



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**



Centro de Geociencias, Juriquilla, Querétaro
Posgrado en Ciencias de la Tierra

**Microscopía, microespectrometría y modelado
termodinámico de inclusiones fluidas acuosas
y de hidrocarburos**

T E S I S

que para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS
(Geoquímica y Petrología)

Presenta:

ALDO RAMOS ROSIQUE

Tutor: Dr. Gilles Levresse

Juriquilla, Querétaro, 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Agradezco a la comunidad del Centro de Geociencias (CGEO), creo que todos conforman un ambiente de trabajo óptimo y particularmente agradable en el que disfruté realizar mi Maestría. Especialmente quiero mencionar al Dr. Gilles Levresse, quien además de ser mi asesor durante el curso del posgrado, fue siempre un gran apoyo en todas las actividades referentes a mi estancia en el campus y en Querétaro. Gracias a los investigadores y estudiantes miembros del grupo de Geofluidos, pertenecer a este grupo fue muy enriquecedor.

Gracias a todo el personal administrativo del CGEO por el soporte que brindan a los estudiantes. Agradezco a Marta Pereda Miranda su ayuda a todos los compañeros en la Secretaría del Posgrado. Un agradecimiento a Juan Tomás Vázquez Ramírez, responsable del Taller de Laminación, por colaborar en la preparación de las láminas pulidas de las muestras estudiadas. Quiero agradecer también a todos mis compañeros en el CGEO por su solidaridad y apoyo continuos.

Agradezco al Dr. Fernando A. Barrios, responsable del laboratorio de Análisis de Imágenes del Instituto de Neurobiología de la UNAM, por permitirme el uso del microscopio confocal. Asimismo a la Ing. Nydia Hernández Ríos por su amigable ayuda al emplear dicho equipo.

Gracias al Dr. Sergio Jiménez Sandoval, responsable del laboratorio de Propiedades Ópticas del CINVESTAV-Querétaro, por permitir el manejo de la microsonda Raman, así como al Auxiliar de Investigación Francisco Rodríguez Melgarejo, por su dedicada asistencia al utilizar este instrumento.

Un agradecimiento a los Doctores Sergio Jiménez Sandoval, Noé Piedad Sánchez, Demetrio Santamaría Orozco y Jordi Tritlla i Cambra por aceptar ser parte del comité de evaluación en mi examen profesional.

Quiero agradecer también a la Ing. Therése Lhome y al doctorante Julian Bourdet, de los laboratorios CREGU en Nancy, Francia. Su asesoría para analizar muestras en la microsonda Raman y en el microscopio confocal respectivamente, fue muy importante para la realización del presente trabajo.

Agradezco a CONACyT por otorgarme la beca que permitió dedicarme a obtener el grado de Maestría.

Índice general

Agradecimientos	v
Resumen	vii
I Introducción general y Metodología	1
1. Introducción	3
2. Generalidades sobre luminiscencia	7
2.1. Introducción	7
2.2. Fotoluminiscencia	8
3. Microscopía de epifluorescencia con luz ultravioleta	11
3.1. Introducción	11
3.2. Aplicaciones en Ciencias de la Tierra	13
4. Microscopía de catodoluminiscencia	19
4.1. Introducción	19

4.2. Aplicación en Ciencias de la Tierra	20
4.3. Catodoluminiscencia y microscopía óptica	22
4.4. Catodoluminiscencia y microscopía electrónica (CL-SEM)	23
5. Microscopía confocal láser de barrido	25
5.1. Introducción	25
5.2. Aspectos teóricos y analíticos	26
5.3. Aplicación en Ciencias de la Tierra	28
6. Microtermometría	35
6.1. Introducción	35
6.2. Aspectos teóricos y analíticos	36
6.3. Inclusiones acuosas	38
6.4. Inclusiones de hidrocarburos	42
7. Microespectrometría Raman	45
7.1. Introducción	45
7.2. Teoría básica	46
7.3. Instrumentación	49
7.4. Aspectos analíticos	50
7.5. Microespectrometría Raman de inclusiones fluidas	53
8. Modelado termodinámico de inclusiones fluidas	63
8.1. Introducción	63
8.2. Ecuaciones de estado	63
8.3. Fluidos en inclusiones	66
8.4. Modelado de inclusiones acuosas	72

8.5. Modelado de inclusiones de hidrocarburos	73
8.6. Modelado conjunto de inclusiones acuosas y de hidrocarburos	74
9. Condiciones analíticas	77
9.1. Introducción	77
9.2. Muestras	78
9.3. Microscopía de luz transmitida	78
9.4. Microscopía de epifluorescencia con luz uv	79
9.5. Microscopía de catodoluminiscencia	79
9.6. Microtermometría.	80
9.7. Microscopía confocal láser de barrido	80
9.8. Microespectrometría Raman	85
II Resultados y Conclusiones	87
10. Cuarzos asociados al yacimiento de fluorita La Cabaña, Berbes, España	89
10.1. Geología general	89
10.2. Cristales de cuarzo	102
10.3. Catodoluminiscencia	115
10.4. Microtermometría	116
10.5. Microscopía confocal	122
10.6. Microespectrometría Raman	125
10.7. Modelado termodinámico	129
11. Cuarzos de la Cuenca del Sureste, México	133
11.1. Geología local	133
11.2. Cristales de cuarzo	135

11.3. Microtermometría	141
11.4. Microscopía confocal	144
11.5. Microespectrometría Raman	147
11.6. Modelado termodinámico	150
12. Discusión y Conclusiones	157
12.1. Metodología	157
12.2. Cuarzos asociados a yacimientos de fluorita de Berbes	158
12.3. Cuarzos de la Cuenca del Sureste, México	160
12.4. Cuarzos bipiramidales: ¿marcadores de un ambiente geológico o de condiciones P-T?	161
Referencias	163
Apéndice 1. Microtermometría	175
Apéndice 2. Microscopía confocal	179
Apéndice 3. Microespectrometría Raman	187
Apéndice 4. Pósters	195

Índice de figuras

1.1. a) Diamante Herkimer b) Fensterquartz	5
2.1. Diagrama energético para la luminiscencia.	8
2.2. Tipos de luminiscencia.	9
2.3. Espectros de excitación y emisión en el fenómeno fluorescente.	10
3.1. Microscopía de epifluorescencia con luz ultravioleta.....	12
3.2. Petrografía con microscopía de epifluorescencia.).....	14
4.1. Esquema que representa la energía que se genera cuando un haz de electrones interactúa con materia sólida..	19
4.2. Imágenes obtenidas por catodoluminiscencia-microscopía óptica..	21
4.3. Microscopía con catodoluminiscencia.....	23
4.4. Ejemplo de imagen obtenida con catodoluminiscencia acoplada a un microscopio electrónico de barrido (CL-SEM).....	24
5.1. Trayectoria óptica del haz de luz en el microscopio confocal con epifluorescencia.....	27

5.2. Comparación de la iluminación en un microscopio convencional y en uno confocal.	28
5.3. Disposición de los elementos que conforman un microscopio confocal moderno.	29
5.4. Inclusión individual de hidrocarburos vista con microscopía de la luz transmitida, epifluorescencia convencional y confocal.	31
5.5. Las secciones ópticas obtenidas de una inclusión de hidrocarburos con un microscopio confocal.	32
5.6. Contornos superpuestos del stack binarizado de imágenes de la inclusión presentada en las figuras 4 y 5 después de aplicar el tresholding.	33
6.1. Platina térmica adaptada a un microscopio petrográfico.	36
6.2. Platina térmica Linkam modelo THMS 600.	37
6.3. a) Diagrama de fase P - T para el agua pura.	39
6.4. Esquema que ilustra ocho tipos básicos de isocoras para el sistema H_2O	41
6.5. Diagrama P - T que muestra las propiedades PVT para cuatro tipos genéricos de hidrocarburos.	43
7.1. Diagrama de energía que ilustra los procesos de dispersión elástica (Rayleigh) e inelástica (Raman)	47
7.2. Representación esquemática de un espectro Raman.	48
7.3. Microespectrometría Raman.	51
7.4. Espectros Raman:	59
8.1. Diagrama de flujo del procedimiento para obtener las condiciones termobarométricas de atrapamiento de inclusiones fluidas.	65
8.2. Proyección P - T del sistema H_2O	67
8.3. Proyección P - T del sistema CH_4	68

8.4. Diagrama T-x para el sistema H ₂ O-NaCl.	69
8.5. Proyecciones P-T de las intersecciones de planos isopléticos de fluidos acuosos con diferentes cantidades de NaCl (wt. %) y de CH ₄ (ppm) con la superficie de inmiscibilidad H ₂ O-CH ₄	71
8.6. Diagramas P-T para hidrocarburos	72
8.7. Variación del grado de relleno (gas vol. %) como función de la temperatura.....	73
8.8 Modelo composicional σ y β para hidrocarburos naturales	74
8.9. Correlación entre hidrocarburos naturales y los parámetros α y β	75
8.10. Proyecciones P-T con isopleas e isocoras para diferentes asociaciones de inclusiones acuosas y de hidrocarburos.....	76
9.1. Microscopio petrográfico Leica DML-P.....	79
9.2. Lupa binocular Olympus SZX-12.....	80
9.3. Microscopio de epifluorescencia con fuente de luz uv Olympus BX-51.....	81
9.4. Microscopio binocular con luminoscopio para catodoluminiscencia.....	82
9.5. Platina Linkam THMSG-600 montada en microscopio Olympus BX-51	83
9.6. Microscopio confocal láser de barrido de la Unidad de Análisis de Imagen Digital en el Instituto de Neurobiología de la UNAM, campus Juriquilla	84
9.7. Microespectrómetro Raman marca Dilor en el Laboratorio de Propiedades Ópticas del Cinvestav, Unidad Querétaro.....	85
10.1. Mapa geológico esquemático de la Zona Cantábrica.....	91
10.2. Esquemas de aspectos morfológicos de los yacimientos de fluorita	94
10.3. Cristales de cuarzo bipiramidales asociados al yacimiento de fluorita de La Cabaña	102
10.4. Fotomicrografías de inclusiones fluidas.....	104

10.5. Secciones delgadas de los cuarzos destinadas a estudio petrográfico.	106
10.6. Inclusiones fluidas intracristalinas y en fracturas.	107
10.7. Formas de inclusiones intracristalinas y en fracturas	108
10.8. Comparación entre el color y entre la fluorescencia de inclusiones de hidrocarburos	109
10.9. Fotomicrografías de inclusiones fluidas.	110
10.10. Inclusiones fluidas intracristalinas alojadas en los bordes externos de los cristales que contienen fases acuosas.	112
10.11. Imagen de catodoluminiscencia de una sección perpendicular al eje cristalográfico <i>c</i>	115
10.12 Imagen de catodoluminiscencia de una sección paralela al eje cristalográfico <i>c</i>	115
10.13. Histogramas de frecuencia para las temperaturas de homogeneización de todas las inclusiones de hidrocarburos (L _{H_C} +G) intracristalinas	117
10.14. Histograma de frecuencia para las temperaturas de homogeneización de todas las inclusiones de hidrocarburos (L _{H_C} +G) en fracturas.	119
10.15. Diagrama Th vs. Tf para inclusiones acuosas (L _{aq} +V) ..	120
10.16. Histogramas de frecuencia de las temperaturas de homogeneización de todas las inclusiones estudiadas en el presente trabajo.	121
10.17. Temperatura de homogeneización (Th) de inclusiones de hidrocarburos y acuosas	122
10.18. Diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos (LHC+G) intracristalinas.	124
10.19. Diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos (LHC+G) en fracturas	125
10.20. Diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos (LHC+G) estudiadas.	126

10.21. Espectros Raman de inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$)	126
10.22. Diagrama (Th vs. mCH_4) de las inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$) analizadas en este trabajo	128
10.23. Composición del hidrocarburo atrapado en inclusiones fluidas.	130
10.24. Proyección P-T de las isopleas e isocoras para el hidrocarburo atrapado en inclusiones que mejor representa los valores de generados.	132
11.1. Mapa Regional.	134
11.2. Mapa geológico de referencia donde se ubican los puntos de muestreo de los cristales de cuarzo	136
11.3. Afloramiento de las Formaciones Santiago - Tamán - Pimienta donde fueron colectados los cristales de cuarzo bipiramidales	136
11.4. Cristal de cuarzo alojado en fracturas de la Formación Tamaulipas Superior.	137
11.5. Cristales de cuarzo colectados en rocas del Jurásico Superior (a) y Cretácico Inferior de la Sierra Madre Oriental	138
11.6. Inclusiones fluidas intracristalinas de hidrocarburos ($G+L_{HC}$) alojadas en cristal de cuarzo de la Fm. Santiago.	139
11.7. Formas de inclusiones fluidas intracristalinas y en fracturas.	140
11.8. Inclusiones fluidas.	142
11.9. Imágenes conformadas por el stack obtenido mediante microscopía confocal de inclusiones de hidrocarburos ($G+L_{HC}$) alojadas en cuarzo	145
11.10. Diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) analizadas con microscopía confocal láser de barrido.	147
11.11. Espectros Raman de una inclusión acuosa ($L_{aq}+V$) adquiridos en la burbuja de gas a la temperatura de laboratorio y en la fase líquida a la temperatura de homogeneización	148

11.12. Espectros de dispersión Raman para las inclusiones monofásicas que atraparon un fluido rico en CH ₄	149
11.13. Espectros Raman de inclusiones fluidas gaseosas de metano (CH ₄) adquiridos en laboratorios de Nancy.	151
11.14. Composición del hidrocarburo atrapado en inclusiones fluidas alojadas en bordes cristalinos y en fracturas.....	152
11.15. Isopleetas e isocoras para el hidrocarburo que mejor representa los valores de α y β generados para inclusiones en fracturas e intracristalinas.	154
11.16. Isopleetas e isocoras para el hidrocarburo que mejor representa los valores de α y β generados para inclusiones intracristalinas cercanas al borde.. .	155
12.1. Comparación de las condiciones P-T para la formación de cuarzos bipiramidales asociados a yacimientos estratoligados de fluorita y a cuencas petrolíferas, con las condiciones determinadas en este trabajo	159

Índice de tablas

7.1. Raman shifts, secciones eficaces relativas de dispersión Raman independientes y dependientes de la frecuencia de algunas especies químicas fluidas..	54
7.2. Componentes en inclusiones fluidas detectables por microespectrometría Raman.	55
10.2. Resumen de los resultados microtermométricos en inclusiones fluidas del distrito minero de fluorita de Asturias, España, según algunos autores	96
10.4. Resumen de los resultados microtermométricos en inclusiones fluidas del distrito minero de fluorita de Asturias, España, según algunos autores.	97
10.5. Temperaturas de homogeneización (<i>Th</i> 's) de inclusiones de hidrocarburos (L _{Hc} +G) intracristalinas	117
10.6. Temperaturas de homogeneización (<i>Th</i> 's) de las inclusiones de hidrocarburos (L _{Hc} +G) alojadas en fracturas.	118
10.7. Temperaturas de homogeneización (<i>Th</i>) y de última fusión (<i>Tf</i>) de las inclusiones	

acuosas ($L_{aq}+V$) alojadas en los bordes cristalinos más externos.	119
10.8. Grado de relleno (gas vol. %) de inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) calculado	
mediante microscopía confocal láser de barrido.	123
10.9. Información obtenida a partir de los espectros Raman obtenidos de inclusiones	
acuosas ($L_{aq}+V$) a la temperatura de homogeneización (Th).	127
10.10. Concentración de metano de ocho inclusiones fluidas acuosas ($L_{aq}+V$) analizadas	
en el laboratorio PAIR-CREGU en Nancy, Francia.	127
11.1. Temperaturas de homogeneización de los diferentes tipos de inclusiones fluidas	
alojadas en cuarzo bipiramidal de la Fm. Tamaulipas Inferior.	143
11.2. Grado de relleno (gas vol. %) de inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) calculado	
mediante microscopía confocal láser de barrido	146
11.3. Información obtenida a partir de los espectros de dispersión Raman obtenidos de	
inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$) a la temperatura de homogeneización (Th)....	148

Resumen

Se desarrollaron y aplicaron técnicas microscópicas y microespectrométricas al análisis de inclusiones fluidas de hidrocarburos y acuosas coexistentes en íntima asociación petrográfica. Los resultados obtenidos se emplearon en el modelado termodinámico de los fluidos atrapados en inclusiones, y se estimaron las condiciones de presión, temperatura y composición química en el momento del atrapamiento. Se verificó la reproducibilidad de los resultados mediante su comparación con análisis efectuados sobre las mismas muestras en diferentes laboratorios de México (UNAM, CINVESTAV) y Francia (CREGU). Se estudiaron inclusiones alojadas en cuarzos bipiramidales comúnmente conocidos como diamantes (e. g. *Herkimer Diamonds*) por su peculiar perfección y claridad. Este tipo especial de cristales están siempre ubicados en cinturones orogénicos y asociados a rocas sedimentarias calcáreas que han sufrido algún proceso de dolomitización asociado a la migración de hidrocarburos y en muchas ocasiones relacionados con yacimientos hidrotermales estratoligados de baja temperatura. Además, siempre alojan inclusiones fluidas de hidrocarburos. Las muestras provienen de dos localidades: (1) El yacimiento de fluorita La Cabaña ubicado en el distrito minero de Caravia-Berbes al noroeste de España y (2) Rocas sedimentarias del Jurásico Superior - Cretácico Inferior de la Sierra Madre Oriental en el área de Tuxpan, Veracruz. El modelado termodinámico reconstruye en un diagrama Presión-Temperatura ($P-T$) la *isopleta* y la *isocora* de los fluidos en las inclusiones: salmuera acuosa e hidrocarburos. La intersección de las isocoras de ambos sistemas representa la mejor aproximación a las condiciones de atrapamiento de inclusiones y de la cristalización del mineral que las contiene. El modelado de inclusiones de hidrocarburos se efectúa con el software PIT (*Petroleum Inclusion Thermodynamics*) que emplea un modelo composicional para distintos tipos generales de aceites naturales y utiliza la ecuación de estado de Peng-Robinson. Se requiere conocer la temperatura de homogeneización (Th) determinada mediante microtermometría, así como el porcentaje en volumen que ocupa la fase gaseosa dentro de la inclusión (gas vol. %) calculado mediante microscopía confocal láser de barrido (CSLM). Para las inclusiones acuosas se emplea la ecuación de estado de Duan, en la que se ingresan la Th y la temperatura de última fusión (Tf) medidas con microtermometría, además de la concentración de metano [CH_4] disuelto en la fase líquida determinada en Th mediante microespectrometría Raman en combinación con microtermometría.

Cuarzos de Berbes. La ausencia de inclusiones acuosas en el centro y fracturas de los cristales no permitió el cálculo de las condiciones P - T reales de atrapamiento. A partir del centro y hacia el borde de los cristales, las inclusiones reportan una evolución del hidrocarburo atrapado desde un aceite pesado a un aceite ligero. En el centro de los cristales las condiciones de atrapamiento mínimas determinadas son de 112 °C y 220 bar. En el borde de los cristales las condiciones de atrapamiento reales determinadas son de 127 °C y 275 bar. En las fracturas, las condiciones mínimas de atrapamiento calculadas están muy bien caracterizadas a 125 °C y 220 bar. Los análisis realizados permiten sugerir que el aceite atrapado en los bordes es producto de la evolución térmica del hidrocarburo presente en el centro de los cristales. La saturación de metano en las inclusiones acuosas confirma la contemporaneidad del fluido acuoso con los aceites ligeros alojados en los bordes. Las condiciones P - T determinadas son comparables con las condiciones reportadas para la formación de yacimientos de fluorita similares.

Cuarzos de la Cuenca del Sureste. La ausencia de inclusiones acuosas en fracturas no permitió el cálculo de las condiciones P - T reales de atrapamiento. Existen planos de fracturas con inclusiones monofásicas de metano de alta densidad reconocidas por su espectro Raman característico. Se identificó una evolución en el tipo de hidrocarburo atrapado desde un aceite pesado alojado en inclusiones intracristalinas a un aceite más ligero en inclusiones en fracturas. Las condiciones P - T mínimas determinadas para las inclusiones intracristalinas de hidrocarburos son de 120 °C y 180 bar, mientras que para el sistema acuoso son de 135 °C y 825 bar. Las condiciones P - T mínimas de atrapamiento para inclusiones de hidrocarburos en fracturas son de 120 °C y 210 bar. La intersección de la isocora del sistema de hidrocarburos con la isopleta del sistema acuoso, indica condiciones P - T de atrapamiento de c a. 180 °C y 450 bar. El hecho de que las isocoras de ambos sistemas no se intersequen sugiere una posible alteración de las condiciones iniciales de al menos uno de los dos sistemas, por lo que es posible que las condiciones P - T determinadas no sean las condiciones de cristalización de los cuarzos y es factible pensar que las condiciones reales de atrapamiento son comparables o superiores a las condiciones mínimas de atrapamiento de inclusiones acuosas. Lo anterior puede estar evidenciado por la presencia de inclusiones de metano de alta densidad. Dichas condiciones son correlacionables con las condiciones mínimas determinadas por otros autores para cuarzos bipiramidales en rocas de otros orógenos.

Al comparar las condiciones de cristalización de los cuarzos analizados con los ejemplos de la literatura, es notable que las condiciones P - T para la formación de cuarzos bipiramidales es muy variable y es posible pensar que lo particular de la cristalización de este tipo de cuarzos no son las condiciones termobarométricas en las que ocurre, sino el ámbito geológico y las condiciones físico-químicas específicas con las que se relaciona.

Capítulo 1

Introducción

Esta tesis tiene como principales objetivos el desarrollo y la aplicación de técnicas microscópicas y microespectrométricas al análisis de inclusiones fluidas que contengan hidrocarburos, en asociación con inclusiones ricas en fluidos acuosos, lo que permite llevar a cabo el modelado termodinámico de los fluidos presentes en las inclusiones y reconstruir las condiciones de *presión-volumen-temperatura-composición* ($P-V-T-x$) de su formación.

Las técnicas analíticas empleadas incluyen la petrografía de inclusiones fluidas realizada mediante microscopía de luz transmitida, epifluorescencia uv y catodoluminiscencia. El comportamiento microtermométrico de las inclusiones se observó y midió utilizando una platina térmica adaptada a un microscopio. El análisis volumétrico de inclusiones de hidrocarburo líquido fue posible con microscopía confocal láser de barrido. A su vez, el estudio microespectrométrico de inclusiones acuosas se realizó con una microsonda de efecto Raman.

La microtermometría aporta temperaturas de homogenización (T_h) para inclusiones acuosas y de hidrocarburos, así como temperaturas de última fusión (T_f) de inclusiones acuosas. La microscopía confocal permite calcular de forma precisa el grado de relleno de inclusiones de hidrocarburos bifásicas con una fase de aceite y otra de gas a temperatura de laboratorio. Finalmente, el estudio con microespectrometría Raman hace posible la estimación de la fracción molar del metano disuelto en inclusiones acuosas, el cual es un componente importante ya que su presencia o ausencia influye en gran medida el comportamiento termodinámico de los fluidos acuosos en inclusiones ([Hanor, 1980]).

Los datos obtenidos a partir del estudio de asociaciones de inclusiones fluidas de hidrocarburos y acuosas definidas mediante el estudio petrográfico, se ingresan en la ecuación de estado que se requiere

para modelar el comportamiento de cada sistema. El modelado de inclusiones acuosas emplea la Th , la concentración de CH_4 y la salinidad de la solución atrapada. Para el caso de las inclusiones de hidrocarburos, son necesarios la Th y el porcentaje en volumen del gas (gas vol. %) dentro de la inclusión a la temperatura de laboratorio.

El modelado conjunto de inclusiones de hidrocarburos y de inclusiones acuosas asociadas, produce las isopleetas y las isocoras de cada sistema en el espacio $P-T$. La intersección de las isocoras del sistema acuoso y de hidrocarburos representa la mejor aproximación de las condiciones termobarométricas de atrapamiento, asumiendo que las inclusiones se formaron en el mismo evento durante el crecimiento de los cristales huésped en presencia de los dos fluidos inmiscibles.

Las inclusiones analizadas están contenidas en cristales euedrales a subedrales de cuarzo bipiramidal provenientes de dos localidades, representativas de los ambientes geológicos donde se encuentran, en su mayoría, cuarzos bipiramidales.

Una de ellas es el distrito minero de fluorita de Caravia-Berbes, Asturias, al noroeste de España [Tejerina y Zorrilla, 1980] particularmente del yacimiento de La Cabaña. En esta zona los cuarzos están asociados a etapas tardías de la mineralización estratoligada y en vetas de fluorita, ocurren en cavidades de dolomías silicificadas y como característica particular contienen abundantes inclusiones de hidrocarburos [Arcos y Tornos, 1997].

El otro conjunto de cuarzos bipiramidales proviene de una secuencia de limolitas calcáreas y mudstones arcillosos de la Formación Santiago en Veracruz, México. Así como de calizas de la Formación Tamaulipas Superior en la misma localidad. En estas rocas los cuarzos contienen principalmente inclusiones de hidrocarburos gaseosos, con presencia de inclusiones con hidrocarburos líquidos y sólidos (Ramos-Rosique, este trabajo).

Los resultados obtenidos aportan información acerca del comportamiento de fluidos en la corteza terrestre asociados a la formación de cristales bipiramidales de cuarzo. Dichos cuarzos euedrales con inclusiones de hidrocarburos han sido reportados en cavidades, drusas y fisuras de rocas sedimentarias de diversos cinturones orogénicos en el mundo y en ocasiones han sido denominados con nombres característicos según la región donde se encuentran: *Diamantes Herkimer* (Figura 1.1a), por su presencia en calizas del Cámbrico en los Apalaches de Nueva York, en el condado de Herkimer [Roedder, 1984, pág. 321-322]. *Diamantes Québec*, descritos en rocas canadienses de dicho orógeno, que tienen la particularidad de ser los primeros cristales reportados en los que se efectuaron estudios de inclusiones fluidas de hidrocarburos [Murray, 1957]. *Diamantes Marmarosh* en rocas de los Cárpatos [Kaliuznyj y Lomov, 1992,

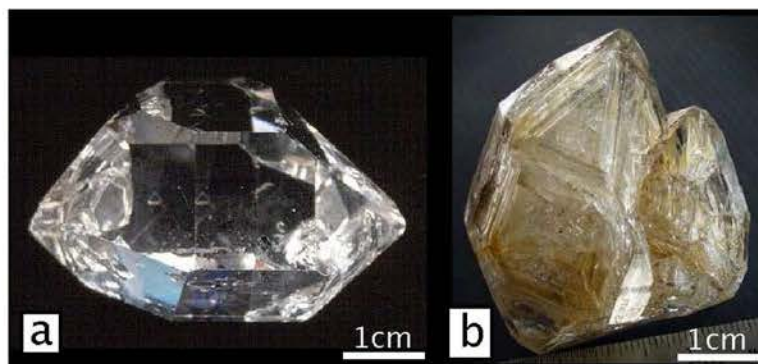


Figura 1.1: a) Diamante Herkimer b) Fensterquartz

Voznyak et al., 1974, Bratus et al., 1975, Lazarenko et al., 1976, Vityk et al., 1996, Dudok et al., 1997, Dudok et al., 1999]. Otros estudios incluyen análisis de cuarzos euedrales en fisuras de los Alpes suizos [Mullis et al., 1994], en los Pirineos en Francia [Touray y Sagon, 1967], en el Meganticlinal Balhan del oeste de Turkmenistán [Bratus y Pogrebnyak, 1982], en las montañas Krym de Ucrania [Gigashvili et al., 1975], en las montañas de Cáucaso en Georgia [Akhvlediany et al., 1975]. Algunos de estos cuarzos en ocasiones son llamados *fensterquartz* [Satlder y Touray, 1970], (ver Figura 1.1b) debido a que tienen un aspecto esquelético.

Este tipo de cuarzos característicos están siempre alojados en calizas o dolomías en las cuales ha ocurrido un proceso de dolomitización asociado a la migración de hidrocarburos y en algunas ocasiones también a la formación de yacimientos hidrotermales de baja temperatura como los tipo *Mississippi Valley* (MVT). Los horizontes de rocas carbonatadas silicificadas asociadas a horizontes mineralizados han sido descritos en términos de un tipo de Corteza Silicificada (*SCT: Siliceous Crust-Type*) definida como unidades litológicas pervasivamente silicificadas asociadas a mineralizaciones de fluorita - barita - sulfuros polimetálicos en rocas carbonatadas [Camana et al., 2001]. Camana y colaboradores (2001) reportan la presencia de este tipo de corteza en diversas partes del mundo como Italia, España (en Berbes), Francia, China y Brasil.

Es muy peculiar que estos cuarzos son generalmente euedrales, bipiramidales, transparentes e invariablemente contienen inclusiones de materia orgánica que pueden contener hidrocarburos líquidos, sólidos o gaseosos. En los diamantes Herkimer, dicha materia orgánica en forma de inclusiones sólidas ha sido identificada como *antraxolita* [Roedder, 1972], un material orgánico negro con fractura concoidal también llamado *pirobitumen* en los yacimientos MVT de *Cave-in-Rock* en Illinois, EUA [Freas, 1961]. Dicho material orgánico también se encuentra presente en las cavidades de las rocas carbonatadas junto con los cuarzos [Dunn y Fisher, 1954]. Las propiedades físicas de las inclusiones ricas en gas descritas en este

tipo de cristales muestran que son ricas en metano y etano [Touray y Sagon, 1967, Rosasco et al., 1975] y que se trata de inclusiones que atraparon un fluido supercrítico. Roedder (1984) menciona que una buena información composicional de las inclusiones de hidrocarburos gaseosos junto con la Th de inclusiones acuosas coetáneas, pueden ser empleados para estimar la profundidad a la que se formaron (condiciones de atrapamiento), ya que su existencia denota que fueron atrapados como burbujas de un fluido supercrítico denso presente en la salmuera a partir de la cual los cristales crecieron. Por lo que las inclusiones ricas en gas debieron registrar la presión hidrostática de su formación. Las inclusiones de gas en los Diamantes Marmarosh son particularmente ricas en metano [Lazarenko et al., 1976]. Existen algunos trabajos que han analizado las inclusiones de hidrocarburos líquidos alojadas en estos cuarzos para estudiar la migración de hidrocarburos en la corteza terrestre [Gigashvili et al., 1975], así como la historia tectónica de las rocas en las que se encuentran [Vityk et al., 1996].

Poco se sabe de los procesos que forman este tipo de cristales pero el crecimiento de ejemplares de tal perfección implica una nucleación y un crecimiento muy lentos a partir de soluciones con un grado muy bajo de sobresaturación en condiciones esencialmente estáticas [Roedder, 1984]. El proceso de difusión es importante ya que es el responsable del transporte de material a través de los poros de la roca hasta los espacios vacíos donde crecen estos cristales. No existe evidencia contundente del tiempo necesario en el que ocurre esta cristalización, se acepta que es un proceso post-litificación y que la abundancia de cavidades y drusas rellenas de cristales en las rocas mencionadas sugiere que dicho proceso fue relativamente común [Roedder, 1984].

Capítulo 2

Generalidades sobre luminiscencia

2.1. Introducción

La luz es una forma de energía y para poder producirla es necesario contar con el suministro de otro tipo de energía. Existen dos maneras en las que esto puede ocurrir: incandescencia y luminiscencia. La incandescencia es la emisión de luz por parte de un material a partir de la absorción de energía calorífica. Cuando el filamento de tungsteno de una lámpara convencional se calienta hasta cierta temperatura, comienza a brillar al "blanco vivo" debido a la incandescencia, el sol y las estrellas brillan gracias a este fenómeno.

Cualquier forma de emisión de luz por una sustancia que no sea el resultado de la incandescencia se llama luminiscencia. Mediante este proceso se produce "luz fría" a partir de otros tipos de energía diferentes al calor. En el proceso, la energía excitante provoca que los electrones en un átomo o molécula sean elevados desde su nivel energético basal de baja energía a un estado excitado de mayor energía; después de una etapa de relajación no radiante, los electrones regresan a su nivel energético basal y "devuelven" parte de la energía que absorbieron por medio de la emisión de luz [Brunold y Güdel, 1999]. En la figura 2.1 se presenta un diagrama energético que ilustra el proceso de absorción de energía y emisión de luz (luminiscencia) provocado por las transiciones entre diferentes niveles energéticos de los electrones en un átomo o molécula.

Existen varios tipos de luminiscencia dependiendo del tipo de energía que la provoca (Figura 2.2). La luminiscencia ocurre solo cuando están presentes cantidades traza de especies químicas en la sustancia llamadas activadores, causantes de la emisión luminiscente, que en general son iones de metales de

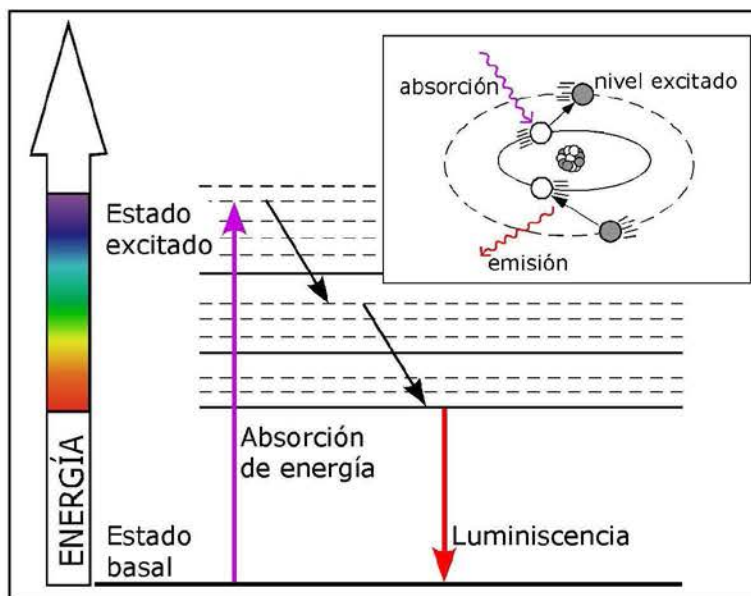


Figura 2.1: Diagrama energético para la luminiscencia. La absorción de energía provoca la excitación de los electrones en un activador hacia niveles energéticos mayores y al cesar la excitación ocurre la emisión de luz.

transición o materia orgánica que constituyen impurezas en la estructura atómica de las moléculas del material irradiado.

Esto implica que la luminiscencia es específica a los activadores que la producen y que existe una correlación entre la cantidad y longitud de onda de la energía emitida y la concentración de activadores. Lo que muestra que la luminiscencia puede aportar información de la composición química del material que la produce (Blasse et al., 1995). Además, las características espectrales y temporales de la luminiscencia aportan información acerca del estado metaestable en el que ocurre la emisión de luz, así como su relación con el estado basal. La espectroscopia de luminiscencia es una herramienta útil para explorar las propiedades del activador durante la emisión, pero también procesos fotofísicos y fotoquímicos no radiantes [Brunold y Güdel, 1999].

2.2. Fotoluminiscencia

Es el tipo de luminiscencia producida cuando la energía de excitación es proveída por radiación electromagnética. Se distingue de los fenómenos de reflexión, refracción y dispersión de la luz (causantes de los colores que se observan a la luz del sol o luz artificial) en que la luz es absorbida durante un tiempo

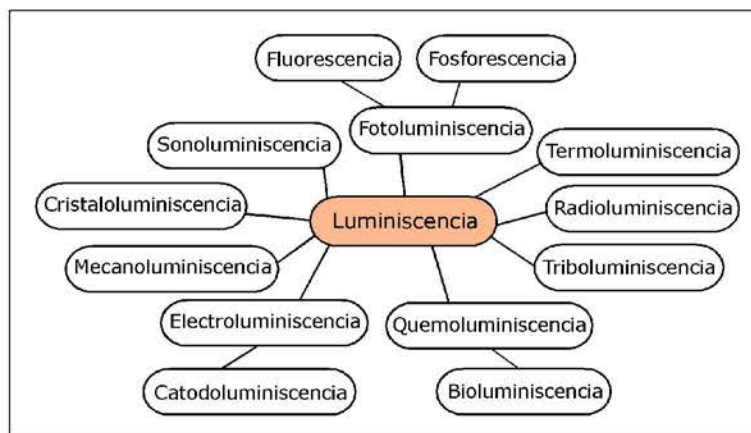


Figura 2.2: Tipos de luminiscencia.

significativo y luego ocurre la emisión de luz con una frecuencia menor a la de la radiación absorbida (mayor longitud de onda, menor energía).

2.2.1. Fluorescencia

Comúnmente se utiliza este término para referirse al tipo de fotoluminiscencia en el que la energía absorbida es exclusivamente radiación ultravioleta (uv), aunque puede referirse a luminiscencia producida por alguna otra radiación excitante (p. e. rayos X). Los activadores responsables de la fluorescencia usualmente se llaman *fluoróforos*. El motivo de utilizar luz uv como radiación excitante es porque generalmente la emisión ocurre en el rango visible del espectro electromagnético, aunque esto depende de la curva de absorción y del corrimiento de Stokes (*"Stokes shift"*) del fluoróforo particular. El corrimiento de Stokes es la diferencia entre la longitud de onda de la radiación excitante y la emisión fluorescente.

La fluorescencia es el fenómeno luminiscente en el que la emisión ocurre después de 10^{-6} - 10^{-2} segundos de iniciada la activación y cesa cuando la fuente excitante es removida. Sin embargo, antes de que suceda la fluorescencia pueden ocurrir varios procesos que la mitiguen o eliminen que tienen que ver con el entorno químico del fluoróforo [Jaffé y Orchin, 1962]. Por lo que las condiciones analíticas (P , T) y el ambiente químico de las moléculas (pH, concentración de solvente, interacciones moleculares, etc.) pueden afectar y modificar la emisión de fluorescencia [Pironon y Pradier, 1992].

En la *fosforescencia*, a diferencia de la fluorescencia, la luz emitida por el átomo o molécula activador persiste aún después de que la fuente excitante ha sido removida. Es similar a la fluorescencia pero en este caso la excitación implica un cambio en el *spin* del nivel energético y dicha excitación decae más

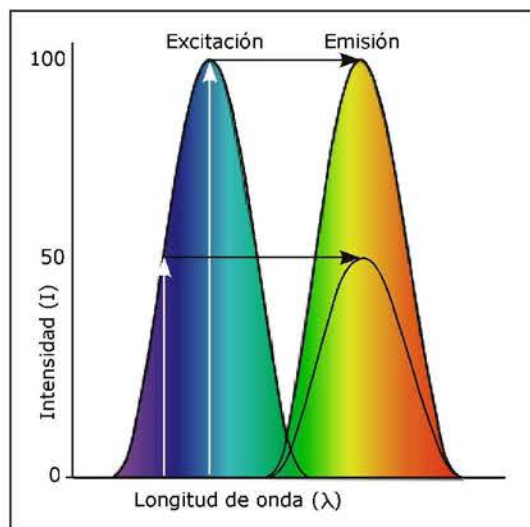


Figura 2.3: Espectros de excitación y emisión en el fenómeno fluorescente. Se ilustra la eficiencia de la excitación y la intensidad de la emisión como funciones de la longitud de onda (www.zeiss.de/lsm).

lentamente, por lo que la emisión dura mayor tiempo. En moléculas fluorescentes el estado energético excitado tiene el mismo *spin* que el estado basal [Atkins, 1982]. Si A^* denota el estado excitado de la sustancia A , la fluorescencia consiste en la emisión de un fotón:



donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia del fotón emitido. El rendimiento cuántico de una sustancia fluorescente está definido por:

$$\phi = (\# \text{ de fotones emitidos} / \# \text{ de fotones absorbidos})$$

El máximo rendimiento cuántico de la fluorescencia es 1.0 (100%), cuando cada fotón absorbido resulta en un fotón emitido. Compuestos con un rendimiento cuántico de hasta 0.1 son considerados como levemente fluorescentes. La diferencia en la energía del fotón absorbido y el emitido se transforma en vibraciones moleculares o calor. En la figura 2.3 se muestra el espectro de excitación y el de emisión en un diagrama de Longitud de onda vs. Intensidad. Se puede notar que existe una longitud de onda máxima en el espectro de excitación para la cual corresponde un máximo en la longitud de onda en el espectro de emisión, logrando un rendimiento cuántico del 100%. La amplitud del espectro de emisión está determinada por la intensidad y eficiencia (rendimiento) de la radiación, que a su vez está en función de la longitud de onda excitante.

Capítulo 3

Microscopía de epifluorescencia con luz ultravioleta

3.1. Introducción

El arreglo analítico común para llevar a cabo microscopía de fluorescencia en materiales geológicos ha sido descrito por Burrus (1991). El haz de luz uv con longitud de onda cercana al rango visible ($\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$), es reflejado en un lente dicróico (o espejo dicromático) y enfocado a través del objetivo del microscopio hacia la muestra. Esto provoca que los *fluoróforos* contenidos en ella sean elevados a niveles energéticos superiores al estado basal e induce la emisión de luz en el rango visible ($\lambda = 400 - 700 \text{ nm}$) por parte de la muestra.

El lente dicróico refleja la luz con longitud de onda menor a un valor límite o de umbral (*threshold*) pero transmite aquella con longitud de onda mayor a dicho límite. Debido a que la fluorescencia tiene mayor longitud de onda que la luz uv, esta emisión se transmite a través del objetivo y del lente dicróico hasta alcanzar el ocular. La disposición de componentes ópticos en la que el objetivo del microscopio transmite tanto la radiación excitante como la emisión de fluorescencia es llamada *epifluorescencia*, en la que un lente dicróico es esencial (Figura 3.1a).

La fuente de luz suele ser una lámpara de mercurio de alta presión capaz de producir un haz con la suficiente energía. A mayor poder amplificador del objetivo, la luz uv será enfocada con mayor precisión aumentando así la resolución en la escala micrométrica. Con un objetivo de 40x por ejemplo, es posible iluminar un área de $9\mu\text{m}^2$ [Pironon y Pradier, 1992]. Es importante mencionar que a diferencia de la

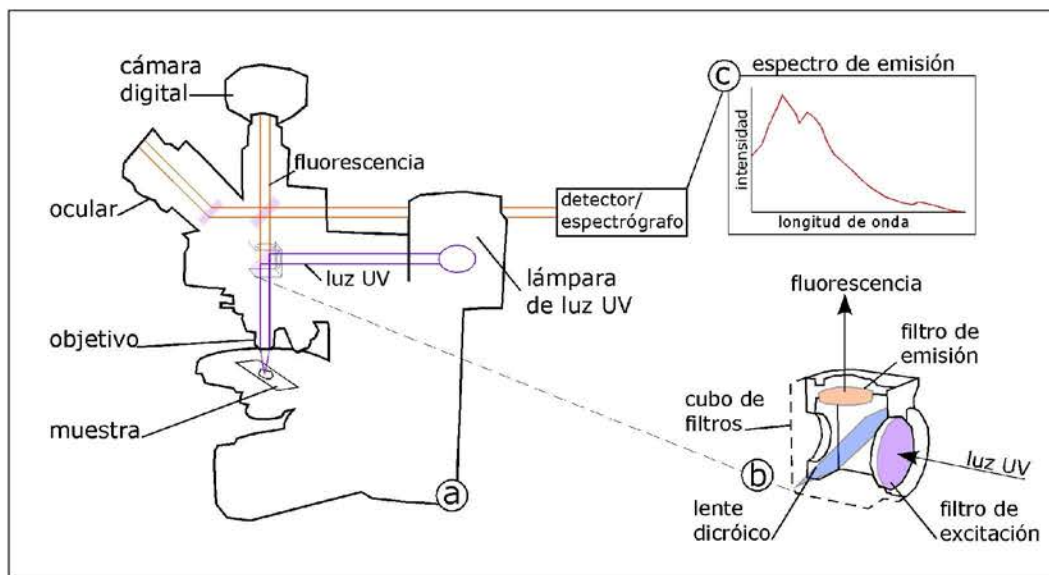


Figura 3.1: Microscopía de epifluorescencia con luz ultravioleta. *a)* Trayectoria óptica del haz de luz uv y de la fluorescencia. *b)* cubo de filtros y sus componentes. *c)* espectro de emisión de fluorescencia, una aplicación espectroscópica.

técnica de catodoluminiscencia en donde la imagen se forma a partir de los micrones más superficiales de la muestra, en el fenómeno fluorescente la luz uv penetra a profundidades significativas provocando fluorescencia en planos no enfocados. Esto causa que las imágenes que se observan sean difusas y que los componentes fluorescentes no se aprecien con bordes bien definidos.

El color (longitud de onda) de la fluorescencia es dependiente de la composición del material analizado y de la longitud de onda de la luz excitante; el color observado en el microscopio depende del juego de filtros que se utilice para el estudio. Con el fin de una buena sistemática en las observaciones se debe conocer el arreglo de tres elementos ópticos: el primero es el filtro de excitación, que permite el paso de luz de una cierta longitud de onda con la que será iluminada (excitada) la muestra. El segundo es el filtro de emisión, que es un filtro *pasa banda* que permite el paso de la emisión fluorescente con longitud de onda mayor a un cierto valor. El tercero es el lente dicróico, situado en la trayectoria óptica entre los filtros anteriores y que refleja la luz excitante y transmite la luz fluorescente producto de dicha excitación (ver Figura 3.1b). Un arreglo posible podría ser, por ejemplo, un filtro de excitación con longitud de onda alrededor de 360 nm, un espejo dicromático con valor límite de 400 nm y un filtro pasa banda (*Low Pass*) de emisión con longitud de onda de 420 nm (Ex: 360 ± 10 nm; DF: 400 nm; Em: 420 LP nm).

A partir del hecho de que la longitud de onda (color) de la emisión fluorescente tiene relación con la composición química de la muestra, es notable la aplicación espectrométrica de la microscopía de

fluorescencia, en la que la fluorescencia emitida por la muestra se hace llegar al ensamble de un detector y un espectrógrafo (ver Figura 3.1c) para contar con el espectro de emisión de la sustancia excitada. Los problemas que la técnica puede presentar son la contaminación de la emisión debida a la fluorescencia de elementos ópticos sucios, que exista absorción de la emisión a lo largo de su trayecto óptico hasta el detector o cualquier problema que afecte la eficiente transmisión de la fluorescencia desde la muestra hasta el espectrómetro.

Obviamente el método requiere de calibración en cuanto a las longitudes empleadas y las intensidades obtenidas para mejorar la respuesta del espectrómetro. Algunas veces el material de montaje e impregnación de las muestras es fluorescente, así como el polvo o tejido que pueda haber en el laboratorio y ensuciar la muestra, de tal forma que hay que ser cuidadoso al observar y siempre combinar el uso de luz transmitida para saber realmente qué es el objeto fluorescente. Una muestra con muchas irregularidades provocará mucha dispersión de luz uv causando que rasgos como fracturas o cavidades aparezcan como falsos componentes fluorescentes. Usualmente se analizan muestras descubiertas pues cualquier cubre objetos de vidrio podría absorber luz uv disminuyendo la emisión de fluorescencia a observar o detectar.

3.2. Aplicaciones en Ciencias de la Tierra

La microscopía de fluorescencia se aplica en la observación de minerales fluorescentes para documentar procesos de crecimiento, fracturamiento y recristalización, representados por zonación composicional observable [Rossi et al., 2001]. Esto permite realizar estudios de paragénesis mineral al observar la fábrica de cementantes carbonatados [Emery y Marshall, 1989] y ayuda a establecer temporalidad de atrapamiento de inclusiones fluidas contenidas en las zonas observadas (Figura 3.2).

En cuanto a este tipo de aplicaciones la microscopía de fluorescencia no sustituye a la catodoluminiscencia, pero sirve para ciertos minerales en los que el bombardeo con electrones no produce luminiscencia. Lo que muestra que la catodoluminiscencia y la fluorescencia no siempre se producen por los mismos activadores. Otras aplicaciones incluyen análisis de la temporalidad de dolomitización por sepultamiento con relación a la evolución de la porosidad usando fluorescencia con luz azul para resaltar las zonas porosas [Dravis y Yurewicz, 1985] o la distinción de fósiles ricos en materia orgánica en arrecifes al iluminarlos con luz uv [Miller, 1988].

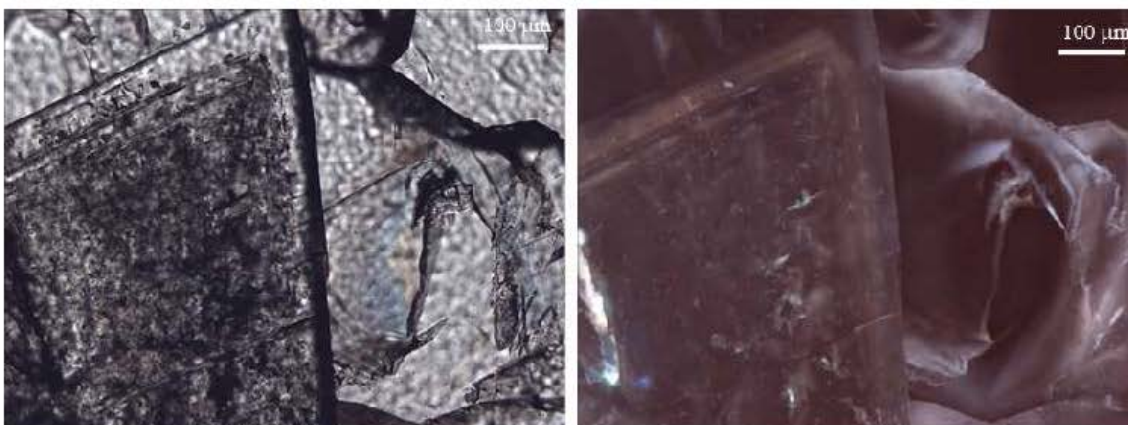


Figura 3.2: Petrografía con microscopía de epifluorescencia. Izquierda: cristal de dolomita zonificada visto con luz transmitida. Derecha: mismo cristal iluminado con luz uv, se aprecia la fluorescencia cambiante de los bordes de crecimiento del mineral (Cortesía G. Levrèse).

3.2.1. Análisis de inclusiones fluidas

El estudio de inclusiones fluidas que contienen hidrocarburos es una aplicación importante de la microscopía de fluorescencia debido al hecho que el petróleo es fluorescente bajo la radiación ultravioleta. Así, la técnica se utiliza para distinguir inclusiones fluidas con hidrocarburo líquido (petróleo) de aquellas que contienen soluciones acuosas que no son fluorescentes [Burrus, 1981]. Las muestras consisten en láminas doblemente pulidas usadas para casi cualquier estudio de inclusiones fluidas. En ocasiones las inclusiones de petróleo pueden ser confundidas con inclusiones acuosas al observar con luz transmitida debido a que son incoloras y la microscopía de fluorescencia es la técnica más rápida y efectiva para diferenciar un fluido del otro. De esta forma, el estudio petrográfico de inclusiones de petróleo está basado sustancialmente en su comportamiento fluorescente, además de las observaciones que pueden hacerse con luz transmitida de petrografía básica.

Por lo regular, al realizar la petrografía se combinan ambos tipos de iluminación (luz uv y luz natural) con el fin de distinguir diferentes tipos de inclusiones, distintos colores de fluorescencia, las fases que contienen las inclusiones a la temperatura de laboratorio así como la relación de volumen entre ellas, todos indicadores cualitativos de la composición y densidad del petróleo atrapado [Munz, 2001].

En aceites naturales las transiciones electrónicas en orbitales π de enlaces dobles carbono-carbono (C=C) presentes en moléculas de grupos funcionales de aromáticos y poliaromáticos que actúan como fluoró cromos son responsables de la fluorescencia. Dichas transiciones electrónicas son causadas por la absorción de luz uv por los orbitales de los enlaces. Los hidrocarburos aromáticos polinucleares con más

de diez átomos de carbono, componentes de aceites crudos, son intensamente fluorescentes y la intensidad de dicha emisión aumenta y tiene un corrimiento hacia longitudes de onda mayores conforme aumentan los anillos aromáticos en la molécula. Dichas moléculas no están presentes en hidrocarburos gaseosos por lo que estos no son fluorescentes. Al aumentar la proporción de hidrocarburo líquido se incrementa la intensidad de la fluorescencia. La presencia de compuestos de N, S y O es también causante de la fluorescencia del petróleo, pero estos activadores producen emisiones de menor intensidad [Atkins, 1982, Mille et al., 1985, Burrus, 1991].

Como se mencionó antes, el color de la emisión revela información de la composición de la sustancia fluorescente. Hageman y Hollerbach (1981) definieron un índice del grado de madurez del hidrocarburo con respecto al color de su fluorescencia y varios autores lo han usado para caracterizar inclusiones fluidas de petróleo [McLimans, 1987, Guilhaumou et al., 1990]. Otros autores [Bodnar, 1990, Tsui, 1990, McLimans, 1987, Stasiuk y Snowden, 1997] han correlacionado el color de la fluorescencia (con respecto al sistema colorimétrico CIE) al coeficiente gravimétrico API (*American Petroleum Institute*) que está relacionado con la densidad del aceite (d) a 15 °C:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5$$

El aumento en la longitud de onda de la emisión fluorescente corresponde a una disminución en los grados API del hidrocarburo. Así, la fluorescencia de color rojizo, anaranjado y amarillo corresponde a valores API más bajos que para emisiones con diferentes tonalidades de azul. Dicho de otra manera, aceites pesados emiten fluorescencia a longitudes de onda mayores que los aceites ligeros. Este tipo de correlación requiere de calibraciones empíricas propias de cada problema y no existe una calibración universal, por lo que la relación no es general y no puede usarse rutinariamente.

Los componentes fluorescentes en el petróleo muestran una alteración en su comportamiento fluorescente con respecto al tiempo de excitación con luz uv [Davis et al., 1990]. Los patrones de alteración de la fluorescencia varían con el tiempo de exposición a la luz uv y se producen tres tipos de alteración: 1.- positiva, en la que aumenta la intensidad de la fluorescencia; 2.- negativa, en la que disminuye la intensidad y 3.- dual, en la que hay una disminución seguida de un aumento en la intensidad de la fluorescencia. Esta alteración está en función también de la composición del petróleo y algunos autores han propuesto una base química para la alteración de la fluorescencia de aceites crudos [Pradier et al., 1992], en la que una alteración negativa correspondería a una oxidación fotoquímica y una positiva a la formación de nuevas especies de cromóforos en la mezcla. La alteración de la fluorescencia ha sido utilizada

para determinar la génesis del aceite en rocas sedimentarias. Ottenjan (1988) y otros autores han empleado la alteración de la fluorescencia de inclusiones fluidas de hidrocarburos con el fin de obtener un parámetro de alteración que pueda ser una herramienta en la caracterización de este tipo de inclusiones [Pironon y Pradier, 1992]. El parámetro de alteración de una inclusión depende de la naturaleza del hidrocarburo y del cristal huésped. Es recomendable que al analizar inclusiones fluidas, sobre todo con espectroscopía, el tiempo de exposición a la luz uv y la intensidad de esta luz, sean minimizados durante las mediciones.

Al efectuar la petrografía con microscopía de epifluorescencia se pueden distinguir inclusiones que contengan diferentes composiciones de hidrocarburos mediante las diferencias en el color de su fluorescencia al ser iluminadas con luz uv. Esto ha sido aplicado por varios autores para definir diferentes generaciones de inclusiones de hidrocarburos [Burrus et al., 1980, Bodnar, 1990, Guilhaumou et al., 1990, Rossi et al., 2001] y puede combinarse con microtermometría para verificar si la variación en la temperatura de homogeneización se relaciona con diferencias en composición y condiciones de atrapamiento.

Las inclusiones de petróleo presentan fluorescencias que varían desde el rojo hasta el azul. Inclusiones pobres en volátiles se ven color café oscuro bajo luz transmitida y usualmente no fluorescen. El condensado de gas no es fluorescente o lo hace muy poco. Las inclusiones acuosas, carbónicas o de gas no emiten fluorescencia visible [Burrus, 2003]. Las inclusiones que contienen hidrocarburos ricos en compuestos de N-S-O presentan fluorescencias muy débiles (color azul oscuro), en longitudes de onda mayores a las de los aromáticos [Bertrand et al., 1986, Hagemann y Hollerbach, 1986, Khavari Khorasani, 1987].

En problemas geológicos y en particular en el estudio de inclusiones fluidas de petróleo, la aplicación espectrométrica de la microscopía de fluorescencia con luz uv ha sido llevada a cabo por varios autores [Burrus, 1991, Guilhaumou et al., 1990, Kihle, 1995]. La relación entre la emisión de fluorescencia y la composición química del hidrocarburo dentro de una inclusión es muy compleja. Si bien se sabe que la fluorescencia se debe a la presencia de cierto tipo de moléculas (aromáticos y compuestos de N-S-O), la interpretación del espectro de emisión presenta complicaciones debido a interacciones intra- e intermoleculares [Bertrand et al., 1986] en las que una alta concentración de cromóforos provoca absorción de la fluorescencia emitida. Esto es, que aunque a mayor cantidad de cromóforos la intensidad de fluorescencia aumenta, hay una concentración límite sobre la cual los cromóforos absorberán parte de la emisión, afectando la eficiencia de la misma. De este modo, al realizar espectroscopía de fluorescencia del petróleo, no puede llegarse a identificar componentes individuales, pues no se cuenta con una buena comprensión de lo que controla y afecta la emisión fluorescente, que como en la catodoluminiscencia puede deber-

se también a imperfecciones cristalinas o a la presencia de elementos traza [Stasiuk y Snowden, 1997]. Sin embargo, la emisión fluorescente no deja de ser una característica importante relacionada a la composición y se utiliza para clasificar a la materia orgánica [Robert, 1979], así como para caracterizar su composición química y su madurez [Hagemann y Hollerbach, 1981, Bertrand et al., 1986].

Capítulo 4

Microscopía de catodoluminiscencia

4.1. Introducción

La catodoluminiscencia (CL) es el tipo de luminiscencia en el que ocurre la emisión de luz visible por la superficie de un material bombardeada por un haz de electrones en un vacío (Figura 4.1). Dicho bombardeo excita a los electrones de la muestra a niveles energéticos de transición y como resultado de la excitación, el material estudiado emite fotones que tienen diferentes longitudes de onda e intensidad.

La microscopía con catodoluminiscencia puede llevarse a cabo de dos formas diferentes: usando un detector especial de CL acoplado a una microsonda electrónica o un microscopio electrónico de barrido, o bien utilizando un luminoscopio para catodoluminiscencia en frío - caliente montado en un microscopio óptico.

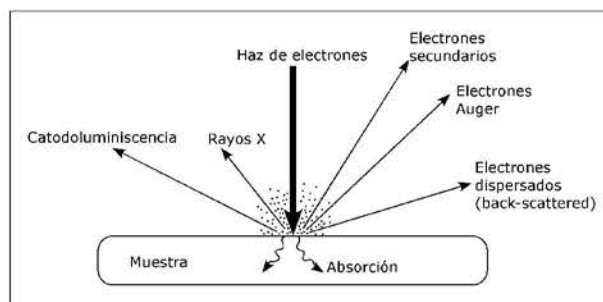


Figura 4.1: Esquema que representa la energía que se genera cuando un haz de electrones interactúa con materia sólida. La luminiscencia producida por la excitación electrónica se denomina catodoluminiscencia.

4.2. Aplicación en Ciencias de la Tierra

La primera aplicación geológica de la catodoluminiscencia fue hecha por Long y Agrel (1965) y Sippel (1968). A partir de estos trabajos se han desarrollado luminoscopios y detectores de luminiscencia disponibles comercialmente y la catodoluminiscencia es actualmente aplicada como técnica rutinaria en varios estudios. La catodoluminiscencia es activada o producida por propiedades intrínsecas del mineral [Habermann et al., 1999] así como también por defectos cristalinos y por el contenido de elementos menores y traza (activadores) en la láttice cristalina (por ejemplo Al, Ti, K, Na, Rb, Sr, Tierras Raras, U, Th, etc.). Así como ciertos activadores producen la catodoluminiscencia, otros componentes como el hierro la inhiben. La variación en la longitud de onda y la intensidad de la catodoluminiscencia es una función compleja de éstas características [Machel et al., 1991].

Ya sea en modalidad de microscopía óptica o microscopía electrónica, la catodoluminiscencia no es utilizada para observar inclusiones fluidas en minerales, pero es muy útil para ver y distinguir procesos tales como la historia de crecimiento, fracturamiento, recristalización, sellado, sobrecrecimiento, corrosión, disolución, etc. de un mineral. Estas características son evidenciadas por variaciones composicionales observables en la superficie pulida del mineral como un zoneamiento de diferentes colores (CL-microscopía óptica) o intensidades de gris (en el caso de microscopía electrónica, CL-SEM). Sin embargo, la escala a la que éstas observaciones pueden hacerse es la principal diferencia entre las dos variantes de la técnica.

Los procesos mencionados son el resultado de la interacción fluido-cristal que produce determinadas texturas con inclusiones fluidas asociadas y es por esto que la catodoluminiscencia se ha convertido en una técnica esencial, poderosa y rutinaria en el estudio petrográfico de inclusiones fluidas en cualquier contexto como base para estudios posteriores [Marshall, 1988, Van den Kerkhof y Hein, 2001]. Al observar las texturas visibles con CL (Figura 4.2) es posible reconocer la temporalidad del atrapamiento de inclusiones contenidas en las zonas distinguibles gracias al método. La resolución de las imágenes es en general baja en la modalidad de microscopía óptica, pero es posible la identificación de rasgos que contienen inclusiones fluidas.

La evolución de eventos de interacción fluido-cristal que pueden observarse mediante la petrografía con catodoluminiscencia no son observables o detectables mediante petrografía óptica, por lo que la CL es indispensable para estudios detallados a microescala de dichos procesos. La técnica ha sido aplicada exitosamente para estudios de diagénesis y cementación de carbonatos [Reeder, 1991, Burley et al., 1989], en estudios de minerales en meteoritos como olivinos de condritas carbonosas [Steel, 1986], en la dife-

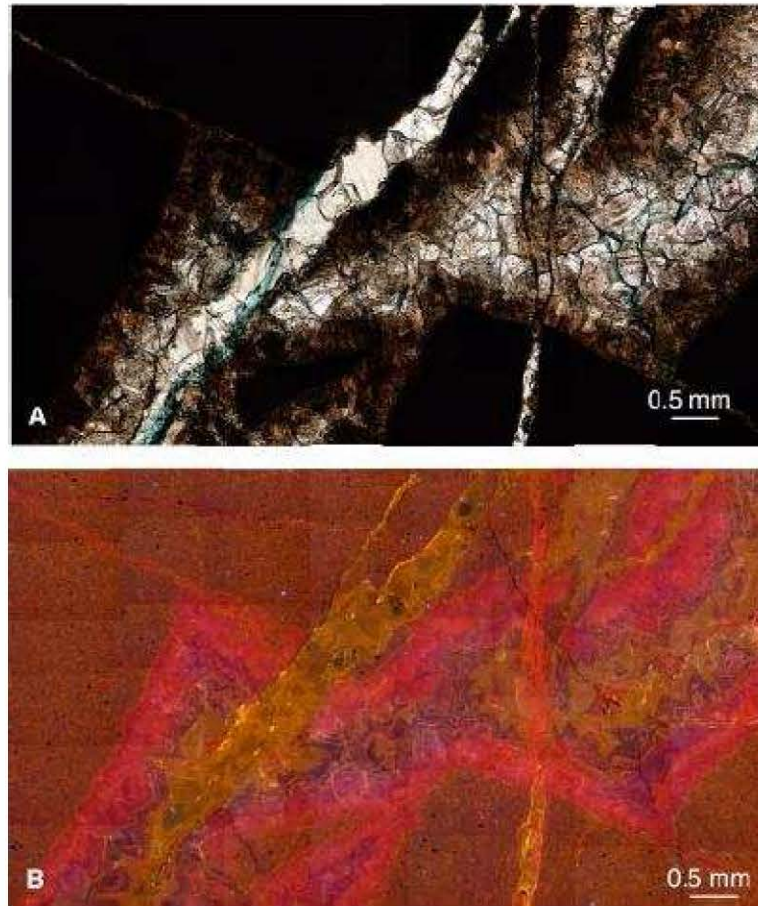


Figura 4.2: Imágenes obtenidas por catodoluminiscencia-microscopía óptica. Arriba: cristales de dolomita en una fractura vistos con luz transmitida. Abajo: imagen de CL del mismo campo visual en donde se revela la zonificación de los cristales (Cortesía J. Tritlla).

renciación de fases diagenéticas y detríticas [Kastner1971], en la determinación de paragénesis mineral [Miller, 1988], proveniencia de sedimentos [Stow y Miller, 1984], así como en estudios sobre una gran variedad de materiales y procesos geológicos [Marshall, 1988].

La principal desventaja de esta técnica es que la alta energía del haz con el que se bombardea la muestra, la calienta y puede afectar la integridad de las inclusiones fluidas contenidas en ella, particularmente en minerales con exfoliación marcada. Esto puede causar decrepitación, dilatación y fuga de fluidos en las inclusiones. En ocasiones es posible observar como ocurre la fuga de fluidos bajo el haz de electrones en inclusiones alojadas en carbonatos, lo que muestra que ocurre un calentamiento local significativo. Un modo de disminuir este efecto es el uso de la catodoluminiscencia en frío, o es posible que las inclusiones alojadas en minerales sin exfoliación marcada como el cuarzo, puedan resistir más. Sin embargo, como regla general, es recomendable contar con una lámina para catodoluminiscencia y otra lámina réplica para microtermometría.

Debido a que la catodoluminiscencia es un fenómeno superficial, los procesos reconocibles por el método solo reflejan la parte más superficial de la muestra y debe tenerse una idea clara de la distribución espacial de las texturas identificadas así como su relación con las inclusiones fluidas que contienen, para que el control petrográfico de la catodoluminiscencia sea bien aplicado.

4.3. Catodoluminiscencia y microscopía óptica

Al acoplarse un luminoscopio a un microscopio (Figura 4.3a), el haz de electrones es acelerado a través de una cámara al vacío y enfocado en la superficie pulida descubierta de la muestra contenida en dicha cámara (Figura 4.3b). Un microscopio de uso científico es empleado para observar la luminiscencia a través de una ventana en el luminoscopio a distancias de trabajo considerablemente largas. El sistema óptico de catodoluminiscencia funciona bien con aumentos de hasta 50x, pero en aumentos mayores la luminiscencia que se observa no suele ser muy intensa.

El sistema puede ser utilizado en modo frío o caliente (*cold-hot CL systems*), la diferencia radica en la intensidad del haz de electrones. Aplicado en mineralogía, el sistema en frío, comparado con el sistema en caliente, opera a bajos voltajes de 15-20 kV y se usa para observar fases fuertemente luminiscentes que requieren bajos niveles de energía para producir luminiscencia, como carbonatos o feldespatos. El sistema en caliente, de mayor intensidad, opera a decenas de cientos de kV y es sensible a luminiscencias más débiles.

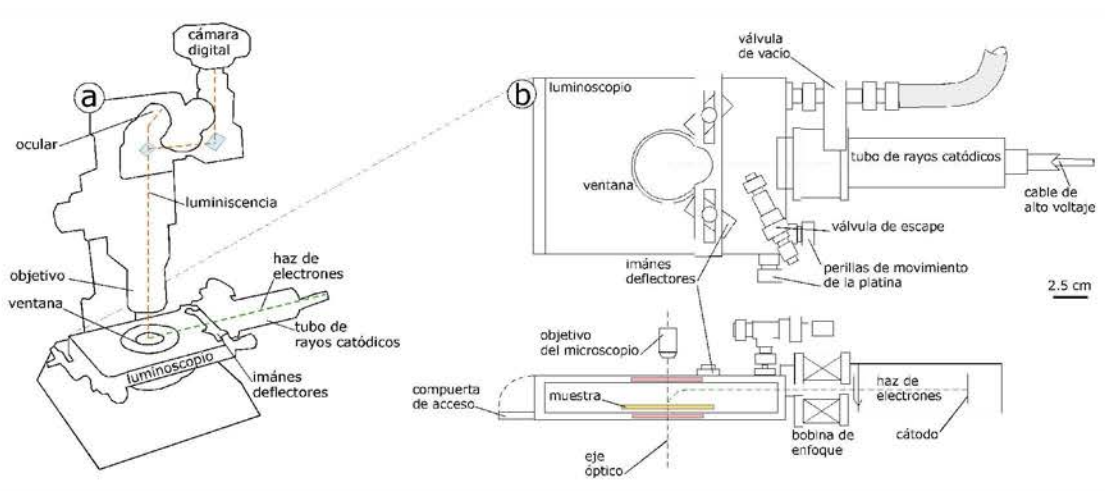


Figura 4.3: Microscopía con catodoluminiscencia: a) ensamble de luminoscopio con microscopio mostrando la trayectoria óptica del haz de electrones y la luminiscencia; b) detalle de la cámara portamuestras del luminoscopio en frío Nuclide ELM-2A (modificada de Emery et al. (1993), p. 21).

