

Universidad de Costa Rica  
Facultad de Ciencias Básicas  
Escuela Centroamericana de Geología

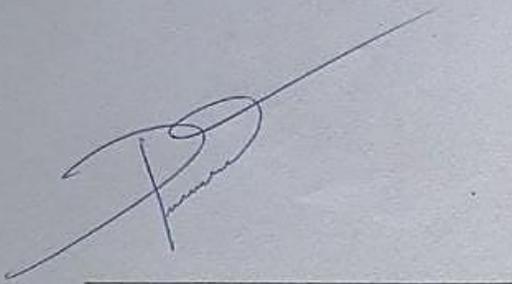
**PROTOCOLO PARA EL ANÁLISIS DE INCLUSIONES FUNDIDAS EN CENIZA  
VOLCÁNICA POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA RAMAN  
PARA EL RAMAN CONFOCAL WITECALPHA300 DEL CENTRO DE  
INVESTIGACIÓN EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

Modalidad  
Proyecto de Graduación

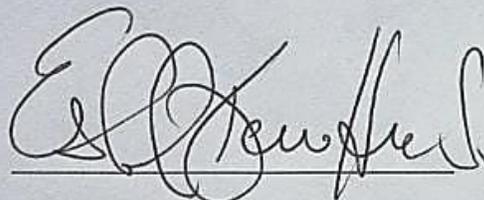
Sergio Alberto Méndez Rojas

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica  
Enero 2022

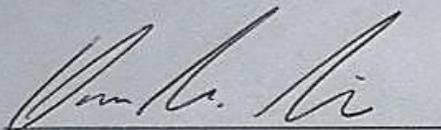
Proyecto de Graduación sometido y aceptado por el Tribunal Examinador del Trabajo Final de Graduación como requisito para optar por el grado académico de Licenciado en Geología



PhD. María Del Pilar Madrigal Quesada  
Directora



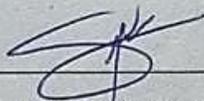
PhD. Esteban Avendaño Soto  
Lector



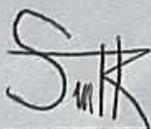
PhD. Oscar Lücke Castro  
Lector



PhD. María Martínez Cruz  
Miembra del Comité Asesor



MSc. Stephanie Murillo Maikut  
Presidenta del Tribunal



Sergio Alberto Méndez Rojas  
Candidato

## RESUMEN

Las inclusiones fluidas son una de las claves para entender el comportamiento de fluidos en su paso por el interior de la tierra, así como su relación con los procesos magmáticos que dan origen a cadenas volcánicas. Su estudio fortalece el conocimiento científico sobre los volcanes activos y los procesos que afectan directamente a la población que convive con ellos, como es el caso del Gran Área Metropolitana en Costa Rica.

Una de las herramientas más utilizadas para estudiar estos fluidos es la espectroscopía Raman, dado que su alcance y versatilidad para analizar muestras heterogéneas y de distinta naturaleza la posicionan como líder en este ámbito. Esto se adecúa bien a la presente investigación, ya que en las muestras de ceniza analizadas hay presencia de dos o más fases conviviendo.

Actualmente se cuenta con un sistema de espectroscopia Raman de última generación (*WITec Alpha300*), localizado en la Universidad de Costa Rica. Sin embargo, el mismo no se encontraba calibrado para este tipo de muestras geológicas. El objetivo de esta investigación fue generar un protocolo para la preparación, medición y análisis de inclusiones fundidas albergadas en ceniza volcánica por medio de esta técnica, además del diseño de una celda de almacenamiento de gases con la cual se pueda calibrar el equipo. Así, se pretende incursionar en investigaciones más multidisciplinarias y generar estudios vulcanológicos y caracterización de materiales geológicos más detallados.

Como resultados se generó el protocolo completo, que incluye la sección de preparación de muestras desde su recolección hasta montaje en pastillas de resina listas para analizar en el Raman. Se realizaron múltiples análisis con los cuales se estableció la configuración idónea para obtener los resultados deseados, además, el proceso es trazable. Finalmente, se diseñó la celda de almacenamiento de gases, se brindaron las dimensiones, materiales y se esquematizó el ensamblaje que llevaría toda la configuración del equipo de espectroscopia. Para cada etapa se brindan una serie de recomendaciones para asegurar la trazabilidad del proceso.

Primeramente, se concluye que para cualquier tipo de análisis e investigación por medio de un equipo analítico el mismo debe estar calibrado para los distintos usos que pueda tener. La etapa de preparación de muestras generada en esta investigación es necesaria para obtener las condiciones ideales de análisis del analito. Además, se determinó que los distintos parámetros del equipo de espectroscopia juegan un papel muy importante en la obtención de los datos, su modulación afecta en distintos grados la visualización de los datos. Esto aplica también para el ensamblaje y la configuración del equipo. El *grating* es de los parámetros más importantes, se pudo comprobar que aún para equipos del mismo modelo se obtienen datos muy diferentes si se analiza con un *grating* de 1200 o 1800 *gr/mm*. Por otra parte, la celda se diseñó y se brindaron los planos y especificaciones para su construcción. Este protocolo forma parte íntegra de la calibración del equipo a la que se deseaba llegar

## **AGRADECIMIENTOS**

*A mi madre Rocio, motivo de fortaleza y lucha constante,  
sonrisa genuina y corazón cálido...  
Ella, mujer con la que comparto muchas formas de reír y sentires,  
cafés y ratos de cocer  
es mi mayor motivo de inspiración  
y quien ha sentado las bases para el hombre que soy, esto es,  
experimentar la vida en su máxima amplitud...*

*La mayor, bella y más roja de las rosas, esa es ella ante mis ojos*

## Índice

---

1	INTRODUCCIÓN.....	7
1.1	Área de estudio.....	7
1.2	Justificación.....	7
1.3	Objetivos.....	8
1.3.1	General.....	8
1.3.2	Objetivos Específicos.....	8
2	MARCO TEÓRICO.....	9
2.1	Antecedentes del volcán Turrialba.....	9
2.2	Génesis de Inclusiones en sistemas magmáticos.....	10
2.3	Espectroscopía Raman.....	12
2.4	Aplicaciones realizadas con la espectroscopía Raman.....	14
3	DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA.....	18
4	METODOLOGÍA.....	19
4.1	Revisión bibliográfica.....	19
4.2	Preparación de muestras.....	19
4.3	Ejecución de análisis.....	19
4.4	Diseño de celda de almacenamiento de gases.....	20
4.5	Integración del protocolo.....	20
4.6	Evaluación del protocolo.....	20
5	Resultados.....	22
5.1	Resultados de Preparación de muestras.....	22
5.1.1	Fases de preparación de muestras (Segmento verde en el diagrama).....	22
5.1.2	Fases de preparación de muestras (Segmento rojo en el diagrama).....	27
5.2	Resultados de análisis espectroscópicos.....	33
5.3	Prototipo de Celda.....	50
5.3.1	Material.....	52
5.3.2	Dimensiones.....	54
5.3.3	Ensamblaje con el equipo de espectroscopía.....	59
6	DISCUSIÓN.....	65
6.1	Preparación de muestras.....	65

6.2	Análisis espectroscópicos.....	65
6.2.1	Comparación de equipos de espectroscopía .....	75
6.3	Celda de almacenamiento de gases.....	80
7	LIMITACIONES Y RECOMENDACIONES.....	81
7.1	Preparación de muestras .....	81
7.2	Análisis espectroscópicos.....	81
7.3	Etapa de Diseño de celda de almacenamiento de gases .....	82
8	CONCLUSIONES .....	83
9	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	85

# 1 INTRODUCCIÓN

---

## 1.1 Área de estudio

Este proyecto se encuentra enmarcado en el área la geoquímica y la vulcanología mediante el uso de la espectroscopia Raman para el análisis de fluidos contenidos en ceniza volcánica, información esencial para establecer las condiciones de presión y temperatura de sistemas magmáticos.

Las inclusiones fluidas son una de las claves para entender el comportamiento de fluidos en su paso por el interior de la tierra, así como su relación con los procesos magmáticos que dan origen a cadenas volcánicas. Su estudio fortalece el conocimiento científico acerca de volcanes activos y los procesos que afectan directamente a la población que convive con ellos. Variables como presión, temperatura y composición de los gases, que tienen influencia directa sobre los procesos eruptivos, pueden ser determinadas con un estudio de inclusiones fluidas, las cuales ayudarán a comprender las características de la fuente y los efectos que tienen estos procesos eruptivos.

Es por esto que, con este proyecto de graduación, se pretende establecer un protocolo para la preparación y el análisis de inclusiones fluidas en cenizas volcánicas por medio de la técnica de espectroscopía Raman, así como el diseño de una celda de almacenamiento de gases con la cual se posibilitaría la cuantificación de los mismos. Esto impulsará investigaciones que ayudarán a entender mejor el comportamiento de los volcanes activos del país.

Estos estudios tienen un impacto directo sobre el país, ya que contamos con volcanes activos bordeando una de las grandes concentraciones de población, el Gran Área Metropolitana, por lo que es importante realizar estudios y zonificación de peligros volcánicos, procurando un mejor ordenamiento territorial.

## 1.2 Justificación

La espectroscopía Raman es una de las espectroscopias más apropiadas para el estudio de inclusiones fundidas, dado que el tipo de compuestos que la conforman son Raman activos. Actualmente se cuenta con un sistema *WITec Alpha300* de última generación localizado en la Universidad de Costa Rica. Sin embargo, no existen ni protocolos de preparación y análisis estandarizado de este tipo de muestras, ni alguna celda de almacenamiento de gases que pueda contener muestras estandarizadas con las cuales comparar los datos. Debido a esto, surge la necesidad de crear un protocolo que esté destinado para el estudio de inclusiones fundidas en ceniza volcánica, mismo optimizado al equipo con el que se dispone para asegurar la calidad y reproducibilidad de los análisis en investigaciones futuras.

Uno de los principales retos a la hora de implementar estudios utilizando la espectroscopía Raman, es la correcta preparación de la muestra. Esta tarea puede llegar a ser muy compleja y consumir mucho tiempo, ya sea porque no se dispone de materiales o equipamiento apropiado o porque no existen lineamientos bajo los cuales realizar el procesamiento adecuado. Del mismo modo, la fase de ejecución de los análisis puede ser compleja si no se tiene clara la configuración del equipo, si los parámetros no están correctamente establecidos o si el equipo no está calibrado. Por estas razones es necesario establecer un protocolo con el cual se puedan

optimizar ambas etapas y que tome en consideración estas variables con el objetivo de obtener resultados de buena calidad y datos fidedignos. Adicionalmente es importante que dicho protocolo se ajuste a las particularidades de las tecnologías en las que se basa el sistema de medición.

La razón por la cual se escoge este estudio se fundamenta en la necesidad de protocolos destinados a métodos analíticos en la investigación de materiales geológicos, específicamente para inclusiones fundidas. Es debido a que, por la falta de equipo y personal técnico especializado, se ha tenido que optar por realizar análisis fuera de la institución. Además, gracias a la colaboración del Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA), que cuenta con el equipo de espectroscopía Raman Confocal *WITec*, modelo *alpha300*, así como con la capacitación y uso de las instalaciones, abre una oportunidad de establecer una alianza de cooperación para futuras investigaciones, y de esta forma, impulsar los estudios multidisciplinarios en el ámbito de la ciencia de los materiales.

Así, el establecimiento de este protocolo representa una oportunidad de actualización, crecimiento, fortalecimiento y autosuficiencia de la investigación científica en el país, repercutiendo en la formación de futuros geo-científicos. Esto debido a que su futura aplicación tiene el potencial de complementar ulteriores investigaciones.

Este proyecto será el inicio para sentar las bases del uso de la espectroscopía Raman en el ámbito de las geociencias en Costa Rica y la región. Además, cumple una función social, ya que el producto terminado va a servir de herramienta para la realización de estudios vulcanológicos y geoquímicos más detallados con los cuales se puede tener un mejor entendimiento acerca del comportamiento y actividad de los volcanes, y por medio de los cuales se podrán generar delimitaciones de áreas de peligro volcánico.

### 1.3 Objetivos

#### 1.3.1 General

Establecer un protocolo de preparación, medición y análisis para el estudio de inclusiones fundidas en ceniza volcánica por medio de la técnica de espectroscopía Raman, como herramienta para estudios vulcanológicos y la caracterización de materiales geológicos.

#### 1.3.2 Objetivos Específicos

- Evaluar diferentes técnicas de selección, pulido y montaje de cristales que albergan inclusiones fundidas, por medio de pruebas reiterativas para el establecimiento de un procedimiento sistematizado de preparación de muestras.
- Definir los parámetros necesarios para la medición de inclusiones fundidas por medio de la espectroscopía Raman, con el fin de optimizar la ejecución y obtención de datos asegurando la reproducibilidad de los ensayos.
- Definir las estrategias de análisis de datos con el fin de estandarizar los estudios de manera que sean trazables.
- Diseñar una celda estándar de concentración de gases volátiles para la cuantificación de concentración de especies gaseosas en inclusiones fundidas naturales a partir de espectros Raman.

## 2 MARCO TEÓRICO

---

### 2.1 Antecedentes del volcán Turrialba

El volcán Turrialba es un estratovolcán localizado en la provincia de Cartago, a 35 km al NE de San José. Es el último volcán en el extremo SE del arco volcánico actual y se encuentra ligeramente desplazado hacia el NE del eje de volcanes en el país.

Su actividad histórica se ha caracterizado por períodos eruptivos esporádicos, con dos períodos de actividad importante en la década de 1860. Desde 1996, la actividad se había caracterizado por ciclos de desgasificación leve y sismicidad limitada al edificio volcánico, hasta que el 5 de enero de 2010 se reactivaron las erupciones de tipo freáticas (Mora, 2015).

Es a partir de marzo de 2015 que se da una evolución importante en la actividad eruptiva, en la que se comenzaron a ver componentes magmáticos juveniles en las cenizas eruptadas (Lücke, 2016). Desde ese momento y hasta el día de hoy ha habido varios ciclos eruptivos con algunas erupciones importantes y con la presencia de mayor cantidad de material juvenil. Debido a esto, surge el interés de realizar un análisis de inclusiones fundidas presentes en la fracción juvenil máfica de las cenizas de las erupciones más importantes desde el 2015 hasta marzo de 2019. Además, representa una oportunidad para realizar estudios a procesos volcánicos que están ocurriendo en tiempo real y de los que se tiene un registro de cenizas muy completo.

En las últimas dos décadas se han hecho algunos estudios acerca del comportamiento de los gases en el volcán Turrialba (Shaw et al., 2003; Hilton et al., 2010; Conde et al., 2013; Aiuppa et al., 2015; Di Piazza et al., 2015), así como de la caracterización de su fuente. Sin embargo, nunca se ha utilizado la técnica de espectroscopía Raman para estos fines.

Shaw et al. (2003) realizaron muestreos en fumarolas de volcanes pertenecientes al segmento Nicaragua-Costa Rica del Arco Volcánico Centroamericano, dentro de los cuales se encuentra el volcán Turrialba. La finalidad de este estudio fue determinar la influencia de contaminación por la corteza en el emplazamiento de cuerpos magmáticos. Se analizan isótopos de helio y neón por medio de un espectrómetro de masas de gases nobles, así como isótopos de carbono, utilizando un espectrómetro de masas de isótopos estables. Los resultados obtenidos reflejan una fuente de tipo MORB (*Mid-Ocean Ridge Basalts*), con valores muy altos de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  en todo el segmento, similares a la mayoría de arcos a nivel mundial, así como valores muy altos de  $\text{CO}_2/^3\text{He}$  para todo el segmento. Estos valores disminuyen hacia Costa Rica, reflejando una menor influencia en el aporte de sedimentos en la sección de Costa Rica. Asimismo, Shaw et al., 2006, realizan un estudio en el mismo segmento, pero esta vez se basan en análisis de isótopos de helio en fenocristales de olivino y piroxeno tanto en lavas como cenizas, por medio de una microsonda electrónica. Los resultados arrojan que piroxenos muestran en general valores menores de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  (4.6-7.0) que olivinos cogenéticos (6.1-7.5). Estos autores determinan que esto se debe a que sus temperaturas de cierre son más bajas y tienen una mayor tasa de difusión de helio, siendo entonces más susceptible al intercambio con la corteza circundante.

Posteriormente, Hilton et al. (2010), efectúan un muestreo de fumarolas en los volcanes Poás y Turrialba durante un periodo de nueve años. Se miden isótopos de helio y carbono, los cuales se utilizan en tres parámetros,  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$  y  $\text{CO}_2/^3\text{He}$ . En el volcán Turrialba se observaron variaciones en los parámetros durante el 2005-2007, de 6.9 a 7.5 para  $^3\text{He}/^4\text{He}$ . Se determina que las variaciones se deben a la contribución de  $\text{CO}_2$  de la corteza y al incremento

de la desgasificación de magmas. Para este estudio se utilizó un espectrómetro de masas de gases nobles para el helio, y un espectrómetro de masas de isótopos estables para los isótopos de carbono.

Conde et al., (2013), con el objetivo de correlacionar la exhalación de gases del volcán Turrialba con su actividad sísmica, realizan mediciones del flujo de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) por medio de la instalación de cuatro estaciones de Espectroscopía de Absorción Óptica de Barrido Diferencial (*DOAS*) en el flanco oeste del volcán. En el período de 2008 a 2012, observaron que el flujo de  $\text{SO}_2$  aumenta de 350 a 4000 toneladas por día previo a un período eruptivo, y regresando gradualmente a los valores base en días posteriores. Asimismo, la actividad sísmica aumenta durante este periodo. Se logra entonces correlacionar la actividad exhalativa como un proceso precursor de erupciones volcánicas.

