máximo y mínimo en partículas de granate a través de las 50 capas seccionadas. (Granate 1 al 9)	61
Tabla 6. Medidas de eje máximo y mínimo en partículas de granate a través de las 50 capas seccionadas. (Granate 10 a 18)	62
Tabla 7. Datos obtenidos al reemplazar los valores de n^0 y b en las ecuaciones (5), (6) y (9).	67

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Condiciones del pulido del plug MH-1.....	46
Cuadro 2. Condiciones de trabajo del SEM, para la toma de imágenes BSE.....	47
Cuadro 3. Presentación de Resultados.	76

ANEXOS

ANEXO A. Plano y modelo de Pieza de pulido.

ANEXO B. Imágenes de electrones retrodispersados (Seccionamiento en serie, 2100 imágenes).

ANEXO C. Mosaico de las superficies pulidas

ANEXO D. Imágenes seccionadas

ANEXO E. Imágenes superpuestas.

ANEXO F. Distribución de tamaño de partículas.

ANEXO G. Estructura cristalina del Granate Almandino.

ANEXO H. Visualización Tridimensional

Nota: Los Anexos se encuentran adjuntos en el CD y pueden ser visualizados en base de datos de Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de grado en la Modalidad Investigación, surge como iniciativa del Laboratorio de Microscopia de la Universidad Industrial de Santander (UIS) y dentro del marco de las actividades del Grupo de Investigación en Geología Básica y Aplicada (GIGBA), en particular con su línea de investigación Geología de Complejos Cristalinos y Cuencas Sedimentarias.

La distribución espacial y el tamaño del granate en las rocas metamórficas es controlado por la cinética en los procesos de cristalización metamórfica (Kretz¹). El estudio de estas características en una muestra determinada puede proporcionar información relevante para el mecanismo de nucleación y crecimiento de los minerales metamórficos. Se estudió en este contexto una roca eclogita del flanco Oeste de la Cordillera Central, Municipio de Pijao- Colombia, que contiene granates subidioblásticos de 0,5 - 2,7 mm.

En diferentes trabajos realizados por varios autores (Galwey and Jones²; Jones and Galwey³; Kretz⁴; y Jones⁵) han demostrado que la información sobre la nucleación y las tasas de crecimiento en las rocas metamórficas se puede obtener a partir de estudios de la distribución del tamaño de partículas dentro de una roca. Kretz fue

¹ KRETZ, Ralph. Kinetics of the Crystallization of Garnet at two Localities near Yellowknife. Canadian Mineralogist, 1973. Vol.12, 1-20

² GALWEY, Andrew Knox; JONES, Kenneth Arthur. An Attempt to Determine the Mechanism of a Natural Mineral-Forming Reaction from Examination of Products. Journal of the chemical Society London 1963, 5681-6.

³ JONES, Kenneth Arthur; GALWEY, Andrew Knox. Size Distribution, Garnet Crystals in Composition, and Growth Kinetics of some Metamorphic Rocks from the West of Ireland. Journal of the Geology Society London, 1966, Vol. 122, pp. 29-44.

⁴ KRETZ, Ralph. Grain Size Distribution for Certain Metamorphic Minerals in Relation to Nucleation and Growth. Journal Geology, 1966. Vol. 74, 147-73.

⁵ JONES, Kenneth Arthur; GALWEY, Andrew Knox. The Significance of the Size Distribution Function of Crystal formed in Metamorphic Reactions. Chemical Geology 1972. Vol .9, 137-143.

uno de los primeros en reconocer que los mecanismos de cristalización podrían inferirse de la disposición espacial relativa de los porfiroblastos y de sus distribuciones de tamaño de cristal, combinadas con la interpretación de la zonación composicional en minerales como el granate que preservan un registro de cambios químicos durante el crecimiento prógrado.

Progressive Homogenization of Metamorphic Garnets, South Morar, Scotland; Evidence for Volume Diffusion ⁶ se propuso un modelo de nucleación y crecimiento, el cual considera que la nucleación es progresiva, siendo la distribución del tamaño de las partículas una reflexión directa de la velocidad de nucleación, de manera que el tamaño final de cualquier cristal es una función del intervalo de tiempo en que creció. Los estudios en rocas de metamorfismo regional han apoyado este modelo (Kretz⁷, Cashman and Ferry⁸), lo cual indica que los cristales presentes en una roca no pueden haber nucleado simultáneamente, por tanto, los cristales más pequeños nuclearon en puntos progresivamente más tarde en el tiempo.

El propósito de este estudio es profundizar en las técnicas para la cuantificación de las texturas metamórficas, por medio de la distribución de tamaño de partículas, en una población de granates presentes en un plug de roca de forma cilíndrica. En este sentido, se espera contribuir al conocimiento de métodos cuantificables para determinar historias de nucleación y crecimiento.

Los cristales de granate medidos se observaron por medio de imágenes de electrones retrodispersados en superficies pulidas. Fue necesario obtener un gran número de mediciones para generar un resultado estadísticamente significativo, las

⁶ Progressive Homogenization of Metamorphic Garnets, South Morar, Scotland; Evidence for Volume Diffusion. [Anonymous]. Canadian Mineralogist 1977. Vol. 15: 205-216.

⁷ KRETZ. Op. cit, p. 15.

⁸ CASHMAN, Katherine; FERRY, John. Crystal Size Distribution (CSD) In Rocks and the Kinetics and Dynamics of Crystallization. III Metamorphic Crystallization. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1988. Vol. 99:401-415.

mediciones hechas representan datos con medidas tridimensionales, para ello fue necesario realizar una laboriosa técnica de seccionamiento en serie en 50 capas de superficies pulidas paralelas una de la otra. Los datos obtenidos se representaron por medio de curvas semi-logarítmicas que permitieron obtener los parámetros necesarios para determinar la tasa de nucleación promedio, la tasa de crecimiento promedio y el tiempo de crecimiento promedio para la población de granates, de acuerdo a la teoría cinética aplicada a las reacciones metamórficas.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL.

Por medio del análisis de distribución de tamaño de partículas (DTP) y análisis petrográficos (microscopía de luz transmitida, microscopía de barrido electrónico) se busca obtener las escalas de tiempo de cristalización de minerales en rocas metamórficas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar el análisis petrográfico de una sección delgada de roca metamórfica con granate.
- Desarrollar un dispositivo de preparación de muestras que permita garantizar cortes de 500 micrómetros en un plug de roca.
- Realizar análisis SEM a partir del seccionamiento de un plug de roca metamórfica con granate para la reconstrucción 3D.
- Procesar las imágenes de electrones retrodispersados a partir de software especializado.
- Analizar la distribución de tamaño de partículas en 2D y 3D.
- Determinar las condiciones de nucleación y crecimiento del granate en roca metamórfica.

2. ANTECEDENTES

La textura de una roca (microestructura) es el resultado de la cristalización de la misma, por tanto, se hace necesario la cuantificación de la textura para conocer las condiciones de cristalización. Basado en el análisis del tamaño del cristal, se han propuesto diferentes modelos teóricos de la nucleación y crecimiento de cristales durante el metamorfismo (e.g., Galwey and Jones⁹; Jones and Galwey¹⁰; Jones¹¹; Kirkpatrick¹²). Pero el tema sólo comenzó a madurar en 1988 después de la publicación de los trabajos seminales de Marsh¹³ y Cashman and Marsh¹⁴.

Marsh¹⁵ adaptó a la geología la teoría conocida como distribución de tamaño de partículas, desarrollada y cimentada por Randolph and Larson¹⁶ como un modelo cuantitativo para analizar la cristalización en el área de ingeniería química. Esta teoría permite el uso de datos de tamaño de partículas para obtener información cuantitativa en relación con varios procesos petrogenéticos tales como, densidad de nucleación, velocidad de nucleación y las tasas de crecimiento. Los análisis de distribución de tamaño proporcionan una medida cuantitativa de la ganancia o pérdida de partículas en un rango de tamaño particular y por lo tanto son útiles en la evaluación de los procesos físicos tales como la acumulación de partículas, fraccionamiento y *annealing* (Proceso de recuperación de una roca que se produce

⁹ GALWEY and JONES. Op. cit.

¹⁰ JONES and Op. cit.

¹¹ JONES *et al.* Op. cit.

¹² KIRKPATRICK, James. Nucleation and Growth of Plagioclase, Makaopuhi and Alae Lava Lakes, Kilauea Volcano, Hawaii. Geological Society of America, 1977. Bulletin 88, 78–84.

¹³ MARSH, Brush. Crystal Size Distribution (CSD) in Rocks and the Kinetics and Dynamics of Crystallization. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1988. Vol. 99, 277–291.

¹⁴ CASHMAN, Katharine, MARSH, Brush. Crystal Size Distribution (CSD) in Rocks and the Kinetics and Dynamics of Crystallization. II. Makaopuhi Lava Lake. Contributions to Mineralogy and Petrology 1988. Vol. 99, 292–305.

¹⁵ MARSH. Op. cit., p. 278.

¹⁶ RANDOLPH, Alan; LARSON, Maurice. Theory of Particulate Processes, Academic Press, New York. 1971.

después de su deformación, cuando la temperatura es aún elevada) en los sistemas petrológicos.

La esencia del método distribución de tamaño de partículas es el desarrollo de una ecuación que rige la conservación de la cantidad de cristales a medida que nuclean y crecen en un entorno ya sea líquido o sólido. Esta ecuación es un equilibrio de la población que describe el cambio en el número y tamaño de los cristales como una función del tiempo de residencia en el sistema y como una función de la afluencia y la pérdida de cristales en el sistema. Marsh¹⁷.

Estos análisis se han llevado a cabo principalmente en rocas volcánicas ígneas (Marsh¹⁸; Cashman and Marsh¹⁹; Peterson²⁰; Sahagian and Proussevitch²¹; Higgins²²).

Pocos análisis de distribución de tamaños se han hecho hasta la fecha en rocas metamórficas, uno de los estudios pioneros en este tipo de roca fue realizado por (Cashman and Ferry²³) en el cual determinaron que las distribuciones de tamaño de cristales contienen información acerca de las condiciones originales de cristalización, así como modificaciones posteriores debido a la deformación o *annealing*. Los resultados de las distribuciones se representan por medio de graficas

¹⁷ MARSH. Op. cit.

¹⁸ *Ibíd.*

¹⁹ CASHMAN and MARSH. Op. cit.

²⁰ PETERSON, Tony. A Refined Technique for Measuring Crystal Size Distributions in thin Section. Contributions Mineralogy and Petrology, 1996. Vol. 124: 395–405.

²¹ SAHAGIAN, Dork; PROUSSEVITCH, Alexander. Particle Size Distributions from 2D Observations: Stereology for Natural Applications. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1998. Vol.84, 173 –196.

²² HIGGINS, Michael.

- Numerical Modelling of Crystal Shapes in thin Sections: Estimation of Crystal Habit and True Size. American Mineralogist, 1994. Vol. 79:113–119.
- Crystal Size Distributions and other Quantitative Textural Measurements in Lavas and Tuff from Egmont volcano (Mt. Taranaki), New Zealand. Bull Volcanol, 1996. Vol. 58: 194–204
- Measurement of Crystal Size Distributions. American Mineralogist, 2000. Vol. 85, pp 1105 - 1116.

²³ CASHMAN and FERRY. Op.cit.

semi-logarítmicas, estas gráficas se constituyen como modelos cualitativos que de acuerdo a su forma reflejan la historia térmica que afectó a la roca. Para obtener los resultados de distribución de tamaños, los autores implementaron técnicas estereológicas para determinar las distribuciones tridimensionales de tamaño de partículas a partir de datos bidimensionales.

La estereología fue definida por Underwood²⁴ como la interpretación de estructuras tridimensionales a partir de secciones en dos dimensiones de dichas estructuras, la estereología fundamenta la técnica de sistemas de análisis de imagen. Kirkpatrick²⁵ estableció un método estereológico donde es posible transformar la densidad de población por unidad de superficie a la densidad de población por unidad de volumen elevándolo a la potencia de 1.5; lo que se considera una aproximación a la distribución de tamaño 3D, este método fue apoyado y complementado por Cashman and Ferry²⁶.

Higgins²⁷, plantea que los estudios de distribuciones de tamaño han sido limitados por la falta de conocimiento de los efectos estereológicos, ya que las mediciones se realizan generalmente en dos dimensiones en secciones delgadas, pero los cristales y las texturas son tridimensionales. Una solución exacta a este problema sólo es posible para objetos esféricos, y los métodos empíricos deben ser utilizados para otras formas. Por tanto, desarrolla un modelo numérico basado en los ejes: cortos, largos y las intercepciones de los ejes, generando así una relación entre estas medidas que da como resultado el hábito del cristal. Una vez que se ha determinado el hábito de cristal, entonces la distribución de longitudes de cristal, anchos o áreas en sección delgada puede ser parcialmente corregida por efectos

²⁴ UNDERWOOD, Ervin. Quantitative Stereology. London: Addison- Wesley, 1970, 274 p.

²⁵ KIRKPATRICK. Op. cit.

²⁶ CASHMAN and FERRY. Op. cit.

²⁷ HIGGINS. Op. cit.

estereológicos y transformada en distribuciones tridimensionales de tamaños de cristal.

Procesos petrológicos como nucleación, crecimiento y engrosamiento textural (maduración de Ostwald) se pueden determinar a partir de parámetros cuantificables como el tamaño de la partícula Marsh²⁸. Los datos necesarios para el análisis cuantitativo de las texturas son las medidas del tamaño de los cristales y la ubicación que ocupa cada partícula dentro del volumen de la muestra, se requiere que estos datos correspondan a medidas en tres dimensiones. (Higgins)²⁹.

Sahagian and Proussevitch³⁰ consideran que la mayoría de los datos de distribución de tamaños se determinan a partir de secciones bidimensionales ya que los métodos 3D (Tomografía computarizada) no siempre son aplicables, debido a que el tamaño en una muestra de roca puede ser demasiado grande y por tanto la muestra no puede ser analizada en su totalidad debido al costo del método. Otra falencia en los métodos 3D, es que no se pueden distinguir partículas del mismo mineral, o diferenciar partículas minerales con propiedades muy similares. Por lo tanto, puede ser necesario estudiar secciones 2D de una roca y extrapolar estos datos para obtener parámetros texturales tridimensionales utilizando métodos estereológicos (Underwood)³¹.

A pesar que es necesario obtener datos 3D, la mayoría de los datos de distribución se determinan a partir de secciones de dos dimensiones o secciones delgadas. Estas secciones bidimensionales son imágenes que necesitan ser procesados para

²⁸ MARSH. Op. cit.

²⁹ HIGGINS, Michael. Quantitative Textural Measurements in Igneous and Metamorphic Petrology. Cambridge University Press, New York, 2006. 265 p.

³⁰ SAHAGIAN and PROUSSEVITCH. Op. cit.

³¹ UNDERWOOD. Op. cit.

extraer varios parámetros que describen las intersecciones, tales como longitud, anchura, área, perímetro, la orientación y ubicación del centroide. Higgins³².

La adquisición de datos de DTP precisos de secciones delgadas puede ser un proceso arduo ya que el análisis de imágenes automatizado directo de una sección delgada sólo es posible cuando la población de cristal de interés se puede distinguir eficientemente de otros minerales. Además, la resolución óptica de tales sistemas rara vez es adecuada para investigar una gama de longitudes de cristal que se extienden por mucho más de un orden de magnitud desde una única imagen, aunque en principio pueden combinarse datos de varias imágenes a diferentes escalas. (Peterson)³³

Las secciones delgadas se pueden medir manualmente, una manera sencilla es utilizar la escala en el ocular del microscopio para medir la longitud y la anchura de cristal, este método tiene la ventaja emplear los diferentes aumentos para identificar el cristal. Debido a la cantidad de partículas a analizar, el procesamiento digital de las imágenes de forma automática, permite un proceso más rápido y efectivo, debido a que los mismos parámetros de comparación y de medida entre una región de la muestra y otra son los mismos. (Higgins)³⁴.

La mayoría de los métodos de adquisición de datos producen la misma lista de propiedades de intersección de cristal, como longitud, anchura, área, de la superficie medida. El primer paso es calcular la distribución de frecuencia de la densidad de área, para ello lo mejor es utilizar intervalos de tamaño logarítmicas para mediciones de longitud y anchura (Sahagian and Proussevitch)³⁵. El número de intervalos de tamaño a usar dependerá de la cantidad de datos (número de cristales medidos),

³² HIGGINS. Op. cit.

³³ PETERSON. Op. cit.

³⁴ HIGGINS. Op. cit.

³⁵ SAHAGIAN and PROUSSEVITCH. Op. cit.

en el rango de tamaños de cristal, posteriormente el número de cristales en cada intervalo se divide por el área total medida para dar la densidad de número de área, nA , para cada intervalo de tamaño L . (Higgins)³⁶.

Díaz and Fernández³⁷ describen diagramas de distribución de tamaño de partículas en forma de campana para rocas metamórficas, como lo plantea Cashman and Ferry³⁸, por lo tanto, sugieren que los diagramas de la DTP pueden ser una herramienta útil para analizar eventos de deformación en rocas metamórficas de grado medio, especialmente cuando otros indicadores estructurales o metamórficas son escasos o ambigua.

Las reacciones metamórficas implican la nucleación y el crecimiento de nuevas fases minerales (blastesis) a partir de una asociación mineral preexistente inestable. El tamaño y distribución de las fases minerales depende de la relación relativa entre la velocidad de nucleación y de crecimiento. Algunas fases minerales como la andalucita, cianita, granate o estaurolita presentan bajas tasas de nucleación, tienden a aparecer como un pequeño número de granos de tamaño relativamente grande, que se denominan porfidoblastos. Petrología Metamórfica, Asistente de Práctica³⁹.

³⁶ HIGGINS. Op. cit.

³⁷ DÍAZ ASPORIZ, Manuel; FERNANDEZ, Carlos. Characterization of Tectono-Metamorphic Events using Crystal Size Distribution (CSD) Diagrams. A Case Study from the Acebuches Metabasites (SW Spain). *Journal of Structural Geology*, 2003. Vol. 25 935 - 947

³⁸ CASHMAN and FERRY. Op. cit.

³⁹ Petrología Metamórfica, Asistente de Práctica. [Anónimo] Departamento de Mineralogía, Universidad de Granada. España, 2004

3. GENERALIDADES

3.1 CRISTALIZACIÓN DE ROCAS METAMÓRFICAS

La cristalización de las rocas metamórficas en respuesta a cambios en las condiciones de presión y temperatura produce la formación de nuevos minerales. La composición de estos minerales puede explicarse por medio de la termodinámica de los equilibrios de fase, pero su crecimiento está controlado por factores cinéticos. (Tolson)⁴⁰.

Se considera que la cristalización puede ocurrir tanto por enfriamiento (retro metamorfismo) como por calentamiento (metamorfismo prógrado). Los cristales crecen una vez que las condiciones del equilibrio han sido sobrepasadas, lo que equivale a decir que el sistema se sobresatura en la fase o fases minerales correspondientes a dicho equilibrio. La cristalización ocurre en dos pasos: El primero es el de nucleación y el segundo el de crecimiento cristalino.