4.4. Catodoluminiscencia y microscopía electrónica (CL-SEM)

En la modalidad de catodoluminiscencia acoplada a una microsonda electrónica a un microscopio electrónico de barrido (CL-SEM), los detectores de CL son capaces de observar texturas con una resolución a escala de inclusiones fluidas [Boiron et al., 1992], aumentando el potencial de la técnica. Las mejores imágenes con la resolución necesaria para el estudio de inclusiones se logran con los detectores más eficientes, llegando a obtenerse imágenes con resolución micrométrica (Figura 4.4). En esta modalidad las muestras deben ser superficies con un pulido metalográfico montadas en un "conductive stub" y ligeramente cubiertas por carbón u oro para evitar que se carguen eléctricamente [Van den Kerkhof y Hein, 2001].

Además de la ventaja que implica la escala de observación en un sistema CL-SEM, que permite la interpretación de microtexturas, está el hecho de que los elementos activadores de catodoluminiscencia en el mineral estudiado producen líneas representativas en el espectro de emisión de catodoluminiscencia. De este modo, los colores de la catodoluminiscencia pueden ser referidos a la presencia de ciertos elementos activadores, lo que permite el uso de la CL para agrupar poblaciones de inclusiones fluidas con base en la composición relativa del mineral que las alberga [Perny et al., 1992]. Sin embargo, la catodoluminiscencia es generalmente un método cualitativo pues la correlación entre la intensidad de la luminiscencia y la concentración absoluta de las especies activadas no está bien comprendida aún [Goldstein, 2003].

Las bajas corrientes a las que opera un sistema CL-SEM, en contraste con un sistema óptico de ca-

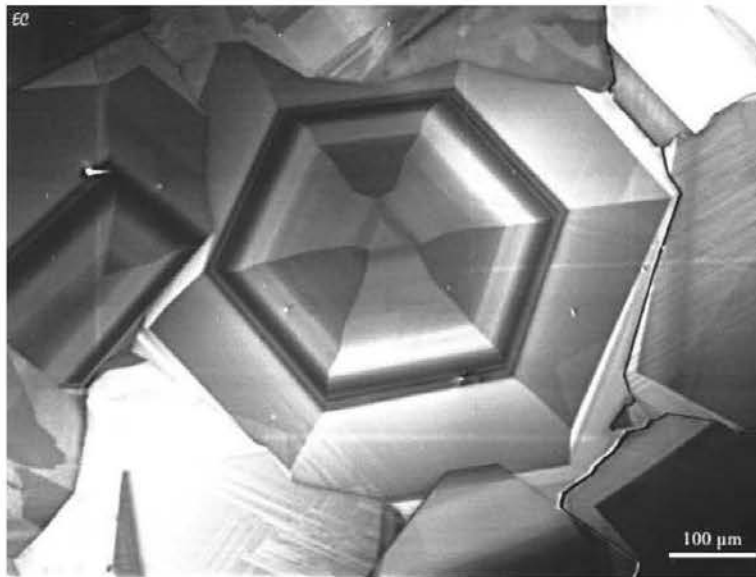


Figura 4.4: Ejemplo de imagen obtenida con catodoluminiscencia acoplada a un microscopio electrónico de barrido (CL-SEM). El ejemplo muestra el zoneamiento en un cristal de cuarzo hidrotermal, es notable el cambio de simetría trigonal en el centro del cristal a una hexagonal en la mayor parte del grano (tomada de http://www.see.leeds.ac.uk/research/igt/people/lloyd/eg_cl.htm)

catodoluminiscencia, no causan un calentamiento significativo en la muestra y se ha comprobado que inclusiones en cuarzo no han sufrido cambios en sus propiedades microtermométricas después de haber sido expuestas al haz de electrones de un microscopio electrónico [Van den Kerkhof y Hein, 2001].

Capítulo 5

Microscopía confocal láser de barrido

5.1. Introducción

La invención del microscopio confocal es atribuida a Marvin Minsky (1955) de la Universidad de Harvard, quien desarrolló la construcción de una imagen punto a punto. Al iluminar secuencialmente un solo punto de la muestra y coleccionar la luz reflejada, se lograba eliminar la luz que se dispersa cuando toda la muestra es iluminada en varios puntos al mismo tiempo y que distorsiona la imagen. Posteriormente, la luz proveniente de la muestra se hacía pasar por un pinhole que eliminaba los rayos que no provenían del punto focal. La luz deseada era coleccionada por un fotomultiplicador y la imagen se reconstruía gradualmente en una pantalla de larga persistencia. Para reconstruir la imagen de la muestra se movía la platina del microscopio y no los rayos que la iluminaban. Se emplearon solenoides de alta (60 Hz) y baja frecuencia (<60 Hz) se emplearon para mover la platina en forma vertical y horizontal respectivamente, obteniendo una imagen completa en 10 segundos.

Los microscopios modernos conservan los elementos principales y esenciales presentes en el diseño de Minsky, como la apertura del pinhole y la iluminación punto a punto; pero se han visto beneficiados por la tecnología moderna aplicada a la microscopía. Con esto se logran imágenes de mejor calidad, mayor rapidez en su adquisición, así como alta capacidad para almacenar electrónicamente las imágenes obtenidas [Sheppard y Shotton, 1997].

5.2. Aspectos teóricos y analíticos

La principal característica de la microscopía confocal láser de barrido (*Confocal Scanning Laser Microscopy*: CSLM) es la recolección de la luz reflejada o emitida por un solo plano de la muestra, el plano focal, lo que permite mayor eficiencia en la observación y máxima resolución axial de la imagen obtenida en comparación a un microscopio óptico convencional [Wilson, 1990]. El principio consiste en obstruir la luz proveniente de planos no enfocados mediante un *pinhole* confocal situado justo en el plano donde el objetivo del microscopio forma la imagen enfocada. El plano focal del microscopio y el plano donde el objetivo forma la imagen que está enfocando, son planos conjugados. Análogamente, el punto focal y el punto donde está ubicado el *pinhole* son puntos conjugados, debido a esto la denominación de microscopía confocal (Figura 5.1).

La clasificación de distintas configuraciones de microscopía confocal está basada en el método que se use para escanear la muestra. Los microscopios pueden emplear la luz reflejada o inducir fluorescencia en la muestra mediante la aplicación de fluoróculos en caso de que no se presente fluorescencia natural. También existen métodos que usan la luz transmitida a través del espécimen, pero la microscopía confocal con epifluorescencia (ver Figura 5.1) es la más usada de todas las modalidades, sobre todo en aplicaciones biológicas [Pawley, 1990, Matsumoto et al., 1993, Hibbs, 2004].

En microscopía convencional de epifluorescencia, una gran área de la muestra es iluminada (Figura 5.2a) y la emisión fluorescente de la muestra puede ser vista directamente a través del ocular del microscopio, por un analizador de imágenes o por una cámara digital. La imagen observada se forma también con la fluorescencia emitida en zonas que no son de interés, lo que interfiere en la resolución de los rasgos enfocados. En contraste, en un microscopio confocal, la imagen de la muestra se forma de manera fundamentalmente diferente. La iluminación se realiza punto a punto (Figura 5.2b) mediante el escaneo del espécimen por uno o más rayos de luz, usualmente láser y el escaneo se realiza con lentes motorizados de barrido especiales. Para iluminar la muestra el haz de láser se hace pasar por un colimador que consiste en un *pinhole* de excitación situado inmediatamente después de la fuente excitante (ver Figura 5.1), para contar con una fuente de luz puntual y asegurar que el haz que llega a la muestra sólo ilumina un punto. De esta forma, la región iluminada de la muestra es un cono con vértice en el punto focal (ver Figura 5.2b). Mediante el principio confocal se elimina la fluorescencia que está fuera de foco y se aumenta la resolución del punto enfocado.

La técnica utiliza una fuente láser como iluminación con la que se escanea la muestra píxel por píxel y línea por línea. Los datos de cada píxel son ensamblados en una imagen que representa una sección

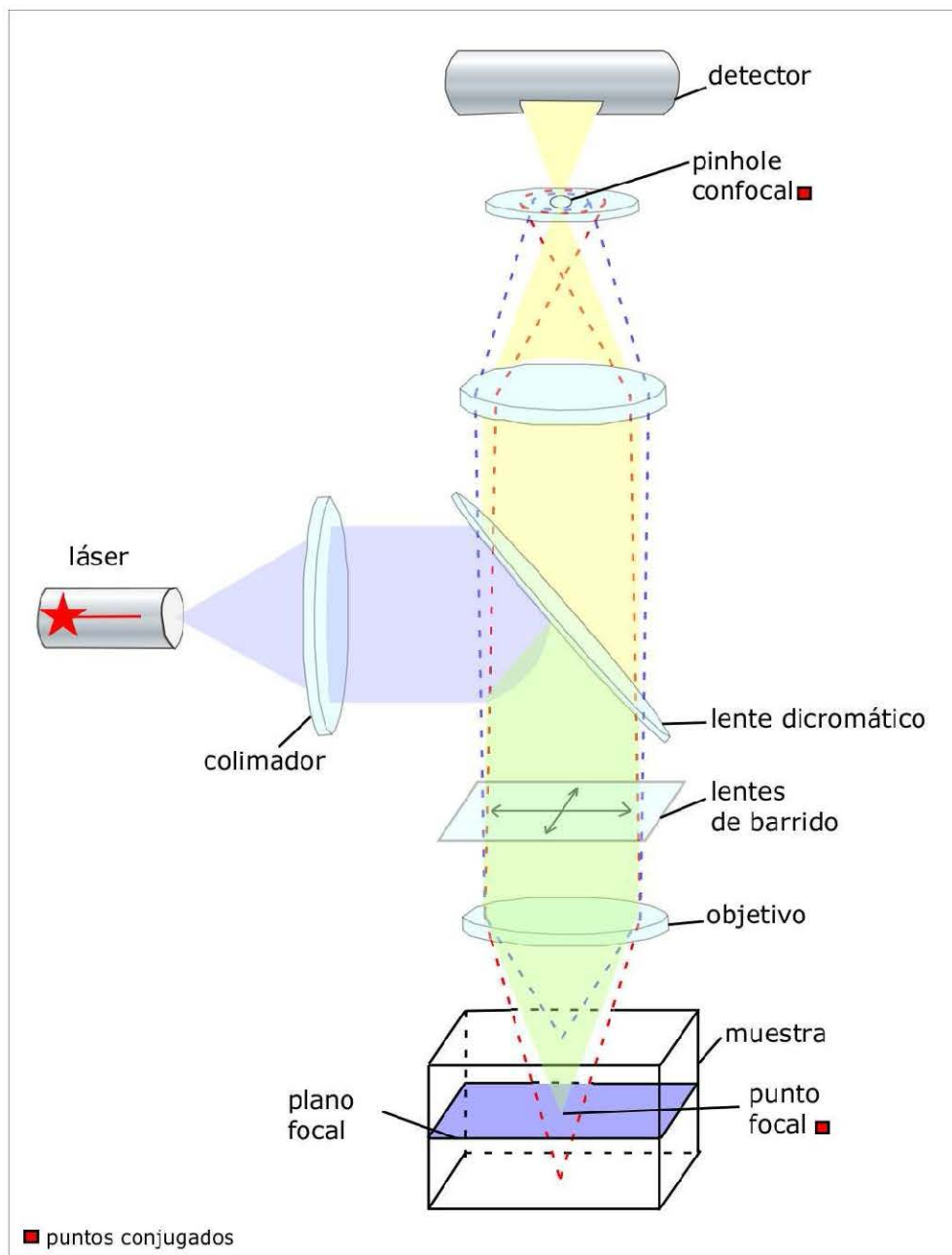


Figura 5.1: Trayectoria óptica del haz de luz en el microscopio confocal con epifluorescencia. El principio confocal se basa en la obstrucción de la fluorescencia de la muestra por medio de un pinhole. La imagen del punto focal se forma justo en donde está ubicado el pinhole, estos puntos son conjugados, característica que da nombre a la técnica: microscopía confocal.

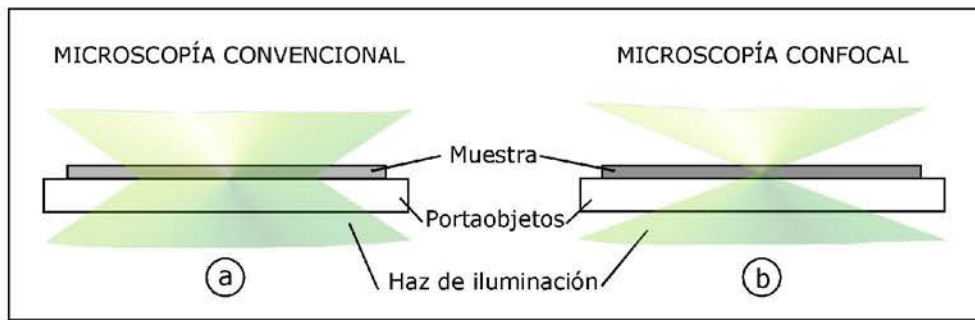


Figura 5.2: Comparación de la iluminación en un microscopio convencional (a) y en uno confocal (b). En el microscopio confocal solo se ilumina un cono de luz con vértice en el punto focal.

óptica del espécimen, distinguida por su alto contraste y resolución. Las imágenes obtenidas por el escaneo de la muestra en esta forma se denominan *secciones ópticas*, aludiendo al método no invasivo por el cual el instrumento colecta las imágenes usando luz enfocada y no medios mecánicos para seccionar un espécimen. La imagen se construye serialmente y es procesada directamente en una computadora y desplegada en un monitor de alta resolución (Figura 5.3). Cierta número de imágenes de la muestra pueden ser adquiridas con el plano focal desplazado por pasos micrométricos y pueden ser combinadas para formar un conjunto tridimensional de imágenes o *stack*, disponible para proceso digital posterior.

Con las secciones ópticas que pueden obtenerse en el microscopio confocal es posible construir una interpretación tridimensional de la muestra. La información colectada de las secciones ópticas separadas por intervalos cortos y regulares a lo largo del eje óptico, se usa para crear una reconstrucción en tres dimensiones. El software empleado puede combinar las imágenes bidimensionales (2D) de alta calidad para crear una representación tridimensional (3D) aceptable.

5.3. Aplicación en Ciencias de la Tierra

Aunque la técnica de microscopía confocal cuenta con una gran ventaja al tener la capacidad de producir secciones ópticas de la muestra con alta resolución, ha tenido poca aplicación en ciencias de la Tierra. Algunos investigadores han aplicado la microscopía confocal láser para mejorar la obtención de imágenes de microfracturas en rocas graníticas [Montoto et al., 1995] y otros para hacer mediciones cuantitativas de porosidad en rocas [Petford et al., 1999]. Otros autores han aplicado la técnica para construir imágenes de trazas de fisión en minerales, para mejorar las observaciones hechas con microscopía óptica convencional [Petford y Miller, 1992].

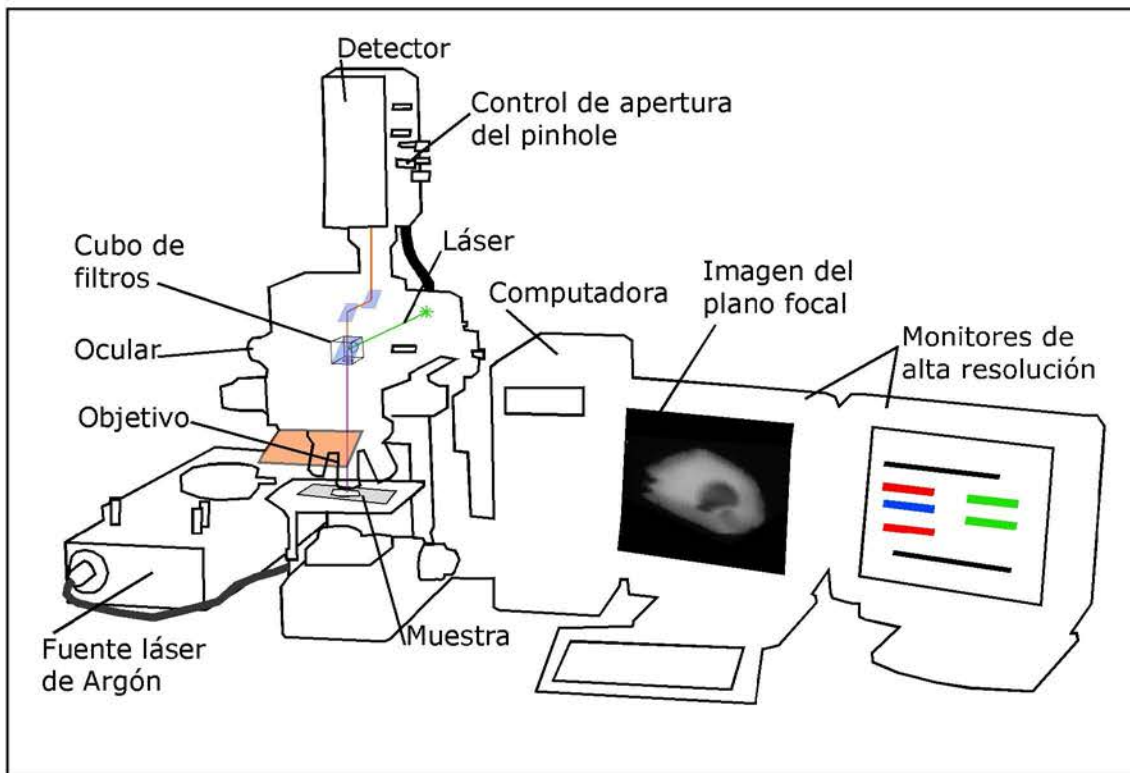


Figura 5.3: Disposición de los elementos que conforman un microscopio confocal moderno.

5.3.1. Análisis de inclusiones fluidas

Observaciones de inclusiones acuosas en cuarzos hidrotermales se han llevado a cabo con microscopía confocal en modalidad de reflexión [Petford et al., 1996]. No obstante, la aplicación más novedosa de la microscopía confocal en Geología es en el estudio de inclusiones fluidas de hidrocarburos, donde ha probado ser una herramienta eficiente en el análisis volumétrico de este tipo de inclusiones.

El estudio volumétrico de inclusiones fluidas es de vital importancia en el modelado de los fluidos atrapados en ellas, pues la proporción volumétrica de las fases presentes en una inclusión a una cierta temperatura, es función de la composición del fluido, así como de las condiciones termobarométricas (P - T) de su formación. Los acercamientos analíticos que puede hacerse al respecto incluyen por ejemplo, el cálculo rutinario del volumen de gas en inclusiones fluidas que tienen formas regulares, planas o equidimensionales que pueden ser aproximadas a cuerpos geométricos simples como una esfera, cilindro u ovoide y usando tablas de apreciación visual [Roedder, 1984, Shepherd et al., 1985]. Bodnar (1983) utilizó datos P - V - T de sistemas simples como el de H_2O - $NaCl$ - CO_2 en combinación con microtermometría y el diámetro de la burbuja en inclusiones para calcular su volumen. Itard y colaboradores (1989) han calculado el volumen de inclusiones realizando una estimación matemática resultado del procesado de las imágenes ópticas, mientras que Sharonov y colaboradores (1994) han empleado microscopía Raman en modalidad confocal para construir de forma tridimensional inclusiones. Otros autores ([Anderson y Bodnar, 1993]) han empleado una platina especial (*spindle stage*) adaptada a un microscopio petrográfico que permite cambiar la posición de la muestra haciéndola rotar en x , y , z , para caracterizar de forma tridimensional inclusiones fluidas. Más recientemente, Bakker y colaboradores (2006) utilizaron también este tipo de platina para calcular el volumen de las fases contenidas en inclusiones acuosas y reconstruir la forma de las mismas, obteniendo fotomicrografías de la muestra desde diferentes perspectivas para posteriormente analizarlas mediante un software de procesado de imágenes.

Todas las aplicaciones mencionadas representan estudios volumétricos de inclusiones que no contienen fases con moléculas fluorescentes como el hidrocarburo líquido, por lo que no emplean la microscopía confocal. El análisis volumétrico de inclusiones de hidrocarburos mediante dicha técnica se realiza con epifluorescencia (aprovechando la propiedad fluorescente del hidrocarburo atrapado), por lo que es necesario el uso de iluminación láser y de filtros ópticos. Para el estudio de inclusiones fluidas de hidrocarburos puede emplearse un láser de Argón-Kriptón que emite una luz con longitud de onda de 488 nm. El cubo de filtros adecuado contiene un filtro de excitación de 450-490 nm, uno lente dicróico de 500 nm y un filtro de emisión de 515 nm. (Ex: 450-490nm., DM: 500 nm., BA: 515 nm.)

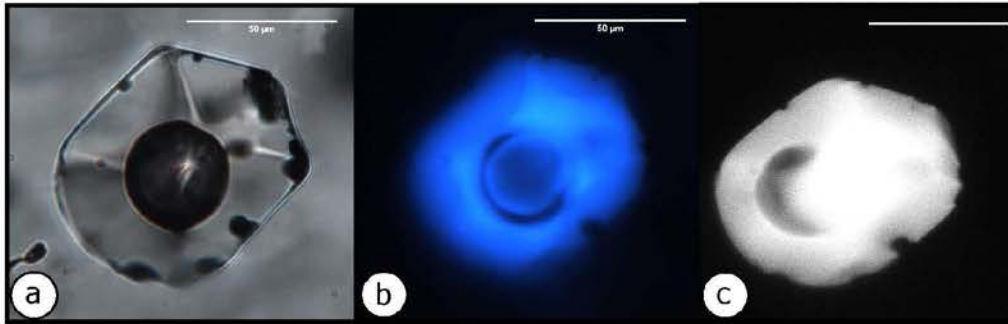


Figura 5.4: Inclusión individual de petróleo que contiene una fase de hidrocarburo líquido, una gaseosa y fases sólidas ($L_{HC}+G+S$), vista con microscopía de la luz transmitida (a), de epifluorescencia (b) y confocal (c). La escala mide $50 \mu\text{m}$

Durante el análisis se conforma un stack de secciones ópticas de una inclusión individual a la temperatura de laboratorio. Con este conjunto de imágenes bidimensionales se puede construir una visualización tridimensional de la inclusión, que da idea de su forma. Sin embargo, lo más importante de el análisis es determinar con precisión el grado de relleno de la inclusión. Esto es la relación volumétrica entre las fases gaseosa y líquida del hidrocarburo dentro de la inclusión a una cierta temperatura. En la figura 5.4 se presenta el ejemplo de una misma inclusión de petróleo vista con microscopía óptica de luz transmitida, con epifluorescencia y la imagen que construye un microscopio confocal al ensamblar todas las secciones ópticas que genera. Es posible apreciar como la resolución es mucho mejor en la imagen del microscopio confocal (Figura 5.4c), con bordes bien definidos y no difusos como en la imagen de epifluorescencia (Figura 5.4b). La figura 5.5 esquematiza el estudio realizado en una inclusión de petróleo con el microscopio confocal, desde la obtención del *stack* de secciones ópticas hasta la reconstrucción tridimensional.

El grado de relleno de la inclusión se expresa en términos del porcentaje en volumen que ocupa la fase gaseosa en la inclusión a la temperatura de laboratorio (vol. gas %) y se puede calcular mediante el procesamiento digital de las secciones ópticas utilizando el software *ImageJ* [Rasband, 1997-2006, Abramoff et al., 2004]. El fino ajuste del brillo y contraste de cada sección óptica de la inclusión es necesario para obtener imágenes bien definidas donde el contorno de la inclusión y la burbuja de gas puedan ser distinguidos claramente. Es necesario aplicar el proceso de *thresholding* en las imágenes para eliminar los píxeles que tengan un valor no deseado, reduciendo el "ruido" restante producido por la fluorescencia de planos adyacentes al plano focal, y que no fue eliminado por medio del principio confocal. El

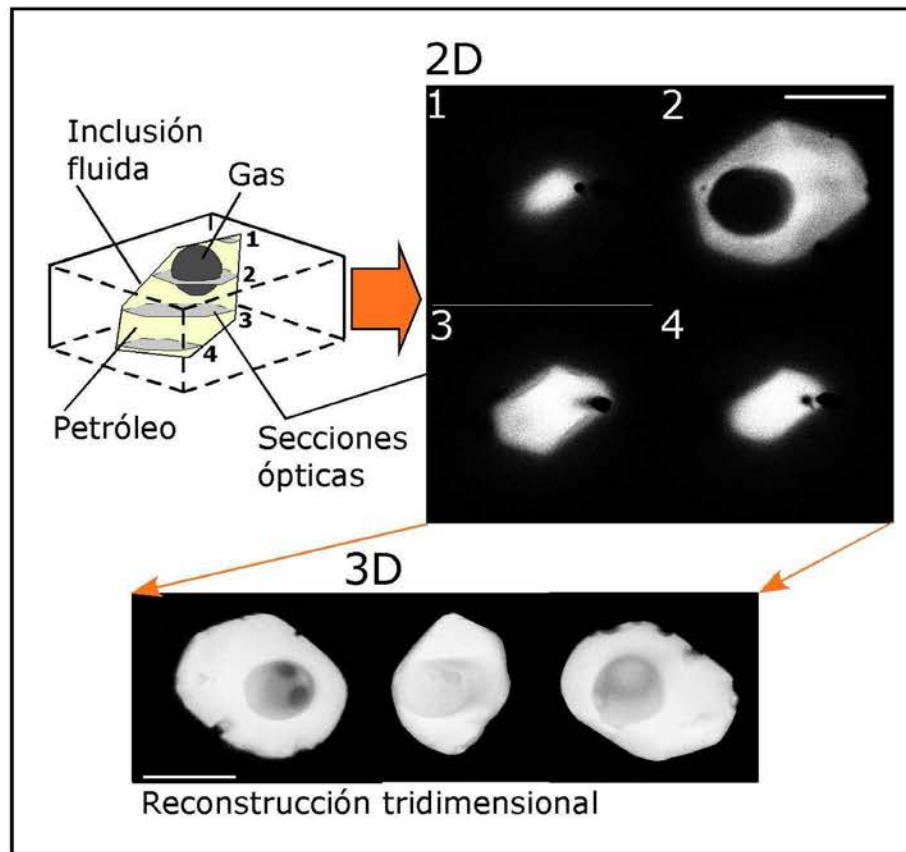


Figura 5.5: Las secciones ópticas obtenidas de una inclusión de petróleo con un microscopio confocal aportan información bidimensional que al ser procesada permite la interpretación tridimensional de la inclusión, además de cuantificaciones volumétricas. La barra blanca en las imágenes mide $50 \mu\text{m}$, todas las imágenes en cada recuadro están a la misma escala.

diámetro de la burbuja de gas y la forma de la inclusión son los parámetros clave en la determinación del intervalo de *thresholding*.

Lo que este proceso hace es que transforma el valor de todos los píxeles que no representan la imagen fluorescente del petróleo dentro de la inclusión a un valor de 256 (negro) y al resto en un valor de 0 (blanco). El resultado es una imagen binarizada compuesta únicamente por píxeles blancos y negros, a diferencia de la imagen que construye el microscopio confocal que está conformada por píxeles con valores dentro de una escala de 256 tonalidades de gris. Los límites entre píxeles negros y blancos del stack binarizado definen el contorno de la inclusión en cada sección óptica (ver Figura 5.6).

El cálculo volumétrico implica que se conozca el tamaño de cada sección óptica, es decir, que cada imagen contenga escala. De este modo cada píxel adquiere un valor de área y es posible calcular el área de la imagen fluorescente en cada sección. Además, se conoce el espaciamiento a lo largo del eje óptico

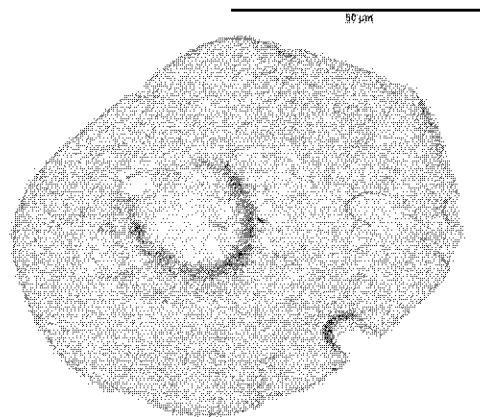


Figura 5.6: Contornos superpuestos del stack binarizado de imágenes de la inclusión presentada en las figuras 4 y 5 después de aplicar el tresholding. La escala mide $50 \mu\text{m}$.

(dirección del eje vertical "z") entre cada sección, por lo que es posible asignar un valor de volumen a cada píxel, convirtiéndose éste en un *vóxel*. Así, el conteo de los píxeles que forman las imágenes del petróleo dentro de la inclusión permite el cálculo del volumen de aceite dentro de la misma.

Es necesario tomar en cuenta que la diferencia entre los índices de refracción del aceite de inmersión requerido por el objetivo del microscopio y el mineral que alberga a la inclusión estudiada, provoca que el desplazamiento real en el eje óptico tenga que ser calculado:

$$z_{real} = z_i * \frac{n_m}{n_0};$$

donde z_i es la distancia establecida inicialmente entre cada sección, n_m y n_0 son los índices de refracción del mineral y del aceite de inmersión respectivamente.

El cálculo del volumen de la burbuja de gas puede hacerse de dos maneras. La más sencilla es asumir que la fase gaseosa forma una esfera dentro de la inclusión y medir su diámetro en la sección óptica en la que el diámetro sea máximo, dato que permite aproximar el valor de su volumen. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones, la burbuja está deformada por las paredes internas de la inclusión o por componentes sólidos de hidrocarburos, provocando que su forma tridimensional no sea una esfera. En este caso se calcula el volumen de aceite como se menciona antes y posteriormente se asignan valores de blanco a los píxeles negros que forman la burbuja de gas en las secciones ópticas. De esta forma se "homogeneiza" de forma digital a la inclusión y se puede calcular el volumen de aceite que habría dentro de ella si estuviese totalmente rellena de hidrocarburo líquido. Con esto, se puede calcular el volumen de la fase gaseosa al restar el volumen de aceite en la inclusión con la presencia de gas, del volumen

aproximado de la inclusión totalmente rellena de una fase líquida.

La precisión en el cálculo del volumen de las inclusiones por medio de microscopía confocal ha sido reportado de un 95 %, con una resolución espacial superior a $0.5 \mu\text{m}$ [Pironon et al., 1998]. Este análisis resulta de gran utilidad en el modelado de las condiciones de presión-volumen-temperatura-composición (P - V - T - x) en las que se forman, lo que permite obtener la isopleta del hidrocarburo atrapado en las inclusiones al conocer también su temperatura de homogeneización [Pironon et al., 1998, Aplin et al., 1999].

Capítulo 6

Microtermometría

6.1. Introducción

A mediados del siglo XIX el científico británico Henry Clifton Sorby considerado el padre de la petrografía moderna por sus estudios de rocas y minerales al microscopio, propuso en un artículo científico hoy clásico [Sorby, 1858], que las inclusiones fluidas en minerales representaban porciones atrapadas de líquidos, gases y fundidos a partir de los cuales el cristal había crecido. Afirmó que podían ser usadas para establecer el ambiente en que la roca o el mineral se había formado e incluso propuso que la burbuja que se observa en inclusiones bifásicas se formaba debido a una diferencia en la contracción termal del líquido y gas atrapados. Sugirió que si se pudiera calentar la inclusión hasta que la burbuja desapareciera, se podrían conocer las condiciones en las que el mineral se había formado. En aquella época sus trabajos que proponían la interpretación de fenómenos geológicos macroscópicos a partir de estudios microscópicos eran motivo de burla para la comunidad científica, pero como podrá leerse más adelante en este capítulo y en todo el presente trabajo, las conclusiones de Sorby fueron muy acertadas.

De hecho, una de las aplicaciones más importantes del estudio de inclusiones fluidas es su aplicación como paleogeotermómetros y paleogeobarómetros, lo que requiere necesariamente la medida de la temperatura a la cual ocurren los cambios de fase en el interior de las mismas como respuesta a la variación de la temperatura. Según la composición del fluido atrapado, estos cambios incluirán transiciones entre fases sólidas, líquidas y gaseosas. Este análisis se hace adaptando una platina térmica a un microscopio en un acoplamiento que permite la microtermometría (figura 6.1). Así, se pueden observar directamente los cambios de fase dentro de una inclusión al mismo tiempo que se registra la temperatura a la que

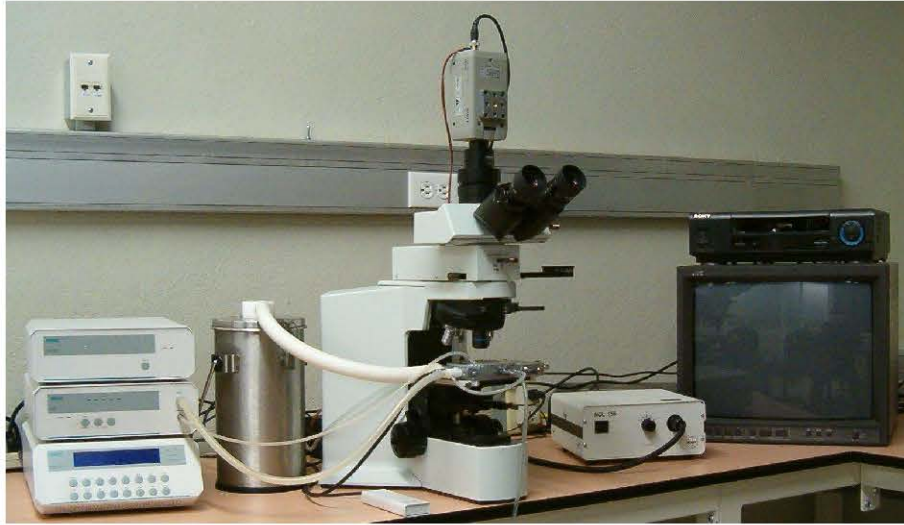


Figura 6.1: Platina térmica adaptada a un microscopio petrográfico para el análisis microtermométrico de inclusiones fluidas.

ocurren. La platina térmica está especialmente diseñada para el calentamiento y enfriamiento de varios tipos de muestras, el modelo THMS 600 de Linkam (*Linkam Scientific Instruments Ltd.*) es muy utilizado para el análisis de muestras geológicas (figura 6.2).

6.2. Aspectos teóricos y analíticos

En la platina térmica se puede enfriar y calentar una muestra cubriendo un rango de temperatura que abarca desde $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (punto de fusión del Nitrógeno líquido usado como refrigerante) hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. y registrar la temperatura con una resolución de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. El volumen interno de la platina puede ser purgado con N_2 seco para lograr que la muestra se encuentre en una atmósfera de nitrógeno y asegurar que, los procesos de calentamiento y sobre todo el de enfriamiento, sean más eficientes. El dispositivo está adaptado a una computadora que regula el flujo de Nitrógeno mediante una bomba automática o manual que controla las tasas de enfriamiento y calentamiento. El control de la temperatura puede ser totalmente automático mediante el uso de dichas rampas, o también puede ser manual. El portaobjetos dentro de la platina cuenta con perillas para poder manipular la muestra y moverla en el plano horizontal [Shepherd et al., 1985]. El microscopio utilizado debe ser apto para observaciones con luz transmitida y contar con objetivos de largo alcance y aumentos que varíen al menos de 5x a 80x.

El estudio microtermométrico se basa fundamentalmente en que las inclusiones fluidas son conside-

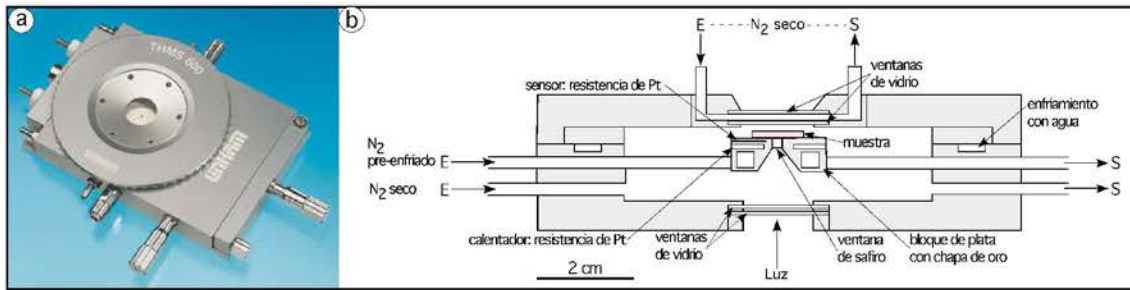


Figura 6.2: Platina térmica Linkam. a) Modelo THMS 600 (www.linkam.co.uk/); b) Sección transversal de la platina térmica mostrando sus componentes y la cámara donde se aloja la muestra (Tomada de [Shepherd et al., 1985]).

radas en términos termodinámicos como sistemas diatérmicos, isocóricos e isopléticos. El primer término se refiere a que las inclusiones son sistemas que tienen paredes o límites que permiten el flujo instantáneo de calor con su entorno. Esto es, que las inclusiones están en equilibrio térmico con el cristal que las alberga.

El segundo término indica que el volumen de las inclusiones permanece siempre constante sin importar como cambien las condiciones de presión y temperatura (P - T) del mineral que las contiene. El cristal se considera entonces un cuerpo rígido y cualquier cambio externo en los esfuerzos que lo afecten no son transmitidos al interior de la inclusión. Este hecho es importante porque las inclusiones no experimentan cambios internos en respuesta a la presión externa y la presión en el interior de una inclusión es dependiente únicamente de la temperatura; para las rocas y los fluidos libres la presión es una propiedad independiente mientras que para las inclusiones fluidas es una variable dependiente.

Finalmente, el término isoplético indica que la composición química de la inclusión permanece constante al cambiar las condiciones externas. Esto implica que el cristal es impermeable a la difusión de especies químicas. Si se analiza la ecuación del gas ideal:

$$PV = nRT$$

donde V es el volumen total, n es el número de moles de sustancia y se expresa en términos del volumen molar:

$$PV_m = RT$$

donde V_m es el volumen molar y R es la constante universal de los gases. Se tiene que para un sistema

isocórico-isoplético, como una inclusión fluida, V y n son constantes, por lo tanto V_m también lo es y la presión está dada por:

$$P = \frac{R}{V_m} * T$$

el término $(\frac{R}{V_m})$ es una constante y es claro que la presión varía en forma directamente proporcional a la temperatura.

6.3. Inclusiones acuosas

El principio de la geotermometría y la geobarometría realizada mediante el análisis microtermométrico se ilustra en la figura 6.3 para el sistema H_2O . La inclusión se forma en las condiciones P - T definidas por el punto A (Figura 6.3a y b) y a partir de ahí sigue una trayectoria de enfriamiento a lo largo del campo P - T definida por una línea de igual volumen y, por lo tanto, de igual densidad denominada isocora. Cuando la isocora intersecta la curva de líquido saturado en el punto B, una fase de vapor se forma dentro de la inclusión con un volumen molar igual al que representa el punto B'. Al continuar el enfriamiento la inclusión va recorriendo la superficie líquido-vapor (L-V) y su volumen molar global permanece constante siempre, pero el volumen molar de la fase líquida y de vapor va cambiando proporcionalmente. La fase líquida se comprime al descender la temperatura y la fase líquida se expande ocupando el lugar disponible. Al continuar el enfriamiento la isocora intersecta inevitablemente la línea triple del sistema en el punto C y entonces se forman cristales de hielo con un volumen molar indicado por el punto C'', el vapor restante tiene un volumen molar C' y el líquido corresponde a C'''. A partir de este punto todo el líquido restante se congela instantáneamente y la inclusión consiste de hielo y vapor en una proporción relativa ejemplificada por los puntos D'' y D' respectivamente en la superficie sólido-vapor (SV) (ver Figura 6.3a, b).

Si ahora desde este punto se incrementa la temperatura, la inclusión seguirá una trayectoria de calentamiento a lo largo de la misma isocora y por la superficie sólido-vapor hasta intersectarse con la línea triple del sistema en el punto C, donde todo el hielo restante se funde a la temperatura conocida como temperatura de fusión (T_f) y la inclusión consiste de una fase líquida y otra de vapor. Al continuar el calentamiento la fase de vapor va disminuyendo mientras la fase líquida va en aumento, hasta que la isocora se intersecta con la curva de saturación del sistema en el punto B (punto de burbuja) y entonces el contenido heterogéneo de la inclusión se homogeniza en una sola fase líquida a una temperatura

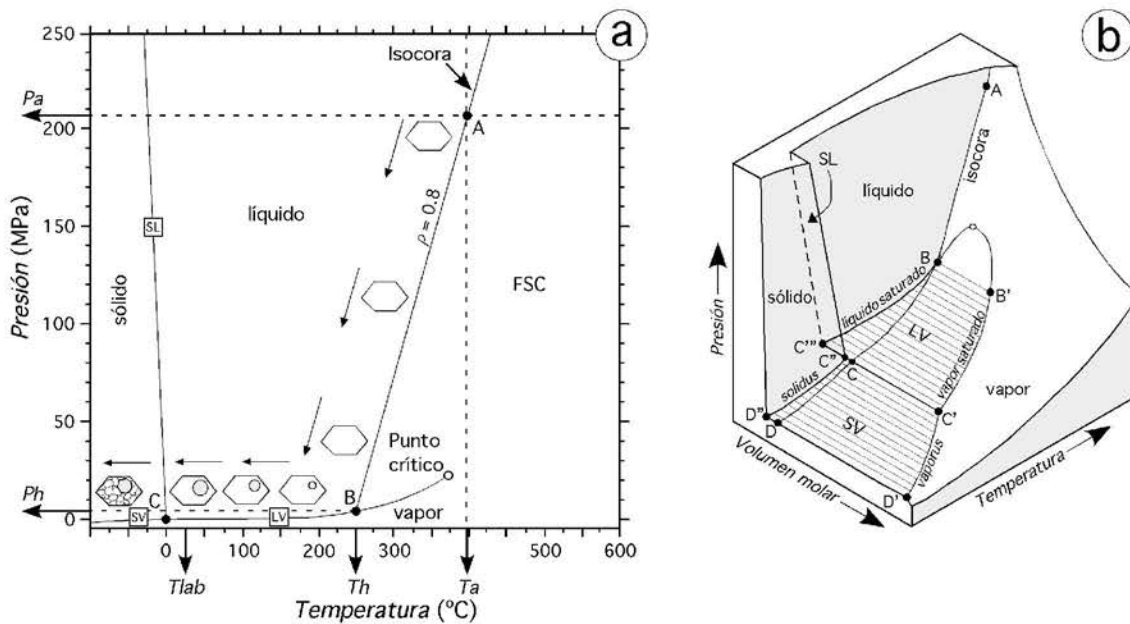


Figura 6.3: a) Diagrama de fase P - T para el agua pura. Se ilustra el principio de la aplicación en geotermometría y geobarometría de la microtermometría de inclusiones fluidas. Una inclusión formada en las condiciones de atrapamiento (T_a , P_a) definidas por el punto A, seguirá una trayectoria de enfriamiento a lo largo de una línea de igual densidad (isocora). b) Diagrama P - V_m - T para el sistema H_2O . Se muestra la trayectoria isocórica de la inclusión formada en el punto A, mostrada en el corte del inciso (a), correspondiente a un cierto volumen molar. LV: líquido-vapor, SV: sólido-vapor, SL: sólido-líquido, FSC: fluido súper crítico. Ver el texto para explicación.

denominada temperatura de homogenización (Th).

Si el calentamiento continúa, la inclusión seguirá su trayectoria por el campo líquido a lo largo de la isocora y al observar en el microscopio no se notará ningún cambio en el interior de la inclusión que indique cuando se llega a las condiciones de atrapamiento definidas por el punto A. Si el calentamiento continúa eventualmente la presión interna de la inclusión excederá aquella en su exterior y decrepitará, fenómeno que sí es observable en el microscopio.

Con esto es claro que las condiciones en la homogenización representan las condiciones mínimas de presión y temperatura (Ph - Th) de atrapamiento y formación de la inclusión y que las condiciones reales (Pa - Ta) serán mayores o iguales a las de la homogenización y estarán definidas por algún punto contenido en la isocora en el campo monofásico (punto A en la Figura 6.3). Para poder conocer las condiciones de atrapamiento y de formación reales, es necesario determinar por otros medios (p. e. otro geobarómetro o geotermómetro) la presión o la temperatura de atrapamiento, con el fin de delimitar las condiciones reales de formación de una inclusión. La temperatura de fusión (Tf) en el sistema H_2O ocurre a cero gra-

dos centígrados, pero cuando hay sales disueltas en el sistema (que es lo más común en la naturaleza) la temperatura de fusión disminuye. Lo que quiere decir que T_f es indicadora de la salinidad del fluido atrapado en la inclusión. Si se cuantifica la diferencia que hay entre la temperatura de fusión del sistema que contiene sales con la del sistema puro, se pueden consultar curvas o tablas de depresión del punto de fusión en la literatura [Bodnar, 1993] y estimarse la salinidad de inclusiones acuosas. Usualmente esto se hace en referencia al sistema NaCl- H₂O y los resultados se expresan como el porcentaje en peso equivalente de NaCl (NaCl wt. % eq.) teniendo en cuenta que componentes diferentes al NaCl pueden estar en solución también. En la realidad, durante el enfriamiento, los cambios de fase no ocurren exactamente en los puntos B y C del diagrama $P-V_m-T$ de la figura 6.3, debido a condiciones metaestables durante el enfriamiento [Roedder, 1984]. El calentamiento lento de inclusiones fluidas (solo algunos grados por minuto, generalmente entre 0.1 y 5 °C/min) en una platina térmica permite que las transiciones de fase indicadas en la figura 6.3 ocurran justo donde lo indica el diagrama $P-V_m-T$, pero al ser enfriadas las inclusiones siguen trayectorias caracterizadas por equilibrio metaestable. En una inclusión formada a altas presiones no se nucleará una burbuja de vapor cuando la isocora que define su trayectoria interseca la curva de saturación en un proceso de enfriamiento. A diferencia de la homogenización, la "heterogeneización" requiere de un exceso de energía para ocurrir y para que se forme una burbuja de vapor es necesario un desplazamiento termal del límite en el cual ocurre la reacción por un cierto T. Este fenómeno es controlado por la cinética de la reacción que produce la nucleación de vapor y por efectos de energía superficial [Avedisian, 1985]. En general, cualquier diferencia entre las condiciones $P-T$ de reacciones progradas o retrógradas se conoce como histeresis. En sistemas macroscópicos (p. e. una olla con agua) la histeresis es muy poca o inexistente pero en sistemas del orden de ng. (p. e. una inclusión fluida) la cantidad de moléculas disponible es menor y los efectos de la energía superficial se vuelven más significativos, causando desplazamientos termales del orden de algunos o de decenas y hasta centenas de grados.

Es por esto que todas las mediciones en un análisis microtermométrico se realizan mientras la inclusión se está calentando, ya sea a partir de la temperatura de laboratorio (T_{lab}) o al calentar una inclusión totalmente congelada. De esta forma se podrá registrar la temperatura de los cambios de fase de interés (T_h , T_f) sin tener problemas causados por el equilibrio metaestable de las inclusiones durante el decremento de la temperatura.

La interpretación de la información que se obtiene por microtermometría se vuelve más clara al entender las transiciones de fase del sistema en el espacio $P-V_m-T$ y los mismos principios son válidos

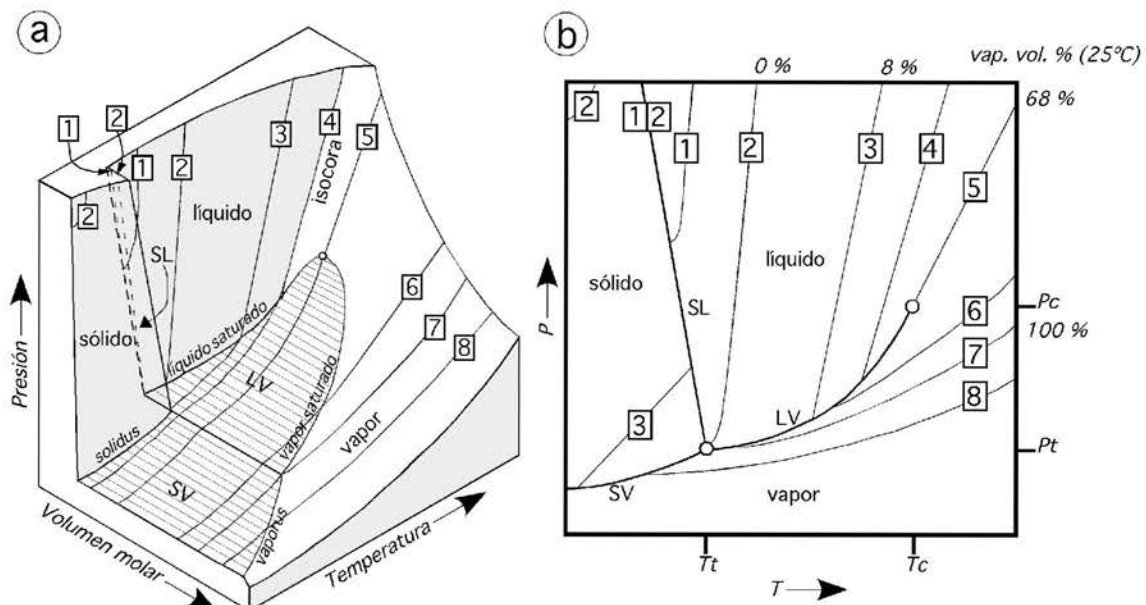


Figura 6.4: Esquema que ilustra ocho tipos básicos de isocoras para el sistema H₂O. a) Diagrama $P-V_m-T$; b) Proyección $P-T$, los porcentajes indican el volumen de la fase de vapor dentro de una inclusión (vap. vol %) a la temperatura de laboratorio (T_{lab}) para ciertas isocoras. La escala de los diagramas está exagerada con el fin de apreciar la topología del sistema. Ver el texto para explicación. Tomada de Diamond (2003).

para inclusiones fluidas multicomponentes más comunes en la naturaleza (p. e. los sistemas H₂O-NaCl, H₂O-NaCl-KCl₂, H₂O-CO₂, CO₂-N₂-CH₄, etc.). La homogenización puede ocurrir ya sea en fase líquida o gaseosa, según las condiciones de atrapamiento y la densidad del fluido atrapado. En la figura 4 se presenta el diagrama $P-V_m-T$ del agua y se indica la posición de isocoras que definen distintas trayectorias de inclusiones fluidas acuosas con condiciones de atrapamiento diferentes. La isocora número 4 es la que se utilizó en el ejemplo de la figura 6.3 que junto con las demás, representan las tipologías básicas de isocoras para el sistema H₂O.

Es notable que para la isocora número 5 la homogenización ocurre en el punto crítico del sistema y se denomina isocora crítica. Si una inclusión formada en el campo de fluido súper crítico (FSC) se enfría hasta alcanzar la temperatura crítica (T_c), una fase líquida y otra de vapor aparecen simultáneamente. Al calentar en la platina una inclusión de este tipo a partir de la temperatura de homogenización, los volúmenes relativos de la fase de líquido y vapor no cambian significativamente y el menisco formado entre ellas va perdiendo nitidez hasta que la fase de vapor desaparece súbitamente al alcanzar T_c .

Otro punto importante es notar que el grado de relleno de una inclusión a la temperatura de laboratorio (T_{lab}) puede aportar mucha información acerca de las condiciones termobarométricas del sistema,

pues da una idea de la topología de la isocora correspondiente. En la figura 6.4b se indica el grado de relleno de inclusiones a temperatura de laboratorio para ciertas trayectorias isocóricas y está expresado como el porcentaje en volumen que ocupa la fase de vapor. Para valores mayores del grado de relleno en *Tlab* se trata de fluidos menos densos (mayor volumen molar) con isocoras de menor pendiente.

6.4. Inclusiones de hidrocarburos

Información cualitativa acerca de la densidad y composición del hidrocarburo atrapado en inclusiones se puede obtener a partir de la microtermometría. La temperatura de homogeneización y la fase en la que esta ocurre son importantes. Además de reconocer que la homogeneización indica las condiciones mínimas de atrapamiento (Th , Ph), esta puede dar idea de la topología de la isocora y la isopleta del sistema. La homogeneización en fase líquida indica que se trata de un sistema compuesto de un fluido con densidad parecida a la de un líquido, con isocoras de pendiente alta. Por otro lado, si la homogeneización ocurre en fase gaseosa, entonces se trata de una densidad parecida a la del vapor, con isocoras de pendiente suave. Si al calentar un inclusión desde la temperatura de laboratorio hasta la homogeneización, la proporción de fases no cambia significativamente con el calentamiento y además el menisco observado entre las fases desaparece súbitamente en Th , se trata de una homogeneización en el punto crítico del sistema. Este caso es raro en la naturaleza [Levine et al., 1991], pero al observarlo se tendría idea de la ubicación del punto crítico del fluido. Lo más común es que ocurran homogeneizaciones cerca de las condiciones críticas [O'Reilly y Parnell, 1999] en las que el menisco entre las fases se va haciendo difuso mientras la fase líquida o gaseosa va disminuyendo rápidamente de tamaño hasta llegar a la homogeneización. En la figura 6.5 se presenta un diagrama P - T que muestra la isopleta y la isocora para los cuatro tipos generales de petróleo [Craft y Hawkins, 1959]. En este diagrama es importante notar que la temperatura del punto crítico para cada tipo de fluido va en aumento con respecto al aumento de componentes moleculares en el petróleo. Esto es, que entre más pesado sea el hidrocarburo presenta un punto crítico con temperaturas más altas, al menos en condiciones por encima del punto crítico del metano puro (-82.5 °C).

El comportamiento termal de inclusiones de petróleo a bajas temperaturas es difícil de observar y de interpretar, pues siendo el petróleo un sistema multicomponente, cualquier sólido que se forme durante el enfriamiento lo es también. Es por esto que la temperatura de fusión en un sistema de este tipo no es muy utilizada en la interpretación de la naturaleza del fluido. Las inclusiones de petróleo ricas en gas

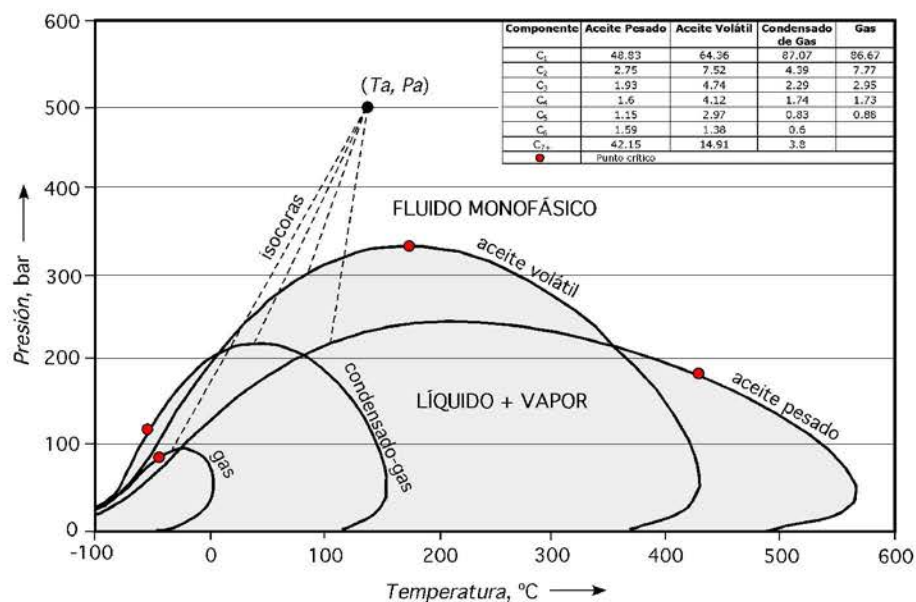


Figura 6.5: Diagrama P - T que muestra las propiedades PVT para cuatro tipos genéricos de hidrocarburos. Se presenta el ejemplo de cuatro inclusiones fluidas, una por cada tipo de hidrocarburo, que comparten las mismas condiciones de atrapamiento (T_a, P_a) , las líneas punteadas son las trayectorias isocóricas de cada inclusión. En el recuadro se presenta la fracción molar de los componentes moleculares que contienen los diferentes tipos de hidrocarburos

son las que producen resultados más reproducibles en experimentos de enfriamiento y calentamiento de fases de hidrocarburos sólidos [Teinturier et al., 2002]. De tal modo, la microtermometría de inclusiones de petróleo requiere de una interpretación no tan directa como en el sistema H_2O , ya que el petróleo es una mezcla de componentes cuyo modelado es más complejo. La regla de las fases de Gibbs describe el número de posibles grados de libertad en un sistema termodinámico cerrado y en equilibrio, en términos de las fases separadas y el número de componentes químicos que contenga:

$$L = C - F + 2$$

en donde L es la cantidad de grados de libertad, C es el número de componentes químicos y F es el número de fases. Las propiedades necesarias para definir el estado de un sistema son la presión (P), la temperatura (T) y la fracción molar (x) de los componentes en cada fase. Tomando en cuenta esto se tiene que el petróleo es un sistema multicomponente en el cual hay tantos componentes con respecto al número de fases que puede presentar el sistema, que es complejo obtener interpretaciones realistas a partir de la microtermometría. Esto significa que para una determinada Th puede haber más de una

posibilidad en la topología de la isopleta y la isocora del sistema. De igual forma, si se logran conocer las condiciones en el atrapamiento (T_a, P_a) estas pueden ser válidas para diferentes tipos de fluidos (ver figura 6.5).

Capítulo 7

Microespectrometría Raman

7.1. Introducción

El método se basa en el proceso de dispersión inelástica de luz descubierto por Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) y entonces llamado *Efecto o dispersión Raman*. Este científico indio ganó el premio Nóbel de física en 1930 por este descubrimiento, producto de sus estudios acerca de la dispersión de la luz del sol al incidir en diversas sustancias, principalmente líquidos, impulsado por los trabajos de Rayleigh (1900). Fue en un artículo famoso de la revista Nature donde Raman y Krishnan (1928) anuncian el descubrimiento de una nueva forma de *radiación secundaria*. Dicho fenómeno, antes considerado como una *fluorescencia débil* [Ramanathan, 1923], fue atribuido como una propiedad fundamental y característica de la sustancia pues no se eliminaba mediante la purificación de los líquidos.

Desde su descubrimiento hasta mediados de los 70's la espectrometría Raman fue utilizada para estudiar muestras macroscópicas, pero con el desarrollo posterior de fuentes de iluminación láser con las que se obtiene una mayor intensidad en la dispersión, el fenómeno del efecto Raman adquiere enorme aplicación en el microanálisis y el estudio de la estructura de la materia [Amelinckx et al., 1996]. Con este fin, los espectrómetros están acoplados a microscopios de uso científico y constituyen dispositivos compactos y fáciles de usar. El láser es enfocado con el objetivo del microscopio logrando una iluminación de forma puntual, lo que permite el sondeo de áreas micrométricas. Así, los instrumentos nuevos cuentan con mejor rendimiento con respecto a equipos de primera generación y mayor velocidad en la adquisición de espectros. Un espectro Raman de alta calidad puede ser obtenido en segundos o algunos minutos, para lo que anteriormente se requerían decenas de minutos u horas. Esta velocidad analítica

provoca que muchas aplicaciones puedan ser rutinarias y que sea factible el desarrollo de otras nuevas.

La espectrometría vibracional implica el uso de la luz para sondear el comportamiento de sistemas moleculares, usualmente mediante un experimento de absorción o de dispersión de la luz. La espectrometría Raman es una técnica de análisis químico que estudia la distribución espectral de la luz dispersada inelásticamente por los movimientos de enlaces moleculares covalentes en una sustancia. Ésta dispersión ocurre en longitudes de onda que están desplazadas de la longitud de onda de la luz que ilumina a las moléculas. La técnica puede usarse en la determinación de la estructura molecular así como en el análisis cualitativo y cuantitativo de especies moleculares en sistemas multicomponentes, ya que presentan espectros Raman característicos [Amelinckx et al., 1996, McCreery, 2000].

Su aplicación al estudio de inclusiones fluidas en minerales ha sido muy desarrollada desde mediados de los 70's y hoy es una técnica no destructiva eficaz que permite el análisis de inclusiones en forma individual. Siendo posible el análisis químico de las diferentes fases contenidas en la inclusión por separado. Los resultados tienen gran utilidad en la reconstrucción de las condiciones de presión-volumen-temperatura-composición (P - V - T - x) durante la formación de estas microcavidades.

7.2. Teoría básica

Cuando algún tipo de radiación electromagnética monocromática como la luz láser, incide en alguna sustancia, puede ser reflejada, refractada, absorbida, transmitida y dispersada. Los mecanismos de dispersión pueden ser clasificados en cuanto a la diferencia de energía entre la radiación incidente y la dispersada, que puede ocurrir en tres formas diferentes (Figura 7.1):

1. *Dispersión Rayleigh*. Dispersión elástica de la radiación incidente sin cambio en la energía, por lo tanto, sin cambio en la longitud de onda o la frecuencia.

2. *Fluorescencia*. Absorción completa y reemisión de radiación con una menor energía, lo que implica un aumento en la longitud de onda.

3. *Dispersión Raman*. También llamado *Efecto Raman* es la dispersión inelástica por enlaces covalentes moleculares con un corrimiento en la longitud de onda que es característico del enlace. El efecto es varios órdenes de magnitud más débil que la dispersión Rayleigh o la fluorescencia, incluso en los componentes que presentan una dispersión Raman máxima.

El efecto Raman se distingue de la fluorescencia en que para esta última, la luz incidente es completamente absorbida y el sistema es llevado a un estado excitado a partir del cual puede ir hacia varios

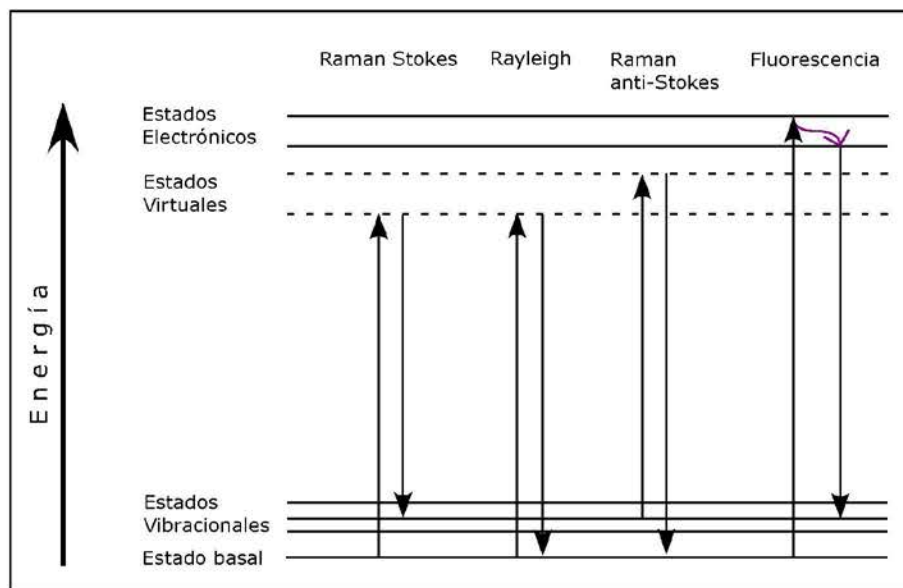


Figura 7.1: Diagrama de energía que ilustra los procesos de dispersión elástica (Rayleigh) e inelástica (Raman) de la luz así como el de fluorescencia. Ver texto para mayor detalle.

niveles inferiores de energía sólo después de una cierta duración de resonancia; esto hace del efecto Raman un efecto dispersante y no resonante como la fluorescencia. El resultado de ambos procesos es el mismo: fotones dispersados con frecuencias diferentes a los fotones incidentes y moléculas que son llevadas a niveles energéticos altos o bajos, pero la diferencia fundamental es que el efecto Raman sucede para cualquier frecuencia de la luz incidente.

Sólo una pequeña fracción de luz (1×10^{-8} de los fotones incidentes) es dispersada inelásticamente. Si los fotones dispersados tienen menor energía que los fotones incidentes (mayor longitud de onda) el proceso se denomina dispersión *Raman-Stokes*. Si al contrario, los fotones dispersados tienen mayor energía que los incidentes (menor longitud de onda), entonces se trata de dispersión *Raman anti-Stokes* (ver Figura 7.1).

El más intenso de los procesos es la dispersión Raman-Stokes, en donde el fotón incidente es dispersado desde un nivel bajo de energía. Esto se debe a que bajo condiciones de laboratorio, la muestra se encuentra en su estado vibracional basal justo antes de ser irradiada y la dispersión ocurre desde bajos niveles energéticos. El corrimiento (*shift*) en la longitud de onda se da hacia el rojo del espectro. Una vez iniciada la irradiación un cierto número de moléculas se encontrarán en niveles energéticos más altos y serán capaces de dispersar fotones con mayor energía que la de los fotones incidentes. Este es el proceso más débil correspondiente a la dispersión Raman anti-Stokes. La ganancia en energía causa el *shift* de

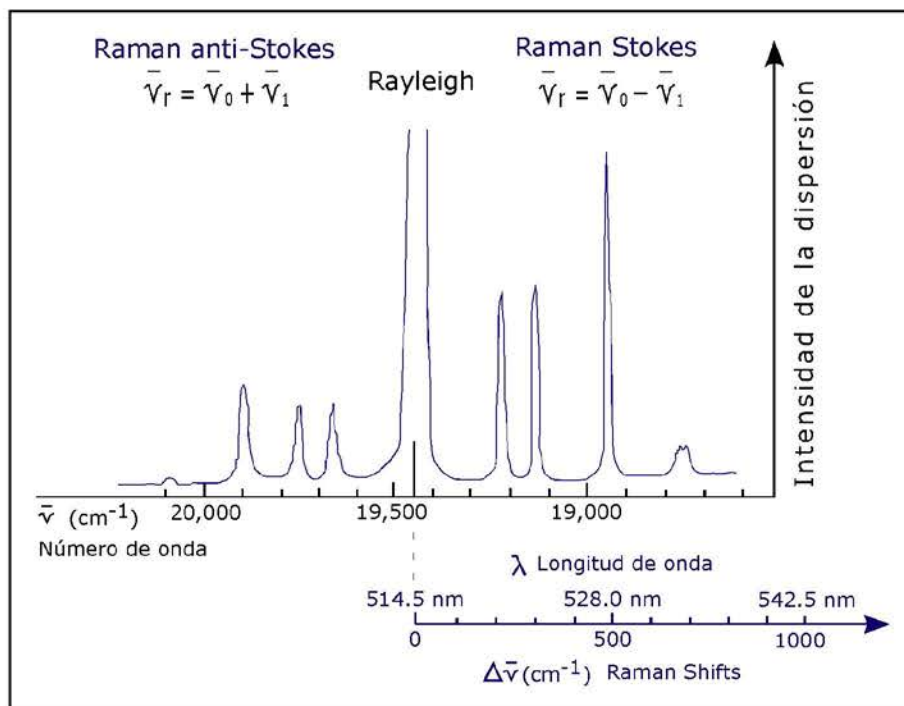


Figura 7.2: Representación esquemática de un espectro Raman provocado con la línea de excitación verde de un láser de argón con longitud de onda $\lambda=514$ nm.

la longitud de onda hacia el lado azul del espectro (ver Figura 7.1).