Por su parte, Aiuppa et al., (2015) hacen estimaciones de la salida de  $\text{CO}_2/\text{SO}_2$  en fumarolas volcánicas a través de todo el Segmento Volcánico Nicaragua-Costa Rica (CNVS), dentro de las cuales se incluye el volcán Turrialba. El objetivo fue comparar las posibles variaciones en la geoquímica de los volátiles magmáticos. Se realizaron las mediciones con un Sistema Analizador de Gas Multicomponente (*Multi-GAS*) con el cual se logró determinar una disminución en la proporción de  $\text{CO}_2/\text{S}_T$  ( $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ) en el segmento de Costa Rica, con valores de 0.5-1, comparado con valores para Nicaragua de 3. Esta disminución fue asociada a un menor aporte de fluidos de la losa de subducción (*slab*) y una firma más similar a *MORB*.

Di Piazza et al., (2015), también se enfocan en el estudio de gases en el volcán Turrialba y su posición dentro del Frente Volcánico Centroamericano (CAVF). En este trabajo se analizan fumarolas de alta temperatura medidas en el 2011, así como inclusiones fundidas en olivinos de lavas y tefras (pómez) pertenecientes a depósitos de los últimos 10 mil años. Se determinaron concentraciones de helio, neón y argón que fueron aisladas de la mezcla de gases total y se analizaron por medio de espectrometría de masas de gases nobles (*Helix SFT*). Los elementos mayores y traza se determinaron con Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado Inductivamente (*ICP-MS*). Se concluyó que las proporciones de  $^3\text{He}/^4\text{He}$  medidas en las fumarolas son comparables con los datos de inclusiones fundidas del periodo eruptivo de la década de 1860, sugiriendo que el magma que actualmente alimenta el sistema de magmático somero tiene características geoquímicas similares al magma eruptado en esa época.

## 2.2 Génesis de Inclusiones en sistemas magmáticos.

En un contexto de zona de subducción, debido a los procesos de alteración hidrotermal, metasomatismo y serpentización que ocurren en el *slab*, ocasionados por la interacción con el agua marina, además del aporte de sedimentos marinos y continentales a las trincheras y la interacción *slab-cuña* del manto, es esperable que los volátiles sean ubicuos en los magmas de arcos (Rogers, 2015; Wallace et al., 2015).

Estos volátiles al encontrarse disueltos en los magmas, pueden ser transportados durante el emplazamiento de los cuerpos magmáticos hacia la superficie, para lo cual pueden existir dos escenarios posibles, que se preserven atrapados en las rocas o que se desgasifiquen y sean liberados a la atmósfera. La manera de preservación más idónea es por medio de inclusiones magmáticas, ya que mantienen las condiciones en un sistema termodinámico cerrado.

Las inclusiones fundidas son pequeñas gotas de magma atrapadas dentro de la estructura en crecimiento de los minerales. Debido a los procesos de diferenciación magmática y cristalización fraccionada, los minerales más máficos son los que mejor preservan la composición del magma parental que los generó. Estas inclusiones fundidas pueden contener una fracción de volátiles disueltos, que, por procesos posteriores de exsolución y difusión, provocados por la descompresión y enfriamiento durante el ascenso del cuerpo magmático, van a salir de la solución y formar una burbuja al vacío por encogimiento (*shrinkage bubble*) y que contendrá una gran parte de la fase fluida original (Métrich & Wallace, 2008; Moore et al., 2015; Burgisser & Degruyter, 2015). Esta fase, llamada inclusión fluida, puede ser líquido, vapor o fluido supercrítico y se refiere a cualquier inclusión que atrapó una fase que originalmente fue fluida a condiciones de presión y temperatura de formación. Por esta razón, las inclusiones fundidas son en el fondo también fluidas, sin embargo, se les llama de esta forma porque se presentan de forma sólida o cristalizada en condiciones atmosféricas (Bodnar, 2003).

Existe la posibilidad que se dé un atrapamiento homogéneo cuando se trata de una sola fase, o heterogéneo donde se ven envueltas dos o más fases. Es de cuidado entonces establecer esta diferencia a la hora de determinar ensamblajes de inclusiones fundidas, ya que tiene una implicación directa acerca de las etapas de atrapamiento representadas por eventos distintos en el sistema (Diamond, 2003). Este sistema cerrado es, en algún grado, análogo al cuerpo magmático que lo contiene, ya que el *crystal mush* (pasta formada por cristales y fundido) y los volátiles disueltos que contienen, se compara con las inclusiones que pueden contener también una tercera fase sólida representada por minerales hijos que se forman post-atrapamiento. Por esta razón, si se quiere realizar algún tipo de estudio en el que se deseen determinar las características de la fuente, lo más conveniente sería enfocarse en los olivinos y piroxenos que son los primeros en cristalizar del fundido inicial y por lo tanto representan los componentes más primitivos.

Debido a la fuerte dependencia de la solubilidad con la presión, las especies gaseosas tendrán distintas concentraciones en fundidos magmáticos. Las variaciones de la presión y la temperatura entonces juegan un rol muy importante en la distribución de los volátiles, por lo que al analizar las concentraciones de estos se puede realizar geotermobarometría, logrando la determinación de las presiones y temperaturas de formación (Moore et al., 2015; Leshner & Spera, 2015).

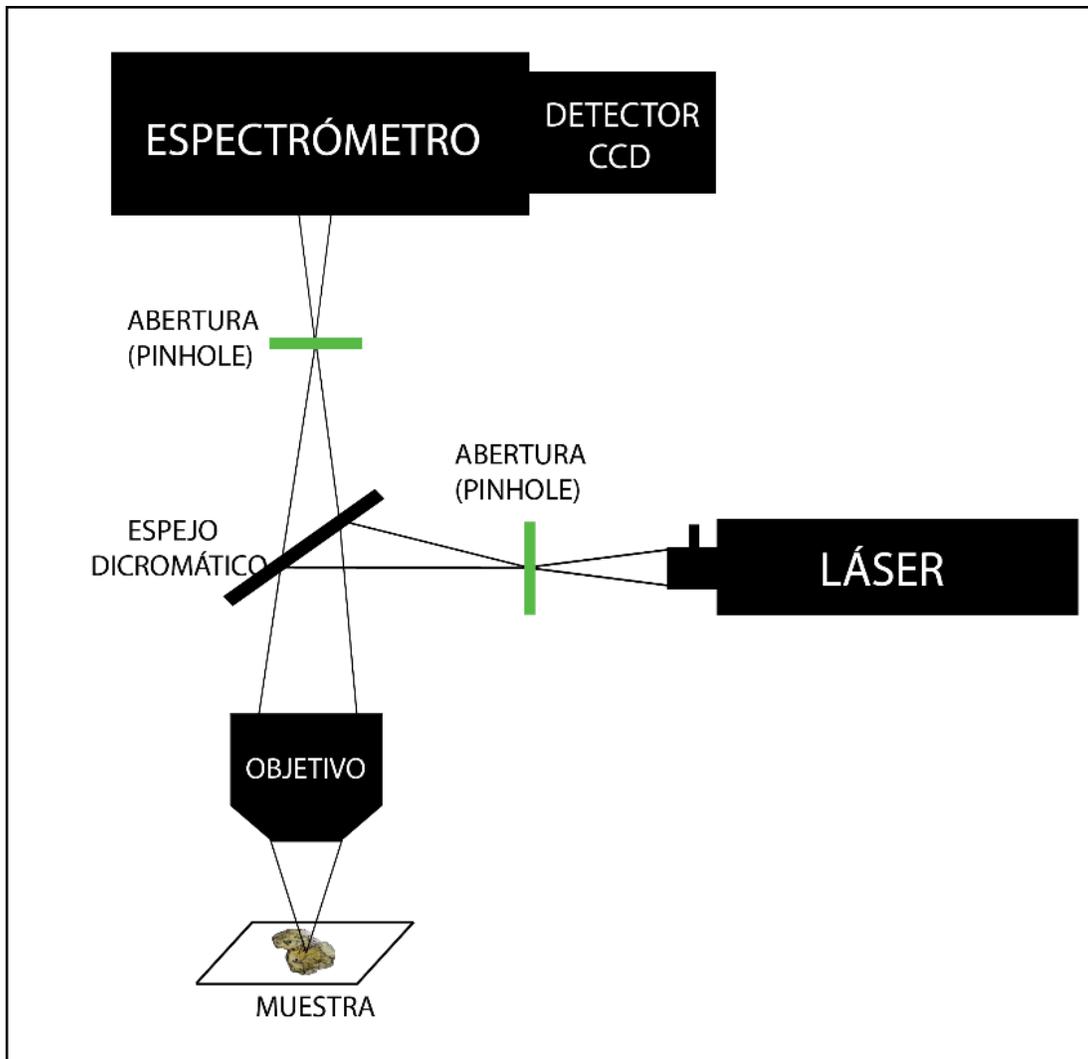
Otra de las razones importantes de realizar el estudio con cenizas volcánicas, es porque, siendo estas un tipo de tefra, tienen una tasa de enfriamiento más rápida que otros tipos de productos volcánicos. Esta tasa varía con respecto al tamaño del grano o cristal, por lo que las cenizas serán más aptas que los bloques de lava. Por lo tanto, ya que el interés principal son las inclusiones fundidas, es importante tenerlas bien preservadas en cantidades suficientemente grandes y esto es más probable de encontrar en tefras, debido a que su tasa de enfriamiento permite que los volátiles que se exsuelven del fundido se logren difundir en equilibrio hasta la burbuja de vapor (*vapor bubble*) (Shaw et al., 2006; Lloyd, 2013; Moore et al., 2015).

Es así que los fluidos juegan un rol clave en el proceso de generación y transporte de magmas debido a que su presencia, especialmente  $H_2O$  y  $CO_2$ , provocan un descenso en la temperatura del *solidus* las rocas, promoviendo su fusión y posterior emplazamiento. Por lo tanto, la concentración de estos en las distintas fases eruptivas de los volcanes va a tener un efecto directo en los procesos de desgasificación, explosividad y fragmentación de magmas, teniendo un impacto directo en el tipo de depósito (Rogers, 2015; Wallace et al., 2015).

### 2.3 Espectroscopía Raman.

Esta es una técnica espectroscópica, descubierta en 1928, que mide los cambios de energía en forma de dispersión, debidos a la interacción entre un rayo de luz incidente y los modos vibracionales de las moléculas. La radiación incidente puede ser tanto absorbida como dispersada, sin embargo, esta técnica se basa sólo en la segunda. Asimismo, hay dos tipos de dispersión importantes que representan estados de energía que no son estables y por lo tanto son llamados estados virtuales. Si la nube de electrones de la molécula vuelve a su estado original sin cambio en energía entonces es llamada *Dispersión Rayleigh*, ésta corresponde al mayor porcentaje de la dispersión total. Los llamados *Raman Shifts* (frecuencias Raman), expresadas como longitudes de onda relativas (Frezzotti et al., 2012), ocurren cuando hay un cambio en el estado final de la energía. Hay dos tipos, dispersión *Raman Stokes* cuando la energía final es mayor a la inicial, y dispersión *Raman Anti-Stokes* cuando es menor a la inicial. *Stokes* son las que usualmente se presentan en los espectros debido a que son 10 veces más frecuentes que sus contrapartes, aun cuando tienen los mismos cambios de energía. De esta forma se obtienen bandas espectrales de los componentes presentes en la muestra analizada, que corresponden a vibraciones características de los compuestos, así cada material va a tener un espectro característico que lo identifica (Frezzotti et al., 2012; Smith & Dent, 2019).

En años recientes se ha desarrollado una nueva configuración que incluye el acople de un microscopio confocal. Esto se logra por medio del uso de dos pequeñas aberturas (*pinholes*) localizadas una frente al detector de señales y otra a la salida del láser (Figura 1). De esta forma el punto iluminado y el *pinhole* son confocales entre sí, logrando un rayo incidente *gaussiano*, y que, junto con la colimación que genera el objetivo seleccionado, el láser enfoca en la muestra en un punto con difracción limitada a distintas profundidades. El haz de luz emitido desde este punto es pasado por el otro *pinhole* antes de llegar al detector (Fries & Steele, 2011; Giridhar et al., 2017). Esto representa una poderosa ventaja porque nos brinda imágenes espectrales restringidas a una profundidad y área pequeñas alrededor del punto enfocado, por lo que la resolución de volumen de análisis puede estar entre 1 ó 2  $\mu\text{m}$  (Frezzotti et al., 2012).



**Figura 1.** Configuración Raman Confocal.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopía Raman, es que es una técnica cualitativa no-destructiva y puede identificar y analizar distintas fases presentes en la muestra al mismo tiempo, por lo que es muy apropiada para el análisis de inclusiones fundidas, ya que estas pueden contener minerales, fluidos y/o gases atrapados al mismo tiempo (Fries & Dent, 2011; Thomas & Davidson, 2012; Frezzotti et al., 2012). Los análisis se podrán realizar repetitivamente sin preocupación de que la muestra se vaya a decrepitar o fragmentar. La importancia de esto es porque los volátiles atrapados en la inclusión forman parte de un sistema termodinámico cerrado y si es interrumpido por algún tipo de daño o fracturamiento a la muestra entonces los resultados no van a ser representativos de la fuente a partir de la cual fueron generados.

Una de las principales aplicaciones de esta técnica en el análisis de gases es en la configuración de un Densímetro de CO<sub>2</sub>. Como se menciona previamente, el CO<sub>2</sub> es un gas que juega un papel importante en la generación de magmas de arco (Moore et al., 2015; Wallace et al., 2015), cuyo presencia y comportamiento en la actividad eruptiva lo hacen un gas de interés. El CO<sub>2</sub> cuando es sometido a análisis con el Raman presenta un espectro resultante muy característico, presenta dos bandas fuertes cercanas a los 1285 y 1388 cm<sup>-1</sup> y dos bandas

débiles bajo los 1285 y sobre los 1388  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Estas bandas aparecen como resultado de un efecto de resonancia propuesto por Fermi en 1931, quien explica la estructura de doblete debido a la vibración de estiramiento simétrico del  $\text{CO}_2$  (Frezzotti et al., 2012). Por esta razón se les llama *Fermi diad* o *Fermi doublet*. La distancia entre estas dos bandas fuertes que componen la *Fermi diad* es proporcional a la densidad del fluido (Garrabos et al., 1980; van den Kerkhof, 1988). Por ello, cuando se mide en el Raman, en cada punto resulta una Fermi diad que responde a una densidad específica, y esto es de suma importancia porque conociendo la densidad de  $\text{CO}_2$  se puede llegar a cuantificar su concentración en la inclusión (Moore et al., 2015; Wallace et al., 2015). Por esta razón se hace énfasis en el análisis de  $\text{CO}_2$  y en la búsqueda de sus bandas espectrales, porque su caracterización puede brindar información valiosa de la fuente que lo generó.

A pesar de que esta es una técnica cualitativa, sí se pueden realizar cuantificaciones en condiciones muy controladas en las cuales determinar la fracción molar relativa en una mezcla de gases o concentraciones de solutos en fluidos acuosos (Schrötter & Klöckner, 1979; Burke, 2001; Frezzotti et al., 2012). Para esto se necesitan dos parámetros esenciales:

Primero, el *Raman Scattering Cross-Section*, que nos indica la actividad o dispersión de una especie gaseosa en la mezcla total y que va a depender de la excitación del láser con que se ejecute el análisis.

Segundo, la eficiencia de la variación instrumental en los diferentes números de onda para una longitud de onda de excitación específica (Schrötter & Klöckner, 1979; Frezzotti et al., 2012). Este último requiere una calibración empírica para cada espectrómetro Raman, para lo cual se debe medir un estándar de mezcla de gases sintético o natural de composición y densidad conocidas (Chou et al., 1990; Frezzotti et al., 2012).

Sin embargo, se necesita de la densidad para determinar la fracción molar de las especies volátiles y poder realizar los balances de masa necesarios (Esposito et al., 2011). Es precisamente por esta razón que se requiere diseñar una celda para el almacenamiento de gases estándar, por medio de los cuales sea posible la cuantificación de volátiles en inclusiones fundidas naturales. Estas celdas consisten en recipientes sellados al vacío, en la que la estructura permitirá el montaje de ventanas removibles para la identificación de especies. Detalles de su diseño serán brindados en secciones más adelante.

## 2.4 Aplicaciones realizadas con la espectroscopía Raman

El uso que se le ha dado a esta técnica ha variado desde su descubrimiento y ha sido aplicada a un sinnúmero de ámbitos en la ciencia, especialmente para la caracterización de materiales. Los primeros microespectrómetros Raman tenían un fotomultiplicador que cumplía la función de detector, sin embargo, eran muy lentos a la hora de analizar una inclusión. Evolucionando luego a detectores multicanales en los 80's, capaces de grabar un espectro completo en un solo ensayo. Como mejoras al equipo, se da la implementación de los Dispositivos de Carga Acoplada (*CCD's*), similar a una fotocelda. Estos dispositivos convierten la señal lumínica en eléctrica y tienen un rendimiento mucho mayor que sus predecesores, capaces incluso de detectar los rayos cósmicos. Los espectrómetros utilizados hoy en día tienen fuentes de luz láser dentro del espectro *UV-Visible-IR* y vienen equipados con filtros para atenuar la radiación

Rayleigh, CCD's termoelectricos, enfriadores de luz láser, configuraciones con microscopios confocales y softwares para procesamiento de señales (Burke, 2001; Frezotti et al., 2012).

El acople láser-microscopio-espectrómetro para el análisis de inclusiones fundidas fue utilizado por primera vez por Delhay & Dhamelin-court (1975). Estos lograron generar mapas e imágenes de muestras heterogéneas usando distintas frecuencias Raman para obtener la distribución superficial del compuesto por medio de tres técnicas, escaneos de puntos, de líneas e imágenes integradas.

En 1975, casi simultáneamente en Estados Unidos se estaban realizando por parte de Rosasco et al., análisis cualitativos y cuantitativos de fases sólidas, líquidas y gaseosas dentro de las inclusiones fundidas, en los cuales se evidenciaron algunas limitaciones como las debidas al efecto de la composición del mineral huésped, la interferencia espectral propiciada por otras especies presentes en el compuesto y la habilidad de las fases de resistir la radiación.