3.1.1 Nucleación en rocas metamórficas. La cristalización se produce en respuesta a una necesidad de disminuir la energía libre del sistema (las fases cristalinas tienen una energía libre menor que las fases no cristalinas, sean estas sólidas o líquidas). Pero esta reducción en la energía libre por cristalización se ve contrarrestada por el aumento de la energía de superficie que va asociada con la creación de una interfase entre el nuevo cristal que crece y el medio que le rodea. Gómez⁴¹

⁴⁰ TOLSON, Gustavo. La Termodinámica y su Relación con la Composición Química y Mineralógica de Rocas Cristalinas. México. GEOS, Unión Geofísica Mexicana, A.C., 2002.

⁴¹ GÓMEZ JIMÉNEZ, Javier. Metamorfismo. Apuntes de la Asignatura Petrología Endógena II. Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. 2006.

La teoría de la nucleación clásica postulada en el paper *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*⁴², predice que para la nucleación de la fase B del desglose de Fase A, es necesaria una cierta cantidad de sobrepaso de temperatura (o presión) del límite de equilibrio A-B antes que se produzcan tasas de nucleación significativas. Una vez que se ha alcanzado una cierta cantidad finita de sobrepaso, la nucleación de la fase B normalmente comenzará abruptamente. La temperatura es el control principal, ya que proporciona energía en forma de calor para impulsar las reacciones. Los sitios preferenciales para la nucleación incluyen los límites del grano y los márgenes de las venas. Los núcleos se desarrollan preferentemente en estos sitios porque hay más enlaces sueltos disponibles para unir átomos, y la elevada energía de estas áreas desordenadas facilita la nucleación. Barker⁴³.

Al comienzo de la cristalización, la fluctuación en la composición de los reactantes hace aparecer grupos de átomos con los componentes necesarios para formar la nueva fase. A estos grupos de átomos se les conoce con el nombre de embriones o núcleos. Gómez⁴⁴

Un embrión tiene una relación superficie/volumen muy grande y por lo tanto una energía de superficie muy alta debido a la gran cantidad de átomos que no tienen todos sus enlaces satisfechos. Esto hace que los embriones se destruyan espontáneamente tan rápidamente como se forman, aunque las condiciones ambientales sean las apropiadas para la cristalización. Existe un tamaño crítico que los núcleos deben alcanzar antes que la disminución de la energía libre, debido a que la cristalización es mayor que el aumento de la energía de superficie. Una vez que un núcleo ha alcanzado el tamaño crítico,

⁴² *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*. [Anonymous]. *Transactions of the Connecticut Academy* III. 1875-1876, 108-248; 1877-1878, 343-524.

⁴³ BARKER, Andrew. *Introduction to Metamorphic Textures and Microstructures* Second edition. Stanley Thornes (Publishers) Ltd. 1998. 275 p.

⁴⁴ GOMEZ. Op. cit.

el crecimiento cristalino puede continuar. En general, los minerales con una estructura cristalina simple nuclean con más facilidad que los de estructura cristalina compleja. (Gómez)⁴⁵

La dificultad en comenzar la cristalización se describe cuantitativamente por medio de una barrera de energía, denominada energía de activación, la superación de esta barrera de energía requiere que las condiciones ambientales sobrepasen los valores mínimos necesarios para la cristalización de una fase estable. Esto implica un sobrecalentamiento para la cristalización metamórfica durante el metamorfismo prógrado. (Gómez)⁴⁶

Desde el punto de vista termodinámico la nucleación que se produce sobre un sólido preexistente, es llamada nucleación heterogénea, y es la forma más relevante de considerar la nucleación en las rocas metamórficas, las impurezas o los cristales previos actúan de “semilla”, y otros defectos cristalinos actúan de centros de nucleación. (Baker)⁴⁷

Los cristales semilla son los puntos de nucleación más fáciles de entender, ya que su red cristalina tiene características estructurales comunes con la fase que nuclea. Los minerales con una red cristalina muy similar (como dos tipos de feldespatos o anfíboles y piroxenos) son los que más probabilidad tienen de actuar de semilla para la fase afín, aunque también se conocen casos de nucleación heterogénea entre sillimanita y moscovita, estructuralmente muy diferentes. La capacidad de un mineral para nuclear sobre la red cristalina de otro se conoce como epitaxia. Cuando la orientación

⁴⁵ GOMEZ. Op. cit.

⁴⁶ Ibíd.

⁴⁷ BAKER. Op. cit

cristalográfica de los dos cristales (el que nuclea y el que sirve de semilla) es idéntica, se habla de sintaxia. (Gómez)⁴⁸

3.1.2 Crecimiento en Rocas Metamórficas. Una vez se ha formado un núcleo estable, este continúa creciendo y da lugar a un cristal cuyo tamaño depende de la concentración de nutrientes los cuales están en los minerales reactantes que son destruidos para formar una nueva asociación mineral. Pueden encontrarse a distancias de varios milímetros o centímetros de interfase. La movilidad de los nutrientes, a través de las redes cristalinas de los minerales que rodean a una partícula metamórfica en crecimiento, es extraordinariamente lenta, por lo que es necesario asumir que existe un medio de transporte iónico que permite el crecimiento. Este medio es una fase fluida rica en agua alojada en los intersticios de los cristales, las reacciones metamórficas prógradas son básicamente reacciones de deshidratación, en las que se forman nuevas fases cada vez más pobres en agua, con la consiguiente liberación de un fluido que actúa de medio de transporte iónico y que permite la nucleación de nuevas fases. Por esta razón es común la presencia de porfidoblastos, de varios milímetros de longitud, de minerales como biotita, andalucita, estaurolita o granates en esquistos de grado bajo y medio. (Castro)⁴⁹.

Según The Clustered Nucleation and Growth Processes of Garnet in Regional Metamorphic Rocks from North-West Connecticut ⁵⁰, cuatro pasos controlan el proceso de crecimiento de minerales metamórficos: (1) después de un cierto sobrepaso de la presión de la reacción límite de temperatura, el mineral

⁴⁸ GOMEZ. Op. cit.

⁴⁹ CASTRO DORADO, Antonio. Petrografía de Rocas ígneas y metamórficas. Ediciones Paraninfo, SA. 1 Edición, 2015. 263 p.

⁵⁰ The Clustered Nucleation and Growth Processes of Garnet in Regional Metamorphic Rocks from North-West Connecticut, USA. [Anonymous]. Estados Unidos. Journal of metamorphic Geology, 1999. Vol. 17, 503–520

reactivo se rompe localmente (presumiblemente disolviendo en una pequeña cantidad de líquido en la mayoría de los casos); (2) la nueva fase debe nuclearse, (3) Los nutrientes de los componentes químicos deben ser transportado al núcleo y el exceso de material debe ser transportado lejos (4) los nutrientes de los componentes debe ser incorporado en la fase de crecimiento en la interfaz cristal-matriz.

La velocidad de crecimiento del cristal está controlada por el paso más lento de estos cuatro. Si éste es la difusión, se habla de un crecimiento controlado por difusión; si es la reacción, de un crecimiento controlado por reacción, etc., cada uno de ellos confiere unas morfologías especiales a los cristales. Como las reacciones metamórficas se producen a menudo en un ambiente en el que la temperatura está aumentando (metamorfismo prógrado) o disminuyendo (metamorfismo retrogrado), es posible que el mecanismo que controla el crecimiento (aquél cuyo ritmo es el más lento) cambie con el tiempo. Así, es normal que los porfidoblastos pasen por una etapa inicial en la que su crecimiento está controlado por reacción, seguida de otra en la que el mecanismo limitante es la difusión de borde de grano y termine en otra cuyo mecanismo limitante es la velocidad a la que el calor puede transportarse desde el cristal en crecimiento hacia la matriz de la roca. La compleja alternancia en el tiempo del mecanismo limitante hace que se desarrollen micro texturas como las zonaciones, las exoluciones, los inter-crecimientos simplectíticos y las texturas de reacción. (Gómez)⁵¹

Desde el desarrollo de un núcleo estable, la adición de átomos adicionales marca el inicio del crecimiento de un cristal. El tamaño de los cristales aislados en las rocas metamórficas depende de la relación de la tasa de nucleación (J) y a la tasa de crecimiento (G). Si se pueden formar núcleos viables

⁵¹ GOMEZ. Op. cit

abundantes, se producen muchos granos, mientras que, si la nucleación es difícil, pocos granos crecen y se separan bien, se forman granos grandes (porfiroblastos). La velocidad de nucleación depende fuertemente de la temperatura, así como de los minerales disponibles para actuar como agentes nucleantes. Por ejemplo, la nucleación puede estar asistida por relaciones cristalográficas (coaxiales o epitácticas) entre granos nuevos y viejos (Spry⁵²; Vernon⁵³).

Denison and Carlson⁵⁴ encontraron que las distribuciones espaciales tridimensionales, las distribuciones de tamaño de los cristales y los patrones de zonificación de composición indican que las velocidades de nucleación y crecimiento de los porfiroblastos de granate están controladas por las velocidades de transporte de los componentes químicos a través del líquido inter-granular. Es de suponer que la nucleación controlada por el transporte y los mecanismos de crecimiento también rigen el crecimiento de la mayoría de los otros porfiroblastos.

En las transformaciones en estado sólido, el crecimiento se controla en gran medida mediante procesos de interfaz, procesos de difusión. Durante muchas reacciones metamórficas es probable que una combinación de procesos de interfase y procesos difusivos estén implicados en el crecimiento. Dado que las reacciones metamórficas a menudo se realizan durante la subida o la caída de la temperatura, es posible que el proceso de limitación de la velocidad pueda cambiar con el tiempo. Rate laws in Metamorphism⁵⁵ se da una

⁵² SPRY, Anderson. *Metamorphic Textures*. Pergamon Press, Oxford. 1969.

⁵³ VERNON, Ron. *A Practical Guide to Rock Microstructure*. Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, Sydney. Cambridge University Press. 2004.

⁵⁴ DENISON, Cambria; CARLSON, William. Three-dimensional Quantitative Textural Analysis of Metamorphic Rocks using High-Resolution Computed X-Ray Tomography. Part II: Application to Natural Samples: *Journal of Metamorphic Geology*, 1997. Vol. 15: 45–57.

⁵⁵ Rate laws in Metamorphism. [Anonymous]. *Geochemica et Cosmochimica*. SL, 1978. Acta, 42, 1035-1050.

evaluación detallada de los mecanismos de control de velocidad para el crecimiento de cristales en toda la gama de condiciones metamórficas y concluyó que los porfiroblastos "esféricos" pasan de una etapa inicial controlada por la reacción, a través de una etapa controlada por difusión de grano intermedio y finalmente a una etapa controlada por flujo de calor. (Barker)⁵⁶.

Teniendo en cuenta que las velocidades de nucleación aumentan con la cantidad de sobrepaso del límite de temperatura de reacción, y las velocidades de difusión aumentan con el aumento de la temperatura. A altas temperaturas metamórficas, las velocidades de difusión dominan las tasas de nucleación, de modo que el crecimiento rápido ocurre en pocos núcleos, mientras que, a temperaturas metamórficas inferiores, las tasas de nucleación dominan las tasas de difusión, de modo que el crecimiento más lento ocurre en más núcleos (Carlson)⁵⁷. Kretz⁵⁸ sugirió que el granate mantiene el equilibrio con las condiciones de P-T durante el crecimiento, cambiando su composición como reactivos a medida que transcurre la reacción.

⁵⁶ BAKER. Op. cit.

⁵⁷ CARLSON, William. The Case Against Ostwald Ripening of Porphyroblasts: Canadian Mineralogist, 1999. Vol. 37, p. 403–413.

⁵⁸ KRETZ. Op. cit.

4. TÉCNICAS

4.1 TÉCNICAS DE ESTUDIO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM) se basa en la obtención de una imagen de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. El SEM se compone de varios elementos básicos: Una columna de electrones con un filamento emisor de electrones, lentes magnéticas que dirigen y focalizan el haz de electrones sobre la muestra, sistema de barrido, porta-muestras móvil, sistemas de obtención de la imagen y de análisis (Fig.1). Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio, ya que de lo contrario los electrones pueden ser dispersados por las moléculas de aire. Los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento con un material conductor, generalmente grafito; pueden emplearse también metales tales como oro o paladio. (Melgarejo)⁵⁹.

Los SEM cuentan con capacidad analítica mediante el agregado de un detector de rayos X dispersivo en energías (EDS, Energy Dispersive Spectrometer), que permite obtener información composicional de manera rápida y eficiente. En cualquier microscopio electrónico de barrido, la columna de electrones debe estar a un vacío de aproximadamente 10^{-6} torr para evitar la dispersión del haz de electrones y asegurar una mayor duración de la fuente de emisión electrones (Friedl)⁶⁰.

⁵⁹ MELGAREJO, Joan Carles; PROENZA, Joaquín; GALÍ, Salvador; LLOVET, Xavier. Técnicas de Caracterización Mineral y su Aplicación en Exploración y Explotación Minera. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 2010. Vol. 62, núm. 1, p. 1-23

⁶⁰ FRIEL, John. X-ray and Image Analysis in Electron Microscopy, Princeton Gamma-Tech. 1995

En el SEM la fuente de excitación son los electrones, una fuente común de electrones es un filamento de Wolframio (W) debidamente calentado a altas temperaturas (<2000 °C). Los electrones son acelerados en un campo electrónico y son focalizados en un punto, o un área de pocas micras cuadradas, sobre la muestra. La matriz cristalina o vítrea de la muestra es excitada localmente y en respuesta a dicha excitación emite varios tipos de señales que son debidamente analizadas aportando información sobre la composición y estructura de la muestra. El haz de electrones focalizado sobre la muestra es deflectado por un conjunto de lentes magnéticas a lo largo de sucesivas líneas, dando como resultado una imagen. Cuanto mayor es el tiempo que el haz incide en un punto, mayor es la calidad de la señal producida, mayor relación señal/ruido, por tanto, una velocidad lenta de barrido produce una mayor calidad de imagen. Los SEM digitalizan y memorizan cada línea de barrido, permitiendo la observación de una imagen estática de alta calidad con velocidades de barrido lentas. (Castro)⁶¹

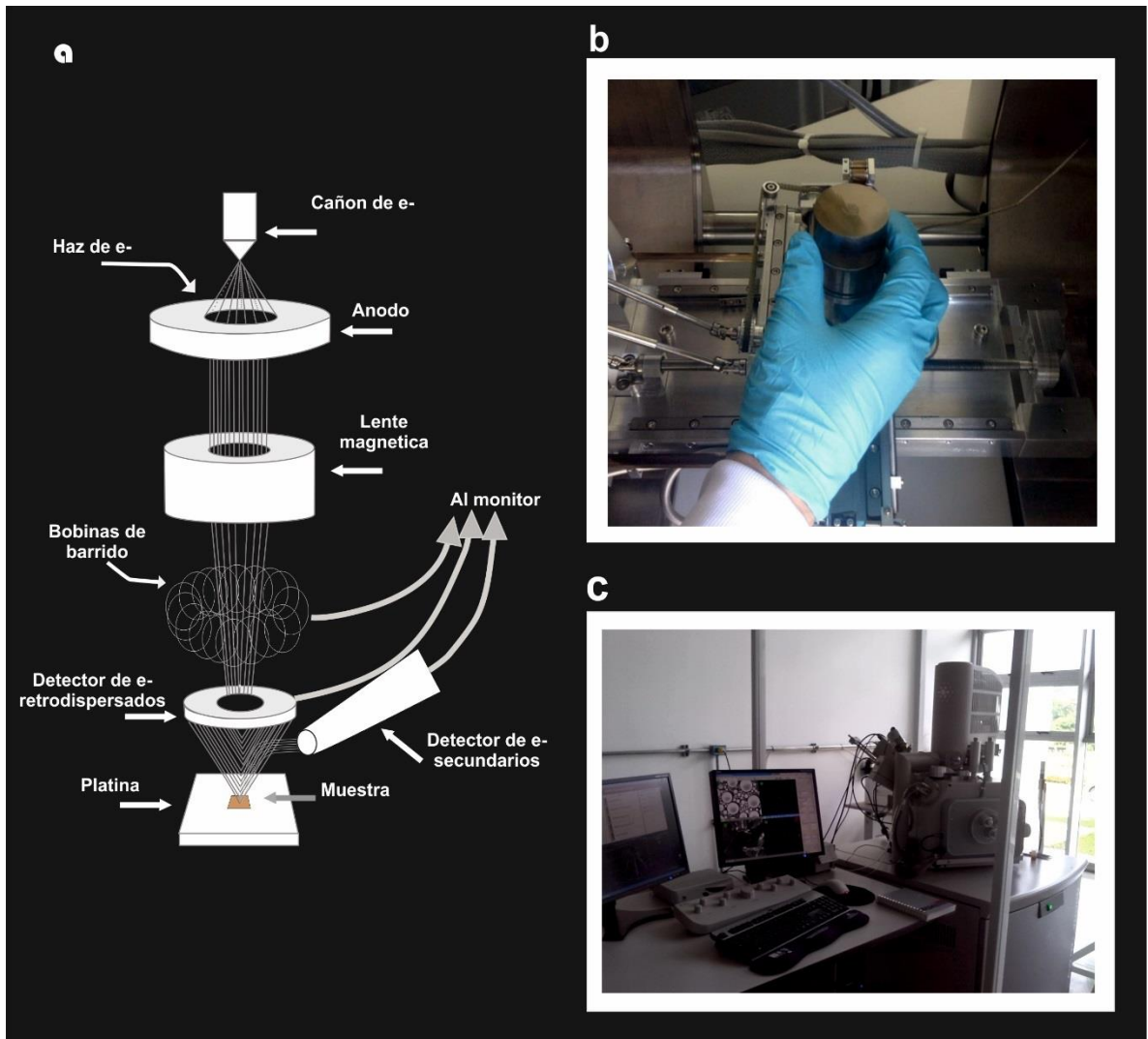
4.1.1 Imágenes de Electrones Retrodispersados (BSE). Son imágenes composicionales que se producen al recoger en un detector la señal (diodo) de electrones deflectados (dispersados) por efecto de choques elásticos con los átomos que forman la matriz de la muestra.

Las imágenes BSE son de gran utilidad en estudios petrográficos al SEM, porque ofrecen una información composicional y textural de primer orden que permite determinar las fases minerales con ayuda de un espectro semicuantitativo de rayos X por dispersión de energías (EDS). (Castro)⁶²

⁶¹ CASTRO. Op. Cit.

⁶² Ibíd.

Figura 1. Microscopio electrónico de barrido (a) Diagrama esquemático del interior de un microscopio de barrido electrónico, (b) Platina y muestra en SEM, (c) Microscopio Electrónico de barrido del Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander.



4.1.2 Recubrimiento de la Muestra. Cuando se realizan análisis EDS o en la toma de imágenes de electrones retrodispersados, las muestras pueden experimentar una acumulación de carga que desvía el haz de electrones, provocando distorsiones en la imagen. Para evitar la carga de las muestras y obtener imágenes de alta calidad, es recomendable recubrir las muestras con una capa de algún material conductor, como el carbono o el oro antes de su procesamiento, de acuerdo al tipo de imágenes o análisis que se desee obtener.

Este recubrimiento debe tener un espesor apropiado, de tal forma que permita la circulación de la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y a la vez, no solape u oculte las características superficiales de interés. (Castellanos y Ríos)⁶³.

4.2 SECCIONAMIENTO EN SERIE

La textura completa de una muestra puede establecerse a partir de secciones en serie usando una superficie pulida o sección delgada de roca, la cual es analizada directamente al microscopio petrográfico o por medio de imágenes digitales. Posteriormente se hace una nueva superficie o una sección delgada, paralela a la sección original, y se repite el proceso. Claramente, la muestra se destruye o se reduce a una serie de secciones delgadas. La resolución del método está limitada por el espaciamiento de las secciones y la resolución de cada imagen, idealmente igual. Las imágenes de las secciones pulidas se combinan en un volumen de datos (imagen tridimensional) para establecer la forma y textura completa de cada cristal. (Higgins)⁶⁴.