La diferencia de energía expresada en número de onda, entre la luz incidente ($\vec{\nu}_0$) y la dispersión Raman ($\vec{\nu}_r$), es equivalente a la energía requerida para cambiar el estado vibracional de los enlaces moleculares que provocan la dispersión. Esta diferencia de energía se denomina *Raman shift* ($\Delta\vec{\nu}$), el cual es independiente de la energía (frecuencia) de la luz incidente:

$$\Delta\vec{\nu} = \vec{\nu}_0 \pm \vec{\nu}_r.$$

Una gráfica que relaciona la intensidad del efecto Raman vs. el *Raman shift* constituye un espectro Raman (Figura 7.2). El número de onda es el inverso de la longitud de onda ($\vec{\nu} = \frac{1}{\lambda}$) y sus unidades son $[\text{cm}^{-1}]$.

El espectro de dispersión consiste de una línea fuerte (la línea de excitación, *línea Rayleigh*) de la misma frecuencia que la iluminación incidente, junto con líneas (o bandas) más débiles (*líneas Raman*) a los lados, desplazadas de la línea fuerte por algún $\Delta\vec{\nu}$. Las líneas de frecuencia menores que la luz incidente se llaman *líneas Stokes* y las de frecuencias mayores *líneas anti-Stokes* (ver Figura 7.2). Las líneas Raman que ocurren muy cerca de la línea de excitación son relacionadas con cambios en los estados energéticos rotacionales de las moléculas, sin cambios en los estados energéticos vibracionales y forman el espectro

Raman puramente rotacional. Por otro lado, las líneas que aparecen más alejadas de la línea Rayleigh están asociadas a transiciones simultáneas en los estados energéticos vibracionales y rotacionales de los enlaces moleculares.

La pérdida o ganancia de energía por la interacción de fotones incidentes en una molécula es característica de la naturaleza de cada enlace químico presente, así como de su tipo de movimiento. No todos los modos de vibración o rotación de enlaces moleculares son observables con espectrometría Raman, dependiendo de la simetría de la molécula. Sin embargo, un espectro Raman suele contener bastante información para caracterizar de una manera precisa su estructura y su ambiente. Si se estudian las longitudes de onda de la luz dispersada por una sustancia, se pueden obtener líneas en el espectro características de los diferentes enlaces químicos que contiene, así como de sus tipos de movimiento.

El hecho de que los espectros Raman son sensitivos al ambiente molecular, se ve reflejado en el cambio en la posición de un determinado pico en un espectro al ser tomado en diferentes condiciones de presión. Un ejemplo es el pico que indica el modo vibracional de estiramiento simétrico de la molécula de metano. Dicho pico se ubica en 2917 cm^{-1} a bajas presiones, pero a unos 100 MPa se ubica en 2911 cm^{-1} [Fabre y Couty, 1986]. Una variación de 6 cm^{-1} corresponde a un cambio muy grande en la presión (cerca de 100MPa) por lo que una determinación de parámetros como la densidad o la presión a partir del espectro, requiere una resolución de hasta $\pm 0.1\text{ cm}^{-1}$ en la ubicación de un pico, lo que es difícil de lograr. Si se pretende usar un espectro para obtener información acerca de la densidad de un fluido debe tenerse muy en cuenta la calibración del espectrómetro.

7.3. Instrumentación

El presente trabajo presenta resultado de la aplicación de la espectrometría Raman para el análisis de inclusiones fluidas en minerales, por lo que la instrumentación que permite los estudios a microescala es la que se revisará a continuación. La obtención de espectros a partir de volúmenes muy reducidos (algunos μm^3) requiere de avanzada instrumentación, lo que implica el acoplamiento de un espectrómetro Raman a un microscopio. Dicho ensamble fue realizado por primera vez por Delhaye y Dhamelincourt (1974) en Francia. La microexploración es posible cuando el objetivo del microscopio se utiliza tanto para iluminar la muestra como para coleccionar la luz dispersada. Posteriormente una serie de componentes ópticos son necesarios para separar la dispersión Raman de la dispersión Rayleigh y hacerla llegar hasta un detector para su cuantificación.

En la figura 7.3a se esquematiza la geometría del enfoque del láser y la recolección de la dispersión en un microespectrómetro Raman de nueva generación. Al observar la figura y tomar en cuenta lo mencionado anteriormente, es claro que un *microespectrómetro Raman* fue concebido, en esencia, como un microscopio confocal (ver Capítulo 4). El equipo cuenta con filtros holográficos (*holographic notch filters*) para bloquear la línea Rayleigh, un CCD (*Charge-Coupled Device*) como detector enfriado termoeléctricamente, un láser enfriado con aire y eventualmente un software capaz de reconocer picos provocados por rayos cósmicos y removerlos automáticamente del espectro.

La luz dispersada llega al monocromador (espectrógrafo) el cual consiste en una serie de componentes ópticos que descomponen la luz en forma espectral. Éste tratamiento requiere del uso de una rejilla de reflexión (*reflection grating*), que es como un prisma pero mucho más eficiente, el cual descompone la luz en sus longitudes de onda componentes. Posteriormente la cantidad de luz de diferentes longitudes de onda puede ser medida por el CCD. Éste es esencialmente un sensor electrónico de luz usado en cámaras digitales, muy sensible y preciso. Con él que se puede medir la intensidad de la luz que incide en un área para obtener una imagen de la muestra o medir la intensidad de la luz en una sola dimensión y longitud de onda, para obtener un espectro de la muestra.

El uso de filtros holográficos provee de un alto rendimiento y permite la detección de señales muy débiles. La óptica confocal aporta una resolución espacial micrométrica y ayuda a eliminar la fluorescencia. Con estos componentes los nuevos microespectrómetros Raman (Figura 7.3b) pueden contar con una alta sensibilidad y un rápido tiempo de adquisición.

7.4. Aspectos analíticos

La intensidad de un pico en un espectro Raman puede ser expresada así:

$$I \sim I_0 \sigma_\lambda N \Omega T_\lambda s_\lambda \dots (1),$$

donde:

- I_0 es la irradiancia del láser en la muestra [W / cm^2],
- σ_λ es la sección eficaz de dispersión Raman (*Raman scattering cross-section, RSCS*) de la línea Raman analizada [$cm^2 / molécula$]. El cual es un parámetro físico fundamental de vibración molecular que determina el número de fotones que son dispersados inelásticamente con relación al número de fotones incidentes,
- N es el número de moléculas en el volumen sondeado V ,

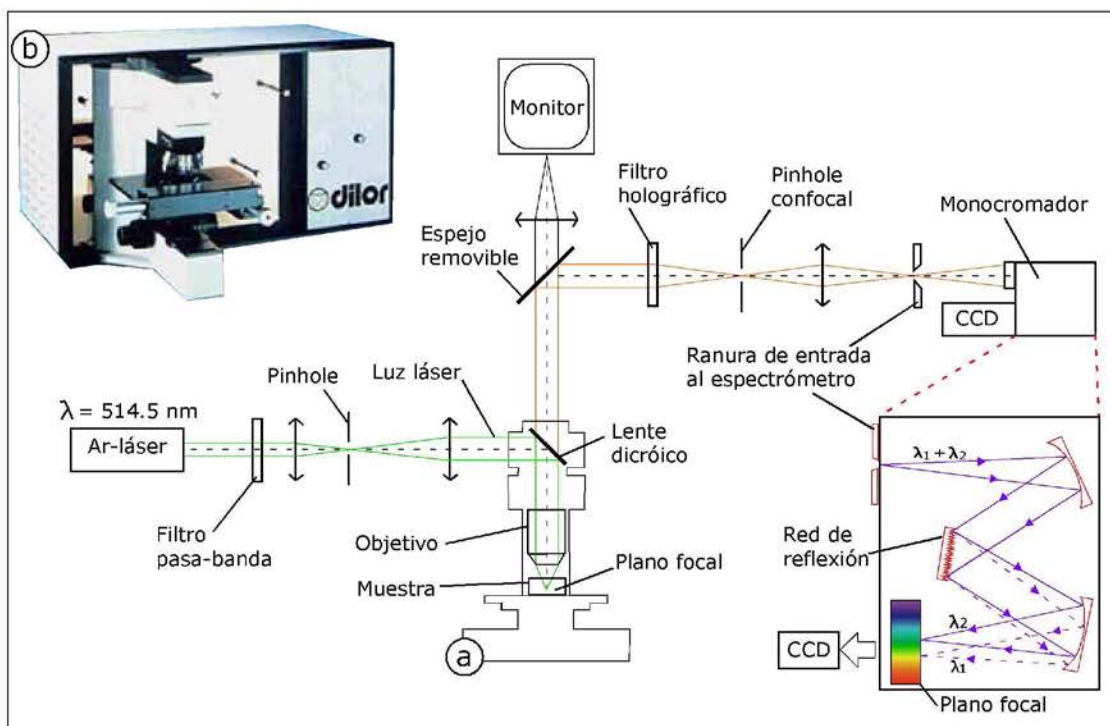


Figura 7.3: Microespectrometría Raman. (a) Geometría del enfoque del láser en la muestra y la recolección de la dispersión Raman en un detector. (b) Microespectrómetro de nueva generación (1997) LABRAM diseñado con óptica confocal, filtros holográficos y un CCD como detector.

- Ω es el ángulo sólido de colección de la luz Raman [sterad] y
- T_λ y s_λ son el rendimiento del instrumento y la sensibilidad del detector a la longitud de onda λ respectivamente.

Como el volumen a analizar con microespectrometría es muy reducido, entonces el valor de N es muy pequeño en la ecuación (1) y tienen que modificarse otros parámetros como I_0 y Ω con el fin de maximizar I. La forma de lograr esto es mediante el ensamble de un espectrómetro Raman a un microscopio, explicado antes, pues al iluminar la muestra mediante el objetivo se disminuye N (y por lo tanto V) mientras se maximiza Ω . De hecho, los objetivos con alta apertura numérica (N_A) son capaces de enfocar el haz del láser en un volumen muy pequeño y de coleccionar bajo un gran ángulo la luz dispersada por dicho volumen. De esta forma el enorme aumento de I_0 logrado con el uso del láser y el amplio ángulo de colección Ω , compensan el reducido número de moléculas iluminadas N.

Una vez que se cuenta con un espectro Raman, el análisis cuantitativo de algún componente químico en la muestra puede ser llevado a cabo mediante el cálculo de su fracción molar a partir del mismo espectro. Con base en la teoría de polarizabilidad de la dispersión Raman de Placzek, la ecuación [Schrötter y Klöckner, 1979] para obtener la fracción molar de un componente a en una mezcla es:

$$x_a = \frac{I_a}{\sum \frac{\sigma_i * E_i}{I_i}} \dots (2),$$

en la que:

- x_a es la fracción molar del componente a,
- I_a es la intensidad de la banda Raman (área bajo el pico correspondiente del espectro),
- σ_a y E_a son la sección eficaz de dispersión Raman y la eficiencia instrumental para el componente a respectivamente.

Mientras que x_i , I_i , σ_i y E_i representan los mismos valores para todos y cada uno de los componentes presentes en la mezcla, el símbolo Σ implica la suma.

La complejidad de la ecuación reside en la determinación del valor de la eficiencia del instrumento (E) y la definición de la sección eficaz de dispersión Raman, con cierto grado de precisión. La eficiencia instrumental tiene que ver con la transmitancia de todos los componentes ópticos involucrados en la trayectoria óptica de la luz dispersada desde el objetivo hasta el detector, por lo que el uso de una luz estándar con características precisas (un láser) es básico. Para contar con un valor de eficiencia es útil definir un *factor del instrumento*, el cual se deriva de la comparación del espectro de mezclas de gases

estándar con el espectro calculado a partir de secciones eficaces de dispersión Raman conocidas. Sin embargo, esto puede ser difícil debido a aspectos fundamentales de la sección eficaz [Chou et al., 1990] y para cada tipo de análisis químico se desarrollan métodos rutinarios de calibración de la eficiencia del instrumento.

El concepto de *sección eficaz* (*cross-section* en inglés) en física nuclear y de partículas se usa para expresar la probabilidad de interacción entre partículas y puede caracterizar por ejemplo, la naturaleza estadística de eventos de dispersión. Así, una sección eficaz diferencial de dispersión define la probabilidad de observar una partícula dispersada en un cierto estado cuántico por unidad de ángulo sólido, como dentro de un cono de observación, si se irradia una partícula con un flujo de partículas (como al usar un láser en un experimento de microespectrometría). La sección eficaz integral se obtiene al integrar la sección eficaz diferencial y extiende la observación a una esfera. Puede notarse que la sección eficaz es una medida de la superficie efectiva de partículas afectadas, por lo que se expresa en unidades de área y puede entenderse como un indicador de la eficiencia de la dispersión [Newton, 1996].

La sección eficaz de dispersión Raman puede ser dependiente o independiente de la frecuencia del láser empleado y lo importante a tener en cuenta es que el uso de la sección eficaz independiente de la frecuencia puede conducir a errores en el cálculo de fracciones molares con la ecuación (2). Sin embargo, la dependencia de la frecuencia por parte de la sección eficaz diferencial de dispersión, es significativa solo para grandes diferencias en la frecuencia del láser.

Los valores de la sección eficaz de dispersión Raman independiente (σ^0) y dependiente (σ) de la frecuencia son relativos a la eficiencia de dispersión del N₂, molécula para la cual el Raman shift es de 2331 cm⁻¹ y tanto σ^0 como σ adquieren el valor de 1. Los valores de σ^0 son normalizados y se usan solo para comparar resultados medidos a diferentes longitudes de onda. El cálculo de la composición de una mezcla a partir del área de picos en un espectro requiere del uso de valores de σ . En la tabla 7.1 se muestran valores de σ con respecto a diferentes longitudes de onda, así como de σ^0 y del Raman shift para algunas moléculas.

7.5. Microespectrometría Raman de inclusiones fluidas

Los primeros estudios Raman exitosos de inclusiones fluidas publicados fueron hechos por Rosasco y colaboradores (1975) y Dhamelincoourt & Schubnel (1977). A partir de este momento y durante una década, hubo un gran desarrollo de la técnica gracias a varios trabajos que aplicaron la micro-

Especies	$\Delta\nu$	σ^o	$\sigma(488\text{nm})$	$\sigma(514\text{nm})$	$\sigma(633\text{nm})$
N ₂	2331	1	1	1	1
O ₂	1555	1.03	1.03	1.2	1.3
H ₂	4156	3.54	3.54	2.3	2.0
H ₂ O liq	3219*				
H ₂ O vap	3657*	3.29	3.29		
SO ₂	1151	4.03	4.03	5.3	5.6
H ₂ S	2590				
CH ₄	2917	8.63	8.63	7.5	7.2
C ₂ H ₆	2954				
¹² CO ₂	1285 (ν_1)	0.8	0.8	1.5	1.6
	1388 ($2\nu_2$)	1.23	1.3	1.5	1.6

Cuadro 7.1: Raman shifts ($\Delta\nu$, en cm^{-1}), secciones eficaces relativas de dispersión Raman independientes (σ^o) y dependientes de la frecuencia (σ , para $\lambda=488, 514$ y 633 nm) de algunas especies químicas fluidas. * Banda extensa de cientos de cm^{-1} . Tomada de Burke (2001).

espectrometría Raman al estudio de inclusiones fluidas [Guilhaumou et al., 1978, Rosasco et al., 1975, Dhamelincourt y Schubnel, 1977, Bény et al., 1982, Touray et al., 1985, Pasteris et al., 1988, Wopenka y Pasteris, 1986, Kerkhof, 1988, Dubessy et al., 1989] y que sentaron la base del desarrollo posterior. Estos trabajos pioneros presentaron las primeras aplicaciones y plantearon las posibilidades del método. Los primeros análisis cuantitativos se llevaron a cabo usando las secciones eficaces conocidas en el momento. A este respecto, el trabajo de Schröter & Klöckner (1979) acerca de la sección eficaz de dispersión para un buen número de fluidos, fue una base importante en el desarrollo de la microespectrometría Raman. Los trabajos posteriores han ido especializándose más y abordando en el estudio de inclusiones fluidas sintéticas, en continuar la discusión acerca de las limitantes de la técnica y la optimización de las condiciones analíticas.

7.5.1. Especies detectables en inclusiones fluidas

La obtención de información espectral cuantitativa del fluido dentro de una inclusión (usualmente un fluido supercrítico) que contiene gases disueltos y sólidos, englobada y aislada en un sólido semitransparente, puede efectuarse con un microespectrómetro Raman. Al enfocar el haz del láser en las diferentes fases de la inclusión, pueden analizarse a partir de su espectro de forma no destructiva con resultados valiosos. Roedder (1990) menciona que para que un estudio analítico de inclusiones fluidas sea completo, debe tratar de conocerse toda una serie de características. Entre ellas está la concentración de los principales solventes y de los solutos mayores y menores. También la concentración de metales pesados, el pH y el Eh, la concentración de especies con elementos de valencia variable, las especies orgánicas

COMPONENTES EN INCLUSIONES FLUIDAS
LÍQUIDOS a temperatura de laboratorio
Principales solventes: H_2O , CO_2 , H_2S
Principales iones en solución: Na, K, Ca, Mg, Cl, HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , HSO_4^- , SO_4^{2-}
Iones en solución: Li, Al, Fe, B, Ba, Br, Mn, NH_4^+ , P, F, Si
Otros: compuestos orgánicos como hidrocarburos, acetatos, oxalatos
GASES O FASES SUPERCRÍTICAS a temperatura de laboratorio
Componentes mayores: $^{12}CO_2$, CH_4 , N_2 , H_2O
Componentes menores: $^{13}CO_2$, H_2S , C_2H_6 , C_3H_8
Componentes raros: SO_2 , CO , COS , H_2 , O_2 , NH_3 , hidrocarburos mayores, He, Ar
SÓLIDOS a temperatura de laboratorio
Toda clase de minerales hijo (<i>activadores de señal Raman</i> y no activadores)
<i>grafito, materia carbonosa</i>
SÓLIDOS a bajas temperaturas
<i>Hidratos de sales de Na, Ca, Mg, Li</i>
<i>Hidratos de gases (clatratos) de CO_2, CH_4, N_2 y H_2S</i>
Normal: no activan dispersión Raman
<i>Cursiva: sí activan dispersión Raman análisis cualitativo</i>
Negritas: sí activan dispersión Raman, análisis semi-cuantitativo

Cuadro 7.2: Componentes en inclusiones fluidas detectables por microespectrometría Raman. Tomada de Burke (2001).

si es que existen. La concentración de especies gaseosas y la firma isotópica de los elementos mayores y algunos otros. Debido a que es imposible y en general innecesario realizar la totalidad de estudios analíticos potencialmente posibles en una inclusión, cada estudio responde a preguntas específicas que requieren de la determinación de sólo alguna de las recomendaciones mencionadas. Burke (2001) retoma éstas consideraciones y elabora una tabla en la que se indican las especies que son susceptibles de ser detectadas y analizadas cualitativa o cuantitativamente con microespectrometría Raman. Dicha lista se presenta también aquí en la tabla 7.2.

Ya que la dispersión Raman es ocasionada por la interacción de radiación electromagnética con los enlaces covalentes presentes en una sustancia, entonces las especies activadoras de señal Raman no pueden ser monoatómicas, hecho notable al leer la tabla 7.2. Así, la dispersión sólo ocurre en moléculas o iones moleculares en gases, líquidos y sólidos. El estudio cuantitativo puede llevarse a cabo princi-

palmente en fases gaseosas y algunos componentes en solución. La presencia de muchas otras especies puede ser reconocida por sus picos característicos en el espectro Raman y para algunos cationes simples en solución, esto sólo puede llevarse a cabo a partir del estudio de sus hidratos a bajas temperaturas.

7.5.2. Calibración

La posición en un espectro de los picos de las especies químicas en una mezcla fluida puede ser verificada al compararla con la posición de las líneas del plasma, que pueden obtenerse al retirar el filtro monocromador de la trayectoria del láser. La calibración del espectrómetro para microanálisis, como ya se mencionó, requiere conocer con precisión los valores de la sección eficaz de dispersión Raman relativa para las diferentes especies y la eficiencia espectral del instrumento. Pero debido a que las secciones eficaces varían con la temperatura, presión y la composición del fluido, es necesaria la calibración empírica de los microespectrómetros Raman. Lo ideal sería contar con mezclas de fluidos estándar de composición y presión interna conocida, pero como no existen, se comparan los resultados con aquellos obtenidos por microtermometría de inclusiones fluidas naturales [Guilhaumou, 1982] y sintéticas [Wopenka y Pasteris, 1986, Guillaume et al., 2003]. Estas comparaciones han tenido resultados exitosos y consistentes en numerosos trabajos [Burke, 2001]. Las calibraciones empíricas que se han llevado a cabo para el estudio de inclusiones fluidas, incluyen también estudios de mezclas de gases de composición conocida en tubos capilares [Wopenka y Pasteris, 1987], en tubos de cuarzo sellados (*sealed-fused quartz tubes*) [Kerkhof, 1988], en celdas de alta presión y en tubos de vidrio silicatado (*silica-glass*) [Chou et al., 1990].

7.5.3. Inclusiones acuosas

Dado el hecho de que el diámetro del haz del láser puede llegar a ser del orden de 1-2 μm , el estudio de inclusiones acuosas bifásicas puede llevarse a cabo por separado en la fase líquida y en la gaseosa para obtener la concentración de gases. Si se quiere obtener la concentración de algún gas en la totalidad de la inclusión, se debería conocer la relación líquido-vapor para poder estimar la composición, Sin embargo, errores en el cálculo volumétrico de las fases dentro de la inclusión puede llevar a errores en la cuantificación final. Una forma muy interesante de resolver esta complicación es la captura del espectro en la inclusión homogenizada, al adaptar una platina térmica al microespectrómetro [Dubessy et al., 2001]. Esto permite calcular la concentración de gases en un fluido homogéneo y hace notar la ventaja de la combinación entre la microtermometría con la microespectrometría Raman. La determinación de la sali-

nidad del fluido atrapado en una inclusión por medio de microtermometría puede presentar problemas debidos a metaestabilidad de la solución, la formación de clatratos y el agrandamiento de inclusiones durante el enfriamiento [Bodnar, 2003]. La detección de iones monoatómicos como Na^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Cl^- es imposible pues no son especies que activen dispersión Raman (ver Tabla 7.2), sin embargo, su concentración afecta el enlace entre los átomos de hidrógeno en la molécula de agua y esto afecta la forma del espectro que se adquiere. Algunos autores [Mernagh y Wilde, 1989, Dubessy et al., 2002] han desarrollado parámetros para calcular la clorinidad de la fase acuosa (con la finalidad de calcular la salinidad) en una inclusión a partir de espectros Raman sin necesidad de la microtermometría. Aunque los electrolitos no son detectables en un espectro Raman, sus sales hidratadas a temperaturas bajas sí lo son. Algunos autores han podido inferir la presencia de cierto ión en solución al identificar su hidrato en el espectro obtenido de sólidos contenidos en una inclusión congelada [Dubessy et al., 1982]. Este análisis nos es simple debido a que es necesario que el cristal de la sal hidratada tenga un tamaño que permita analizarlo, además de la gran cantidad de cationes que pueden estar presentes en la inclusión y la posibilidad de formación de hidratos mezclados. La conjunción de microtermometría y microespectrometría es nuevamente notable aquí, en el estudio espectroscópico y a la vez criogénico de inclusiones fluidas. Lo que ayuda a conocer el comportamiento de fases a bajas temperaturas en una inclusión [Samson y Walker, 2000].

7.5.3.1. Cálculo de la fracción molar del metano en inclusiones acuosas

Más adelante en este trabajo se presentará el modelado termodinámico de inclusiones acuosas, el cual requiere conocer la fracción molar del metano en la inclusión, además de la temperatura de fusión (T_f) y la de homogenización (T_h). La concentración del metano en inclusiones acuosas se determina mediante el cálculo de la relación de áreas bajo los picos del metano y la banda del agua ($\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$) en un espectro Raman [Pironon et al., 2003]. La relación entre este cociente y la concentración molar del metano se obtiene gracias a la calibración con inclusiones de referencia [Dubessy et al., 2001] con ayuda de la ecuación de estado de Duan [Duan et al., 1992]. La concentración de metano es necesaria para efectuar el modelado termodinámico del fluido acuoso y el procedimiento analítico para obtenerla es el siguiente [Pironon, 2004]:

- Se obtiene un espectro del mineral que contiene a las inclusiones fluidas con el fin de conocer sus bandas de vibración,
- El láser de la microsonda se enfoca en la burbuja de gas de la inclusión y se obtiene un espectro

con el fin de detectar el metano gaseoso a 2917 cm^{-1} (Figura 7.4a). Si el metano no es detectado en la fase gaseosa, no podrá ser detectado a la temperatura de homogenización,

- Se obtiene un espectro de la fase líquida a temperatura de laboratorio (Figura 7.4b) con el objeto de obtener la banda del agua,
- La inclusión es calentada hasta la temperatura de homogenización y se obtiene un espectro del líquido (Figura 7.4c)
- Se calcula el área bajo la curva de las bandas del metano y el agua en el espectro de la inclusión homogenizada (Figura 7.4c). Se utiliza una línea base en el caso de una débil luminiscencia y/o fluorescencia
- Se determina la relación entre el área de las bandas del metano y el agua ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$). Esto sirve para calcular la fracción molar del metano teniendo en cuenta la clorinidad de la inclusión.

Una vez que se conoce la relación de áreas, se puede calcular la concentración de metano si se conoce la clorinidad de la inclusión. Para saberla puede emplearse la temperatura de última fusión que se usa en términos de salinidad. Otra forma es mediante los espectros Raman. La forma de la banda del agua en el espectro es diferente cuando se trata de la inclusión a temperatura de laboratorio o a la temperatura de homogeneización. De tal modo, la molalidad de cloruro de sodio está dada por:

$$mNaCl = 5,0721 * \left(\frac{I(3425)}{I(3260)} - 6,1364 \right),$$

donde $mNaCl$ es la molalidad de cloruro de sodio, $I(3425)$, $I(3260)$ son la intensidad del hombro del agua correspondiente a un Raman *shift* de 3425 cm^{-1} y 3260 cm^{-1} respectivamente.

La concentración molar de metano está dada por:

$$mCH_4 = (72 - 35 * e^{-1,1(mNaCl)}) * \frac{CH_4}{H_2O},$$

donde mCH_4 y $mNaCl$ son la molalidad de metano y cloruro de sodio respectivamente y $\frac{CH_4}{H_2O}$ es la relación de áreas entre el pico del metano y la banda del agua en el espectro de la inclusión homogeneizada.

7.5.4. Otros tipos de inclusiones

Las inclusiones acuosas-carbónicas que a temperatura de laboratorio son multifásicas, pueden analizarse también a temperaturas ligeramente mayores a la de homogenización para poder tener información de su composición general y densidad [Dubessy et al., 1999].

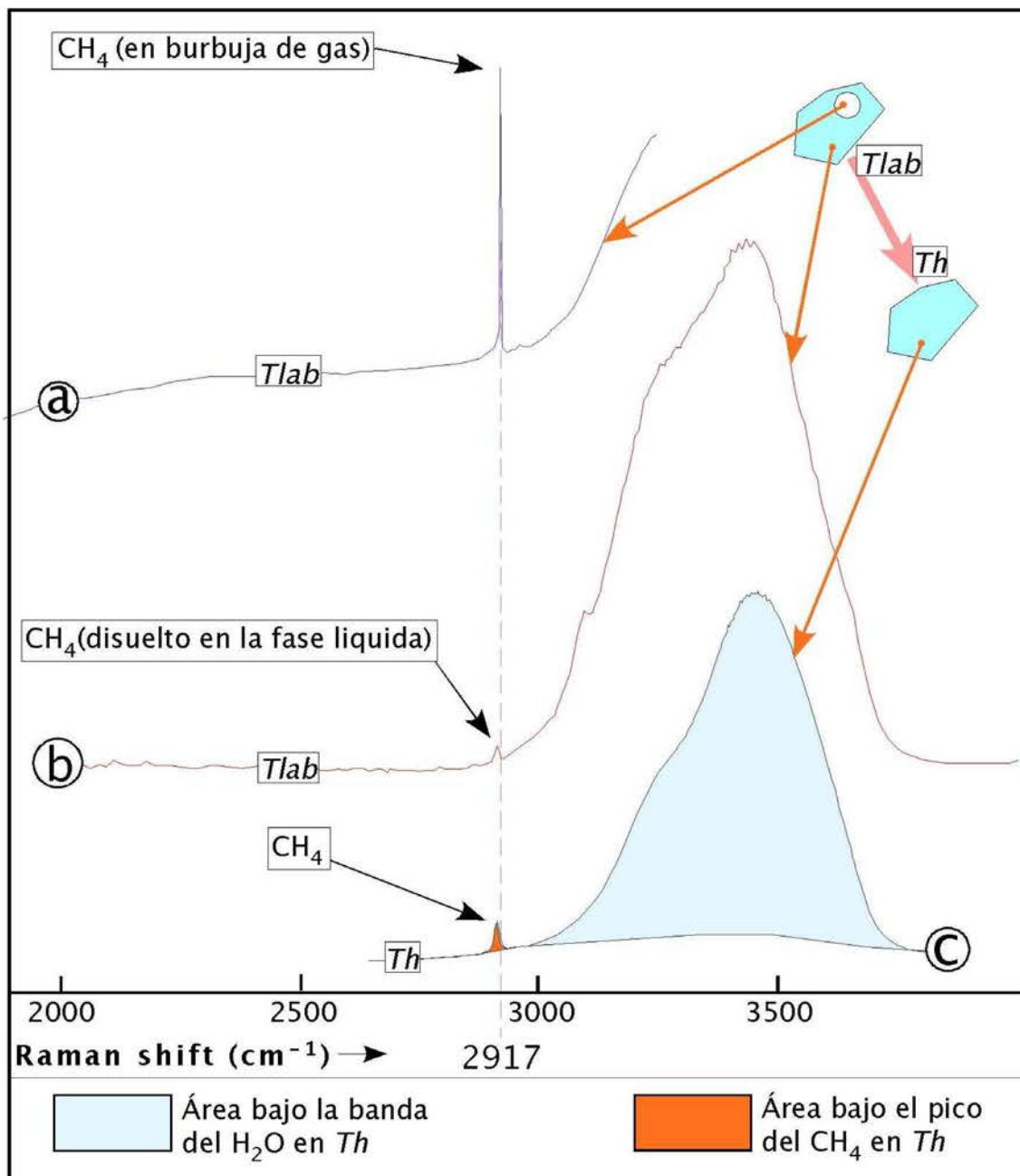


Figura 7.4: Espectros Raman: *a*) de la fase gaseosa en una inclusión acuosa a la temperatura de laboratorio (*Tlab*). *b*) de la fase líquida en una inclusión acuosa en *Tlab*. *c*) del contenido líquido de la inclusión acuosa a la temperatura de homogeneización (*Th*)

Al enfriar este tipo de inclusiones se forman clatratos en su interior que pueden ser identificados por su espectro Raman [Sum et al., 1997]. Aunque no son siempre visibles al microscopio y además, ocurre un fraccionamiento de los gases para formar clatratos muy variable, lo que puede conducir a cálculos erróneos de la composición de la fase gaseosa en estas inclusiones. Los análisis de espectrometría Raman en inclusiones de petróleo es prácticamente imposible debido a que los hidrocarburos líquidos son fluorescentes y no permiten la detección de la débil señal Raman, además de que el hidrocarburo puede degradarse al ser expuesto al láser. Sin embargo algunos autores han llevado a cabo estudios exitosos en inclusiones de petróleo [Guilhaumou et al., 1988, Pironon, 1993, Orange et al., 1996]. Los estudios son esencialmente cualitativos por el problema que implica el cálculo de las secciones eficaces de dispersión Raman para hidrocarburos selectos, algunas de ellas reportadas por Stephenson (1974).

7.5.5. Mineral huésped y minerales hijo

La obtención y análisis de espectros Raman de minerales ha sido efectuada por varios autores (entre ellos: [Griffith, 1987, McMillan y Hofmeister, 1988, Pinet et al., 1992] y actualmente hay disponibles en Internet bases de datos espectrales con cientos de espectros Raman de diversos minerales provocados por luz láser de diferentes longitudes de onda y adquiridos por distintos grupos. A continuación se enlistan algunas fuentes:

- <http://minerals.gps.caltech.edu/files/raman/> (Caltech)
- <http://rruff.geo.arizona.edu/rruff/> (Arizona)
- http://www.dst.unisi.it/geofluids/raman/spectrum_frame.htm (Siena)
- <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/> (Lyon)
- <http://www.fis.unipr.it/~bersani/raman/raman/spettri.htm> (Parma)
- <http://ftirsearch.com/> (FTIR-RAMAN search)

La identificación de minerales hijo con microespectrometría Raman es especialmente exitosa en fases de carbonatos, sulfatos y fosfatos, ya que sus picos en los espectros son muy prominentes aun cuando se analizan partículas micrométricas. Burke (2001) presenta en su tabla 3 (pag. 153) una lista de minerales hijo comunes con sus respectivos valores de Raman shift. Sin embargo, los halogenuros son minerales hijo más comunes y no son detectables mediante la técnica o presentan líneas muy débiles, aunque pueden

ser eventualmente identificados por sus hidratos. Diversos autores han reconocido fases exóticas dentro de inclusiones, por mencionar un par de ejemplos está la detección de ferropirosmalita (*ferropyrosmalite*) [Dong y Pollard, 1977] o burbankita (*burbankite*) [Bühn et al., 1999], mientras que otros han identificado fases de sulfuros en inclusiones de fundido [Cervelle y Möelo, 1990].

Capítulo 8

Modelado termodinámico de inclusiones fluidas

8.1. Introducción

El principal objetivo del estudio de inclusiones fluidas es reconocer los procesos geológicos que han afectado a la roca o al mineral huésped. Si se considera a las inclusiones como paleogeobarómetros y paleogeotermómetros es posible reconstruir las condiciones de presión y temperatura en el momento en que se formó el cristal que las alberga, o dicho de otra forma, las condiciones de atrapamiento. Conocer la presión y temperatura de atrapamiento (P_a - T_a) requiere el modelado termodinámico de los fluidos contenidos en las inclusiones, aplicando ecuaciones de estado propias del sistema químico al que pertenecen dichos fluidos. Los datos de entrada que requiere el uso de las ecuaciones se obtienen con el estudio de las inclusiones fluidas mediante técnicas analíticas especializadas.

8.2. Ecuaciones de estado

Una ecuación de estado es una relación matemática entre las variables que definen el estado de agregación de la materia o *variables de estado*, como pueden ser: temperatura (T), presión (P), volumen (V) y composición (x). Una ecuación de estado puede describir y predecir el comportamiento de un sistema (fluidos o sólidos) bajo ciertas condiciones físicas dadas. El volumen puede ser expresado en términos de la densidad (ρ) o de volumen molar (V_m). La composición se expresa como la cantidad de fracciones de

sustancia, usualmente llamada fracción molar. El comportamiento de sustancias puras puede describirse con solo tres parámetros termodinámicos, como la presión, temperatura o volumen.

Las ecuaciones de estado que dan una completa descripción de un sistema fluido son raras y la mayoría solo describen un rango limitado de presión, volumen molar, temperatura y composición (P - V_m - T - x) en el que son aplicables. Algunas describen bien el comportamiento de la fase gaseosa de un sistema pero no son aplicables a la fase líquida del mismo. Es común el uso combinado de distintas ecuaciones para describir diferentes campos P - V_m - T - x de un mismo sistema. Las ecuaciones son el resultado de la experimentación y cada acercamiento empírico describe las características del sistema en cierto rango de presión y temperatura, dependiendo del estado de agregación de interés (líquidos o gases).

Así, el modelado termodinámico de inclusiones fluidas (Figura 8.1) requiere del conocimiento de la composición del fluido atrapado. La microtermometría aporta información acerca de la composición del fluido en la inclusión (interpretación de temperatura de fusión: T_f y temperatura del punto eutéctico: T_e) y por lo tanto del sistema químico al que pertenece. Con el uso de técnicas analíticas destructivas y no destructivas puede obtenerse también información cualitativa-cuantitativa de la composición del fluido atrapado. Al identificar el sistema en cuestión se pueden conocer sus propiedades de presión-volumen-temperatura (PVT) consultando la literatura disponible al respecto u obtener datos analíticos que permitan el modelado de dichas propiedades, como la temperatura de homogeneización (T_h) o el grado de relleno de una inclusión a temperatura de laboratorio. Al contar con la composición del fluido y sus propiedades PVT es entonces posible el cálculo la isopleta del sistema y la isocora que describe el comportamiento de una inclusión fluida. En este punto aún no es posible conocer las condiciones de atrapamiento, ya que la T_h representa la temperatura mínima y no la temperatura real de atrapamiento T_a . Con el fin de obtenerla es necesario emplear un geotermómetro o geobarómetro independiente que puede ser, por ejemplo, el gradiente geotérmico en el contexto geológico particular, su intersección con la isocora determinaría las condiciones de atrapamiento.

En el caso en que dos fases fluidas (a y b) sin solubilidad mutua o esencialmente inmiscibles son atrapadas simultáneamente, pueden formarse asociaciones de inclusiones fluidas, definidas como un *grupo de inclusiones asociadas petrográficamente y finamente discriminadas* [Goldstein y Reynolds, 1994], en las que coexisten inclusiones del fluido a, con otras que contengan el fluido b e incluso aquellas que encierren ambos fluidos. Una asociación puede componerse de todas las inclusiones contenidas en un zona de crecimiento cristalino bien definida o las inclusiones que se encuentran en una fractura sellada. Esto es, una asociación de inclusiones es aquella que el petrógrafo es capaz de identificar un evento individual

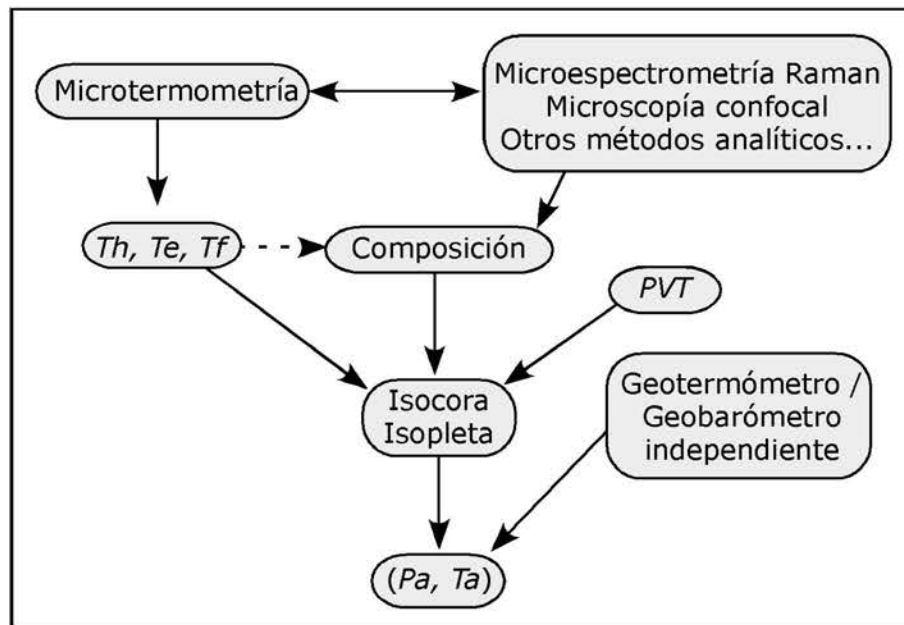


Figura 8.1: Diagrama de flujo del procedimiento para obtener las condiciones termobarométricas de atrapamiento de inclusiones fluidas. Ver texto para mayor explicación. T_h = temperatura de homogeneización, T_e = temperatura del punto eutéctico, T_f = temperatura de última fusión, PVT = información termodinámica del sistema: presión-volumen-temperatura, P_a = presión de atrapamiento, T_a = temperatura de atrapamiento.

de atrapamiento de inclusiones, relacionado directamente a un instante geológico determinado según las relaciones petrográficas observadas.

Si se modelan las inclusiones de los sistemas a y b por separado, una buena aproximación de las condiciones de atrapamiento está dada por el principio de intersección de las isocoras de cada sistema [Roedder, 1980], debido a que las inclusiones de los distintos fluidos se formaron a la misma presión y temperatura. Además de requerir las propiedades $P-V_m-T$ de ambos fluidos, la pendiente de las isocoras debe ser significativamente diferente en el espacio $P-T$, para que la determinación sea de alta precisión.

8.3. Fluidos en inclusiones

Al analizar los fluidos contenidos en inclusiones, estos se refieren a sistemas puros o mezclas simples que proveen un punto de partida para interpretar el comportamiento de las fases presentes.

8.3.1. H₂O

El comportamiento de este sistema ha sido descrito anteriormente en el capítulo de microtermometría de este trabajo. El agua relativamente pura es común en sistemas sedimentarios, especialmente cerca de la superficie y a profundidades someras en cuencas sedimentarias [Goldstein, 2001]. En dichos ambientes sedimentarios el agua existe como una sola fase líquida por encima de la curva de líquido-vapor (Figura 8.2) si es que la actividad hidrotermal no ha afectado al sistema.

Cuando el fluido finalmente es atrapado a grandes temperaturas en una inclusión y posteriormente sujeto a enfriamiento, es cuando atraviesa el límite líquido-vapor. El sistema H₂O en inclusiones fluidas es identificado de mejor manera por su comportamiento a bajas temperaturas. La temperatura de fusión para el hielo ocurre a 0 °C en el punto triple. A temperatura de laboratorio las inclusiones que contengan agua pueden contener una fase líquida y otra de vapor (L+V) o consistir de una sola fase líquida (L).

8.3.2. CH₄

El diagrama de fases para el metano fue descrito por Swanenberg (1980) que tabuló las propiedades de fluidos ricos en CH₄ en los rangos de presión y temperatura pertinentes al estudio de inclusiones fluidas. En altas presiones y temperaturas para encontrar las condiciones de atrapamiento y a bajas presiones y temperaturas para poder interpretar la microtermometría. El metano relativamente puro es común en sistemas sedimentarios cerca de la superficie donde es el resultado de la degradación biogénica de la

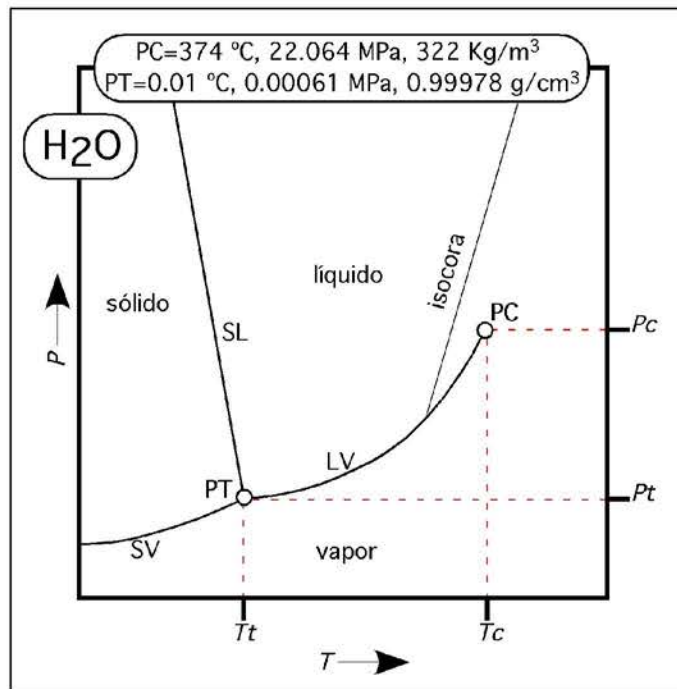


Figura 8.2: Proyección P - T del sistema H_2O . Se muestran el punto triple y el punto crítico (PT y PC), los dominios monofásicos de líquido, sólido y vapor, así como sus fronteras en las curvas de sólido-vapor (SV), sólido-líquido (SL) y líquido-vapor (LV). La isocora representa una inclusión fluida que contiene agua y que homogeniza en fase líquida. P_c y T_c =presión y temperatura críticas; P_t y T_t =presión y temperatura en el punto triple.

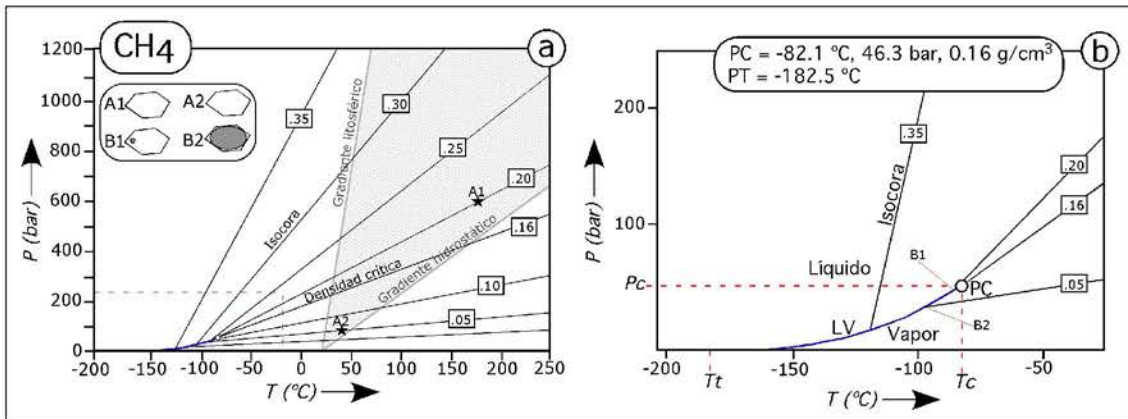


Figura 8.3: Proyección P - T del sistema CH_4 , Las isocoras muestran el valor de la densidad en g/cm^3 . a) El área sombreada representa las condiciones termobarométricas de la diagénesis. b) Ampliación del recuadro indicado en (a), se ubica el punto crítico y temperatura triple. Las abreviaciones son las mismas que en la figura 8.2. Ver texto para mayor explicación. Modificada de Hanor (1980)

materia orgánica, debida a la fermentación o la reducción del CO_2 y a mayor profundidad en el subsuelo resulta del cracking termogénico del kerógeno [Goldstein, 2001]. En las condiciones de ambientes sedimentarios el metano existe por encima del punto crítico (-82.1 °C , ver Figura 8.3). A temperatura de laboratorio las inclusiones que contienen un fluido rico en metano son identificadas de manera óptica por su aspecto oscuro y monofásico. Al enfriarlas, estas inclusiones se distinguen porque se separan una fase líquida y otra gaseosa en condiciones por debajo del punto crítico. Al continuar el enfriamiento y acercarse al punto triple del metano puro (-182.5 °C) una fase sólida puede formarse aunque esto es difícil de observar.

8.3.3. $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

Las soluciones acuosas dominadas por NaCl son comunes en sistemas sedimentarios y constituye una muy buena aproximación de salmueras mas complejas, pues cuando la composición no es muy bien conocida, las salinidad de inclusiones fluidas se calcula como si perteneciera al sistema H_2O - NaCl y su valor se expresa en por ciento en peso equivalente de NaCl (wt. % NaCl eq.), tomando en cuenta que la solución contiene además, otras sales. Los fluidos de este sistema ocurren en condiciones por encima de la línea líquido-vapor (vaporización-condensación) como una fase líquida y solo la cruzan cuando han sido atrapados como inclusiones y después enfriados, en el momento en que se forma una burbuja dentro de la inclusión. Las inclusiones con alta salinidad se identifican pues usualmente son trifásicas a temperatura de laboratorio y consisten de una fase líquida otra de vapor y una sólida de halita. El com-

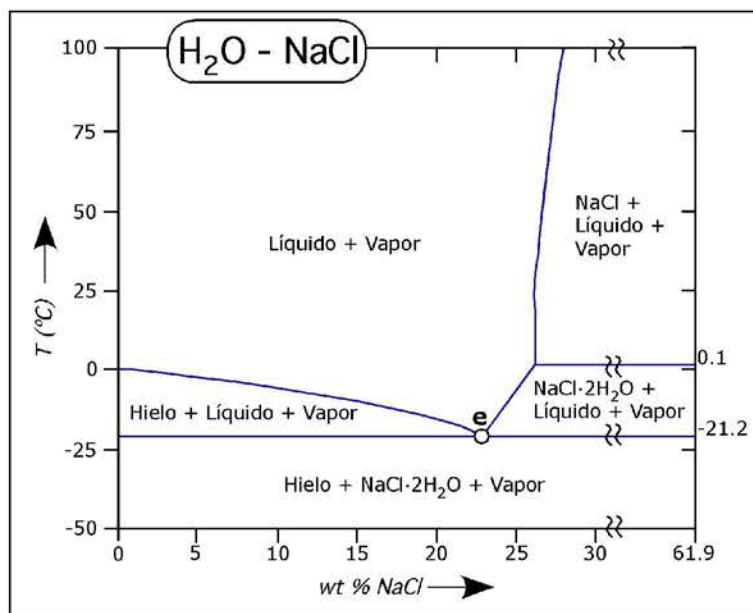


Figura 8.4: Diagrama T - x para el sistema H_2O - NaCl . Se ubica el punto eutéctico del sistema (e) que ocurre a -21.2 °C. Modificada de Roedder (1984)

portamiento a bajas temperaturas también ayuda a identificar este sistema. El punto eutéctico estable ocurre a -21.2 °C y el metaestable a -28 °C. Durante el calentamiento de la inclusión congelada, la identidad de la última fase en fundir, la temperatura de esta fusión en presencia de una burbuja de vapor, son necesarias para evaluar la salinidad de la solución (Figura 8.4). Según la salinidad de la solución puede ser hielo, hidrohálita ($\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$) o halita (NaCl).

8.3.4. $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CH}_4$

Soluciones salinas con metano disuelto son comunes principalmente en el subsuelo de cuencas sedimentarias [Roedder, 1984]. La solubilidad del metano en una salmuera es relativamente baja y alcanza comúnmente la saturación [Price, 1979]. Hanor (1980) estudió este sistema pues la presencia de otros gases además del vapor de agua en inclusiones acuosas puede afectar la interpretación de la microtermometría. Dicho autor estudió particularmente el efecto del metano en las propiedades PVT de inclusiones que contienen fluidos ricos en este gas. La solubilidad del metano en una solución con 150,000 ppm de NaCl a 300 °C y 1 kbar es de alrededor de 20,000 ppm [Hass, 1978]. Al aumentar la temperatura y la presión (incremento de profundidad) la solubilidad del CH_4 aumenta (Figura 8.5a y b). Las curvas de solubilidad para el metano situadas en el espacio P - T son esencialmente curvas de saturación que defi-

nen la inmiscibilidad de fases en el sistema. Si el metano está presente pero se desconoce, pueden ocurrir graves errores en el cálculo de la corrección de presión y provocará un ligero aumento en la salinidad aparente, por el efecto de la presión en el equilibrio hielo-agua y por la interacción del gas al combinarse con agua para formar un hidrato de metano ($\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$). En este proceso el agua es desplazada de la solución líquida dejando una salmuera más concentrada que tendrá una temperatura de fusión (T_m) más baja [Collins, 1979]. Otro problema es identificar la fusión del hielo y distinguirla de aquella del hidrato para interpretar la composición de la solución a partir de la microtermometría.

El atrapamiento de inclusiones fluidas en un sistema inmisible de metano y salmuera, puede conducir a formar inclusiones que encierren principalmente un fluido rico en metano, que lucen monofásicas y oscuras y otras que contengan un fluido rico en agua y que pueden apreciarse con una fase líquida y otra de vapor (L+V). Pueden formarse también inclusiones con características intermedias entre los dos extremos mencionados. El equilibrio de fases en inclusiones ricas en metano se aproximará al del CH_4 puro (Figura 8.3). En el caso de inclusiones que atraparon el fluido principalmente acuoso del sistema inmisible o si se formaron inclusiones acuosas de un sistema subsaturado en metano, el equilibrio de fases en la inclusión seguirá una trayectoria (isocora) predecible (Figura 8.5c).

Los elementos necesarios para reconocer la presencia de los componentes agua y halita son similares a los criterios mencionados antes para el sistema H_2O -NaCl. En el enfriamiento se pueden formar clatratos. El modelado del equilibrio de fases específico en este tipo de inclusiones fluidas depende y requiere de la caracterización del contenido de metano y de la salinidad.

8.3.5. Hidrocarburos

Como se ha mencionado las inclusiones de hidrocarburo líquido son reconocibles principalmente por su fluorescencia bajo la luz ultravioleta, a excepción de las inclusiones ricas en hidrocarburos gaseosos que no son fluorescentes o lo hacen muy débilmente. Una vez identificadas, el comportamiento de fases es difícil de modelar debido a la compleja composición del petróleo (Figura 8.6a). Inclusiones que contienen fluidos con composiciones muy diferentes, pueden presentar un comportamiento de fases que puedes er muy similar. De tal modo, es necesario caracterizar cuidadosamente la composición del petróleo atrapado para poder modelar correctamente el equilibrio de sus fases. Al disminuir la fracción molar del metano y con el aumento en la fracción molar de componentes moleculares pesados (alcanos mayores), las curvas se desplazan hacia posiciones más altas y la pendiente de las isocoras se hace más pronunciada, esto es, el fluido se vuelve menos compresible [Burrus, 1992].

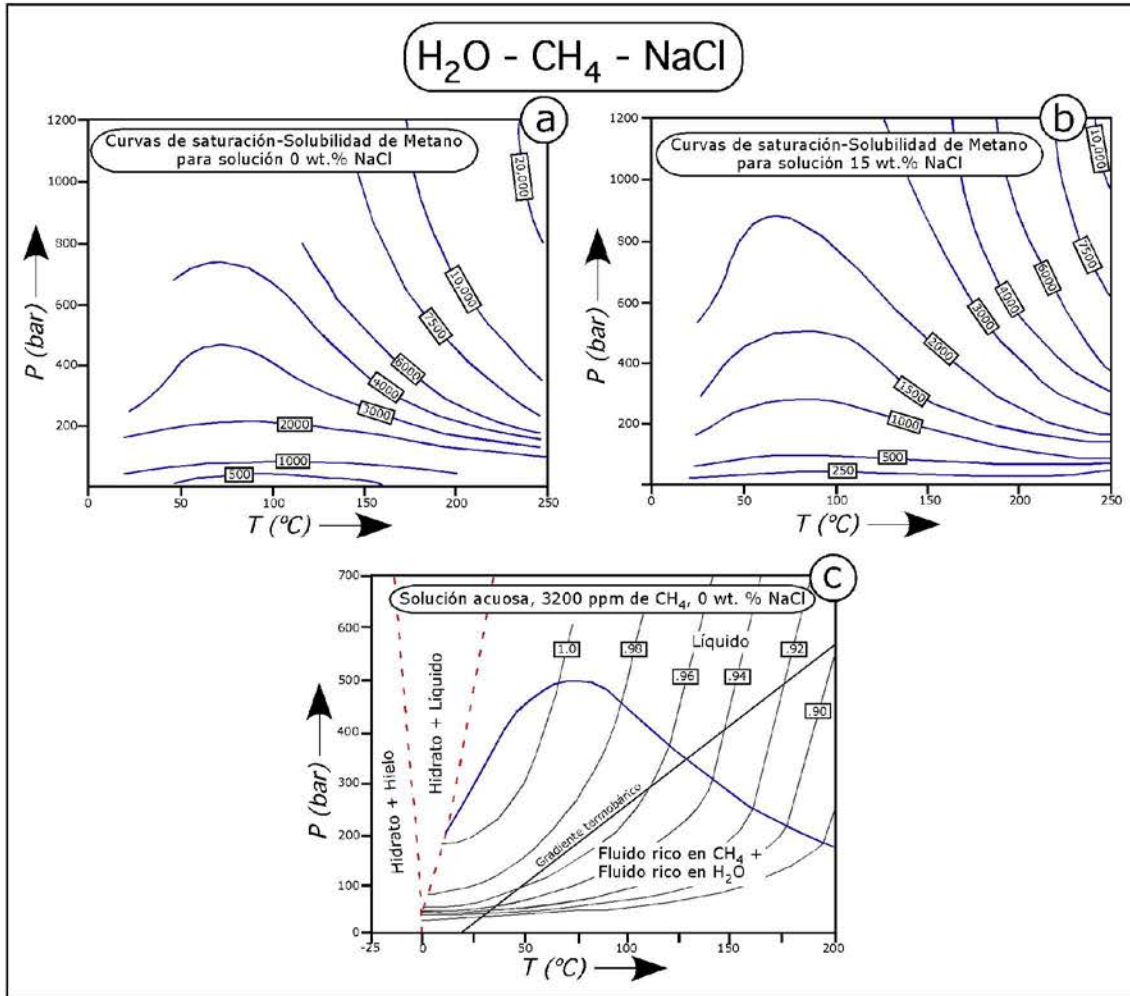


Figura 8.5: Proyecciones P - T de las intersecciones de planos isopléticos de fluidos acuosos con diferentes cantidades de NaCl (wt. %) y de CH₄ (ppm) con la superficie de inmiscibilidad H₂O-CH₄. a) Fluidos que no contienen NaCl, b) Fluidos con 15 wt. % NaCl, c) Diagrama de fases para un sistema sin NaCl y con 3200 ppm de CH₄. El gradiente termobárico es de 32 °C/100 bar, se muestran isocoras con valores de densidad en g/cm³. Ver texto para mayor explicación. Modificada de Hanor (1980).

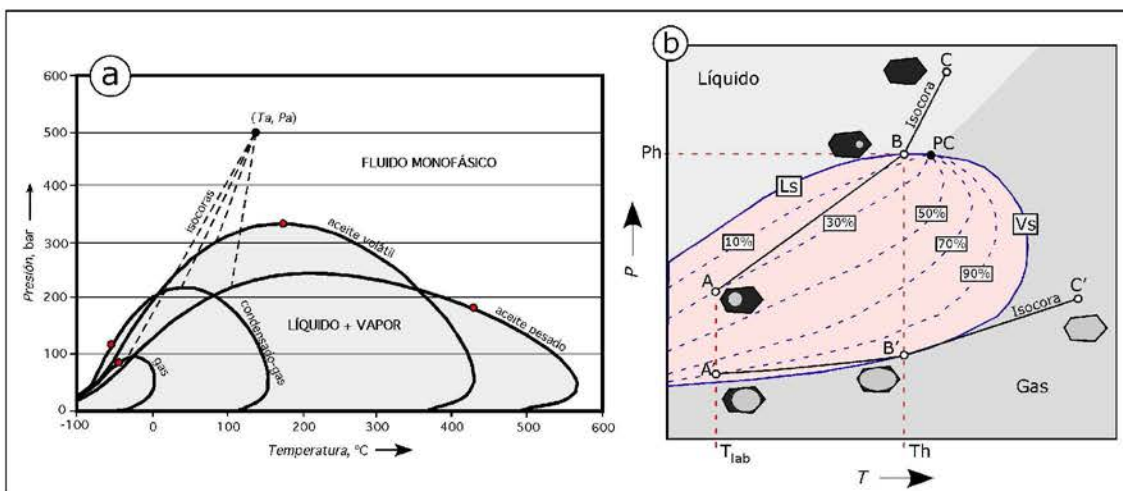


Figura 8.6: (a) Diagrama P - T para cuatro tipos genéricos de hidrocarburos, se muestran las isopletas e isocoras de inclusiones formadas en las mismas condiciones pero que contienen hidrocarburos con diferente composición. (b) Diagrama P - T en el que se muestra el comportamiento de una inclusión que homogeniza en fase líquida y otra en fase gaseosa. La envolvente contiene líneas punteadas que indican la fracción volumétrica de gas. PC=Punto crítico, Ls=Curva de líquido saturado, Vs=Curva de vapor saturado

8.4. Modelado de inclusiones acuosas

El modelado en el sistema $H_2O - CO_2 - CH_4 - NaCl$ está basado en la ecuación de estado de Duan [Duan et al., 1992] con el que es posible graficar la isopleta del sistema en un diagrama P - T . El procedimiento requiere conocer la temperatura de fusión (T_f) para el cálculo de la salinidad y la temperatura de homogeneización (T_h), obtenidas mediante microtermometría. La concentración de metano se calcula mediante el análisis de microespectrometría Raman. Con el modelado es posible calcular la presión del fluido dentro de la inclusión a la temperatura de homogeneización (Ph) gracias a que se conoce la concentración del metano. Este procedimiento hace el cálculo de Ph por medio de un método iterativo que reproduce la concentración de metano, determinada analíticamente, a la T_h para un fluido con la salinidad calculada con microtermometría. La concentración del CO_2 no tiene mucha influencia en el comportamiento termodinámico del sistema, por lo que no se toma en cuenta en el modelado [Thiéry et al., 2000].

La ecuación de estado de Duan (*Duan-EOS*) se utiliza para reconstruir la isocora en el diagrama P - T a temperaturas por debajo de T_h . El comportamiento de la isocora a temperaturas mayores que T_h , es paralelo al de la isocora de un fluido en el sistema H_2O - $NaCl$ con la misma salinidad que la del fluido estudiado y la mismas condiciones de homogeneización (Ph , T_h). Para esto se usa la ecuación de estado de Zhang & Frantz (1987). Lo anterior se hace debido a que aún no existe un método para calcular la

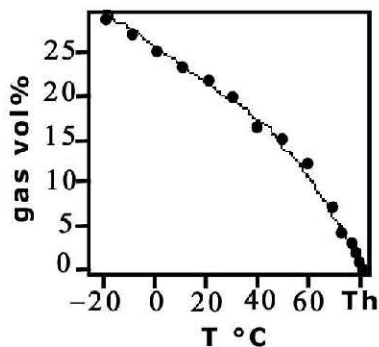


Figura 8.7: Variación del grado de relleno (gas vol. %) como función de la temperatura. Los puntos representan valores calculados mediante microscopía confocal láser en una inclusión de petróleo con una temperatura de homogenización de 81.6 °C. Tomada de Thiéry et al. (2000)

isocora de un fluido a temperaturas mayores que Th en el sistema $H_2O - CO_2 - CH_4 - NaCl$ [?].

8.5. Modelado de inclusiones de hidrocarburos

El procedimiento de modelado se basa en la ecuación de estado de Peng-Robinson [Peng y Robinson, 1976] y se realiza con el software *PIT* (*Petroleum Inclusion Thermodynamics*) [Thiéry et al., 2000]. Se requieren la temperatura de homogenización (Th) medida con microtermometría y el porcentaje en volumen de gas en la inclusión (% vol. gas) calculado mediante microscopía confocal láser.

El grado de relleno de la inclusión es función de la temperatura (Figura 8.7) y depende tanto de la densidad como de la composición del petróleo atrapado. Por lo que la información volumétrica junto con la microtermométrica, proveen de parámetros para determinar la composición del fluido y reconstruir trayectorias isocóricas de inclusiones. Así, la relación entre la temperatura de homogenización (Th) y el grado de relleno de la inclusión es característica de una *única* composición del hidrocarburo [Thiéry et al., 2000].

Con el fin de caracterizar la composición del hidrocarburo se utiliza el modelo de Montel (1993) que ha sido aplicado ampliamente en la industria petrolera con éxito. Dicho modelo composicional puede representar la composición de hidrocarburos naturales con dos parámetros: α y β (Figura 8.8a). Alfa se refiere a la cantidad y distribución de componentes pesados (C_{10+}) mientras que beta se relaciona al contenido de metano y alcanos ligeros en el fluido. El modelo composicional α - β representa de manera simple la composición de cualquier hidrocarburo (Figura 8.8b). Con el software *PIT* se calculan los parámetros composicionales α y β que mejor concuerdan con el grado de relleno y la Th obtenidos de forma

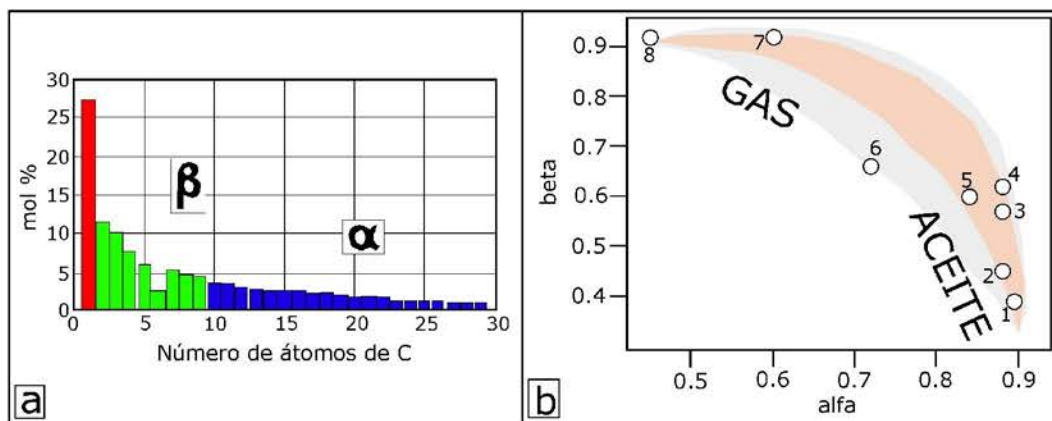


Figura 8.8: (a) Modelo composicional α y β para hidrocarburos naturales [Montel, 1993]. (b) Correlación entre los parámetros α y β con los tipos generales de hidrocarburos naturales 1) aceite pesado, 2) aceite rico en CO_2 , 3) aceite volátil, 4) aceite volátil 5) aceite "crítico", 6) condensado de gas, 7) gas húmedo, 8) gas seco [Thiéry et al., 2000].

analítica de las inclusiones fluidas.

El proceso genera una serie de valores (α , β) posibles que representan una curva en el diagrama α , β (Figura 8.9a). La intersección de esta curva con la relación ilustrada en la figura 18.9b, permite restringir los valores de (α , β) que caracterizan a la inclusión estudiada. Finalmente es posible reconstruir la isopleta y la isocora en un diagrama P - T (Figura 8.9b). El modelado además provee un estimado de propiedades físicas del aceite, como los grados API o la relación gas-aceite a determinada temperatura [Thiéry et al., 2000, Thiéry et al., 2002].

Si los valores (α , β) que se calculan no concordaran con algún tipo de hidrocarburo, esto podría deberse a procesos que afectaron a los fluidos después de su atrapamiento, tales como mezcla de fluidos, decrepitación, agrandamiento, encuellamiento, etc. [?]. Otros autores han utilizado el software *VTFLIC* con el mismo propósito [Aplin et al., 1999].