Algunos autores han utilizado una metodología que involucra una complicada etapa de preparación de muestras previa a los análisis. Esto se debe a que las inclusiones fundidas pueden estar muy profundas dentro de la estructura cristalina de mineral huésped, por lo que es necesario pulirlas con el fin de que las paredes de la burbuja de vapor estén lo más cercanas a la superficie, teniendo el cuidado de no romper el sello y decrepitarlas, para que la señal del láser no se vea afectada por la composición y propiedades ópticas del mineral huésped o inclusive de las irregularidades de las caras cristalinas. Sin embargo, como se explicó, con la configuración confocal se puede prescindir de esta etapa de pulido y todo lo que esto conlleva, ya que se puede regular la profundidad de enfoque del láser indiferentemente de la longitud de onda o frecuencia que se utilice. No obstante, lo más recomendable es pulir los cristales para facilitar la ejecución de los análisis y minimizar la introducción errores debidos a atenuación de señales.

La configuración confocal es desarrollada y aplicada por Thomas (2000) para la determinación del contenido de H<sub>2</sub>O. Éste realiza una mínima preparación de muestra que no detalla en el artículo, y más bien apuesta por la resolución del confocal. Hace uso total de los datos obtenidos de análisis ejecutados a profundidades <10 μm, mientras que a los obtenidos a profundidades mayores les aplican una función de corrección lineal con la que evidencia un debilitamiento de la intensidad Raman con la profundidad. Asimismo, utiliza muestras de vidrio estándar con concentración de 10wt% de H<sub>2</sub>O para la calibración del equipo en cada análisis. Utiliza dos métodos de ejecución de análisis para la determinación de H<sub>2</sub>O en inclusiones fundidas. El primero usando la altura del pico del estiramiento fundamental de O-H (*O-H stretching peak*) a  $\approx 3550 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro, en lugar del área, ya que esta se puede ver afectada por otras especies presentes. El segundo método utiliza intensidades integrales de las áreas en lugar de los picos y usa una relación *stretching* de O-H/T-O-T ( $3550/490$ )  $\text{cm}^{-1}$ , siendo T = Al, Si. Con esto se pretendía suprimir problemas de muestreo, reducir los errores sistemáticos y las variaciones de irreproducibilidad instrumental.

Se han realizado algunas observaciones acerca de selección y preparación de muestras para análisis con espectroscopía Raman en Touret (2001), con el objetivo de analizar inclusiones fluidas en rocas metamórficas. Para el montaje se fabrica una placa de inclusiones fluidas estándar (FIP), la cual corresponde a una placa del tamaño de una sección delgada pulida por ambas caras. Sin embargo, esta tiene un espesor que varía entre 90-120 μm dependiendo de la transparencia del mineral huésped y del tamaño y abundancia de la inclusión. Previo al

montaje, se hacen revisiones de las muestras para ver si hay inclusiones interesantes, en caso de no haberlas, no se procede con la fabricación de la placa. Además, se toman en cuenta la composición y la textura mineral a escala de sección delgada. Se realizan mapeos de la sección de roca, ya sea con fotografías, escaneos y/o ampliaciones con máquinas fotocopadoras con la finalidad de tener una noción de la ubicación de los granos, ya que estos son fragmentados para los análisis y se debe restituir su posición original.

Thomas & Bodnar (2002) desarrollan una metodología de preparación de muestras que se compone de tres partes. Se realiza un pulido inicial para preparar los materiales, en los cuales se utilizan varillas de policarbonato de 1.3 cm de largo, que son montadas en una herramienta de pulido confeccionada por los mismos autores, esta además tiene un tornillo regulador con el que se regula la profundidad de pulido. Estas varillas son desgastadas en húmedo en ambos extremos en un papel lija #600, procurando que queden con una superficie plana al ras con la superficie del pulidor. Posteriormente se vierten aproximadamente 200 $\mu$ L de resina epóxica, esta es reposada durante 30 min luego de preparada y mezclada para asegurar una viscosidad mayor. Una vez cumplido el tiempo de endurecimiento determinado por el fabricante, se vuelve a pulir de la misma manera con la finalidad de tener una superficie plana para luego montar los cristales individuales para el análisis. Para el montaje, previamente se seleccionan cuidadosamente los cristales con las mejores inclusiones, los cuales se sumergen en aceites con índices de refracción contrastables para mejores observaciones. Luego se lavan con un solvente para eliminar los restos de aceite adheridos. Se vierte una nueva cantidad de resina que no supere la superficie del cristal para tener mayor control, finalmente se coloca la tercera y final gota de resina y se deja endurecer. Para el pulido final, se utiliza una hoja de lija #1200 con agua y se aplica la misma forma de pulido hasta que la superficie del cristal esté expuesta, se desmonta de la pulidora y se observa en el microscopio para ver si se debe realizar más desgaste. Se procede de la misma manera hasta que se llegue al objetivo y para el acabado se realiza el pulido con una lámina de poliéster recubierta de óxido de aluminio de 0.3  $\mu$ m de espesor. Ahora bien, aunque esta técnica está diseñada para análisis con Microsonda Electrónica, es una buena aproximación para los objetivos de este protocolo.

En algunos estudios se omite el proceso laborioso de preparación de muestras, como es el caso de Chabiron et al. (2004). Se señala la relevancia que tiene la orientación de las moléculas que componen la muestra, y su influencia directa en el espectro resultante. Además, se establece un límite de resolución en profundidad de 15  $\mu$ m por debajo de la cual se deben realizar correcciones.

Thomas et al. (2006), se basan en calibraciones del equipo con muestras estándar realizadas en Thomas (2000) y utilizan la misma metodología de cuantificación de H<sub>2</sub>O con la configuración confocal. Sin embargo, además de esto realizan mediciones de contenido de H<sub>2</sub>O de dos maneras. En la primera ejecutan los análisis a distintas profundidades, pero realizando un pulido progresivo en cada análisis, vuelven a pulir y analizar sucesivamente hasta que la inclusión está expuesta, y de esta forma determinan la concentración basada en esa función lineal de la atenuación resultante y su regresión. La segunda es ejecutando los análisis a inclusiones que tengan un tamaño similar pero que se encuentren a diferentes profundidades, con la premisa que todas tienen la misma concentración de H<sub>2</sub>O. De este modo no se realizan pulimentos y por lo cual establecen una profundidad de 142 $\mu$ m como límite de detección. No detallan tampoco la metodología de preparación de muestras, pero se respaldan en estas dos formas de medición para evitar complicaciones, resaltando que los mejores resultados son los obtenidos en las inclusiones que están en profundidad.

En Frezzotti et al. (2012), se hace un recuento de los alcances que tiene esta técnica y su aplicabilidad en el análisis de fluidos geológicos, así como de algunas configuraciones recomendadas. Destacan la mínima preparación de muestras, sacando provecho de la configuración confocal. De esta manera, se pueden utilizar secciones gruesas pulidas por ambos lados en las cuales la resolución del equipo puede llegar hasta 1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Aun así, establecen un límite de profundidad de detección a los 30  $\mu\text{m}$  bajo los cuales la señal se llega a distorsionar en gran medida. Resaltan la importancia de la relación existente entre la potencia de láser y la eficiencia de los detectores CCD, ya que estos incrementan utilizando longitudes de onda menores. De igual forma, Di Muro et al., (2006), en sus análisis en vidrios riolíticos, se inclinan por realizar pulidos simples como método de preparación de muestras debido a la factibilidad de la función confocal.

Se enfatiza la importancia de la petrografía de inclusiones fundidas en Randive et al. (2014) como paso previo a la preparación de muestras. En este trabajo se impulsa la selección de muestras con inclusiones fundidas de distintas poblaciones, ya que de esta manera se toman en cuenta distintas interacciones o etapas de evolución del sistema, por lo tanto, se promueve a usar no sólo las más grandes o estéticamente mejor preservadas, sino las más representativas.

Moore et al. (2015), utilizaron un *Espectrómetro Raman JY Horiba LabRam HR* con función confocal, con el objetivo de determinar la densidad de  $\text{CO}_2$  y cuantificar su concentración dentro de las inclusiones fundidas. Realizan la metodología seguida por Tomas & Bodnar (2002). El porqué de esta decisión es debido a que existen otros factores que pueden afectar la detección de las especies volátiles, como son la concentración o número de moles de las distintas especies en el volumen analizado, la profundidad a la que se encuentra el objetivo, la forma de la interfaz huésped-inclusión fundida, la fluorescencia que pueda presentar el huésped o la resina epóxica donde se monta el cristal, el tamaño y forma del objetivo, intensidad del láser, entre otros (Roedder, 1990; Frezzotti et al., 2012).

Es posible encontrar numerosas investigaciones en las que se menciona la mínima preparación de la muestra, sin embargo, también se destacan los inconvenientes que esto puede traer.

En Rose-Koga et al, (2021) se hace un análisis exhaustivo de las técnicas analíticas más recomendadas para el análisis de inclusiones fundidas con base en su carácter destructivo sobre la muestra. Es precisamente la espectroscopía Raman la que se recomienda usar de primero debido a que el analito, inclusión fundida o burbujas de gases, no sufre daño alguno durante la obtención de datos.

### 3 DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA

---

La utilización de la espectroscopía Raman para el estudio *in situ* de inclusiones fundidas y otros materiales geológicos es un proceso no destructivo. Actualmente se cuenta con un sistema *WITec Alpha300* de última generación localizado en la Universidad de Costa Rica, el cual requiere de una calibración, el diseño de protocolos de preparación y análisis estandarizado de muestras y una celda de almacenamiento de gases calibrada que pueda contener muestras estandarizadas con las cuales comparar y cuantificar los datos.

La implementación de una correcta preparación de la muestra y una configuración adecuada del equipo con parámetros optimizados es esencial.

El proyecto se centrará en la creación de un protocolo para el estudio de inclusiones fundidas albergadas en cenizas volcánicas. Se escoge este tipo de tefra debido a que tienen una tasa de enfriamiento y extrusión rápida, por lo que gases que tienen tasas de difusión iónica rápidas (como el CO<sub>2</sub>) se conservarán mejor en las inclusiones, comparadas con las tasas de enfriamiento lentas de una lava. Esta tasa de difusión varía con respecto a la fase mineral y al tamaño del cristal, por lo que las inclusiones fundidas dentro de las cenizas además conservan mejor la concentración de gases original que las inclusiones contenidas en minerales dentro de bloques de lava. La principal ventaja de trabajar con inclusiones fundidas es que el enfriamiento permite que los volátiles que se exsuelven del fundido se logren difundir en equilibrio hasta la burbuja de vapor (*vapor bubble*) (Shaw et al., 2006; Lloyd, 2013; Moore et al, 2015) donde pueden ser fácilmente analizado por medio de Raman.

Específicamente en el caso del volcán Turrialba, es a partir de marzo de 2015 que se da una evolución importante en la actividad eruptiva, en la cual se comenzaron a ver componentes magmáticos juveniles en las cenizas eruptadas (Lücke & Calderón, 2016). Desde ese momento y hasta el día de hoy ha habido varios ciclos eruptivos con algunas erupciones importantes y con la presencia de mayor cantidad de material juvenil. Debido a esto, surge el interés de realizar un análisis de inclusiones fundidas presentes en la fracción juvenil máfica (píroxenos y olivinos) de las cenizas expulsadas por este volcán en las erupciones más importantes desde el 2015 hasta marzo de 2019. Además, representa una oportunidad para realizar estudios de procesos volcánicos que están ocurriendo en tiempo real y de los que se tiene un registro de cenizas muy completo.

En las últimas dos décadas se han hecho algunos estudios acerca del comportamiento de los gases en el volcán Turrialba, así como de la caracterización de su fuente (Shaw et al., 2003; Hilton et al., 2010; Conde et al., 2013; Aiuppa et al., 2015; Di Piazza et al., 2015). Sin embargo, nunca se ha implementado la técnica de espectroscopía Raman para estos fines, mismos que mejorarían el proceso de zonificación de peligros volcánicos, procurando un mejor ordenamiento territorial.

Así, el establecimiento de un protocolo representa una oportunidad de actualización, crecimiento, fortalecimiento y autosuficiencia de la investigación científica en el país, lo cual repercute en la formación de futuros geo-científicos, y tiene el potencial de complementar e impulsar futuras investigaciones.

## 4 METODOLOGÍA

---

### 4.1 Revisión bibliográfica

En esta sección se realizó una búsqueda de los protocolos y las metodologías que existen para el análisis de inclusiones fundidas con espectroscopía Raman, tanto sobre la preparación de la muestra como de la parametrización del equipo. Asimismo, se compilaron los trabajos que hayan realizado comparaciones entre dos o más protocolos o metodologías de trabajo.

Se consideraron, además, los trabajos que aplicaron o generaron una parte del protocolo que se quiere crear, y aquellos que hayan trabajado con inclusiones que se encuentren en un huésped diferente de ceniza volcánica, sean rocas ígneas o metamórficas, ya que para algunas partes de la fase de preparación el huésped no tiene relevancia.

Se realizó una comparación de las metodologías y protocolos con el fin de establecer las debilidades y fortalezas de cada uno y seleccionar las etapas más adecuadas, aplicables y necesarias para nuestro caso.

### 4.2 Preparación de muestras

Se seleccionaron las fases de preparación de muestras que son necesarias para el tratamiento de inclusiones fundidas en ceniza volcánica. Luego de esto, se evaluaron por medio de pruebas reiterativas, las distintas técnicas para cada una de las fases con el fin de seleccionar la más apta para el tipo de muestras y que se ajusta a la infraestructura instalada en los laboratorios. Con esto se confeccionó un diagrama de flujo donde se estructuraron los pasos y el orden lógico a seguir en esta etapa del protocolo, logrando así un procedimiento sistematizado.

Posteriormente, se analizó cada técnica seleccionada y se definieron los lineamientos necesarios durante el desarrollo de cada una de las fases, teniendo en cuenta también las limitaciones.

La mayoría de las actividades se realizaron en los laboratorios de Geoquímica y Microscopía óptica de la sección de Petrografía y Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología (ECG). Algunas de las actividades, sin embargo, se realizaron también en el Laboratorio de Paleontología gracias a la colaboración de la Sección de Paleontología de la ECG.

### 4.3 Ejecución de análisis

Para esta etapa del protocolo, previo a la realización de las mediciones, se definieron los pasos a seguir para la utilización del equipo de espectroscopía. Esto incluyó: la calibración y alineamiento del equipo, preparación del equipo y sitio de trabajo.

Posteriormente, se hizo un análisis al paquete de software con los que cuenta el equipo de espectroscopía con el fin de definir las estrategias de análisis de datos y los parámetros necesarios para la ejecución de las mediciones, esto incluye la configuración del equipo y la sistematización en la ejecución de las mediciones. Esto se realizó con el software *WITec Control Five*, que se encuentra dentro del *WITec Suite FIVE Software Package*.

Una vez que se definió el procedimiento, se procedió a la ejecución de las mediciones. Para cada muestra se realizó el mismo procedimiento de medición varias veces. Con esto se pretendía evaluar la reproducibilidad del protocolo

Una vez obtenidos los datos no procesados, se realizaron pretratamientos por medio del software *WITec Project FIVE*, con la finalidad de obtener mejores señales espectrales. Luego de esto, se correlacionó tanto con trabajos previos que hayan analizado inclusiones fundidas, así como con bases de datos disponibles en línea, como es el caso del *RRUFF Project*, base de datos científica de acceso libre de espectros Raman, química y difracción de rayos x de muestras geológicas (Lafuente et al., 2016).

Con esa información, se generó un diagrama de flujo para una mejor visualización y entendimiento del proceso, con el que se estructuró y optimizó la ejecución y obtención de datos.

De igual manera, se detallará cada fase de esta etapa y se definirán los pasos necesarios durante el desarrollo de cada una, brindando las limitaciones que se puedan presentar durante el proceso, así como las recomendaciones respectivas para cada caso.

Estas actividades se realizaron exclusivamente en el laboratorio del CICIMA ubicado en el edificio de Física.

#### 4.4 Diseño de celda de almacenamiento de gases

Para el diseño de la celda de almacenamiento de gases primero se realizaron reuniones con el comité asesor para estudiar los materiales más óptimos para su construcción, además se estudió cual debía ser la forma y dimensiones de la celda más aptas con base en el ensamblaje del equipo de espectroscopía. Adicionalmente se estimó el presupuesto de los materiales que requerirá su construcción y los instrumentos y partes extra con la que la misma estará ensamblada.

Se diseño por medio del software *Solidworks* en versión 2019, tomando en cuenta los requerimientos, recomendaciones y modificaciones hechas por parte del comité asesor, así como del técnico mecánico con el que cuenta el CICIMA.

#### 4.5 Integración del protocolo

Se hizo una valoración de todos los procedimientos realizados en las distintas etapas del estudio. El objetivo fue seleccionar los ensayos con los resultados más exitosos e integrarlos en la redacción del protocolo, mismo que se publicará. Asimismo, se evaluaron los ensayos con resultados negativos para establecer las limitaciones que surgieron en su desarrollo, ya que estos también forman parte de los resultados. Con esto se logró la estructuración de un protocolo eficiente.

#### 4.6 Evaluación del protocolo

Se repitieron las mediciones con el fin de determinar la incertidumbre y errores sistemáticos. De esta forma se pudo evaluar tanto la reproducibilidad de los procedimientos como el establecimiento de un rango aceptable de variación de los resultados. Cuando los errores

fueron muy altos se indagó y estudió el procedimiento en las distintas etapas de procesamiento con tal de encontrar cuál de ellas es la que tuvo mayor efecto sobre esta variabilidad, para lo cual se modificaba el protocolo constantemente.

Se publicarán los resultados del protocolo en una revista internacional de alto impacto, para que el mismo pueda ser evaluado y validado por pares.

Se realizaron reuniones mensuales con el comité asesor con el fin de evaluar el progreso del proyecto. Estos daban seguimiento periódico al cronograma para ver el cumplimiento de las etapas y los objetivos.