⁶³ CASTELLANOS, Oscar; RÍOS, Carlos Alberto. EPMA: Microsonda Electrónica; Principios de Funcionamiento. Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada. 2005, ISSN: 1692-7257 Vol. 2 Número 6

⁶⁴ HIGGINS. Op. cit.

4.3 CUANTIFICACIÓN DE TEXTURAS: DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS (DTP).

La cuantificación de la textura, entendida esta como el conjunto de relaciones de tamaño y forma de los cristales o blastos que forman una roca, permite establecer las causas de la diversidad textural dentro de una misma familia de rocas, y establecer patrones de comparación entre modelos teóricos y rocas, como de rocas entre sí. En Metalurgia y en Ingeniería Química existen diversos métodos de cuantificación de texturas y técnicas que han servido de inspiración a los geólogos. La técnica de distribución de tamaño fue introducida en la Geología en los años ochenta, y desde entonces ha sido utilizada en multitud de estudios de rocas ígneas y metamórficas, convirtiéndose en una herramienta de utilidad en cualquier estudio textural que implique las dos etapas esenciales de desarrollo de la estructura cristalina de una roca: La nucleación y el crecimiento de los cristales. (Castro)⁶⁵.

La teoría de la distribución de tamaño de partículas proporciona un formalismo para el estudio macroscópico de los procesos cinéticos y físicos que afectan la cristalización. Es un medio por el cual la información petrográfica puede estar vinculada cuantitativamente a la cinética de la cristalización, y sobre estas bases las distribuciones proporcionan información esencial complementaria a los estudios cinéticos de laboratorio. Esta teoría permite interpretar estos datos para obtener información cuantitativa sobre la tasa de crecimiento de los cristales, la densidad de nucleación, la tasa de nucleación. (Marsh)⁶⁶.

Una forma de cuantificar la textura es medir el número de cristales por unidad de volumen de roca que hay en un rango determinado de tamaños (ΔL). Esto es lo que se denomina densidad de población $n(L)$, siendo L la longitud de los cristales, se

⁶⁵ CASTRO. Op. cit

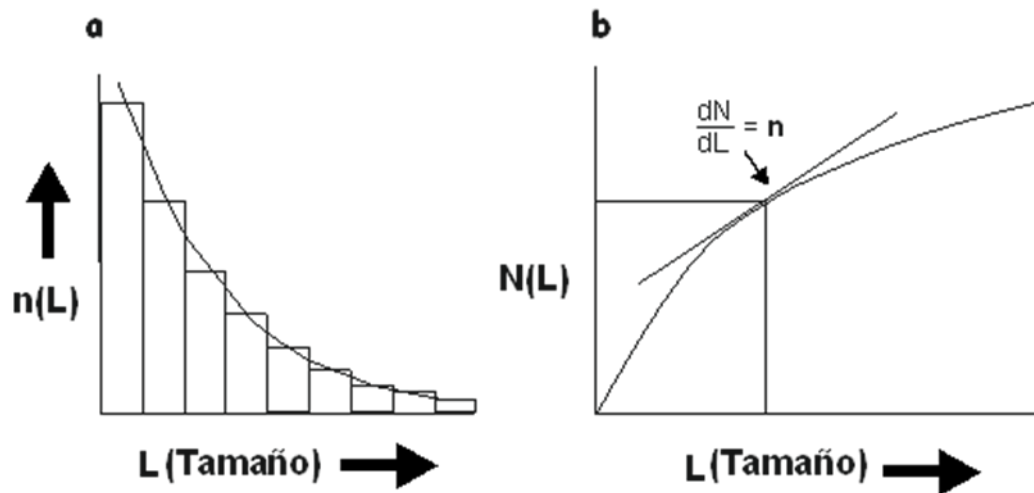
⁶⁶ MARSH. Op. cit.

toma como medida de L el diámetro del círculo o el eje mayor de la elipse cuya área es igual al área de la partícula en la sección estudiada.

La densidad de población

Con el fin de establecer un equilibrio, el número de cristales por tamaño y por unidad de volumen de la solución (magma o roca) debe ser conocido como una función del tamaño. Es decir, la densidad de número de cristales debe ser conocida como una función de su tamaño. Dado que tales mediciones de tamaño en el ΔL de pequeña escala son difíciles de hacer, es mucho más conveniente y útil tratar con una distribución acumulativa que puede derivarse de la función de histograma $n(L)$, el cual se representa en la Figura 2 (Marsh)⁶⁷.

Figura 2. (a) La densidad de población (n) es el número de cristales en cualquier intervalo de tamaño dividido por el intervalo de tamaño; (b) Relación entre $n(L)$ y $N(L)$: Número acumulado de cristales o partículas vs. el tamaño (L), la densidad de población es la pendiente de la curva.



Fuente: Marsh, 1988.

Ecuación 1. Densidad numérica

⁶⁷ MARSH. Op. cit.

$$N(L) = \int_0^L n(L) dL$$

Por lo tanto, $N(L)$ es una función que describe el número total de cristales de tamaño iguales y menores a L (es decir, números de cristales por unidad de volumen). $N(L)$ es también una medida más simple y más segura en la que se forma una suma progresivamente creciente, que es una serie muy estable, a partir de la cual se puede encontrar información en cualquier elección de ΔL .

A partir de la Ecuación 1, se obtiene la densidad de población de cristal:

Ecuación 2. Densidad de Población

$$n(L) = \frac{dN(L)}{dL}$$

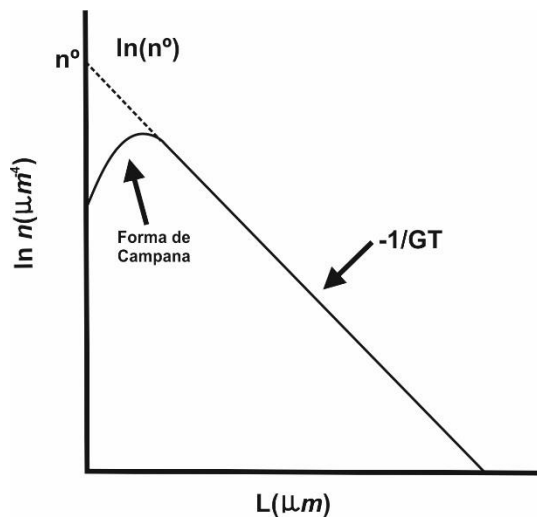
$n(L)$ es la variable fundamental de las distribuciones de tamaño, en la ecuación (2) se describe la densidad de población $n(L)$ obtenida mediante el uso de un número infinito de intervalos tal que ΔL se aproxima a cero. Por lo tanto, n es el número de cristales en una clase de tamaño dado y por unidad de volumen.

La medida de distribución de tamaños de diferentes fases cristalinas también puede proveer información de las escalas de tiempo de cristalización ya que este proceso está controlado por las tasas de crecimiento (G) y nucleación (J). En la metodología de las distribuciones de tamaño de partículas se hace uso de la pendiente de la distribución cumulativa (la densidad de distribución n , con unidades de número por

volumen por intervalo de tamaño) como una medida estable de la distribución de la población (Blundy and Cashman)⁶⁸.

Las gráficas que representan las distribuciones de tamaño, generalmente presentan un segmento recto y una curva en forma de campana hacia el eje y . Los parámetros característicos de las distribuciones de tamaño analizadas son la pendiente y la intersección vertical (n^0) del segmento recto, como se muestra en la Figura 3.

Figura 3. Representación esquemática de una curva distribución de tamaño típica de rocas metamórficas.



Fuente: Tomado y modificado de Díaz and Fernández 2003.

De acuerdo con Blundy and Cashman⁶⁹ los parámetros determinados de un diagrama CSD relacionan las tasas promedio de nucleación (J) y de crecimiento (G). Se asume que el tamaño dominante (dL) es consecuencia del crecimiento estable del cristal en una duración apropiada de tiempo (t), se tiene entonces que $dL=Gt$, donde t es el tiempo de cristalización efectivo. La tasa de nucleación está dada por $J=dNv/dt$, donde Nv es el número de cristales por unidad de volumen. A

⁶⁸ BLUNDY, Jon; CASHMAN, Katherine. Petrologic Reconstructions of Magmatic System variables and processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2008. Vol. 69: 179-239.

⁶⁹ Ibíd.

su vez la tasa de nucleación está relacionada con la tasa de crecimiento $J=n^{\circ}G$, donde n° es el número de densidad de cristales nucleados (intercepto con cero), de manera que el tiempo puede ser determinado para cualquier distribución si se conoce G (Figura 3).

De acuerdo a la correlación lineal de la densidad de población y la relación de esta con las tasas de crecimiento y nucleación se obtienen las siguientes ecuaciones, propuestas por Cashman and Ferry⁷⁰.

Ecuación 3

$$n = n^0 e^{-bL}$$

Donde n° es el intercepto en $L = 0$ (Figura 3), b es una constante que describe la pendiente de la gráfica lineal. De esto podemos determinar el número total de cristales (N_T) en la muestra por integración sobre el tamaño L (equivalente al momento cero de la distribución):

Ecuación 4. Número total de cristales en el momento cero de la distribución.

$$m_0 = N_T = \int_0^{\infty} n^0 e^{-bL} dL = n^0 / b$$

La longitud total (L_T) de todos los cristales es simplemente el primer momento de la distribución

Ecuación 5. Longitud total de los cristales

$$m_1 = L_T = \int_0^{\infty} Ln^0 e^{-bL} dL = n^0 / b^2$$

⁷⁰ CASHMAN and FERRY. Op. cit.

El tamaño medio de los cristales (\bar{L}) se puede determinar a partir de la ecuación. (4) y (5) como:

Ecuación 6. Tamaño medio de los cristales.

$$\bar{L} = \frac{L_T}{N_T} = \frac{1}{b}$$

También podemos definir un tiempo de crecimiento promedio (\bar{t}) como una función de L , y una tasa de crecimiento promedio lineal G

Ecuación 7. Tiempo promedio de crecimiento.

$$\bar{t} = \frac{\bar{L}}{\bar{G}}$$

Y la tasa de nucleación está dada por:

Ecuación 8. Tasa de nucleación promedio.

$$J = \frac{N_T}{\bar{t}}$$

Así, una trama lineal del tamaño del cristal contiene parámetros mensurables que pueden estar directamente relacionados con las tasas de nucleación de cristales, tasas de crecimiento, y los tiempos de crecimiento.

De acuerdo a la ecuación 7, se presenta una dependencia entre los parámetros de \bar{t} (tiempo de crecimiento) y G (Tasa de crecimiento), por tanto, se hace necesario conocer alguno de los parámetros para poder obtener la tasa de nucleación promedio.

Cashman and Ferry⁷¹, proponen la ecuación 9, postulada por Wood and Walther ⁷² la cual representa la tasa de crecimiento con base a la masa, en rangos de temperatura de 25 – 710 °C, en diferentes silicatos y óxidos para reacciones heterogéneas

Ecuación 9. Tasa de crecimiento, en una variación de masa/tiempo.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{K \Delta S (T - T_{eq})}{RT}$$

En la ecuación (9) dm/dt es la tasa de transferencia de masa en moles por centímetro cuadrado de superficie por segundo, K es una constante de velocidad, ΔS= Entalpia de la reacción, (T - T_{eq}) = ΔT = corresponde a la extralimitación de la reacción, R= Contante de los gases en K⁻¹ mol⁻¹ y T= Temperatura de la reacción.

Wood and Walther⁷³ plantean que la constante de velocidad K, depende de la temperatura y composición para diferentes especies minerales, los autores encontraron que una amplia variedad de minerales daba tasas que, dentro de la incertidumbre experimental (aproximadamente la mitad del orden de magnitud) Eran las mismas a cualquier temperatura dada. Por lo tanto, a altas temperaturas, las reacciones heterogéneas continúan con constantes de velocidad proporcionadas aproximadamente por:

Ecuación 10. Constante de velocidad.

$$\log K = \frac{-2900}{T} - 6.85$$

⁷¹ CASHMAN and FERRY. Op. cit.

⁷² WALTHER, John; WOOD, Bernard J. Rate and mechanism in prograde metamorphism. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1984. Vol.88: 246-259

⁷³ Ibíd

En donde la T^0 es en $^{\circ}\text{K}$ y la constante de velocidad se ha convertido de mole $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ a átomo gramos de oxígeno $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Esta ecuación parece mantenerse para las composiciones de fluidos metamórficos más relevantes y para todos los minerales para los que se dispone de datos.

Al hallar la constante de velocidad y dm/dt solo queda linealizar la ecuación 9 con respecto a la longitud

Ecuación 11. Tasa de crecimiento lineal.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dm/dt}{W}$$

Donde r es el radio del cristal y W es la normalización de la ecuación, es decir los átomo-gramos de oxígenos por cm^3 .

La normalización se lleva a cabo mediante:

Ecuación 12. Número de átomo gramos de oxígeno.

$$w = \frac{4}{3} \pi r^3 W$$

La ecuación (12) representa el volumen de una esfera, que asocia con un comportamiento esférico del mineral y w los átomo-gramos de oxígeno presentes en la formula química del granate.

De esta manera al conocer el valor de dr/dt se está obteniendo la tasa de crecimiento promedio G y se pueden obtener los tiempos de crecimiento y las tasas de nucleación promedio.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para el cumplimiento a cabalidad de los objetivos planteados, se estructuró una metodología de trabajo, la cual consistió en tres fases de desarrollo, las cuales se describen a continuación:

5.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Recopilación bibliográfica y análisis a partir de diversas fuentes de información, para la contextualización geológica de las técnicas, métodos y resultados de los cálculos DTP. Como principales fuentes bibliográficas se tomó la base de datos de la Universidad Industrial de Santander (Science Direct, ELSEVIER, Science On Line) así como revistas especializadas (Journal of Structural Geology, Journal of Metamorphic Geology, Journal of Crystal Growth, Journal of Petrology), y boletines nacionales (Boletín de Geología UIS).

5.2 LABORATORIO

Durante esta fase se llevó a cabo inicialmente la observación petrográfica preliminar de secciones delgadas de rocas metamórficas con presencia de Granate del complejo Arquía, Cordillera Central, las cuales fueron preparadas con material geológico recolectado en Trabajos de Campo desarrollados por la Escuela de Geología de la UIS. De estas muestras se seleccionó la que presentaba numerosas partículas de Granate, con el fin de realizar su visualización 2D y 3D.

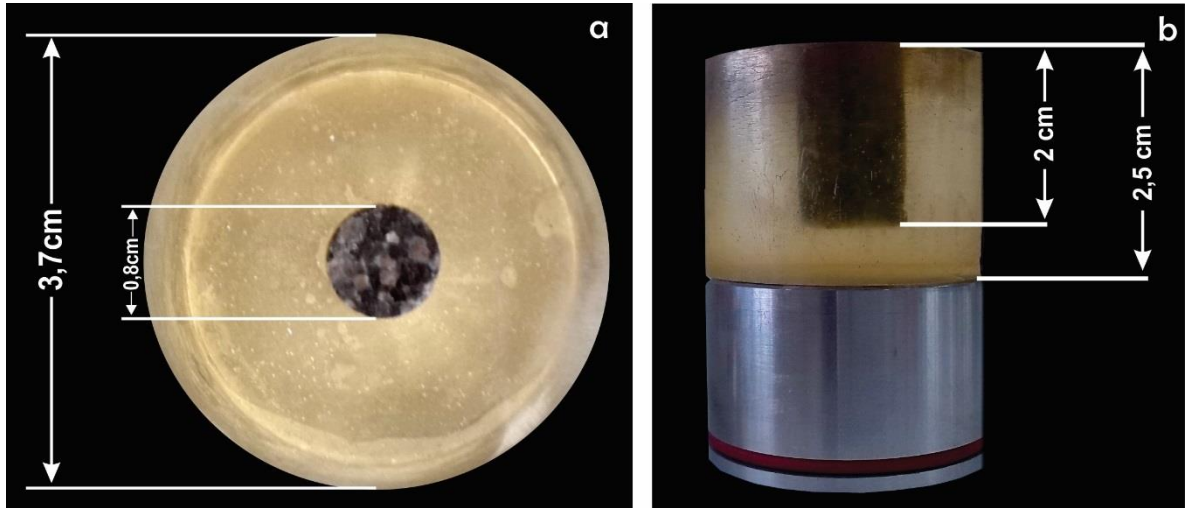
5.2.1 Preparación de Muestras. En esta fase se obtiene la sección delgada de roca metamórfica a partir de la muestra de mano de nomenclatura MH-1, para su posterior análisis petrográfico por microscopía de luz transmitida. (Ver Figura 4).

5.2.2 Preparación de Plug de Roca. Se realizó un plug a partir de la misma roca con las siguientes características: Forma cilíndrica de 0.8 cm de diámetro por 1.5 cm de longitud, recubierto con resina de 3 cm de diámetro y 2 cm de longitud; se encuentra adherido a un porta-probeta de acero inoxidable que permite el ensamblaje al microscopio electrónico. La fabricación de este plug es con la finalidad de realizar el seccionamiento en serie (Ver Figura 5).

Figura 4. Mosaico sección delgada MH-1, tomada al Microscopio de luz transmitida Leica del laboratorio ICP. Se aprecian Granates en inspección visual.



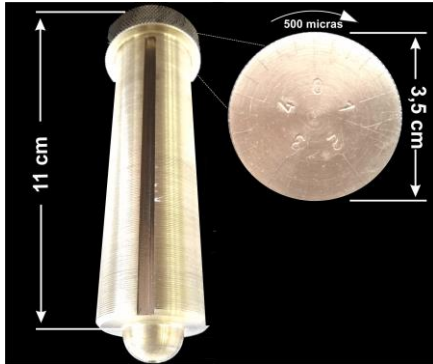
Figura 5. Plug de la muestra MH-1. (a) Vista en planta del plug recubierto con resina, (b) Vista lateral del plug adherido al porta-probeta.



5.2.3 Elaboración de dispositivo. Se desarrolla un dispositivo para controlar el pulido vertical de la roca, (Planos y diseño Anexo A). Las características se aprecian en la Tabla 1.

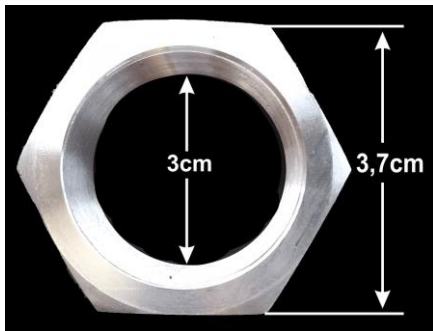
Tabla 1. Características de fabricación de Dispositivo de pulido.

Tornillo milimétrico:



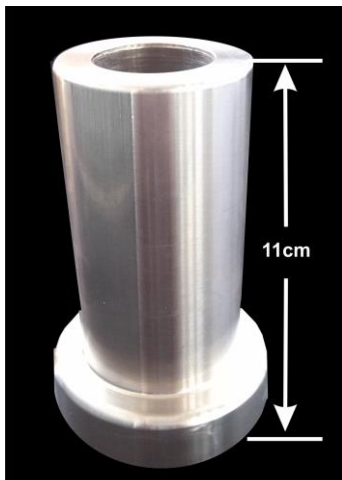
Fabricado en Bronce Latón.
Rosca de 3,5 cm de diámetro por
0,5 mm de paso.
Longitud del tornillo 11 cm.