8.6. Modelado conjunto de inclusiones acuosas y de hidrocarburos

La coexistencia de inclusiones acuosas y de petróleo en una misma asociación puede ser producto del atrapamiento heterogéneo de ambos fluidos bajo un mismo régimen termobarométrico. Para cada sistema, la temperatura de homogenización (T_h) y la correspondiente presión (P_h) se sitúan en la intersección entre la isocora y la isopleta. Estas condiciones representan la temperatura y presión mínimas de atrapamiento. En inclusiones de petróleo la T_h es menor que en inclusiones acuosas debido a una pequeña

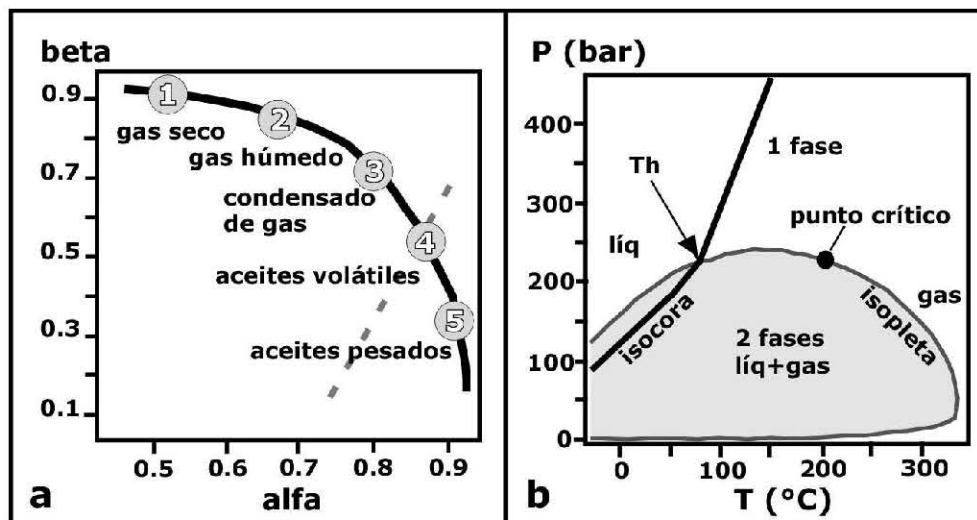


Figura 8.9: (a) Diagrama que muestra la correlación entre hidrocarburos naturales y los parámetros α y β . La línea punteada representa la serie de valores (α, β) para una inclusión. (b) Proyección P - T de la isopleta y la isocora para el hidrocarburo que mejor representa los valores de α - β generados [?].

cantidad de agua presente en las inclusiones de hidrocarburos [Pironon et al., 2000] que provoca que la T_h en la fase de petróleo ocurra antes que la homogenización del sistema. Sin embargo, al contar con el diagrama P - T de dos sistemas coetáneos, la intersección de las isocoras representa una buena aproximación a las condiciones termobarométricas reales de atrapamiento [?]. Existen tres formas principales en las que esta corrección de presión puede ocurrir (Figura 8.10):

1. Los fluidos acuosos e hidrocarburos están subsaturados en metano y las condiciones P - T de atrapamiento se localizan en la intersección de las isocoras. La temperatura de atrapamiento (T_a) es mayor a las temperaturas de homogenización de ambos sistemas. La curva de saturación (isopleta) para el sistema acuoso puede situarse por encima o abajo de la del petróleo (Figura 18.10a).
2. Los fluidos acuosos y el hidrocarburo están saturados en metano y las condiciones P - T de atrapamiento se localizan en la intersección de las dos isopletas. Dichas condiciones corresponden a la presión y temperatura de homogenización (P_h - T_h) de las inclusiones acuosas y de hidrocarburos. Esto implica una cantidad muy reducida de agua presente en las inclusiones de petróleo (Figura 18.10b).
3. El fluido acuoso está saturado en metano y el hidrocarburo está subsaturado en este gas. Las condiciones P - T de atrapamiento se localizan en la intersección de las dos isocoras sobre la isopleta

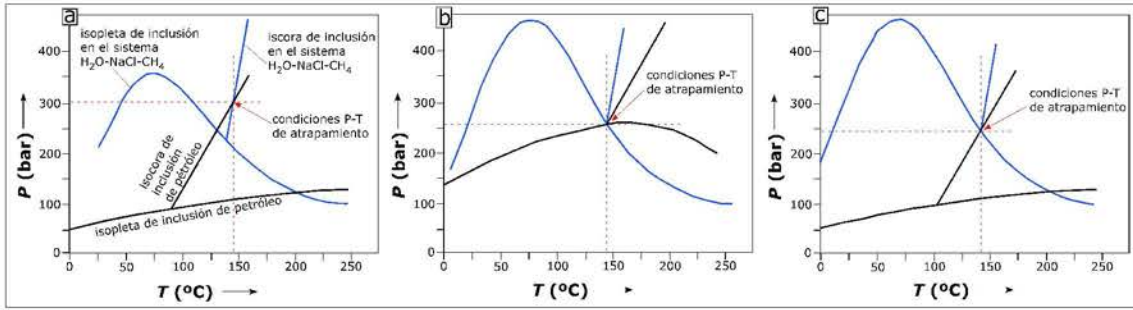


Figura 8.10: Proyecciones P - T con isopletas e isocoras para diferentes asociaciones de inclusiones acuosas y de hidrocarburos. (a) Hidrocarburo y fluido acuoso no saturados en metano, (b) Hidrocarburo y fluido acuoso saturados de metano, (c) Hidrocarburo no saturado en metano y fluido acuoso saturado de metano [Pironon, 2004].

del sistema acuoso. Dichas condiciones son mayores a la P_h y T_h de inclusiones de petróleo, pero equivalentes a las de las inclusiones acuosas (Figura 8.10c). El primer caso ocurre en sistemas de aceites pesados subsaturados en gas, los dos últimos casos corresponden a sistemas ricos en gas como gases húmedos o secos, condensados de gas y aceites volátiles [Pironon, 2004].

Capítulo 9

Condiciones analíticas

9.1. Introducción

La mayor parte del trabajo se realizó en el laboratorio de Geoquímica de Fluidos Corticales del Centro de Geociencias, en el campus Juriquilla de la Universidad Nacional Autónoma de México (U.N.A.M.) en Querétaro, México. El laboratorio cuenta con el equipo necesario para realizar el estudio petrográfico y microtermométrico de inclusiones fluidas. La petrografía se lleva a cabo mediante microscopía de luz transmitida, de epifluorescencia con luz ultravioleta o con catodoluminiscencia. La microtermometría se efectúa con el ensamble usual de una platina térmica montada en un microscopio petrográfico. En este laboratorio se cuenta con un cuarto oscuro propio para observaciones de fluorescencia y catodoluminiscencia, el cual se mantiene a una temperatura controlada de 20 °C.

El estudio mediante microscopía confocal láser de barrido se efectuó en la Unidad de Análisis de Imagen Digital del Instituto de Neurobiología de la U.N.A.M. ubicado también en el campus de Juriquilla. El equipo es operado por la Ing. Nydia Hernández Ríos y el laboratorio está a cargo del Dr. Fernando A. Barrios.

Los espectros Raman fueron adquiridos en el Laboratorio de Propiedades Ópticas del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav, I.P.N.) unidad Querétaro. El operador del equipo es el Auxiliar de Investigación Francisco Rodríguez Melgarejo y el laboratorio está a cargo del Dr. Sergio J. Jiménez Sandoval.

Con el fin de respaldar y comparar los resultados obtenidos, algunas de las muestras estudiadas en este trabajo fueron analizadas también mediante microscopía confocal láser y microespectrometría

Raman en los laboratorios de PAIR-CREGU en Nancy, Francia, colaborando con el doctorante Julian Bourdet y la Ing. Therése Lhome respectivamente.

9.2. Muestras

El Centro de Geociencias cuenta con un taller de laminación equipado para preparar secciones delgadas doblemente pulidas para la observación y análisis de inclusiones fluidas. Se utilizan una laminadora Petrothin Buehler, una pulidora metalográfica semiautomática Struers, sierras de corte diamantado y una sierra de baja velocidad refrigerada por agua para corte de precisión.

Todas las muestras consisten de secciones de cristales de cuarzo doblemente pulidas con un espesor de 300 a 500 μm . Las láminas no están montadas y la preparación es útil para todas las técnicas analíticas. La ausencia de material de montaje previene la contaminación por fluorescencia en los estudios Raman y permite una buena observación en los microscopios de epifluorescencia ultravioleta y confocal láser. Sin el vidrio de montaje se evitan también complicaciones concernientes al tamaño de la muestra y a su conductividad térmica, durante la medición de temperaturas en una platina microtermométrica.

La calidad y transparencia de los cristales permitió el que fuera factible estudiar láminas relativamente gruesas. Sin embargo, por ejemplo, al llevar a cabo mediciones en la platina térmica se cuidó que las tasas de calentamiento y enfriamiento fueran apropiadamente lentas para que la muestra alcanzara el equilibrio térmico. Así mismo, en los análisis con la microsonda Raman, se estudiaron únicamente inclusiones que se encontraran a no más de algunos micrómetros (cuántos?) de la superficie de la lámina, para evitar que el láser penetrara grandes distancias dentro de la muestra, disminuyendo la efectividad del análisis. El mismo cuidado se tuvo al estudiar inclusiones de hidrocarburos en el microscopio confocal, procurando enfocar inclusiones ubicadas lo más cerca posible de la superficie de la muestra, con el fin de evitar la absorción del láser por el cristal huésped.

9.3. Microscopía de luz transmitida

La petrografía de inclusiones fluidas se efectuó con un microscopio petrográfico de luz polarizada marca *Leica DML-P* triocular con fuente de luz de halógeno de 150 w, objetivos de 5, 10, 20 y 40x, duplicador de aumentos y cámaras digitales de 2 y 5 Mp marca *Olympus DP11* (Figura 9.1). Para el mismo fin se utilizó también una lupa binocular con luz polarizada en transmisión marca *Olympus SZX-12* con



Figura 9.1: Microscopio petrográfico *Leica DML-P*.

cámara digital *Evolution MP Color* de *Media Cybernetics* de 5 Mp con un CCD enfriado mediante efecto Peltier y una fuente de luz fría de 150w (Figura 9.2).

9.4. Microscopía de epifluorescencia con luz uv

Se empleó un microscopio marca *Olympus BX-51* con fuente de luz *Olympus* de Mercurio a alta presión y *burner uv* con cronómetro de tiempo útil que emite una luz con longitud de onda de 480 nm. Con objetivos de 5, 10, 20 y 40x, equipado con una cámara digital *Evolution UP Color* de *Media Cybernetics* de 5 Mp con un CCD enfriado mediante efecto Peltier (Figura 9.3). El cubo de filtros utilizado está compuesto por un filtro de excitación (Ex) de 450-490 nm, un lente dicromático (DM) de 500 nm y un filtro pasa banda de emisión (Em) de 510 LP nm.

9.5. Microscopía de catodoluminiscencia

Se utilizó un luminoscopio marca *Relion* montado en un microscopio binocular *Olympus SZX-12*, con cámara digital *Evolution MP Color* de *Media Cybernetics* de 5 Mp con un CCD enfriado mediante efecto Peltier (Figura 9.4). Esta configuración permite la adquisición de imágenes de alta resolución de sólidos con baja luminiscencia. En el presente trabajo las muestras analizadas fueron enfriadas mediante su



Figura 9.2: Lupa binocular *Olympus SZX-12*.

colocación en un porta muestras de cobre que se sumerge en nitrógeno líquido con el fin de contar con una superficie fría en donde se coloca la muestra. Esto se hace con el fin de aumentar la luminiscencia de fases con luminiscencia débil como el cuarzo y obtener mejores imágenes de catodoluminiscencia en frío. Las imágenes obtenidas fueron adquiridas en un vacío de XXX mtorr y un voltaje de ~ 20 mW.

9.6. Microtermometría

Una platina térmica *Linkam THMSG-600* es controlada por computadoras *Pentium III* de 450 MHz y está montada en un microscopio petrográfico *Olympus BX-51* con duplicador de aumentos, fuente de luz fría de 150 w y objetivos *Olympus* de ultra largo alcance de 5, 10, 20 y 50x (Figura 9.5). Las imágenes son adquiridas digitalmente usando una cámara de video a color *Sony Exwave HAD3*. La platina está calibrada mediante el uso de inclusiones fluidas sintéticas de referencia. La resolución es de ± 0.1 °C a temperaturas menores que 100 °C y de ± 0.4 °C a temperaturas más altas.

9.7. Microscopía confocal láser de barrido

El microscopio confocal (Figura 9.6) es de la marca *Nikon Eclipse E600 / PCM 2000* que trabaja con epifluorescencia y operado mediante el software de captura *Simple PCI* de *Compix Inc. Imaging Systems*



Figura 9.3: Microscopio de epifluorescencia con fuente de luz uv *Olympus BX-51*.

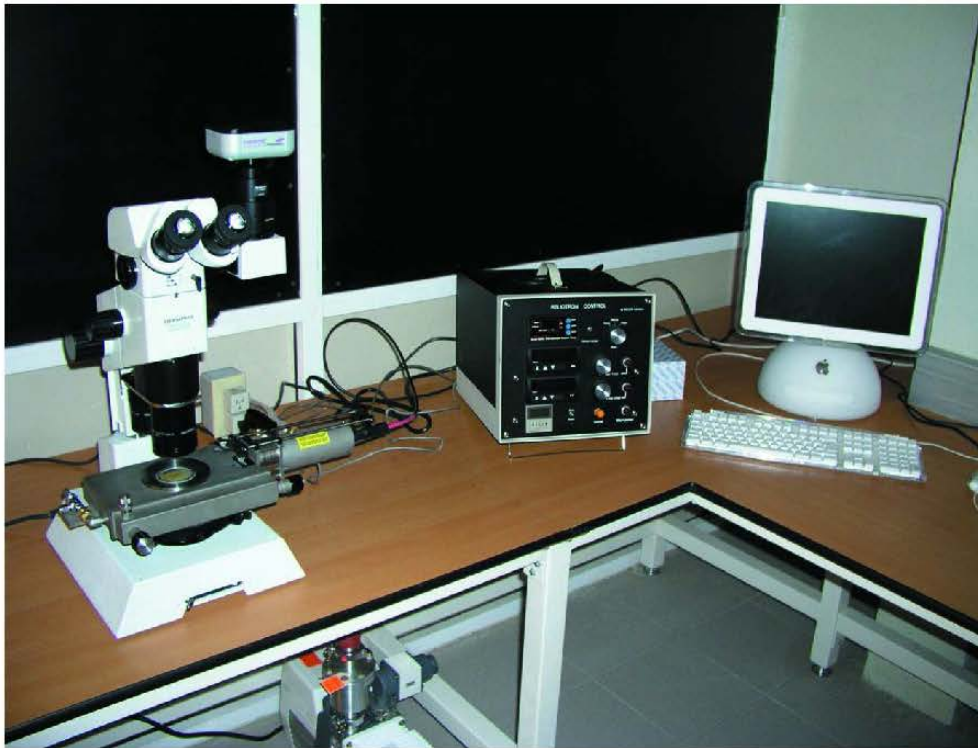


Figura 9.4: Microscopio binocular con luminoscopio para catodoluminiscencia. Se aprecian la consola de control (sobre la mesa) y la bomba de vacío (bajo la mesa)



Figura 9.5: Platina *Linkam THMSG-600* montada en microscopio *Olympus BX-51*.



Figura 9.6: Microscopio confocal láser de barrido de la Unidad de Análisis de Imagen Digital en el Instituto de Neurobiología de la UNAM, campus Juriquilla

(www.cimaging.net). El equipo cuenta con objetivos de 4, 10, 20 y 40x además de un objetivo de inmersión en agua de 60x con apertura numérica de 1.4 y otro de inmersión en aceite de 100x con apertura numérica de 1.3. Las observaciones fueron hechas en el canal verde, empleando un láser de Argón-Kriptón marca *Spectra Physics* modelo 263-C04 que emite una luz azul con longitud de onda de 488 nm con una potencia de XXX mW. El cubo de filtros usado para este canal está compuesto por un filtro de excitación (EX) de 450-490 nm, un lente dicromático (DM) de 500 nm y un filtro de emisión (BA) de 515 nm. El diámetro de la apertura del pinhole confocal puede ser de hasta 1 mm, que se traduce en una apertura virtual de 18.8 μm . El aceite de inmersión utilizado tiene un índice de refracción de $n_{25^\circ\text{C}} = 1.515$. Las observaciones fueron realizadas en un cuarto oscuro cuya temperatura se mantiene a una temperatura aproximada de 25 °C. El equipo cuenta además con otro láser de *He-Ne* marca *Uniphase* modelo 1208-1 que emite una luz roja de longitud de onda de 543 nm y que utiliza un cubo de filtros conformado por un filtro de excitación (EX) de 510-560 nm, un lente dicromático (DM) de 565 nm y un filtro de emisión (BA) de 590 nm.



Figura 9.7: Microespectrómetro Raman marca *Dilor* en el Laboratorio de Propiedades Ópticas del Cinvestav, Unidad Querétaro.

9.8. Microspectrometría Raman

El laboratorio cuenta con un microespectrómetro Raman (Figura 9.7) del tipo *Labram II* de la marca *Dilor* con un filtro holográfico *Notch*, con la posibilidad de utilizar una rejilla de reflexión de 600 u 800 ranuras por milímetro. El equipo está acoplado desde su fabricación a un microscopio *Olympus BX-40*. La radiación excitante es producida con un láser de Argón (Ar^+) de la marca *Omnichrome* que produce un haz de luz con longitud de onda de 514.5 nm. El detector es un CCD enfriado a $-30\text{ }^\circ\text{C}$. La resolución espectral es de 2 cm^{-1} . Para enfocar el láser se utilizaron objetivos *Olympus* de 10x, 50x y 100x. La calibración del equipo se logra utilizando el Raman Shift de 520.5 cm^{-1} correspondiente a la línea del silicio cristalino (Si) al medir espectros de láminas de silicio puro. La temperatura de laboratorio se mantiene entre 16 y $20\text{ }^\circ\text{C}$ y con una humedad relativa entre 25 y 30 %.

Los espectros Raman se colectan en la ventan espectral de 2000 a 4000 cm^{-1} con el fin de obtener el pico correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico (*symmetric stretching*) del metano alrededor de los 2917 cm^{-1} y la amplia banda del estiramiento simétrico (*symmetric stretching*) de la molécula de agua, que abarca de los 3000 a los 3800 cm^{-1} . Se obtienen espectros de la inclusión a temperatura de laboratorio y ligeramente por encima de la temperatura de homogenización (T_h), mediante el acoplamiento de una

platina térmica *Linkam THMSG-600* fijada a la platina del microespectrómetro.

Los espectros adquiridos en la microsonda Raman del CINVESTAV en Querétaro fueron tomados con una rejilla de 600 ranuras por milímetro, mientras que los que fueron tomados en el instrumento del PAIR-CREGU en Nancy se hicieron con una rejilla de 800 ranuras por milímetro.

Capítulo 10

Cuarzos asociados al yacimiento de fluorita La Cabaña, Berbes, España

10.1. Geología general

La Cordillera Varisca es un cinturón orogénico formado por la orogenia Armorica, una subdivisión de la orogenia Hercínica, desde el Devónico Tardío al Carbonífero Tardío (Pensilvánico), que involucra rocas del Pre-Cámbrico y Paleozoico y se extiende a través de Europa desde la Península Ibérica a los Urales. Al sur, el Cinturón Varisco continúa hacia Marruecos, Mauritania y el noroeste de África. Su prolongación puede verse en Norte América en la cordillera de los Apalaches (orogenia Acadiana) y las montañas Ouachita, así como en las montañas Hercínicas del sur de Europa [Bulnes y Marcos, 2001]. Las cordilleras formadas por estos eventos representan la cicatriz de la colisión de Norteamérica y el norte de Europa (Laurasia), unidas desde el Devónico, con África y Sudamérica (Gondwana) para formar Pangea. Uno de los rasgos estructurales más notables de la Cordillera Varisca y de toda la cadena Alpes-Himalaya, es la forma arqueada de sus estructuras más importantes en las zonas más al oeste de la porción europea, tradicionalmente llamada Arco Ibero-Armórico. La zona interna de este arco, más hacia el este, se conoce como el Arco Asturiano y comprende la Zona Cantábrica (ZC) al norte de España (Figura 10.1).

Al considerar al Arco Asturiano en su totalidad es notable la estructura común a otros cinturones orogénicos: el antepaís formado por las clipas de Galicia y el norte de Portugal, seguidas del dominio de tectónica de basamento con rocas pre-Cámbricas que afloran en pliegues recumbentes como el de Mondoñedo y en la Antiforma Narcea, formando ventanas tectónicas. Finalmente la zona frontal, ca-

racterizada por una tectónica de cobertura, con un cinturón de pliegues y cabalgaduras conformando el traspaís en la Zona Cantábrica [Julivert y Soldevila, 1998].

Se reconocen dos secuencias sedimentarias o unidades tectonoestratigráficas Paleozoicas en la ZC, una pre-orogénica y otra sin-orogénica. La primera está conformada por una alternancia de facies marinas someras, carbonatos y sedimentos clásticos del Cámbrico Temprano al Devónico Tardío, con un espesor de 2 a 3 km.

La transición a la secuencia sinorogénica está marcada por una serie condensada del Devónico Superior al Carbonífero Inferior de hasta 8 km de espesor, cuyo contenido siliciclástico aumenta hacia la cima y que es interpretada como una secuencia de cuenca de antepaís [Julivert, 1978, Marcos y Pulgar, 1982]. Ambos conjuntos de rocas sedimentarias fueron plegados complejamente y cabalgados en un régimen tectónico de cobertura entre el Westfaliense y el Estefaniense [Julivert, 1971], las direcciones de transporte tectónico de las diferentes unidades tectonoestratigráficas convergen en el centro del Arco Asturiano [Pérez-Estaún et al., 1988].

Esta estructura es cóncava hacia el este y sus características varían marcadamente en dirección W-E desde la Zona de Asturias-Leonesa hacia la Zona Cantábrica. En el núcleo del arco (en la ZC) las estructuras tienen un patrón muy complejo, pero hacia el oeste el arco es más regular, los pliegues son muy continuos y pueden seguirse por largas distancias. En secciones paralelas al plano axial del arco se ha observado que la deformación, el metamorfismo y plutonismo, aumentan en dirección E-W [Julivert y Soldevila, 1998].

Como se mencionó, la ZC se caracteriza por presentar rasgos de una tectónica de cobertura, como son pliegues, cabalgaduras, fallamiento lateral y normal en la secuencia del Paleozoico. Estas rocas se encuentran desplazadas a lo largo de una zona de despegue denominada *Cabalgadura Basal Cantábrica*. Esta falla inversa se sitúa en el límite Precámbrico-Cámbrico [Julivert, 1971] y se ha reconocido en perfiles sísmicos de reflexión [Pérez-Estaún et al., 1993]. La estructura es plana por debajo de la ZC y buza hacia el W a la corteza profunda acomodando el acortamiento de la cobertura en la ZC a niveles inferiores de la corteza [Julivert y Soldevila, 1998]. La Cabalgadura Basal Cantábrica (CBT: *Cantabrian Basal Thrust*) eleva rocas pre-Cámbricas que afloran a lo largo de la Antiforma Narcea en una traza curva desde la costa Cantábrica hacia la cuenca Terciaria del río Duero.

Hacia la porción oeste del Arco Asturiano los pliegues son las estructuras dominantes y las rocas pre-Cámbricas se encuentran a lo largo de los extensos pliegues. Los granitoides son más abundantes y conforman la mayoría de los afloramientos al oeste de la Napa Mondoñedo. La unidad tectónica supe-

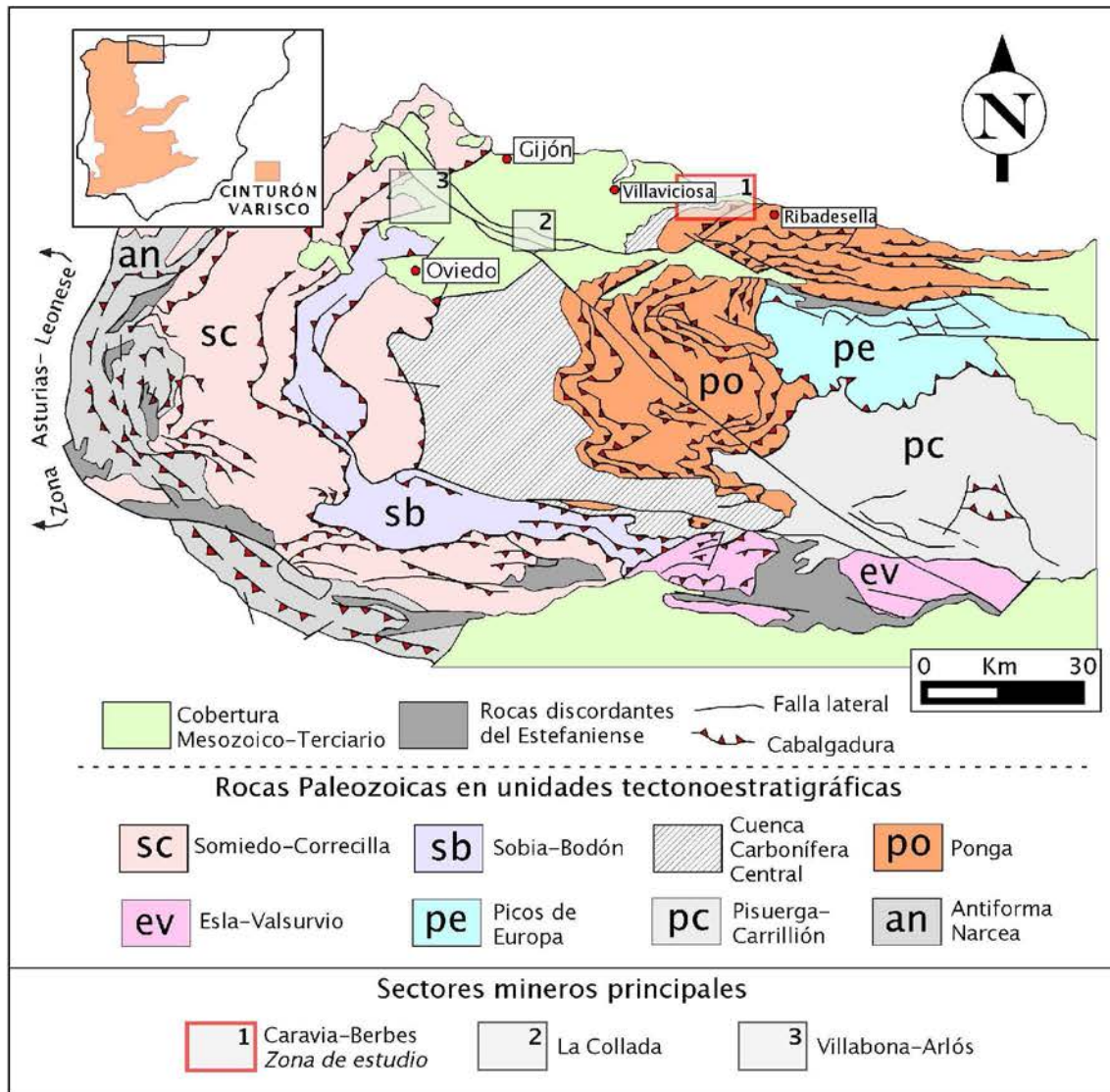


Figura 10.1: Mapa geológico esquemático de la Zona Cantábrica que muestra las principales cabalgaduras y las unidades tectonoestratigráficas del Variciense [Pérez-Estaún et al., 1988], así como los principales sectores mineros de fluorita. Modificada de Ayllón (2000)

rior es una cama cabalgante formada por terrenos desplazados cuyos remanentes forman las clipas de Cabo-Ortegal, Ordenes, Morais y Braganca en Galicia y el norte de Portugal. Esta unidad está formada por rocas metabásicas y ultrabásicas así como por rocas de la corteza inferior. La interpretación de esta asociación de rocas y la edad de los eventos que registran es motivo de varias interpretaciones y discusiones [Arenas et al., 1988, Gil-Ibarguchi et al., 1990, Peucat et al., 1990] que en general aceptan que consiste en la zona de sutura de un cinturón orogénico de colisión.

10.1.1. Yacimientos de Fluorita

Los yacimientos de fluorita en la Zona Cantábrica son depósitos estratoligados o en vetas emplazados en la transición entre el basamento Paleozoico y la cobertura sedimentaria del Permo-Triásico (ver Figura 10.1) en zonas permeables formadas por fracturamiento y disolución pre-mineralización. Dicha transición está constituida por una discordancia entre calizas negras dolomitizadas y silicificadas (Caliza de Montaña) del Namuriano (326.4-315 ma) y rocas sedimentarias post-Carbonífero consistentes en dolomías y lechos rojos que descansan en discordancia angular sobre una superficie kárstica [García-Iglesias y Loredó, 1994, Arcos y Tornos, 1997]. Las zonas permeables pueden estar mineralizadas desde el bloque de piso al bloque del techo o sólo en el bloque del techo. Los estratos no permeables en la cima de los horizontes mineralizados actuaron como barreras a las soluciones mineralizantes ascendentes [García-Iglesias y Loredó, 1994].

Arcos y Tornos (1977) afirman que dichos yacimientos pertenecen a la tipología *Mississippi Valley Type* (MVT). Dichos autores mencionan que las fallas mineralizadas normales de orientación NNW-SSE de edad Variciense tardío o post-Variciense pueden ser los principales canales para la circulación de fluidos mineralizantes ascendentes que forman vetas y yacimientos estratiformes asociados. García y Loredó (1994) han interpretado que las soluciones mineralizantes pudieron ser aguas de formación activadas por una fase de tectónica extensional durante la subsidencia de una cuenca sedimentaria. Los fluidos ascendieron por fracturas hacia zonas de descompresión afectando a los estratos superiores. Como se verá más adelante, la amplia dispersión en las temperaturas de homogeneización y salinidades deducida por microtermometría para distintos yacimientos en la zona, es interpretada como el resultado de la mezcla de diferentes fluidos [García-Iglesias y Loredó, 1994].

Los depósitos se encuentran en dos ámbitos diferentes [García-Iglesias y Loredó, 1994]. El primero incluye vetas y cuerpos estratoligados ubicados en la transición entre el basamento Paleozoico y la cobertura del Permo-Triásico en zonas donde la cobertura es significativa. Las vetas rellenan fracturas o

fallas en rocas paleozoicas, mientras que los cuerpos estratoligados remplazan una brecha tectónica a lo largo del contacto discordante basamento-cobertura o bien a rocas de la cobertura. Los cuerpos estratoligados siempre están asociados a fallas o fracturas alimentadoras. Además, los cuerpos estratiformes están localizados en facies calcáreo-detríticas en márgenes de cuenca asociados a fallas sinsedimentarias, lo que indica el control litológico y tectónico en la localización de estos yacimientos. Este conjunto de yacimientos son los más importantes y constituyen el distrito minero de fluorita de Asturias ubicado en la parte norte de la ZC, con tres sectores o sub-distritos importantes: Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós (Figura 10.1). Dicho distrito es uno de los más importantes de Europa y algunos de los sectores están operando actualmente [Sánchez et al., 2006].

El segundo ámbito incluye vetas lenticulares de espesor variable. Las fracturas y fallas que ocupan las vetas están relacionadas a estructuras anticlinales en rocas Paleozoicas. Estos yacimientos constituyen un grupo de menor importancia económica y están dispersos en diferentes partes de la ZC.

10.1.2. Distrito minero de fluorita Caravia-Berbes, Asturias

El sector minero de Caravia-Berbes en Asturias se ubica a lo largo de la franja costera al NE de la ZC. Lo forman tres depósitos principales de oeste a este: La Cabaña, El Frondil y Cueto del Aspa. El yacimiento de la Cabaña es el más productivo de todos y ha sido productor de algunos de los ejemplares de fluorita más apreciados por coleccionistas a nivel mundial.

10.1.2.1. Morfología

Los depósitos (Figura 10.2) tienen morfología de vetas, mantos y cúmulos que rellenan fracturas, fallas y cavidades kársticas. Las fracturas y fallas asociadas a los depósitos son de rumbo NW-SE con echados muy pronunciados a verticales. Las mineralizaciones estratoligadas son muy comunes hacia la cima del bloque del alto, que en algunas ocasiones forman verdaderas capas regulares y lateralmente extensas cuando ocurren en rocas basales de la cobertura post-Carbonífero, en el conglomerado La Riera o Brecha Roja, como la conocen los mineros. Este horizonte es una perfecta guía de exploración en esta zona, pues aquí es donde tiene su máxima extensión lateral, con cuerpos estratiformes de fluorita de hasta 5 metros de espesor hacia la cima de la Brecha Roja, lo que hace de este horizonte el principal productor en el sector. El límite superior de la mineralización termina abruptamente con el cambio litológico de conglomerado a margas impermeables del Triásico, pero el límite inferior es irregular y gradual hacia el bloque del bajo, en estratos del conglomerado [García-Iglesias y Loredo, 1994]. Las cavidades kársticas

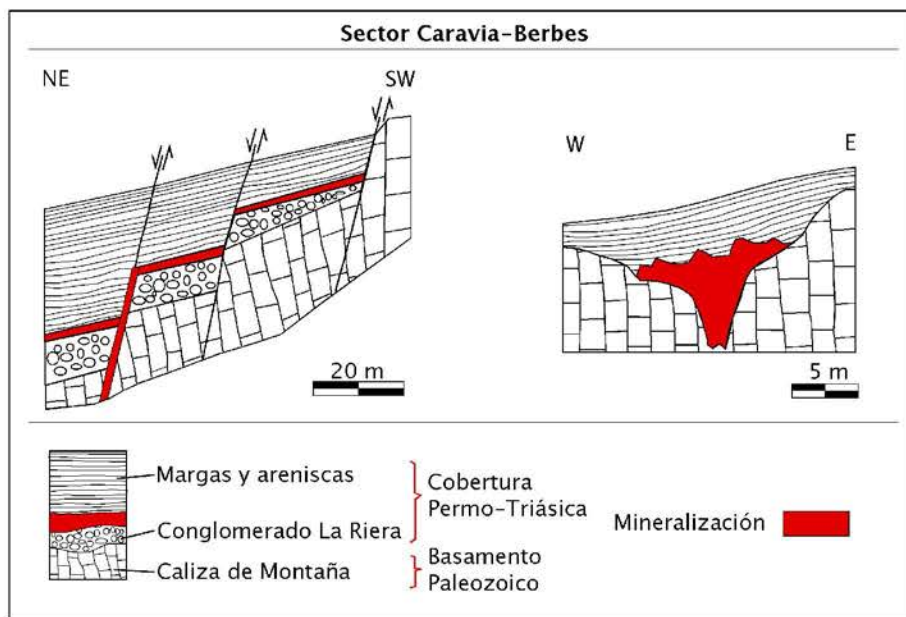


Figura 10.2: Esquemas de aspectos morfológicos de los yacimientos de fluorita relacionados a la discordancia entre el basamento Paleozoico y la cobertura Permo-Triásica en el sector Caravia-Berbes del distrito minero de Asturias, Norte de España. Tomado de García-Iglesias & Loredó (1994).

en las calizas del basamento se formaron antes del Pérmico y son determinantes en buena parte de la morfología de la mineralización, que es producto del relleno de cavidades y de procesos de remplazamiento.

En la secuencia del Permo-Triásico hay lavas y tobas del Pérmico que al parecer son la causa de una anomalía positiva de flúor en el distrito. Esto hace del vulcanismo Pérmico la probable fuente de flúor para la formación de los yacimientos de fluorita [García-Iglesias y Loredó, 1994]. Probablemente la edad de la mineralización sea Triásico o Jurásico Temprano, debido a que las capas del Permo-Triásico son más viejas que la fluorita y porque las capas del Jurásico no contienen fluorita ni están significativamente silicificadas [García-Iglesias y Touray, 1977].

10.1.2.2. Mineralogía

La fluorita es el principal producto mineral en todos los sectores, acompañada de cuarzo, calcita y pirita que en los diferentes sectores tienen proporciones diferentes. En el sector de Caravia-Berbes la paragénesis incluye a la fluorita acompañada por cuarzo, barita, calcita, con algo de marcasita, calcopirita y esfalerita. Hacia el este, en Caravia, los yacimientos se alojan en las calizas del Paleozoico y consisten principalmente de fluorita, cuarzo y calcita, con cantidades no atractivas de pirita, esfaleri-

ta y sulfuros de cobre. Hacia el oeste, en Berbes, además de fluorita, cuarzo y calcita, la barita es un componente abundante que aquí llega a formar vetas monominerálicas. Existen cantidades considerables de calcopirita y carbonatos de cobre e incluso algo de cinabrio como finas inclusiones en la fluorita [García-Iglesias y Loredo, 1994].

La característica notable de los yacimientos de Berbes a diferencia de otros sectores, es el abundante contenido de materia orgánica en forma de cúmulos intersticiales entre los minerales hidrotermales, así como en forma de inclusiones fluidas o sólidas en cristales de cuarzo y fluorita [Arcos y Tornos, 1997]. En estos yacimientos las calizas Paleozoicas silicificadas y dolomitizadas tienen cavidades mineralizadas con fluorita, barita, calcita y materia orgánica en las que son muy característicos los cristales de cuarzo eudrales bipiramidales (diamantes *Herkimer*) de hasta varios centímetros de tamaño. Estos cuarzos pueden llegar a ser bastante transparentes y siempre contienen abundantes inclusiones fluidas de hidrocarburos que en ocasiones son visibles a simple vista, lo que hace a algunos de estos cristales otro material coleccionable producto de estos yacimientos. Los cuarzos presentan inclusiones primarias y secundarias de hidrocarburos, mientras que sólo aparecen como inclusiones secundarias en la fluorita [Arcos y Tornos, 1997].

10.1.2.3. Texturas

La textura de los depósitos en vetas que rellenan fracturas y cavidades es en general masiva o brechada. La fluorita es de grano grueso y su extracción y separación no es complicada. Sin embargo, los yacimientos estratiformes, presentan texturas finas de cuarzo-fluorita y calcita-fluorita. En este tipo de texturas la extracción y separación de la fluorita requiere de procesos más complejos, pero son este tipo de mineralizaciones las que tienen mayor valor económico pues la mayor cantidad de reservas en los yacimientos ocurre en esta forma (García-Iglesias & Loredo, 1994).

10.1.2.4. Alteraciones

Otro rasgo importante es el tipo de alteración hidrotermal asociada a los depósitos, que en general comprende una silicificación, dolomitización y finalmente una argilización [García-Iglesias y Loredo, 1994]. Los yacimientos están siempre alojados en una envolvente de silicificación previa a la mineralización de fluorita y constituye una guía importante en la exploración. En el sector de Caravia-Berbes, ésta ocupa un área mayor a la del yacimiento en sí. En el sector Villabona-Arlós, por ejemplo, la silicificación no es muy intensa y está confinada a la vecindad inmediata de los depósitos. La dolomitización está asociada

Mineral	Ubicación	Inclusiones		Microtermometría		Referencia
	Mineralización, Sector, Yacimiento	Fases presentes	Carácter	Th (°C)	Tf (°C)	
				(media), intervalo	(media, intervalo)	
Fluorita	Veta secundaria, Caravia-Berbes, La Cabaña	$L_{aq}+V$	Sec	(120), 100-140	-	García-Iglesias Touray, 1976
Fluorita	=	$L_{HC}+G+L_{aq}$	Sec	(75, 105), 40-140 *	-	=
Fluorita	=	$L_{HC}+G$	Sec	(65), 40-120	-	=
Fluorita	=	$L_{aq}+V$	Prim	(125), 110-160	-	=
Fluorita	=	$L_{HC}+G+L_{aq}$	Prim	(85), &0-100 *	-	=
Fluorita	=	$L_{HC}+G$	Prim	(65), 50-130	-	=
Fluorita	Veta primaria, Caravia-Berbes, La Cabaña	$L_{aq}+V$	Prim	(145), 130-160	-	=
Fluorita	Cavidades en caliza del Pz, Caravia-Berbes, La Cabaña	$L_{HC}+G$	Prim-Sec	(65, 85), 40-90	-	García-Iglesias y Touray, 1977
Fluorita	=	$L_{aq}+V$	Prim-Sec	(125, 150), 120-160	(-2, -17), 0 a -20	=
Calcita	=	$L_{HC}+G$	Prim-Sec	(65, 95), 60-110	-	=
Calcita	=	$L_{aq}+V$	Prim-Sec	(125), 80-150	(-2, -17), 0 a -20	=
Cuarzo	=	$L_{HC}+G$	Prim-Sec	(125), 120-150	-	=
Cuarzo	=	$L_{aq}+V$	Prim-Sec	(135, 155, 175), 130-180	(-2), 0 a -5	=
Cuarzo	=	G_L	Prim-Sec	(-55), -45 a -60	-	=
Fluorita	=	G_L	Sec	(-63)	-	=
Fluorita	=	$L_{aq}+G_L$	Sec	-	(0, -4)	=
Fluorita	=	$L_{HC}+G_L$	Sec	(-62) *	-	=

Cuadro 10.2: Resumen de los resultados microtermométricos en inclusiones fluidas del distrito minero de fluorita de Asturias, España, según algunos autores. Prim = inclusiones primarias, Sec = inclusiones secundarias, Prim-Sec=sin distinción. Ver resto de abreviaciones en el texto.

a depósitos encajonados en rocas calizas del Paleozoico. La argilización es notable en yacimientos estratiformes donde la kaolinita y otras arcillas rellenan la porosidad residual en vórgulos, drusas y geodas. Estas arcillas pueden ser los residuos de rocas encajonantes sumamente alteradas.

10.1.2.5. Inclusiones Fluidas

Las inclusiones fluidas de los yacimientos de fluorita en Asturias han sido estudiadas por diversos autores, principalmente para observar el comportamiento microtermométrico de las inclusiones que contienen fluidos acuosos alojadas en fluorita y calcita, aunque también existen datos para inclusiones de petróleo en fluorita, calcita y cuarzo. En las Tablas 10.2 y 10.4 se resumen los resultados microtermométricos obtenidos por diferentes autores.

Los primeros estudios en inclusiones fluidas acuosas y de hidrocarburos fueron realizados por García-Iglesias y Touray (1976, 1977) y García-Iglesias (1978) en cristales de fluorita, calcita y cuarzos bipiramidales en el depósito de la Cabaña, en el sub-distrito de Caravia-Berbes. Estos autores presentan datos de muestras colectadas en vetas que alojan la mineralización principal, en vetas secundarias que cortan a las vetas iniciales y en cavidades (drusas) de las calizas silicificadas de edad Paleozoico asociadas a la mineralización. Reportan la existencia de inclusiones de varios tipos según las fases que contienen (abre-

Mineral	Ubicación	Inclusiones		Microtermometría		Referencia
	Mineralización, Sector, Yacimiento	Fases presentes	Carácter	Th (°C)	Tf (°C)	
				(media), intervalo	(media, intervalo)	
Fluorita	Vetas y mantos, La Collada, Collada	L _{aq} +V	Prim-Sec	115-130	-6 a -10	Loredo, 1981; García-Iglesias y Loredo, 1982; Loredo y García-Iglesias, 1984
Fluorita	Vetas y mantos, Caravia-Berbes, La Cabaña	L _{aq} +V	Prim-Sec	120-135 y 135-155	-17 a -21 y -6 a -9	=
Fluorita	Vetas y mantos, Caravia-Berbes, Pie de Potro	L _{aq} +V	Prim-Sec	135-145	-2 a -4	=
Fluorita	Vetas y mantos, Caravia-Berbes, Caravia	L _{aq} +V	Prim-Sec	130-145	-3 a -11	=
Fluorita	Vetas y mantos, Caravia-Berbes, Cueto del Aspa	L _{aq} +V	Prim-Sec	140-155	-6 a -8	=
Fluorita	Descripción a completar con las foto de campo (viene a ver me y macro de la muestras)	L _{aq} +V	Prim-Sec	70-80	0 a -5	=
Fluorita	Vetas y mantos, Villabona-Arlós, Arlós	L _{aq} +V	Prim-Sec	60-70 y 80-90	0 a -8 y -14 a -19.5	=
Cuarzo	Cavidades en caliza del Pz, Caravia-Berbes, no especificado	L _{HC} +G	Prim-Sec	100-170	-	Arcos y Tornos, 1997

Cuadro 10.4: Resumen de los resultados microtermométricos en inclusiones fluidas del distrito minero de fluorita de Asturias, España, según algunos autores. Prim = inclusiones primarias, Sec = inclusiones secundarias, Prim-Sec=sin distinción. Ver resto de abreviaciones en el texto.

de vetas secundarias, pero no es así al compararla con fluorita de vetas primarias (Tabla 10.2). Por esto, concluyen que las cavidades son probablemente equivalentes laterales de las vetas tardías, sin evidencias de relaciones geológicas de campo indiquen lo contrario.

Al parecer, las inclusiones que contienen hidrocarburo líquido (L_{HC}) son siempre de carácter secundario en la fluorita de primera generación y ocurren como inclusiones primarias y secundarias en fluorita de vetas tardías, así como en fluorita, calcita y cuarzo en cavidades, haciendo de L_{HC} un fluido tardío [García-Iglesias y Touray, 1977]. Este tipo de inclusiones tienen una coloración café cuando están alojadas en fluorita y calcita, pero en los cuarzos se trata de un aceite más claro. Las inclusiones que contienen gas licuable a bajas temperaturas (G_L) son primarias y secundarias cuando están alojadas en cuarzo, pero siempre son secundarias en fluorita, haciendo de G_L otro fluido tardío [García-Iglesias y Touray, 1977].

En cuanto a las inclusiones acuosas, los resultados microtermométricos de García-Iglesias & Touray (1976, 1977) y García-Iglesias (1978) indican que las salmueras más salinas fueron atrapadas en calcita y fluorita, mientras que en cuarzo existen soluciones de menor salinidad (ver Tabla 10.2).

La coexistencia de inclusiones acuosas y de hidrocarburos fue reportada en inclusiones de cuarzo por García-Iglesias y Touray (1977) quienes afirman que la presencia de inclusiones trifásicas ($L_{HC}+G+L_{aq}$) es prueba de la existencia de fluidos inmiscibles durante la formación de los cristales. La temperatura de homogeneización (Th) de las inclusiones acuosas es siempre mayor a la de inclusiones de hidrocarburos. Además, según dichos investigadores, la temperatura de homogeneización parcial en inclusiones trifásicas ($L_{HC}+G+L_{aq}$) tiene un valor entre la temperatura de homogeneización de inclusiones bifásicas ($L_{aq}+V$) y la de ($L_{HC}+G$) (ver Tabla 10.2).

García Iglesias y Touray (1977) aplicaron la ecuación:

$$T = T_h + k * P,$$

donde T es la temperatura de atrapamiento, Th es la temperatura de homogeneización, k es la pendiente de la isocora y P la presión de atrapamiento. Para inclusiones co-genéticas acuosas y de hidrocarburos, asumen que la temperatura y presión de atrapamiento son las mismas aunque presenten Th 's diferentes y entonces proponen que:

$$P = \frac{Th_{aq} - Th_{HC}}{k_{HC} - k_{aq}} \dots (1),$$

donde Th_{aq} y k_{aq} son la temperatura de homogeneización y pendiente de la isocora de inclusiones acuosas respectivamente, mientras que Th_{HC} y k_{HC} equivalen a los mismos valores para las inclusiones de hidrocarburos. La ecuación (1) es válida para cualquier mineral y asumiendo que el mismo aceite es atrapado en fluorita en calcita, los autores proponen que:

$$P_{fluorita} = P_{calcita} * \frac{(Th_{aq}-Th_{HC})_{fluorita}}{(Th_{aq}-Th_{HC})_{calcita}},$$

y obtienen que:

$$P_{fluorita} \cong 2P_{calcita},$$

indicando que la fluorita y la calcita crecieron durante una caída de presión, probablemente en una disminución de profundidad. Los investigadores utilizaron una k_{aq} de 0.08 °C/bar [Klestov y Lemlein, 1959] e infieren una k_{hc} entre 0.2 y 0.4 °C/bar, que indica presiones de atrapamiento de cientos de bares.

La formación a altas presiones de las inclusiones en fluorita que indica altas profundidades, es consistente según los autores, con datos geológicos aportados por Julivert (1971) que presenta isopacas con un espesor de 1 km para el Triásico, aunque limitadas al área de Colunga, a 15 km de Berbes. También mencionan que la caída de presión es consistente con el levantamiento de 1000 m reportado por Boilot et al., (1971) para el distrito de Asturias durante el Cenozoico.

García-Iglesias y Touray (1977) mencionan que la temperatura de atrapamiento de las inclusiones es claramente mayor a la Th de inclusiones acuosas, pero la falta de un estimado de presión conveniente no permite un cálculo acertado de las condiciones de atrapamiento. A grandes rasgos las vetas primarias de fluorita se formaron a altas presiones y profundidades. Después de un levantamiento durante el Mesozoico-Cenozoico que originó una caída de presión, se formaron las vetas tardías y las cavidades mineralizadas.

Posteriormente diversos autores [Loredo, 1981, García-Iglesias y Loredo, 1982, Loredo y García-Iglesias, 1984], amplían el conocimiento de las inclusiones fluidas en estos yacimientos hacia los sectores de Villabona-Arlós y de La Collada. A su vez, otro grupo de investigadores [Gonzalez-Laguna et al., 1996] aportan datos consistentes para los sectores de La Collada y Caravia-Berbes (ver Tabla 10.4).

Más recientemente, Arcos y Tornos (1997) estudiaron las inclusiones fluidas de los yacimientos de fluorita del sector Caravia-Berbes únicamente en cristales bipiramidales de cuarzo (ver Tabla 10.4). Estos autores reportan que existe un zoneamiento definido por la variación del tipo de inclusiones desde el núcleo de los cuarzos hacia el exterior, dada por: *a*) inclusiones que contienen materia orgánica sólida o asfalto color café, *b*) asfalto café + hidrocarburo líquido + burbuja de gas, *c*) hidrocarburo líquido + burbuja de gas + cristales de grafito, *d*) hidrocarburo líquido + burbuja de gas. Según estos autores, las inclusiones del tipo *b*, *c* o *d* pueden contener una fase acuosa inmiscible con el hidrocarburo líquido, aunque este tipo de inclusiones ocurren muy raramente. Dichos investigadores mencionan que la mayoría de las inclusiones están alojadas en grupos a lo largo de bordes de crecimiento paralelos a las caras cristalinas y que están orientadas de forma perpendicular a la dirección de crecimiento del cristal.

Estudios de microespectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) realizados por Arcos y Tornos (1997), muestran que el hidrocarburo líquido en las inclusiones que describen no contiene componentes aromáticos y que todos los enlaces corresponden a un hidrocarburo tipo n-alcano o aceite pesado. Al parecer existe alguna relación entre el tipo de inclusión y la forma del espectro correspondiente al modo vibracional de estiramiento en enlaces C-H. Los investigadores proponen que la variación en la forma de los picos, puede ser producto de la variación en la concentración de n-alcanos y señalan la necesidad de realizar estudios de cromatografía de gases para confirmar esta hipótesis. Concluyen que la materia orgánica tiene un origen sedimentario en las calizas negras del Carbonífero que fue liberada durante procesos de dolomitización. Los cuarzos precipitaron a partir de la salmuera que produjo la dolomitización pero conservan muy pocos relictos de este fluido acuoso en sus inclusiones fluidas por el efecto de mojabilidad (*wetting effect*) de los hidrocarburos en la superficie de los cristales.

Según García-Iglesias y Loredó (1994), los sectores de La Collada y Caravia-Berbes muestran características fisicoquímicas muy parecidas. Mencionan que la fluorita es color violeta o azul con la particularidad de que sólo en el área de Berbes ocurren las inclusiones con materia orgánica. En contraste, en el sector de Villabona-Arlós la fluorita es color amarillo y hay dos generaciones. La segunda corresponde a un decremento en la temperatura y la salinidad de los fluidos mineralizantes, probablemente a causa de mezcla de fluidos de diferentes fuentes durante la precipitación de la fluorita [García-Iglesias y Loredó, 1994].

Canals & Cardellach (1993) reportan datos isotópicos de S (en barita) y Sr (en barita y fluorita) en vetas de los yacimientos de la región. Reportan que los valores que obtienen de $\delta^{34}\text{S}$ (de +15 a +20 ‰) son similares a los que presentan sulfatos en rocas evaporíticas del Triásico-Jurásico ($\delta^{34}\text{S} = +11$ a +19 ‰). Asimismo, los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que obtienen en vetas individuales (0.7094 - 0.7167), tienen una variación que sugiere diferentes fuentes del Sr. Una de ellas proveniente de rocas graníticas del basamento Hercínico y otra a partir de agua marina o evaporitas de edad Triásico-Jurásico [Canals y Cardellach, 1993]. Por esta razón, dichos autores proponen que la formación de las vetas ocurrió como un proceso de mezcla con dos componentes extremos, cuyas composiciones isotópicas de S y Sr cambian con el tiempo y reflejan diferencias en la edad de la mineralización. Sugieren que la mineralización tuvo que haber ocurrido entre 225 y 195 millones de años (Triásico-Jurásico Temprano).

Recientemente, Sánchez y colaboradores (2005) realizaron nuevos estudios de inclusiones fluidas consistentes con los ya mencionados, pero además presentan más estudios isotópicos de Sm, Nd y Sr de los yacimientos de fluorita en el distrito de Asturias. Sánchez y colaboradores (2006) presentan análisis de

Sr (en fluorita, barita y calcita) y Nd (en fluorita) con el fin de caracterizar isotópicamente los fluidos mineralizantes y conocer el paleo-régimen de flujo durante el depósito, así como para definir la edad de la mineralización.

Según dichos autores, los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son más variables hacia el E que hacia el W en el distrito de Asturias: Caravia-Berbes: 0.7081-0.7096, La Collada: 0.7088-0.7106, Villabona-Arlós: 0.7083-0.7089. La firma isotópica de Sr sugiere la mezcla de fluidos que contienen Sr de dos fuentes diferentes. Las concentraciones bajas son compatibles con el agua de mar en el Jurásico Temprano [Koepnick et al., 1990] y las concentraciones altas con una salmuera que ha interactuado con rocas del basamento y/o con rocas volcánicas Permo-Triásicas [Sánchez et al., 2006]. Según Sánchez y colaboradores (2006), los valores altos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en Caravia-Berbes y La Collada pueden deberse a que la zona más fracturada del basamento se ubica en la zona E del área, que pudo permitir la circulación más profunda de fluidos, saturándose en ^{87}Sr . Mientras que los valores bajos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en Villabona-Arlós son consistentes con el registro estratigráfico en el Jurásico, con sedimentación en ambientes marinos.

La isotopía de Nd se realizó únicamente en fluoritas de Villabona-Arlós por ser las únicas con suficiente Sm y Nd como para producir una isocrona confiable en el diagrama ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) vs ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$). La edad que obtienen es de 185 ± 29 ma (Jurásico Temprano) y la consideran consistente con que parte del fluido mineralizante tenga un origen a partir de agua marina. Consideran que la edad también es compatible con otros eventos hidrotermales en la región [Sánchez et al., 2005, Sánchez et al., 2006].

Consideraciones

Cabe señalar que García-Iglesias y Touray (1976, 1977) así como García-Iglesias (1978) no hacen distinción entre inclusiones primarias y secundarias porque reportan que las temperaturas de homogeneización se encuentran en el mismo intervalo. Tampoco especifican si existe relación entre el tipo de inclusión y su localización dentro del cristal.

Arcos y Tornos (1997) sí reconocen que hay un patrón de zonificación de las inclusiones que va desde el centro del cristal hacia los bordes, aunque no especifican a que zona del cristal en concreto corresponde cada tipo particular de inclusión. Mencionan que son abundantes las inclusiones alojadas en bordes de crecimiento, pero no reportan el carácter primario o secundario de las inclusiones que analizaron con microespectrometría infrarroja. En dichos estudios reportan que las inclusiones que analizaron no contienen componentes aromáticos, lo cual es contradictorio al menos en el caso de las inclusiones que contienen hidrocarburos líquidos cuya fluorescencia es producto de la presencia de este tipo de moléculas.



Figura 10.3: Cristales de cuarzo bipiramidales asociados al yacimiento de fluorita de La Cabaña en el distrito minero de Caravia-Berbes, Asturias, España. La barra en las imágenes mide 5mm.

las. Sin embargo, estos autores (ni algún otro nombrado anteriormente en esta sección) no mencionan el empleo de microscopía de epifluorescencia para distinguir inclusiones con hidrocarburos de las acuosas, aunque si mencionan la rara existencia de éstas últimas.

Los estudios mencionados muestran una clara diferencia entre cada distrito. Al parecer hay un aumento en las temperaturas de homogenización (ver Tabla 10.4 de inclusiones acuosas en fluorita al recorrer la zona de W a E, desde el sector de Villabona-Arlós (70-80 °C), después La Collada (115-130 °C) y al final Caravia-Berbes (145-155 °C).

Sánchez y colaboradores (2006) reportan una fecha formal para los yacimientos de fluorita del distrito de Caravia-Berbes, mediante estudios isotópicos de Sm y Nd. Sin embargo, no detallan nada acerca de la técnica analítica empleada.

10.2. Cristales de cuarzo

Los cristales analizados en el presente estudio (Figura 10.3) tienen tamaños de 5 mm hasta 2 cm de largo y son equivalentes a la tercera generación de cuarzo presentes en la paragénesis mineral de los yacimientos según la descripción García-Iglesias & Touray (1977) mencionada con anterioridad.

10.2.1. Petrografía de inclusiones fluidas

Antes de cortar las secciones delgadas de los cuarzos para su estudio microscópico, se observaron los cristales completos en la lupa binocular (ver Figura 10.3) y el microscopio de epifluorescencia. Fue notable el abundante contenido de inclusiones fluidas y la presencia de fracturas, así como la presencia de abundante material oscuro de color café a negro alojado en imperfecciones cristalinas, así como fracturas impregnadas con este color. Dicho material se encuentra en forma de sólidos en el interior de algunas inclusiones fluidas. Las inclusiones de mayor tamaño (de hasta 3mm de longitud) son sólo visibles en los ejemplares completos (Figura 10.4). El color de las inclusiones en luz natural es en ocasiones café muy claro y en general transparente. Al iluminar los cristales con luz ultravioleta es posible apreciar sin acercarse al ocular, que contienen rasgos fluorescentes de color azul en su estructura. Al asomarse en el microscopio se distinguen perfectamente los millones de inclusiones fluidas fluorescentes alojadas en los cuarzos.

Una vez preparadas las secciones delgadas se realizó la petrografía de inclusiones fluidas empleando principalmente el microscopio de epifluorescencia, pues en él es posible iluminar la muestra con luz uv, luz natural o la combinación de ambas. Esto es particularmente útil para distinguir inclusiones fluidas fluorescentes de las que no lo son. Sin embargo, en el microscopio binocular se tiene un amplio campo de visión y es posible apreciar la sección entera, lo que es ideal para realizar mapas de toda la muestra y tener una perspectiva de todo el cristal. En el microscopio petrográfico, con más aumentos, se logra apreciar los detalles de una inclusión individual así como de grupos de inclusiones. Se observaron todas las secciones primero en la lupa binocular, para tener una visión global de la distribución de inclusiones y otra características cristalinas, para posteriormente hacer las observaciones más detalladas con epifluorescencia.

10.2.1.1. Bordes de crecimiento y fracturas

Observando las secciones delgadas perpendiculares al eje cristalográfico c en la lupa binocular, se distingue claramente que el crecimiento de los cristales no fue simétrico (Figura 10.5b). Esto es notable pues al observar con luz natural se ven bordes cristalinos que están impregnados (Figura 10.6) con material oscuro color café o negro que delimitan perfectamente hexágonos no concéntricos. Algunas secciones no presentan tanta zonación y tienen un aspecto muy limpio, aunque siempre se distinguen bordes cristalinos impregnados en el último milímetro de crecimiento de los cristales. Se puede decir que todos los cristales presentan dos zonas principales, el centro de los cristales y las etapas de crecimiento sub-

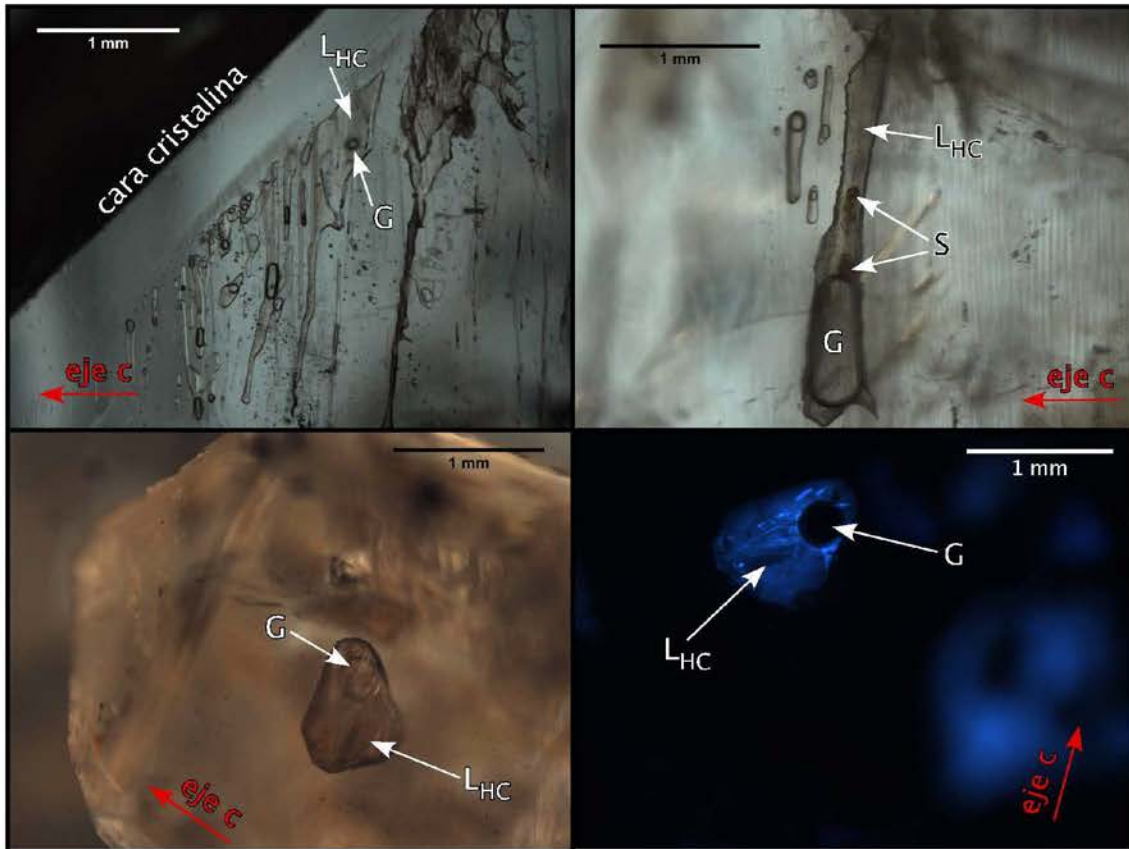


Figura 10.4: Fotomicrografías de inclusiones fluidas observadas en los cristales de cuarzo completos. Se aprecian inclusiones que contienen una fase de hidrocarburo líquido (L_{HC}) y otra de hidrocarburo gaseoso (G) y en ocasiones alguna de hidrocarburo sólido (S).

siguientes a él. Esta división es propuesta sólo por observar bordes de crecimiento de color negro muy impregnados que dividen al cristal en un hexágono interno y otros externos.

Dicha coloración café a negra también impregna a las fracturas que no están selladas por inclusiones fluidas y en ocasiones fluoresce muy levemente bajo la luz uv en un color azul con un ligero tinte amarillo. Ocasionalmente se aprecia una fluorescencia levemente color naranja en algunas fracturas y bordes cristalinos; en una ocasión se observó fluorescencia leve color rojo en una fractura. El color café a negro que presentan bajo la luz natural los bordes y fracturas impregnados, es idéntico a la coloración ligeramente café de algunas inclusiones y a los sólidos contenidos en ellas.

Esta coloración es típica cuando hay materia orgánica atrapada en cristales. El color café de algunas inclusiones fluidas también es común en inclusiones que contienen hidrocarburos [Roedder, 1984]. El hecho de que dichas inclusiones fluorescen bajo la luz uv comprueba que se trata de inclusiones que contienen hidrocarburo líquido y es posible afirmar que el material oscuro que impregna bordes y fracturas se trata de hidrocarburos.

Todos los cristales se encuentran fracturados y las relaciones de corte son variadas. Hay fracturas que afectan a todo el cristal y otras que cortan el centro de los cristales, los bordes subsiguientes o ambos. En las láminas que se cortaron paralelamente al eje cristalográfico c (Figura 10.5a) se distinguen fracturas que están orientadas de forma paralela a dicho eje y que no afectan a todo el cristal completo. Hay también fracturas paralelas a las caras cristalinas que son oblicuas con respecto al eje c, de las cuales la mayoría afecta todo el cristal o gran parte del mismo. Las fracturas sin ninguna orientación preferencial son más curvilíneas y pueden afectar a todo el cuarzo o no.

10.2.1.2. Inclusiones fluidas

La gran mayoría son inclusiones de hidrocarburo fluorescentes, pero existen aquellas que contienen fases no fluorescentes. Es notable al considerar las relaciones texturales de las inclusiones con respecto al cristal de cuarzo que las contiene, que existen dos asociaciones de inclusiones fluidas [Goldstein, 2001] principales: inclusiones intracristalinas e inclusiones en fracturas 10.6. Ambos grupos contienen inclusiones con hidrocarburos y acuosas, siendo éstas últimas muy escasas pero con mayor presencia en inclusiones intracristalinas. A continuación se describen las inclusiones observadas, señalando en su caso los diferentes tipos de inclusiones presentes en cada grupo.

10.2.1.2.1. Inclusiones intracristalinas

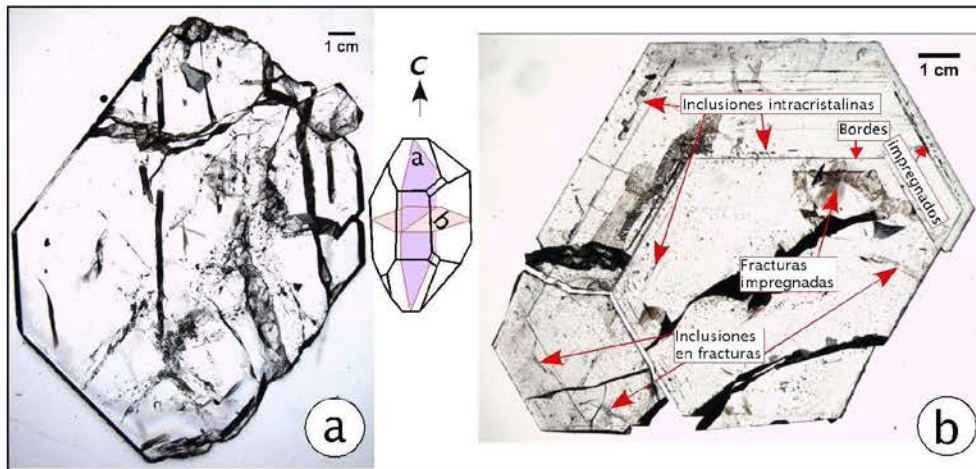


Figura 10.5: Secciones delgadas de los cuarzos destinadas a estudio petrográfico y otras técnicas microscópicas. (a) Corte paralelo al eje cristalográfico *c*. (b) Corte perpendicular al eje cristalográfico *c*.

Tamaño Todos los cristales albergan inclusiones de varios tamaños en todas las etapas de crecimiento, pero en general se van haciendo más grandes conforme se alejan del centro del cristal. En el centro de los cuarzos puede haber inclusiones menores a $5 \mu\text{m}$ y hasta de $100 \mu\text{m}$, pero prevalecen las de $10\text{-}40 \mu\text{m}$. En los bordes de crecimiento subsiguientes al núcleo, las inclusiones tienen tamaños de 10 a $100 \mu\text{m}$ y hasta de 1 mm , pero predominan las de $50\text{-}100 \mu\text{m}$. Las inclusiones de mayor tamaño siempre están ubicadas en el último milímetro de crecimiento de los cristales.

Cuando se presentan familias de inclusiones en las que coexisten aquellas que contienen hidrocarburos con las acuosas, éstas últimas son en general de menor tamaño.

Forma Las formas que presentan son en su mayoría de cristal negativo, imitando la forma de prisma hexagonal bipiramidal de los cristales, pero son comunes también las formas irregulares, alargadas, con bordes redondeados, tabulares y las combinaciones entre estas formas (Figura 10.7).

Las formas propias de cambios postatrapamiento no son comunes en éstas inclusiones. Sólo en alguna ocasión se observó una inclusión que sufrió decrepitación (figura secciones delgadas-2).