Además, se discutieron los resultados que se iban obteniendo durante cada etapa del proyecto por lo que se hicieron intervenciones clave por parte de los asesores para supervisar y dar asesoría sobre los procesos en desarrollo, de manera que estos pudieron dar recomendaciones de cómo se podían mejorar, modificando varias veces las estrategias de desarrollo con la finalidad de hacer el proceso más eficiente.

## 5 Resultados

### 5.1 Resultados de Preparación de muestras

Se generó un diagrama de flujo (Figura 2), donde se muestran dos bloques principales, uno (color verde) que corresponde al trabajo preliminar que se debe realizar antes de llegar a la preparación de las muestras. Se estructura sistemáticamente el orden de cada una de las fases de esta etapa (color rojo).

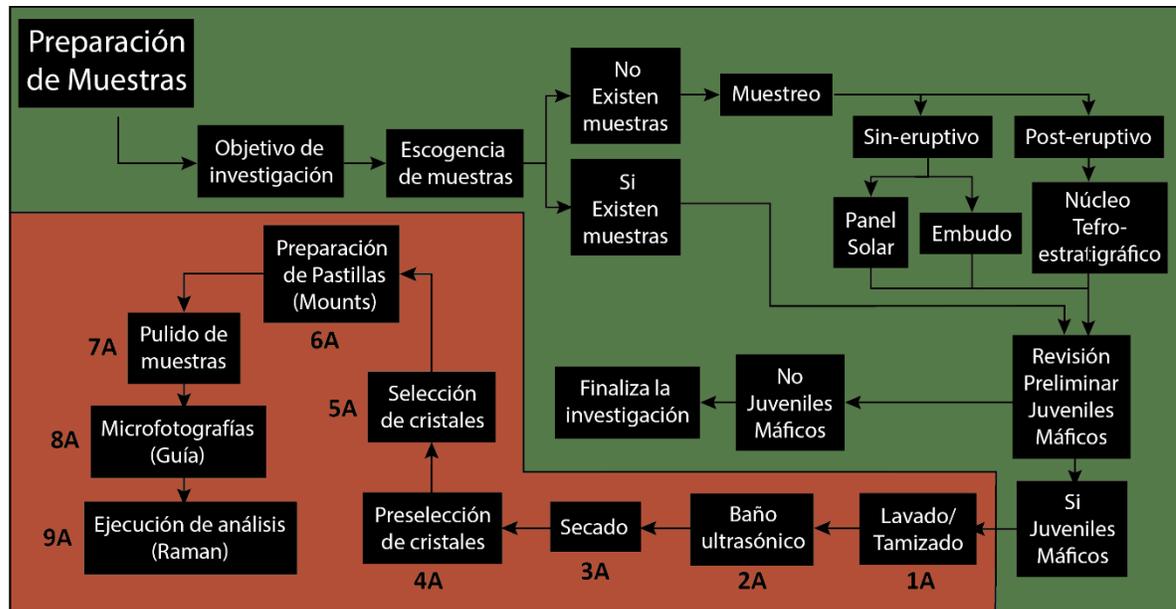


Figura 2. Diagrama de flujo de la etapa de preparación de muestras.

#### 5.1.1 Fases de preparación de muestras (Segmento verde en el diagrama)

##### 5.1.1.1 Objetivo de Investigación.

Antes de escoger las muestras con las cuales se trabajará, primero se debe tener claro el o los objetivos de investigación. El procesamiento de las muestras está condicionado a la dirección que tome la investigación. Si se desean conocer las características de la fuente lo ideal son muestras juveniles o de poca alteración. Si en lugar se quiere trabajar en el área de minería o geotermia, van a interesar mucho las mineralizaciones y los distintos grados de alteración, o ya sea que se desee trabajar en el ámbito del monitoreo volcánico, donde se quiere analizar el comportamiento de los cuerpos magmáticos. Esto tiene mucho peso en el rumbo que tome la investigación, ya que influye directamente en la inversión de recursos económicos, horas de trabajo en laboratorio, y en la mayor o menor intervención del estado natural de la muestra.

#### 5.1.1.2 Escogencia de muestras.

Existe una alta variedad de rocas y minerales que se pueden utilizar para hacer un estudio de inclusiones fundidas. Sin embargo, hay que tener en cuenta varios factores que inciden en la génesis, preservación, recolección y procesamiento de las muestras.

Es importante trabajar con muestras que por su génesis y contexto geotectónico contengan alguna cantidad de volátiles importante. Uno de los escenarios idóneos corresponde a una zona de subducción, donde los fluidos juegan un rol clave en la generación de magmas, y que por lo tanto los productos volcánicos generados en este tipo de ambientes podrían tener una parte importante de fluidos preservados en ellos en forma de inclusiones fluidas (Rogers, 2015; Fischer & Chiodinni, 2015).

Estos productos volcánicos se pueden presentar de diversas formas, por lo que se debe escoger el más adecuado donde esos fluidos se mantengan lo mejor preservados posible, y que de esa forma se puedan obtener datos fiables para la caracterización de fuentes y reservorios magmáticos, o para monitorear el comportamiento de los volcanes (Gregg et al., 2015; Pallister & McNutt, 2015).

Factores como el tamaño de la roca o mineral huésped, tasa de enfriamiento, contaminación por corteza durante el ascenso del cuerpo magmático o afectación por las condiciones a nivel atmósfera, etc., pueden afectar directa o indirectamente el contenido de volátiles presentes en la inclusión. Por otro lado, con respecto al tamaño, la tasa de enfriamiento es inversamente proporcional al tamaño del huésped de la inclusión, esto quiere decir que a menor tamaño de huésped la tasa de enfriamiento va a ser más rápida. Así, esta tasa de enfriamiento debe ser lo suficientemente rápida para que ocurra una exsolución en equilibrio de los volátiles del magma o inclusión fundida hasta la burbuja de gas. Si la tasa fuera lenta, la desgasificación sería más intensa y los volátiles se perderían (Shaw et al., 2006; Lloyd, 2013; Moore et al, 2015).

En este estudio se utilizaron muestras de ceniza volcánica proveniente de episodios eruptivos recientes del volcán Turrialba, que, además de estar activo se encuentra en un contexto geotectónico idóneo. Con base en los criterios antes mencionados, se decide trabajar con los componentes máficos juveniles de las cenizas eruptadas, ya que estos son los primeros en cristalizar a partir del fundido y por lo tanto preservan de una mejor manera la composición de la fuente, esto incluye a los gases. El tamaño de estas cenizas se encuentra por debajo de los 350 micrones de diámetro, de los cuales se utilizó principalmente la fracción de 250 a 350, sin embargo, la fracción más abundante fue la de 149 a 250 micrones.

#### 5.1.1.3 Si ya existen muestras.

Las muestras que se utilicen idealmente deben estar reportadas y codificadas con la fecha de la erupción y fecha de recolección, además de las coordenadas de donde fueron tomadas. Es esencial que estas sean recolectadas por personas capacitadas, con el especial cuidado de minimizar la contaminación directa o cruzada, ya que se asegura en buena medida la confiabilidad de los datos.

#### 5.1.1.4 No existen muestras → Muestreo.

Ya sea que no existan muestras, o que existan, pero su calidad no es la mejor, o incluso que su recolección no haya sido bien documentada y contextualizada, se debe realizar un muestreo con criterio científico y se debe tener conocimiento de la actividad eruptiva del volcán en cuestión. Se debe tener especial cuidado de no utilizar muestras contaminadas por otros eventos eruptivos.

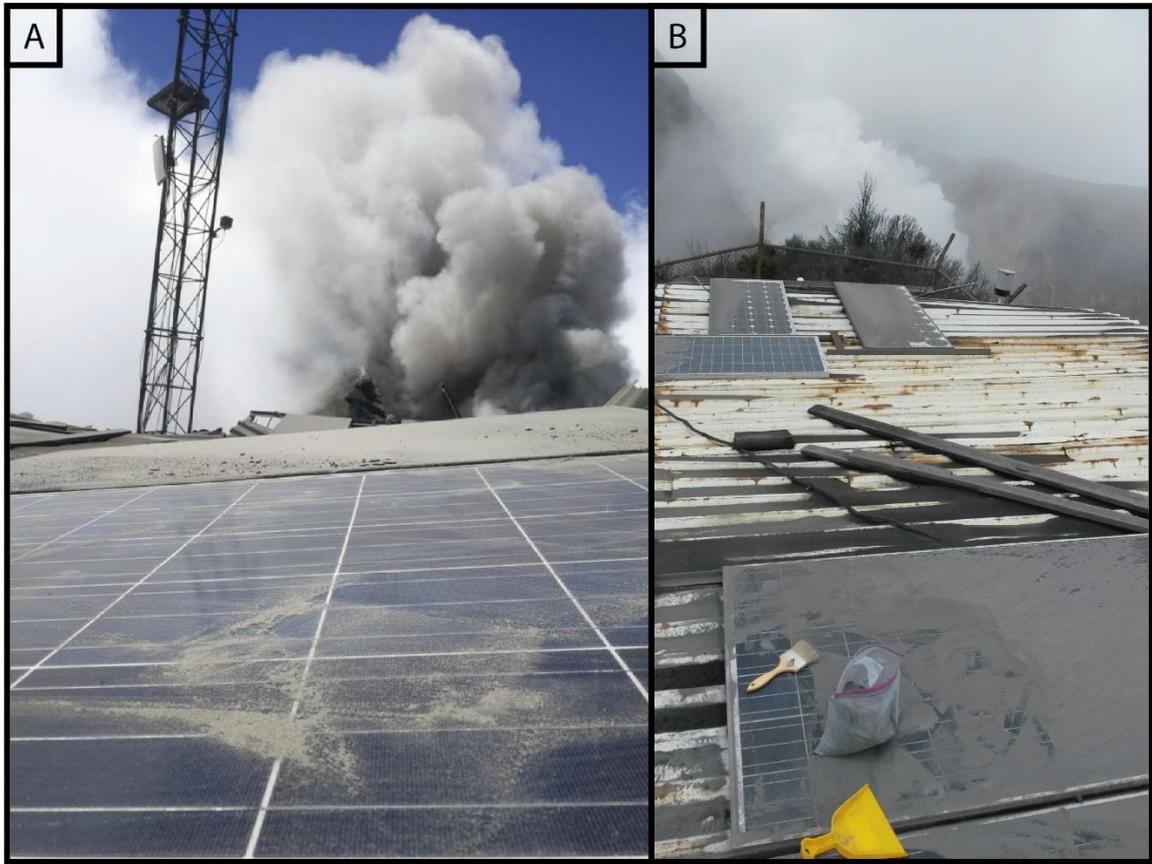
Se debe saber cómo, cuándo y dónde muestrear. Es importante separar en el tiempo los eventos o fases eruptivas, ya que esto nos podría dar información acerca de su comportamiento (frecuencia, magnitud del evento), de la variabilidad geoquímica del reservorio magmático, o inclusive dar luz para mejores abordajes en eventos futuros.

También se debe tener en cuenta el espacio físico, es decir, en que área del edificio volcánico se va a muestrear. Esto va a depender del tipo de producto que se desee analizar porque la forma de dispersión varía con respecto al tamaño de los fragmentos (Houghton & Carey, 2015). Además, las condiciones atmosféricas habituales y extraordinarias se deben tener en cuenta, principalmente el viento, que, en el caso de las cenizas, es el factor determinante de la dirección de dispersión. La lluvia es otro factor que afecta el muestreo, ya que si estas son muy fuertes pueden lavar las cenizas depositadas

#### 5.1.1.5 Muestreo Sin-eruptivo

##### 5.1.1.5.1 Muestreo por medio de Panel Solar

Este tipo de muestreo fue el utilizado en esta investigación. Consiste en una serie de paneles solares localizados a 400 metros hacia el este del cráter activo del volcán Turrialba. En este sitio se encuentran ubicados los equipos de monitoreo volcánico de la Red Sismológica Nacional (RSN). Estos paneles son los que alimentan los sistemas de transmisión de datos y están ubicados en este sector para su protección. Esta es una dirección casi contraria a la dirección predominante de dispersión del viento, sin embargo, en algunas ocasiones esta dirección ha cambiado y las erupciones han sido de una magnitud suficiente para permitir la recarga de capas de ceniza de algunos mm de ceniza sobre los paneles (Figura 3A y B).



**Figura 3.** Fotografías de los paneles solares de la RSN los cuales tiene una baja cantidad de cenizas acumuladas.

Se realizaron muestreos en períodos de calma relativa posteriores a las erupciones y cuando las condiciones atmosféricas lo permitieron.

La recolección se realizó por medio de bolsas de sello hermético, y se utilizó una escoba o cepillo previamente lavada para evitar contaminación cruzada (Figura 3B). Se etiquetó la muestra con un código que incluye la fecha de recolección. Se anotó la ubicación de la muestra y se llevó al laboratorio para su almacenamiento y posterior procesamiento.

Por otro lado, la manera de saber si un panel está cubierto con ceniza, es revisando su funcionamiento en las pantallas de transmisión de datos que se tienen en el laboratorio de la RSN, es decir, si se está cargando con radiación solar es porque no hay suficiente ceniza, sin embargo, se podrían realizar giras al campo puesto que no se necesita mucha cantidad de material. Una vez realizado el muestreo, se lavan los paneles con agua procurando eliminar todo rastro de ceniza, y así evitar contaminación en los subsecuentes muestreos.

#### 5.1.1.5.2 Muestreo por medio de embudo

En este tipo de muestreo se debe colocar el embudo en la dirección de dispersión predominante de cenizas, en el lugar más cercano al foco de emisión, mientras la seguridad lo permita.

Este consiste en un embudo plástico tradicional que se acopla a un tubo de PVC (cloruro de polivinilo) de 2 pulg x 3 m. En la parte inferior se coloca una reducción de 4 a 2 pulg con un tubo de PVC de 4 pulg x 30 cm de largo y un tapón sellado en el borde inferior. Se hace un hueco en el suelo de 50 cm de profundidad y 20 cm de ancho para enterrar la parte inferior del arreglo y de esta forma darle estabilidad.

La razón por la cual se utiliza una altura de 3 metros es para evitar contaminación con ceniza de algún otro depósito que fuera levantado por el viento. Se deben estar monitoreando las distintas etapas eruptivas y de esta forma realizar la recolección de las muestras según el objetivo de investigación.

De igual manera, se etiqueta la muestra con un código que represente la fecha de recolección y que se diferencie de muestras tomadas ese mismo día, esto para que refleje alguna erupción en específico. Se anota la ubicación de la muestra y se lleva al laboratorio para su almacenamiento y posterior procesamiento.

#### 5.1.1.6 Muestreo Post-eruptivo

##### 5.1.1.6.1 Núcleo Tefroestratigráfico

Este tipo de muestreo se puede realizar tanto en depósitos volcánicos antiguos o pasados, como en sectores donde no haya manifestaciones eruptivas activas. Además, estos depósitos es preferible que estén datados, de no ser así, se deben delimitar aplicando criterios tefroestratigráficos con la finalidad de categorizar eventos eruptivos.

Este método implica tomar un volumen determinado que esté dentro del espesor del nivel tefroestratigráfico de interés. Al mismo se le realiza un proceso de cuarteado para obtener una muestra más representativa del depósito. Es deseable que este depósito no esté expuesto a la intemperie, por lo que se debe buscar un afloramiento de buena calidad y que no tenga interacción antrópica.

Al igual que los dos métodos anteriores, se etiqueta la muestra con un código que represente la fecha de recolección y que se diferencie de muestras tomadas ese mismo día. Se anota la ubicación de la muestra y se lleva al laboratorio para su almacenamiento y posterior procesamiento.

#### 5.1.1.7 Revisión Preliminar de Juveniles Máficos

Independientemente de si ya se cuenta con las muestras o si se efectúa algún muestreo, se debe realizar una revisión preliminar de cristales juveniles máficos, específicamente olivinos y piroxenos para estimar su cantidad, de estos va a depender si la investigación continua. Esto se debe hacer en el laboratorio o de ser posible directamente en el campo. Ahora bien, las

muestras no son totalmente descartables ya que el objetivo de estudio puede ser otro y tanto así los minerales de interés.

### 5.1.2 Fases de preparación de muestras (Segmento rojo en el diagrama)

#### 5.1.2.1 1A. Lavado y tamizado

Para esta fase el lavado y tamizado se realizan simultáneamente. Para esto se necesita un arreglo de tres tamices, el #60 que corresponde a tamaños  $>250$  micrones, el #100 de tamaños de  $149 < x < 250$  micrones, el de #200 con tamaños desde  $74 < x < 149$  micrones y un fondo de  $< 74$  micrones. Su posición se muestra en la Figura 4. Las fracciones #60 y #100 son en ese orden las más importantes debido al tamaño del cristal huésped, ya que estadísticamente pueden almacenar más inclusiones fundidas, pero principalmente porque en estas erupciones en específico estos tamaños corresponden con la media de los diámetros de las partículas eruptadas.

La forma en que se debe tamizar es con movimientos suaves con la mano o con movimientos circulares continuos. No se debe forzar a los cristales a pasar a la siguiente malla por exceso de presión aplicada. Se debe realizar esto hasta que el agua filtrada sea lo más limpia posible. Una vez terminado, con ayuda de una piseta, se guardan en recipientes con tapa con su respectivo código de identificación.



**Figura 4.** Tamices utilizados en el proceso de separación granulométrica de las cenizas del volcán Turrialba. Se utiliza un arreglo de tres tamices y un fondo, siendo el orden descendiente de #60, #100 y #200.

#### 5.1.2.2 2A. Baño ultrasónico

El baño ultrasónico se utiliza para eliminar las micropartículas adheridas a las paredes de los cristales. Su principio de funcionamiento es mediante la aplicación de ondas sonoras a través

de un recipiente con agua y dentro de éste otro recipiente con agua más la muestra. Una vez adentro, el nivel de agua del recipiente que contiene la muestra no debe sobrepasar el nivel del agua dentro del contenedor. Se debe estar revisando constantemente el agua de las muestras, cuando esta se muestre turbia o sucia se reemplaza con agua limpia para desechar las partículas libres, iniciando el proceso nuevamente.