Contra tuerca



Fabricado en Acero Inoxidable.
Contra tuerca de 3 cm de
diámetro, permite el ajuste del
tornillo milimétrico y la pieza de
ensamble.

Pieza de Ensamble



Fabricado en Acero Inoxidable
La pieza de ensamble fue
elaborada con 11 cm de longitud y
3 cm de diámetro. Permite el
ajuste de la muestra en su interior
y el desplazamiento de esta
verticalmente gracias al empuje
que proporciona el tornillo
milimétrico.

5.2.4 Seccionamiento en Serie. Se lleva a cabo 50 seccionamientos paralelos (capas) a una distancia vertical de 500 micrómetros de la capa 1 a la capa 10, con un ajuste posterior de la capa 11 a la capa 50 a 250 micrómetros con el fin de no perder registro de las partículas de granate a lo largo del seccionamiento. (Figura 6)

Para la realización del seccionamiento en serie o pulido paralelo en capas verticales se usa la Desbastadora-pulidora MetaServ 3000, Variable Speed Grinder Polisher, Marca BUEHLER, del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), adscrito a la Escuela de Metalúrgica de la Universidad Industrial de Santander (Ver Figura 7a).

La pulidora consta de dos discos: (1) Plato metálico como soporte para para papel de lija, en el cual se utilizaron 4 tipos diferentes de grano abrasivo: 220, 400, 600 y 1200. (2) Plato lijador metálico como soporte de paño para alúmina de 3 y 0,05 μm ; los abrasivos se manejaron a diferentes tiempos y revoluciones, los cuales se encuentran especificados en el cuadro 1. Posterior al proceso de cada pulido la muestra se incorpora en el horno a 70°C por un periodo de 15 minutos, para eliminar las gotas de agua que puedan quedar en la superficie, para ello se utilizó la Secadora- Horno marca Carbolite de Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) (Ver Figura 7b).

Figura 6. Representación gráfica del seccionamiento en serie realizado al plug MH-1.

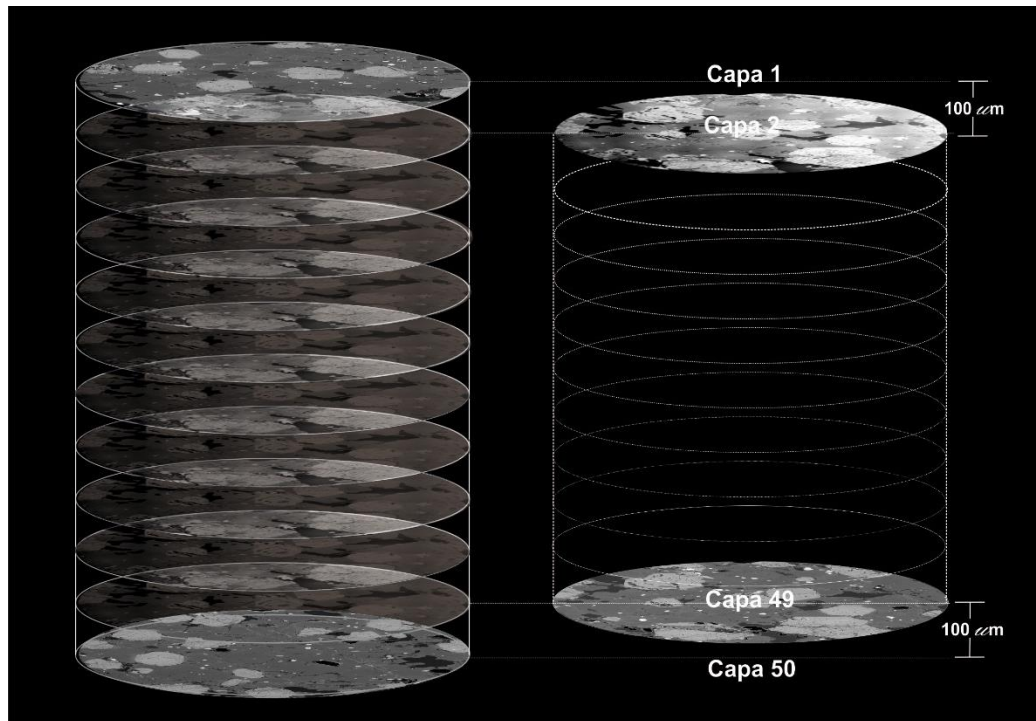
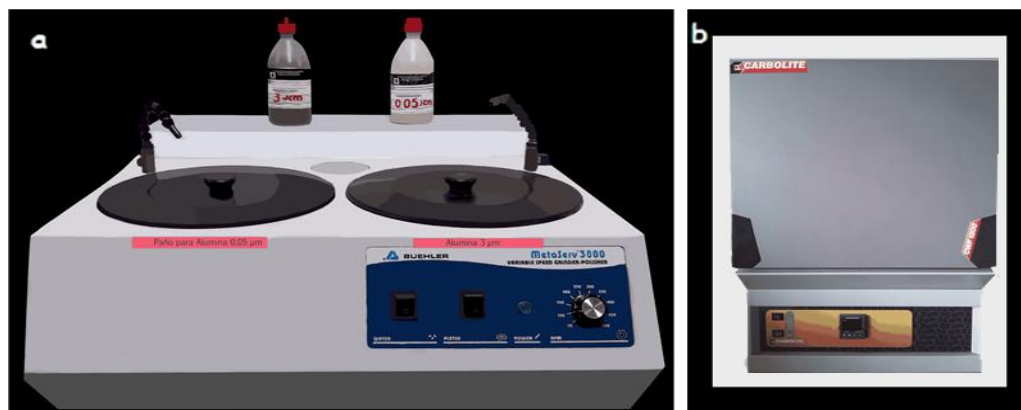


Figura 7. (a) Desbastadora-pulidora MetaServ 3000, (b) Secadora- Horno marca Carbolite cada equipo del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander.



Las condiciones en las cuales se realiza el pulido del plug MH-1, se representan en el (Cuadro 1). Se establecen unas condiciones iniciales que deben ser modificados de acuerdo a los requerimientos de la técnica, los cambios en los parámetros establecidos inicialmente cambian de la capa 10 a la 11, con el fin de conservar el registro de partículas a lo largo del seccionamiento, para ello se elimina el uso de las lijas 220 y 400, y se reconsidera el tiempo de revoluciones para los demás abrasivos.

Cuadro 1. Condiciones del pulido del plug MH-1.

Revoluciones	DISCO 1				DISCO 2	
	Lija 220	Lija 400	Lija 600	Lija 1200	Paño Alúmina	
					Alúmina 3 μ m	Alúmina 0.05 μ m
Capa 1 A 10						
50	3 min	1 min	1min	2 min		
100				30 s		
300				30 s	1 min	
400						1min
Capa 11 a 50						
50	X	X	3 min	2 min		
100	X	X		30 s		
300	X	X		30 s	1 min	
400	X	X				1 min

5.2.5 Toma de Imágenes de Electrones Retrodispersados. Para la obtención de imágenes de electrones retrodispersados (BSE) se usó el Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental con Fuente de Emisión de Campo marca FEI, modelo Quanta 650 del Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander, Sede Parque Tecnológico Guatiguará, bajo ciertas condiciones analíticas representadas en el Cuadro 2. (Ver Figura 8).

Para la muestra metamórfica MH-1 se determina el uso de fibras de carbono y el procedimiento se realiza en el dispositivo de recubrimiento por pulverización

catódica, QUORUM Q150R, del Laboratorio de Microscopia, sede parque Tecnológico Guatiguará. (Ver figura 9).

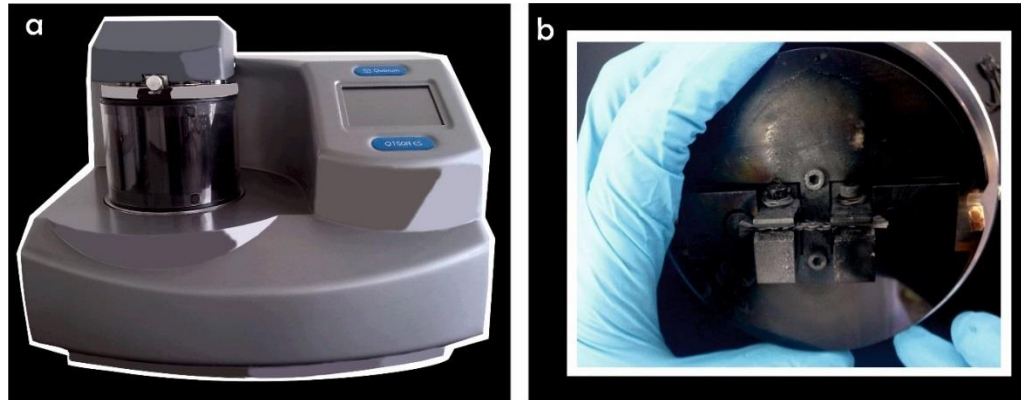
FIGURA 8. Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental con Fuente de Emisión de Campo marca FEI, modelo Quanta 650



Cuadro 2. Condiciones de trabajo del SEM, para la toma de imágenes BSE.

Voltaje acelerador	30 kV
Campo de máxima observación	1.99 mm
Magnificación	150x
Distancia de Trabajo	7.3 mm
Detector	BSED
Modo de trabajo	Contraste en Z

Figura 9. (a) Dispositivo de recubrimiento QUORUM Q150R, laboratorio de Microscopía UIS, (b) Adecuación de la fibra de Carbono en el cabezote del dispositivo de recubrimiento.



5.2.6 Análisis Microscópico de la Muestra MH-1

5.2.6.1 Análisis Petrográfico. La descripción petrográfica se lleva a cabo mediante la utilización del microscopio de luz transmitida marca Leica MC120 HD con cámara incorporada, del Grupo de Investigación de Geología Aplicada (GIBGA) adscrito a la Escuela de Geología de la Universidad Industrial de Santander, Sede Guatiguará. (Ver Figura 10)

Figura 10. Microscopio de luz transmitida marca Leica, del Grupo GIGBA



5.2.6.2 Análisis EDS. Con el Espectrómetro de Energía Dispersiva EDS por sus siglas en inglés (Energy Dispersive Spectrometer) incorporado en el Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental con Fuente de Emisión de Campo marca FEI, modelo Quanta 650 del Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander, se analiza la composición química elemental en la muestra.

La función del EDS es coleccionar la señal de rayos X característicos que se generan cuando un haz de electrones impacta en la superficie de la muestra que es analizada. De esta manera, es posible identificar cada uno de los elementos presentes en la muestra siempre y cuando se encuentren en una concentración igual o superior a la del límite de detección, que se encuentra entre 0.2 y 1%, y que tengan un peso superior a 11.

5.3 DISEÑO DE ALGORITMOS DE ANÁLISIS 2D Y VISUALIZACIÓN 3D.

El diseño e implementación de algoritmos para cuantificar la textura de rocas metamórficas se lleva a cabo utilizando el software de procesamiento digital de imágenes Matlab (Matlab Image Processing Toolbox) y la visualización volumétrica por medio del software libre *image j*.

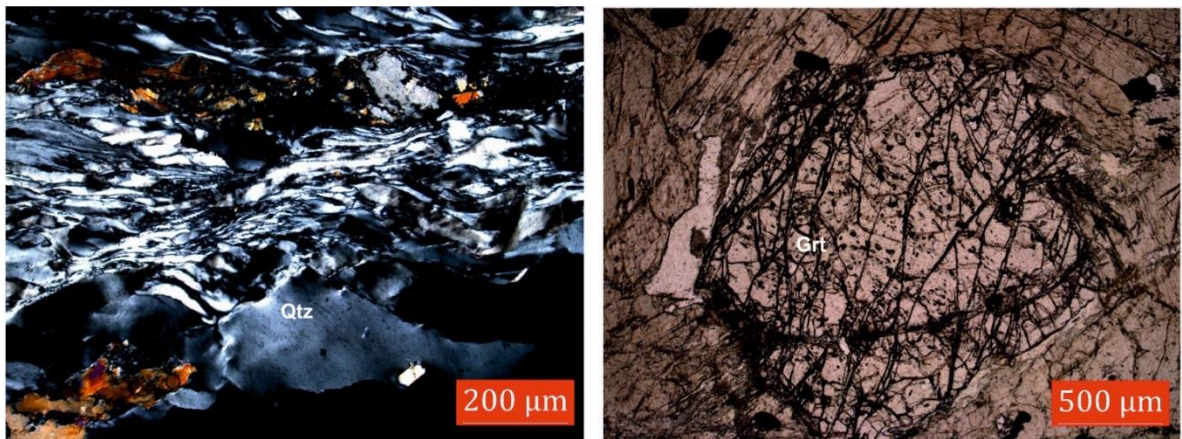
6. RESULTADOS

6.1 ANÁLISIS PETROGRÁFICO Y EDS.

La muestra MH-1 se analiza por medio de microscopía de luz transmitida, complementada con análisis de rayos X, por medio de un detector de energía sensible en un sistema de dispersión de energía (EDS). En general EDS es usado para obtener análisis rápidos de elementos mayores para cada mineral.

Eclogita retrograda: Roca de textura porfidoblástica, de grano medio a grueso, con foliación determinada por variación en el tamaño de grano, esta roca está constituida por granate + Anfíbol (hornblenda/glaucófana) + zoisita + rutilo + cuarzo, con minerales opacos y carbonatos como minerales accesorios. La historia reaccional de esta roca muestra que la paragénesis original granate-onfacita (facies de la eclogita) ha sido reemplazada por una paragénesis granate-hornblenda/glaucófana-zoisita).

Figura 11. Eclogita retrograda. a) Cuarzo con extinción ondulante. b) Granate con presencia de Rutilo.

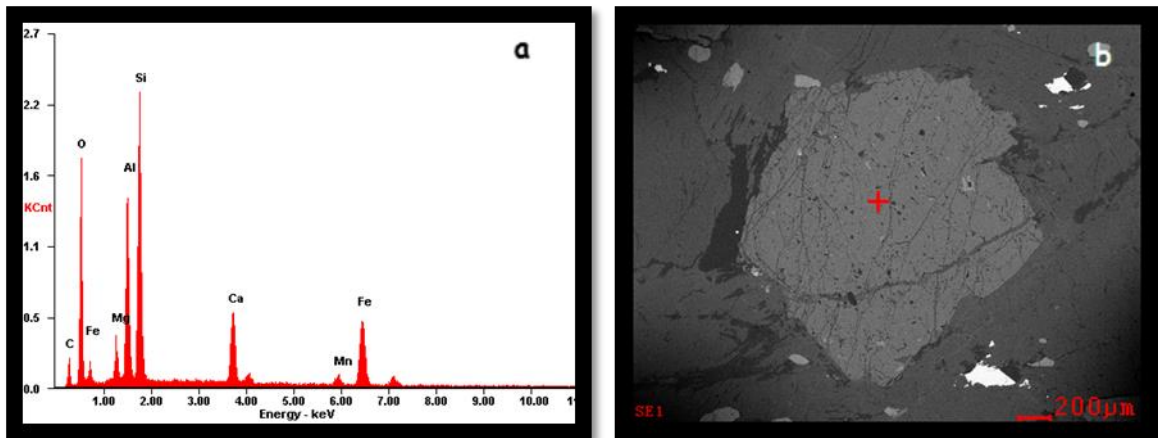


Granate (35%): El granate ocurre como porfidoblastos incoloros de alto relieve de carácter subidioblástico, los cuales presentan inclusiones de cuarzo, zoisita, rutilo, y minerales opacos, las inclusiones de rutilo se observan principalmente en los bordes del granate. Los granates se encuentran altamente facturados y algunos individuos presentan estructuras esqueléticas. Por análisis de EDS se obtiene la siguiente composición:

Tabla 2. Porcentajes de componentes químicos presentes en el granate.

	Elementos						
	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
Wt%	28.62	02.52	12.53	19.93	07.05	02.29	17.88
At%	40.94	02.37	10.63	16.24	04.02	00.95	07.33

Figura 12. (a) Espectro de EDS para el granate presente en la muestra NH-1 (b) Imagen de electrones retrodispersados para el granate.



Anfíboles (40%): Gran presencia de anfíboles subidioblásticos, en forma de prismas alargados, con pleocroísmo bajo a nulo, evidente exfoliación característica en 2 direcciones a 120°.

Glaucofana: Presenta individuos primaticos de color azul claro, sin pleocroísmo bajo, relieve medio, presenta colores de interferencia amarillos de primer orden, birrefringencia de 0,006, ángulo de extinción de 5°.

Tremolita: Individuos alargados incoloros de relieve alto, no presentan pleocroísmo, tienen exfoliación basal, Angulo de extinción de 15°, presenta colores de interferencia de 1 primer orden, birrefringencia 0,017.

Horblenda: No se reconocieron al microscopio de luz transmitida ninguna de las características representativas, sin pleocroísmo, ni color, sin embargo, en el análisis EDS se presenta el espectro característico para este mineral.

Tabla 3. Composición y porcentajes químicos de los anfíboles presentes en la muestra MH-1

		ELEMENTOS								
		O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	K
Horblenda	Wt%	31.93	02.61	08.30	08.67	24.96	07.04	00.29	07.06	-
	At%	42.20	02.40	07.22	06.80	18.79	03.71	00.13	02.67	-
Glaucofana	Wt%	33.37	02.23	06.17	06.17	18.04	00.45	-	08.84	00.25
	At%	41,20	01,92	05,01	11,80	12,69	00,22	-	03,13	00,13

Cuarzo (8%): Individuos incoloros de bajo relieve, con colores de interferencia característicos de primer orden, desarrollan localmente una textura granoblástica, exhiben un carácter subidioblástico, presentan extinción ondulante. Algunos individuos presentan deformación. Se asocia a procesos hidrotermales.

Zoisita (7%): Individuos alargados, incoloros, sin pleocroismo, de relieve alto con birrefringencia de 0,005, colores de interferencia amarillo de primer orden.

Cianita (3%): Individuos incoloros de relieve alto, de carácter subidioblástico con secciones alargadas, presenta exfoliación basal, colores de interferencia amarillos de primer orden, con ángulo de extinción de 34°.