Color y fluorescencia Hay inclusiones de hidrocarburo transparentes que fluorescen en un color azul muy brillante (Figura 10.8a y c). Así mismo hay inclusiones de hidrocarburo color ligeramente café (Figura 10.8b y d, Figura 10.2.1.2.1c) que fluorescen en un color azul muy parecido al de inclusiones transparentes, pero al microscopio se aprecia que tiene ligeramente menor intensidad y un tenue tinte amarillo.

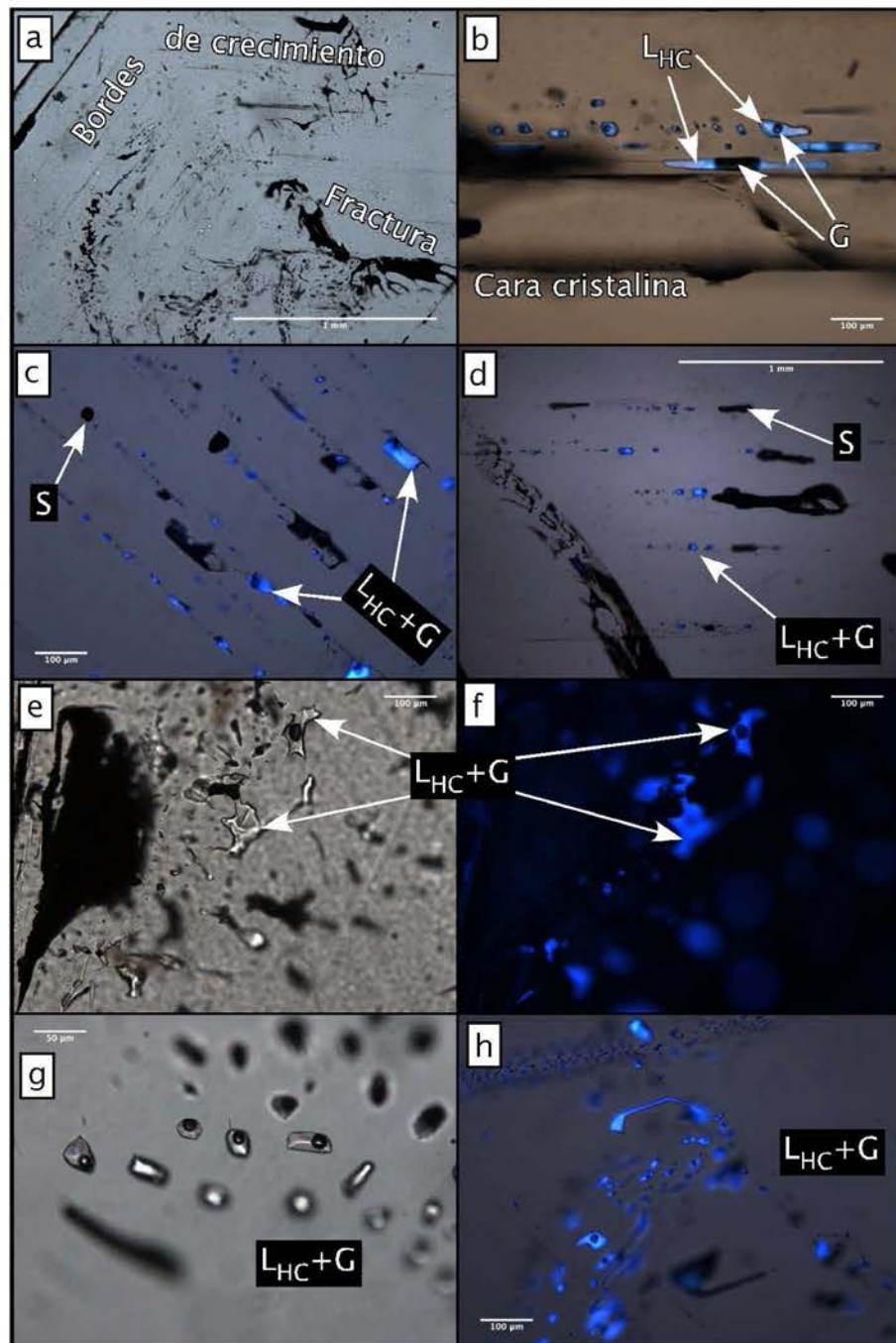


Figura 10.6: Inclusiones fluidas intracristalinas y en fracturas. (a) Aspecto de bordes de crecimiento y fracturas impregnadas de materia orgánica. (b, c y d) Inclusiones intracristalinas de hidrocarburo líquido y gaseoso (L_{HC}+G) y de hidrocarburo sólido (S) dispuestas paralelamente a bordes cristalinos. (e, f, g y h) Inclusiones (L_{HC}+G) alojadas en fracturas.

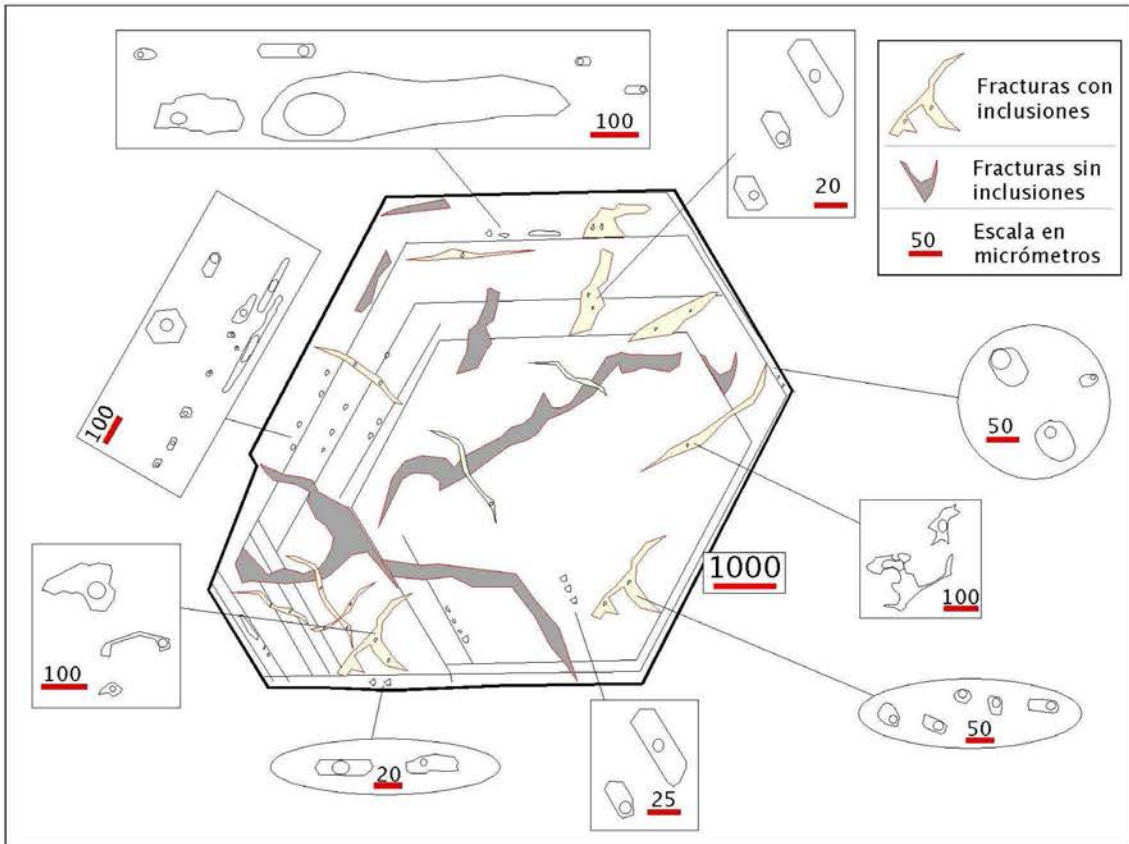


Figura 10.7: Esquema que muestra una sección delgada perpendicular al eje cristalográfico c en el que se muestra la diferente morfología de las inclusiones fluidas intracristalinas y alojadas en fracturas

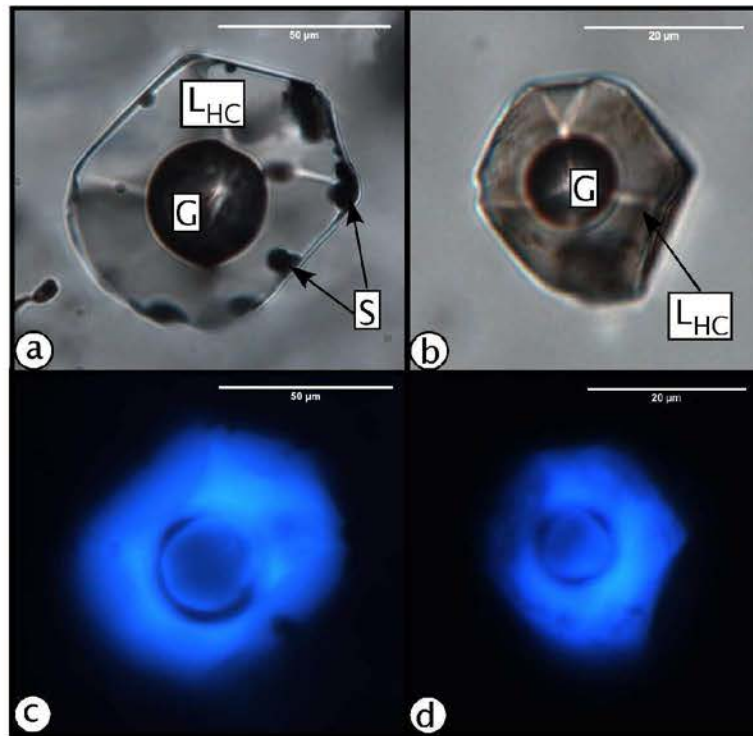


Figura 10.8: Comparación entre el color bajo luz natural y la fluorescencia de inclusiones de hidrocarburos. *a)* Inclusión transparente, *b)* Inclusión ligeramente color café, *c)* Inclusión en *a* vista bajo luz uv, *d)* Inclusión en *b* vista con luz uv. Se aprecia que el hidrocarburo sólido y el gaseoso no fluorescen. L_{HC}=hidrocarburo líquido, G=hidrocarburo gaseoso, S=hidrocarburo sólido.

Hay inclusiones acuosas transparentes no fluorescentes. Incluso existen inclusiones que contienen ambos fluidos inmiscibles, hidrocarburo líquido y fluido acuoso (Figura 10.2.1.2.1a y b)

El tono de la fluorescencia es bastante constante en todas las inclusiones que contienen hidrocarburos y parece ser más intenso si el tamaño de la inclusión aumenta. Lo cual sólo ocurre aparentemente, pues en realidad la fluorescencia de inclusiones pequeñas es igual. Al mirar las muestras únicamente con luz uv, se tiene la apariencia de estar observando un fondo negro con millones de puntos luminosos color azul con una burbuja dentro.

Existen también inclusiones de hidrocarburo sólido color negro (10.2.1.2.1a y c) presentes en todas las etapas de crecimiento de los cristales. No son fluorescentes o lo hacen muy débilmente en un color azul muy parecido al de inclusiones con hidrocarburo líquido.

Fases presentes Como se ha visto, las inclusiones de hidrocarburos pueden contener una fase líquida y otra gaseosa (L_{HC}+G) y otras pueden contener además una fase de hidrocarburo sólido (L_{HC}+G+S)

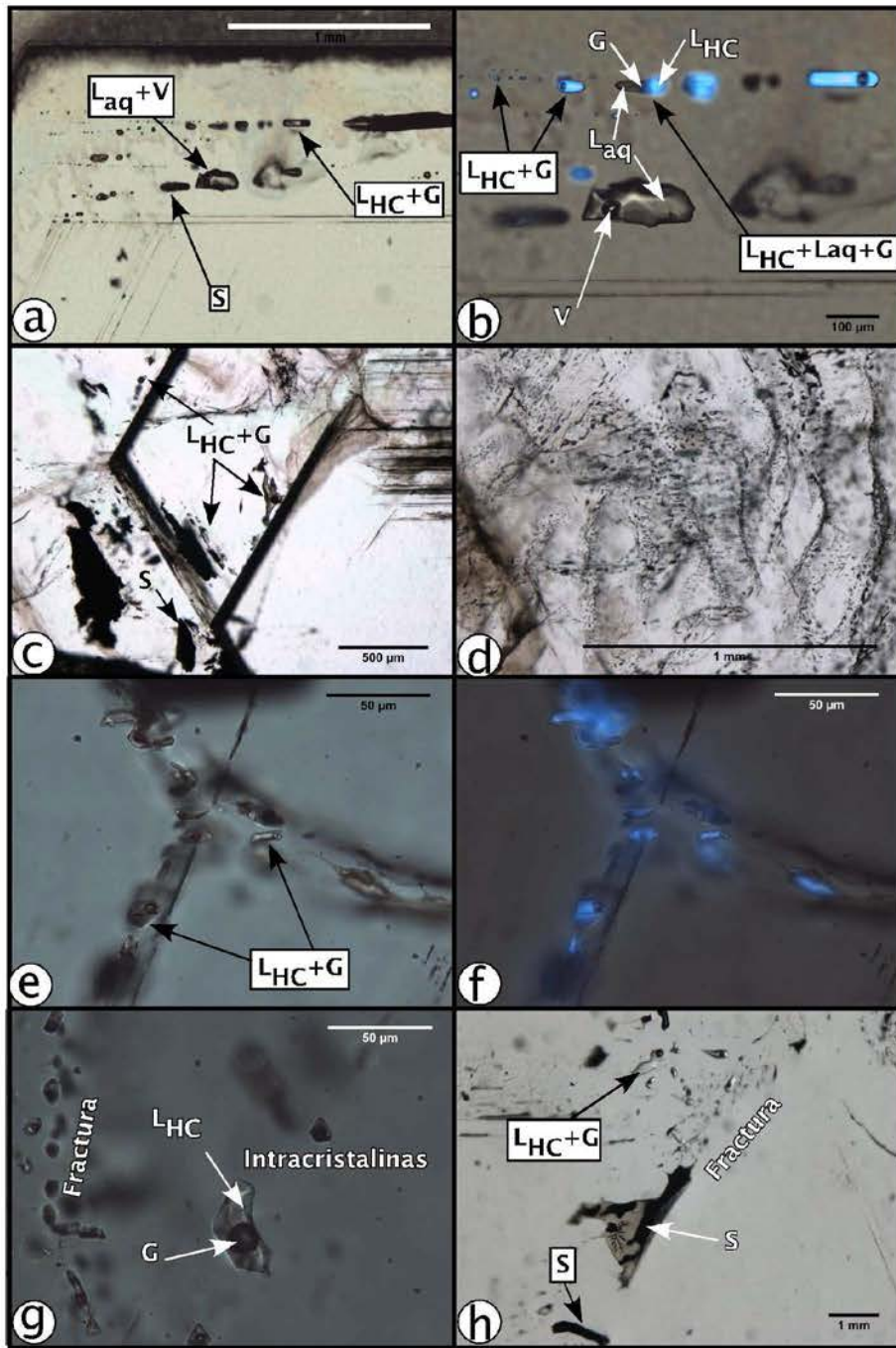


Figura 10.9: Fotomicrografías de inclusiones fluidas. *a*) Inclusiones intracristalinas en el borde más externo de los cristales. *b*) Misma imagen que en *a* vista con luz natural y luz uv, se observa una inclusión acuosa bifásica líquido-vapor no fluorescente ($L_{aq}+V$), inclusiones bifásicas de con hidrocarburo líquido y gaseoso ($L_{HC}+G$) y una inclusión trifásica con hidrocarburo líquido, gaseoso y un líquido acuoso ($L_{HC}+G+L_{aq}$). *c*) Inclusiones intracristalinas $L_{HC}+G$ en el centro de un cristal, son notables su color café, los bordes de crecimiento impregnados con materia orgánica, inclusiones monofásicas de hidrocarburo sólido (S) y algunas fracturas. *d*) Numerosas inclusiones $L_{HC}+G$ alojadas en fracturas en el centro de un cristal. *e*) Inclusiones $L_{HC}+G$ alojadas en fracturas en el borde más externo de un cristal, se nota un borde de crecimiento impregnado de materia orgánica. *f*) Misma imagen que en *e* vista con luz natural y luz uv. *g*) Inclusiones $L_{HC}+G$ alojadas en fracturas en comparación con una inclusión intracristalina del mismo tipo cerca del borde más externo de un cristal. *h*) Aspecto de una fractura impregnada de hidrocarburos, se observan inclusiones $L_{HC}+G$ en fracturas y una inclusión de tipo S.

o simplemente consistir de una fase sólida (S). Existen aquellas que contienen sólo una fase de hidrocarburo líquido (L_{HC}) aunque son muy escasas.

Las inclusiones que contienen fases acuosas (Figura 10.2.1.2.2) pueden consistir de una fase líquida y otra de vapor ($L_{aq}+V$) o bien, hay inclusiones que contienen hidrocarburo líquido, hidrocarburo gaseoso y un fluido acuoso ($L_{HC}+G+L_{aq}$) (ver Figura b).

Grado de relleno Las inclusiones de hidrocarburos $L_{HC}+G$ tienen un grado de relleno muy constante que visualmente es de aproximadamente 20 % de gas.

Las inclusiones acuosas $L_{aq}+V$ tienen un grado de relleno visiblemente menor al de las inclusiones de hidrocarburos mencionadas, de alrededor de 5 % de vapor.

Carácter y ubicación La forma de cristal negativo puede ser considerada como propia de inclusiones primarias ([Roedder, 1984]), aunque inclusiones que han sufrido algún reequilibrio pueden desarrollar también esta morfología. Debido a esto se tienen que tomar en cuenta otros factores además de la forma para establecer la naturaleza temporal de las mismas. Las inclusiones observadas tienen apariencia de ser primarias pues además de su forma regular, no están alojadas en fracturas, son intracristalinas y siempre orientadas paralelamente a los bordes de crecimiento (Figura 10.2.1.2.1a), lo que indica su formación en el momento en el que crecía el cristal de cuarzo.

En el centro de los cristales predominan las inclusiones bifásicas ($L_{HC}+G$) pero hay trifásicas ($L_{HC}+G+S$) y monofásicas (S). En los bordes externos de los cuarzos predominan también las inclusiones bifásicas ($L_{HC}+G$) y además hay inclusiones trifásicas ($L_{HC}+G+S$), monofásicas (S) y sólo en los últimos 500 μm de crecimiento hay inclusiones que contienen fases acuosas.

En cuanto a estas últimas, hay bifásicas ($L_{aq}+V$) y las que además contienen hidrocarburos ($L_{HC}+G+L_{aq}$), ($L_{HC}+G+L_{aq}+S$). Cuando están presentes inclusiones con fases acuosas, siempre coexisten con inclusiones de hidrocarburos en un mismo grupo contenido en un borde de crecimiento (Figura 10.2.1.2.1a y b).

Aparentemente las inclusiones de hidrocarburo de color ligeramente café son más abundantes en el centro de los cristales, aunque están presentes en todas las etapas de crecimiento.

10.2.1.2.2. Inclusiones en fracturas

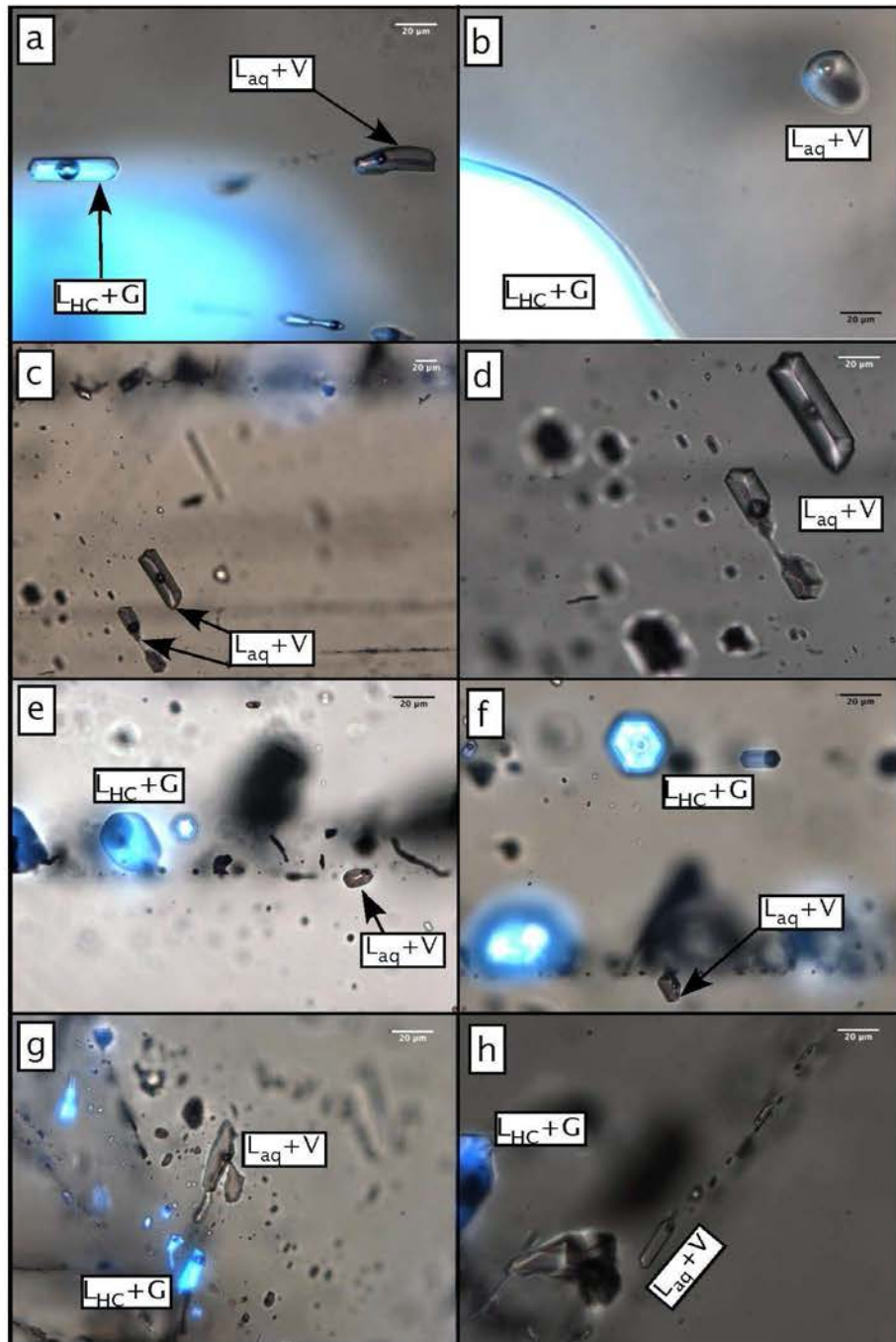


Figura 10.10: Inclusiones fluidas intracristalinas alojadas en los bordes externos de los cristales que contienen fases acuosas. (a y b) Inclusiones (L_{HC+G}) y (L_{aq+V}) coexistentes. (c y d) Detalle de inclusiones (L_{aq+V}). (e y f) Inclusiones (L_{HC+G}) y (L_{aq+V}) coexistentes. (g y h) Inclusiones (L_{HC+G}) y (L_{aq+V}) alojadas en fracturas.

Tamaño Las inclusiones en fracturas (Figura 10.2.1.2.1d) son de un tamaño generalmente menor que el de las intracristalinas (Figura 10.5g). Tanto en el centro de los cristales como en los bordes alrededor, hay fracturas con inclusiones muy pequeñas menores a $5 \mu\text{m}$ y hasta de $25 \mu\text{m}$. Sin embargo, existen inclusiones de todos los tamaños hasta unos $100 \mu\text{m}$, prevaleciendo las de 25 a $50 \mu\text{m}$. En este caso no existe un zoneamiento con respecto al tamaño de la inclusión y su ubicación dentro del cristal, como sucede con las inclusiones intracristalinas.

Forma Las formas de estas inclusiones (Figura 10.7) son mucho más irregulares que las intracristalinas, las hay alargadas en forma paralela al fracturamiento, con algunas paredes paralelas a las caras cristalinarias, con bordes redondeados y las combinaciones de estas formas. Es en las inclusiones en fracturas donde es común observar características post atrapamiento como encuellamiento (necking-down, figura de secciones-2).

Color y fluorescencia Hay inclusiones de hidrocarburo transparentes que fluorescen en un color azul brillante (Figura 10.2.1.2.1e y f), inclusiones de hidrocarburo color ligeramente café que fluorescen en un color azul muy parecido al de inclusiones transparentes, pero al microscopio se aprecia que tiene ligeramente menor intensidad y un tenue tinte amarillo.

Existen también inclusiones de hidrocarburo sólido color negro que no son fluorescentes o lo hacen muy débilmente en un color azul muy parecido al de inclusiones con hidrocarburo líquido. Las inclusiones que contienen hidrocarburo líquido fluorescen siempre de color azul brillante, de la misma tonalidad que en inclusiones intracristalinas aunque con menor intensidad.

Fases Las inclusiones de hidrocarburos pueden contener una fase líquida y otra gaseosa ($L_{\text{HC}}+G$) y otras contienen además una fase de hidrocarburo sólido ($L_{\text{HC}}+G+S$) o simplemente consistir de una fase sólida (S).

Sólo en un cristal se observaron inclusiones en fracturas conteniendo fases acuosas. Dichas inclusiones del tipo ($L_{\text{aq}}+V$) y ($L_{\text{HC}}+G+L_{\text{aq}}$), se localizan en el plano de una fractura que afecta a los últimos bordes de crecimiento de un cristal que contienen inclusiones de hidrocarburo y acuosas (ver Figura g y h).

Grado de relleno Las inclusiones de hidrocarburos $L_{\text{HC}}+G$ tienen un grado de relleno muy constante y similar al de inclusiones intracristalinas, que visualmente es de aproximadamente 20% de gas.

Carácter y ubicación Estas inclusiones son probablemente secundarias y pseudosecundarias, puesto que se encuentran sellando la mayoría de las numerosas fracturas descritas antes. Existen fracturas con este tipo de inclusiones en todas las etapas de crecimiento de los cuarzos.

Consideraciones

Todas las inclusiones de hidrocarburos tienen una fluorescencia de color constante, lo que puede indicar que sólo una generación de hidrocarburos fue atrapada durante la formación de los cristales. Además de su comportamiento fluorescente homogéneo, las inclusiones tienen también un grado de relleno prácticamente invariable y formas muy regulares. Incluso las inclusiones en fracturas, con formas más irregulares que las intracristalinas, tienen rasgos de cristal negativo y características regulares. Dichas características indican que las inclusiones están bien selladas y no han sufrido una significativa fuga de fluidos, pues sus características son constantes y regulares.

Se sabe que el color de las inclusiones de hidrocarburos, su comportamiento fluorescente y el grado de relleno, son indicadores rápidos y cualitativos de su composición y densidad. El color de las inclusiones depende de su tamaño y de la composición del hidrocarburo atrapado [Burrus, 1981] y las inclusiones estudiadas son transparentes pero también hay las de color café. Sin embargo, todas presentan una fluorescencia azul intensa constante, propia de inclusiones que contienen un aceite volátil o pesado, a diferencia de la fluorescencia débil que presentarían inclusiones con condensado de gas. Además, las inclusiones estudiadas tienen una fase líquida dominante y es de esperar que su homogenización ocurra en fase líquida, en contraste con inclusiones en las que domina la fase gaseosa y la homogenización ocurre en esta fase.

En cuanto a la existencia de inclusiones que contienen fases de hidrocarburo y acuosas, esto es evidencia de que ocurrió el atrapamiento heterogéneo de ambos fluidos, que estaban presentes como fases inmiscibles en equilibrio al momento de la formación del cristal y de las inclusiones. Además, el hecho de que las inclusiones con fluido acuoso sólo se presenten en la última etapa de crecimiento de los cristales, indica que es un fluido tardío involucrado en la formación de los cuarzos.

Las inclusiones intracristalinas de hidrocarburos tienen en general características muy similares a aquellas alojadas en fracturas del mismo tipo. En esto se incluyen su apariencia, color, grado de relleno, fluorescencia y fases presentes. Esto puede indicar que los fluidos involucrados en la formación de inclusiones aparentemente secundarias y pseudosecundarias no son muy diferentes que aquellos atrapados en las inclusiones aparentemente primarias.



Figura 10.11: Imágenes de una sección paralela al eje cristalográfico c de un cristal de cuarzo. *a*) Luz transmitida. *b*) Catodoluminiscencia. *c*) Esquema de los rasgos visibles en catodoluminiscencia en combinación con las temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas alojadas en las zonas marcadas. Ver texto para más explicación.

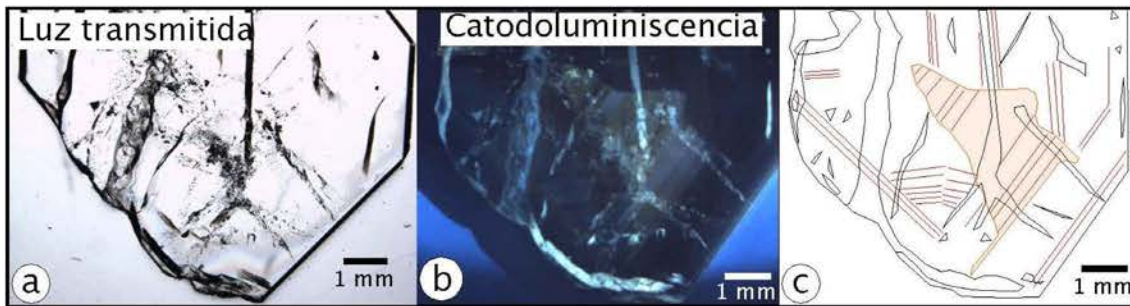


Figura 10.12: Imágenes de una sección paralela al eje cristalográfico c de un cristal de cuarzo. *a*) Luz transmitida. *b*) Catodoluminiscencia. *c*) Esquema de los rasgos visibles en catodoluminiscencia. Ver texto para más explicación.

10.3. Catodoluminiscencia

En la imagen de catodoluminiscencia de una sección perpendicular al eje cristalográfico c de uno de los cuarzos (Figura 10.11b) se puede ver una zona intermedia con luminiscencia color amarillo (Figura 10.11c) que contrasta con el resto del cristal en color oscuro. Dentro de esta zona se alcanzan a distinguir regiones más oscuras en las que se ubican fracturas selladas con inclusiones fluidas.

En una sección paralela al eje cristalográfico c (Figura 10.12b) se puede ver que igualmente, existe una zona interna en el cristal que tiene una luminiscencia en tonos amarillos y blancos que contrasta con el color oscuro externo de los bordes externos del cristal. En esta imagen se aprecian bordes de crecimiento (Figura 10.12c) y las fracturas son claramente apreciables.

Consideraciones

Los cristales presentan un zoneamiento al observarse mediante catodoluminiscencia que permite a menos distinguir que la zona interna de los cristales tiene una luminiscencia en tonos más claros que las zonas más externas de los cristales.

Es posible que una vez formados los cristales hayan sufrido algún proceso de disolución-recristalización al interactuar con los fluidos mineralizantes que afectó a la zona que se observa de color amarillo. Durante este proceso, es probable que se hayan formado nuevas inclusiones fluidas con características diferentes a las pre-existentes, tanto intracristalinas como en fracturas. O bien que haya ocurrido un re-equilibrio de las inclusiones fluidas originales.

En cualquier caso, las características observadas de catodoluminiscencia permiten considerar otro factor en la selección de las asociaciones de inclusiones fluidas a considerar para su estudio. De tal modo, además de considerar las inclusiones en fracturas e intracristalinas como las dos asociaciones principales, se tomará en cuenta la subdivisión en aquellas alojadas en el centro de los cuarzos y aquellas alojadas más cerca de los bordes externos. Hay que aclarar que no se definió un límite específico entre estas dos subdivisiones, pues no se cuenta con una imagen de catodoluminiscencia para cada ección, sin embargo, se tomará en consideración en el momento de evaluar los resultados de la microtermometría.

10.4. Microtermometría

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la microtermometría de inclusiones fluidas. Se muestran tablas e histogramas en los que se representan la totalidad de los datos. En el Apéndice 1.1 pueden encontrarse los histogramas para cada muestra de forma individual.

10.4.1. Inclusiones de hidrocarburos intracristalinas

En la tabla 10.5 se presentan las temperaturas de homogeneización ($Th's$) de las inclusiones fluidas de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) intracristalinas. Se hace distinción entre las que se encuentran en el centro de los cristales y las que se ubican en los bordes de crecimiento subsiguientes. En la figura 10.13 se muestra el histograma de frecuencia para las $Th's$ de las inclusiones reportadas en la tabla 10.5.

Es notable que las inclusiones ubicadas en el centro de los cristales tienen $Th's$ (95 - 110.8 °C) menores a las de aquellas alojadas en los bordes de crecimiento externos (120 - 124.3 °C, en valores promedio).

Las $Th's$ son muy constantes entre el cuarzo 2 y 5 pero el cuarzo 3 presenta las temperaturas promedio

	Centro del cristal	Bordes externos
Cuarzo	Th	Th
	dato menor / punto máximo / dato mayor / (n)	dato menor / punto máximo / dato mayor / (n)
2	103 / 102.5 / 120.6 / (12)	66.8 / 120 / 131.3 / (82)
3	91.6 / 95 / 140 / (24)	119.2 / 124.3 / 129.2 / (3)
5	108.3 / 110.8 / 113.3 (6)	-

Cuadro 10.5: Temperaturas de homogeneización (Th 's) de inclusiones de hidrocarburos (L_{HC+G}) intracristalinas ubicadas tanto en el centro de los cristales como en bordes de crecimiento externos. Debido a que la distribución de las Th 's no es normal, se reporta en la tabla la temperatura donde dicha distribución alcanza un máximo.

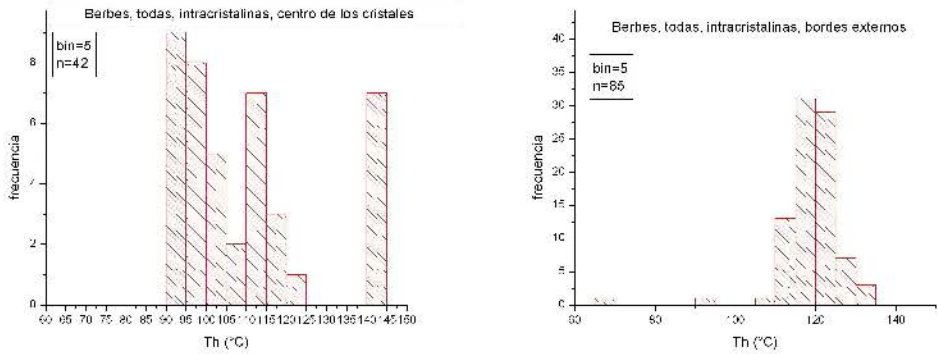


Figura 10.13: Histogramas de frecuencia para las temperaturas de homogeneización de todas las inclusiones de hidrocarburos (L_{HC+G}) intracristalinas alojadas en el centro y en los bordes externos de los cristales.

más bajas, aunque en este cuarzo se encontraron seis inclusiones aisladas y de tamaño muy pequeño (10 μm de longitud máxima) que homogeneizaron a 140 °C.

10.4.2. Inclusiones de hidrocarburos en fracturas

La tabla 10.6 contiene las temperaturas de homogeneización (Th 's) de las inclusiones fluidas de hidrocarburos (L_{HC+G}) alojadas en fracturas. Se hace distinción entre las que se encuentran en el centro de los cristales y las que se ubican en los bordes de crecimiento subsiguientes.

En la figura 10.14 se presenta el histograma de frecuencia para las Th 's de todas las inclusiones alojadas en fracturas. Se aprecia que no existe una diferencia notable entre las Th 's de las inclusiones en fracturas del centro de los cristales y las de inclusiones en fracturas de los bordes de crecimiento externos. Además, las Th 's de inclusiones en fracturas (120 - 121.2 °C, en valores promedio) tienen valores

	Centro del cristal	Bordes externos
Cuarzo	Th	Th
	dato menor / <i>prom</i> / dato mayor / (n)	dato menor / <i>prom</i> / dato mayor / (n)
2	-	94 / 120.4 / 143.3 / (108)
3	118.6 / 120 / 120.8 / (16)	115 / 120.3 / 127.6 / (9)
5	115.8 / 121.2 / 130.1 / (39)	-

Cuadro 10.6: Temperaturas de homogeneización (Th 's) de las inclusiones de hidrocarburos (L_{HC+G}) alojadas en fracturas ubicadas tanto en el centro de los cristales como en los bordes de crecimiento externos. Debido a que la distribución de las Th 's es normal, se reportan valores promedio.

similares a los de inclusiones intracristalinas alojadas en los bordes externos de crecimiento de los cristales. Sin embargo, las inclusiones en fracturas presentan un mayor rango de datos con las mayores temperaturas registradas (143.3 °C).

10.4.3. Inclusiones acuosas intracristalinas

En la tabla 10.7 se muestran las temperaturas de homogeneización (Th 's) y las temperaturas de la última fusión (Tf 's) de todas las inclusiones acuosas (L_{aq+V}) intracristalinas ubicadas siempre en los 500 μm más externos de los cristales. Las inclusiones acuosas mostradas aquí son parte de asociaciones en las que coexisten inclusiones de hidrocarburos (L_{HC+G}) con inclusiones acuosas (L_{aq+V}). Únicamente en dos de los cuarzos estudiados se encontraron inclusiones acuosas.

En las asociaciones mencionadas, normalmente las inclusiones acuosas tienen Th 's siempre mayores a las de inclusiones de hidrocarburos. Sin embargo hubieron inclusiones acuosas con una homogeneización que ocurrió a una temperatura menor a la de las inclusiones de hidrocarburos asociadas. Las temperaturas anómalas en dichas inclusiones acuosas son menores a 118 °C, mientras que el resto es mayor a 125 °C y menor a 135 °C.

Únicamente una inclusión alcanzó la homogeneización a 140 °C.

En la figura 10.15 se muestra un diagrama Th vs. Tf con los valores de las temperaturas de homogeneización (Th) y de última fusión (Tf) de las inclusiones reportadas en la tabla 10.7. En este diagrama se presentan también los valores de salinidad en términos de porcentaje en peso equivalente de NaCl (NaCl wt. % eq.) calculados con tablas de depresión del punto de fusión [Bodnar, 1993] a partir de las temperaturas de última fusión.

Se puede ver como la mayor parte de las inclusiones en ambos cuarzos forma un grupo notable (125 -135 °C, 1.4 - 2.74 NaCl wt. % eq.), mientras que las inclusiones con más bajas Th 's están claramente fuera

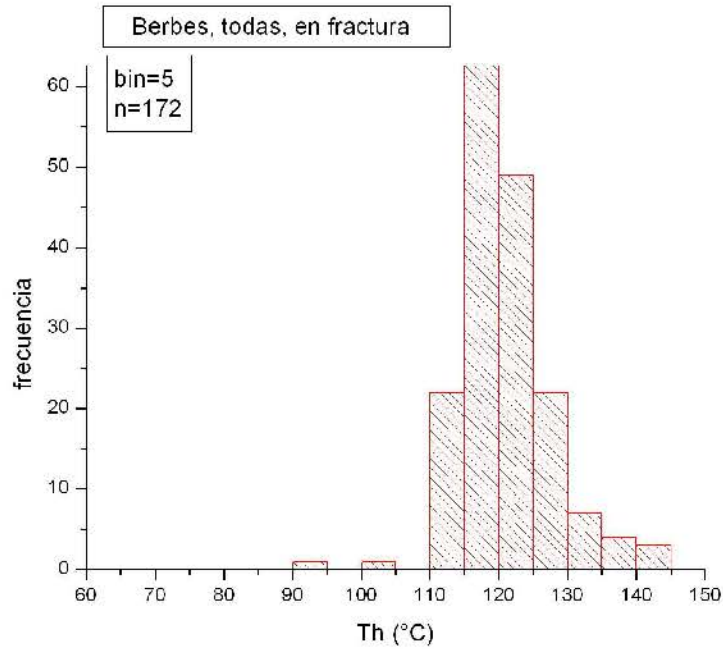


Figura 10.14: Histograma de frecuencia para las temperaturas de homogeneización de todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) en fracturas.

Cuarzo	Th	Tf
	dato menor / <i>prom</i> / dato mayor / (n)	dato menor / <i>prom</i> / dato mayor / (n)
2	109 / 127.8 / 134.2 / (13)	-1.4 / -1.17 / -0.9 / (13)
3	99 / 124.8 / 140 / (20)	-1.6 / -1.33 / -0.8 / (20)

Cuadro 10.7: Temperaturas de homogeneización (Th) y de última fusión (Tf) de las inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$) alojadas siempre en los bordes cristalinos más externos. Debido a que la distribución estadística de Th y Tf es normal, se reportan valores promedio.

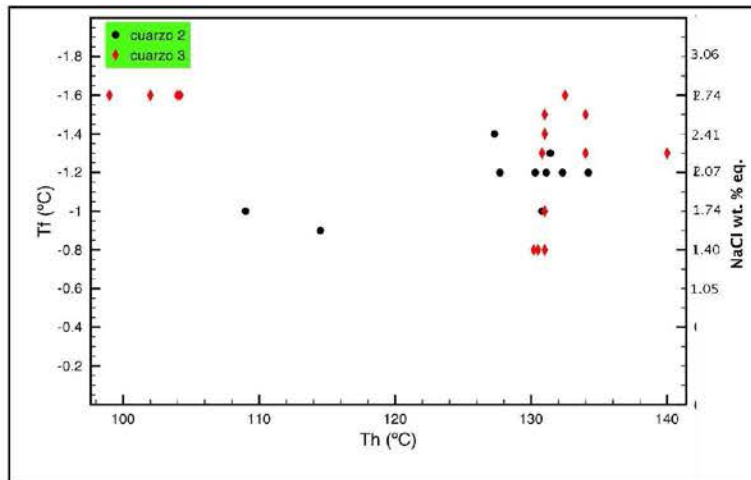


Figura 10.15: Diagrama de Th vs. Tf para los valores de las temperaturas de homogeneización (Th) y de fusión (Tf) de las inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$) alojadas siempre en los bordes cristalinos más externos. Se muestran también la salinidad expresada en porcentaje en peso de NaCl equivalente (NaCl wt. % eq.)

de dicho grupo, aunque tienen temperaturas de última fusión que se encuentra dentro del rango del resto de las inclusiones acuosas. Es probable que éstas inclusiones hayan sufrido fuga de fluido (*leaking*) que provocó una disminución en su temperatura de homogeneización sin un cambio en la de fusión, al mantener una salinidad relativamente constante.

Otro aspecto importante es que el comportamiento de las inclusiones entre cada cuarzo difiere ligeramente. Al parecer, en el cuarzo 2 la Th varía mientras que la Tf se mantiene constante. En el cuarzo 3 ocurre lo contrario, con Th 's muy constantes y Tf 's variables.

10.4.4. Asociaciones de inclusiones de hidrocarburos - acuosas

En la figura 10.16 se presenta el histograma de frecuencia de las temperaturas de homogeneización (Th 's) de *todas* las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) estudiadas en este trabajo, en conjunto con el histograma de las inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$). Para éstas últimas, se excluyeron las temperaturas anómalamente bajas de las inclusiones acuosas que tenían menor Th que las inclusiones de hidrocarburos asociadas, así como la Th más alta (un único valor de 140 °C).

Es posible apreciar que existe un ligero empalme pero la tendencia general indica claramente que las inclusiones acuosas tienen Th 's más altas y dentro de un intervalo restringido (128 - 135 °C). Las Th 's de inclusiones de hidrocarburos de valor más alto son las de inclusiones alojadas en fracturas, en donde no existen asociaciones de inclusiones acuosas con inclusiones de hidrocarburos.

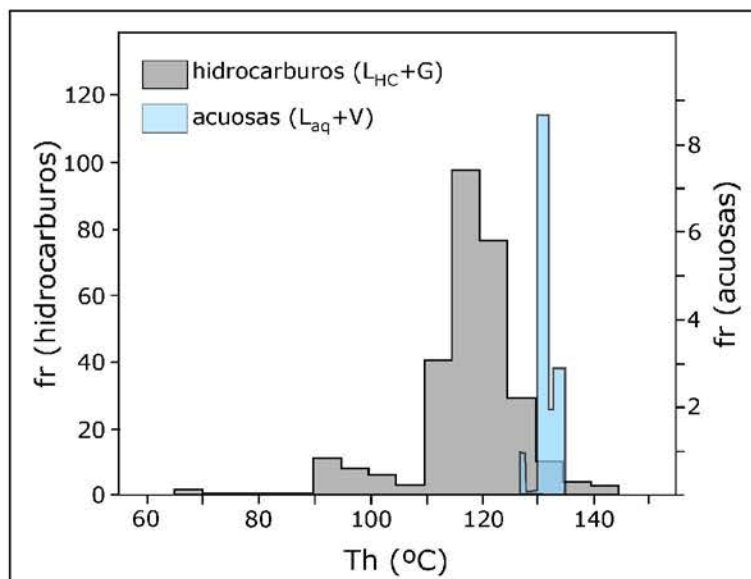


Figura 10.16: Histogramas de frecuencia de las temperaturas de homogeneización de todas las inclusiones estudiadas en el presente trabajo. Se distinguen las inclusiones de hidrocarburos (L_{HC+G}) de las acuosas (L_{aq+V})

Consideraciones

En la figura 10.17 se presenta un diagrama con los promedios de temperaturas de homogeneización ($Th's$) de inclusiones de hidrocarburos (L_{HC+G}) intracristalinas y en fracturas, así como las $Th's$ de las inclusiones acuosas (L_{aq+V}) intracristalinas. Se hace referencia a su posición dentro del cristal (centro o bordes) y al cuarzo al que pertenecen.

Es notable que las inclusiones de hidrocarburos intracristalinas alojadas en los bordes externos (zona II) tienen $Th's$ más altas que aquellas ubicadas en el centro de los cristales (zona I).

Por otro lado las inclusiones de hidrocarburos en fracturas tienen $Th's$ que no varían con respecto a su posición dentro del cristal, además de que son similares a las $Th's$ de inclusiones intracristalinas en bordes externos.

Se aprecia también que las inclusiones acuosas están siempre ubicadas en los bordes externos y que tienen las $Th's$ más altas.

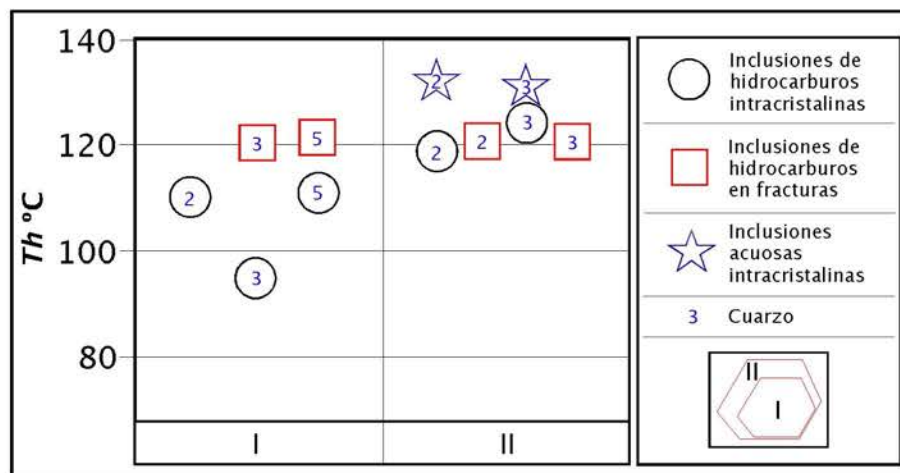


Figura 10.17: Temperatura de homogeneización (Th) de inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) intracristalinas o en fracturas, así como de inclusiones acuosas intracristalinas ($L_{aq}+V$). Se indica la ubicación de las inclusiones con respecto al cuarzo huésped.

10.5. Microscopía confocal

En la tabla 10.8 se presentan los resultados obtenidos del estudio de inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$). En ella se muestra el grado de relleno (gas vol. %) calculado mediante microscopía confocal láser de barrido, así como el objetivo empleado para la captura de las imágenes. También se especifica el tipo de inclusión, su ubicación, y su temperatura de homogeneización.

En el Apéndice 2.1 se puede ver el *stack* de imágenes generado con el microscopio confocal para cada inclusión estudiada, así como su imagen en luz transmitida, luz uv y la imagen que se genera de la suma de todas las secciones ópticas que componen el *stack*. Además, se muestra la reconstrucción tridimensional de cada inclusión generada a partir de dichas secciones. También en el Apéndice 2.1 se incluyen los gráficos (Th vs. gas vol. %) para cada grupo particular de inclusiones.

10.5.1. Inclusiones de hidrocarburo intracristalinas

En la figura 10.18 se presenta un diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) intracristalinas estudiadas. Se especifica si se ubican en el centro de los cristales o en los bordes externos, así como del cuarzo del que provienen.

Cuarzo	Tipo de inclusión	Ubicación	Objetivo	T_h °C	gas vol. %
2	intracristalina	borde externo	60x(agua)	66.8	7.41
2	intracristalina	borde externo	40x(aire)	113	20.76
2	intracristalina	borde externo	40x(aire)	114	25.23
2	intracristalina	borde externo	100x(aceite)	116.7	18.26
2	intracristalina	borde externo	60x(agua)	122.1	20.86
2	intracristalina	borde externo	40x(aire)	129.3	14.61
3	intracristalina	borde externo	100x(aceite)	119.2	16.35
3	intracristalina	centro del cristal	100x(aceite)	92.7	9.5
3	intracristalina	centro del cristal	100x(aceite)	94.2	9.42
3	intracristalina	centro del cristal	100x(aceite)	97.4	11.52
3	intracristalina	centro del cristal	100x(aceite)	97.4	7.81
5	intracristalina	centro del cristal	100x(aceite)	108.9	19.17
5	intracristalina	centro del cristal	100x(aceite)	111.9	15.66
2	fractura	borde externo	60x(agua)	116.8	16.24
2	fractura	borde externo	60x(agua)	123	20.12
2	fractura	borde externo	60x(agua)	125.3	19.99
5	fractura	centro del cristal	100x(aceite)	111.1	17.8

Cuadro 10.8: Grado de relleno (gas vol. %) de inclusiones de hidrocarburos (L_{HC+G}) calculado mediante microscopía confocal láser de barrido.

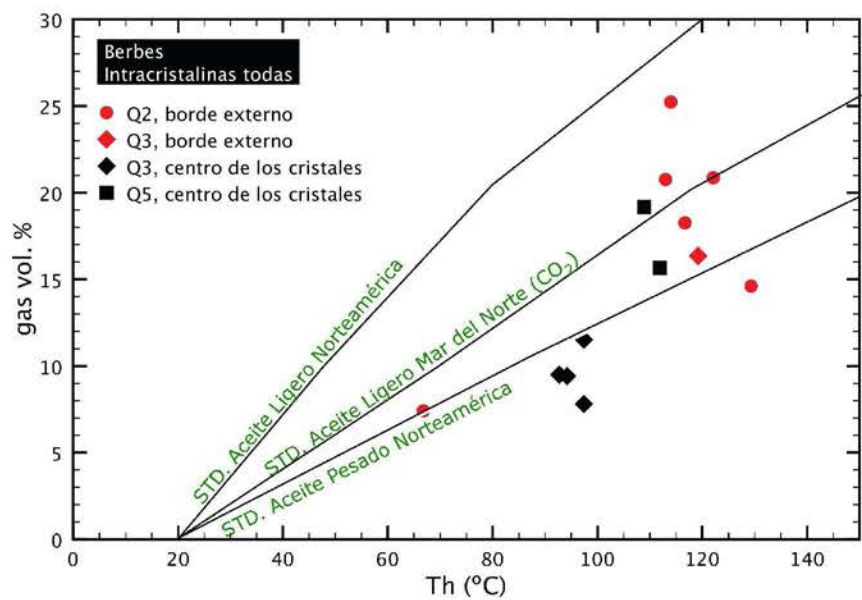


Figura 10.18: Diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) intracristalinas. Q2=cuarzo2, Q3=cuarzo3, Q5=cuarzo5. Se presenta también con fines de comparación la evolución gas vol % vs. Temperatura de tres estándares internacionales de aceite.

10.5.2. Inclusiones de hidrocarburo en fracturas

En la figura 10.19 se muestra un diagrama (Th vs. gas vol. %) que hace notar la relación entre el grado de relleno de la inclusión y su temperatura de homogeneización para todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) alojadas en fracturas. Se especifica si se ubican en el centro de los cristales o en los bordes externos, así como el cuarzo del que provienen.

Consideraciones

En la figura 10.20 se muestra el diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) estudiadas con el microscopio confocal. Es notable que al aumentar la temperatura de homogeneización (Th), aumenta también el grado de relleno (gas vol. %). Así, las inclusiones intracristalinas ubicadas en los bordes externos de los cristales presentan grados de relleno mayores que aquellas situadas en el centro de los cristales. Las inclusiones en fracturas no presentan esta separación y tienen grados de relleno muy parecidos a los de inclusiones intracristalinas en bordes externos. Comparados a las curvas de evolución de los estándares internacionales de hidrocarburos, las inclusiones ubicadas en el centro presentan una composición homogénea de aceite pesado. Las inclusiones alojadas en los bordes

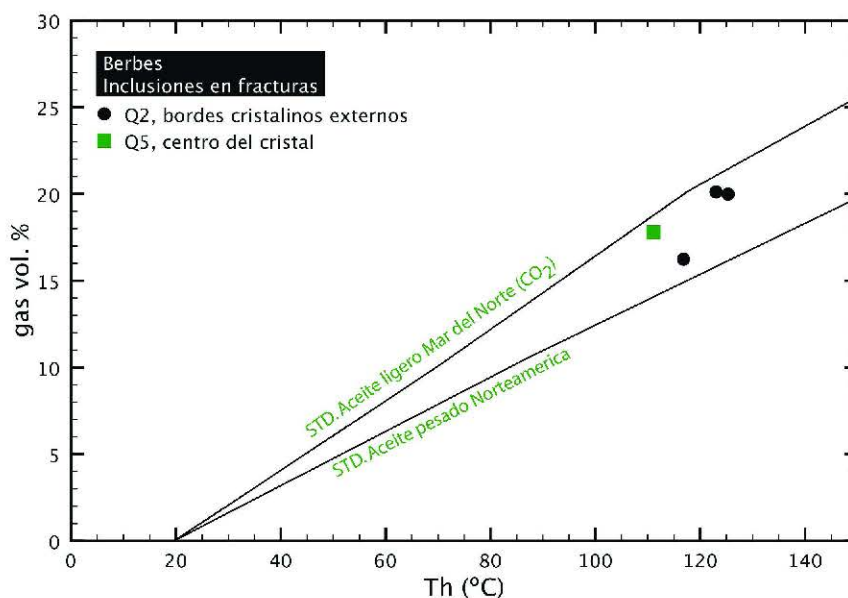


Figura 10.19: Diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) en fracturas. Q2=cuarzo2, Q5=cuarzo5. Se presenta también con fines de comparación la evolución gas vol % vs. Temperatura de tres estándares internacionales de aceite.

y fracturas presentan composiciones comparables a un aceite muy ligero.

10.6. Microspectrometría Raman

En la figura 10.21 se muestra un ejemplo de los espectros adquiridos en las inclusiones fluidas estudiadas. Se puede ver el espectro tomado de la burbuja de la inclusión a la temperatura de laboratorio y el que se adquiere a la temperatura de homogeneización.

Los espectros de cada inclusión analizada se presentan en el Apéndice 3.

En la tabla 10.9 se despliega la información que se obtiene a partir de los espectros Raman adquiridos de las inclusiones acuosas ($L_{aq} + V$) a la temperatura de homogeneización (Th). La concentración de metano se calculó con el procedimiento explicado en el Capítulo 6.

En la tabla 10.10 se muestra la concentración de metano en ocho inclusiones acuosas ($L_{aq} = V$) que fueron analizadas en el laboratorio de PAIR-CREGU en Nancy, Francia.

En la figura 10.22 se puede ver un diagrama que relaciona la temperatura de homogeneización con la concentración (molalidad= m) de metano (Th vs. mCH_4). Se distinguen las inclusiones cuyos espectros

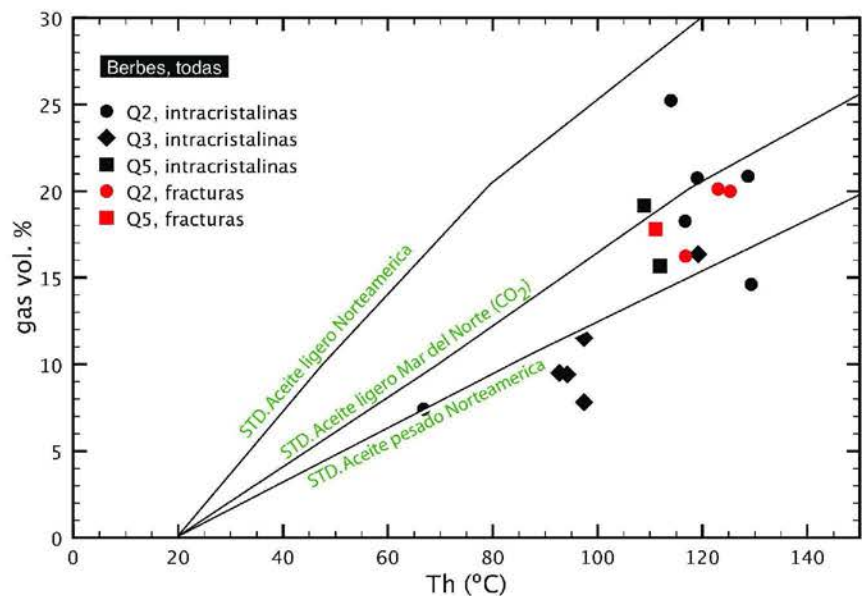


Figura 10.20: Diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) estudiadas. e presenta también con fines de comparación la evolución gas vol % vs. Temperatura de tres estándares internacionales de aceite. Se presenta también con fines de comparación la evolución gas vol % vs. Temperatura de tres estándares internacionales de aceite.

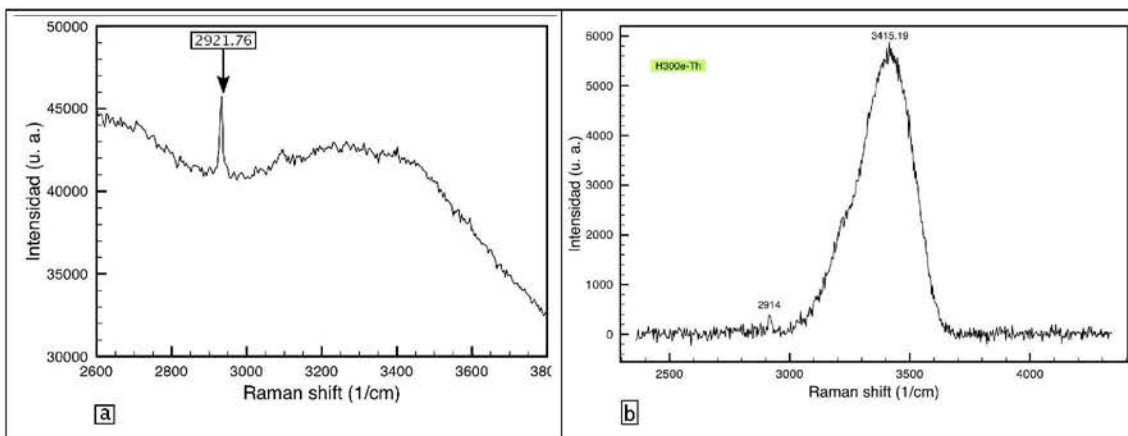


Figura 10.21: a) Espectro Raman de la burbuja de una inclusión acuosa bifásica ($L_{aq}+V$) a la temperatura de laboratorio . b) Espectro Raman de la fase líquida de la misma inclusión a la temperatura de homogeneización

Qtz	Espectro	A CH ₄	A H ₂ O	CH ₄ / H ₂ O	Th	Tf	NaCl wt. % eq.	NaCl [m]	CH ₄ [m]
2	H232_41	18347.58766	3555180	0.005160804	132.3	-1.2	2.09	0.37	0.25
2	H230_41	7404.06813	1454510	0.005090421	130.3	-1.2	2.09	0.37	0.25
2	H231_41	4580.72459	644056.263	0.007112305	131.1	-1.2	2.09	0.37	0.35
3	H300_42	11992.04649	1315740	0.009114298	130.2	-0.8	1.42	0.25	0.41
3	H301_4	14524.90268	2627530	0.005527968	134	-1.5	2.48	0.44	0.28
3	H302_4	14369.59944	2821100	0.005093616	134	-1.3	2.26	0.4	0.25
3	H303_4	25718.55963	2779400	0.009253278	134	-1.3	2.26	0.4	0.46
3	H306_4	14768.57398	1813990	0.008141486	131	-1.4	2.43	0.43	0.41
3	H307_4	21910.24995	1744350	0.0125560696	130.8	-1.3	2.26	0.4	0.62
3	H309_4	14130.75397	1855020	0.007617575	132.5	-1.6	2.76	0.49	0.39
3	H300a_4	9793.99306	1592930	0.006148414	104	-1.6	2.76	0.49	0.32
3	H300b_4	5474.55495	1074590	0.005094552	104.2	-1.6	2.76	0.49	0.26
3	H300c_4	11235.43667	1931300	0.005817551	102	-1.6	2.76	0.49	0.3
3	300d_4	5553.19194	1209610	0.004590895	104	-1.6	2.76	0.49	0.24
3	H300e_4	7300.25382	1647800	0.004430303	99	-1.6	2.76	0.49	0.23
3	H310a_41	7068.21613	1846780	0.003827319	140	-1.3	2.26	0.4	0.2

Cuadro 10.9: Información obtenida a partir de los espectros de dispersión Raman obtenidos de inclusiones acuosas (L_{aq}+V) a la temperatura de homogeneización (Th). Se muestra el cálculo de la concentración de CH₄ molal, el NaCl wt. % y la concentración de NaCl molal. (A CH₄) = área bajo el pico de metano en el espectro; (A H₂O) = área bajo la banda de agua en el espectro; (CH₄ / H₂O) = relación de áreas; [m]= molalidad.

Qtz	Muestra	Espectro	Th	Tf	m NaCl	m CH4
2	H240a	s489	109	-1	0.25	0.12
2	H240b	s490	127.3	-1.4	0.43	0.15
2	H240c	s491	114.5	-0.9	0.25	0.15
2	H210a	s492	127.7	-1.2	0.37	0.16
2	H210b	s493	134.2	-1.2	0.37	0.19
2	H210c	s494	131.4	-1.3	0.4	0.16
2	H210d	s495	131.4	-1.3	0.4	0.16
2	H210e	s496	130.8	-1	0.25	0.16

Cuadro 10.10: Concentración de metano de ocho inclusiones fluidas acuosas (L_{aq}+V) analizadas en el laboratorio PAIR-CREGU en Nancy, Francia.

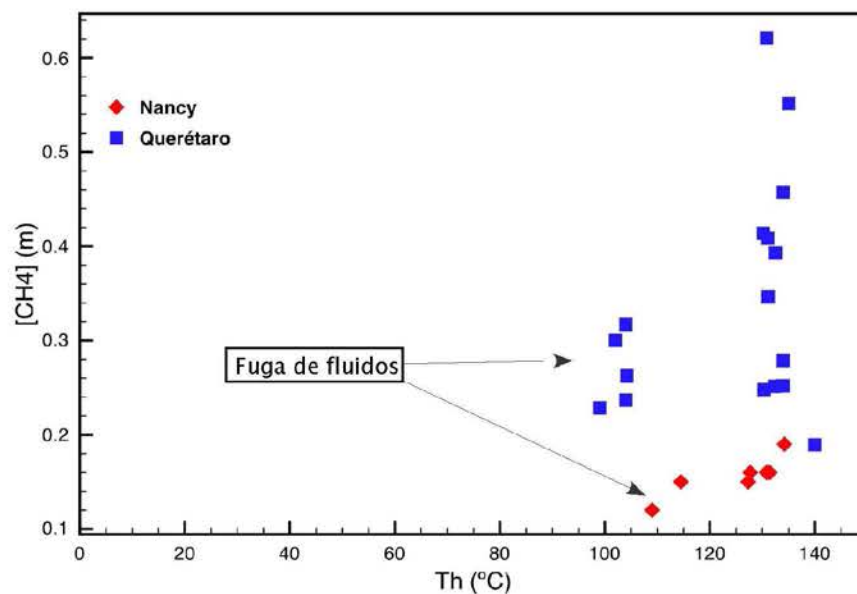


Figura 10.22: Diagrama (Th vs. mCH_4) de las inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$) analizadas en este trabajo.

fueron procesados en Nancy y en Querétaro por el autor de esta tesis. Se señalan las inclusiones acuosas cuya temperatura de homogeneización (Th) es menor que la de inclusiones de hidrocarburos con las que coexisten. Estas son las inclusiones acuosas con Th 's anómalamente bajas en las que probablemente ha ocurrido un proceso de fuga de fluido que ha modificado la relación líquido-vapor dentro de la inclusión.

Consideraciones

Los laboratorios de Nancy están especializados en el estudio de inclusiones fluidas acuosas con microsonda Raman, por lo que los espectros que se obtuvieron ahí son excelentes. Al observar los espectros adquiridos en el CINVESTAV en Querétaro sobre las mismas muestras, se aprecia que son de calidad equivalente (rango de intensidad, ruido de fondo) y que es posible detectar la presencia de metano y agua dentro de una inclusión fluida. Con esto, es posible afirmar que de forma cualitativa, los espectros tomados con la microsonda del CINVESTAV son válidos y que el desarrollo de la técnica en México exitosa.

Por otro lado, las áreas que se miden de los espectros con el fin de determinar la fracción molar del metano, se calcularon mediante el software *Origin*. Sin embargo, los espectros adquiridos en el laboratorio de Nancy se trabajaron con el software del instrumento, *LabSpec*.

Es claro al observar la figura 10.22 que los datos procesados por el autor de esta tesis están desplazados de aquellos procesados en Nancy. Esto es visible también en las inclusiones con Th 's más bajos de lo normal que han sufrido un cambio la relación líquido-vapor.

Así, para lograr aplicar cuantitativamente los espectros adquiridos en el CINVESTAV, es necesario trabajar con ellos en el momento en que se obtienen, lo que implica el uso del software del instrumento y una mayor precisión en el trabajo, sin incurrir en errores analíticos.

10.7. Modelado termodinámico

Resumiendo los datos necesarios para el modelado P - T - x , la distribución de las temperaturas de homogeneización (Th) de inclusiones de hidrocarburos en el centro de los cristales que varía de 92 a 140 °C y muestra un máximo en 95 °C. En los bordes externos de los cristales Th varía de 67 a 131 °C con un máximo a 117 °C. Las inclusiones alojadas en fracturas presentan una distribución homogénea de Th con un máximo en 120 °C.

Las reconstrucciones volumétricas efectuadas con microscopía confocal indican un grado de relleno de las inclusiones de hidrocarburos en el centro de los cristales, bordes y fracturas que varían de 8-19 %, 14-25 % y de 10-20 % respectivamente.

Las inclusiones acuosas presentan una distribución de Th que varía 99 a 140 °C con un máximo en 126 °C. Las temperaturas de última fusión (Tf) varían de -1.6 a -0.08 °C, correspondiendo a una variación de la salinidad de 1.4 a 2.74 wt. % NaCl eq. respectivamente. Los análisis Raman de estas inclusiones permitieron calcular concentraciones de metano variables desde 0.1 - 0.2 molal.

Debido a que las inclusiones acuosas únicamente están presentes en los bordes externos de los cristales, no fue posible estimar las condiciones reales de su formación, sin embargo, se presentan aquí las condiciones de atrapamiento mínimas.