El baño ultrasónico, entre más grande sea mejor, porque se podrían analizar mayor cantidad de muestras al mismo tiempo. El cuidado que se debe tener en esta parte es que dentro del recipiente de agua + muestras debe de haber el peso suficiente para evitar que se vuelque por la vibración generada debida al equipo.

#### 5.1.2.3 3A. Secado

Una vez que se tengan las muestras limpias se procede a realizar un secado. Este trabajo se hace por medio de plantillas. Estas deben estar reguladas a una temperatura de 60°C y se deben colocar en una cápsula de porcelana de al menos 10 cm de diámetro y con una superficie semiplana para que la transmisión de calor se dé a una velocidad mayor y se puedan obtener las muestras secas en un menor tiempo.

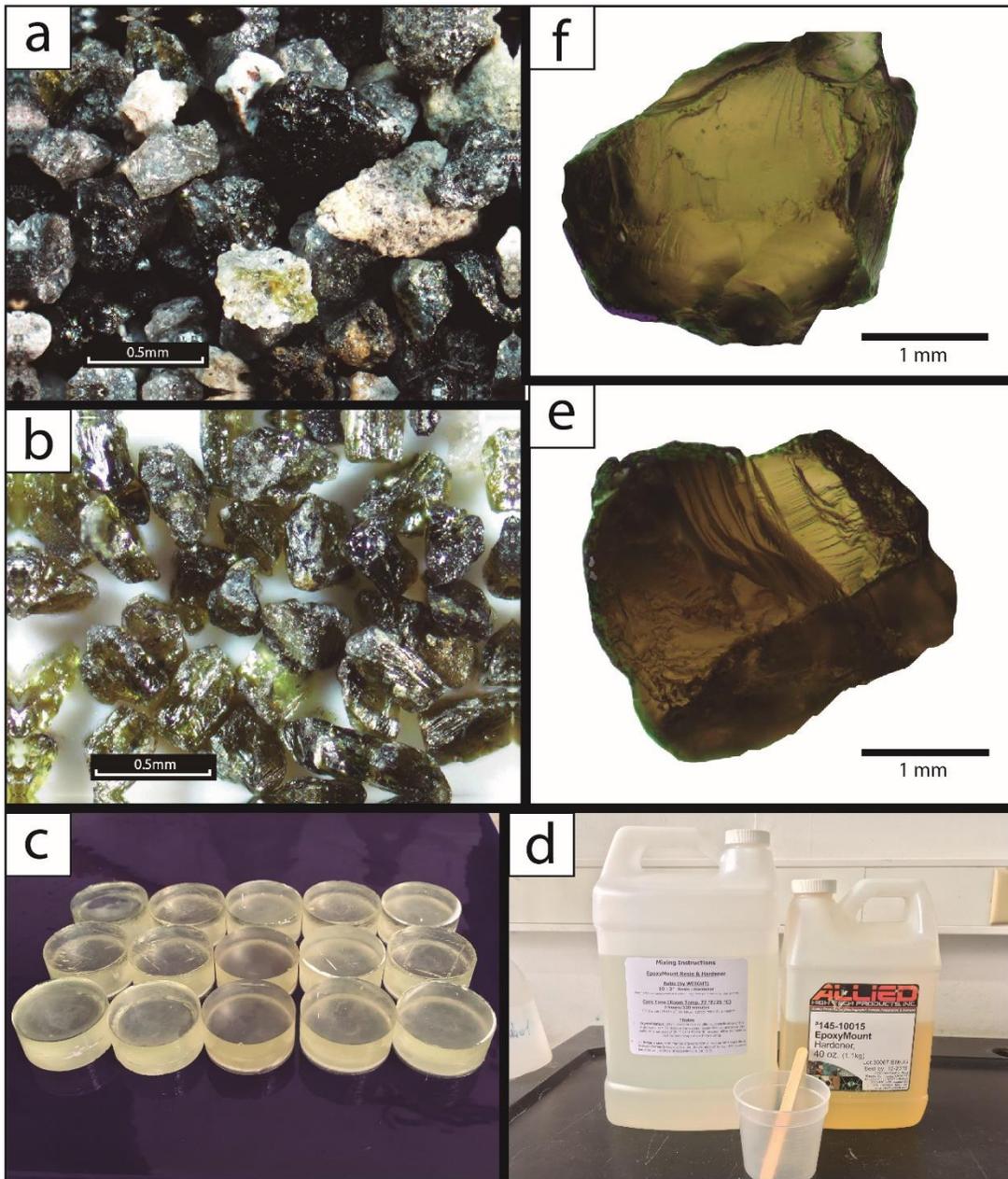
Se debe estar monitoreando el recipiente con la ceniza y cubrirla con papel aluminio para evitar contaminaciones del exterior. A este papel se le hacen algunos agujeros para que el vapor generado se escape y no caiga de nuevo a la muestra.

#### 5.1.2.4 4A. Preselección de cristales

En la parte de escogencia de muestras, se debe realizar una preselección de cristales en el microscopio estereográfico de las cenizas que han sido lavadas previamente (Figura 5a). Aquí, con base en criterios petrográficos, se escogerán los cristales de olivino y piroxeno de la fracción juvenil (Figura 5b), los mismos deben estar inalterados y lo más frescos posibles, esto significa que deben tener caras sumamente limpias, sin cambios de coloración, no deben tener ninguna partícula adherida o mineral secundario precipitado, ya que estos son signos de alteración. Además, se necesita un buen grado de transparencia en el cristal para que a la hora de realizar los análisis con el equipo de Raman pueda enfocarse a la profundidad deseada y que la medición sea lo menos perturbada posible.

Los cristales se deben guardar en un recipiente con tapa y deben ser identificados con el mismo código de la muestra de ceniza principal más un consecutivo. Aunque este código es decisión de cada investigador.

Por otro lado, la razón de usar un estereoscopio es debido a que hay un mayor rango de movimiento y comodidad a la hora de trabajar y la visibilidad es mayor que en un microscopio polarizado. Sin embargo, para facilitar la identificación, se debe usar una o dos lámparas para iluminar en un mayor grado la muestra.



**Figura 5.** a: Ceniza volcánica que ha sido lavada y tamizada. b: Cristales de piroxeno que han sido preseleccionados para revisarlos al microscopio de luz polarizada. c: Pastillas (*Mounts*) de resina preparadas cada una con un cristal individual adentro. d: Las dos fases de la resina epóxica utilizada para la confección de los *Mounts*. e y f: Microfotografías de algunos cristales de piroxeno.

#### 5.1.2.5 5A. Selección de cristales

Para esta etapa, se hace la selección final de los cristales en el microscopio de luz polarizada. Estos deben tener inclusiones de tamaños mínimos 1 o 2  $\mu\text{m}$ .

Se realiza en un microscopio de este tipo debido a que tienen un mayor aumento que los estereoscopios, y las inclusiones fundidas muchas veces son difíciles de ver. Además, se puede

utilizar tanto la luz reflejada como la transmitida para una mejor ubicación de las inclusiones. El microscopio ideal para esta tarea es el de la marca *Nikon Eclipse LV100NPOL*. Este posee iluminación episcópica con la que las inclusiones se ven mucho más nítidas, aún en aumentos grandes.

Una vez seleccionadas las muestras que van a pasar a la siguiente fase, se guardan en un nuevo frasco con tapa y se identifican con el código escogido.

#### 5.1.2.6 6A. Preparación de Pastillas (*Mounts*)

Una vez escogidas las muestras se preparan para ser montadas en pastillas de resina epóxica. Esta resina es de la marca *Allied* (Figura 5d) y se prepara a una proporción de 10:3 g en masa, de resina a endurecedor. El peso de una pastilla de 9 mm de espesor es de aproximadamente 5.7 g, por lo que se pueden preparar 9 pastillas con una cantidad de 4 veces proporción indicada 10:3.

La forma correcta de mezclar es inclinando el recipiente con un ángulo aproximado de 45° e ir rotando a un ritmo moderado en ambos sentidos de las manos del reloj. Esto es para evitar la incorporación de burbujas de aire a la mezcla que podrían afectar la visibilidad de la muestra. Se debe garantizar que la resina y el endurecedor se mezclen completamente, de lo contrario pueden presentarse problemas para que la pastilla se endurezca.

Previo a la preparación de la mezcla epóxica, se deben lubricar los moldes con vaselina común. Con la ayuda de guantes de nitrilo, se aplica una capa fina en las paredes y el fondo del molde. La finalidad es que la resina se pueda despegar fácilmente del molde una vez lista. Cumple además la función de adherir el cristal en el fondo del molde y evitar que este flote cuando se vierte la mezcla epóxica.

Los moldes utilizados tienen un diámetro final de 1 pulgada, encajando a la perfección en el cabezal de la máquina de pulido. No se debe preparar más de 52 g de mezcla epóxica neta, esto es 4 veces la proporción indicada en el envase. La razón de esto es que el tiempo que transcurre desde que se homogeniza la mezcla hasta el momento en que se va a usar en la última pastilla, ya la mezcla se endurece lo suficiente como para aumentar su viscosidad y disminuir su fluidez, dificultando así que rellene todos los espacios vacíos del molde.

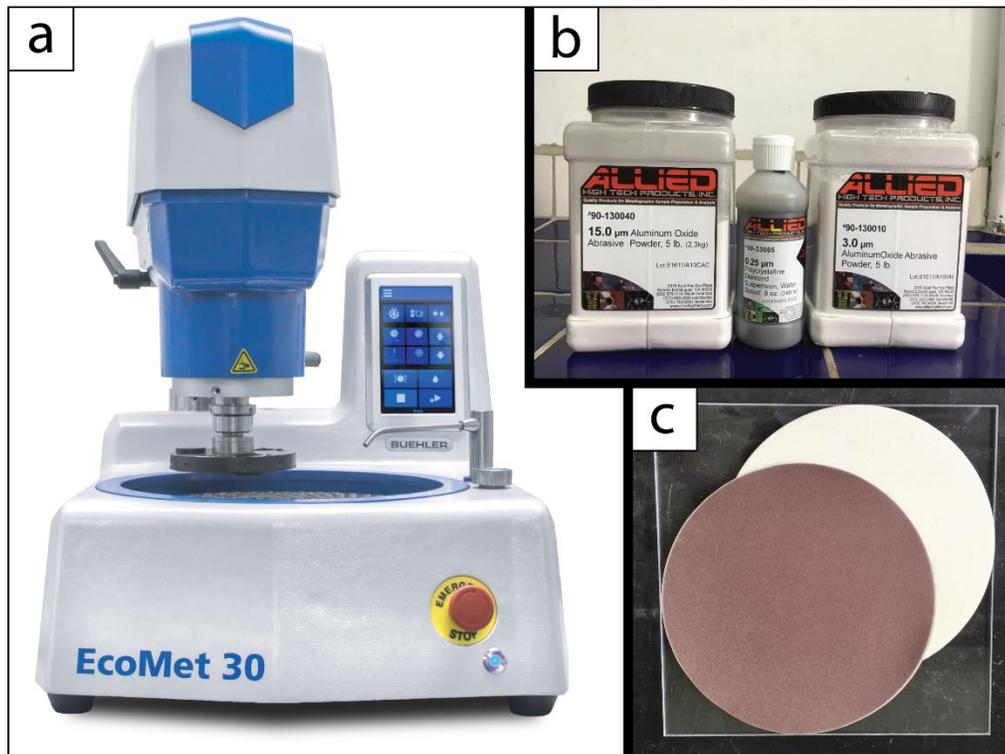
Los *Mounts* se deben codificar igual que la muestra original. Como estas van a estar en contacto con agua en la siguiente fase, se recomienda utilizar un pin de acero o algún objeto lo suficientemente duro para marcar el código en uno de los bordes de la pastilla para evitar que se borre.

#### 5.1.2.7 7A. Pulido

Una vez endurecida la resina, se procede a realizar el pulido en tres etapas. Para la primera etapa se utiliza un polvo abrasivo de óxido de aluminio de 15µm (Figura 6b). De igual manera, se coloca en la pulidora una felpa de uso exclusivo para este tamaño de polvo abrasivo y que además sea sólo para pulir el mismo tipo de muestras, esto para evitar contaminaciones o rayaduras en la cara del cristal. Este primer pulido tiene la finalidad de desgastar las asperezas más grandes e irregularidades que quedaron como resultado del endurecimiento de la resina epóxica.

Una vez alcanzada la superficie del cristal en la cara pulida (que se puede observar a simple vista) se procede a cambiar el polvo abrasivo, igualmente de óxido de aluminio, pero esta vez de un diámetro de 3  $\mu\text{m}$ . A su vez se cambia también la felpa para su uso exclusivo en esta etapa. Con este segundo pulido se pretende llegar a la superficie de la inclusión fluida lo más cercano posible sin fracturarla ni erosionarla y dejarla casi lista para su análisis.

En la tercera y última etapa de pulido, se utiliza una suspensión abrasiva de diamante sintético de 0.25  $\mu\text{m}$  de diámetro, esto para darle un acabado de espejo y que la superficie sea lo más limpia posible para los subsecuentes análisis con el equipo de espectroscopia. Los dos polvos abrasivos y la suspensión son de la marca Allied (Figura 6b).



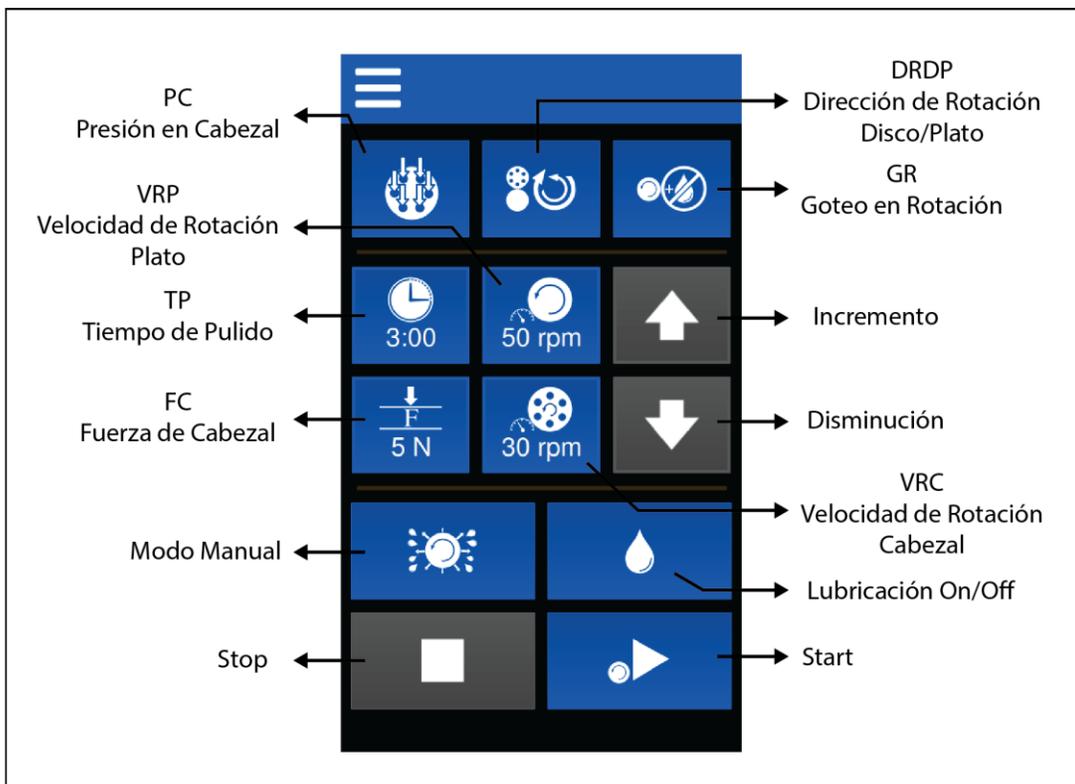
**Figura 6.** Equipo utilizado para la realización de la etapa de pulido. a: Pulidora marca *Buehler*, modelo *EcoMet 30*. b: Abrasivos en polvo y líquido que se utilizaron para el pulimento de las señales. c: Felpas que se utilizaron para pulir.

Durante cada cambio de abrasivo, se debe realizar un baño ultrasónico para eliminar cualquier rastro de partículas, esto para no contaminar ni rayar la muestra. Además, se realiza una comprobación continua del avance del pulido por medio de un microscopio de luz transmitida y reflejada.

El equipo utilizado es una pulidora de marca *Buehler*, modelo *EcoMet 30* semiautomática (Figura 6a). Al igual que todo el equipo utilizado en esta investigación, se debe tener mucho cuidado con su manipulación. Este equipo tiene alimentación eléctrica, neumática e hidráulica. La primera se utiliza para las funciones electrónicas de parametrización y configuraciones de pulido, la neumática es utilizada para los pistones de los ejes que mantiene presión constante sobre las muestras en la realización de los pulidos, mientras que la hidráulica es la encargada de la lubricación durante los pulidos.

Los parámetros con los que cuenta este equipo se explican seguidamente (Figura 7):

- PC. Presión en Cabezal: este parámetro es el encargado de aplicar presión sobre las muestras y es accionado neumáticamente.
- DRDP. Dirección de Rotación Disco-Plato: con este se configura si se quiere que ambas partes giren en el mismo sentido o contrario. El Plato sólo gira contra las manecillas del reloj, el cabezal en ambos sentidos.
- GR. Goteo en Rotación: se activa este parámetro para lubricar con agua el proceso de pulido.
- TP. Tiempo de Pulido: corresponde a la cantidad de tiempo continuo que se quiere pulir la muestra. Se regula cada 10 segundos, con un máximo de 5 minutos.
- FC. Fuerza de Cabezal: se refiere a la fuerza del cabezal aplicada sobre la muestra. Se regula cada 5 N con un máximo de 40 N.
- VRC. Velocidad de Rotación del Cabezal: velocidad en revoluciones por minuto con que el cabezal gira. Regulable dentro de un rango de 30-200 r.p.m. con un avance de 10 r.p.m.
- VRP. Velocidad de Rotación del Plato: velocidad en revoluciones por minuto con el que el plato gira. Regulable dentro de un rango de 50-500 r.p.m. con un avance de 50 r.p.m.