Epidota (2%): Se presenta como agregados de forma prismática alargada, de alto relieve, color verde-amarillento, colores de interferencia azules y fucsia de tercer orden, se aprecia una buena exfoliación,

Rutilo (2%): Se encuentran diseminados en la roca, se caracteriza por su aspecto granular, alto relieve, color pardo, pleocroísmo marrón y fuerte absorción

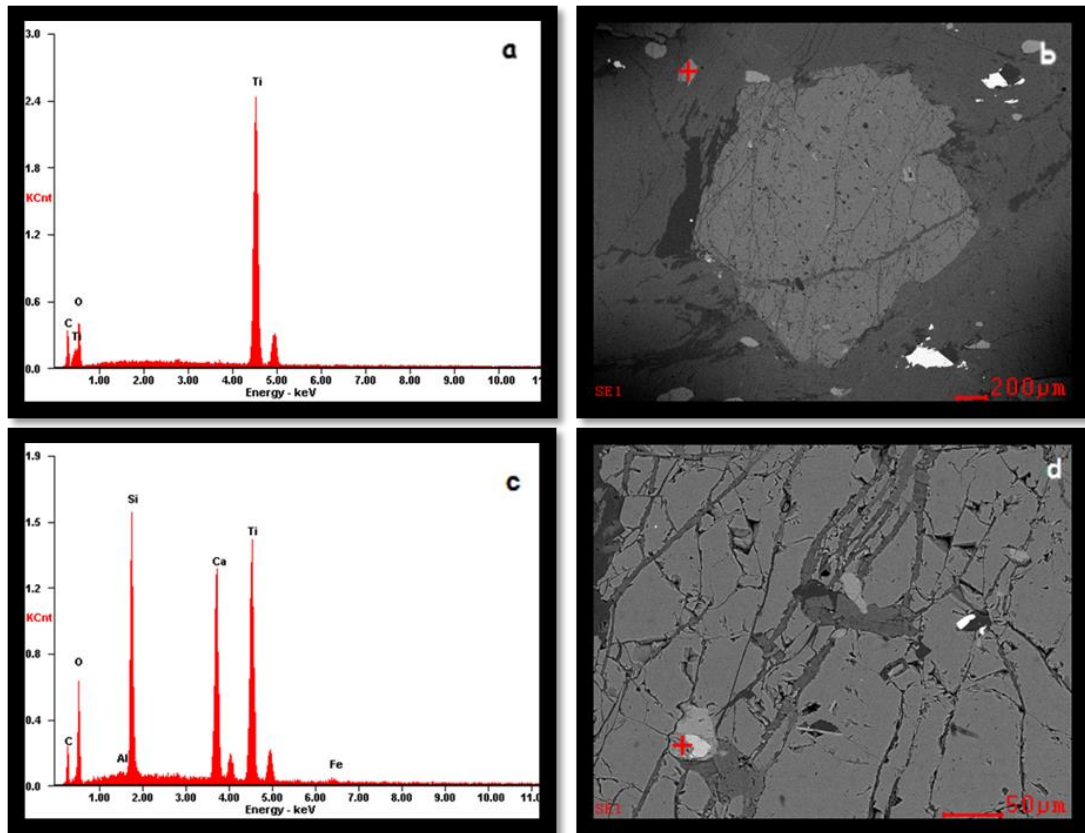
Ilmenita (1%): Mineral opaco, se presenta como inclusión en el granate, junto con la titanita. Presenta sus componentes típicos de Fe, Ti, O, y trazas de manganeso.

Titanita (1%): Es un mineral accesorio importante, se presenta como inclusiones dentro del granate, la titanita exhibe comúnmente relictos de rutilo. Aparece como cristales aislados y mal cristalizados, de color translúcido a transparente, sin pleocroísmo.

Tabla 4. Composición química de los minerales accesorios, determinados por EDS.

		ELEMENTOS				
		O	Ti	Si	Ca	Fe
Rutilo	Wt%	26.97	64.01	-	-	-
	At%	44.69	35.42	-	-	-
Titanita	Wt%	27.89	31.12	14.84	17.57	01.24
	At%	43.85	16.35	13.29	11.03	00.56
Ilmenita	Wt%	22.69	32.49	-	-	33.17
	At%	42.71	20.43	-	-	17.89

Figura 13. (a) Espectro EDS para el rutilo (b) Rutilo visto en fotografía BSE (c) espectro EDS para la titanita (d) Imagen BSD de la titanita .



6.2 SEM

Se utilizó el Microscopio de Barrido Electrónico SEM por sus siglas en inglés (Scanning electron microscope) para obtener imágenes bidimensionales de cada superficie pulida con el fin de caracterizar la morfología y determinar el tamaño promedio de cada partícula de granate. Se usaron condiciones de operación para la toma de imágenes y análisis químico. Tales condiciones de operación se refieren al voltaje, corriente, amplitud del haz, etc., las cuales fueron definidas al inicio de los análisis, para que el proceso se realizara bajo condiciones óptimas y se lograra la

resolución adecuada para la determinación adecuada de los tamaños de partículas (Cuadro 2).

Se obtuvieron 2100 imágenes de electrones retrodispersados, 42 imágenes por cada seccionada para un total de 50 capas, la una distancia vertical pulida entre cada capa fue de 500 micrómetros inicialmente y posteriormente a 250 micrómetros (Ver figura 9). Las imágenes presentan un tamaño de 5300 pixeles, lo cual las categoriza en imágenes de alta definición (Anexo B).

Las 42 imágenes BSE que se tomaron para cada capa, se procesaron en el programa de software libre Microsoft Image Composite Editor, Versión 1.4.4.0, para obtener un mosaico por cada superficie pulida, el resultado es la visualización bidimensional de cada superficie, como se muestra en la Figura 10 (Anexo C).

Figura 14. Imágenes BSE (42) que corresponden a la capa 50 del seccionamiento.

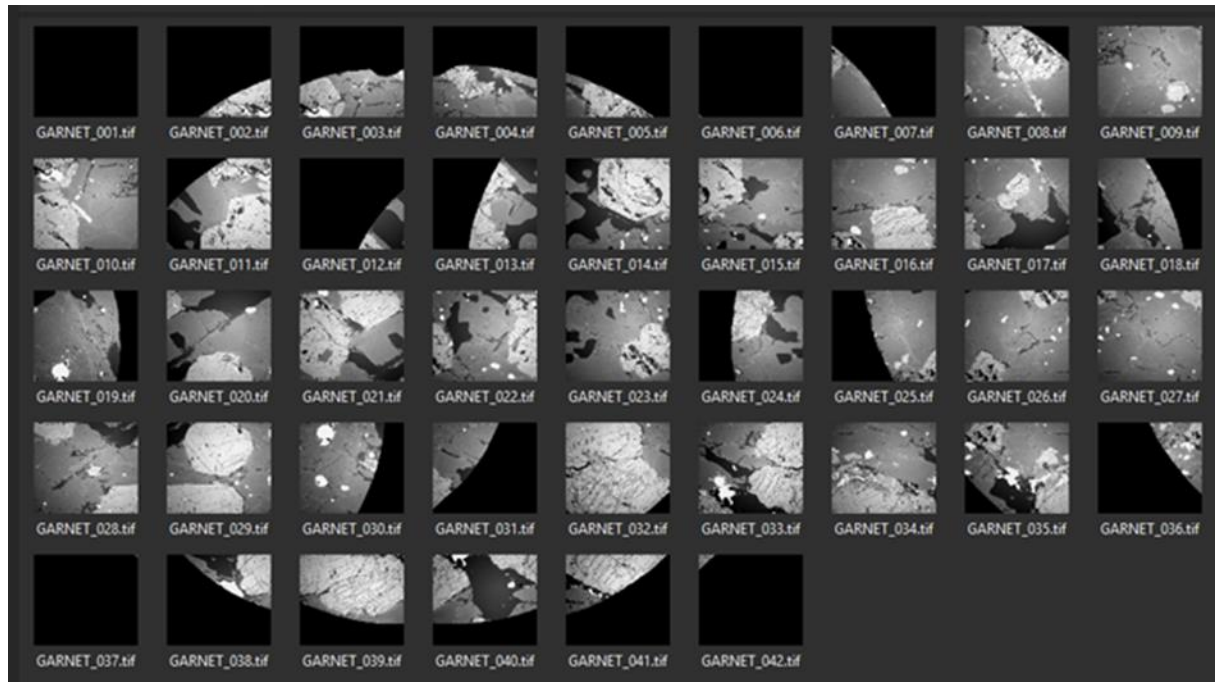
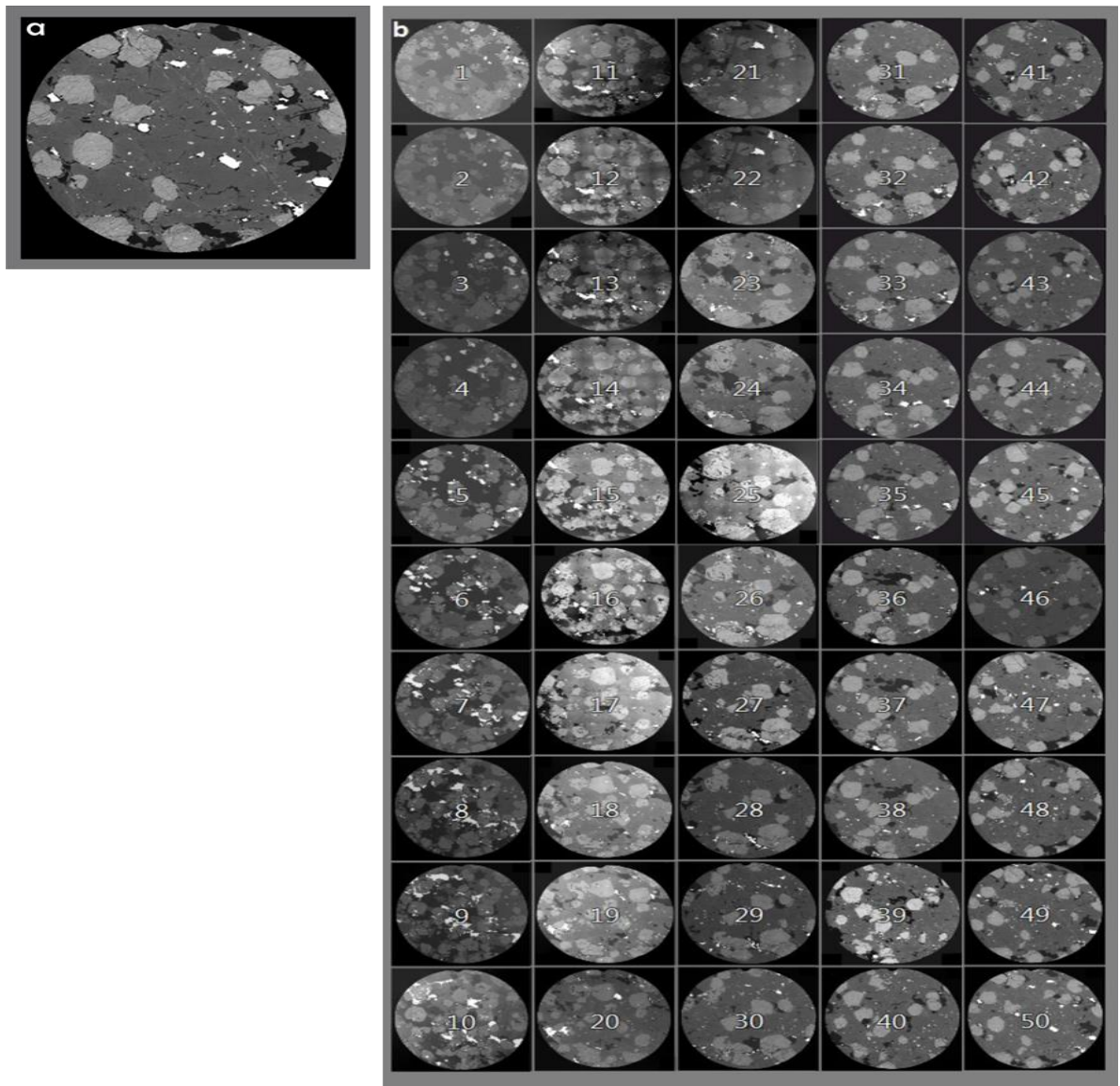


Figura 15. (a) mosaico obtenido a partir de 42 imágenes BSE correspondientes a la capa 50. (b) mosaicos obtenidos en las 50 capas elaboradas.



Debido al cambio de condiciones iniciales en el seccionamiento en serie respecto a la distancia vertical entre las capas paralelas, se determinó la desviación estándar tomando las distancias de trabajo (Work Distance, DW) de cada capa, obtenidas en las imágenes BSE. Esta DW corresponde a la distancia entre la platina del SEM y

el haz de electrones. De esta manera se determinó la variación de las distancias verticales y la longitud total de pulido.

6.3 ALGORITMOS

Las imágenes BSE plasman la mineralogía existente en cada una de las capas, para la finalidad de este estudio es necesario obtener solo los granates presentes en cada una de las capas, para ello se procesaron las imágenes con el Software de procesamiento digital de imágenes Matlab (Matlab Image Processing Toolbox), del laboratorio del Grupo de Investigación en Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS), de la escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander con Sede en el Parque Tecnológico Guatiguará.

El diseño de algoritmos para el procesamiento bidimensional de granates se desarrolló a partir de un “stack” de imágenes BSE de microscopía electrónica de barrido obtenido en secciones de corte, mediante tres procesos diferentes: Alineación del “stack” de imágenes, segmentación de imágenes, eliminación de ruido y parametrización del verdadero color de los granates.

6.3.1 Segmentación en Procesamiento digital de Imágenes. La segmentación subdivide una imagen en sus constituyentes, con el fin de separar las partes de interés del resto de la imagen, dentro de los métodos de segmentación se encuentra la umbralización, la cual se implementó para la visualización de los granates presentes en la superficie de corte (Anexo D). Se define el umbral que permita convertir una imagen de diferentes tonalidades, en una imagen a blanco y negro, para ello el umbral debe agrupar los pixeles de una imagen pertenecientes a los diversos objetos de la misma imagen diferenciándolos del fondo, de manera que los pixeles marcados con 1 corresponden a objetos, mientras que los pixeles marcados con 0 corresponden al fondo (Ver Figura 15).

6.3.2 Eliminación del ruido y parametrización del verdadero color. MatLab es un lenguaje de alto nivel, especializado en la manipulación de matrices por tanto es el lenguaje usado en este trabajo, para implementar el algoritmo de eliminación de ruido y parametrización del verdadero color de los granates como se aprecia en la Figura 16. Para las 50 capas se puede ver en el Anexo E.

6.3.3 Medidas de las Partículas Minerales. Con los granates visibles en cada capa, se procede a realizar las medidas de cada grano, para ello se creó el código de Matlab "*medidas*" el cual permite medir el valor máximo y mínimo de cada granate en micrómetros, los resultados son guardados automáticamente en un archivo xls (Ver Figura17). Se midieron longitudes de los ejes máximos y mínimos de 65 partículas minerales (Anexo /Hoja Granate medidas) representados en las Tablas 5 y 6, se descartaron ciertas partículas debido a que se encontraban en los bordes de la capa y no era apreciable su verdadero tamaño. El error de medida estimado es de +/- 0,01 μ m.

Figura 16. Umbralización de Imágenes BSE. A la derecha visualización del Toolbox, realizando la umbralización, a la izquierda imagen de la capa 50 umbralizada.

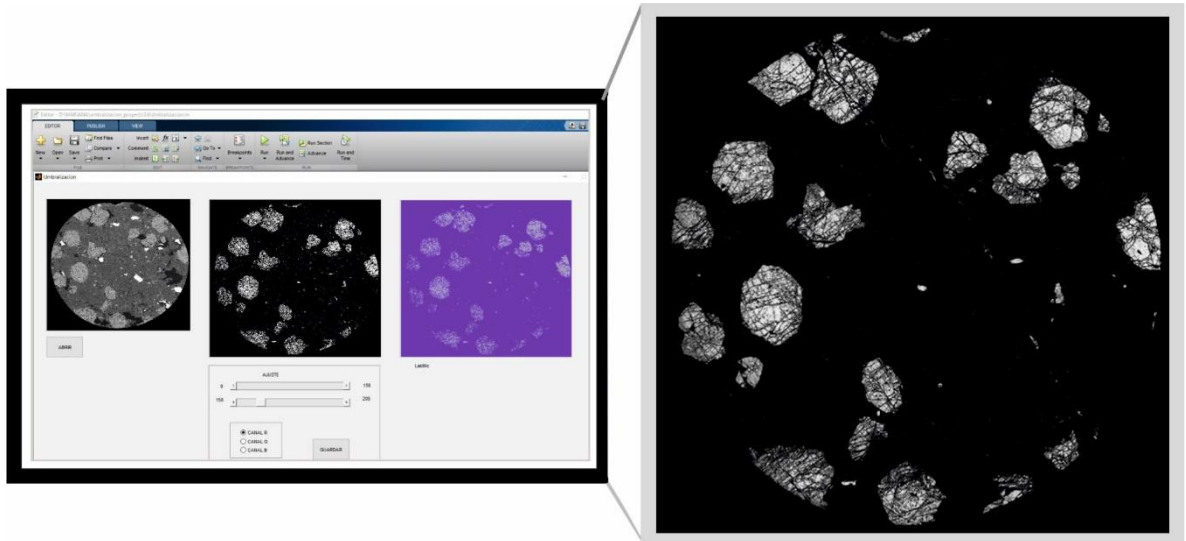


Figura 17. Visualización de Toolbox de Matlab en la eliminación del ruido y parametrización del verdadero color, a la izquierda capa 50 con los resultados de parametrización y sin ruido.