En cuanto a la composición del hidrocarburo en inclusiones, el *modelo composicional* α - β [Montel, 1993] generado con el software PIT [Thiéry et al., 2000] se puede ver en la figura 10.23a. A partir del centro y hacia el borde de los cristales, las inclusiones fluidas reportan una evolución del hidrocarburo atrapado desde un aceite pesado hacia un aceite ligero (Figura 10.23b), que teniendo en cuenta la microtermometría corresponde a un aumento de la temperatura (de 95 a 117 °C). En la figura 10.23a, se aprecia que en el centro de los cristales las inclusiones formadas atraparon un hidrocarburo con mayor proporción de componentes moleculares pesados ($>C_{10}$) en comparación con el fluido atrapado en bordes externos.

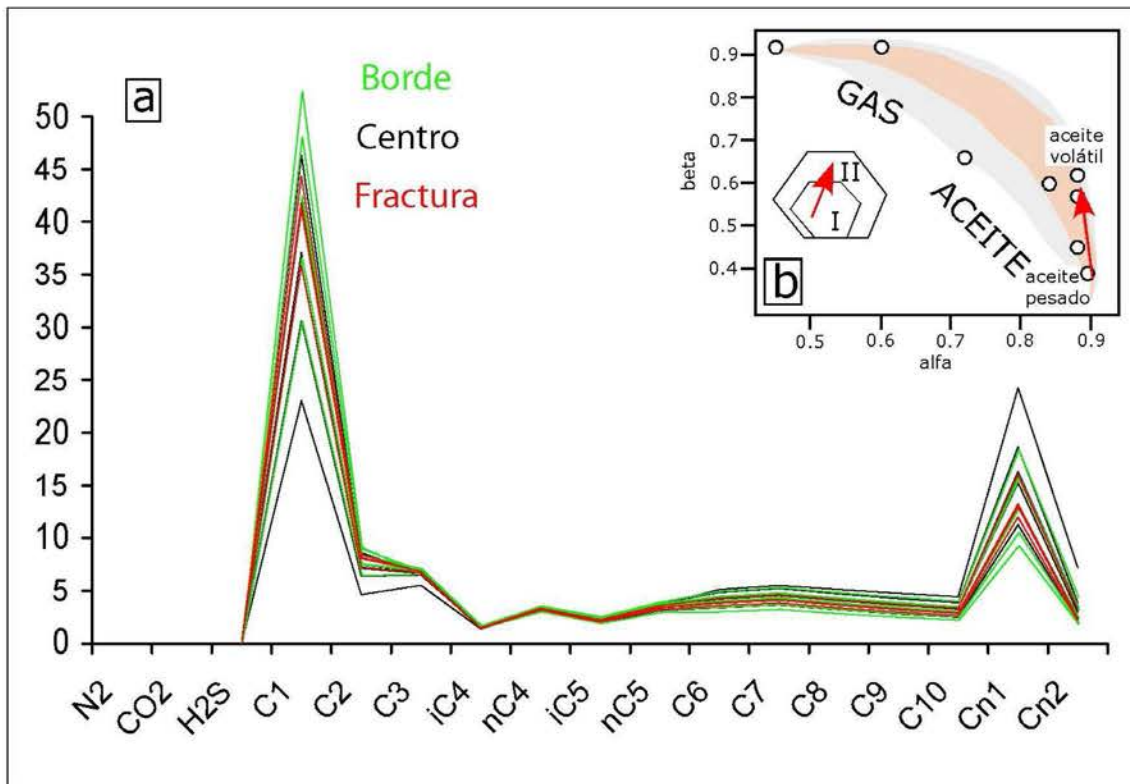


Figura 10.23: (a) Composición del hidrocarburo atrapado en inclusiones fluidas intracristalinas alojadas en bordes externos, centro y fracturas de los cristales. (b) Evolución del hidrocarburo atrapado en inclusiones del centro de los cristales hacia los bordes externos.

De forma correspondiente, en los bordes cristalinios se formaron inclusiones que atraparon un aceite con mayor proporción de componentes ligeros. En las fracturas los tipos de aceites determinados son “intermedios” a los determinados en el centro y en el borde de los cristales.

El hidrocarburo atrapado en inclusiones alojadas en fracturas tienen una composición (Figura 10.23a) que tiene buena correlación con el que se presenta en las inclusiones de los bordes cristalinios. Esto puede deberse a que las inclusiones en los bordes externos fueron reequilibradas por el fluido que afectó a los cristales a través de las fracturas.

En la figura 10.24a, b y c, se presentan las isopleetas y las isocoras modeladas para el hidrocarburo y el fluido acuoso alojados en inclusiones fluidas. Los tres diagramas presentados para el centro, borde y fracturas, se realizaron de acuerdo a la caracterización petrográfica de las muestras. En el centro de los cristales (Figura 10.24a) las inclusiones de hidrocarburos modeladas determinan unas condiciones de atrapamiento mínimas de 112 °C y 220 bar. En el borde de los cristales la presencia de inclusiones de hidrocarburos y acuosas coexistentes, permitió determinar las condiciones de atrapamiento reales,

dadas por 127 °C y 275 bar. Dichas condiciones son dadas por la intersección entre la isocora de una inclusión de hidrocarburos y el punto de burbuja en la isopleta del fluido acuoso. Las inclusiones de hidrocarburos modelados presentan temperaturas de homogeneización muy homogéneas (ca. 120 °C) con una variación de presión mínima de atrapamiento desde 130 hasta 250 bar. Una sólo inclusión presenta una temperatura de homogeneización baja de 66 °C y una presión mínima de atrapamiento de 150 bar. Dicha inclusión no es petrográficamente asociada con la inclusión acuosa modelada, por lo cual no se toma en cuenta para determinar las condiciones de atrapamiento reales.

En las fracturas la ausencia de inclusiones fluidas acuosas no permitió determinar condiciones de atrapamiento reales. Las condiciones mínimas de atrapamiento determinadas con inclusiones de hidrocarburos en fracturas están muy bien caracterizadas a 125 °C y 220 bar.

Si se comparan los tres diagramas se puede observar que el rango de variación de presión y temperatura mínimas determinadas en las inclusiones de hidrocarburos en los bordes son comparables a las condiciones determinadas en las fracturas, sugiriendo un posible reequilibrio de las inclusiones en los bordes de los cristales.

Se puede apreciar que la temperatura de homogeneización (T_h) de las inclusiones acuosas está muy cerca de la temperatura de atrapamiento. Esto es claro pues el cruce de las isocoras ocurre justo sobre la isopleta del fluido acuoso. Como se explicó en el capítulo de modelado de inclusiones (ver Capítulo 7) este tipo de cruce de isocoras sucede cuando el fluido acuoso se encuentra saturado en CH_4 y el hidrocarburo subsaturado en este gas. Lo anterior es coherente por las concentraciones variables de metano detectado en las inclusiones acuosas mediante análisis Raman.

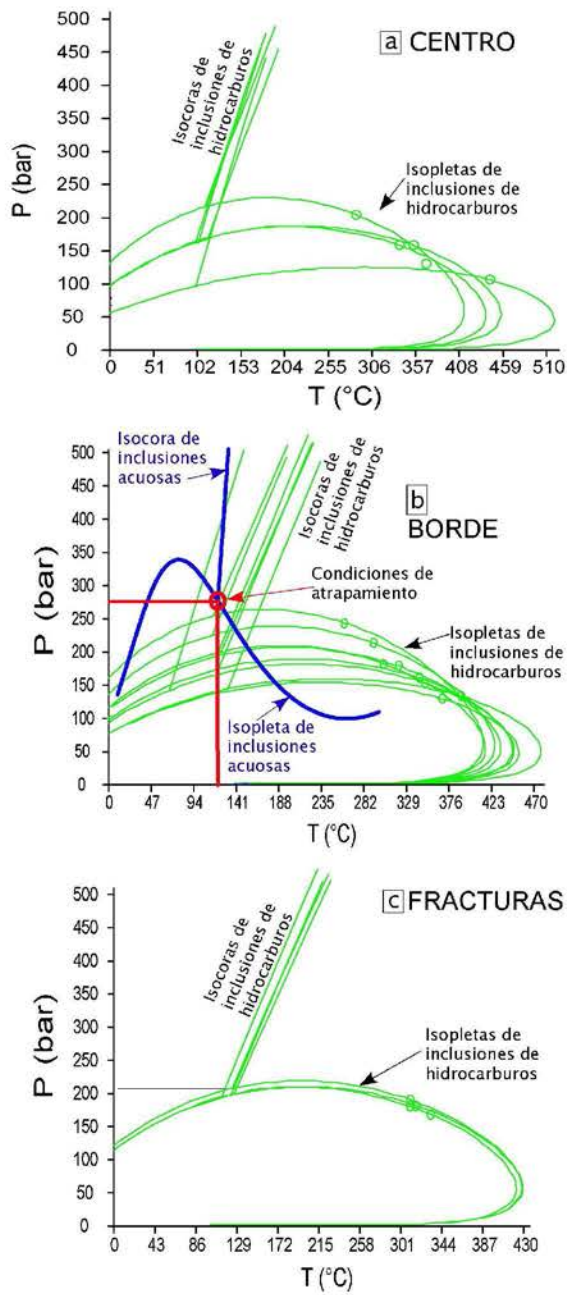


Figura 10.24: Proyección P - T de las isopletas e isocoras para el hidrocarburo atrapado en inclusiones que mejor representa los valores de α - β generados para inclusiones en el centro de los cristales (a), bordes externos (b) y fracturas (c). Se presentan la isopleta y la isocora del fluido acuoso con las que es posible determinar las condiciones de atrapamiento reales en el borde externo de los cristales correspondiente a 127 °C y 275 bar.

Capítulo 11

Cuarzos de la Cuenca del Sureste, México

11.1. Geología local

La Sierra Madre Oriental es un cinturón montañoso formado durante la Orogenia Laramide durante el Cretácico Tardío y Terciario Temprano. A lo largo de su tren estructural, presenta cambios de rumbo bien marcados, pero el segmento que está comprendido entre Ciudad Victoria al norte y la región de Teziutlán Puebla, hacia el sur, tiene una orientación general de NE-SE caracterizado por pliegues y fallas inversas con vergencia hacia el este.

En este segmento, las rocas involucradas en la deformación son rocas del basamento graníticas del Pérmico, rocas metamórficas Pre-Paleozoicas y rocas sedimentarias desde el Pérmico hasta el Terciario Temprano.

Existen en la región dos grandes estructuras denominadas como el anticlinorio de Huayacocotla y el de Villa Juárez; el primero se extiende desde el norte cerca de Tamazunchale S. L. P. hasta Zacapoastla en el sur. En su núcleo afloran rocas metamórficas Pre-Paleozoicas y rocas sedimentarias Pérmico-Triásicas.

El anticlinorio de Villa Juárez tiene una extensión de 60 km de longitud y aproximadamente 15 km en su eje transversal y es la estructura presente en la zona de estudio (Figura 11.1). Tiene una orientación NE - SE y contiene una serie de pliegues de orientación NE. Las rocas del núcleo de la estructura están constituidas por rocas de origen terrígeno (Lechos Rojos) de la Formación Cahuascal del Jurásico Medio. Estos sedimentos se depositaron en fosas y grábenes formados durante la fragmentación inicial de la

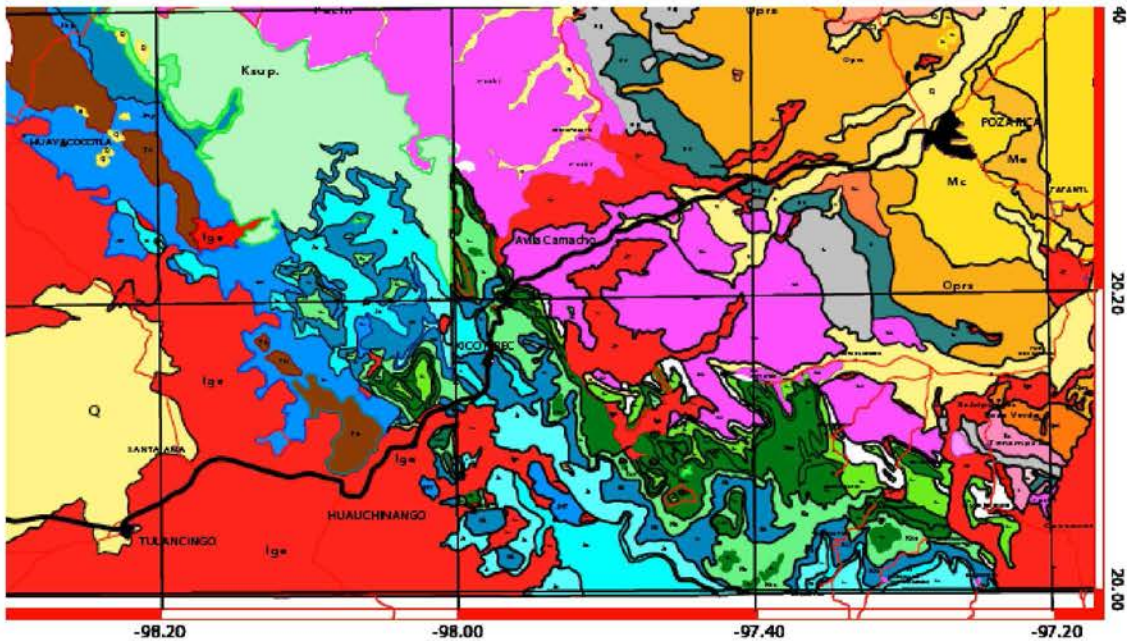


Figura 11.1: Mapa Regional.

corteza terrestre. Posteriormente, en el Caloviano, la subsidencia del basamento permitió la transgresión del nivel del mar creando mares someros en los que se depositó la Formación Tepexic, que sobryace discordantemente sobre las capas rojas. En algunas áreas de la cuenca Tampico-Misantla la Fm. Tepexic descansa en forma concordante con la Fm. Huehuetepc, del Bathoniano, conformada por sedimentos evaporíticos que son usuales en el estado inicial del desarrollo de una cuenca tipo *rift*.

La transgresión marina progresa hasta el Jurásico Tardío y se depositan las Formaciones Santiago, Tamán y Pimienta, del Oxfordiano, Kimeridgiano y Titoniano respectivamente, en un mar relativamente profundo con aporte de terrígenos y materia orgánica. La relación estratigráfica entre las rocas del Jurásico Tardío es concordante. En la zona de estudio se pueden ver capas rojas de edad Bajociano - Batoniano subyaciendo discordantemente a la Fm. Tepexic del Caloviano, que a su vez subyace en concordancia con la Fm. Santiago del Oxfordiano.

Durante el Cretácico continúa la transgresión marina y se depositan los sedimentos pelágicos de las Formaciones Tamaulipas Inferior y Tamaulipas Superior en un mar profundo. Iniciando el período Terciario, en el Paleoceno y Eoceno, ocurre un aporte de terrígenos importante que forma la potente secuencia de la Fm. Chicontepec rellenando la antefosa formada por la deformación laramídica.

La cuenca Tampico-Misantla tuvo su origen con el levantamiento y deformación de la actual Sierra

Madre Oriental que provocó un hundimiento al este formando una cuenca de antepaís o antefosa a inicios del Terciario. Dicha cuenca está limitada por las unidades tectónicas de la sierra de San Carlos y el Arco de Tamaulipas al norte, por la plataforma Jurásica de Tuxpan al este, al oeste por el frente plegado de la Sierra Madre Oriental y al sur por el macizo de Teziutlán. Los pliegues y fallas que afectan a la Fm. Chicontepec indican que la deformación Laramide continuó hasta el Eoceno Medio. Los principales lineamientos estructurales reportados en la cuenca son las fallas inversas de Brinco - Escobal - Ameluca y Coxquihui - Amixtlán - La Flor, así como los anticlinales asimétricos de Sabaneta, Kalostoc y Ayotosco, en cuyos núcleos afloran las Formaciones Velasco, Guayabal y Méndez respectivamente.

El cambio en la sedimentación de carbonatos pelágicos a clásticos de aguas profundas es la primera manifestación de la Orogenia Laramide en la región. Esto ocurre durante un régimen de *High Stand* global durante el Santoniano - Campaniano [Haq et al., 1987]. Dicho cambio tectónico provocó las condiciones de depósito de las Formaciones Méndez, Velasco y Chicontepec.

Los espesores de las rocas de las Formaciones del Cretácico Superior son constantes y delgadas, lo que indica una sedimentación no muy activa en contraste con los potentes espesores (hasta más de 1000 m de lutitas y areniscas) de la Formación Chicontepec formados en el Paleoceno - Eoceno.

11.2. Cristales de cuarzo

A continuación se presenta la localización de las muestras de cristales de cuarzo analizados en este trabajo (Figura 11.2).

- Cuarzo 1. Río San Marcos (N 20° 17' 47.5" ; W 97° 59' 26")

Formación Santiago [Reyes, 1964]: secuencia de limolitas calcáreas de color gris verdoso a oscuro con escasa microfauna planctónica (radiolarios) de estratificación laminar y ocasionalmente horizontes de mudstone arcilloso en la parte inferior. En la parte superior, lutitas de color gris oscuro a negro ligeramente calcáreo, con zonas carbonosas y bituminosas, con nódulos calcáreos intercalados. En ocasiones se presentan en forma rítmica capas muy delgadas de *mudstone* gris oscuro y lutitas carbonosas de color negro y gris oscuro, de estratificación delgada a mediana, en capas de 3 a 30 cm. de espesor. Dentro de este cuerpo hay horizontes fosilíferos con abundantes pelecípodos pequeños y amonitas. Se correlaciona con la Formación La Joya y Zuloaga del noreste de México. Se depositó en un ambiente nerítico de baja energía en condiciones euxínicas, es decir; en cuencas marginales con poca circulación de agua y condiciones reductoras.

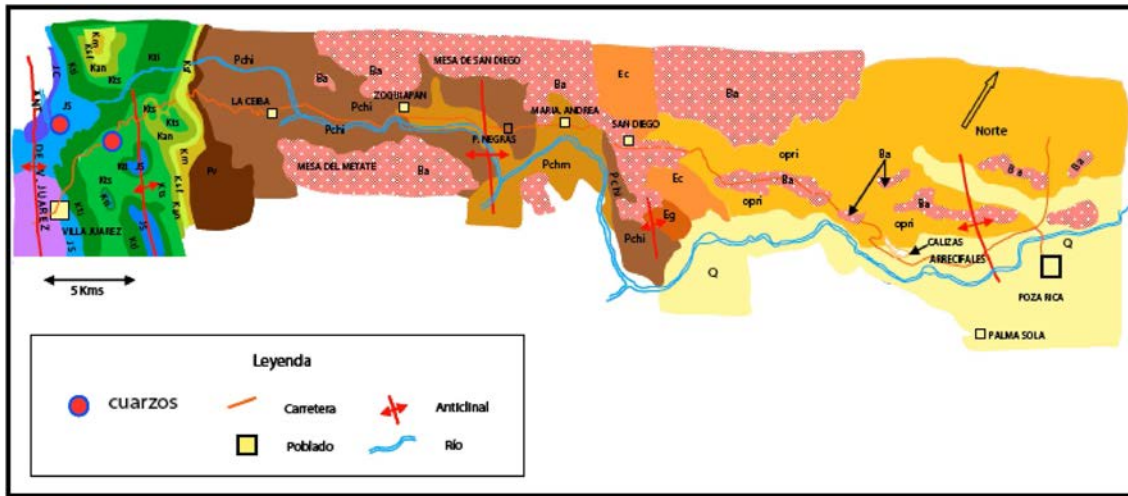


Figura 11.2: Mapa geológico de referencia donde se ubican los puntos de muestreo de los cristales de cuarzo

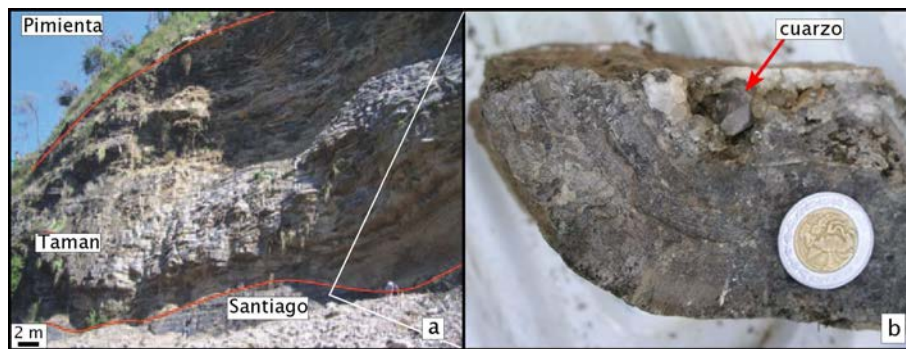


Figura 11.3: Afloramiento del contacto entre las Formaciones Santiago - Tamán - Pimienta (a), donde fueron colectados los cristales de cuarzo bipiramidales (b).

La parte inferior del afloramiento (Figura 11.3a) aproximadamente de 8 metros, la constituyen lutitas de color negro y gris oscuro en capas de 5 a 10 centímetros de espesor con intercalaciones laminares y lutitas con abundantes amonitas. En este afloramiento las Formaciones del Jurásico Superior están suavemente plegadas. Entre los fósiles encontrados en afloramientos vecinos se encuentran: *Reineckeia aff. mixtecana* Burckhardt del Caloviano Superior al Oxfordiano, *Laelibranchio bositrabuchi* Roemer, *Discospinctes virgulatus* (Quenst) del Caloviano - Oxfordiano Superior. Los cristales están alojados en cavidades (Figura 11.3b).

- Cuarzo 2. La Canterra km 122 (N 20° 18' 10" ; W 97° 57' 37")



Figura 11.4: Cristal de cuarzo alojado en fracturas de la Formación Tamaulipas Superior.

Formación Tamaulipas Superior [Muir, 1938]: Secuencia de calizas *mudstone* y *wackestone* ligeramente arcillosas de color gris crema a blanco con bandas y nódulos de pedernal negro en capas de 30 a 50 centímetros de espesor, sus capas presentan boudinage y varían de delgada a mediana. El espesor total es de aproximadamente 400 m. Al igual que la Tamaulipas Inferior, su localidad tipo se encuentra en el Cañón de la Borrega en la Sierra de Tamaulipas. La edad corresponde al Albiano - Cenomaniano determinada con los siguientes fósiles: *Rotalipora sp.*, *Calcisphaerula innominata* Bonet, *Pithonella ovalis* Kaufman, *Bishopella sp.*, *Colomiella sp.*, *Pitonella trejoi*, *Colomiella recta*, *Colomiella mexicana*, etc. El ambiente de depósito lo constituye una plataforma externa relativamente profunda de baja energía con moderado aporte de material terrígeno.

En el afloramiento donde fue colectada la muestra las Formaciones del Cretácico Inferior y Medio se encuentran intensamente plegadas. los cristales se encuentran en fracturas (Figura11.4).

11.2.1. Petrografía de inclusiones fluidas

Antes de cortar las secciones delgadas de los cuarzos para su análisis, se observaron los cristales completos en la lupa binocular y con el microscopio de epifluorescencia (Figura 11.5). Todos los cuarzos son muy transparentes pero diferentes entre sí. El cuarzo colectado en la Fm. Santiago (11.5a) contiene únicamente dos inclusiones fluidas bifásicas de hidrocarburos con la fase gaseosa dominante (G+L_{H_C})

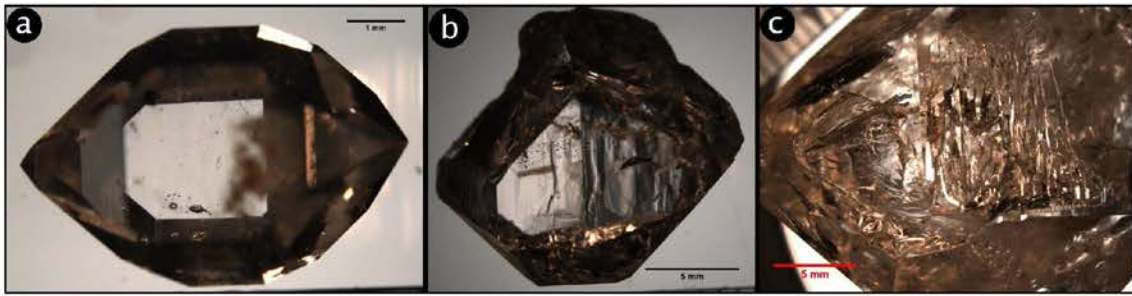


Figura 11.5: Cristales de cuarzo bipiramidales colectados en rocas del Jurásico Superior (a) y Cretácico Inferior (b y c) de la Sierra Madre Oriental

de gran tamaño ($>100 \mu\text{m}$). Los cuarzos colectados en la Fm, Tamaulipas Inferior (Figura 11.5b y c) son también muy transparentes pero es notorio el contenido de material orgánico alojado en fracturas e impregnando el interior de los cristales. El de mayor tamaño tiene el aspecto típico de un *fensterquartz* debido a que tiene el aspecto esquelético característico (ver Figura 11.5c). Es el cristal esquelético el que contiene mayor número de inclusiones de varios tipos. De color negro y forma de cristal negativo, transparentes y monofásicas, otras bifásicas y fluorescentes en un color azul brillante.

Las fracturas y otros rasgos impregnados con materia orgánica fluorescen muy débilmente en un color azul de tono amarillento.

Debido a que el cuarzo colectado en la Fm. Santiago únicamente contiene dos inclusiones de gran tamaño, se decidió no cortarlo y aprovechar su pequeño tamaño para estudiarlo. Una vez preparadas las secciones delgadas de los cristales de cuarzo de la Fm. Tamaulipas Inf. se observaron con la lupa binocular y el microscopio de epifluorescencia.

11.2.1.1. Cuarzo de la Fm. Santiago (Jurásico Superior)

El cristal estudiado contiene dos inclusiones bifásicas de hidrocarburos (Figura 11.6).

11.2.1.1.1. **Tamaño.** De 150 y 300 μm de largo

11.2.1.1.2. **Forma.** De cristal negativo

11.2.1.1.3. **Fases presentes.** Hidrocarburo gaseoso (G) y líquido (L_{HC})

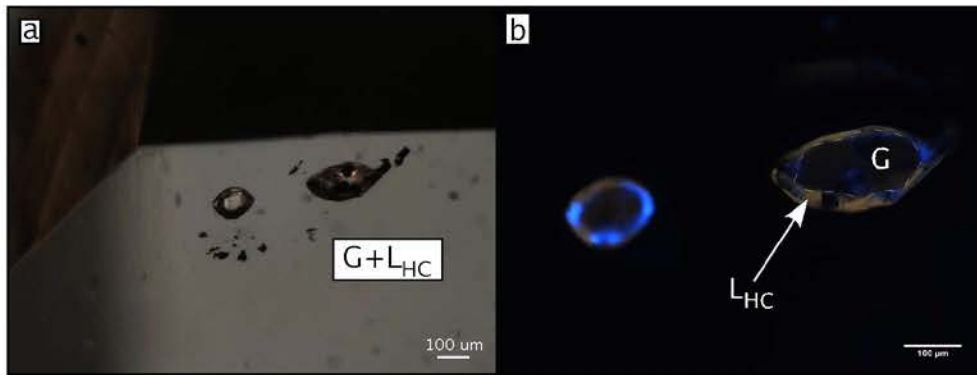


Figura 11.6: Inclusiones fluidas intracristalinas de hidrocarburos ($G+L_{HC}$) alojadas en cristal de cuarzo de la Fm. Santiago. Imagen vista con luz transmitida (a) y con luz uv (b)

11.2.1.1.4. Grado de relleno Es notable que las inclusiones tienen una fase gaseosa dominante ($G+L_{HC}$), con un grado de relleno de aproximadamente 90 % de gas, se espera que la homogeneización ocurra en fase gaseosa

11.2.1.1.5. Color y fluorescencia Las inclusiones tienen un color transparente pero un aspecto oscuro por el abundante contenido de gas. Al observarse con luz uv se nota que el hidrocarburo alojado en las inclusiones fluoresce en dos tonalidades (ver Figura 11.6) una azul brillante y otra color naranja. Dicho color varía en diferentes zonas de la inclusión.

11.2.1.1.6. Carácter Las inclusiones son intracristalinas y son probablemente primarias.

11.2.1.2. Cuarzo de la Fm. Tamaulipas Inferior (Cretácico Inferior)

En los cortes perpendiculares al eje cristalográfico c son visibles las numerosas fracturas que afectan al cristal. Hay fracturas impregnadas de materia orgánica color café oscuro a negro y otras que no lo están. Hay también fracturas selladas por inclusiones fluidas de apariencia monofásica.

Existen fracturas que afectan a todo el cristal, aquellas que sólo afectan parte de él y todas se intersectan en diferentes zonas.

No hay una zonificación aparente en los cristales pues prácticamente no existen bordes de crecimiento impregnados de materia orgánica que por ésta causa resalten y se pueda apreciar su disposición.

11.2.1.2.1. Inclusiones intracristalinas y en fracturas

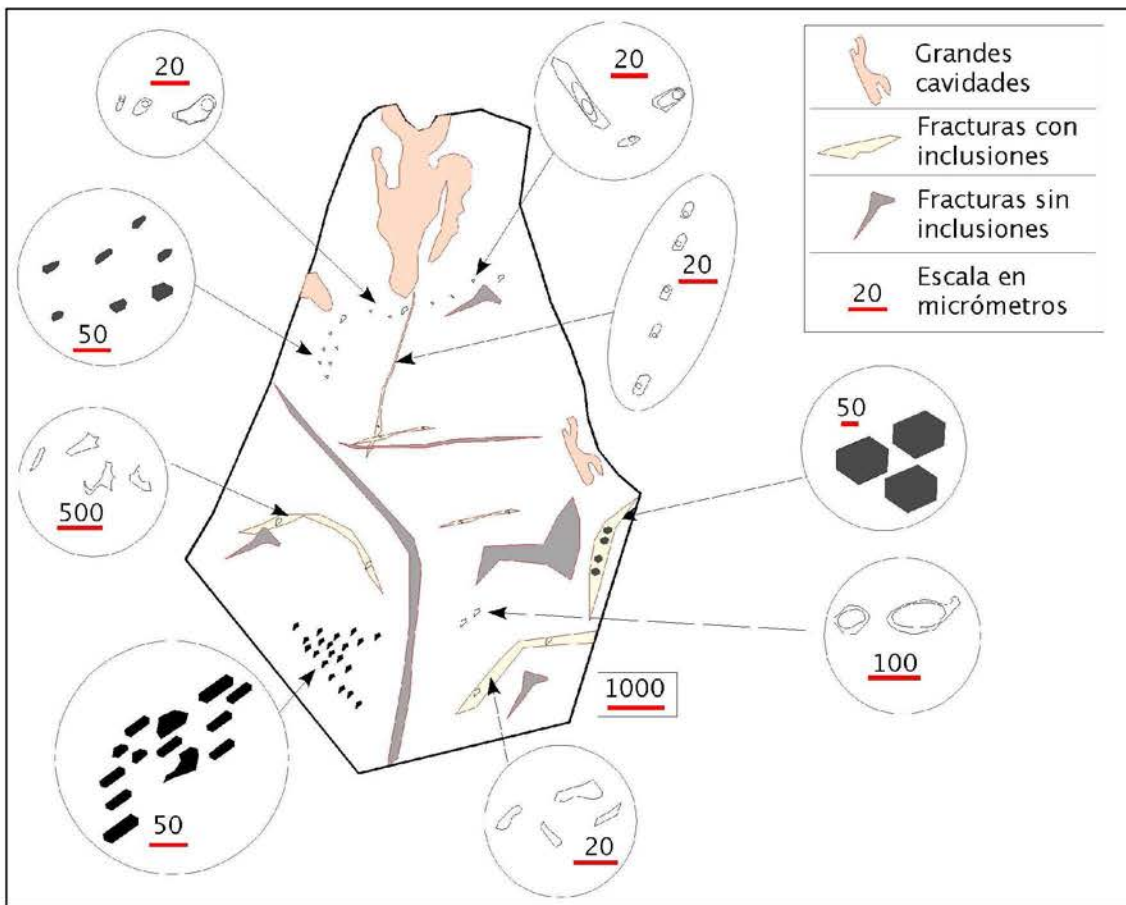


Figura 11.7: Esquema de una sección delgada perpendicular al eje cristalográfico c de un cristal de cuarzo que muestra la morfología de las inclusiones fluidas intracristalinas y contenidas en fracturas.

Tamaño El tamaño de las inclusiones intracristalinas es muy variable, las hay desde menores a $5\mu\text{m}$ hasta de $500\mu\text{m}$ pero el tamaño es variable según las fases presentes en la inclusión. En general las inclusiones de mayor tamaño ($>100\mu\text{m}$) son las que consisten de una fase de hidrocarburo sólido (S).

Forma Las formas que presentan son en su mayoría de cristal negativo, imitando la forma de prisma hexagonal bipiramidal de los cristales, pero son muy comunes las formas irregulares y las combinaciones entre estas formas (Figura 11.7).

Color y fluorescencia Hay inclusiones de hidrocarburo transparentes que fluorescen en un color azul muy brillante (Figura).

Hay inclusiones acuosas transparentes no fluorescentes. Incluso existen inclusiones que contienen

ambos fluidos inmiscibles, hidrocarburo líquido y fluido acuoso (Figura a, b, g y h)

El tono de la fluorescencia es bastante constante en todas las inclusiones que contienen hidrocarburos.

Existen también inclusiones de hidrocarburo sólido color negro (c y e). No son fluorescentes o lo hacen muy débilmente en un color azul muy parecido al de inclusiones con hidrocarburo líquido.

Fases presentes Como se ha visto, las inclusiones de hidrocarburos pueden contener una fase líquida y otra gaseosa ($L_{HC}+G$) (Figura a, c, d, f y g).

Las inclusiones que contienen fases acuosas pueden consistir de una fase líquida y otra de vapor ($L_{aq}+V$) o bien, hay inclusiones que contienen hidrocarburo líquido, hidrocarburo gaseoso y un fluido acuoso ($L_{HC}+G+L_{aq}$) (Figura a, b, g y h).

Hay inclusiones que contienen hidrocarburo sólido (S) (Figura c) e inclusiones monofásicas transparentes que parecen haber atrapado un fluido acuoso (L_{aq}) y otras que son de forma de cristal negativo de aspecto oscuro que parecen haber atrapado un gas (G) (Figura e).

Grado de relleno Las inclusiones de hidrocarburos $L_{HC}+G$ tienen un grado de relleno muy constante que visualmente es de aproximadamente 15 % de gas.

La única inclusión acuosa $L_{aq}+V$ tiene un grado de relleno visiblemente menor (5 % de vapor) al de las inclusiones de hidrocarburos.

Carácter y ubicación La forma de cristal negativo puede ser considerada como propia de inclusiones primarias ([Roedder, 1984]), aunque inclusiones que han sufrido algún reequilibrio pueden desarrollar también esta morfología. Se considera que las inclusiones intracristalinas son probablemente primarias y las que sellan fracturas son probablemente secundarias.

11.3. Microtermometría

11.3.1. Cuarzos de la Fm. Santiago

El cristal de cuarzo no fue cortado para preparar secciones delgadas, pero el tamaño del cristal (≈ 6 mm de largo, ver Figura 11.5a) permitió introducirlo entero en la platina térmica para intentar observar la homogeneización. Dicho evento ocurre alrededor de $86.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando toda la inclusión consiste de gas ($G+L_{HC}\rightarrow G$).

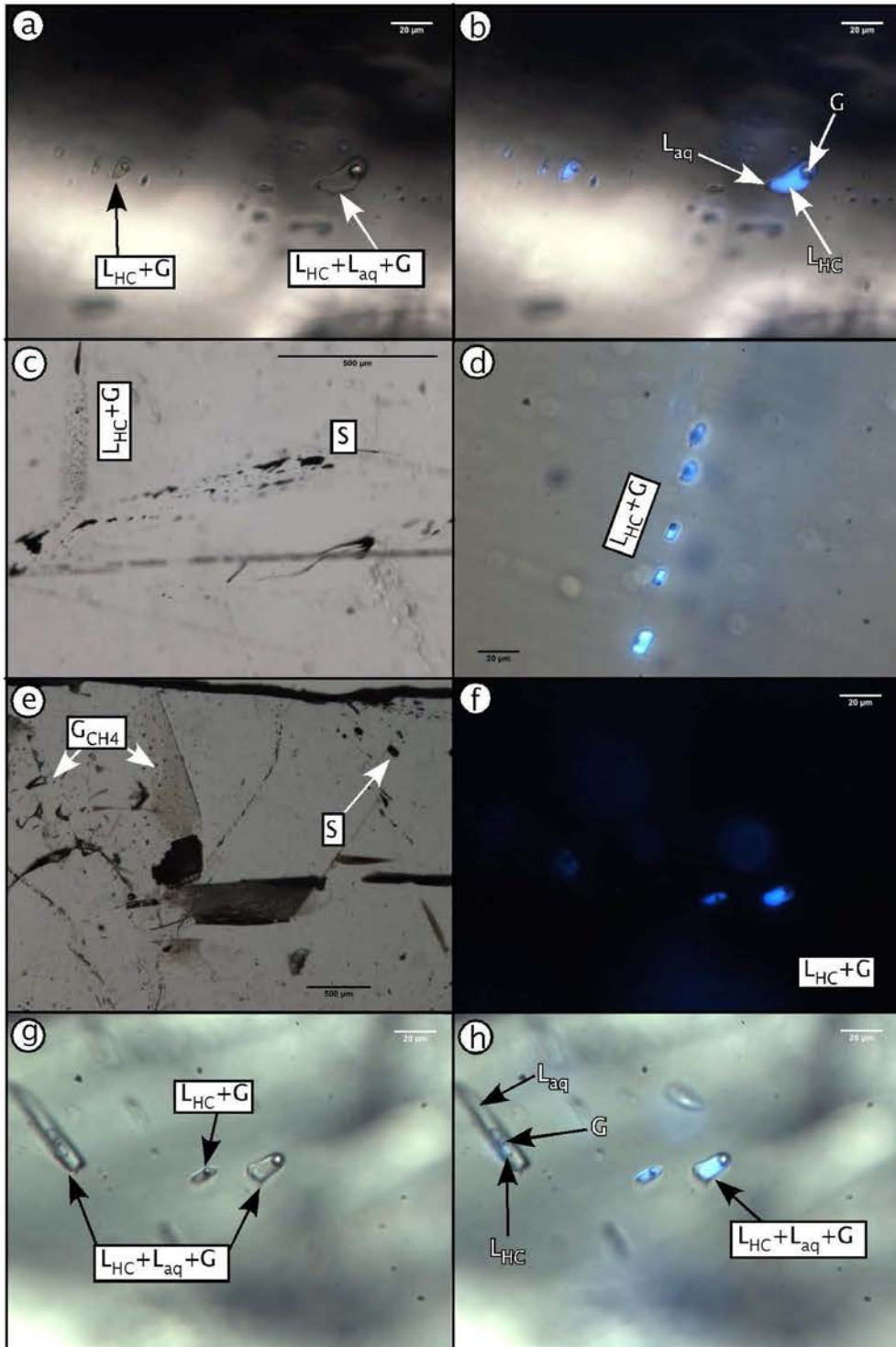


Figura 11.8: a) Inclusiones bifásicas de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) y trifásicas ($L_{HC}+L_{aq}+G$) aisladas cerca del borde externo del cristal. b) Mismo campo visual que en (a) vistocon luz uv. c) Inclusiones de hidrocarburo bifásicas ($L_{HC}+G$) y monofásicas (S) alojadas en fractura cerca del centro del cristal. f) Inclusiones intracrystalinas de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) vistas con luz uv. g) Inclusiones bifásicas de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) y trifásicas ($L_{HC}+L_{aq}+G$) aisladas cerca del borde externo del cristal. h) Mismo campo visual que en (g) vistocon luz uv.

Tipo de inclusión	Ubicación	Th (°C)
		dato menor / <i>prom</i> / dato mayor / (n)
L _{HC} +G	Intracristalinas aisladas cerca del borde	109.3 / 123.7 / 132.1 / (13)
L _{HC} +G	En fractura cerca del centro del cristal	116.3 / 118.5 / 119.8 / (26)
G / L _{aq} (?)	Intracristalinas y en fracturas	-93.7 / -93.3 / -93 / (20)
L _{aq} +V	En fractura cerca del centro del cristal	<i>Th</i> = 135 °C; <i>Tf</i> = -1.8 °C

Cuadro 11.1: Temperaturas de homogeneización de los diferentes tipos de inclusiones fluidas alojadas en cuarzo bipiramidal de la Fm. Tamaulipas Inferior.

11.3.2. Cuarzos de la Fm. Tamaulipas Inferior

En la tabla 11.1 se muestra la temperatura de homogeneización (*Th*) de las inclusiones fluidas contenidas en un cristal de cuarzo colectado en la Fm. Tamaulipas Inferior.

Se presentan los resultados para inclusiones bifásicas de hidrocarburos (L_{HC}+G) intracristalinas y alojadas en fracturas. También se muestran los resultados del estudio de las inclusiones monofásicas observadas aparentemente (L_{aq}) y (G). Al final de la tabla se muestran la *Th* y la temperatura de última fusión (*Tf*) de una única inclusión acuosa (L_{aq}+V) observada en coexistencia con inclusiones de hidrocarburos intracristalinas.

Para las inclusiones monofásicas (L_{aq}) y (G) se determinó observar su comportamiento microtermométrico a bajas temperaturas pues en el caso de las inclusiones (L_{aq}) se puede obtener *Tf* y en las inclusiones (G) determinar si se presenta alguna fase acuosa durante el enfriamiento. Tanto las inclusiones (L_{aq}) como las (G), aún con su aspecto distinto, presentaron prácticamente el mismo comportamiento en el que al bajar la temperatura, la inclusión se convierte instantáneamente en una inclusión bifásica con una fase líquida y una de vapor alrededor de -115 °C. Posteriormente, al elevar lentamente la temperatura (0.5 °C/min) la burbuja desaparece de forma súbita y sin cambiar de tamaño en una homogeneización igual a *Th* = -93.3 °C.

En el Apéndice 1.2 se muestran los histogramas de frecuencia para los datos de la tabla 11.1.

Consideraciones

Es posible que el aspecto tan diferente de las inclusiones transparentes y aparentemente del tipo (L_{aq}) y de las oscuras y supuestamente del tipo (G) en las muestras de la Fm. Tamaulipas Inf. radique tanto en la forma como en el tamaño de la inclusión. Las inclusiones transparentes tienen formas irregulares (ver Figura ??c) están alojadas en fracturas y son bastante grandes (algunas $>200\mu m$), mientras que las inclusiones oscuras tienen forma de cristal negativo (ver Figura ??d) están alineadas paralelamente a las caras cristalinas y son de menor tamaño (50 - 200 μm).

La súbita transformación de las fases dentro de éstas inclusiones, así como la instantánea desaparición de la burbuja en una Th a temperaturas bajo cero, sugiere que este tipo de inclusiones atrapó un fluido supercrítico y es posible que la Th observada se encuentre cerca de la temperatura crítica del sistema al que pertenece el fluido atrapado. La temperatura crítica del metano puro es $-82.1\text{ }^{\circ}C$ por lo que es probable que las inclusiones contengan metano ya que la homogeneización ocurre a $-93\text{ }^{\circ}C$.

En cuanto a las inclusiones del tipo (L_{HC+G}) es notable que aquellas alojadas en fracturas tienen temperaturas de homogeneización ($118.5\text{ }^{\circ}C$) ligeramente menores a las que se encuentran aisladas y son intracristalinas ($123.7\text{ }^{\circ}C$). La única inclusión acuosa (L_{aq+V}) observada en coexistencia con inclusiones de hidrocarburos tiene una temperatura de homogeneización ($135\text{ }^{\circ}C$) mayor que éstas últimas.

11.4. Microscopía confocal

11.4.1. Cuarzos de la Fm. Santiago

El pequeño cristal pudo ser analizado entero en el microscopio confocal debido a su excelente forma, transparencia y cercanía de las inclusiones a la superficie. Sin embargo no se pudo realizar una reconstrucción volumétrica que permitiera el cálculo del grado de relleno de cada inclusión. La fluorescencia de las inclusiones es muy débil y las secciones ópticas obtenidas no son óptimas para ser tratadas. Sin embargo, la imagen formada (Figura 11.9) por la conjunción de todas las secciones ópticas el *stack* es bastante reveladora de los rasgos fluorescentes de la inclusión y es un ejemplo de los alcances de la técnica.

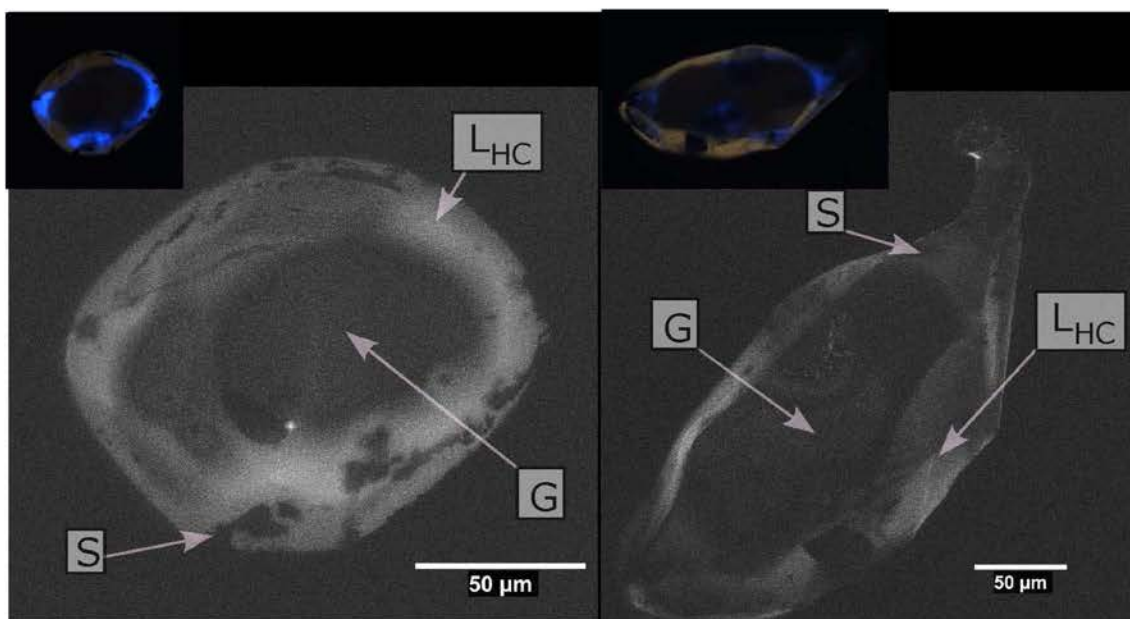


Figura 11.9: Imágenes conformadas por el *stack* obtenido mediante microscopía confocal de inclusiones de hidrocarburos (G+L_{HC}) alojadas en cuarzo. El recuadro de cada imagen es la fotomicrografía de la inclusión vista con luz uv.

11.4.2. Cuarzos de la Fm. Tamaulipas Inferior

En la tabla 11.2 se presentan los resultados obtenidos del estudio de inclusiones de hidrocarburos (L_{HC}+G). En ella se muestra el grado de relleno (gas vol. %) calculado mediante microscopía confocal láser de barrido, así como el objetivo empleado para la captura de las imágenes. También se especifica el tipo de inclusión, su ubicación, y su temperatura de homogeneización.

En el Apéndice 2.2 se puede ver el *stack* de imágenes generado con el microscopio confocal para cada inclusión estudiada, así como su imagen en luz transmitida, luz uv y la imagen que se genera de la suma de todas las secciones ópticas que componen el *stack*. Además, se muestra la reconstrucción tridimensional de cada inclusión generada a partir de dichas secciones.

En la figura 11.10 se presenta un diagrama (*Th* vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos (L_{HC}+G) estudiadas. Se especifica si se ubican en fracturas o si son intracristalinas. Comprando a los estándares internacionales, las inclusiones intracristalinas de hidrocarburos presentan características principalmente de un aceite pesado. Las inclusiones en fracturas presentan una evolución lineal isotérmica con un aumento del grado de relleno (gas vol. %) típico de un atrapamiento heterogéneo, desde un aceite pesado a un aceite ligero. El diagrama permite suponer que el aceite alojado en fracturas

Muestra Objetivo 100x (aceite)	Inclusión	Ubicación	Th (°C)	gas vol. %
		Fractura cerca del centro del cristal		
HMG	HMGa	=	119.3	20.95
	HMGb	=	119.8	19.13
	HMGc	=	118.7	17.95
	HMGd	=	118.7	18.73
	HMGe	=	118.1	16.69
	HMGf	=	118.8	12.49
	HMGf1	=	118.7	10.56
	HMGf2	=	118.8	11.92
	HMGf3	=	118.4	13.57
		Intracristalinas cerca del borde externo		
	HMGg		110	15.04
	HMGg1	=	127.2	8.01
	HMGh	=	121	13.15
	HMGi	=	109.3	9.49
	HMGi1	=	132	8.77
	HMGi2	=	119.5	12.92
	HMGj	=	130	13.54
	HMGj1	=	127.3	16.1
	HMGk	=	132.1	15.79
	HMGk1	=	120.6	16.17
	HMGk2	=	118	16.62

Cuadro 11.2: Grado de relleno (gas vol. %) de inclusiones de hidrocarburos (L_{HC+G}) calculado mediante microscopía confocal láser de barrido

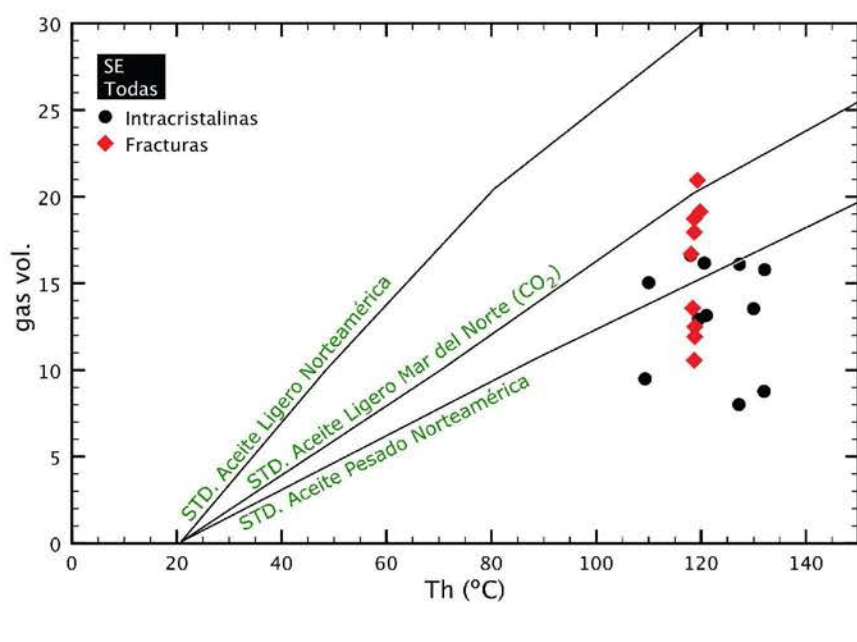


Figura 11.10: Diagrama (Th vs. gas vol %) para todas las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) analizadas con microscopía confocal láser de barrido. Se presenta también con fines de comparación la evolución gas vol % vs. Temperatura de tres estándares internacionales de aceite.

evolucionó a partir del hidrocarburo atrapado en inclusiones intracristalinas.

11.5. Microespectrometría Raman

11.5.1. Inclusiones acuosas

En cuanto a las inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$) únicamente se encontró una coexistiendo con las inclusiones de hidrocarburos ($L_{HC}+G$) aisladas cerca del borde del cristal. Además, fue la única inclusión acuosa bifásica encontrada. Los espectros obtenidos de dicha inclusión se presentan en la figura 11.11 y la información obtenida a partir del espectro tomado en la temperatura de homogeneización, se muestra en la tabla 11.3.

11.5.2. Inclusiones monofásicas

Las inclusiones monofásicas explicadas anteriormente como posibles (L_{aq}) y (G) fueron analizadas con la microsonda Raman y se obtuvieron espectros idénticos. Lo que comprueba el hecho de que las inclusiones atraparon el mismo fluido, pero el aspecto de las inclusiones es diferente debido a su forma

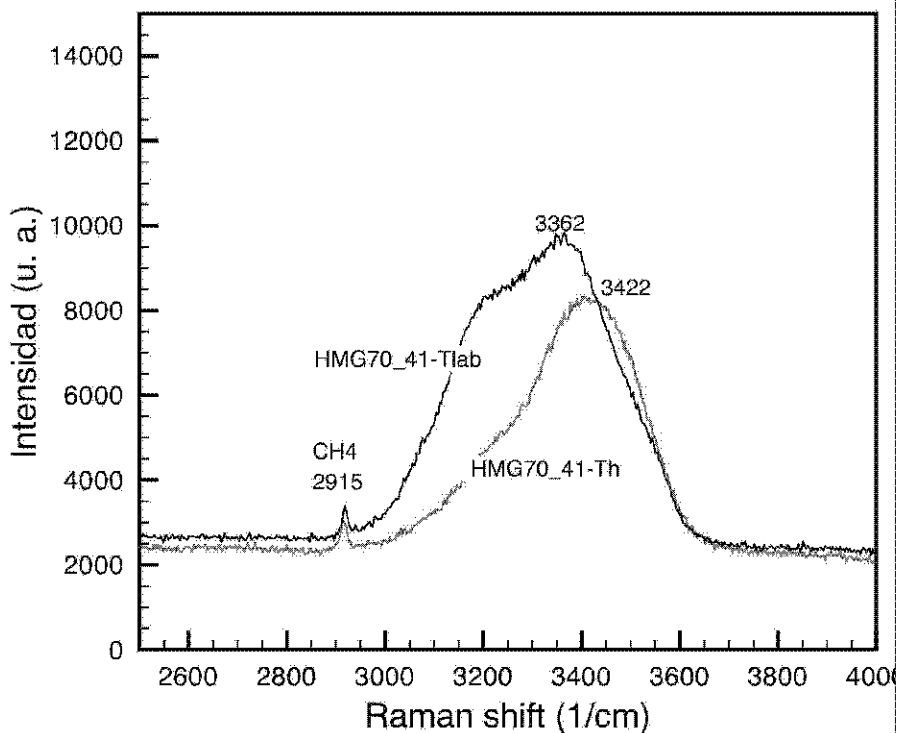


Figura 11.11: Espectros Raman de una inclusión acuosa ($L_{aq}+V$) adquiridos en la burbuja de gas a la temperatura de laboratorio (*HMG70_41-Tlab*) y en la fase líquida a la temperatura de homogeneización (*HMG70_41-Th*).

Cuarzo	Espectro	A CH ₄	A H ₂ O	CH ₄ / H ₂ O	<i>Th</i> (°C)	<i>Tf</i> (°C)	NaCl wt. % eq.	NaCl [<i>m</i>]	CH ₄ [<i>m</i>]
HMG	HMG70_41-Th	14990.41038	1431360	0.010472844	135	-1.8	3.03	0.54	0.3

Cuadro 11.3: Información obtenida a partir de los espectros de dispersión Raman obtenidos de inclusiones acuosas ($L_{aq}+V$) a la temperatura de homogeneización (*Th*). Se muestra el cálculo de la concentración de CH₄ molal, el NaCl wt. % y la concentración de NaCl molal. (A CH₄) = área bajo el pico de metano en el espectro; (A H₂O) = área bajo la banda de agua en el espectro; (CH₄ / H₂O) = relación de áreas; [*m*] = molalidad.

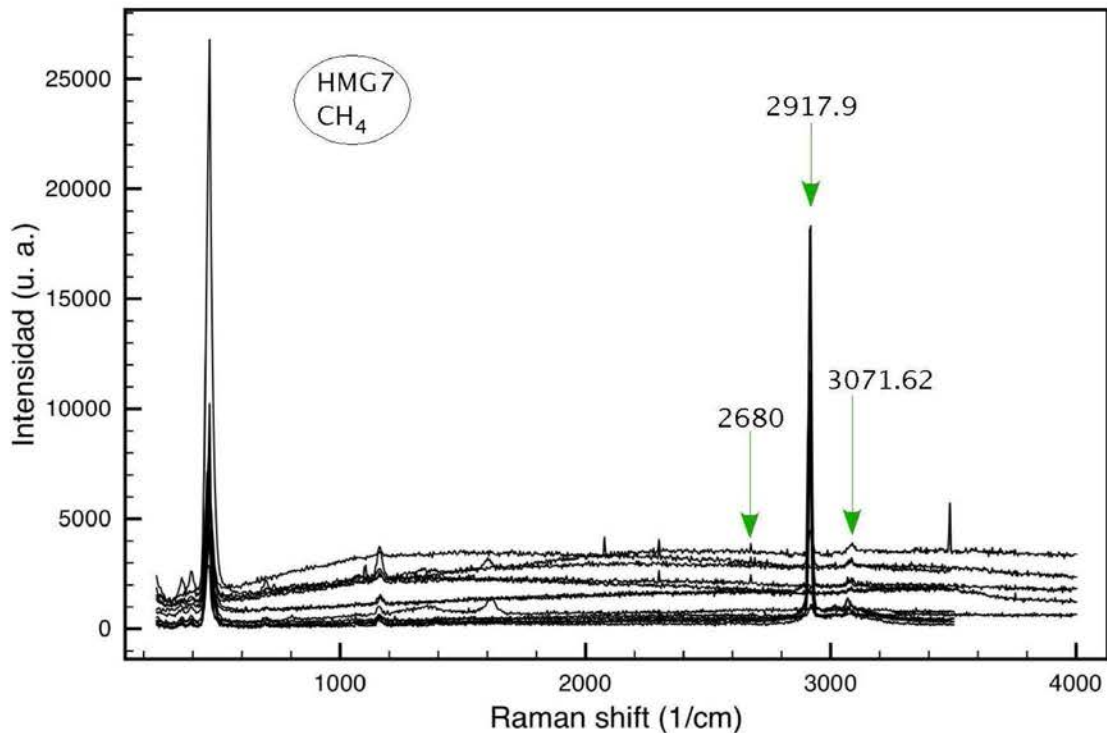


Figura 11.12: Espectros de dispersión Raman para las inclusiones monofásicas que atraparon un fluido rico en CH_4

y tamaño. Todos los espectros más representativos de este tipo de inclusiones se presentan en la figura 11.12. Se aprecian nítidamente los picos característicos asociados al estiramiento simétrico de la molécula de metano. Incluso se aprecian picos que son invisibles en inclusiones acuosas ($L_{\text{aq}}+V$) debido a la baja presión del gas en la inclusión. Es evidente el pico a 2917 cm^{-1} , pero además se aprecian otros picos a 3071 cm^{-1} y 2680 cm^{-1} . Además, la presencia de la característica banda de la molécula de H_2O no se aprecia en ninguno de los espectros. En el Apéndice 3.2 se despliegan los espectros obtenidos para cada una de las inclusiones de este tipo.

Consideraciones

Para el caso de las inclusiones monofásicas, es muy posible que se trate de inclusiones que atraparon un fluido supercrítico rico en metano a altas presiones. Debido a esto se puede contar con un espectro que puede ser útil en términos de calibración y las inclusiones pueden ser valiosos estándares para espectros de metano a altas presiones. Las muestras contienen abundantes inclusiones de este tipo y

todas presentan un espectro muy consistente (ver Apéndice 3.2).

En la figura 11.13 se presentan dos espectros Raman para inclusiones gaseosas ricas en metano adquirido en los laboratorios de Nancy. Se puede apreciar que tiene una muy buena correlación con los espectros obtenidos de las inclusiones mencionadas.

11.6. Modelado termodinámico

Resumiendo la información necesaria para efectuar el modelado P - T - x , la distribución homogénea de las temperaturas de homogeneización (Th) de inclusiones de hidrocarburos intracristalinas ubicadas cerca del borde externo de los cristales varía de 109.3 a 132 °C y presenta un máximo en 123.7 °C. En inclusiones alojadas en fracturas cerca del centro de los cristales, Th varía de 116.3 a 119.8 presentando un máximo a 118.5 °C.

Las reconstrucciones volumétricas efectuadas con microscopía confocal indican un grado de relleno de las inclusiones intracristalinas de hidrocarburos ubicadas cerca del borde que varía de 8 a 16.6 gas vol. %. En el caso de las inclusiones alojadas en fracturas cerca del centro de los cristales el grado de relleno de la burbuja de gas varía de 10.56 - 19.3 gas vol. %.

La única inclusión acuosa encontrada presenta una Th de 135 °C y una temperatura de última fusión (Tf) de -1.8 °C, que corresponde a una salinidad de 3.03 wt. % NaCl eq. El análisis Raman de esta inclusión permitió calcular una concentración de metano de 0.3 molal.

Todos estos datos se emplearon para modelar las condiciones P - T - x de la precipitación de los cristales de cuarzo y por lo tanto de la formación de las inclusiones que contienen. Debido a que la única inclusión acuosa coexiste con las inclusiones de hidrocarburos intracristalinas alojadas cerca del borde de los cristales, no fue posible estimar las condiciones reales de atrapamiento para las inclusiones en fracturas cerca del centro de los mismos, pero se presentan aquí las condiciones mínimas de su formación.

En cuanto a la composición del hidrocarburo en inclusiones, el *modelo composicional* α - β [Montel, 1993] generado con el software PIT [Thiéry et al., 2000] se puede ver en la figura 11.14a. Para el hidrocarburo atrapado en las inclusiones intracristalinas alojadas cerca del borde de los cristales, se obtuvo la composición de un aceite pesado, que contiene mayor proporción de componentes moleculares pesados ($>C_{10}$) con respecto a componentes moleculares ligeros. En contraste, el hidrocarburo atrapado en las inclusiones alojadas en fracturas cerca del centro de los cristales, presenta una composición que contiene una proporción mayor de componentes moleculares ligeros ($C_1 - C_9$) con respecto a componentes pesados.

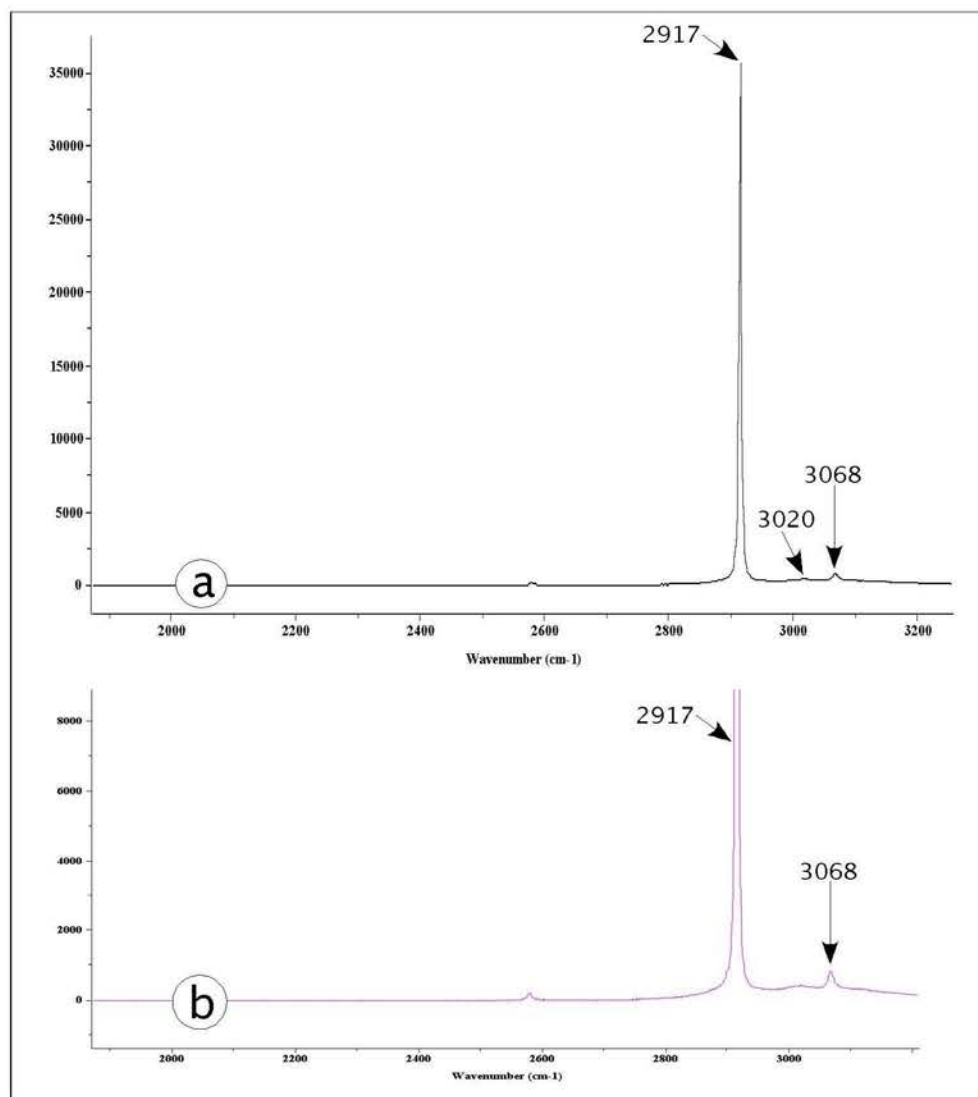


Figura 11.13: Espectros Raman de inclusiones fluidas gaseosas de metano (CH₄) adquiridos en los laboratorios de Nancy.

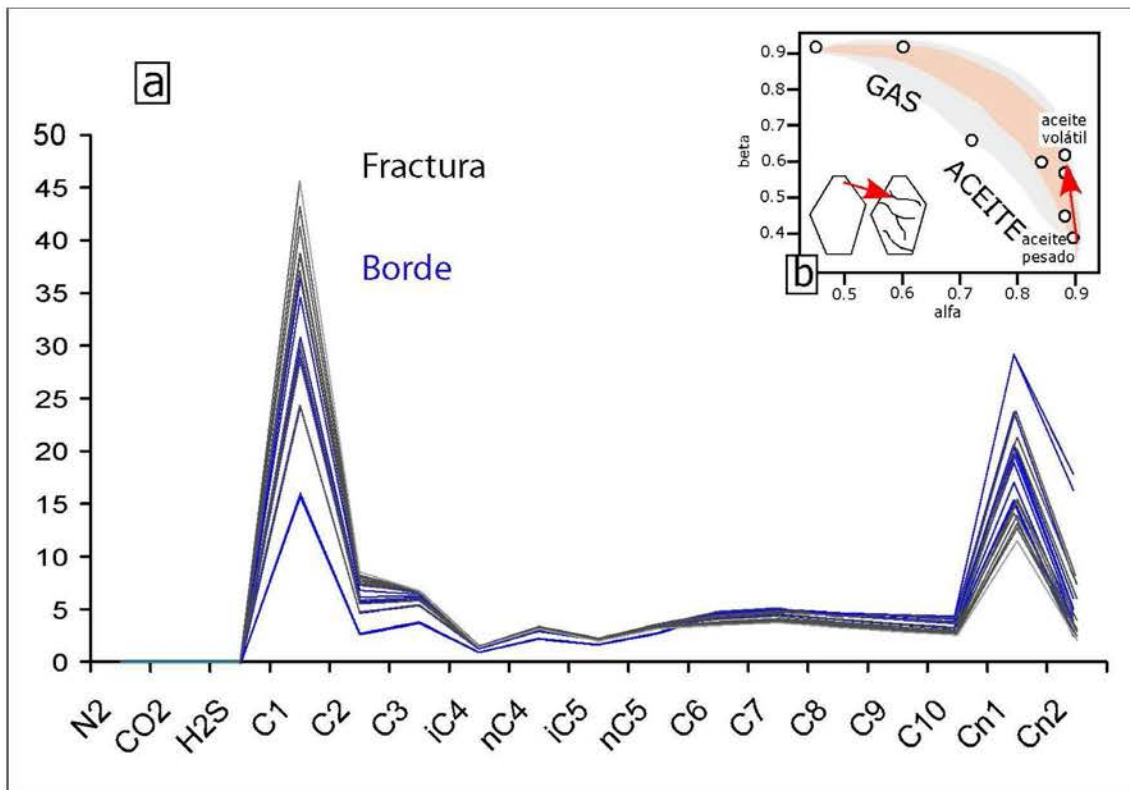


Figura 11.14: (a) Composición del hidrocarburo atrapado en inclusiones fluidas alojadas en bordes cristalinos y en fracturas. (b) Evolución del hidrocarburo atrapado desde un aceite pesado en inclusiones formadas en bordes cristalinos a un aceite ligero en inclusiones que sellan fracturas

Esto puede representar una evolución (Figura 11.14b) en el tipo de fluido atrapado en inclusiones que comienza con un aceite pesado alojado en inclusiones intracrystalinas y culmina con un aceite más ligero atrapado en inclusiones que sellan fracturas. Sin embargo, es notable también que existe una evolución en el hidrocarburo atrapado en inclusiones intracrystalinas, reflejado en la Figura 11.14a, en la que se nota que también hay un hidrocarburo ligero atrapado en ciertas inclusiones de este tipo que se asemeja al atrapado en alojadas en fracturas.