**Figura 7.** Diagrama del panel de control de la Pulidora EcoMet 30.

Se realizaron múltiples ensayos de pulido con los cuales se determinaron ciclos de pulido, cada uno con una profundidad de desgaste distinta y basado en la regulación de algunos de los parámetros previamente mencionados. Tal como se ve en la Cuadro 1, estos son los parámetros de mayor eficiencia para este tipo de muestras.

**Cuadro 1.** Tabla con los ciclos más ideales para realizar pulido en cristales de piroxeno.

Presión en Cabezal (PC)	Dirección de Rotación Disco/Plato (DRDP)	Goteo en Rotación (DR)	Lubricación On/Off (L)	Tiempo de Pulido (TP)	Fuerza de Cabezal (FC)	Velocidad de Rotación de Cabezal (VRC)	Velocidad de Rotación de Plato (VRP)	Ciclo	Profundidad desgastada
Si	Contrarios	Si	<i>On</i>	20	30	100	300	I	4 $\mu\text{m}$
Si	Contrarios	Si	<i>Off</i>	10	30	100	300	II	7 $\mu\text{m}$

#### 5.1.2.8 8A. Microfotografías

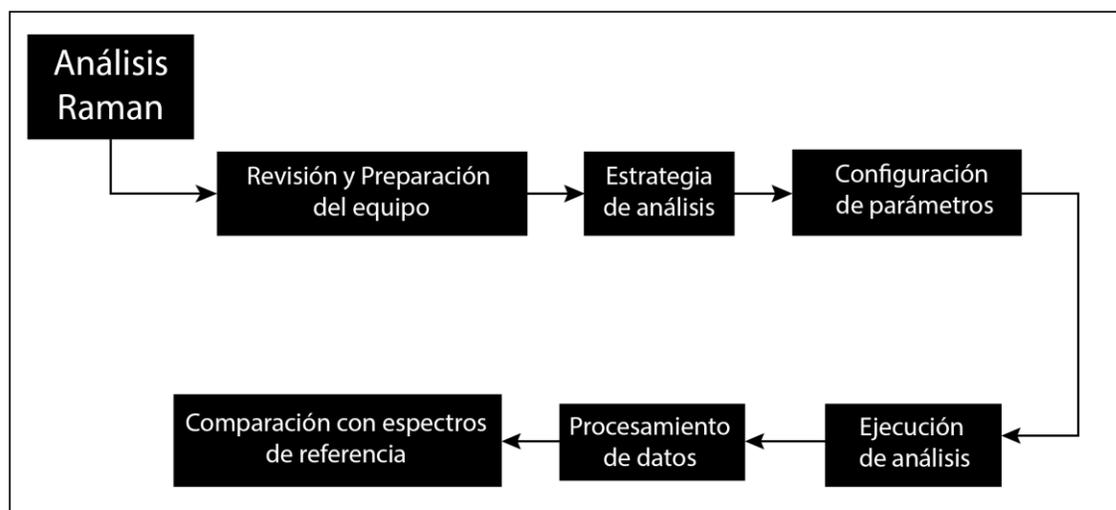
Se requiere tomar microfotografías con el microscopio de luz polarizada posterior a la etapa de pulido. Esto con la finalidad de tener bien mapeadas las inclusiones dentro del cristal huésped y además para tener un registro para su fácil identificación.

#### 5.1.2.9 9A. Ejecución de análisis en el Raman

Se pueden iniciar una vez que se cumplan todas las fases anteriores, siguiendo las recomendaciones brindadas y teniendo en cuenta las limitaciones del procesamiento.

## 5.2 Resultados de análisis espectroscópicos

Se generó un diagrama de flujo donde se estructuran los pasos a seguir durante toda la etapa de ejecución de análisis (Figura 8).



**Figura 8.** Diagrama de flujo de las etapas a seguir durante el proceso de obtención de datos de inclusiones fundidas.

## Fases de ejecución de análisis

Para cada fase, se documentaron los resultados y se realizó un proceso comparativo con el cual se pudo valorar la repetitividad y variabilidad de cada ejecución. Durante todo el proceso, se evaluó el progreso de los procedimientos, se efectuaron revisiones y correcciones para evaluar las limitaciones que puedan surgir y posteriormente se señalaron las recomendaciones del caso.

### 5.2.1.1 1B. Revisión y preparación del equipo

Previo a la realización de las mediciones, se deben definir los pasos a seguir para la utilización del equipo de espectroscopía. Estos son:

- Verificación del estado previo del equipo y sitio de trabajo: es necesario verificar que el equipo esté en buen estado, que no esté alimentado a la corriente ni encendido. Además, debe tener el cobertor de protección puesto. De esta manera se asegura que todos los usuarios cuiden del mismo.
- Llenar la bitácora: el objetivo es tener el control de los usuarios del equipo para poder tener un seguimiento de su utilización y determinar responsables en caso de daños, también para reportar averías o irregularidades.
- Preparación del sitio de trabajo: se debe tener el sitio de trabajo despejado para poder trabajar con libertad y espacio. Esto aplica tanto para el equipo de espectroscopía como para el escritorio de la computadora. La idea es que durante la obtención de datos no haya obstáculos que afecten los análisis.
- Procedimiento correcto de encendido del equipo: todo el equipo está alimentado por medio de tres regletas y se usan únicamente para esto. Se deben encender en orden. Seguidamente se procede a encender el láser a utilizar, esto por medio de la llave en la parte trasera de cada uno (Figura 9). Se debe encender solamente el láser que se va a utilizar, y en caso de utilizarse más de uno, apagar el que se usaba antes de pasar al siguiente.



Figura 9. Parte trasera de los láseres. Accionamiento manual por medio de llave.

- Encendido de PC: Seguidamente, se enciende el equipo de computación al que está conectado el Raman.
- Verificación de condiciones del software: Luego, una vez estabilizado el arranque de la computadora, se verifica en el ícono de *WITec* (H) que indique que el equipo esté listo para usarse (Figura 10). El icono está en la barra de tareas en la esquina inferior derecha, cerca de la bandera de reloj. Debe haber un check verde tanto en el *Microscope Controller* como en el *Video System*.

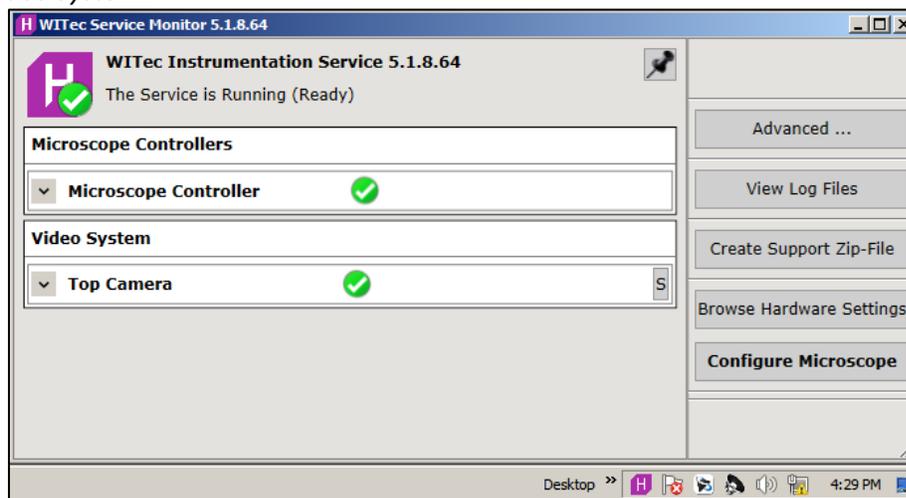
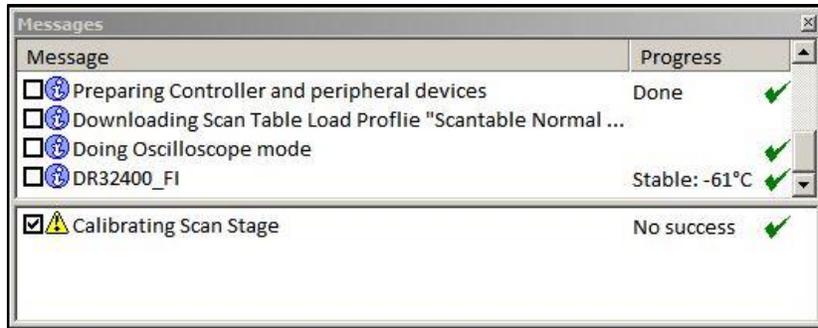


Figura 10. Estado del arranque del sistema.

- Inicio de software de WITec: Se procede a encender el software *Control FIVE WITec*. Una vez iniciado, lo primero es verificar que la temperatura llegue a  $-60^{\circ}$ . Esto lo indica en el cuadro de mensajes (Figura 11).



**Figura 11.** Estado de temperatura del sistema.

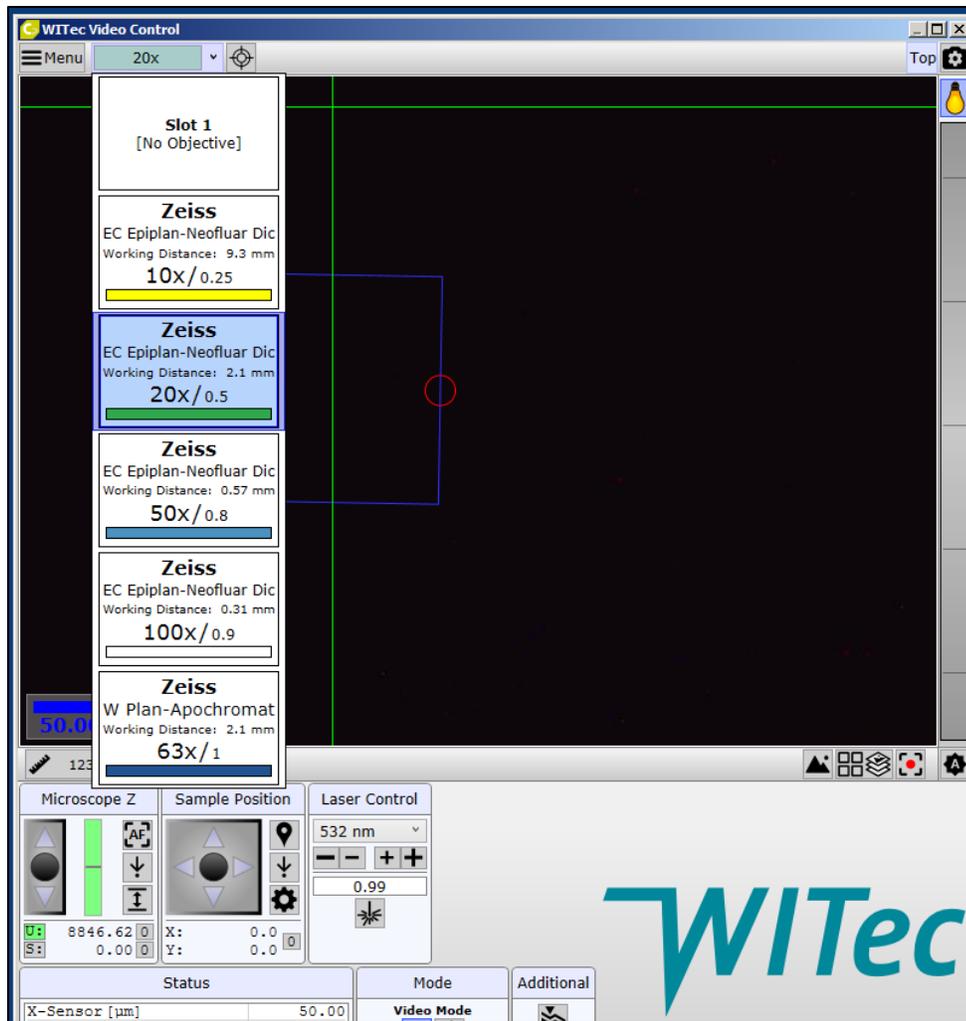
- Calibración del *pinhole*: se debe realizar una pequeña prueba para verificar que el equipo está en óptimas condiciones de trabajo. Para esto se hace uso de una pequeña lámina de silicio brindada por el fabricante.

Los parámetros que se deben utilizar para esta calibración son:

**Cuadro 2.** Parámetros establecidos para el análisis de todas las muestras.

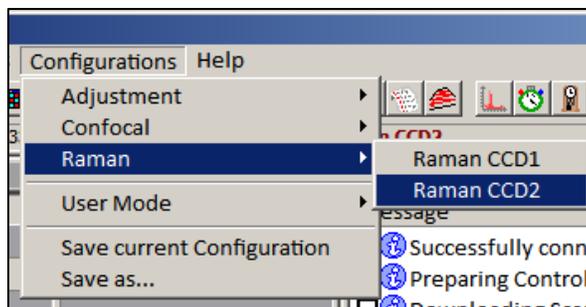
Parámetro	Valor
<i>CCD Detector</i>	CCD2
<i>Laser</i>	532 nm
<i>Laser power</i>	10 mW
<i>Integration time</i>	0,5 s
<i>Grating</i>	300 g/mm
<i>Center Waveleght</i>	3000
<i>Spectral unit</i>	1/cm
<i>Objective</i>	50x
<i>Position (x, y, z)</i>	(0, 0, 0)

- Se enfoca en la superficie de la placa de silicio. Se recomienda para mayor facilidad de visualización comenzar primero con el objetivo PS10x, luego el PS20x y por último el PS50x. Para esto se puede encender momentáneamente el láser con una potencia de 1 mW y poco a poco se regula el eje z (profundidad) hasta que el láser sea un punto pequeño dentro del círculo rojo. Entre más pequeño sea el punto más enfocado estará el láser. Esto se maneja desde la pestaña de "*Laser control*", en el panel "*WITec Video Control*" (Figura 12).

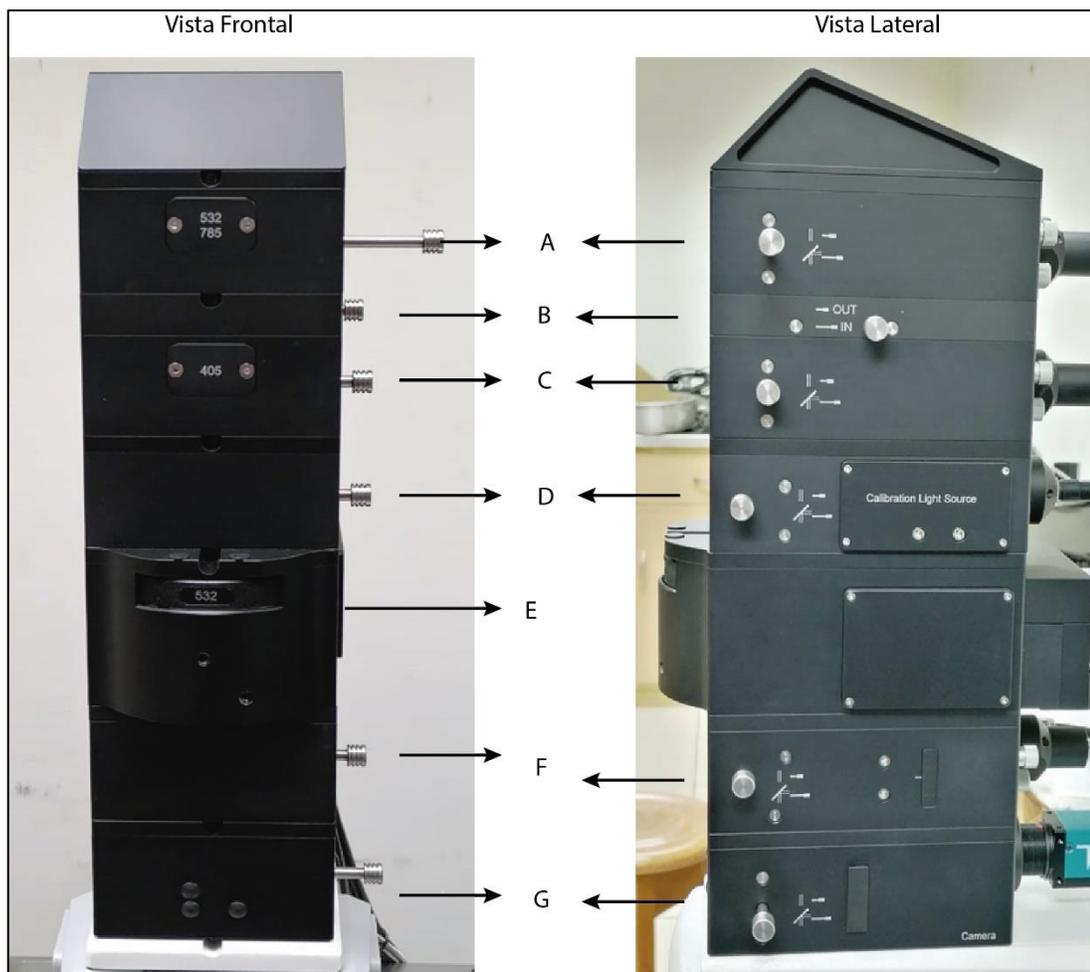


**Figura 12.** Panel *WITec Video Control*. Se muestran las opciones de Menú y selección del objetivo. Contiene los mandos para realizar posicionamientos en los tres ejes, así como también para regular la potencia del láser.

- Una vez hecho esto se apaga el láser y se restablece la potencia a 10 mW.
- El CCD (*Charge Coupled Device*) es el detector que recibe señales de los distintos láseres. Para este Raman el láser de 405 nm (azul) se escoge el *CCD1*, para los láseres de 532 y 785 nm se selecciona el *CCD2*. Esto se hace dentro de la ventana "*Configuration*" (Figura 13). Para nuestro caso sólo se va a utilizar el *CCD2*; el equipo esta calibrado para que por defecto se seleccione automáticamente en la ventana de *Laser control*. Además, en la torre del microscopio se debe seleccionar la compuerta respectiva al láser de 532 nm (Letra A, en Figura 14).