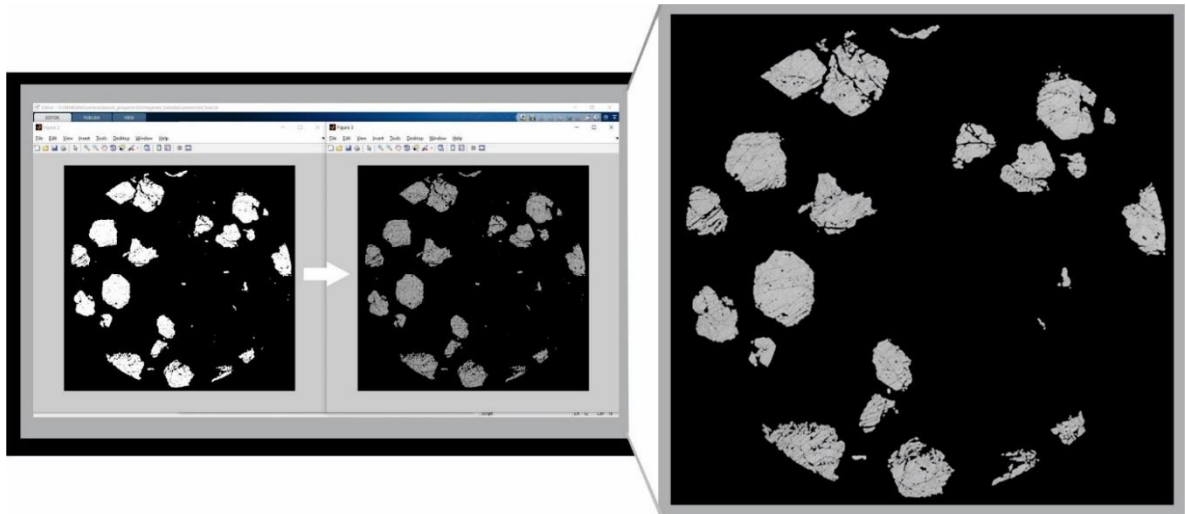


Figura 18. Medición de los ejes máximos y mínimos en las partículas minerales por medio de Image Processing Toolbox

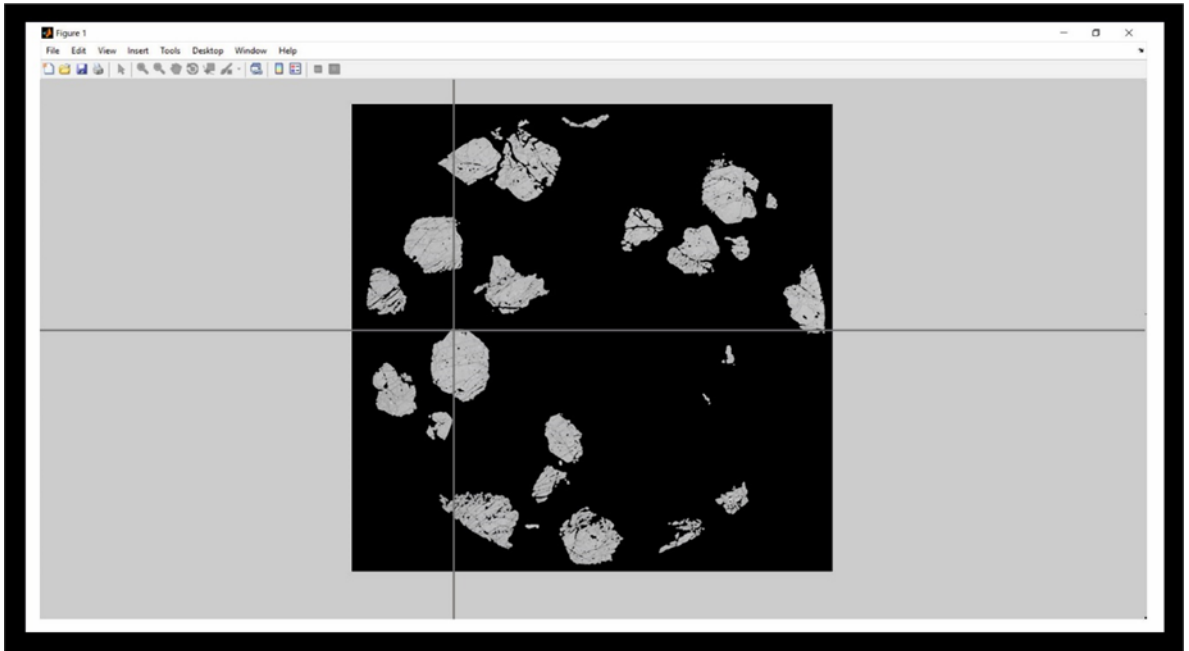
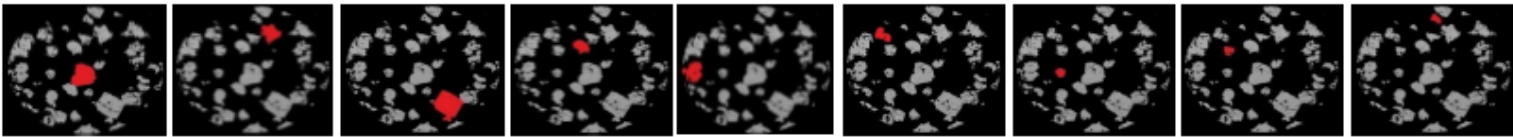
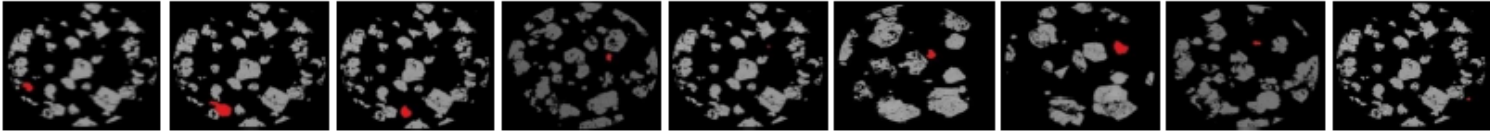


Tabla 5. Medidas de eje máximo y mínimo en partículas de granate a través de las 50 capas seccionadas. (Granate 1 al 9)



	Granate 1		Granate 2		Granate 3		Granate 4		Granate 5		Granate 6		Granate 7		Granate 8		Granate 9	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
1	1519,715	1128,794	1159,324	749,36456	1617,920	1381,407	1096,774	774,593	735,033	681,231	1058,483	632,167	678,443	581,760	745,016	721,382	694,223	390,083
2	1533,375	1140,487	1149,708	806,78164	1486,738	1413,569	864,770	520,342	791,536	737,986	301,260	465,408	701,594	512,477	730,705	653,231	678,443	449,426
3	1594,999	1076,743	360,425	263,27448	1591,940	1382,387	396,281	191,893	992,203	891,897	1010,321	774,943	809,462	722,882	833,424	633,158	302,515	233,865
4	1344,437	961,155	324,119	169,41104	1573,636	1359,178	-	-	996,016	941,229	970,964	658,597	701,594	424,645	894,019	493,091	-	-
5	1241,863	931,979	-	-	1468,987	1153,705	-	-	1159,346	873,493	1241,209	814,796	687,560	606,818	727,363	458,964	-	-
6	1024,162	628,731	-	-	1074,478	908,738	-	-	922,048	834,171	1676,276	794,267	-	-	375,945	239,583	-	-
7	626,575	255,974	-	-	1206,924	743,561	-	-	465,408	396,281	1110,171	640,253	-	-	361,234	219,532	-	-
8	-	-	-	-	551,661	471,190	-	-	-	-	1020,719	447,010	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	649,627	427,188	-	-	-	-	449,426	375,224	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	721,758	512,477	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 6. Medidas de eje máximo y mínimo en partículas de granate a través de las 50 capas seccionadas. (Granate 10 a 18)



Garnet 10		Garnet 11		Garnet 12		Garnet 13		Garnet 14		Garnet 15		Garnet 16		Garnet 17		Garnet 18	
Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
560,425	367,937	770,387	439,065	712,294	530,647	-	-	229,496	139,800	-	-	-	-	-	-	165,026	131,637
461,904	214,542	693,023	343,583	520,319	443,877	-	-	414,318	298,006	-	-	-	-	-	-	219,532	265,323
465,408	239,583	745,016	206,137	771,090	253,097	-	-	494,735	323,283	-	-	-	-	-	-	811,800	651,986
-	-	967,892	353,969	619,766	364,239	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	959,463	735,875
-	-	979,847	303,409	994,112	757,629	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	994,928	424,645	1228,712	757,420	457,191	233,865	-	-	-	-	-	-	539,753	283,097	1014,600	740,642
-	-	671,624	303,409	1217,644	992,203	812,800	750,448	-	-	-	-	-	-	982,055	814,796	782,245	802,407
-	-	-	-	1063,332	830,593	1129,672	994,112	-	-	-	-	-	-	1255,082	721,362	856,275	716,864
-	-	-	-	887,026	501,260	1099,880	1052,326	-	-	-	-	-	-	1141,199	470,615	545,243	560,425
-	-	-	-	593,281	355,207	1072,712	1071,449	-	-	-	-	-	-	1020,719	364,239	363,495	609,045
-	-	-	-	697,336	498,008	1051,297	1047,426	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	774,943	707,741	1072,712	931,107	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	792,561	745,016	1070,691	984,258	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	938,060	598,280	1093,596	954,086	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1001,709	826,343	977,634	935,458	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1062,313	728,850	961,155	825,361	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1033,635	847,055	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	923,808	774,593	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	959,463	843,211	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	756,914	563,317	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	493,640	419,513	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	522,937	296,184	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	570,481	361,254	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	949,250	609,045	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1136,206	1063,332	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1342,442	1167,237	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1550,060	1376,892	955,221	609,045	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1492,574	1376,892	947,251	651,986	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1728,444	1287,255	1053,098	840,638	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1678,697	1267,970	1252,501	922,048	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1639,036	1293,968	1290,196	1020,719	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1537,432	1155,346	1370,585	1057,716	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1472,669	1106,262	1283,885	1105,528	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	762,261	755,123	1333,741	1093,956	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	684,403	659,008	1152,296	1003,869	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	549,201	447,010	1079,756	795,970	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	427,821	329,093	1010,321	757,629	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	396,281	265,323	1022,310	742,103	-	-	-	-

6.4 DTP

Para el cálculo de las distribuciones de partícula, se tomaron las medidas de eje mayor y menor de 65 partículas de granate a través de las 50 capas seccionadas utilizando los mosaicos de imágenes BSE.

De acuerdo con Higgins⁷⁴, la longitud de intersección corresponde estadísticamente con la dimensión real del largo del cristal, mientras que el ancho de intersección se aproxima a su dimensión intermedia. En los propósitos de este trabajo se toma el eje mayor del cristal como el tamaño real de la partícula utilizando el máximo valor en cada capa. Los valores de los ejes tomados oscilan en los valores de 494 a 2752 micrómetros, se seleccionó un rango de tamaño de 300 micrómetros generando 5 clases de tamaño.

Para este caso se obvia el método estereológico utilizado en secciones delgadas y en fotografías digitales de datos bidimensionales para hallar el verdadero tamaño, ya que el seccionamiento en serie proporciona el valor real.

Para generar el Histograma de frecuencia de tamaño, se haya n el cual se determina dividiendo el número de datos de cada rango dividido en el intervalo establecido, posteriormente hayamos NV el cual se haya dividiendo n en el volumen de la muestra de roca, generando así el eje y del histograma, en el eje x se toman los rangos seleccionados. El volumen del plug se halla por medio de la ecuación 13.

Ecuación 13. Volumen para un cilindro.

$$V = \pi r^2 h$$

⁷⁴ HIGGINS. Op. cit.

Donde:

π es un valor conocido

r es el radio del plug de roca

h es conocida por medio de las distancias de trabajo halladas en las condiciones del SEM y las imagines BSE.

La grafica obtenida en el histograma de tamaños de granate de la muestra metamórfica estudiada, es en forma de campana gaussiana, con los números máximos de cristales en tamaños de grano intermedio. El histograma se lee de derecha a izquierda y se interpreta de la siguiente manera, la primera nucleación de los cristales representa los cristales de mayor tamaño, el tamaño promedio corresponde a la aceleración de la nucleación en relación con la tasa de crecimiento y la tasa de nucleación decreciente en etapas posteriores que son los tamaños pequeños.

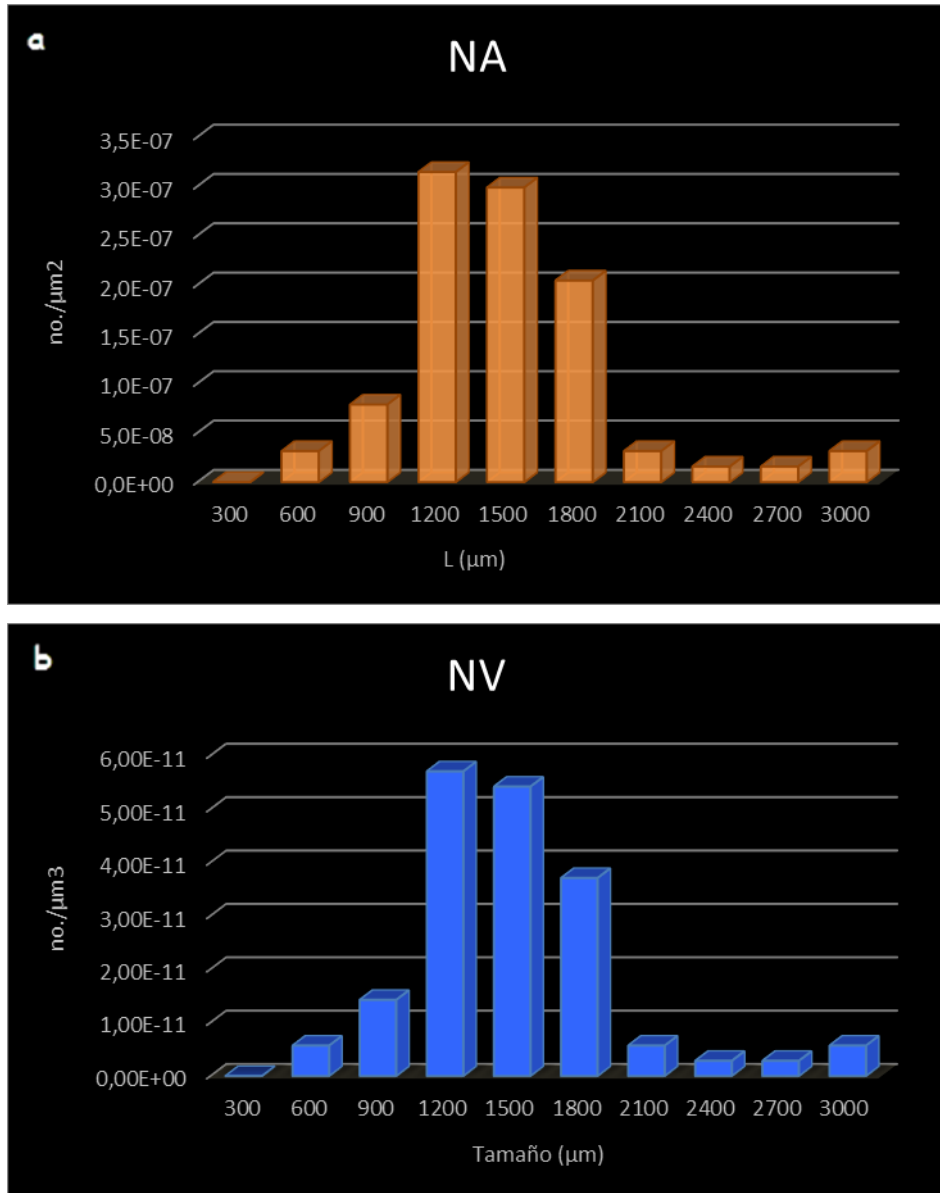
Posteriormente se gráfica la distribución acumulativa del histograma, esto da lugar a distribuciones acumulativas que contienen un punto de inflexión en lugar de una pendiente constante disminución (Figura 18) Otra manera de representar los datos de distribución de tamaño acumulativos $N(L)$ es a través de un gráfico de $\ln(n)$ vs. L , donde n es la pendiente de la curva acumulativa (dN / dL) y de este modo describe la forma del histograma inicial. Los gráficos de $\ln(n)$ vs L han sido utilizados como una forma de linealizar los datos de distribución de tamaño de cristal en ingeniería química (Randolph and Larson⁷⁵) y en petrología ígnea (Marsh⁷⁶ y Cashman and Marsh⁷⁷).

⁷⁵ RANDOLPH, Alan; LARSON, Maurice. Theory of Particulate Processes, Academic Press, New York 1971. p 251

⁷⁶ MARSH. Op. cit.

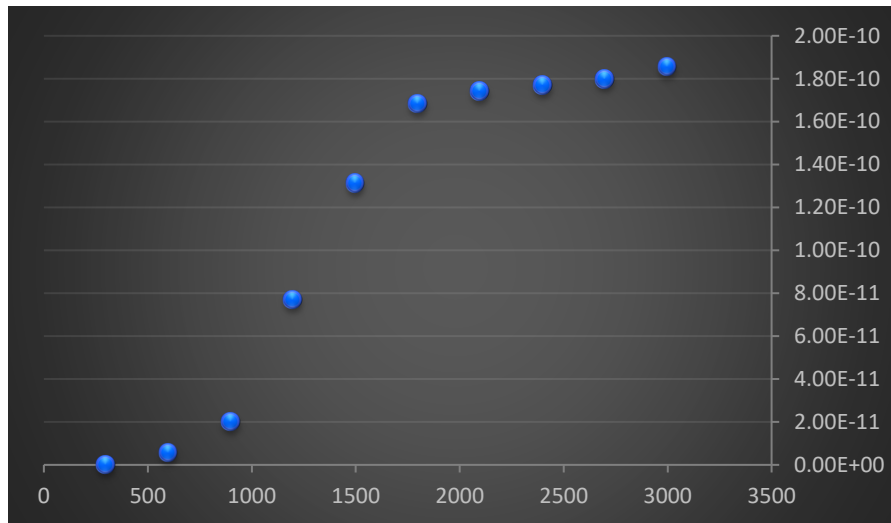
⁷⁷ CASHMAN and FERRY. Op. cit.

Figura 19. Histogramas de Frecuencia. (a) Histograma de frecuencia respecto al área de la muestra, (b) Respecto a la densidad volumétrica.



Para hallar el gráfico de la distribución acumulativa, fue hecha por cálculo numérico de la pendiente de la distribución acumulativa del volumen durante los intervalos de tamaño para determinar la densidad de población $\ln(n)$.

Figura 20. Frecuencia acumulativa de Nv



Los datos obtenidos por medio de mínimos cuadrados en cada intervalo de la frecuencia acumulativa se aprecian en la Tabla 4.

Tabla 7. $\ln(n)$, hallado para la gráfica de linealización en el ΔL .

ΔL	$\ln(n)$
300	-31,59298013
600	-30,6766894
900	-29,29039504
1200	-29,34168833
1500	-29,72117795
1800	-31,59298013
2100	-32,28612731
2400	-32,28612731
2700	-31,59298013

A continuación, se hace la representación gráfica por el método de ajuste lineal de mínimos cuadrados $\ln(n)$ por un ΔL , la gráfica no es completamente lineal, sino que se genera una curva en forma de campana característica de rocas metamórficas afectadas por metamorfismo regional. Se grafican los valores de la tabla 7, eliminando cinco clases de datos (300, 600, 2100, 2400, 2700), para definir la línea recta que dará la pendiente de la gráfica y el intercepto (ver figura 20). Estos factores determinan la aceleración inicial de velocidad de nucleación, medida por el parámetro b . Sí el valor de b es grande corresponde a muchos cristales pequeños y si el valor de b es pequeño corresponde a grandes porfiroblastos dispersos.

De la gráfica se obtiene que el valor de la pendiente es $-0,0024 \mu m^{-1}$ y el valor del intercepto $-26,707 \mu m^{-1}$, b y n^0 respectivamente. Reemplazando en la Ecuación 3 se tiene:

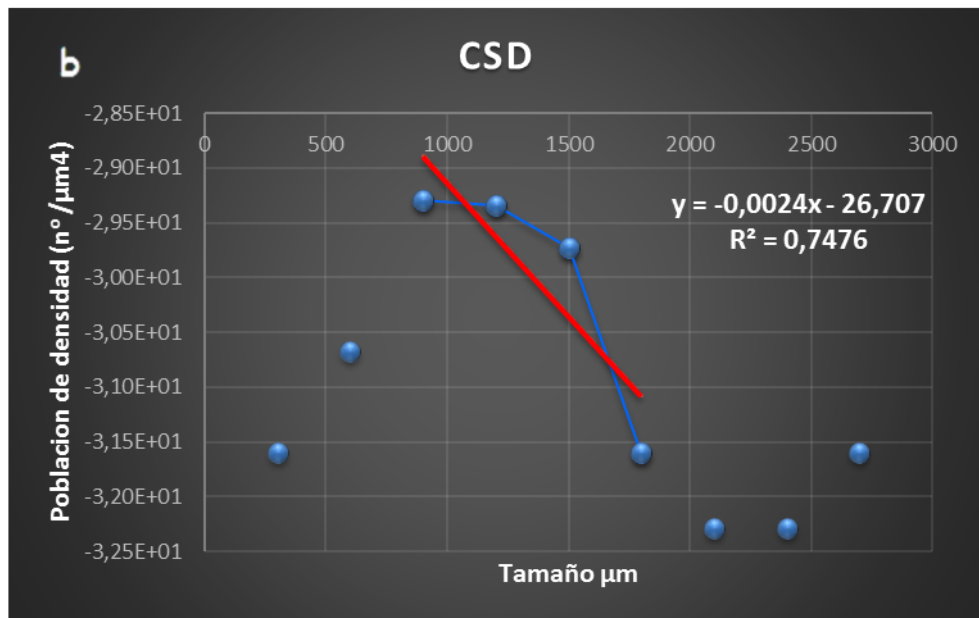
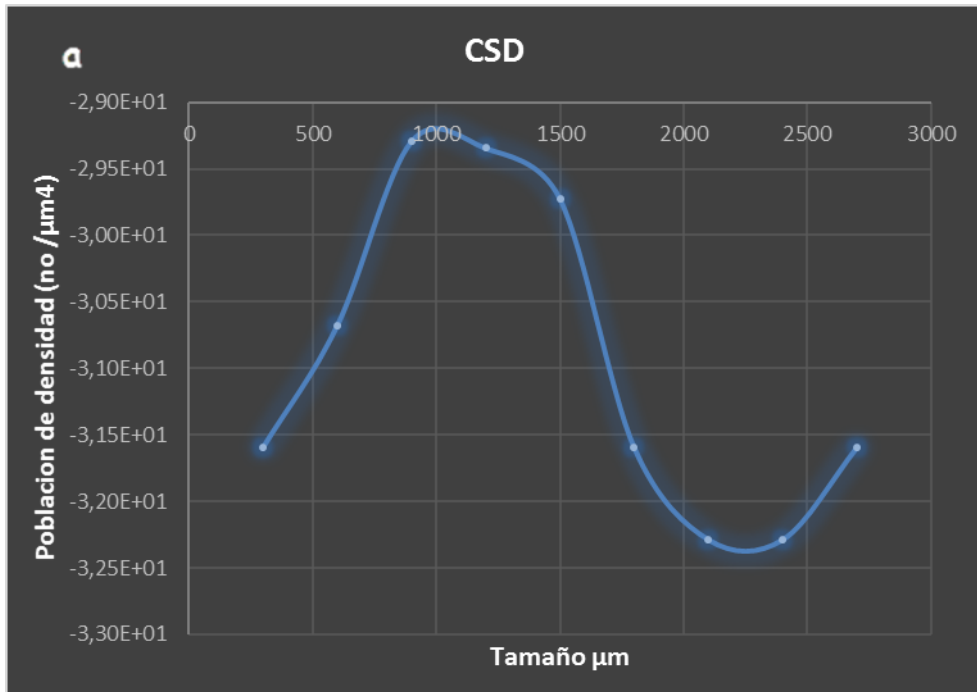
$$n = -26,7070e^{0,0024L}$$

Con los parámetros de densidad de nucleación n^0 , y la pendiente de la gráfica lineal b se resuelven las Ecuaciones (4), (5), y (6)

Tabla 7. Datos obtenidos al reemplazar los valores de n^0 y b en las ecuaciones (5), (6) y (9).