En las figuras 11.15 y 11.16 se presentan las isopleetas y las isocoras modeladas para el hidrocarburo y el fluido acuoso alojados en inclusiones fluidas.

Para el caso de las fracturas en las que no existen inclusiones acuosas (Figura 11.15a), las condiciones mínimas de atrapamiento son de alrededor de 120 °C y 210 bar.

En los bordes cristalinos (Figura 11.15b) fue posible determinar de las condiciones mínimas de atrapamiento de ambos sistemas, acuoso e hidrocarburos coexistentes. Las condiciones P - T mínimas deter-

minadas para las inclusiones de hidrocarburos son de alrededor de 120 °C y 180 bar. Las condiciones mínimas determinadas para el sistema acuoso son de ca. 135 °C y 825 bar. Cuando se observa la intersección de la isocora del sistema de hidrocarburo con la isopleta del sistema acuosos, las condiciones P - T de atrapamiento reales son de ca. 180 °C y 450 bar.

Es interesante de observar que los dos diagramas (fracturas y bordes), (Figura 11.15a y b) presentan una variación de las reconstrucciones de las condiciones P - T mínimas muy similares. Ambos presentan una evolución relativamente isotérmica con una variación de presión de 100 bar. Igualmente, el hecho de que las isocoras de ambos sistemas no se intersectan, sugiere una posible alteración de las condiciones iniciales de al menos uno de los dos sistemas.

Estas observaciones en conjunto con la petrografía de las inclusiones, en particular la presencia de inclusiones monofásicas de metano de alta densidad cerca de inclusiones de hidrocarburo sólido (bitúmen), sugiere que las condiciones P - T (intersección isocora de hidrocarburos e isopleta acuosa) determinadas no son las condiciones de cristalización de los cuarzos. Es factible pensar que las condiciones reales de atrapamiento son comparables o superiores a las condiciones mínimas de atrapamiento de inclusiones acuosas (135 °C y 825 bar).

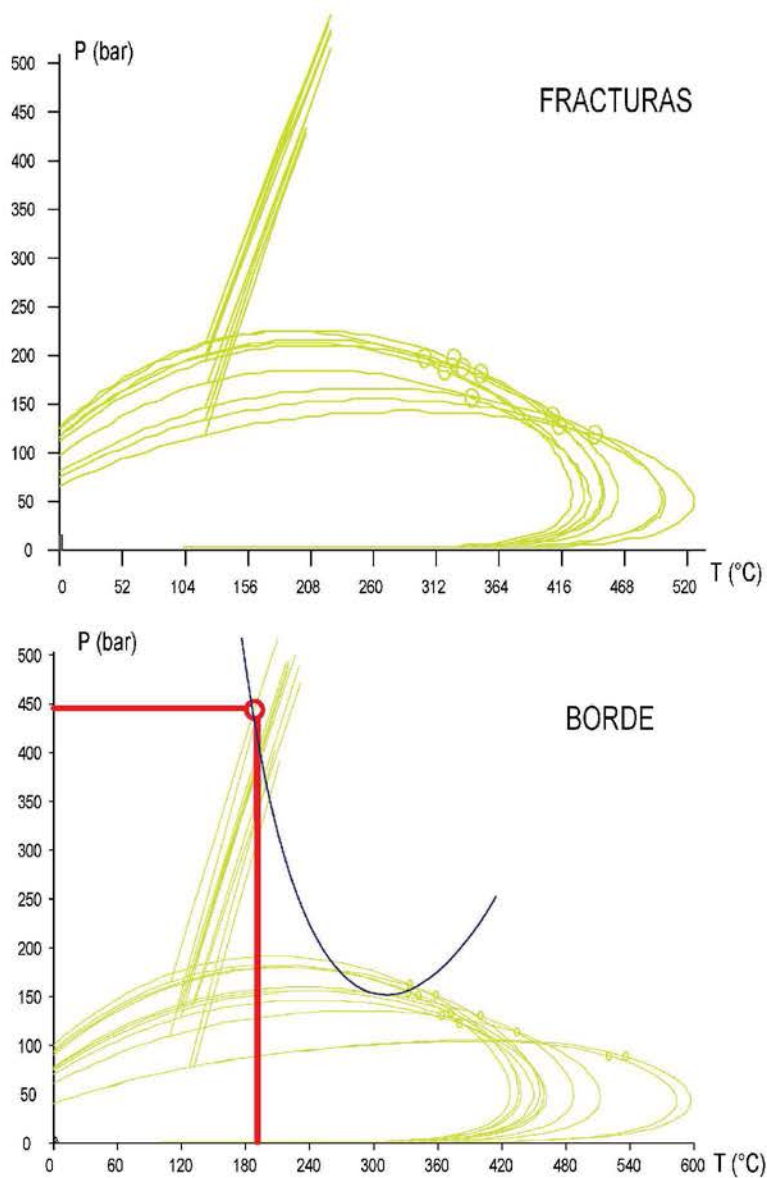


Figura 11.15: Proyección P - T de las isopletas e isocoras para el hidrocarburo atrapado en inclusiones que mejor representa los valores de α - β generados para inclusiones en fracturas (a) y para inclusiones intracristalinas cerca del borde (b). Se presentan la isopleta y la isocora de la inclusión acuosa que hace posible calcular las condiciones de atrapamiento reales en los bordes externos de los cristales correspondiente a 180 °C y 450 bar.

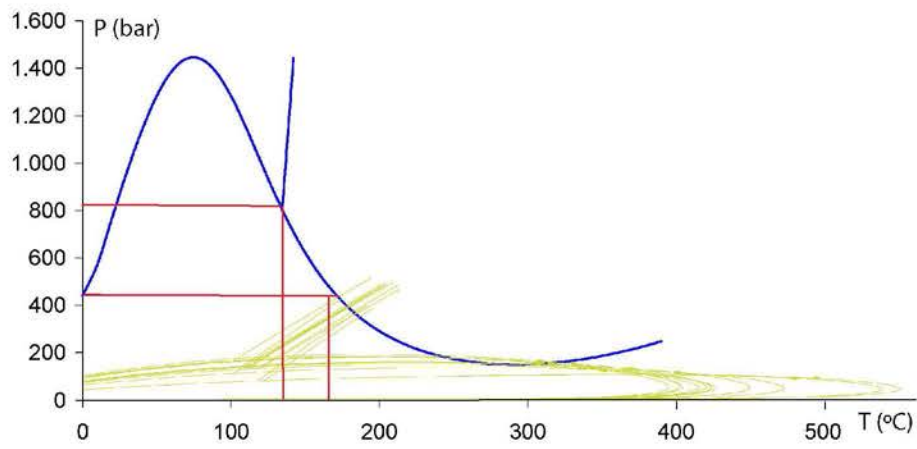


Figura 11.16: Proyección P - T de las isopletas e isocoras para el hidrocarburo atrapado en inclusiones que mejor representa los valores de α - β generados para inclusiones intracristalinas cercanas al borde. Se presentan la isopleta y la isocora de la inclusión acuosa que hace posible calcular las condiciones de atrapamiento.

Capítulo 12

Discusión y Conclusiones

12.1. Metodología

Uno de los principales objetivos fue desarrollar en los laboratorios del Centro de Geociencias, (UNAM) técnicas microscópicas y microespectrométricas destinadas al análisis de inclusiones fluidas, por medio de una colaboración internacional con el Centro de Investigación CREGU en Nancy, Francia. Durante el desarrollo de este trabajo, varios análisis con microscopía confocal y microespectrometría Raman se llevaron a cabo sobre las mismas inclusiones en ambos centros de investigación. Los resultados obtenidos son presentados en las secciones 9.5 y 9.6 del capítulo 9 y 10.4 y 10.5 del capítulo 10.

La reproducibilidad de los resultados de las reconstrucciones volumétricas con microscopía confocal son excelentes (ca. 95 %) aunque se emplearon microscopios confocales de diferente generación y que para esta tesis se desarrolló un procedimiento de tratamiento de las imágenes obtenidas para la determinación del grado de relleno (ver Anexo 4).

En cuanto a los análisis de microespectrometría Raman, además de que los equipos son de diferente generación, el equipo de Nancy ha sido continuamente mejorado durante alrededor de 10 años de experiencia en el estudio de inclusiones fluidas. Los resultados obtenidos en México con un equipo especializado en el estudio de materiales, son cualitativamente válidos, aunque deben ser mejorados para poder llevar a cabo análisis cuantitativos precisos (ver sección 10.5.2 del Capítulo 10).

12.2. Cuarzos asociados a yacimientos de fluorita de Berbes

El estudio de los cuarzos de Berbes revela un crecimiento en al menos dos etapas distintas (centro y borde, ver la sección de catodoluminiscencia 9.3 del Capítulo 9). Cada etapa registra un atrapamiento de fluidos distintos: hidrocarburos pesados en el centro de los cristales e hidrocarburos ligeros acompañados con agua en los bordes externos. Los diferentes análisis realizados permiten sugerir que el aceite atrapado en los bordes es producto de la evolución térmica del hidrocarburo presente en el centro de los cristales. De igual forma, la saturación de metano en las inclusiones acuosas confirma la contemporaneidad del fluido acuoso con los aceites ligeros alojados en los bordes.

La ausencia de inclusiones acuosas en el centro de los cristales puede ser explicada como lo sugieren Arcos y Tornos (1997) por una diferencia en la mojabilidad de un aceite pesado, un aceite ligero y el agua. Es importante recordar que el centro y el borde de los cristales constituyen dos eventos de cristalización distintos. Además es importante señalar que en el centro de los cristales los planos de cristalización se encuentran sumamente impregnados de hidrocarburos sólidos. En la corteza terrestre el flujo de calor es controlado por los fluidos. En el centro de los cristales la materia orgánica está presente en forma de aceite pesado e hidrocarburos sólidos, mientras que en los bordes se trata de aceites ligeros. Por lo cual es posible sugerir que la cristalización del centro de los cristales, es producto de una maduración in-situ de la materia orgánica debida a su sepultamiento (con una cantidad limitada de agua). Mientras que los bordes de los cuarzos registran eventos de maduración más avanzada involucrando una mayor proporción de fluidos acuosos asociados a la diagénesis, que incrementan la maduración de la materia orgánica in-situ.

Generalmente los cuarzos bipiramidales se encuentran asociados a un ambiente geológico caracterizado por calizas dolomitizadas ricas en materia orgánica y alojados en fracturas o vórgulos asociados a yacimientos estratoligados de fluorita. Dichos yacimientos están generalmente asociados a un pico de deformación orogénico (sin- post-orogénico) [García-Iglesias y Loredó, 1994, Makhoukhi et al., 2003, Guilhaumou et al., 2000]. En la literatura actual existen muy pocos registros confiables de las condiciones *P-T* de formación de cuarzos bipiramidales [Vityk et al., 1996, Dudok et al., 1999]. Las condiciones de presión-temperatura determinadas en minerales asociados a cuarzos bipiramidales (eg. fluorita, en yacimientos estratoligados), presentan una variación restringida de 90 a 140 °C y de 120 a 300 bar (Figura 12.1). Estas condiciones son comparables con las condiciones *P-T* de atrapamiento mínimas (112 °C, 220 bar) y reales (127 °C, 275 bar) respectivamente de las inclusiones en el centro y borde de los cristales de cuarzo del yacimiento de Berbes.

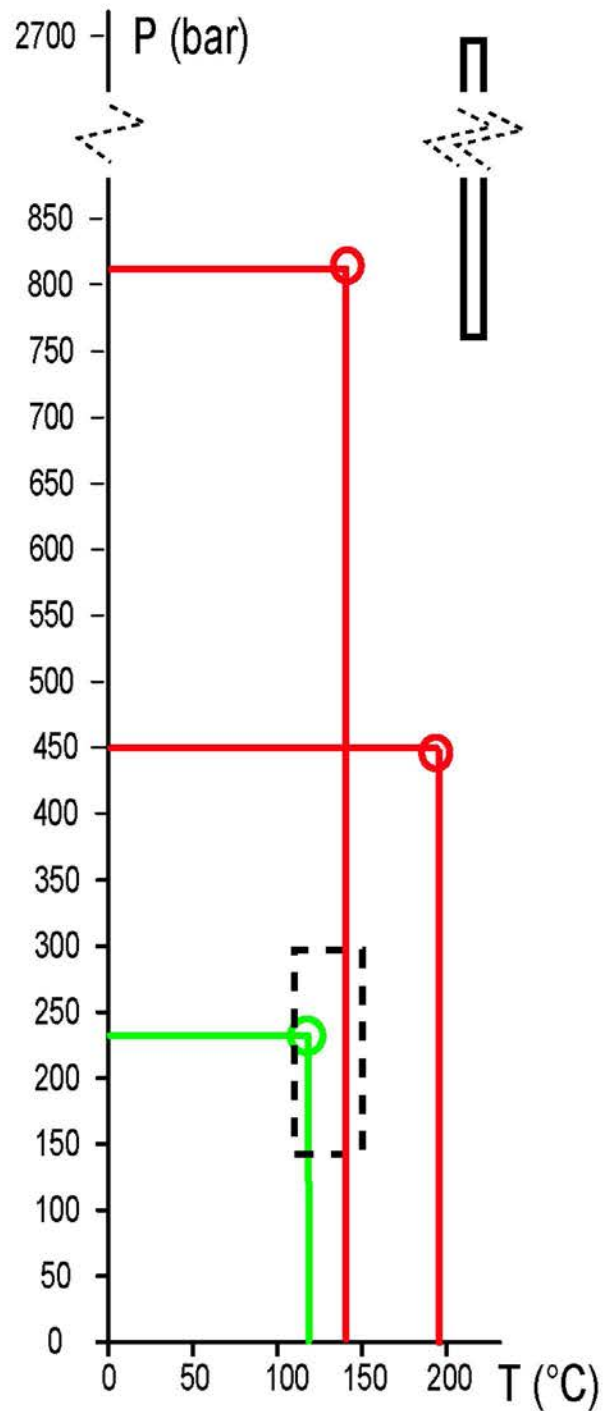


Figura 12.1: Comparación de las condiciones P-T para la formación de cuarzos bipyramidales asociados a yacimientos estratoligados de fluorita (línea punteada) [Guilhaumou et al., 2000, Makhoukhi et al., 2003]; en cuencas petrolíferas (línea continua) [Vityk et al., 1996, Dudok et al., 1999], con las condiciones determinadas en este trabajo para la cristalización de cristales de cuarzo bipyramidales (línea verde-Berbes, línea roja-SE de México)

12.3. Cuarzos de la Cuenca del Sureste, México

En el estudio petrográfico de los cuarzos del SE de México no se distinguen diferentes etapas de cristalización. Las inclusiones de hidrocarburos intracristalinas presentan una composición de aceite pesado, de hidrocarburos sólidos (inclusiones monofásicas de bitúmen) e inclusiones acuosas bifásicas ricas en metano (ver análisis Raman, Sección 10.5.2 del Capítulo 10) en todos los cristales. En los planos de fracturas se reconoce un conjunto de inclusiones bifásicas de hidrocarburos ligeros (ver sección 10.4 y 10.6 del Capítulo 10) e inclusiones monofásicas de metano de alta densidad (ver análisis Raman, Sección 10.5.2 del Capítulo 10).

Los cuarzos presentan dos tipos de fracturamiento, hay fracturas s.s.t. que afectan a todo el cristal. El otro tipo de fracturamiento corresponde a planos donde se encuentran inclusiones que atraparon hidrocarburos ligeros y metano. Dichos planos generalmente están asociados a cavidades vacías. La diferencia de composición de los hidrocarburos alojados en inclusiones intracristalinas (aceite pesado) en comparación con el hidrocarburo atrapado en inclusiones alojadas en fracturas (hidrocarburos volátiles y metano) sugiere la existencia de un posible evento de sobrepresión que induce la decrepitación de las inclusiones de mayor tamaño.

Los espectros Raman obtenidos de las inclusiones monofásicas de metano son de muy buena calidad ya que se pueden identificar los picos de más baja intensidad del metano (3071 y 2680 cm^{-1}) que generalmente no sobresalen del ruido de fondo en espectros comunes.

En las fracturas, las condiciones P - T mínimas de formación de inclusiones son de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 210 bar . Dichas condiciones P - T están seguramente muy por debajo de las altas condiciones P - T reales evidenciadas por la presencia de inclusiones de metano de alta densidad [Bakker et al., 2003]

Las condiciones P - T determinadas para inclusiones de hidrocarburos en fracturas e intracristalinas son comparables entre sí, lo que sugiere que ambas asociaciones de inclusiones son reequilibradas. Por lo cual es imposible determinar las condiciones P - T reales de cristalización. No obstante, las condiciones mínimas de atrapamiento determinadas para las inclusiones acuosas indican condiciones de alta presión (ca. 825 bar). Dichas condiciones son comparables con las condiciones mínimas determinadas por Vityk y colaboradores (1996) en cuarzos bipiramidales denominados Diamantes Marmarosh.

12.4. Cuarzos bipiramidales: ¿marcadores de un ambiente geológico o de condiciones *P-T*?

Los cuarzos bipiramidales se encuentran en series sedimentarias carbonatadas dolomitizadas ricas en materia orgánica y generalmente involucradas a un orógeno o a una deformación de tipo pliegues y cabalgaduras.

Según Tritlla y colaboradores (2007) los yacimientos estratoligados de fluorita en México se localizan en la parte distal o superficial de un sistema de pliegues y cabalgaduras. Vityk y colaboradores (1996) demuestran la posibilidad de encontrar este tipo de cuarzos en las diferentes napas de un mismo orógeno y bajo condiciones de muy alta presión (0.7 a 2.7 Kbar). Los cuarzos estudiados en este estudio son representativos de estos dos tipos de ambientes. Los cuarzos de Berbes están asociados a yacimientos estratoligados de fluorita contemporáneos al orógeno Cantábrico. Mientras que los cuarzos del sureste de México están asociados a la cuenca petrolífera del Sureste, la cual fue estructurada durante la orogenia Laramide.

Las condiciones *P-T* determinadas para ambos cuarzos presentan temperaturas comparables, pero variaciones importantes de presión (220 a un mín. 850 bar). Este rango de variación amplía a condiciones más superficiales (220 bar) el espectro de presión de cristalización posible para cuarzos bipiramidales presentado por Vityk y colaboradores (1996; 0.75-2.7 Kbar). Por lo cual, es posible encontrar cuarzos bipiramidales si las formaciones sedimentarias son favorables (roca dolomitizada rica en materia orgánica, presencia de fracturas corticales) en todo el espesor de un complejo de cabalgaduras. Inversamente a la cristalización de cohesita, la formación de cuarzos bipiramidales no parece estar controlada por un gradiente de presión-temperatura específico.

Por lo tanto es posible que la particularidad de la cristalización de cuarzos bipiramidales no sean las condiciones *P-T* en la cual ocurre, sino el ámbito geológico y las condiciones físico-químicas específicas con las que se relaciona (diagénesis de roca generadora).

Una forma de comprobar esto puede ser la realización de transectos de análisis in-situ de isotopía estable de oxígeno, para determinar diferentes pulsos y fuentes de fluidos. Como puede ser el análisis in-situ de las inclusiones de hidrocarburos y acuosas mediante Ablación Láser (LA-ICPMS) para determinar la existencia de familias de aceites y el tipo de fluidos involucrados.

Bibliografía

- Akhvlediany, R. A., Gigashvili, G. M. 1975. Inclusions of hydrocarbons in quartz from hydrothermal veins on the Teletskiy Chain. En: Klyuzhnyi, V. A. (Ed.), Carbon and its Compounds in Endogenic Processes of Mineral Formation (Data on Studies of Fluid inclusions). Abstr. Reg. Meet., Lvov, September, 1975: 57–59 (En Ruso; traducido al Inglés en Fluid Incl. Res. Proc. COFFI, 1975, 8: 2)
- Atkins, P. W. 1982. Physical Chemistry. 2a ed., Oxford Univ. Press
- Abramoff, M.D., Magelhaes, P.J., Ram, S.J. 2004. Image Processing with ImageJ. Biophotonics International, volume 11, issue 7, pp. 36–42.
- Amelinckx, S., Van Dyck, D., van Landuyt, J., van Tendeloo, G. (Eds.). 1996 (2). Microscopy of rocks and minerals. En: Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry, Applications, Volume 2, JohnWiley & Sons, 1a Ed., pp. 111–144.
- Amelinckx, S., Van Dyck, D., van Landuyt, J., van Tendeloo, G. (Eds.). 1996. Raman microscopy. En: Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry, Applications, Volume 1, John Wiley & Sons, 1a Ed., pp. 55–69
- Anderson, A. J., Bodnar, R. J. 1993. An adaptation of the spindle stage for geometric analysis of fluid inclusions. American Mineralogist, 78, 657–664.
- Aplin, A C., Macleod, G., Larter, S. R., Pedersen, K. S., Sorensen, H., Booth, T. 1999. Combined use of confocal laser scanning microscopy and PVT simulation for estimating the composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions. Mar. Petroleum Geol. 16, 97–110.
- Arcos, D., Tornos, F. 1997. Hydrocarbon fluid inclusions in quartz crystals from the fluorite stratabound deposit of Berbes (NW Spain). XIV ECROFI, Nancy, Francia 169
- Arenas, R., Gil-Ibarguchi, J. I., González-Lodeiro, I., Klein, E., Martínez-Catalán, J. R., Ortega-Gironés, E., Pablo-Maciá de. J. G., Peinado, M. 1988. Tectonostratigraphic units in the complexes with mafic and related rocks of the NW Iberian Massif, *Hercynica* 2, 87–110
- Avedisian, C. T. 1985. The homogeneous nucleation limits of liquids. J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 695–729
- Ayllón, F. 2003. Mineral, fluid and thermal evolution in veins from late orogenic coal basins of the Cantabrian Zone (Variscan, NW Spain). Tesis Doctoral. Ruprecht-Karls-Universität
- Bakker, R. J. & Brown, P. E. 2003. Computer modeling in fluid inclusion research. En: Samson, I; Anderson, A; Marshall, D. (eds.) 2003. Fluid Inclusions. Analysis and Interpretation. Short Course 32, Mineralogical Association of Canada, pp. 175–204
- Bakker, R. J. & Diamond, L. W. 2006. Estimation of volume fractions of liquid and vapor phases in fluid inclusions, and definition of inclusions shapes. American mineralogist, Vol 91, 635–657
- Bény, C., Guilhaumou, N., Touray, J. -C. 1982. Native-sulphur-bearing fluid inclusions in the CO₂-H₂S-H₂O system – microthermometry and Raman microprobe (MOLE) analysis – thermochemical interpretations. Chem. Geol. 37, 113–127
- Bertrand, P., Pittion, J., Bernard, C. 1986. Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition. Organic Geochemistry, 10, 641–647.
- Blasse, G. & Grabmaler, B. C. 1995. Luminescent Materials. New York, Springer-Verlag

- Bodnar, R. J. 1983. A method of calculating fluid inclusion volumen based on vapor bubble diameters and PVTX properties of inclusions fluids. *Economic Geology*, 78, 535–542
- Bodnar, R. J. 1990. Petroleum migration in the Miocene Monterey Formation, Calif., U.S.A.: constraints from fluid–inclusion studies. *Mineralog. Mag.* 54, 295–304.
- Bodnar, R. J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 683–684
- Bodnar, R. J. 2003. Interpretation of data from aqueous–electrolyte fluid inclusions. En: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (eds.). *Fluid inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineral. Assoc. Can., Short Course Ser. 32, 81–100
- Boiron, M. C., Essarraj, S., Sellier, E., Cathelineau, M., Lespinasse, M., Poty, B. 1992. Identification of fluid inclusions in relation to their host microstructural domains in quartz by cathodoluminescence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 175–185.
- Boilot, G., Dupeuble, P. A., Lamboy, M., D´Ozouville, I., Sibuet, J. C., 1971. Structure et histoire géologique de la marge continentales au nord de l´Espagne (entre 4º et 9º W) en Histoire structurale du golfe de Gascogne: Paris, Technip, p. V.6.1–V.6.52
- Bratus, M. D., Svoren, I. M. Danysh, V. V. 1975. Inclusions of hydrocarbons in “Marmarosh Diamonds” from Carpathians as indicators of migration of oil fluids (abstr.). *COFFI*, 8, 28.
- Bratus, M. D., Pogrebnyak, I. N. 1982. The genetic peculiarities of crystallization of mountain crystals from the Large Balhan. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 262, 1: 189–194 (En Ruso)
- Brunold, T. C., Güdel, H. U. 1999. Luminescence Spectroscopy. En: Solomon, E. I., Lever, A. B. P. (eds.). *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*. Wiley. New York. 259–306.
- Burke, E. A. J. 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 55, 139–158
- Bühn, B., Rankin, A. H., Radtke, M., Haller, M., Knöchel, A. 1999. Burbankite, a (Sr, REE, Na, Ca)–carbonate in fluid inclusions from carbonatite–derived fluids: identification and characterization using Laser Raman spectroscopy, SEM–EDX, and synchron micro–XRF analysis. *AM. Mineral.* 84, 1117–1125
- Bulnes, M., Marcos, A. 2001. Internal structure and kinematics of Variscan thrust sheets in the valley of the Trubia River (Cantabrian Zone, NW Spain): regional tectonic implications. *International Journal of Earth Sciences*, 90, 287–303
- Burley, S. D., Mullis, J., Matter, A. 1989. Timing diagenesis in the Tartan Reservoir (UK North Sea): constraints from combined cathodoluminescence microscopy and fluid inclusion studies. *Mar. Petrol. Geol.*, 6, 98–120.
- Burrus, R. C. 1981. Hydrocarbon fluid inclusions in studies of sedimentary diagenesis. En: Short Course in Fluid Inclusions: Applications of Petrology (Hollister L. S. y Crawford, M. L. Eds.), pp. 138–156. Mineralogical Association of Canada.
- Burrus, R. C. 1991. Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum fluid inclusions. En: Barrer, C. E., Kopp, O. (eds.) *Luminescence microscopy spectroscopy: qualitative and quantitative applications*, SEPM (Society for Sedimentary Geology) Short Course Handbook, 25, 1–7.
- Burrus, R. C. 2003. Petroleum fluid inclusions, an introduction. En: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (eds.) *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada, Short Course ser, 32, 159–174.
- Burrus, R. C. 2003 (2). Raman spectroscopy of fluid inclusions. En: Samson, I., Anderson, A., Marshall, D. (eds.) *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada,

Short Course, 32, 279–289

- Burrus, R. C., 1992. Phase behavior in petroleum–water (brine) systems applied to fluid inclusion studies. PACROFI IV, Pan–American Conference on Research on Fluid Inclusions, Lake Arrowhead Abstracts, pp. 116–118
- Burrus, R. C., Coth, D. J., Goldstein, R. H. 1980. Fluorescence microscopy of hydrocarbon fluid inclusions: Relative timing of hydrocarbon migration events in the Arkoma basin, N. W. Arkansas (Abstract). EOS 61, 400.
- Camana, G., Chateigner, D., Zucali, M., Artioli, G. 2001. The gridwork texture of authigenic microcrystalline quartz in siliceous crusttype (SCT) mineralized horizons. *American Mineralogist*, Vol. 87, p. 1128–113
- Canals, A., Cardellach, E. 1993. Strontium and sulphur isotope geochemistry of low–temperature barite–fluorite veins of the Catalanian Coastal Ranges (NE Spain): a fluid mixing model and age constraints. v. 104, p. 269–280
- Bakker, R. J. & Brown, P. E. 2003. Computer modeling in fluid inclusion research. En: Samson, I; Anderson, A; Marshall, D. (eds.) 2003. *Fluid Inclusions. Analysis and Interpretation. Short Course 32*, Mineralogical Association of Canada, pp. 175–204
- Cervelle, B., Möelo, Y., 1990. Advanced microspectrometry. *Advanced Microscopic Studies of Ore Minerals*. En: Jambor, J. L., Vaughan, D. (Eds.), Ottawa, MAC Short Course Handbook, vol. 17 pp. 379–408
- Chou, I. M., Pasteris J. D., Seitz, J. C. 1990. High–density volatiles in the system C–O–H–N for the calibration of a laser Raman microprobe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 535–543
- Collins, P. L. 1979. Gas hydrates in CO₂–bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Economic Geology*, v. 74, p. 1435–1444
- Craft, B. C. & Hawkins, M. F. 1959. *Applied Petroleum Reservoir Engineering*. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey
- Davis, A., Rathbone, R. F. Rui Lin, Quick, J. C. 1990. Observations concerning the nature of maceral fluorescence alteration with time. *Org. Geochem.* 16, 897–906
- Delhaye, M., Dhamelinourt, P. 1975. Raman microprobe and microscope with laser excitation. *J. Raman Spectrosc.* 3, 33–43
- Dhamelinourt, P. & Schubnel, H. J. 1977. La microsonda moléculaire à laser et son application à la minéralogie et la gemmologie. *I Rev. Gemmol. (Ass. Fr. Gemmol.)*, 52
- Diamond, L. W. 2003. Systematics of H₂O Inclusions. En *Fluid Inclusions. Analysis and Interpretation*, Vol. Short Course 32 (ed. Samson, I; Anderson, A; Marshall, D.) pp. 55–79. Mineralogical Association of Canada
- Dong, G. Y., Pollard, P. J. 1997. Identification of ferropyrosmalite by laser Raman microprobe in fluid inclusions from metalliferous deposits in the Cloncurry district, NW Queensland, Australia. *Mineral. Mag.* 61, 291–293
- Dravis, J. D. & Yurewicz, D. A. 1985. Enhanced carbonate petrography using fluorescent microscopy. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55, 795–804.
- Duan, Z., Moller, N., Greenberg, J., Weare, J. H. 1992. The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250 °C and from 0 to 1600 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 1451–1460
- Dubessy, J., Audeoud, D., Wilkins, R., Kosztolanyi, C. 1982. The use of the Raman microprobe in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chem.*

- Geol. 37, 137–150.
- Dubessy, J., Buschaert, S., Lamb, W., Pironon, J., Thiéry, R. 2001. Methane bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins. *Chemical Geology*, 173, 193–205
- Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M. –C., Rull, F. 2002. Determination of the chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature; Application of fluid inclusions. *Appl. Spectrosc.* 56, 99–106
- Dubessy, J., Moissette, A., Bakker, R. J., Frantz, J. D., Zhang, Y. –G. 1999. High-temperature Raman spectroscopic study of H₂O–CO₂–CH₄ mixtures in synthetic fluid inclusions: first insights on molecular interactions and analytical implications. *Eur. J. Mineral.* 11, 23–32
- Dubessy, J., Poty, B., Ramboz, C. 1989. Advances in C–O–H–N–S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Mineral.* 1, 517–534
- Dudok, I. V., Jarmolowicz–Szulc, K. 1999. Fluid inclusions in the "Marmarosh diamonds" in the Ukrainian Carpathians. XV ECROFI. Potsdam. Germany.
- Dudok, I. V., Kaliuznyi, V. A., Vozniak, D. K. 1997. The particularities of phase composition and the problems of systematisation of the hydrocarbon inclusions in "Marmarosh diamonds" of the Ukrainian Carpathians. XIV ECROFI: 96–97. Nancy. France.
- Dunn, J. R., Fisher, D. W. 1954. Occurrence, properties and paragenesis of anthraxolite in the Mohawk Valley. *Am. J. Sci.*, 252, 489–501
- Emery, D. & Marshall, J. D. 1989. Zoned calcite cements: has analysis outpaced interpretation? *Sedimentary Geology*, 65, 205–210.
- Emery, D., Robinson, A. 1993. *Inorganic Geochemistry: Applications to petroleum geology*. Blackwell Scientific Publications, Gran Bretaña, pp. 254.
- Fabre, D., Couty, D. 1986. Investigations on the density effects in the Raman spectrum of methane up to 3000 bars. Application to the determination of pressure in fluid inclusions trapped in minerals. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 303, Sérrell, 1305–1308 (en francés)
- Freas, D. H. 1961. Temperatures of mineralization by liquid inclusions, Cave-in-Rock fluor spar district, Illinois. *Economic Geology*, 56, 542–556
- García-Iglesias, J., Touray, J.– C. 1976. Hydrocarbures liquides dans la fluorite du gisement de la Cabaña (Berbes, Asturias, Espagne). *Bulletin Société française minéralogie*, 99, 117–118
- García-Iglesias, J., Touray, J.– C. 1977. A fluorite–calcite–quartz paragenesis with liquid and gaseous organic inclusions at La Cabaña, Berbes, Asturias fluor spar district, Spain. *Economic Geology*, 72–2, 298–303
- García-Iglesias, J. 1978. Estudio de inclusiones fluidas en los depósitos de fluorita de Berbes, Asturias, España. *Boletín Instituto Geológico Minero de España*, LXXXIX–I, 69–83
- García-Iglesias, J., Loredó, J. 1982. Conditions physico–chimiques de formation des minéralisations à fluorine de la province des Asturies (Espagne): Corrélations et synthèse. *Bulletin Bureau recherches géologiques minières, Section II, No. 4*, p. 353–357
- García-Iglesias, J., Loredó, J. 1994. Geological, Geochemical and Mineralogical Characteristics of the Asturias Fluor spar District, Northern Spain. *Explor. Mining. Geol.* vol. 3, No. 1, pp. 31–37
- Gigashvili, G. I., Stupka, O. S., Plotnikov, A. M. 1975. Conditions of migration and evolution of hydrocarbon fluids from liquid hydrocarbon inclusions in hydrothermal minerals of the Mountain Krym. En Klyuzhnyi, V. A. (Ed.), *Carbon and its Compounds in Endogenic Processes of*

- Mineral Formation (Data on Studies of Fluid inclusions). Abstr. Reg. Meet., Lvov, September, 1975: 6–8 (En Ruso; traducido al Inglés en Fluid Incl. Res. Proc. COFFI, 1975, 8: (62)
- Gil-Ibarguchi, J. I., Mendia, M., Peucat, J. J. 1990. Petrology of eclogites and clinopyroxene garnet metabasites from the Cabo Ortegal Complex (northwestern Spain). *Lithos*, 25, 133–162
- Goldstein, R. H. 2001. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos*, 55, 159–193
- Goldstein, R. H. 2003. Petrographic Analysis of Fluid Inclusions. En: Samson, I; Anderson, A; Marshall, D. (eds.) 2003. Fluid Inclusions. Analysis and Interpretation. Short Course 32, Mineralogical Association of Canada, pp. 9–53
- Goldstein, R. H., Reynolds, T. J. 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Short Course 31, Tulsa, 199 pp.
- Gonzalez-Laguna, R., Banks, D.A., Lopez-Garcia, J.A., Vindel, E. 1996. Geoquímica y origen de los fluidos asociados a los Yacimientos de fluorita de Berbes – La Cabaña y La Collada (Asturias). *Geogaceta*, 20 (7) 1571–1572. *Geogaceta*, 20–7, 1571–1572
- González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Grimmer J. O W., Pironon, J., Mutterer, J., Levresse, G. 2003. Fluorite deposits at Encantada-Buenavista, Mexico: products of Mississippi Valley type processes. *Ore Geology Reviews*, 23, 107–124
- Griffith, W. P. 1987. Advances in the Raman and infrared spectroscopy of minerals. En: Clark, R. J. H., Hester, R. E. (Eds.). *Spectroscopy of Inorganic-based Materials*. Wiley, New York, pp. 119–186
- Guilhaumou, N. 1982. Analyse ponctuelle des inclusions fluides par microsonde moléculaire à laser (MOLE) et microthermométrie. *Trav. Lab. Geol., Ec. Norm. Supér., Paris*, 14, 178 pp.
- Guilhaumou, N., Dhamelincourt, P., Touray, J. C., Barbillat, J. 1978. Analyse à la microsonde à effet Raman d'inclusions gazeuses du système N₂-CO₂. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. D.* 2887, 1317–1319
- Guilhaumou, N., Jouaffre, D., Velde, B., Bény, C. 1988. Raman microprobe analysis on gaseous inclusions from the diagenetically altered Terres Noires (SE France). *Bull. Minéral.* 111, 577–585
- Guilhaumou, N., Szydlowski, N., Pradier, B. 1990. Characterization of hydrocarbon fluid inclusions by infrared and fluorescent microspectrometry. *Mineralog. Mag.* 54, 311–324.
- Guilhaumou, N., Ellouz, N., Jaswal, T. M., Mougín, P. 2000. Genesis and evolution of hydrocarbons entrapped in the fluorite deposit of Koh-i-Maran, (North Kirthar Range, Pakistan). *Marine and Petroleum Geology*, 17, 1151–1164.
- Guillaume, D., Teinturier, S., Dubessy, J., Pironon, J. 2003. Calibration of methane analysis by Raman spectroscopy in H₂O-NaCl-CH₄ fluid inclusions. *Chemical Geology*, 194, 41–49
- Habermann, D., Götze, J., Neuser, R. D., Richter, D. K., 1999. The phenomenon of intrinsic cathodoluminescence: case studies of quartz, calcite and apatite. *Zentralbl. Geol. Paleontol., Teil 1 H.* 10–12, 1275–1284.
- Hagemann, H. W., Hollerbach, A. 1981. Spectral fluorimetric analysis of extracts. A new method for the determination of the degree of maturity of organic matter in sedimentary rocks. *Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, 5, 633–650.
- Hagemann, H. W., Hollerbach, A. 1986. The fluorescence behaviour of crude oils with respect to their thermal maturation and degradation. *Organic Geochemistry*, 10, 473–480.
- Haq, B.U., Hardenbol, J., Vail, J. R. 1987. Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic (250 million years ago to present). *Science*, 235:1156–1167.
- Hanor, J. S. 1980. Dissolved methane in sedimentary brines: Potential effect on the PVT properties of

- fluid inclusions. *Economic Geology*. vol. 75, pp. 603–617
- Hass, J. L., Jr., 1978. An empirical equation with tables of smoothed solubilities of methane in water and aqueous solutions. *Journal of Chemical Engineering Data*, 27, 1–10
- Emery, D., Robinson, A. 1993. *Inorganic Geochemistry: Applications to petroleum geology*. Blackwell Scientific Publications, Gran Bretaña, pp. 254.
- Hibbs, A. R. 2004. *Confocal Microscopy for Biologists*. Kluwer Academic Publishers, pp. 474.
- Itard, Y., Champenois, M. Cheilletz, A., Ramboz, C. 1989. Volume estimation of fluid inclusions using an interactive image analyser. *ECROFI, Abstract, London*, 54. Atkins 1982
- Jaffé, H. H. & Orchin, M. 1962. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York. (the Marmarosh diamonds) from the region of Volovec–Nizni Vorota. *Miner. Sbor. Lvov Univ.*, 45 (2), 76–81
- Jimenez-Sandoval, S., 2000. Micro-Raman spectroscopy : a powerful technic for materials research. *Microelectronics Journal*, 31, 419–427.
- Julivert, M. 1971. Décollement tectoniques in the Hercynian Cordillera of northwest Spain. *American Journal of Science*, 270, 1–29
- Julivert, M. 1978. Hercynian orogeny and Carboniferous palaeogeography in north-western Spain: a model of deformation–sedimentation relationships. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 129, 565–592
- Julivert, M., Soldevila, J. 1998. Small-scale structures formed during progressive shortening and subsequent collapse in the Navia–Alto Sil slate belt (Hercynian fold belt, NW Spain). *Journal of Structural Geology*, vol. 20, No. 4, pp. 447–458
- Kaliuznyj, V. A. y Lomov, S. B. 1992. Fluid inclusions and the environment of quartz crystallisation
- Kastner, M. 1971. Authigenic feldspars in carbonate rocks. *Am. Miner.*, 56, 1403–1442.
- Kerkhof, A. M. van den. 1988. The system CO₂–CH₄–N₂ in fluid inclusions: theoretical modelling and geological applications. PhD thesis, Vrije Universiteit Ámsterdam, The Netherlands, 206 pp
- Khavari Khorasani, G. 1987. Novel development in fluorescence microscopy of complex organic mixtures: Applications in petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry*, 11, 157–168.
- Kihle, J. 1995. Adaptation of fluorescence excitation–emission microspectrometry for characterization of single hydrocarbon fluid inclusions. *Organic Geochemistry*, 23, 1029–1042.
- Koepnick, R. B., Denison, R. E., Burke, W. H., Hetherington, E. A., Dahl, D. A., 1990. Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. *Chemical Geology*, 80, 327–349
- Klevtsov, P. V., Lemlein, G. G. 1959. Pressure corrections for the homogenization temperatures of aqueous NaCl solutions: *Akad. Nauk SSSR Doklady*, v. 128, p. 1250–1253
- Lazarenko, E. K., Voznyak, D. K., Pavlishin, V. I., Shelukhim, V. I. 1976. Typomorphic peculiarities of quartz crystals with inclusions of methane solutions (Donets basin). *Akad. Nauk SSSR, Dokl.*, 231, (6), 1446–1449 (En Ruso)
- Levine, J. R., Samson, I. M. & Hesse, R. 1991. Occurrence of fractured-hosted impsomite and petroleum fluid inclusions, Québec City region, Canada. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 75, 139–155
- Long, J. V., Agrell, S. O. 1965. The cathodoluminescence of minerals in thin section. *Min. Mag.*, 34, 318–326.
- Loredo, J. 1981. Aplicación de los estudios de inclusiones fluidas a la investigación metalogénica de los yacimientos asturianos de fluorita. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo
- Loredo, J., García-Iglesias, J. 1984. Inclusions fluides et modèle génétique des minéralisations à

- fluorine dans le district Villabona–Arlós, Asturias, Espagne, *Bulletin Minéralogie*, 107, p. 217–226
- Machel, H. G., Mason, R. A., Mariano, A. N., Mucci, A. 1991. Causes and measurements of luminescence in calcite and dolomite. En: Barrer, C. E., Kopp, O. C. (eds.). *Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and Quantitative Applications*, SEPM Short Course 25, 9–25.
- Makhoukhi, S., Marignac, Ch., Pironon, J., Schmitt, J. M., Marrakchi, C., Bouabdelli, M., Bastoul, A. 2003. Aqueous and hydrocarbon inclusions in dolomite from Touissit–Bou Bekker district, Eastern Morocco: a Jurassic carbonate hosted Pb–Zn (Cu) deposit. *Journal of Geochemical Exploration*, 78–79, 545–551
- Marcos, A., Pulgar, J. A. 1982. An approach to the tectonostratigraphic evolution in the Cantabrian Foreland thrust and fold belt, Hercynian Cordillera of NW Spain. *Neues Jahrbuch. Geologie und Paläontologie*, 163 (2), 256–260
- Marshall, D. J. 1988. *Cathodoluminescence of Geological Materials*. Unwin Hyman, Londres, 146 pp.
- Matsumoto, B., Matsudaira, P., Wilson, L. (Eds). 1993. *Cell Biological Applications of Confocal Microscopy*. Academic Press.
- McCreery, R. L. 2000. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. Wiley–Interscience
- McLimans, R. K. 1987. The application of fluid inclusions to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs. *Applied Geochemistry*, 2, 585–603.
- McMillan, P. F. & Hofmeister, A. M. 1988. Infrared and Raman Spectroscopy. *Rev. Mineral.* 18, 99–159
- Mernagh, T. P. & Wilde, A. R. 1989. The use of the laser Raman microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 765–771.
- Mille, G., Kister, J., Giliano, M., Dou, H. 1985. Spectroscopie de fluorescence UV: technique d'excitation émission synchrones. Applications à l'étude de composés fossiles. *Spectra*, 13, 27–31.
- Miller, J. 1988. Cathodoluminescence microscopy. En: Tucker, M. E. (ed.), *Techniques in Sedimentology*, pp. 174–190. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Minsky, M. 1988. Memoir on inventing the confocal microscope. *Scanning*, 10, 128–138.
- Montel, F. 1993. Phase equilibria needs for petroleum exploration and production industry. *Fluid Phase Equilib.* 84, 343–367
- Montoto, M. Martinez–Nistal, A., Rodriguez–Rey, A., Fernandez–Merato, N., Soriano, P. 1995. Microfractography of granitic rocks under confocal scanning laser microscopy. *J. Microscopy*, 177, 138–149.
- Muir, J. M. 1938. *Geology of the Tampico–Tuxpan Oil Field Region*. The Science of Petroleum. Vol. 1, Oxford University Press.
- Mullis, J., Dubessy, J., Poty, B., O' Neil, J. 1994. Fluid regimes during late stages of a continental collision: Physical, chemical, and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 58. 2239–2267
- Munz, I. A. 2001. Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications. *Lithos*, 55, 195–212.
- Murray, R.C. 1957. Hydrocarbon fluid inclusions in quartz. *Bulletin American Association of Petroleum Geologists*, 41, 950–956.
- Newton, R. G. 1996. *Scattering theory of waves and particles*. McGraw Hill Orange, D., Knittle, E.,

- Farber, D., Williams, Q. 1996. Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon inclusions: a feasibility study. En: Dyar, M. D., McCammon, C., Scafer, M. W. (Eds.), *Mineral Spectroscopy: A Tribute to Roger G. Burns*. Geochem. Soc., *SPEC. Publ.*, vol. 5, pp. 65–81
- O'Reilly, C. & Parnell, J. 1999. Fluid flow and thermal histories for Cambrian–Ordovician platform deposits, New York: Evidence from fluid inclusion studies. *Geol. Soc. Am. Bull.* 111, 1884–1896
- Orange, D., Knittle, E., Farber, D., Williams, Q. 1996. Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon inclusions: a feasibility study. En: Dyar, M. D., McCammon, C., Scafer, M. W. (Eds.), *Mineral Spectroscopy: A Tribute to Roger G. Burns*. Geochem. Soc., *SPEC. Publ.*, vol. 5, pp. 65–81
- Ottenjan, K. 1988. Fluorescence alteration and its value for studies of maturation and bituminization. *Organic Geochemistry*, 12, 309–321.
- Pasteris, J. D., Wopenka, B., Seitz, J. C. 1988. Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 979–988
- Pawley, J. B., (Ed). 1990. *Handbook of Biological Confocal Microscopy*. Plenum, New York.
- Peng, D. Y. & Robinson, D. B. 1976. A new two-constant equation of state. *Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals* 15, 59–64
- Pérez-Estaún, A., Bastida, F., Alonso, J. L., Marquínez, J., Aller, J., Alvarez-Marrón, J., Marcos, A., Pulgar, J. A. 1988. A thin-skinned tectonic model for an arcuate fold and thrust belt: the Cantabrian Zone (Variscan Ibero-Armorican Arc). *Tectonics*, 7 (3), 517–537
- Pérez-Estaún, A., Pulgar, J. A., Banda, E., Alvarez-Marrón, J. 1993. ESCI-N Research Group, Cristal structure of the external variscides in northwest Spain from deep seismic reflection profiling. *Tectonophysics*, 232, 91–118
- Perny, B., Eberhardt, P., Ramseyer, K., Mullis, J., Pankrath, R. 1992. Microdistribution of Al, Li, and Na in α -quartz: possible causes and correlation with short-lived cathodoluminescence. *Am. Mineral.* 77, 534–544.
- Petford, N. & Miller, J.A. 1992. Three-dimensional imaging of fission tracks using confocal scanning laser microscopy. *American Mineralogist*, 77, 529–533
- Petford, N., Davidson, G., Miller, J.A. 1999. Pore structure determination using Confocal Scanning Laser Microscopy. *Phys. Chem. Earth.*, Vol. 24, 7, 563–567.
- Petford, N., Miller, A., Rankin, A. H. 1996. Confocal scanning laser microscopy imaging of fluid inclusions in quartz. *Europ. Microsc. Anal.*, 43, 5–6.
- Peucat, J. J., Bernard-Griffiths, J. J., Gil-Ibarguchi, J. I., Dallmeyer, R. D., Menot, R. P., Cornichet, J., Iglesias Ponce de León, M. 1990. Geochemical and geochronological cross section of the deep Variscan crust: The Cabo Ortegal high-pressure nappe (northwestern Spain). *Tectonophysics*, 177, 263–292
- Pinet, M., Smith, D. C., Lasnier, B. 1992. Utilité de la microsonde Raman pour l'identification non-destructive des gemmes (compilation d'une sélection représentative de leurs spectres Raman). *Rev. Gemmol. (Ass. Fr. Gemmol.)*
- Pironon, J., Grimer, J. O. W., Teinturier, S., Guillaume, D., Dubessy, J. 2003. Dissolved methane in water: temperature effect on Raman quantification in fluid inclusions. *Journal of Geochemical Exploration*, 78–79, 111–115.
- Pironon, J., Thiéry, R., Teinturier, S., Walgenwitz, F. 2000. Water in petroleum inclusions. Evidence from Raman and FT-IR measurements, PVT consequences. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70, 663–668

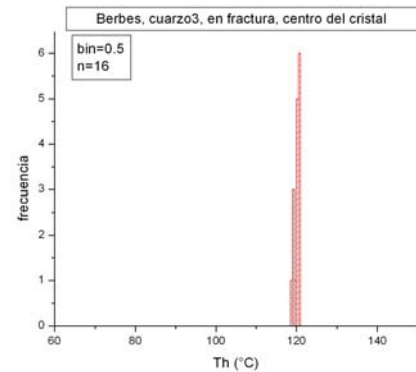
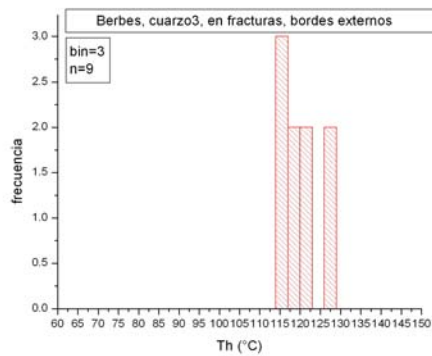
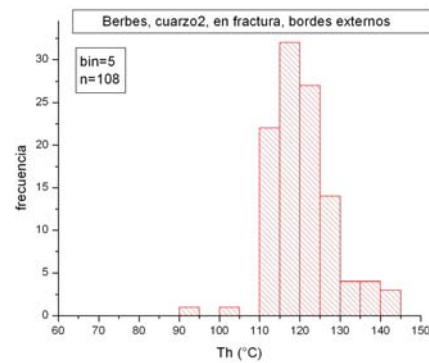
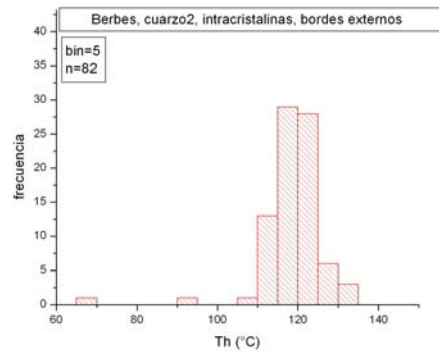
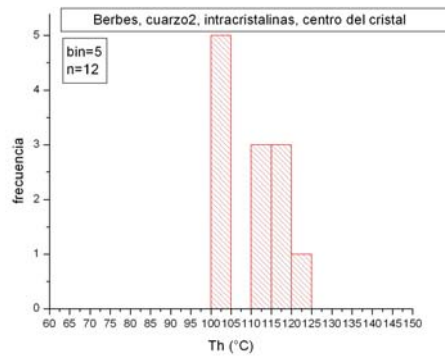
- Pironon, J. 1993. Estimation de la longueur de chaîne des hydrocarbures des inclusions fluides par spectrométrie Raman. C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II 316, 1075–1082
- Pironon, J., Canals, M., Dubessy, I., Walgenwitz, F., Laplace–Builhe, C. 1998. Volumetric reconstruction of individual oil inclusions by confocal scanning laser microscopy. *Eur. J. Mineral.*, 10, 1143–1150.
- Pironon, J., Pradier, B. 1992. Ultraviolet–fluorescence alteration of hydrocarbon fluid inclusions. *Org. Geochem.* Vol. 18, No.4, pp. 501–509.
- Pradier, B., Landais, P., Rochdi, A., Davis, A. 1992. Chemical basis of alteration of crude oils and kerogens–II. Fluorescence and infrared micro–spectrometric analysis of vitrinite and leptinite. *Organic Geochemistry.* Vol., No., pp.
- Price, L. C. 1979. Aqueous solubility of methane at elevated pressures and temperatures. *AAPG Bulletin*; September 1979; v. 63; no. 9; p. 1527–1533
- Raman, C. V. & Krishnan, K. S. 1928. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121 (3048), 501
- Ramanathan, K. R. 1923, *Proc. Ind. Assoc. for the Cultivation of Science.* vol. 8, 1–22
- Rasband, W. S. 1997–2006. *ImageJ.* U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA,
- Rayleigh, Lord. 1900. *Scientific Papers*, 5, 540
- Reeder, R. J. 1991. *Luminescence Microscopy and Spectroscopy: Qualitative and Quantitative Applications.* En: Barker, C. E., Kopp, O. C. (eds.) *SEPM Short Course 25, SEPM (Soc. Sed. Geol.)*, Tulsa , p. 77
- Robert, P. 1979. Classification des matières organiques en fluorescence. Application aux roches–mères pétrolières. *Bull. Centr. Rech. Explor. Prod. Elf–Aquitaine* 3, 223–263.
- Roedder, E. 1972. Data of geochemistry : composition of fluid inclusions. U. S. Geol. Survey. Prof. Paper. 440
- Roedder, E. 1984. Fluid Inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12, 644
- Roedder, E., 1990. Fluid inclusion analysis – prologue and epilogue. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 495–507
- Roedder, E., Bodnar, R. J. 1980. Geologic pressure determination from fluid inclusion studies. *Annu. Rev. Earth. Planet. Sci.* 8, 263–301
- Rosasco, G. J., Roedder, E., Simmons, J. H. 1975. Laser–excited Raman spectroscopy for non destructive partial analysis of individual phases in fluid inclusions in minerals. *Science*, 190, 557–560
- Rossi, C., Marfil, R., Goldstein, R. H., Salas, R., Permanyer, A., De la Peña, J. A., Caja, M. A., Benito, M. I. 2001. Diagenetic and oil migration history of the Kimmeridgian Ascla Formation, Macstrat Basin, Spain. *Marine and Petrol. Geol.* 18, 287–306.
- Samson, I. M. & Walker, R. T. 2000. Cryogenic Raman spectroscopic studies in the system NaCl–CaCl₂–H₂O and the implications for lowtemperature phase behavior in aqueous fluid inclusions. *Can. Mineral.* 38, 25–43
- Sánchez, V., Vindel, E., Fuenlabrada, J. M., Corbella, M., Martín–Crespo, T., Canals, A., Cardellach., E., 2005. Datos de inclusiones fluidas e isótopos de Sm, Nd y Sr en fluoritas de los depósitos de Asturias oriental. *Macla*, 3, 187–188
- Sánchez, V., Corbella, M., Fuenlabrada, J. M., Vindel, E., Martín–Crespo, T. 2006. Sr and Nd isotope data from the fluorspar district of Asturias, northern Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 89, 348–350
- Schrötter, H. W., Klöckner H. W. 1979. Raman scattering crosssections in gases and liquids. En:

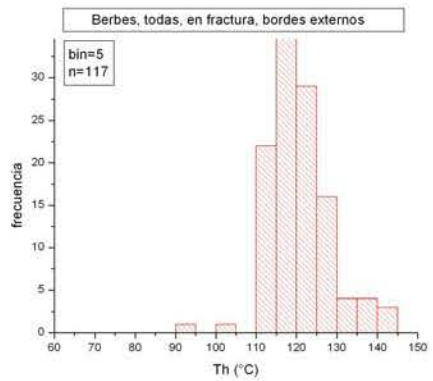
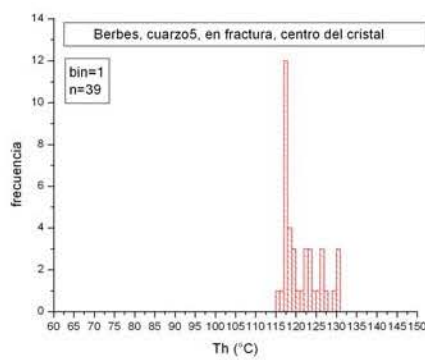
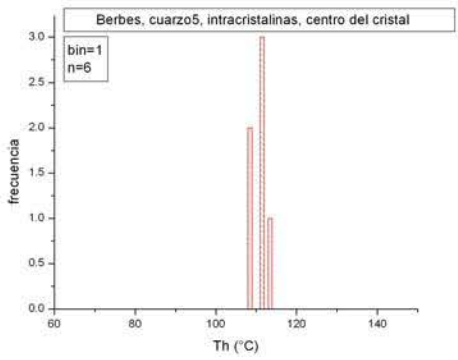
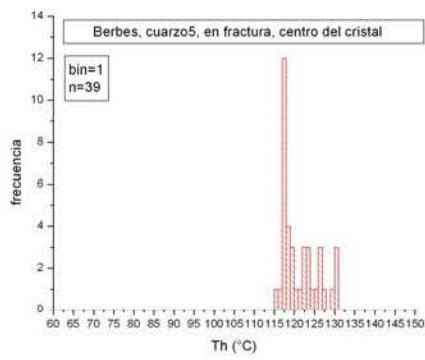
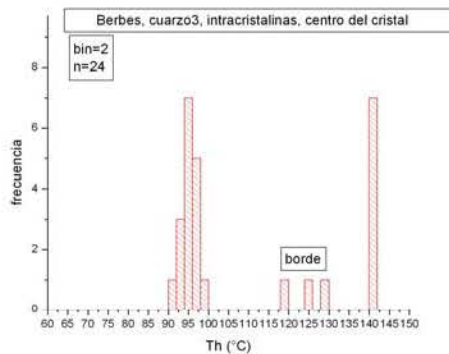
- Weber, A. (ed.) Raman Spectroscopy of Gases and Liquids. Springer-Verlag, Berlin, 123–166
- Sharonov, S., Chourpa, I., Valisa, P., Fleury, F., Feofanov, A., Manfait, A. 1994. Confocal spectral imaging analysis. *Europ. Micros. Anal.*, 32, 23–25.
- Shepherd, T. J. 1981. Temperature-programmable heating-freezing stage for microthermometric analysis of fluid inclusions. *Economic Geology*, 76, 1244–1247
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H., Alderton, D. H. M. 1985. *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*. Blackie, Atkins 1982 Chapman & Hall, 239 pp.
- Sheppard, C.J.R. and Shotton, D.M. 1997. *Confocal laser scanning microscopy*. Oxford: BIOS Scientific; New York, Springer, in association with the Royal Microscopical Society, 106 pp.
- Sippel, R. F. 1968. Sandstone petrology, evidence from luminescence petrography. *J. Sed. Petrol.*, 38, 530–554.
- Sorby, H. C. 1858. On the microscopical structure of crystals indicating the origin of rocks and minerals. *Quar. J. Geol. Soc. London*, 14, 453–500
- Spiro, B., Kim, A. Tornos, F. 1999. Organic geochemistry and fluid inclusions of a fluorite deposit, Asturias, Spain. En C. J. Stanley et al., Eds., *Mineral Deposits: Processes to processing*, SGA-IAGOD International Meeting, London, 1, 279–282
- Stalder, H., Touray, J. C. 1970. Fensterquartz mit Methan Einschlüssen aus dem westlichen Teil der Schweizerischen Kalkalpen: Schkeizer. *Mineralog. Petrog. Mitt.* v. 50. p. 159–184
- Stasiuk, L. D., Snowden, L. R. 1997. Fluorescent micro-spectrometry of synthetic and natural fluid inclusions: crude oil chemistry, density and application to petroleum migration. *Applied Geochemistry*, 12, 229–241.
- Steel I. M. 1986. *Amer. Mineral.*, 71, 966.
- Stephenson, D. A. 1974. Raman cross-sections of selected hydrocarbons and freons. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 14, 1291–1301
- Stow, D. A. V., Miller, J. 1984. Mineralogy, petrology and diagenesis of sediments at Site 530, southeast Angola Basin. En: *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, Vol. 75, pp. 857–873. US Government Printing Office, Washington, DC.
- Sum, A. K., Burrus, R. C., Sloan, F. D. 1997. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. 101, 7371–7377
- Swanenberg, H. E. C., 1980. Fluid inclusions in high-grade metamorphic rocks from S.W. Norway. *Geologica Ultraiectina* 25, 1. Teinturier, S., Pironon, J. & Walgenwitz, F. 2002. Fluid inclusions and PVTX modelling: examples from the Gran Formation in well 6507/2–2, Haltenbaken, Mid-Norway. *Mar. Petr. Geol.* 19, 755–765.
- Tejerina, J. J., Zorrilla, B. J. 1980. Descripción geológica del distrito minero de Caravia-Berbes (Asturias). *Boletín Geológico y Minero*, 91–6, 716–731
- Thiéry R, Pironon J, Walgenwitz F., Montel F. 2000. PIT (Petroleum Inclusion Thermodynamics): a new modelling tool for the characterisation of hydrocarbon fluid inclusions from volumetric and microthermometric measurements. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70: 701–704
- Thiéry R, Pironon J, Walgenwitz F., Montel F. 2002. Individual characterization of petroleum inclusions (composition and P–T trapping conditions) by microthermometry and confocal scanning laser microscopy: inferences from applied thermodynamics of oils. *Marine and Petroleum Geology*, 19, 847–859
- Tritlla, J.; Levresse, G.; Corona-Esquivel, R.; Banks, D.; Lamadrid, H. y Bourdet, J., Pinto-Linares, P., Low - temperature, carbonate-hosted Pb–Zn–Cu–Ba–F–Sr deposits in Mexico: a geological and

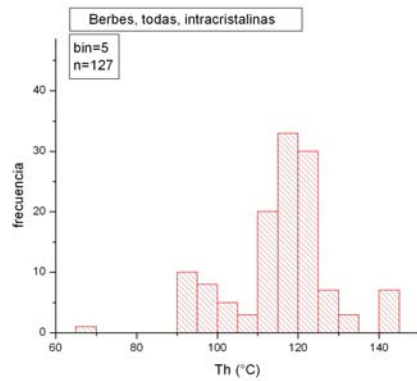
- geochemical approach. GSA Bulletin (en presa). Touray, J. -C., Bény, C., Dubessy, J., Guilhaumou, N. 1985. Microcharacterization of fluid inclusions in minerals by Raman microprobe. Scanning Electron Microsc., 1, 103–118
- Touray, J. C., Sagon, J. -P. 1967. Inclusions à méthane dans les quartz des marnes de la région de Mauléon (Basses-Pyrénées). Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 265, (18), ser. D, 1269–1272
- Tsui, T. F. 1990 Characterizing fluid inclusion oils via u.v. Fluorescence microspectrophotometry– a method for projecting oil quality and constraining oil migration history. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 74, 781.
- Van den Kerkhof, A. M., Hein, U. F. 2001. Fluid inclusion petrography. Lithos, 55, 27–47.
- Vityk, M. O., Bodnar, R. J., Dudok, I. V. 1996. Fluid inclusions in “Marmarosh Diamonds”: evidence for tectonic history of the Folded Carpathian Mountains, Ukraine. Tectonophysics, 255, 163–174
- Voznyak, D. K., Kvasnitsa, V. N., Galaburda, Yu. A. 1974. Typomorphic peculiarities of “Marmarosh Diamonds”. En Lazarenko, Ye. K. ed., Typomorphism of Ukrainian quartz. Naukova Dumka Pub. House, Kiev, 29–82 (En Ruso)
- Wilson, T. 1990. Theory and Application of Confocal Microscopy. Academic Press, San Diego.
- Wopenka, B., Pasteris, J. D. 1986. Limitations to quantitative analysis in fluid inclusions in geological samples by laser Raman microprobe spectroscopy. Appl. Spectrosc. 40, 144–151
- Wopenka, B., Pasteris, J. D. 1987. Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser Raman microprobe. Anal. Chem. 59, 2165–2170
- Zhang, Y. & Frantz, J. D. 1987. Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl–KCl–CaCl₂–H₂O using synthetic fluid inclusions. Chemical Geology, 64: 335–350

Apéndice 1. Microtermometría

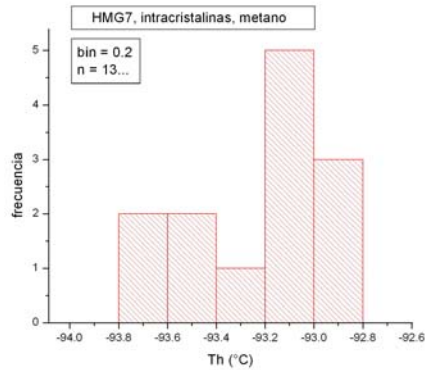
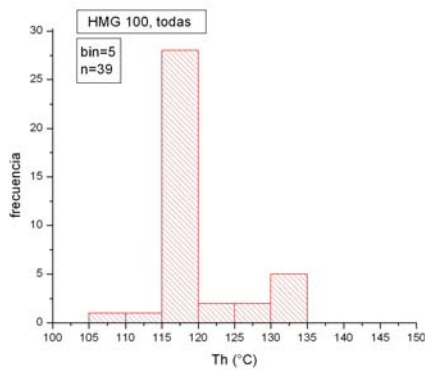
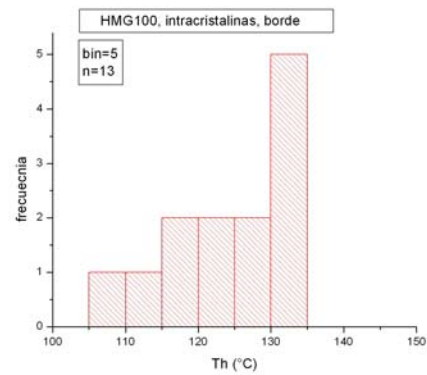
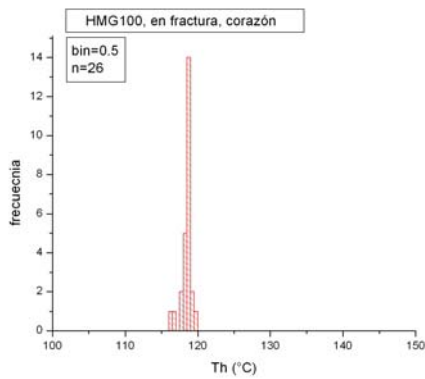
A.1.1 Cuarzos asociados al yacimiento La Cabaña, Berbes