**Figura 13.** Ventana de "Configuration" de Control FIVE Software.



**Figura 14.** Torre del Microscopio donde se muestran los accionamientos de cada compuerta en vista frontal y lateral. Estas corresponden a A: Detector de láseres 532 y 785 nm, B y F: Compuertas adicionales de paso, C: Detector de láser 405 nm, D: Fuente de luz de calibración, E: selector de láser y G: Cámara.

- En la pestaña de "Spectrograph 2", dentro del panel "Control", se escoge el *Grating*, el *Spectral unit* y el *Spectral Center* (Figura 15).

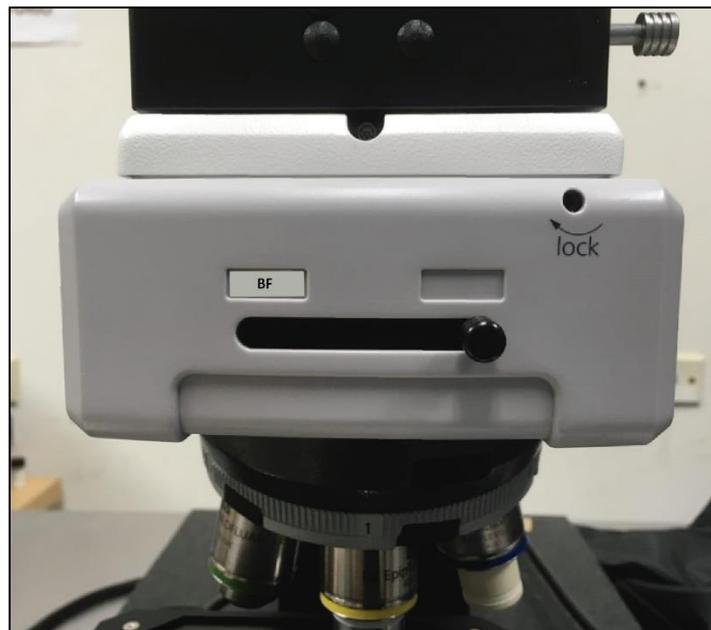
☐ Spectrograph 2	[999.999, G3: 1200 g/mm BLZ=500nm]
Grating	G3: 1200 g/mm BLZ=500nm
Listen	G1: 300 g/mm BLZ=750nm G2: 600 g/mm BLZ=500nm G3: 1200 g/mm BLZ=500nm
Center Wavelength [nm]	532.201
Laser Wavelength [nm]	532.201
Spectral Unit	rel. 1/cm
Spectral Center	999.999
Exit Mirror	Front
Options	Options

**Figura 15.** Pestaña “*Spectrograph 2*”. Los únicos dos parámetros que se deben modificar son el “*Grating*” y “*Spectral Center*”.

- En el panel de “*WITec Video Control*” (Figura 12), que se abre automáticamente desde el inicio del software, se debe verificar el láser y su potencia (ventana “*Laser Control*”), *objective* (selector de láser al lado de “*Menu*”), la posición de las muestras en los ejes x y y (ventana “*Sample position*”) y el eje z (ventana “*Microscope Z*”).
- En la pestaña de “*Oscilloscope*” se selecciona un *Integration time* de 0.5 s (Figura 16). Se cierra la compuerta de la cámara de la torre del microscopio y se selecciona la posición de “*BF (Break Field)*” (*BF*; Figura 17).

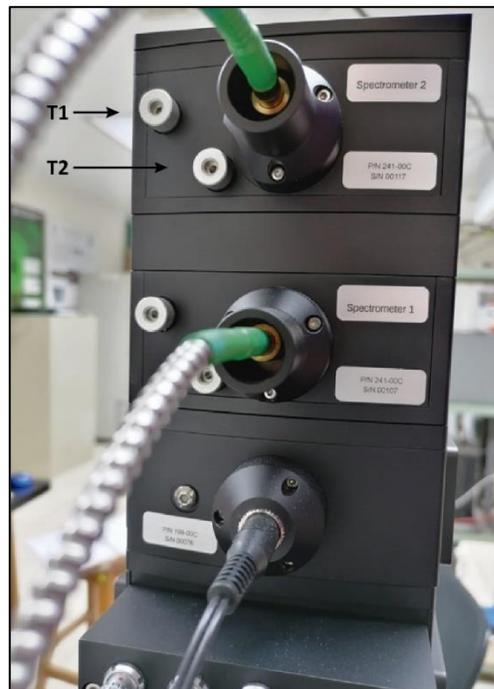
☐ Oscilloscope	Start Oscilloscope
⏹ Stop	Stop
Integration Time [s]	0.05000

**Figura 16.** Pestaña “*Oscilloscope*” del panel “*Control*”. Esta es utilizada para revisiones rápidas de espectros, lo cual sirve de base para configurar los demás parámetros. Sólo se regula el tiempo de integración.



**Figura 17.** Selector de “*BF (Break Field)*”. La posición que se muestra en la imagen, totalmente en la posición derecha, es donde debe estar a la hora de toma de datos.

- Se enciende el osciloscopio y se inicia con la prueba de calibración. Hay que identificar el valor del eje y (*CCD counts*), ya que estos deben llegar a aproximadamente 3785 counts (esto para el estándar de silicio únicamente), o lo más cercano posible a este valor. Si no llegase hasta este valor es debido a que el *pinhole* está desalineado con el detector del espectrógrafo, por lo cual se debe ajustar.
- El ajuste debe realizarse por parte del técnico encargado del equipo, por lo tanto, se debe hacer el reporte en la bitácora y se busca al técnico. En caso de que el técnico dé el visto bueno para que lo haga el investigador, se hace de la siguiente manera:
- Para ajustarlo se debe recurrir a los tornillos de ajuste en la parte superior trasera del microscopio, los que dicen “*CCD2*” (Figura 18). Son dos tornillos ajustables, por lo que hay que hacer uno a uno el ajuste. La idea es buscar la señal más alta, entonces se mueve el tornillo aproximadamente 20° a la vez, haciéndolo de manera que se rota y se suelta inmediatamente. Se inicia en cualquiera de los dos sentidos. En la pantalla del osciloscopio debería aparecer una señal espectral y conforme se mueve el tornillo debería subir, si la señal comienza a bajar hay que cambiar el sentido de rotación. Una vez que está maximizada la señal, se ajusta con el control el eje z, esto para buscar más enfoque y que la señal se maximice aún más. Se repite este proceso hasta que estemos seguros y corroboremos de que la señal tenga la máxima intensidad posible. De ser así se procede con el otro tornillo de la misma manera, y se ajusta el z de la misma manera.



**Figura 18.** Tornillos T1 y T2 calibradores del *pinhole* para el espectrómetro 2, correspondiente al láser 532 nm.

- Una vez maximizada la señal se retira la placa y se reconfiguran los parámetros para realizar las mediciones.

### 5.2.1.2 3B Estrategia de análisis de datos

Basado en el objetivo de estudio y en lo que se desea obtener, se realizaron análisis preliminares para definir los parámetros base bajo los cuales se obtienen los mejores resultados. Además, se debe estudiar los analitos para tomar en cuenta sus particularidades y como éstas afectan el rango de ajuste de esos parámetros. El procedimiento debe ser consistente y trazable, de modo que se pueda replicar.

### 5.2.1.3 4B. Configuración de parámetros

Luego de muchos experimentos se establecieron los parámetros necesarios para las inclusiones fundidas dentro de los piroxenos.

Hay algunos de estos que no se ajustan, solamente se seleccionan y se configuran automáticamente. Tal es el caso del detector CCD y láser de excitación, al escoger el *CCD2* se selecciona el láser al cual está ligado, el 532 nm (Figura 12). Se debe seleccionar también en la torre del microscopio (Figura 14A y 14E).

La potencia del láser corresponde a la cantidad de energía invertida para realizar un análisis de obtención de datos. La cual se estableció fue de 20 mW como máximo. Valores que sobrepasen este generarán calentamientos en la muestra y dependiendo de la profundidad de la burbuja en la inclusión, puede quebrar la cavidad y dejar escapar los volátiles. Asimismo, puede dañar o quemar la muestra, afectando la integridad del sistema.

Por su parte, el *grating* corresponde a la rejilla de difracción las longitudes de onda constituyentes de la dispersión Raman, que luego es recogida en diferentes pixeles de la cámara CCD para su detección. El valor seleccionado fue de 1200 *g/mm* (*groves/milímetro* = ranuras/milímetro), el cual es el de mayor resolución del equipo. El *Spectral center* se definió en 1500 del eje x (*Raman Shift*) para tener una ventana dentro de la cual se pueda observar la *Fermi diad* del CO<sub>2</sub> que es nuestro principal interés.

El *Spectral unit* se refiere a la unidad de medida de energía con la cual se despliegan los espectros Raman en el gráfico, esta unidad corresponde  $\text{cm}^{-1}$ . Por su parte el *spectral center* se refiere al valor de longitud de onda (eje x) en que se desea centrar el espectro a la hora de visualizarlo. En este caso se centró el  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , ya que cercano a este valor se encuentran las bandas de *Fermi diad*.

El número de acumulaciones y el tiempo de integración son los dos parámetros experimentales que más van a variar. El primero corresponde a la cantidad de veces en que el equipo recolecta datos en el mismo punto, mientras que el segundo es el tiempo que dura en hacerlo. El objetivo se deja el de PS50x.

Los parámetros se muestran en el cuadro 3.

**Cuadro 3.** Parámetros base bajo los cuales se realizan los análisis.

Parámetro	Valor
<i>Configuration</i>	CCD2
<i>Excitation wavelength (EW)</i>	532 nm
<i>Laser power (LP)</i>	20 mW
<i>Grating (G)</i>	1200 g/mm
<i>Spectral Center (SC)</i>	1500 (rel. 1/cm)
<i>Number of Accumulations (NA)</i>	5
<i>Integration Time (IT)</i>	45
<i>Objective (Ob)</i>	50x

Estos parámetros se obtuvieron luego de muchos experimentos, y con ellos se obtuvieron los mejores resultados.

#### 5.2.1.4 5B. Ejecución de análisis

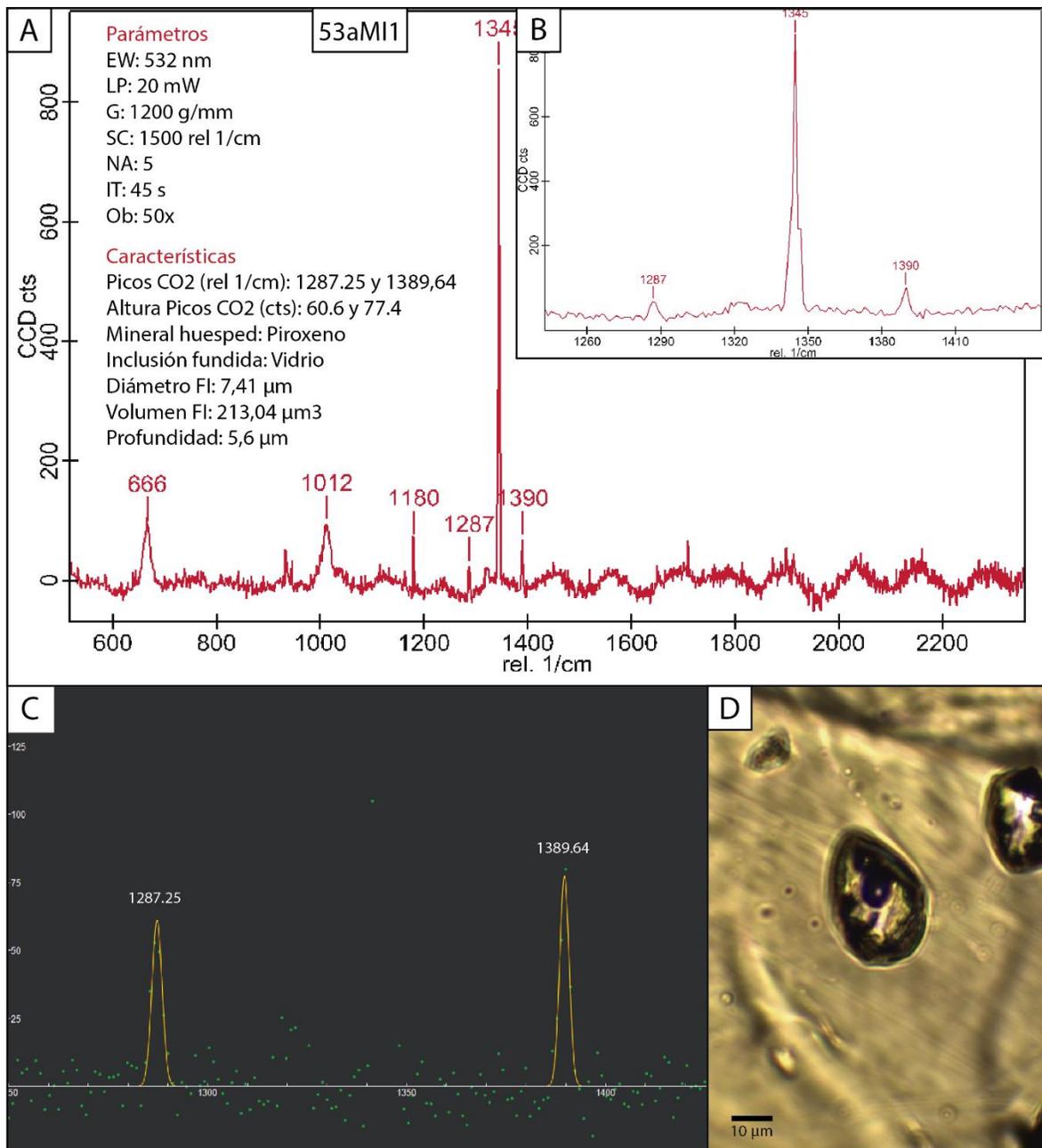
En el laboratorio donde se encuentra el equipo la luz es de tipo fluorescente por lo que antes de ejecutar los análisis se debe apagar. De estar encendida el equipo captará estas longitudes de onda, generando ruido en los espectros. Este ruido se manifiesta en una forma creciente (Figura 20A), y entre más alta sea la fluorescencia más va a opacar las bandas de interés. Se debe estar presente en todo momento para monitorear en caso de que se den fallos. Una vez configurado el equipo se ponen en marcha los análisis.

Una vez definido el punto de análisis en la muestra, se ajusta el láser en las tres dimensiones (x, y, z), y antes de accionar la obtención de datos, se debe cerrar la compuerta G (Figura 14), y activar el "BF (*Break Field*)" (Figura 17), es decir, desplazarlo hasta el extremo derecho.

Como parte de los resultados se muestran análisis realizados en tres burbujas de gas. Estas se encuentran albergadas en inclusiones fundidas de vidrio (*glassy melt inclusions*), las cuales se encuentran atrapadas en cristales de piroxenos (*host*).

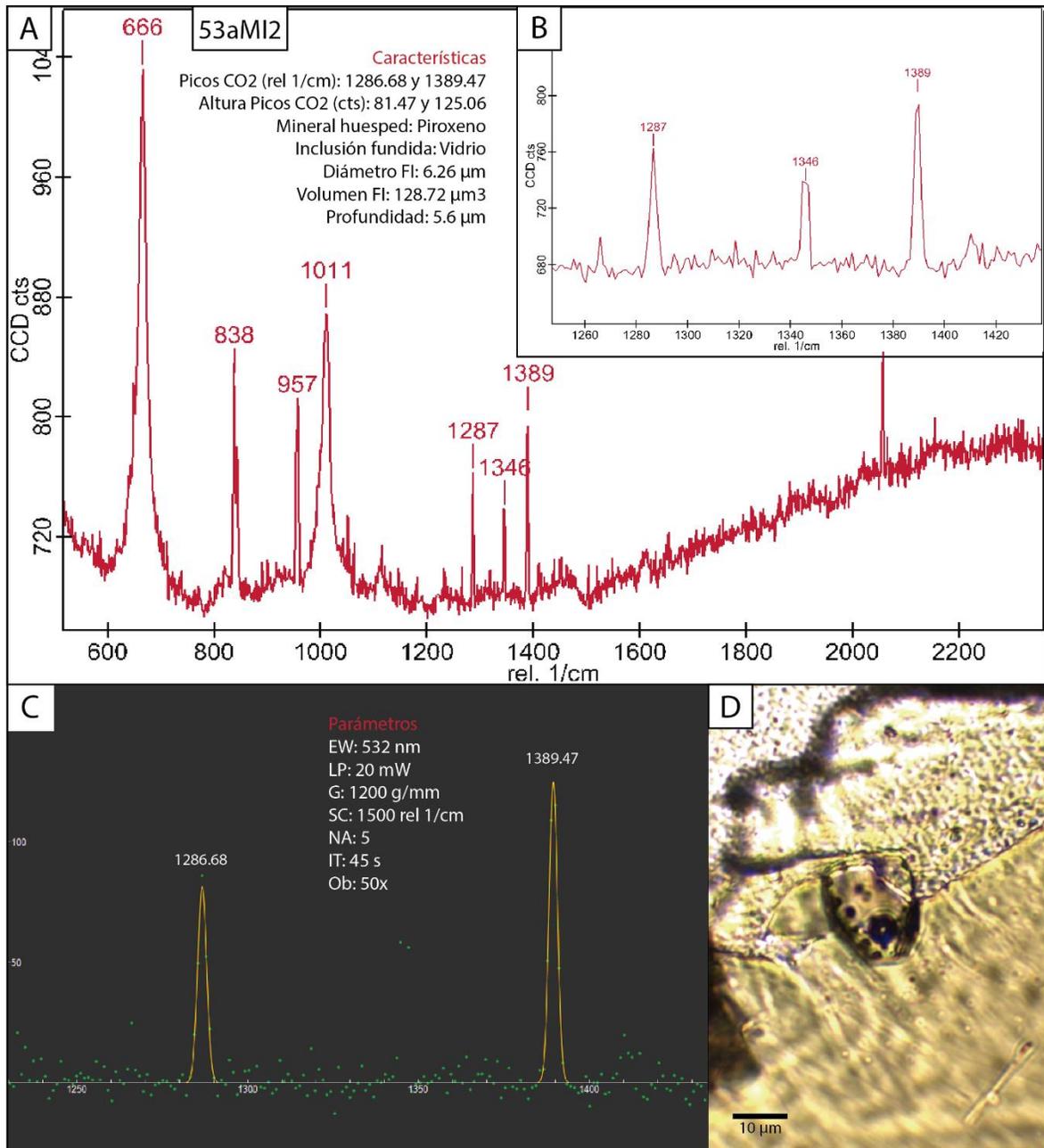
En la Figura 19 A, se puede observar el espectro resultante del análisis efectuado con los parámetros del cuadro 3. A pesar del ruido, la señal del CO<sub>2</sub> se logra reconocer fácilmente (Figura 19B).