	μm	cm
Número total de cristales (N_T)	10994,81375	1,10
Longitud total de los cristales (L_T)	4526325,342	4,53E+02
Tamaño medio de los cristales (\bar{L})	411,6782187	4,12E-02

Figura 21. (a) Representación gráfica DTP de los granates presentes en la Muestra MH-1. (b) Misma grafica eliminando 5 rangos de tamaño, esto con el fin de obtener la línea recta que genera los valores de n° y b.



6.5 TASA DE NUCLEACIÓN, TASA DE CRECIMIENTO Y TIEMPOS DE CRECIMIENTO

Teniendo en cuenta las ecuaciones 9, 10, 11 y 12 se busca determinar la tasa promedio de nucleación, el tiempo de crecimiento y la tasa de crecimiento promedio.

Para hallar la constante de velocidad, se toma el valor de temperatura de 600 °C, de acuerdo a las facies metamórficas de Barker, 1998, es necesario que el valor de temperatura se exprese en °K

$$600^{\circ}\text{C} \longrightarrow 873^{\circ}\text{K}$$

Reemplazando en la ecuación 11, se obtiene un valor de $K = 6,73 \times 10^{-11}$ átomo gramo de oxígeno/cm² s¹.

Para determinar los valores de la tasa de transferencia de masa dm/dt se tiene en cuenta:

$$K = 6,73 \times 10^{-11} \text{ átomo gramo de oxígeno por cm}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

$\Delta S =$ Es un valor exacto desconocido por tanto Wood and Walther (1984) proponen:

$$\Delta S = 1 \text{ cal/mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C para un límite inferior.}$$

$$\Delta S = 20 \text{ cal/mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C para un límite superior.}$$

$$(T - T_{eq}) = \Delta T = 1^{\circ}\text{C}$$

$$R = 1,9872 \text{ cal. mol. }^{\circ}\text{K}$$

$$T = 873^{\circ}\text{K}$$

ΔT fue tomada como 1 ° C, los límites más bajos para ΔT fueron obtenidos de las tasas de calentamiento de 1°/104 - 1°/106 años (tasas de calentamiento sugeridas por Walther and Wood⁷⁸).

Reemplazando en la ecuación 9:

$$\frac{dm}{dt} = 7,76 \times 10^{-13} \text{ átomo-gramo de oxígeno/cm}^2.\text{s}$$

De la ecuación (12) se despeja W , que es la normalización de la ecuación del granate a unidades de átomo gramos de oxígeno/cm³, de esta manera la ecuación quedaría:

Ecuación 14. Normalización a unidades átomo-gramo de oxígeno/cm².s

$$W = \frac{3w}{4\pi r^3}$$

Donde w = son los átomo-gramos de oxígenos presentes en el cristal de granate, sobre el inverso del volumen del cristal, para obtener este valor es necesario conocer la cristalografía del granate.

La composición química de los granates es variable. Se forman amplias series isomorfas entre los elementos Mg, Fe, Ca, Al, Cr, V, Mn, Ti, Zr, etc. Según la cantidad dominante de los elementos, a continuación, se mencionan algunas de las muchas especies de granates

⁷⁸ WOOD and WALTHER. Op. cit.

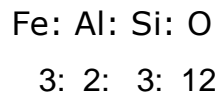
Almandino	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Piropo	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Grosularia	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Espesartita	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Andradita	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2^{+3}(\text{SiO}_4)_3$

La relación de la composición química del granate, se realiza con los datos del porcentaje del número atómico obtenidos por medio de análisis EDS (ver Tabla 2).

	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe
At%	40.94	02.37	10.63	16.24	04.02	00.95	07.33

Para las especies Piropo, Grosularia, Espesartita y Andradita, no se cumplen las relación de proporcionalidad entre Mg: Si, Ca:Si, Mn:Si, Ca: Si

En la especie Almandino la relación Fe:Si debe ser igual 3:3, y se encuentra dentro del rango estable, por tanto, el Mg, Ca, y el Mn se toman como elementos traza dentro del mineral. Se determina que los granates presentes son de la especie Almandino:



Los minerales del granate comprenden un grupo importante y extenso de silicatos formadores de rocas, que se distinguen por su diversidad química, estrecha similitud estructural, propiedades físicas e implicaciones petrogenéticas. Son cúbicos (grupo espacial $1a3d$, $a = 11,5-12,5 \text{ \AA}$), poseen un índice de refracción relativamente alto ($n = 1,70-1,94$) y densidad ($\rho = 3,5-4,3 \text{ g/cc}$), dureza ($M = 6,5 -7,5$), Y cuando se incluyen variedades de tierras raras, pueden exhibir cualquier color del espectro

visible (Structure des Ferrites Ferrimagnétiques des Terries Rare ⁷⁹, y Structure and Ferrimagnetism of Yttrium and rare Earth iron Garnets ⁸⁰).

La fórmula química general para un granate, con ocho unidades de formula por celda, puede escribirse: $\{X_3\} [Y_2] (Z_3) O_{12}$. La notación en la fórmula (Crystal Chemistry of the garnets ⁸¹) designa el tipo de poliedros de coordinación de oxígeno formados cerca de cada catión X, Y y Z: $\{X_3\}$ se refiere a 8 veces una coordinación triangular dodecaédrica (simetría de puntos 222), $[Y_2]$ se refiere a 6 veces una coordinación octaédrica (simetría de 3 punto) y (Z_3) se refiere a 4 veces una coordinación tetraédrica (Simetría de puntos 4). Se considera al granate almandino de estructura dodecaédrica perteneciente al sistema isométrico.

En The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets ⁸² se desarrolló un estudio químico para los cristales de granate en el cual generaron una base de datos .cif con todas las propiedades estructurales del mineral, esta base de datos es de dominio público y se encuentra publicada en la página web American Mineralogist Crystal Structure Database que es una interfaz con base de datos de estructura cristalina que incluye todas las estructuras publicadas en American Mineralogist, The Canadian Mineralogist, European Journal of Mineralogy and Physics and Chemistry of Minerals, así como conjuntos de datos seleccionados de otras revistas. La base de datos se mantiene bajo el cuidado de la sociedad mineralógica de América y de la asociación mineralógica de Canadá.⁸³

⁷⁹ Structure des Ferrites Ferrimagnétiques des Terries Rare. [Anonyme] C. R. Académie des Sciences Paris, 1956. 243, 382-384.

⁸⁰ Structure and Ferrimagnetism of Yttrium and rare Earth iron Garnets. [Anonymous]. Acta Crystallography 10, 1957. P 239.

⁸¹ Crystal Chemistry of the garnets. [Anonymous]. Z. Crystallography. 1967. Vol. 125, 1-47.

⁸² The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets. [Anonymous]. American Mineralogist, 1971, Vol. 56.

⁸³ American Mineralogist Crystal Structure Database. The Crystal Chemistry of the Silicate garnets sample Mn-Gr. Universidad de Arizona. 1971. [Base de datos en línea]. Disponible en: <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/minerals/Grossular>

Con la base de datos para el granate almandino y el software *libre Mercury - Crystal Structure Visualization, Exploration and Analysis Made Easy*, se generó las imágenes de la estructura cristalográfica del granate estudiado. Anexo G

Figura 22. (a) Estructura cristalográfica del granate almandino a lo largo del eje a.(b) Estructura cristalográfica del granate almandino a lo largo del eje c.

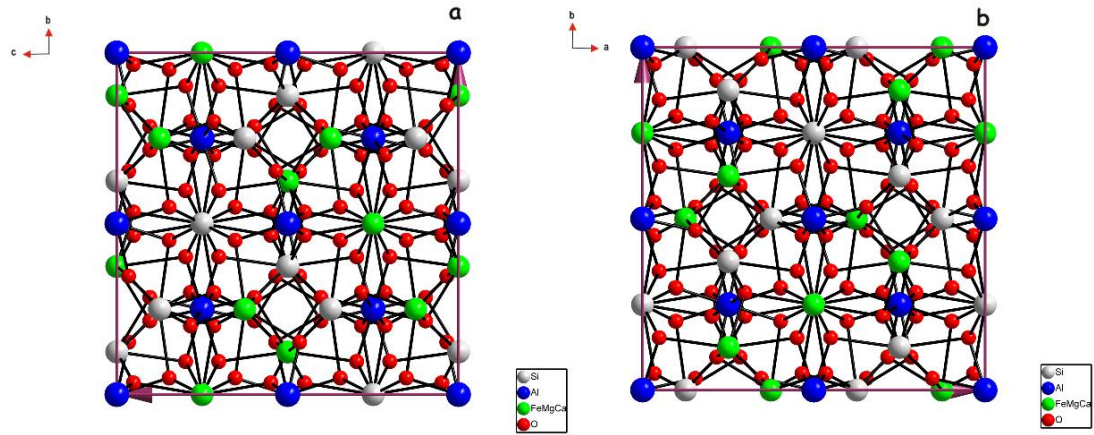
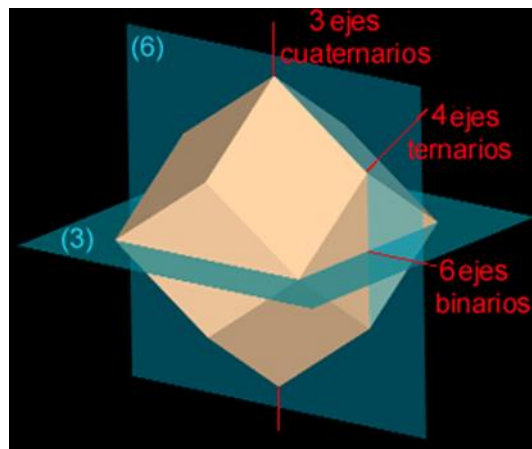


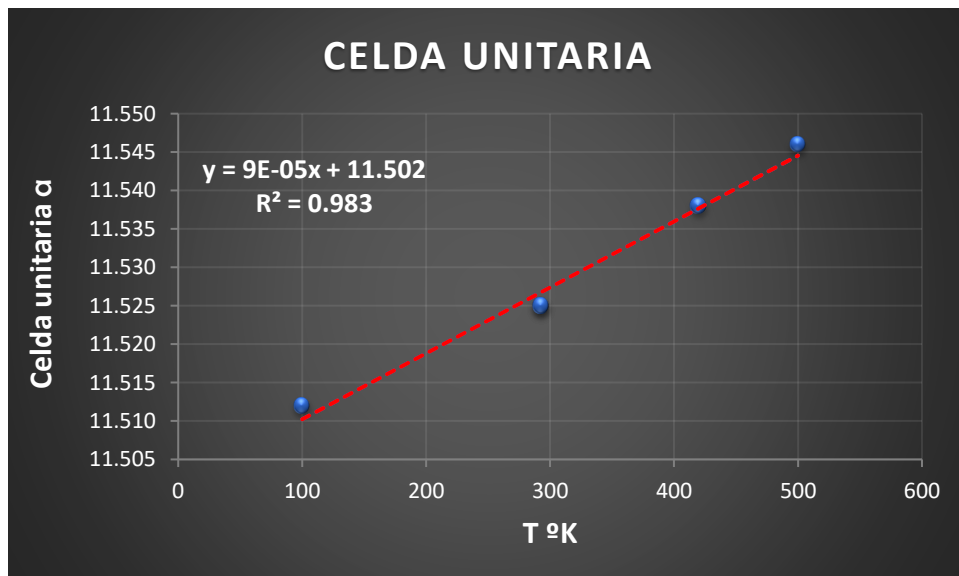
Figura 23. Ejes de coordinación del oxígeno en el granate



Fuente: http://www2.uned.es/cristamine/cristal/site_formas/spanish/todo_pag/t_dodecaedro.htm

Mediante métodos experimentales de difracción de rayos x, (A Combined Temperature Dependent ^{57}Fe Mossbauer and Single Crystal X-ray Diffraction Study of Synthetic Almandine: Evidence for the Gol'danskii-Karyagin Effect)⁸⁴ se encontraron los valores para α , en temperatura de 100, 293,420, 500°K. Con los datos proporcionados por Geiger⁸⁵ es posible hallar α para una temperatura de 873 °K, utilizando extrapolación de datos; es necesario graficar y obtener la pendiente de la gráfica por método de mínimos cuadrados:

Figura 24. Extrapolación de datos de temperatura y parámetro a.



Se reemplaza x en la ecuación por el valor de la temperatura y obtenemos el valor de α en unidades de ångström. Para una temperatura de 873°K, α tiene un valor de 11,58 Å.

⁸⁴ A Combined Temperature Dependent ^{57}Fe Mossbauer and Single Crystal X-ray Diffraction Study of Synthetic Almandine: Evidence for the Gol'danskii-Karyagin Effect. [Anonymous]. Physics and Chemistry Minerals, 1992. SL.Vol.19: 121-126

⁸⁵ Ibíd.

Con el parámetro $\alpha = r$ ya es posible calcular el volumen del cristal de granate almandino, partiendo del concepto de la ecuación x donde se asume un volumen esférico para el cristal de granate, según Wood and Walther⁸⁶.

Se obtiene:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \longrightarrow V = \frac{4}{3}\pi(11,58 \times 10^{-8})^3 = 6,5 \times 10^{-21}$$

Tomando una segunda aproximación de acuerdo a la cristalización del granate como un sistema cubico dodecaedro, se toma el volumen del dodecaedro como:

$$V = \frac{16\sqrt{3}}{9}a^3 \longrightarrow V = \frac{16\sqrt{3}}{9}(11,58 \times 10^{-8})^3 = 4,79 \times 10^{-21}$$

Los valores de volumen del mineral se encuentran en un rango aceptable, para las finalidades de este trabajo, se procede con el volumen del dodecaedro teniendo en cuenta la estructura cristalina del mineral, por tanto, reemplazando en la ecuación 13 para la normalización es necesario conocer el número de átomo gramos presentes en el mineral, dividiendo el peso atómico del oxígeno en el número de Avogadro se obtiene dicho valor, por tanto, al reemplazar en la Ecuación 14 se tiene:

$$W = \frac{2,66 \times 10^{-23}}{4,77 \times 10^{-21}} = 0,006$$

Con el valor obtenido de la normalización se reemplaza en la ecuación (11)

⁸⁶ WOOD and WALTHER. Op. cit.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{7,76 \times 10^{-13} \text{ átomo - gramo de oxígeno/cm}^2 \cdot \text{s}}{0,006 \text{ átomo - gramo de oxígeno/cm}^3}$$

$$= 1,40 \times 10^{-10} \text{ cm/s}$$

Esto corresponde a la tasa de crecimiento promedio lineal **G**.

Con el valor de G y \bar{r} (tamaño medio de los cristales) ver Tabla 5, se obtiene el tiempo de crecimiento contemplado en la ecuación (7) y posteriormente la tasa de nucleación promedio dada en la ecuación (8), con N_T (Número total de cristales) registrado en la tabla 5.

A continuación, se presenta los valores promedio obtenidos para *J*, *G* y *t*

Cuadro 3. Presentación de Resultados.

Zona Metamórfica	T _{eq}	$\bar{r} = \frac{1}{b}$	$G = \frac{dr}{dt}$ (cm/s)		N_T	t (años)		n° (cm ⁻⁴)	J (cm ³ /s)
			$\Delta S=1$ cal/°C	$\Delta S=20$ cal/°C		$\Delta S=1$ cal/°C	$\Delta S=20$ cal/°C		
	°C	cm			(cm)			$\Delta S=20$ cal/°C	
Granate	600	4,12x10 ⁻²	6,99x10 ⁻¹²	1,40x10 ⁻¹⁰	1,10	186,74	9,34	2,67x 10 ⁻³	3,73x10 ⁻⁰⁹

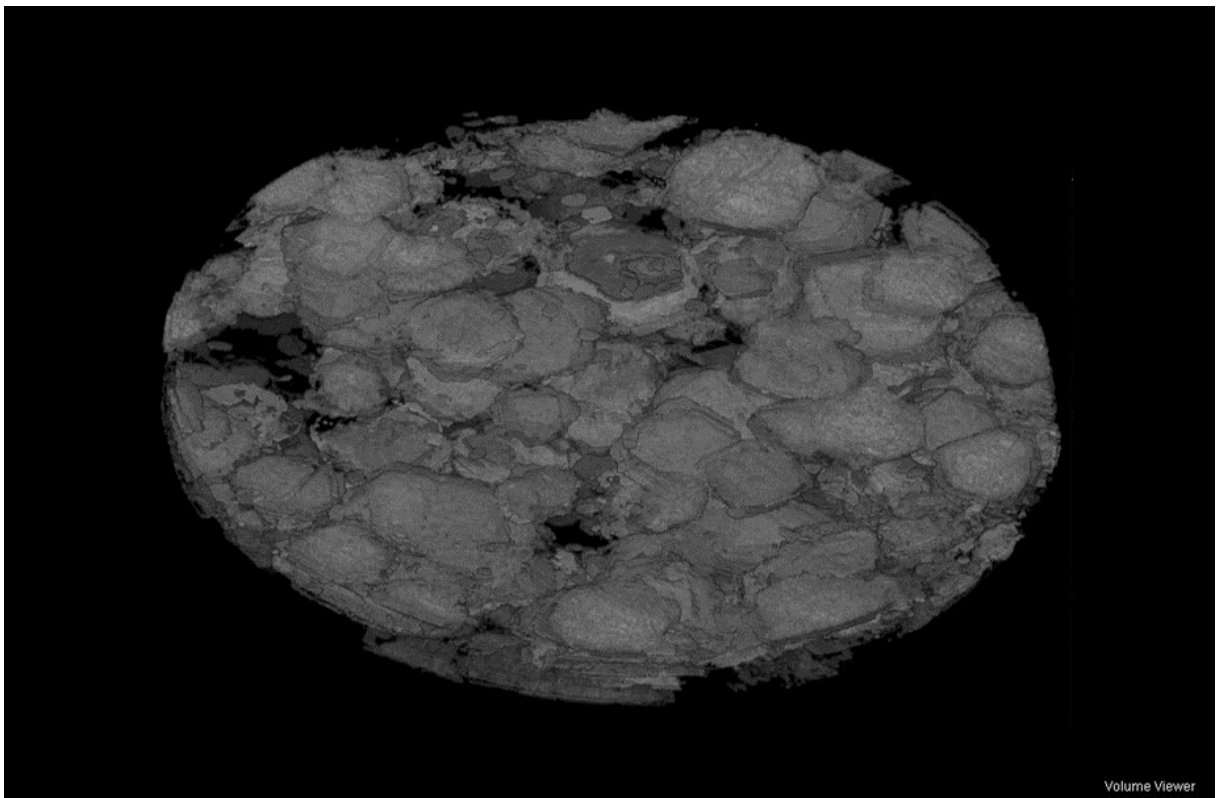
6.6 VISUALIZACIÓN 3D A PARTIR DE IMÁGENES BSE

Para crear las reconstrucciones tridimensionales de las distribuciones de granate, todas las capas se ajustaron para minimizar la cantidad de memoria necesaria para cada conjunto de datos. Para la reconstrucción en 3D y la presentación del resultado se usó el software libre Image j del National Institutes of Health (NHI). En la Figura

24 se muestra el volumen del plug y las distribuciones espaciales tridimensionales del granate en la muestra.