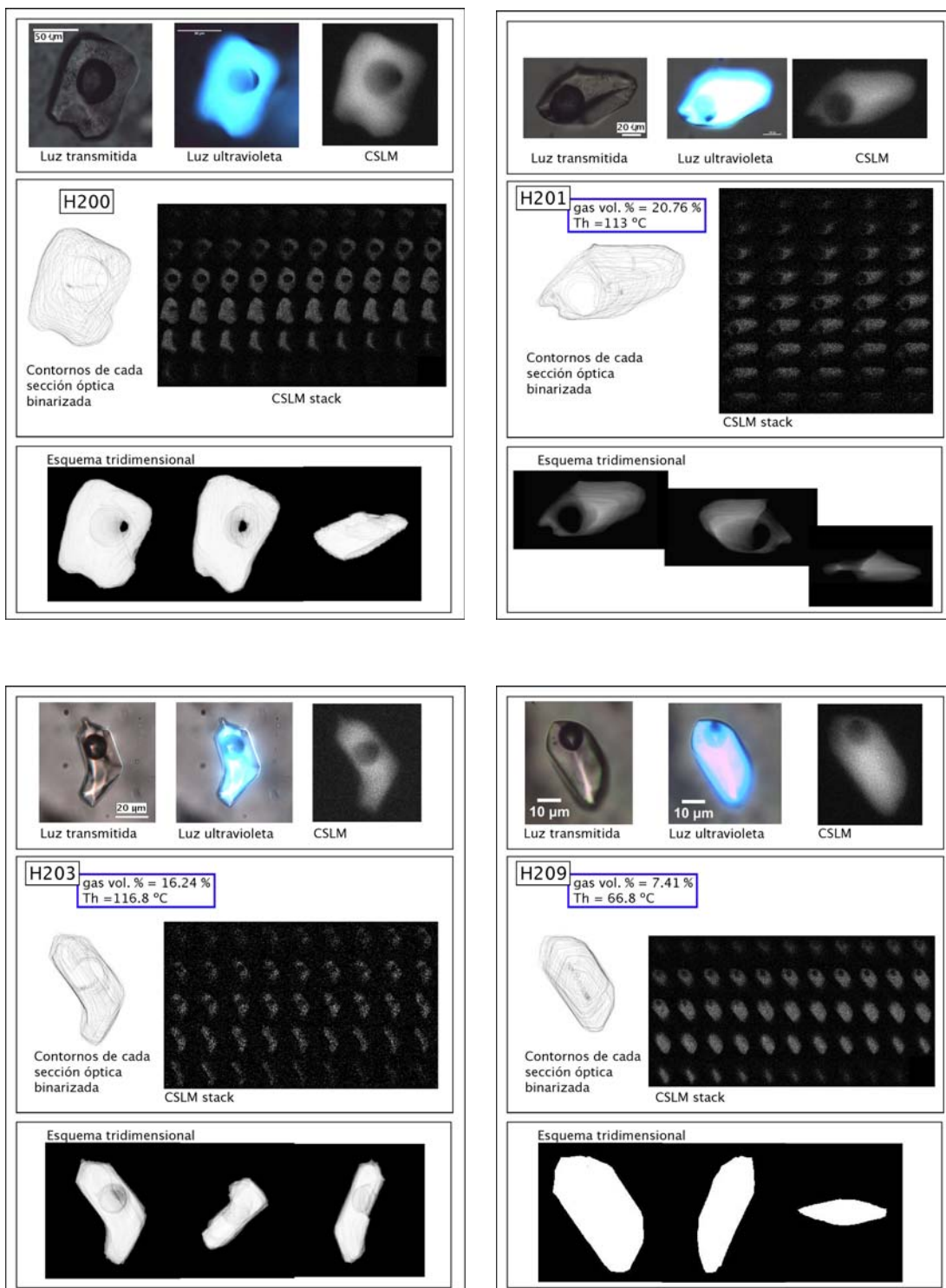


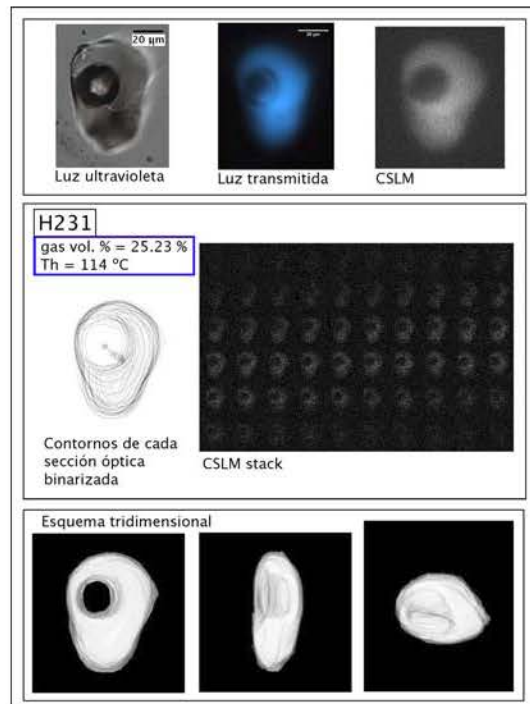
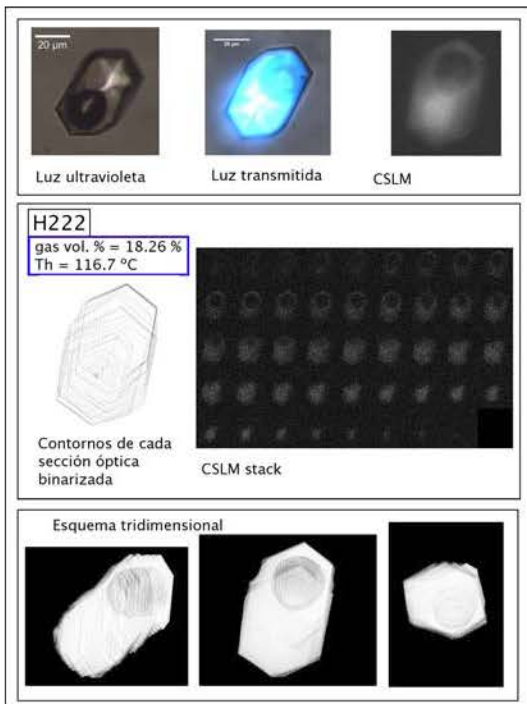
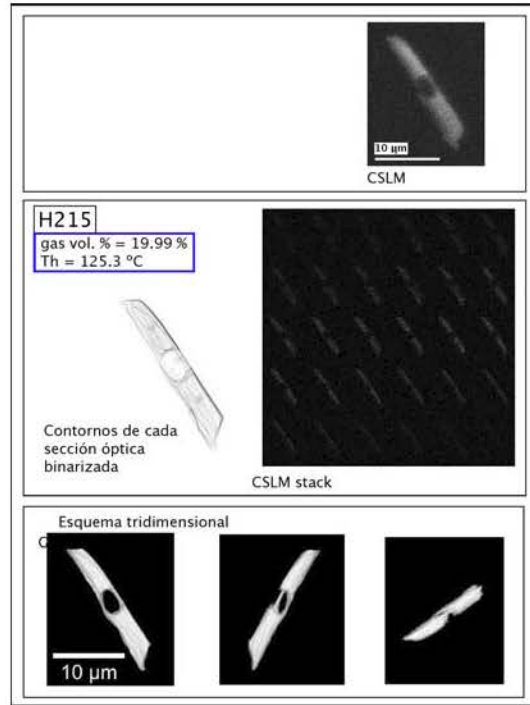
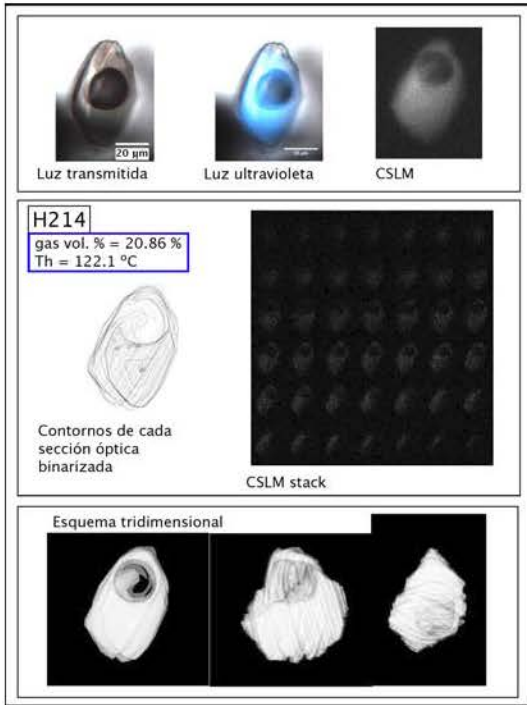
A.1.2 Cuarzos de la Cuenca del Sureste, México

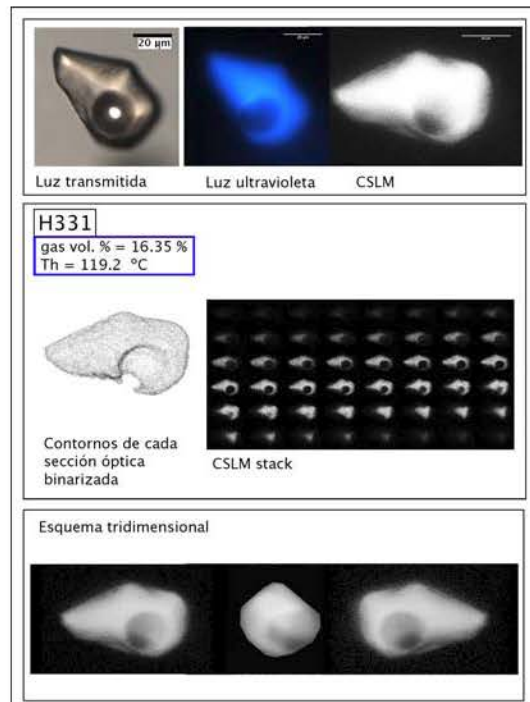
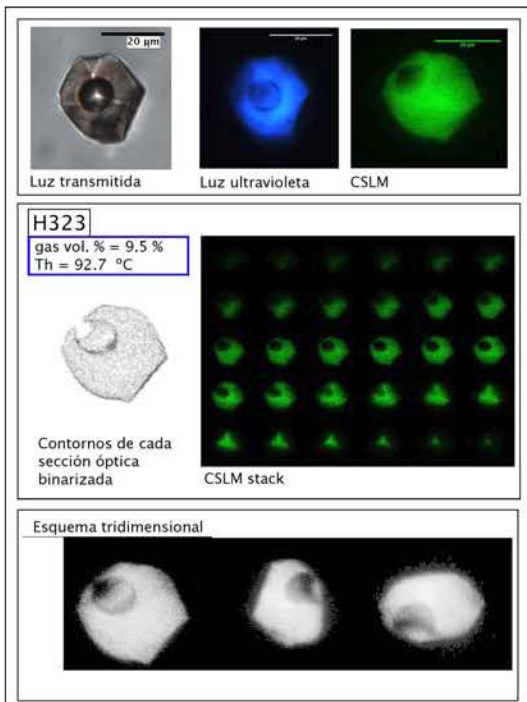
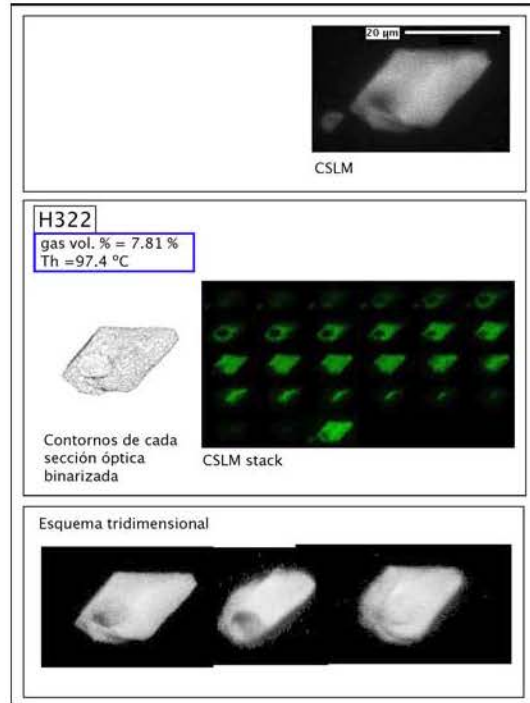
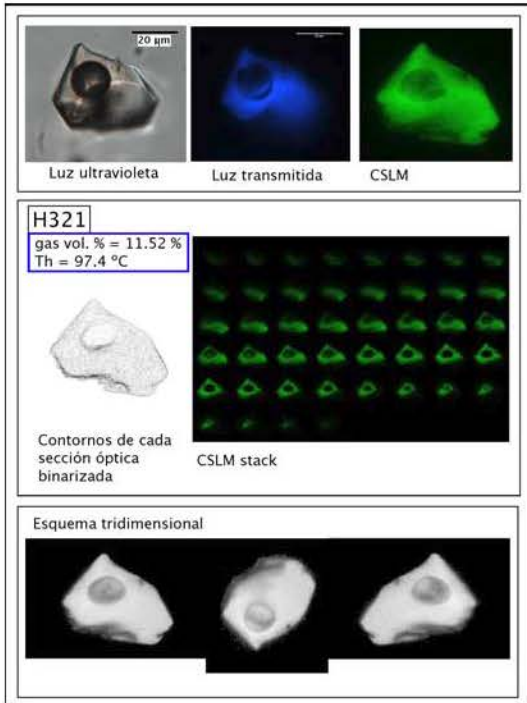


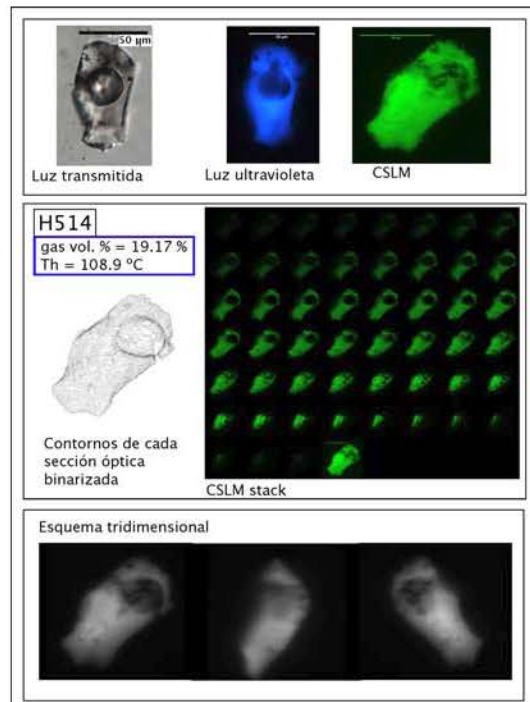
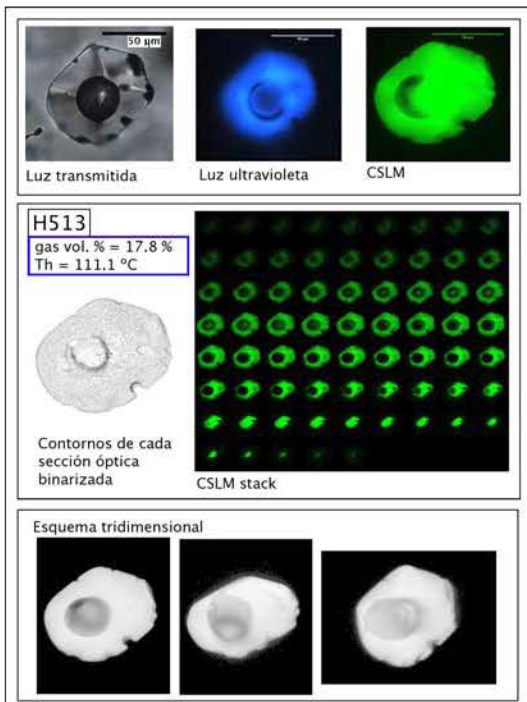
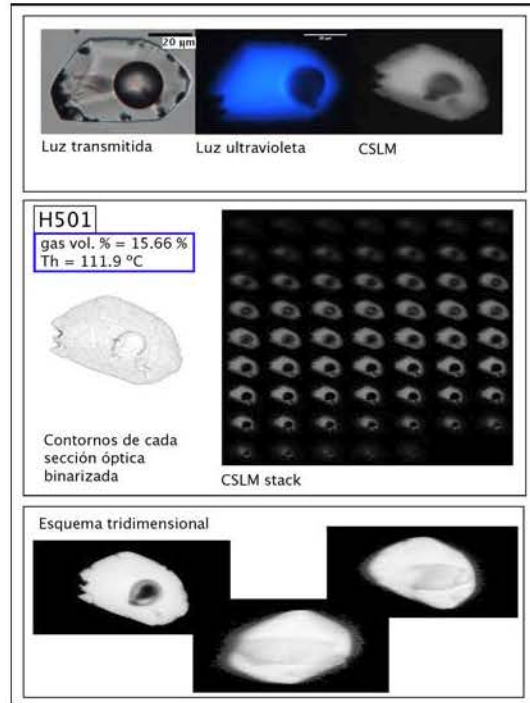
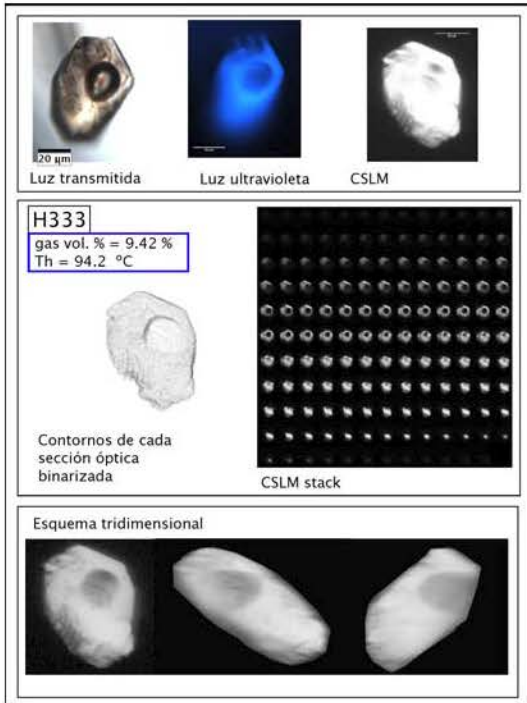
Apéndice 2. Microscopía confocal

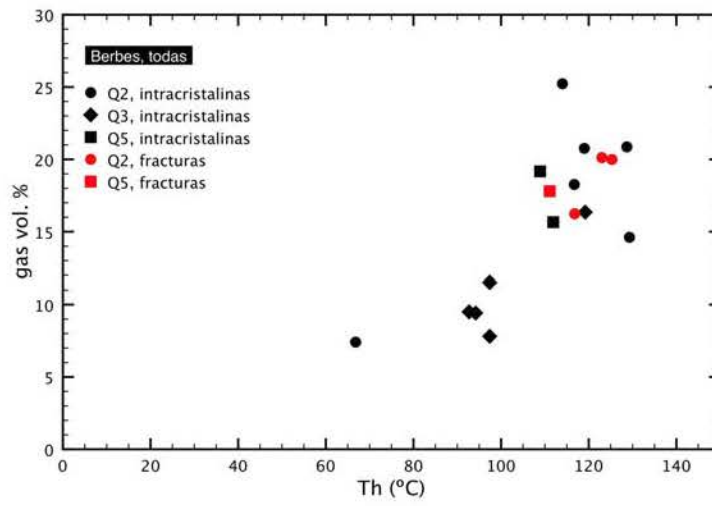
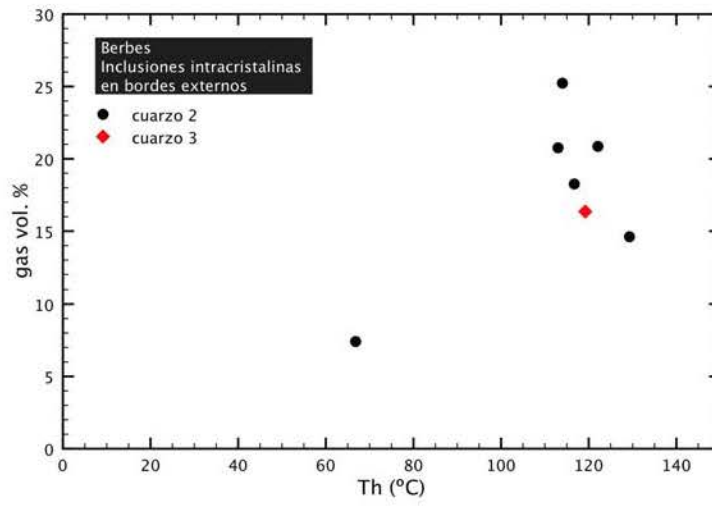
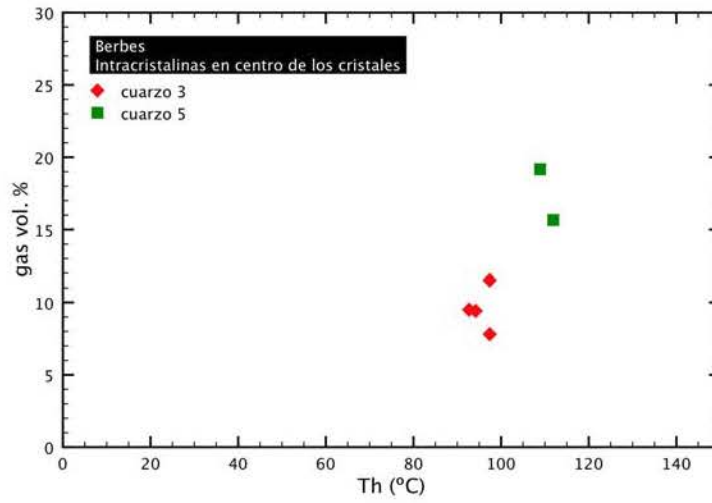
A.2.1 Cuarzos asociados al yacimiento La Cabaña, Berbes



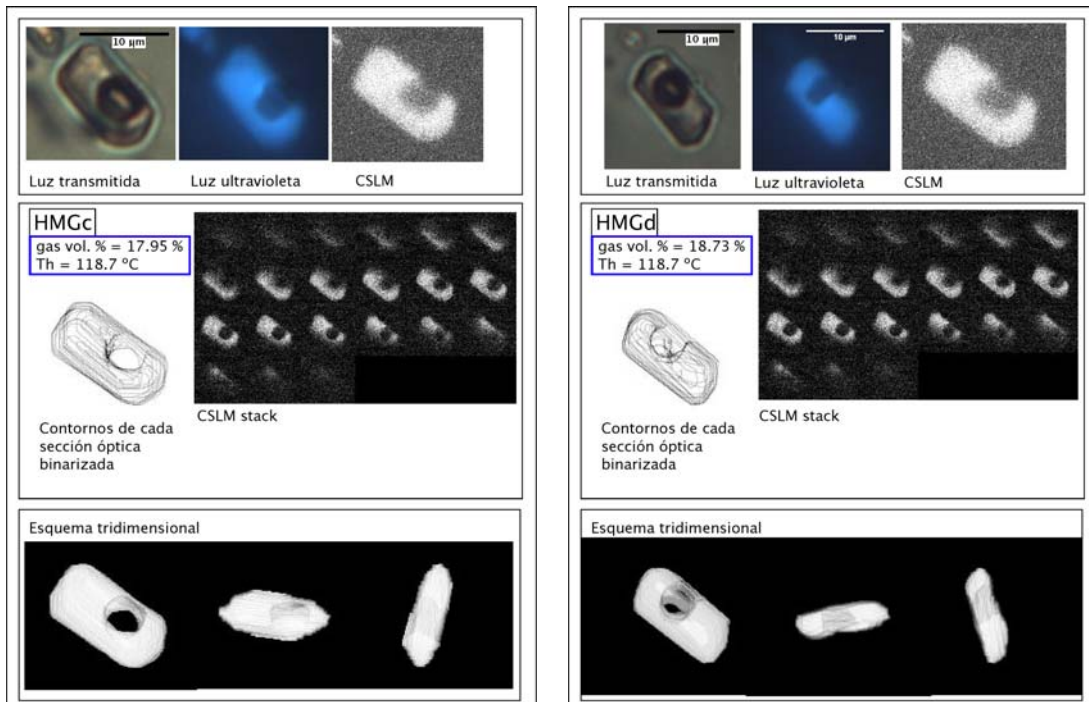
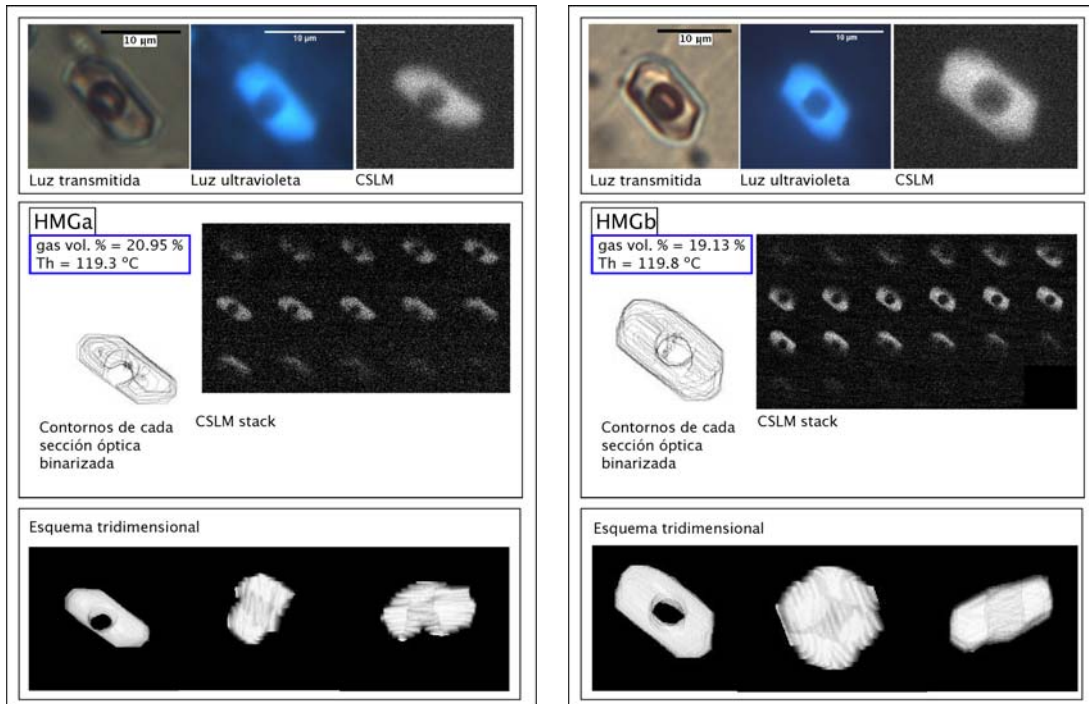


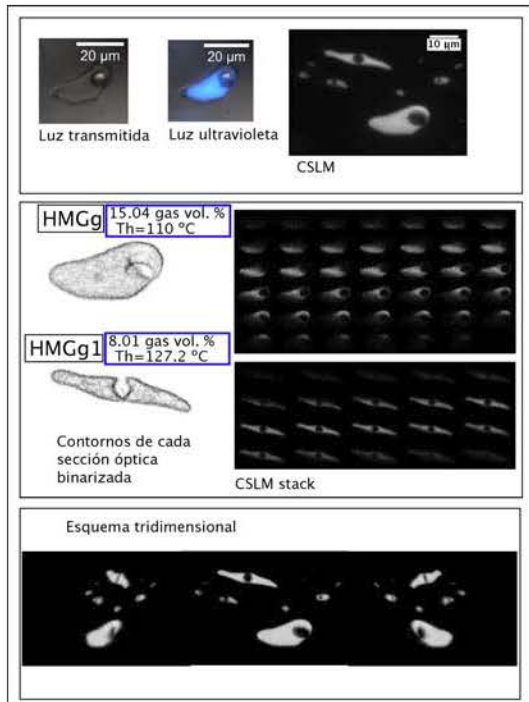
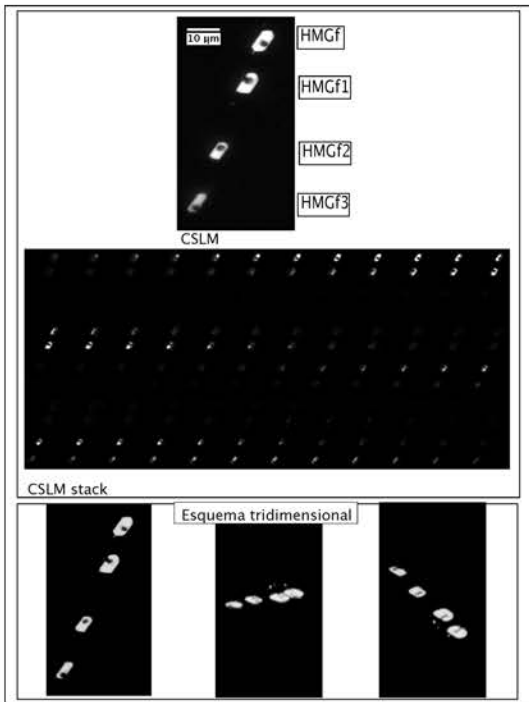
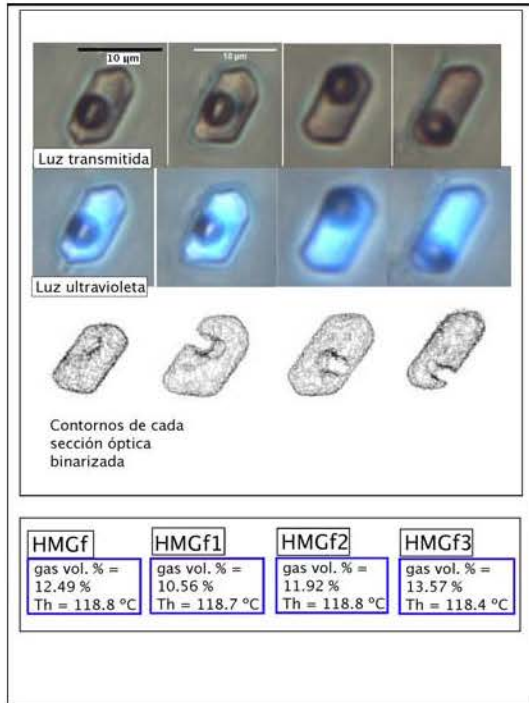
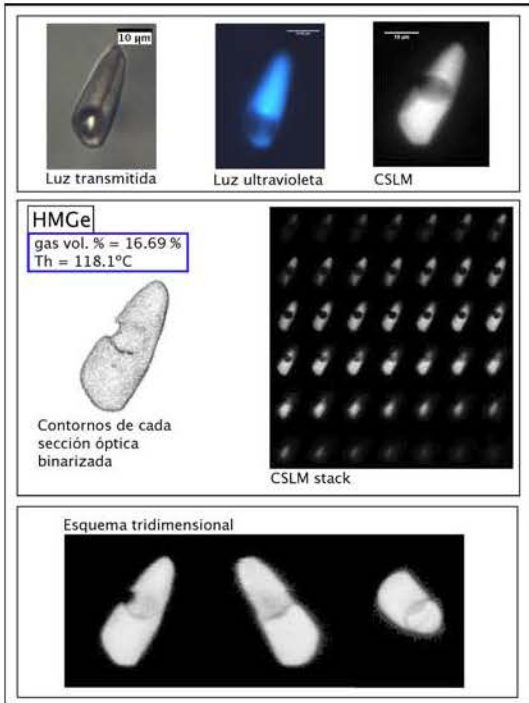


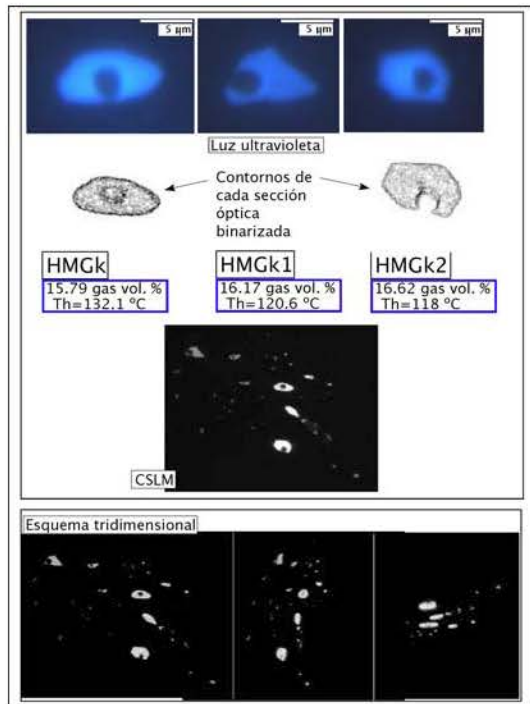
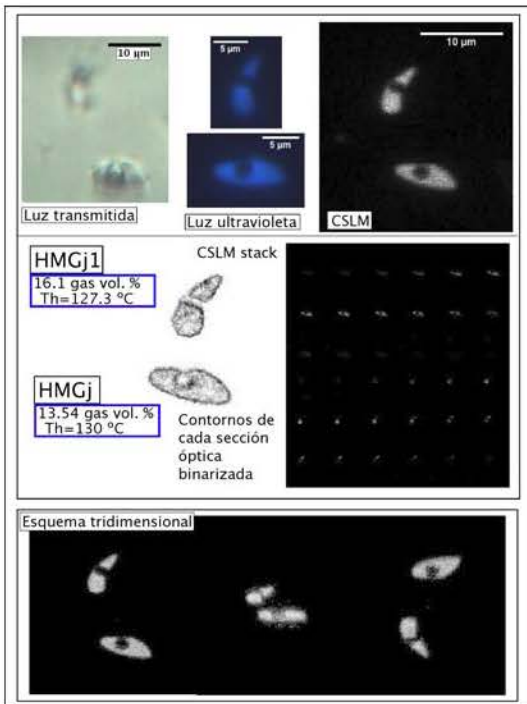
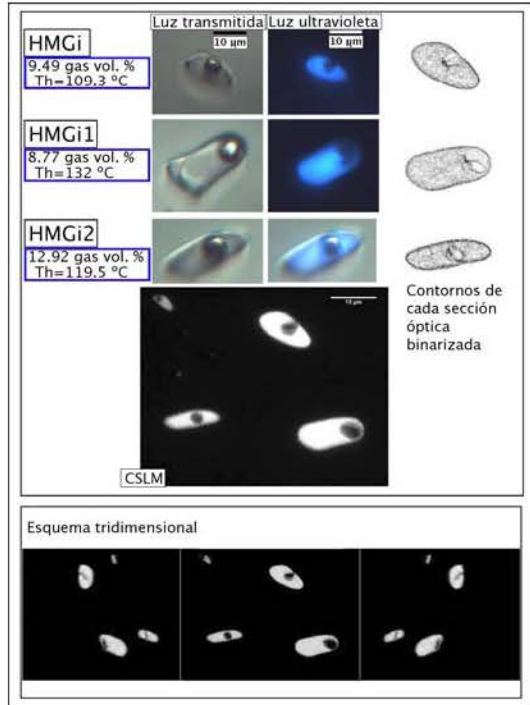
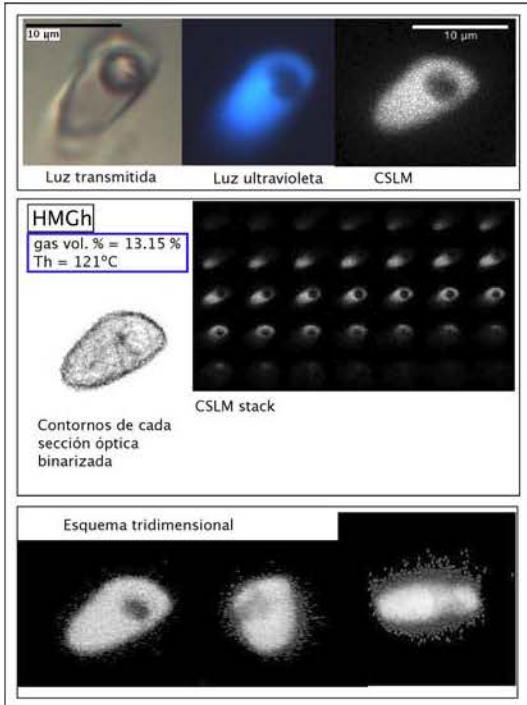




A.2.2 Cuarzos de la Cuenca del Sureste, México



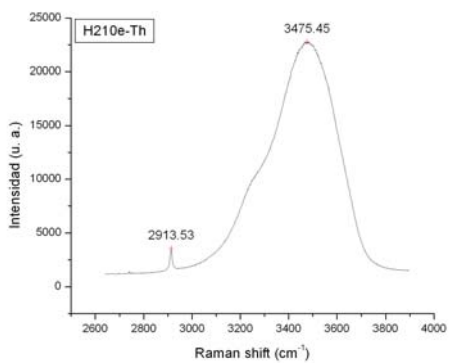
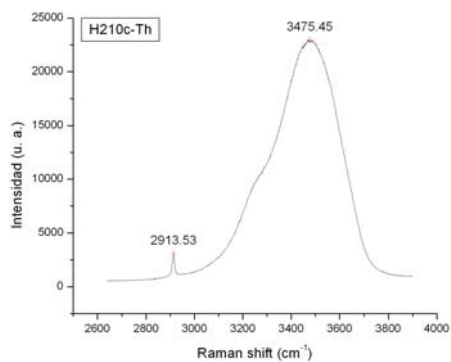
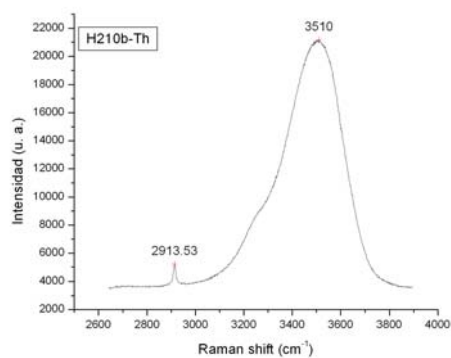
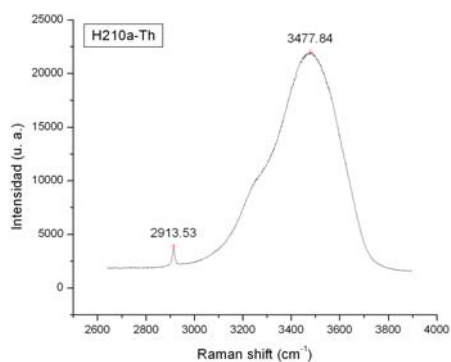
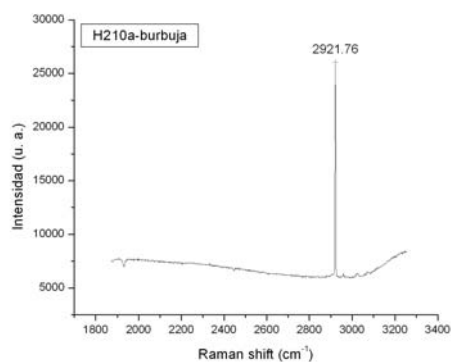


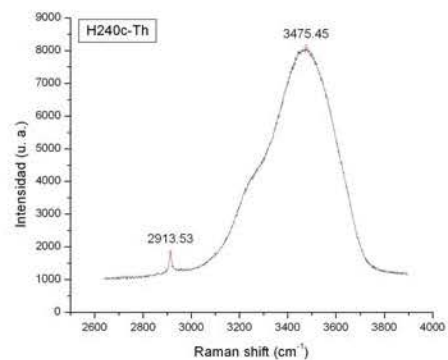
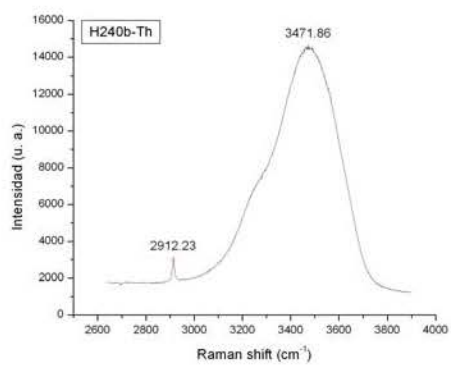
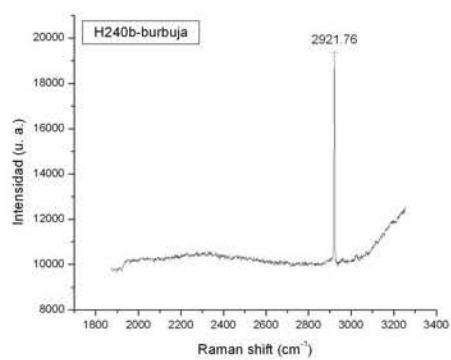
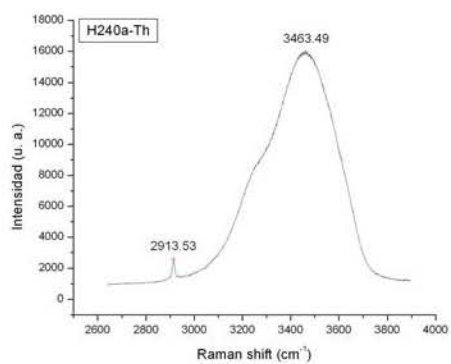
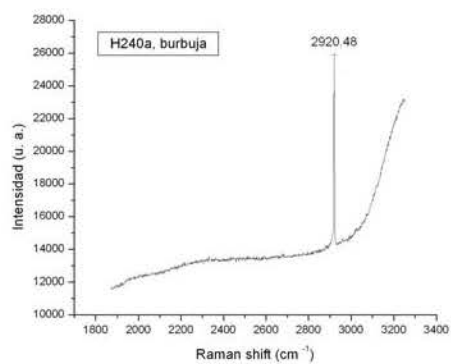


Apéndice 3. Microespectrometría Raman

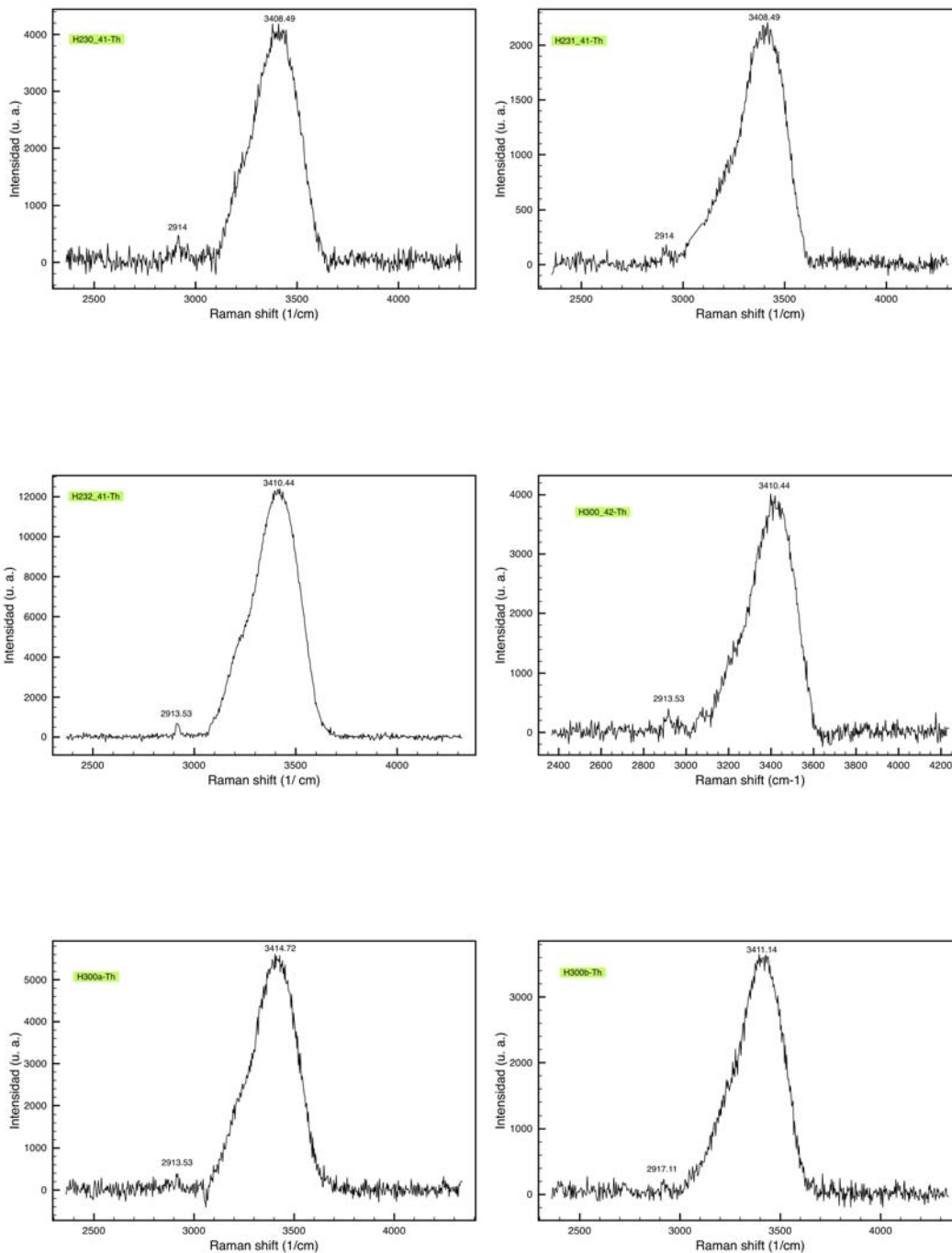
A.3.1 Cuarzos asociados al yacimiento La Cabaña, Berbes

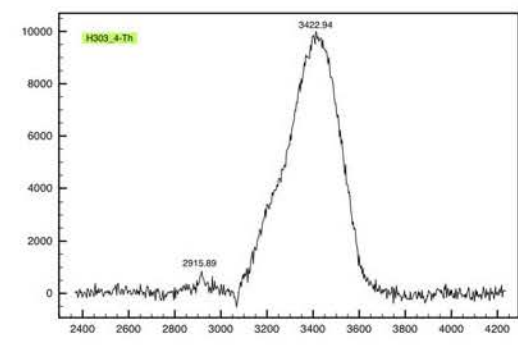
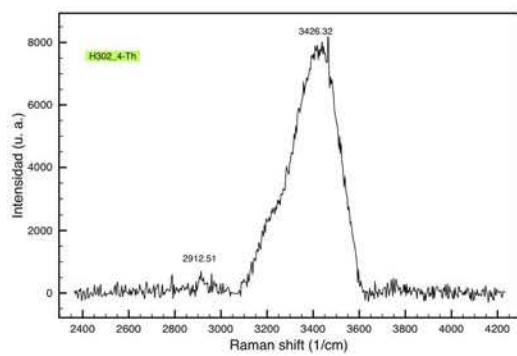
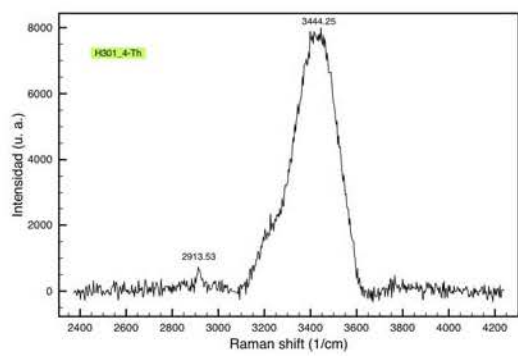
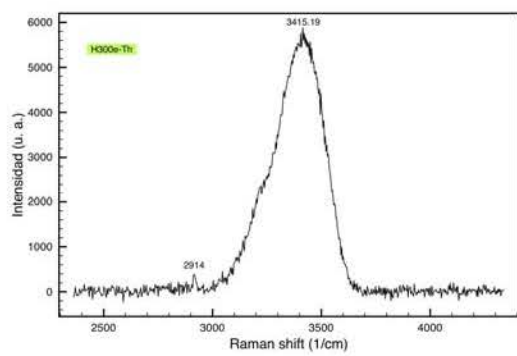
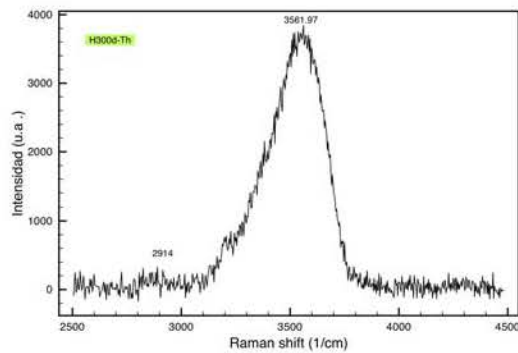
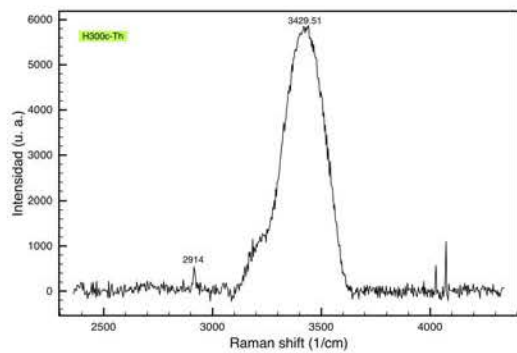
Espectros obtenidos en los laboratorios CREGU-Nancy, Francia

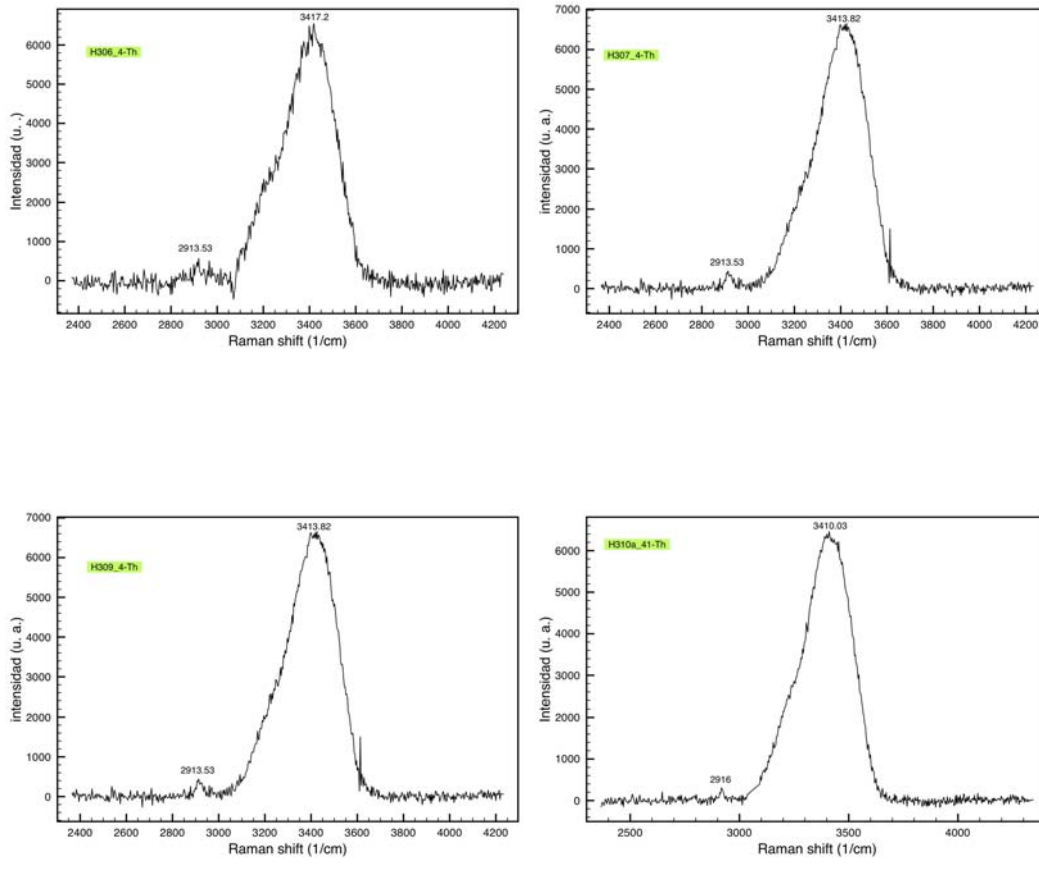




Espectros obtenidos en el laboratorio del CINVESTAV-Querétaro, México

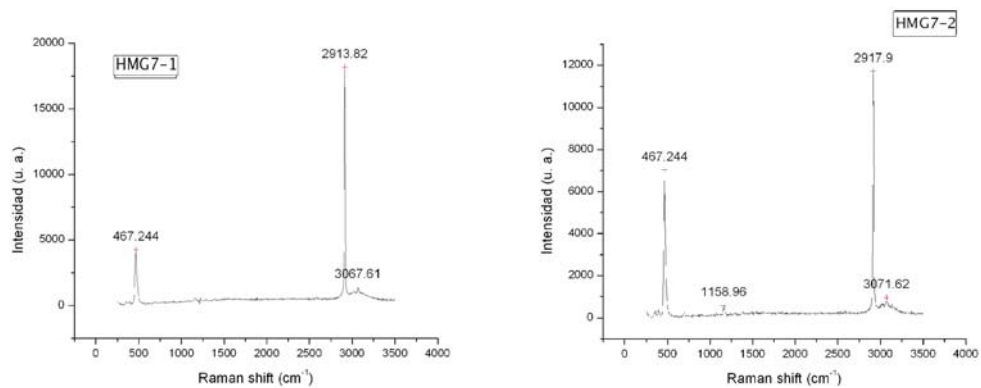


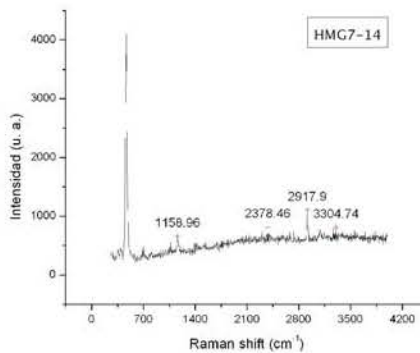
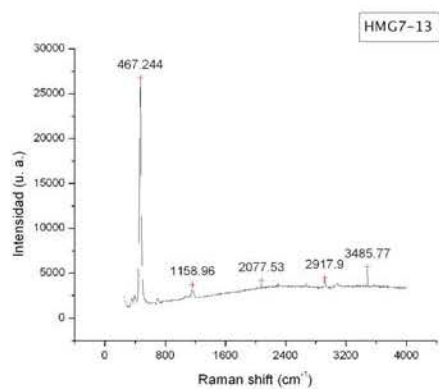
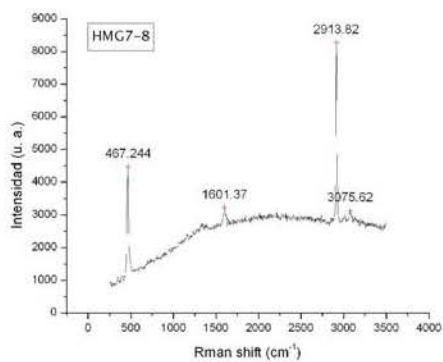
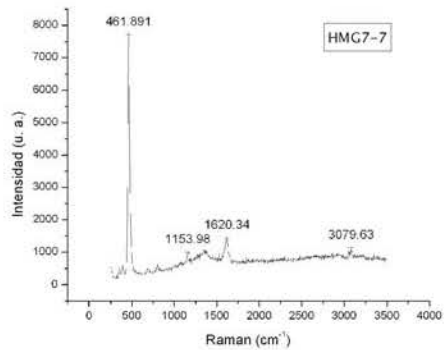
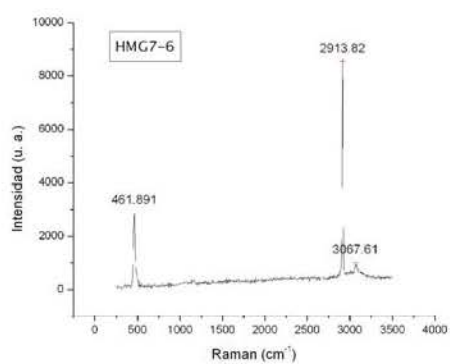
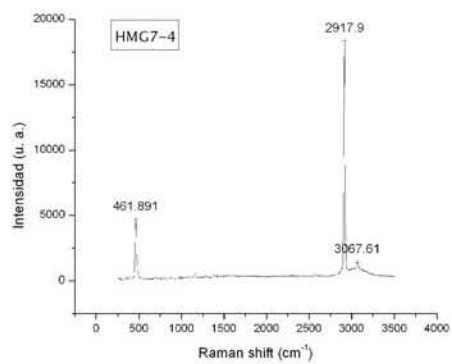




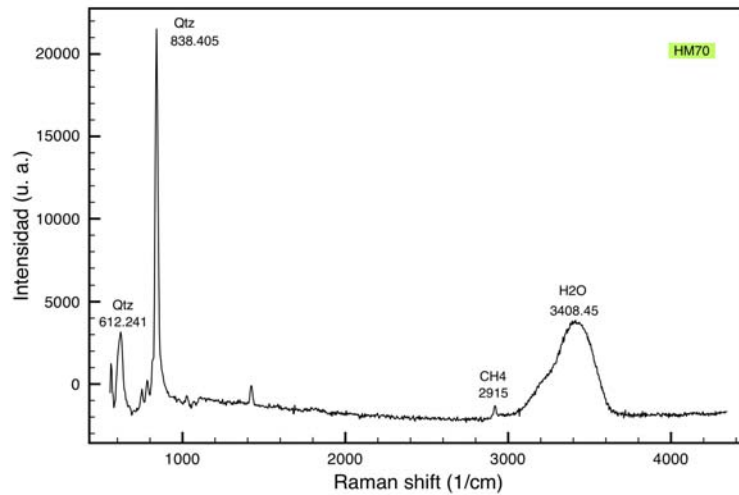
A.3.2 Cuarzos de la Cuenca del Sureste, México

Espectros de inclusiones monofásicas de CH_4 (Adquiridos en CINVESTAV-Querétaro, México)





Espectro completo de inclusión acuosa ($L_{aq}+V$) adquirido a la temperatura de homogeneización $T_h = 135\text{ }^\circ\text{C}$. Son notables los picos correspondientes al cristal de cuarzo huésped (Adquirido en CINVESTAV, Querétaro, México)



Apéndice 4. Pósters

A.4.1 Póster presentado en la Primera Conferencia Internacional de usuarios y desarrolladores del software Imagen (Luxemburgo, Mayo, 2006)

RESTORING THE PALEOFLUIDS: 3D VOLUMETRIC ANALYSIS OF OIL-BEARING FLUID INCLUSIONS WITHIN MINERALS AND ITS APPLICATION TO PROSPECTING FOR OIL

Aldo Ramos-Rosique ^{a, b}, **Gilles Levesse** ^{b, c}, **Jordi Trilla** ^b, **Nydia Hernández-Ríos** ^c

^a Postgraduate in Earth Sciences, Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla, A.P. 15, Juriquilla, Querétaro 76230, México

^b Geofluids Program, Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla, A.P. 15, Juriquilla, Querétaro 76230, México

^c Instituto de Neurobiología, UNAM, Campus Juriquilla, UNAM, Campus Juriquilla, A.P. 15, Juriquilla, Querétaro 76230, México

ABSTRACT

One of the clues to understand the migration and entrapment of oil is to determine the thermodynamic conditions (P-V-T-X) of oil-bearing fluids in nature. The existence of aliquot amounts of mixed fluids (brine hydrocarbons+gases) trapped within minerals precipitated during oil migration (fluid inclusions (f.i.)) permits to estimate these conditions. In order to do so, it is necessary to calculate the density or molar volume of the oil, which can be determined by obtaining the gas volume percent (gas vol. %) of the inclusion at a given temperature.

Volumetric analysis of fluid inclusions is performed by using Confocal Scanning Laser Microscopy (CSLM), due to the possibility to obtain a three-dimensional reconstruction of a fluorescent oil inclusion. The resulting images can be imported into **ImageJ** as an Image Sequence to be processed. Particle Analysis is then applied to reconstruct the fluid inclusion shape, which is often very irregular. When the area of each slice is calculated, the volume can be approximated because the z step between them is known. The diameter of the gas bubble can be measured in the processed stack, and its volume is approximated assuming it as a sphere. The three-dimensional representation of the shape of the inclusion is done by generating a **3D ImageJ** project with the binarized stack. When the volumes of the oil and the gas bubble are known, the gas vol. % can be calculated, and fluid modelling performed.

INTRODUCTION

Imperfections in crystalline structure and fracture

Sealing of imperfections and formation of fluid inclusions (P₁, T₁ - conditions of trapping)

Differential contraction between mineral and fluid produces a gas bubble inside the inclusions (P₂, T₂ - conditions in laboratory)

Quartz section with numerous imperfections and fractures sealed with microscopic fluid inclusions.

THE PROBLEM

In petroleum environments there are minerals with fluid inclusions that contain oil, brine, gases and even solid hydrocarbons. This type of fluid inclusions can be observed with a UV-microscope, because of the fluorescent nature of liquid hydrocarbons. The percentage of gas (gas vol.%) in a bifasic oil-gas inclusion depends on petroleum composition, and its measurement is important for the modelling of circulating fluids down into the Earth's crust.

The **problem** is to measure the gas vol. % accurately, for what is required the observation of the inclusions with a confocal microscope. This is because the images obtained with a UV microscope are formed also with the light generated in planes that are not focused, producing an image where the shape of the inclusion is not well defined.

A) Quartz crystal with oil and brine inclusions of several sizes.

B) Detail of oil inclusion of the square in Fig. A observed with natural and UV light.

C) Microscopic oil inclusion observed with natural and UV light.

D) The confocal principle is based on the filtration of the emission light by a confocal pinhole, which passes only the light originated in the focal plane of the microscope. The laser beam of the microscope scan the sample in both x and y directions, producing two-dimensional image slices. The displacement of the moving stage through the z direction allows to produce a sequence of sections at different focus planes, obtaining a stack that permits the reconstruction of a three-dimensional image of the oil inside the inclusion.

THE SOLUTION

- 1) The images from the confocal microscope can be processed with **ImageJ**, by importing them as a stack.
- 2) Background correction is facilitated by applying the **Hilo Lut Indicator Plugin**, which helps in transforming the zero values blue and the 255 values red.
- 3) **Threshold segmentation** is performed to remove all the pixels with an undesired value, reducing the noise produced by the fluorescence of adjacent planes to the in-focus plane. The diameter of the gas bubble can be measured in the thresholded images and assume that it is a sphere for the calculation of its volume.
- 4) The volumetric calculation is done by firstly scaling the obtained images, by assigning area properties to each pixel. **Particle Analysis** is then applied in order to count the number of pixels of the fluorescent oil image, and to know the area of each slice. When the area of each slice is calculated the volume can be approximated as an irregular cylinder.
- 5) The three-dimensional reconstruction of the shape of the inclusion is done by generating a **3D ImageJ** project with the binarized stack specifying the scale of the image on the real z displacement between slices. The refractive index variation between the immersion oil and the mineral, implies calculation of real z displacement with the following formula: $z_{real} = z_{step}(n_m/n_o)$, where n_m and n_o are the refractive indexes of the mineral and the oil respectively.

FLUID MODELLING

a) Once the gas vol. % is calculated, to model the fluid is necessary to measure the Temperature of homogenization of the oil inclusion (Th). In order to do that is necessary to study the inclusion in a microthermometric stage. By heating the inclusion in a microthermometric stage, the gas bubble decrease with increasing temperature. So, the gas vol. % of the inclusion at Th equals zero. It is like going back to trapping conditions (P₀T₀).

Th and gas vol. % are the input data for thermodynamic modelling, that permits to determine a hypothetical petroleum composition and then the isochore of the oil.

b) Real conditions of pressure and temperature of trapping of oil inclusions is obtained by intersection of the isochores of contemporaneous oil and aqueous inclusions.

Thermodynamics of petroleum. At the homogenization temperature (Th), the bubble disappears.

Co-existing aqueous and petroleum inclusions. The image doesn't show fluorescence under light. The modelling of the two kinds of fluids leads to the true thermobarometric conditions of the system.

CONCLUSIONS

- + The gas vol. % of an oil inclusion at a given temperature can be calculated by processing its 2D confocal images with **ImageJ**.
- + The thermodynamic modelling of petroleum trapped as fluid inclusions can be achieved by the volumetric analysis of these inclusions in combination with microthermometry.
- + The fluid modelling of co-existing aqueous inclusions permits the estimation of the true thermobarometric conditions within a natural petroleum environment.

^a aldramos@geociencias.unam.mx
^b gilles@geociencias.unam.mx

A.4.2 Resumen sometido a la Conferencia ECROFI-XIX (Bern, Suiza, Julio, 2007)

European Current Research on Fluid Inclusions (ECROFI-XIX)
University of Bern, Switzerland, 17–20 July, 2007. Abstract Volume, p. 1

PVTx modelling of fluid inclusions in diamond quartz crystals from the Sierra Madre Oriental, Southeast Mexico

Ramos-Rosique, Aldo*, Levrèsse, Gilles*, Tritlla, Jordi*, and Jiménez Sandoval, Sergio**.

*Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla, 76230 Juriquilla, Queretaro, Mexico.

**CINVESTAV, Libramiento Norponiente No. 2000, 76230 Juriquilla, Queretaro, Mexico

Doubly terminated quartz crystals usually named "Herkimer Diamonds" occur in fractures in Late Jurassic-Early Cretaceous dolomitized limestones from the petroliferous province of Cuenca del Sureste in southern Mexico's Sierra Madre Oriental. The Sierra is a mountain belt formed during the Laramide Orogeny from Late Cretaceous – Early Tertiary. The main source rocks for organic matter in the oil fields are Tithonian shales and mudstones (Muir, 1938)

Thermodynamic modelling of hydrocarbon inclusions was performed using the homogenization temperature (T_h) measured by microthermometry, and the degree of gas bubble filling (gas vol. %) measured by confocal scanning laser microscopy (CSLM). For aqueous inclusions the method uses the homogenization and last melting temperature (T_m) in addition to the molar fraction of methane quantified by Raman microspectrometry (Pironon et al., 2002).

The procedure reconstruct the isopleth and the isochore for both aqueous (Peng & Robinson, 1976) and hydrocarbon fluid systems (Thiery et al., 2000), and the intersection of the two isochores in a P-T diagram represent the best approach to the trapping conditions.

Aqueous inclusions. Only one primary inclusion was observed present in petrographic association with hydrocarbon inclusions. $T_h = 135^\circ\text{C}$, $T_m = -1.8^\circ\text{C}$, or 3.03 wt% eq. NaCl. Raman analyses indicate the presence of CH_4 , in a concentration of 0.3 molal. No CO_2 has been detected. No aqueous inclusions are observed in fractures.

Hydrocarbon inclusions. The T_h of primary intra-crystalline inclusions shows a distribution ranging from 109 to 132°C with a maximum at 130°C . In fractures crossing the whole crystal, inclusions show a T_h homogeneous distribution ranging from 116 to 120°C . CSLM volumetric reconstructions of both primary and secondary

hydrocarbon-bearing inclusions indicate a gas vol. % ranging from 10 to 20% and 8 to 15% respectively. There are numerous one-phase methane inclusions present in fractures, as indicated by the strong picks in Raman spectra that reveal the presence of this gas under high pressures.

All these data has been used to model the PVTx conditions for quartz precipitation using the PIT software (Thiery et al, 2000). The PT minimum conditions for the hydrocarbon primary inclusions are 120°C and 180 bar. The minimum trapping conditions calculated for the aqueous inclusion is 135°C and 825 bar. The isochores of both systems will never intersect. So we can assume that they are not in equilibrium.

The PT trapping conditions of the inclusions in fractures could not be determined due to the lack of aqueous inclusions. The minimum PT conditions are calculated at 120°C and 210 bar, which are very similar than those calculated for the intra-crystalline hydrocarbon inclusions, and confirm as the high methane density inclusions present in fractures, the post trapping re-equilibrium of the intra-crystalline hydrocarbon inclusions.

Therefore we propose to consider the minimum crystallization PT conditions to be at least comparable with the aqueous inclusion PT minimum trapping conditions (135°C and 825 bar).

REFERENCES

- Muir, J. M. (1938) *The Science of Petroleum*, vol. 1, Oxford Univ. Press
- Peng, D.Y. & Robinson, D.B., (1976) *Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 59-64.
- Pironon, J., Grimmer, J.O.W., Teinturier, S., Guillaume, D., Dubessy, J., (2002). *PACROFI VIII*, Halifax, Canada, Abstract.
- Thiery, R., Pironon J., Walgenwitz F, Montel F, (2000) *Jour. Geochem. Exp.* 69-70, 701-704.