La visualización 3D, refleja los resultados obtenidos mediante las mediciones de las partículas a lo largo del plug de roca, ver Anexo F/Hoja Medidas Granate. Se aclara que el espesor de la visualización corresponde al seccionamiento en serie de las 50 capas, no se obtiene un volumen mayor ya que se seccionaron en total 5,5 mm. Ver Anexo F/Hoja Volumen Plug, y Anexo H.

Figura 25. Visualización tridimensional de los granates presentes en el volumen del plug.



7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El diagrama DTP de la eclogita retrograda de Arquía muestra una curva en forma de campana situada en el intervalo de tamaño del cristal fino a medio, esto es seguido por una línea recta con pendiente negativa, lo que indica una disminución en la densidad de la población con el aumento de tamaño de grano y una curva cóncava hacia arriba en el intervalo de tamaño de medio a grueso.

El máximo en la curva de forma de campana alcanza valores de n mayores y se desplaza hacia intervalos de tamaño de grano más fino. Con el fin de obtener las tasas de nucleación y crecimiento, se halló la pendiente (b) y la intersección con el eje y (n^0) de la línea recta del $\ln(n)$ vs ΔL (ver Figura 20b). En la muestra MH-1 el punto correspondiente al intervalo de clase más grande se desvía del segmento recto principal del diagrama DTP correspondiente. Esto puede ser considerado como un cambio en la pendiente de la línea recta.

En el caso de la caída del número de cristales en las clases de tamaño más pequeñas indican una disminución en la velocidad de nucleación. Esto se sugiere que ocurre debido a la influencia de los equilibrios multivariantes, en el que la posición de equilibrio se desplaza durante la reacción causando una disminución efectiva en el sobrepaso de la reacción y por lo tanto en la velocidad de nucleación.

De acuerdo a la Teoría planteada por Marsh⁸⁷ los comportamientos de las distribuciones de tamaño tienen un comportamiento completamente lineal que representaba tasas de nucleación y crecimiento continuas, esta graficas lineales se

⁸⁷ MARSH. Op. cit.

obtienen para rocas ígneas o rocas de metamorfismo de contacto según Cashman and Ferry⁸⁸.

Los resultados obtenidos en este trabajo para la distribución de tamaño de Partículas, corresponden a histogramas de tamaño con forma de campana los cuales se ajustan a rocas que han sufrido metamorfismo regional, como lo describe por Kretz ⁸⁹ y Cashman and Ferry⁹⁰. Teniendo en cuenta el comportamiento no lineal para los resultados de la muestra estudiada, esta forma probablemente se origina a partir de dos procesos:

- 1) Nucleación inicial continua y de crecimiento de cristales.
- 2) Recocido después de cesar la nucleación. Esta interpretación es contraria a los de Kretz⁹¹ y Jones and Galwey⁹², quien atribuyó la forma de los histogramas de tamaño de los cristales de rocas metamórficas regionales a las variaciones en las tasas de nucleación de cristales con el tiempo.

Tales distribuciones de tamaño de partículas pueden ser formadas por el engrosamiento textural (también conocido como maduración de Ostwald, recocido o maduración textural) de poblaciones de cristal (Ostwald Ripening of two-phase mixtures ⁹³).

Este engrosamiento se produce porque los granos pequeños tienen una mayor energía superficial por unidad de volumen que los granos más grandes. Por lo tanto, para minimizar la energía en el sistema, los cristales más pequeños que un cierto tamaño, denominado el "tamaño crítico", disolverán y alimentarán el crecimiento de cristales más grandes. Esto sólo puede ocurrir cuando un cristal se mantiene a una

⁸⁸ CASHMAN and FERRY. Op. cit.

⁸⁹ KRETZ. Op.cit

⁹⁰ CASHMAN and FERRY. Op. cit.

⁹¹ KRETZ. Op. cit.

⁹² JONES and GALWEY. Op. cit.

⁹³ Ostwald Ripening of two-phase mixtures. [Anonymous] Annual Review of Materials Science, 1992. Vol. 22, 197- 215.

temperatura cercana a su liquidus durante un largo período de tiempo. Bajo estas condiciones la velocidad de nucleación es cero, pero la tasa de crecimiento es alta para cristales mayores que el tamaño crítico.

Debe tenerse en cuenta que esto no significa necesariamente que la temperatura se mantuvo constante, sólo que el subenfriamiento se mantuvo pequeño. El material se transfiere de un cristal a otro por difusión, por lo tanto, el engrosamiento observable sólo puede ocurrir si está presente una fase fluida, tal como la fusión residual. El engrosamiento también puede ocurrir a temperaturas más bajas, bajo condiciones metamórficas, donde la velocidad de nucleación es también cero y el fluido es acuoso.

8. CONCLUSIONES

Con el desarrollo del dispositivo de pulido se pudo dar exactitud a los detalles experimentales que requirieron de control y medida. Los parámetros alcanzados con el dispositivo de pulido incluyen:

- Eliminar repetidamente una cantidad predeterminada de material por pulido que permite preparar una superficie adecuada para la toma de imágenes BSE.
- La medición precisa de la cantidad de material eliminado (grosor de corte).
- La capacidad de reposicionar de forma precisa la muestra en la platina del SEM lo que permite que se mantengan las condiciones a través de toda la secuencia de seccionamiento en serie,

Por medio del seccionamiento en serie se pudo eliminar de forma reproducible un espesor controlado de material de la muestra estudiada, las condiciones de pulido y la secuencia del uso de abrasivos dio como resultado superficies de calidad para la formación de imágenes de electrones retrodispersados. El éxito más apreciable de la técnica de seccionamiento en serie sin duda fue la eliminación de los problemas estereológicos, que causan tanta incertidumbre en el análisis de las distribuciones de tamaño de partículas, se elimina este proceso de conversión de datos bidimensionales a datos 3D, ya que el seccionamiento paralelo permite conocer el verdadero tamaño de los cristales y su posicionamiento espacial en el volumen de muestra analizado sin requerir algún tipo de suposición.

La visualización de las capas seccionadas por medio de las imágenes BSE, permite obtener datos claros de mineralogía, y al contrario de la tomografía computarizada, se puede hacer un mejor análisis de las especies minerales presentes al largo de

volumen de muestra. Una deficiencia en las técnicas de distribución de partículas corresponde a la medición de los cristales, por ejemplo:

- Las mediciones del tamaño de cristal se realizaron utilizando un microscopio petrográfico convencional (Diaz and Fernández⁹⁴ y Brugger and Hammer⁹⁵)
- Peterson 1996, generó la representación de secciones 2D a través de dibujos tridimensionales realizados en computador, para distribuciones de tamaño específico, utilizando una variedad de formas de cristal.
- La sección delgada se proyectó en una pantalla, y los cristales de granate se trazaron a mano alzada, posteriormente fue analizada la imagen resultante. Cashman and Ferry⁹⁶.

Con el uso de las imágenes BSE para las mediciones de tamaño se avanza considerablemente en el perfeccionamiento de la técnica, ya que las imágenes BSE tienen escalas nanométricas, lo que permite tener mayor exactitud sin afectar la resolución de la imagen, y el procesamiento se hace más viable usando software de procesamiento de imagen.

Los datos de medidas de granates se consideran confiables con un error estimado de $\pm 0,01\mu\text{m}$, los valores hallados permiten generar estimaciones precisas para las tasas de crecimiento y tasas de nucleación; las ecuaciones fundamentales son consideradas como leyes basadas en resultados experimentales, que han estado presentes desde 1963. En el caso del presente trabajo se obtuvo la tasa de nucleación para el granate de $1,40 \times 10^{-10}$ y la tasa de crecimiento de $3,73 \times 10^{-09}$, se estima que estos datos pueden ser aún más valiosos si se comparan con otras especies minerales indicadoras de metamorfismo dentro de la misma fase, para

⁹⁴ DIAZ and FERNANDEZ. Op. cit.

⁹⁵ BRUGGER, Carrie R.; HAMMER, Julia. Crystal size distribution analysis of plagioclase in experimentally decompressed hydrous rhyodacite magma. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010. Vol. 300, 246–254.

⁹⁶ CASHMAN and FERRY. Op. Cit.

poder evaluar como varían las tasas promedio de nucleación y crecimiento a lo largo del aumento de grado metamórfico.

Las nuevas herramientas y técnicas introducidas mejoran enormemente la calidad y facilidad de adquisición de mediciones tridimensionales a partir de conjuntos de datos volumétricos. Se puede medir diferentes sistemas cristalinos, proporcionando un excelente muestreo estadístico, con mediciones de tres dimensiones.

9. RECOMENDACIONES

Para crear las secciones pulidas se recomienda no usar papel abrasivo de tamaño de grano 220 y 400, ya que elimina los cristales presentes en la superficie, por tanto, se pueden genera errores ya que se pierde el registro de minerales a lo largo de las diferentes capas.

Para que la visualización tridimensional sea más representativa (espesor del volumen) se sugiere generar más superficies pulida. Con las imágenes de electrones retrodispersados también se pueden usar otros softwares de visualización, que pueden generar diversas representaciones.

Debido a la importancia de las distribuciones de tamaño de partículas, y que su base esta afirmada sobre el trabajo de Cashman and Ferry para rocas metamórficas, se recomienda para futuros trabajos hacer la corrección de la ecuación dr/dt recomendada en el paper, ya que se encuentra planteada como inversamente proporcional a dm/dt y se comprueba en este trabajo con referencia de Wood and Walther que dicha ecuación que representa la tasa de crecimiento promedio es directamente proporcional a dm/dt .

Si se pretende hacer un estudio de distribución de tamaño de partículas, por medio de datos bidimensionales, para cristales de habito prismático se recomienda usar el software CSDcorrections de Michael Higgins este software omite las correcciones estereológicas ya que vienen incorporadas, por tanto, solo se necesitan los datos de longitudes, e intersecciones. Se deja el link a continuación:

<http://www.uqac.ca/mhiggins/csdcorrections.html>

BIBLIOGRAFIA

Progressive Homogenization of Metamorphic Garnets, South Morar, Scotland: Evidence for volume diffusion. [Anonymous]. Canadian Mineralogist 1977, Vol. 15: 205-216.

BARKER, Andrew. Introduction to Metamorphic Textures and Microstructures Second edition. Stanley Thornes (Publishers) Ltd. 1998. 275 p.

Structure des Ferrites Ferrimagnétiques des Terres rare. [Anonyme]. C. R. Académie des Sciences Paris, 1956. 243, 382-384.

BLUNDY, Jon; CASHMAN, Katherine, 2008. Petrologic Reconstructions of Magmatic System variables and processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2008. Vol. 69: 179-239.

BRUGGER, Carrie R.; HAMMER, Julia. Crystal Size Distribution Analysis of Plagioclase in Experimentally Decompressed Hydrous Rhyodacite Magma. Earth and Planetary Science Letters, 2010. Vol. 300, 246–254.

CARLSON, William. The case against Ostwald Ripening of Porphyroblasts: Canadian Mineralogist, 1999. Vol. 37, p. 403–413.

CASHMAN, Katharine; MARSH, Brush. Crystal Size Distribution (CSD) in Rocks and the Kinetics and Dynamics of Crystallization. II. Makaopuhi Lava Lake. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1988. Vol. 99, 292–305.

CASHMAN, Katherine; FERRY, John. Crystal Size Distribution (CSD) in Rocks and the Kinetics and Dynamics of Crystallization. III Metamorphic Crystallization Contributions to Mineralogy and Petrology, 1988. Vol. 99:401-415.

CASTELLANOS, Oscar; RÍOS, Carlos Alberto. EPMA: Microsonda Electrónica; Principios de Principios de Funcionamiento. Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada. 2005, ISSN: 1692-7257 vol. 2 Número 6.

CASTRO DORADO, Antonio. Petrografía de Rocas Ígneas y Metamórficas. Ediciones Paraninfo, SA. Edición I, 2015. 263 p.

The Clustered Nucleation and Growth Processes of Garnet in Regional Metamorphic Rocks from North-West Connecticut, USA. [Anonymous]. Journal of metamorphic Geology, 1999. Vol. 17, 503–520

DENISON, Cambria; CARLSON, William. Three-dimensional Quantitative Textural Analysis of Metamorphic Rocks using High-Resolution Computed X-Ray Tomography. Part II: Application to Natural Samples: Journal of Metamorphic Geology, 1997. Vol. 15: 45–57.

DÍAZ ASPORIZ, Manuel, FERNANDEZ, Carlos. Characterization of Tectono-Metamorphic Events Using Crystal Size Distribution (CSD) Diagrams. A case study from the Acebuches metabasites (SW Spain). Journal of Structural Geology, 2003. Vol. 25 935 – 947.

Rate Laws in Metamorphism. [Anonymous]. SI. Geochimical et Cosmochemical 1978. Acta, 42,1035-1050.

FRIEL, John. X-ray and Image Analysis in Electron Microscopy”, Princeton Gamma-Tech. 1995.

GALWEY, Andrew Knox; JONES, Kenneth Arthur. An Attempt to Determine the Mechanism of a Natural Mineral-forming Reaction from Examination of Products. Journal of the chemical Society. London 1963, 5681-6.

A Combined Temperature Dependent ⁵⁷Fe Mossbauer and Single Crystal X-ray Diffraction Study of Synthetic Almandine: Evidence for the Gol'danskii-Karyagin Effect. [Anonymous]. SI.Physics and Chemistry Minerals, 1992. Vol.19: 121-126

Crystal Chemistry of the garnets. [Anonymous]. Crystallography, 1967. Vol. 125, 1-47.

Structure and Ferrimagnetism of Yttrium and rare Earth iron Garnets. [Anonymous]. Acta Crystallography 10, 1957. P 239.

On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. [Anonymous]. Transactions of the Connecticut Academy III, 1875-1876, 108-248; 1877-1878, 343-524.

GÓMEZ JIMÉNEZ, Javier. Metamorfismo. Apuntes de la asignatura Petrología Endógena II. Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. 2006.

HIGGINS, Michael. Numerical Modelling of Crystal Shapes in thin sections: Estimation of Crystal habit and True Size. American Mineralogist, 1994. Vol. 79:113–119

HIGGINS, Michael. Metamorphic Rocks from North-West Connecticut, USA. *Journal of metamorphic Geology*, 1999. Vol. 17, 503–520.

HIGGINS, Michael. Measurement of Crystal Size Distributions. *American Mineralogist*, 2000. Vol. 85, pp 1105 -1116.

HIGGINS, Michael. Quantitative Textural Measurements in Igneous and Metamorphic Petrology. Cambridge University Press, New York, 2006. 265 p.

JONES, Kenneth Arthur; GALWEY, Andrew Knox. Size distribution, garnet crystals in composition, and growth kinetics of some metamorphic rocks from the west of Ireland. *Journal of the Geology Society London*, 1966. Vol. 122, pp. 29-44.

JONES, Kenneth Arthur; GALWEY, Andrew Knox. The significance of the size distribution function of crystal formed in metamorphic reactions. *Chemical Geology*, 1972. Vol. 9, 137-143.

KIRKPATRICK, James. Nucleation and growth of Plagioclase, Makaopuhi and Alae Lava Lakes, Kilauea Volcano, Hawaii. *Geological Society of America* 1977. *Bulletin* 88, 78–84.

KRETZ, Ralph. Kinetics of the Crystallization of Garnet at two Localities near Yellowknife. *Canadian Mineralogist*, 1973. Vol. 12, 1-20

KRETZ, Ralph. Grain Size Distribution for Certain Metamorphic Minerals in Relation to Nucleation and Growth. *Journal Geology*, 1966. Vol. 74, 147-73.

MARSH, Brush. Crystal Size Distribution (CSD) in Rocks and the Kinetics and Dynamics of Crystallization. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1988. Vol. 99, 277–291.

MELGAREJO, Joan Carles; PROENZA, Joaquín; GALÍ, Salvador; LLOVET, Xavier. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana 2010, Vol. 62, núm. 1, p. 1-23.

The Crystal Chemistry of the Silicate Garnets. [Anonymous]. The American Mineralogist, 1971, Vol. 56.

PETERSON, Tony. A Refined Technique for Measuring Crystal Size Distributions in Thin Section. Contributions Mineralogy and Petrology, 1996. Vol.124: 395–405.

RANDOLPH, Alan; LARSON, Maurice. Theory of Particulate Processes, Academic Press, New York. 1971.

SAHAGIAN, Dork; PROUSSEVITCH, Alexander. Particle size distributions from 2d observations: Stereology for natural applications. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 1998. Vol. 84, 173 –196.

Metamorphic Textures. [Anonymous]. Pergamon Press, Oxford. 1969.

TOLSON, Gustavo. La Termodinámica y su Relación con la Composición Química y Mineralógica de Rocas Cristalinas. GEOS, Unión Geofísica Mexicana, A.C., abril, 2002.

Petrología Metamórfica, Asistente de Práctica. [Anónimo]. España. Departamento de Mineralogía, Universidad de Granada. 2004.

UNDERWOOD, Ervin. Quantitative Stereology. London: Addison- Wesley, 1970, 274 p.

VERNON, Ron. A Practical Guide to Rock Microstructure. Department of Earth and Planetary Sciences, Macquarie University, Sydney. Cambridge University Press. 2004.

Ostwald Ripening of two-phase mixtures. [Anonymous]. Annual Review of Materials Science, 1992. Vol. 22, 197- 215.

WALTHER, John; WOOD, Bernard J. Rate and Mechanism in Prograde Metamorphism. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1984. Vol. 88:246-259