Se realizó una corrección de *background* por medio del software *Fityk* (Figura 19C). Esta corrección se realizó manualmente, y se delinean solamente los picos del *Fermi diad* del CO<sub>2</sub>. Además, en se puede notar la apariencia de la inclusión MI2 hospedada en un piroxeno (Figura 19D).

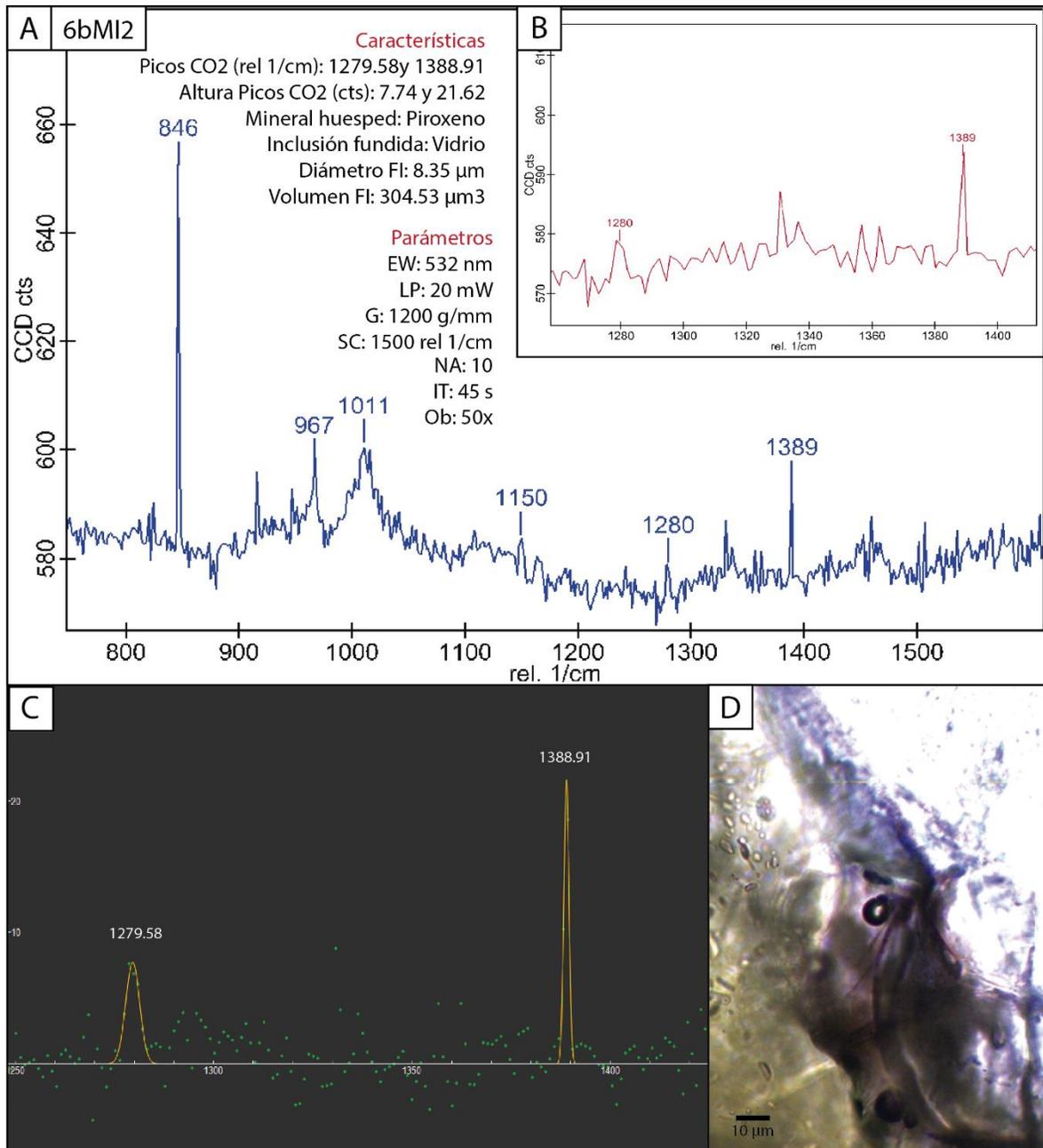


**Figura 19.** Espectro de muestra 53aMI1. A: Espectro completo, se muestran los picos 1287 y 1390 correspondientes a la *Fermi diad*. B: Ampliación del área donde se aprecia mejor la *Fermi diad*. C: *Fermi diad* generada manualmente utilizando el software *Fityk 1.3.1*. En este caso se pueden visualizar mejor y más precisas las bandas de vibración del CO<sub>2</sub>. D: Imagen de la inclusión fundida, se muestra la burbuja de gas generada.

Para la muestra 53aMI2 también se presentó ruido (Figura 20A), aun así, la *Fermi diad* es bastante clara (Figura 20B y C). Del mismo modo se utilizaron los parámetros del cuadro 3.



**Figura 20.** Espectro de muestra 53aMI2. A: Espectro completo, se muestra la *Fermi diad* con los picos 1287 y 1389. B: Ampliación del área donde se aprecia mejor la *Fermi diad*. C: *Fermi diad* generada manualmente con *Fityk 1.3.1* para la mejor visualización de las bandas de vibración del CO<sub>2</sub>. D: Imagen de la inclusión fundida y su burbuja de gas.



**Figura 21.** Espectro de muestra 6bMI2. A: Espectro de mejor calidad, se muestran los picos 1280 y 1389 de la *Fermi diad*. B: Ampliación de la *Fermi diad* y tres espectros cada uno con un set de parámetros distintos. C: *Fermi diad* generada manualmente con *Fityk 1.3.1* para la mejor visualización de las bandas de vibración del CO<sub>2</sub>. D: Imagen de la inclusión fundida que alberga la burbuja de gas.

Para estas 3 muestras el ruido siempre estuvo presente, esto generó que las bandas de CO<sub>2</sub> se vieran un poco opacadas, principalmente en la 6bMI2 (Figuras 19A, 20A y 21A). Los picos mostrados en 1280 y 1389 corresponden al *Fermi diad* del CO<sub>2</sub> (Figura 21A y B), sin embargo, el primero no es tan consistente con las otras muestras.

Además, para esta muestra en particular se tuvo un mejor resultado realizando 10 acumulaciones en lugar de las 5 recomendadas.

Las muestras 53aMI1, 53aMI2 y 6bMI2 son las únicas en las que se logró detectar CO<sub>2</sub>. En este punto no se puede determinar la concentración de este gas dentro de la inclusión, porque primero debe estar calibrado el equipo y se debe contar con muestras estándar.

#### 5.2.1.5 6B. Procesamiento de datos

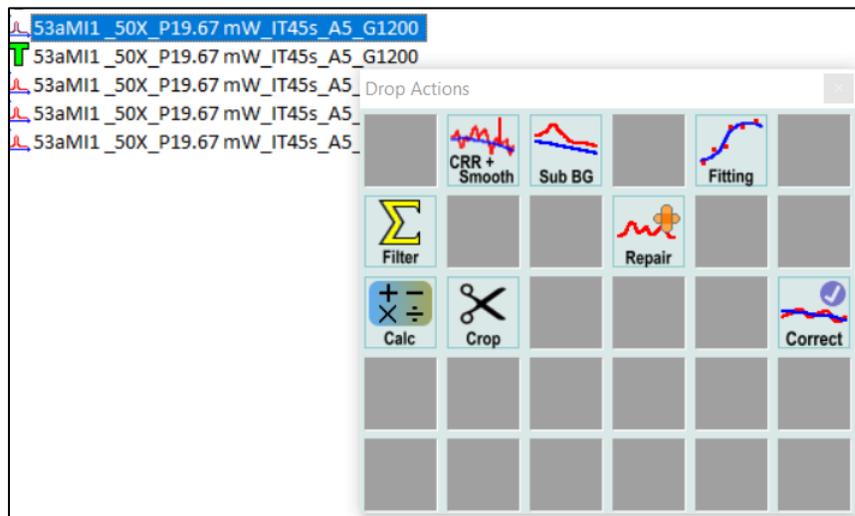
Una vez obtenidos los datos crudos, se realizan los tratamientos de las señales por medio del software *Project FIVE* de *WITec*, con el fin de lograr un aspecto más adecuado y presentar espectros de mejor calidad. Estas luego se correlacionarán con bases de datos como *RRUFF* (Lafuente et al., 2016), que es una base de datos científica de acceso libre de espectros Raman, química y difracción de rayos x de minerales.

El proceso es diferente para cada muestra debido a que la señal se ve afectada por la estructura interna del huésped (si es vidrio, cristal o heterogénea), por su transparencia, por la profundidad de la inclusión, por contaminación en la superficie, por minerales opacos u otros cristales cercanos a la inclusión o incluso fluorescencia natural de la muestra.

El siguiente es el orden en el que se procesan los datos:

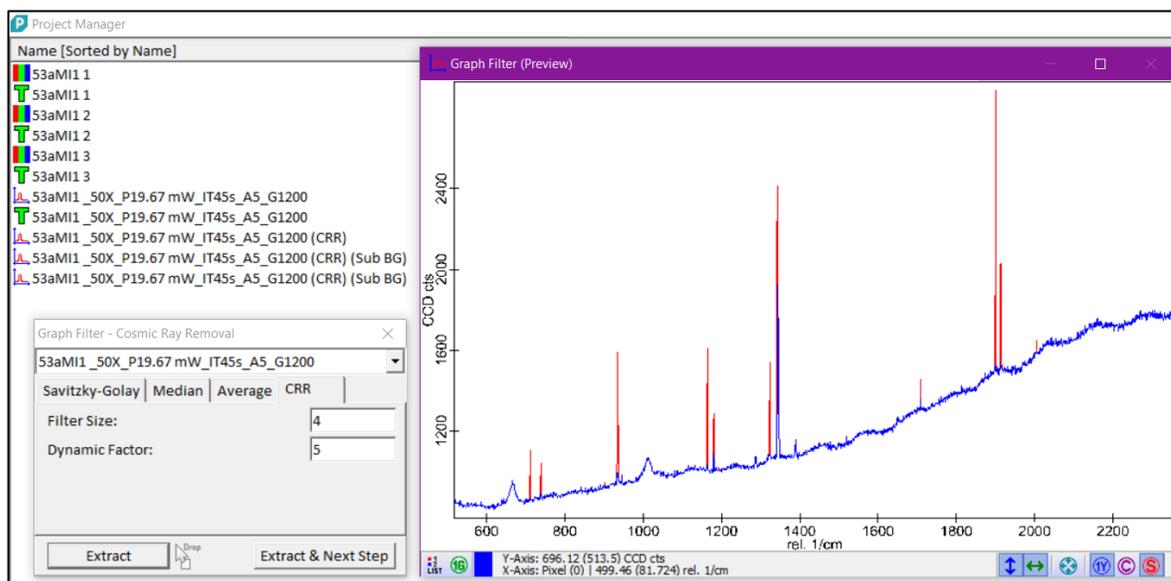
##### I. Cosmic Ray Removal and Smoothing (CRR + Smooth)

Cumple dos funciones, primero remueve los rayos cósmicos que son detectados durante el análisis y además suaviza el trazo del espectro. Estos rayos pueden ocasionar una mala interpretación del espectro, sin embargo, tienen una geometría muy elongada en el eje y (*CCD counts*) que hace que se detecten con facilidad. La segunda función suaviza el espectro para eliminar ruido visual. Para hacerlo se selecciona el espectro en el panel de *Project Manager*, se acciona el clic izquierdo y se mantiene arrastrándolo hacia la derecha. De esta forma aparece el cuadro de “*Drop Actions*” (Figura 22) en el cual se selecciona “*CRR + Smooth*”.



**Figura 22.** Cuadro de “*Drop Actions*” con el cual se muestran las opciones de tratamiento de los espectros.

Luego de esto aparecen los paneles previos de “Graph Filter” y “Graph Filter – Cosmic Ray Removal” (Figura 23). En este último, dentro de la pestaña “CRR” se escoge el tamaño de filtro y el factor dinámico que más se ajusten al espectro, de modo tal que no se elimine información de las bandas de interés. Entre mayor sea el valor del filtro más se va a horizontalizar el ruido, mientras que entre más alto sea el valor del factor dinámico mejor se va a restituir a su tamaño original las bandas verdaderas.



**Figura 23.** Paneles previos para realizar la substracción de los rayos cósmicos de los espectros. El espectro rojo es el dato crudo, mientras que el azul es el procesado.

Asimismo, los valores con los que se puede filtrar la señal tienen un máximo más allá del cual el espectro no va a cambiar. Esto está en correspondencia con la señal obtenida, por lo tanto, es decisión de cada investigador como quiera tratar sus datos, siempre y cuando sea consistente.

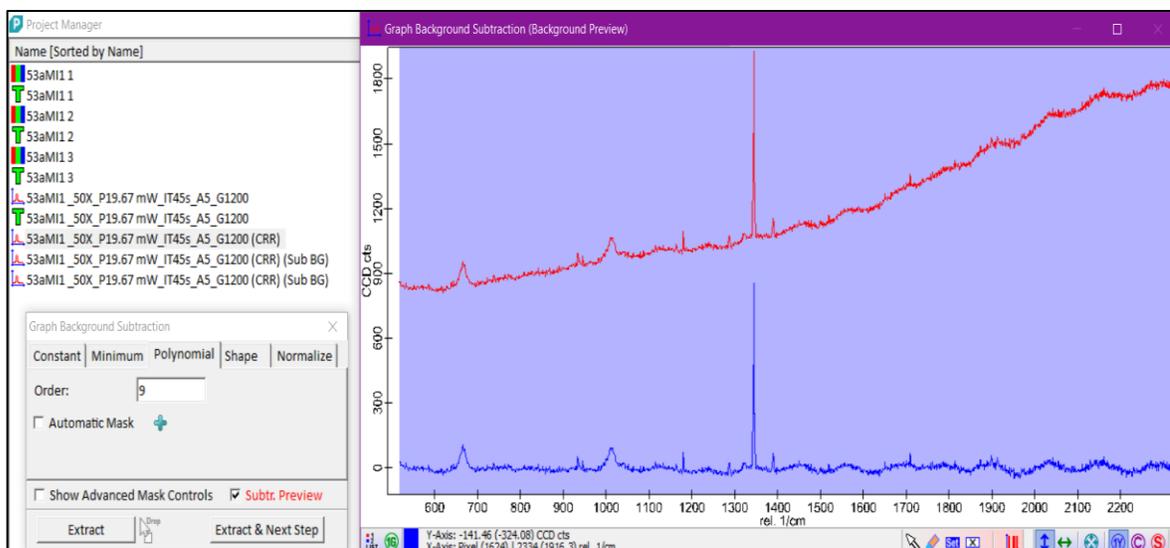
## II. Background substraction (Sub BG) – Software Project Five

Cuando el ruido en el espectro se manifiesta en forma de muchos picos de baja intensidad y alta frecuencia, una de las razones de esto es porque la cámara CCD no está suficientemente fría. Esto ocurre porque la cámara interpreta los electrones generados por temperatura como fotones y los confunde por señal.

Este filtro entonces se utiliza para disminuir el ruido en la señal espectral, de modo que, la línea base sobre la cual sobresalen los picos se horizontalice y de esta manera obtener una mejor visualización.

Se realiza por medio del panel de “Drop Actions”, utilizando la opción de “Sub BG”. Luego de esto aparecen los paneles previos de “Graph Background Substraction” y “Graph Background Substraction (Background Preview)” (Figura 24).

De nuevo, es decisión de cada investigador como quiere visualizar o mostrar los datos. En este caso se realizó el filtrado polinomial (Figura 24), donde se escoge la intensidad del orden máximo del filtro.



**Figura 24.** Páneos previos para eliminar el ruido de los espectros. El espectro rojo es el dato crudo, mientras que el azul es el procesado.

### III. Background subtraction (Sub BG) – Software Fityk

En ocasiones resulta un tanto difícil realizar la substracción del ruido por medio del software *Project Five*, o los datos no se visualizan de la mejor manera. Por esta razón, se utiliza el software de acceso libre *Fityk* (Wojdyr,2010) con el que se pueden ajustar las bandas manualmente, lo que permite un mayor control de los datos y por consiguiente una mejor visualización para realizar cálculos.

Primero se inicia el programa y se carga el archivo en el ícono . Una vez abierto se muestra el espectro dibujado por medio de puntos (Figura 25). Se selecciona la función “Baseline mode” (  ) y se deben ir marcando con clic izquierdo los puntos (puntos rojos en la imagen) donde iría la línea base sobre la cual los picos se levantan, esto es, una línea de tendencia de los datos.

Para facilitar el proceso se puede hacer zoom al espectro. Luego se procede a seleccionar el ícono de “Strip Background” (  ) y el espectro se ajusta.

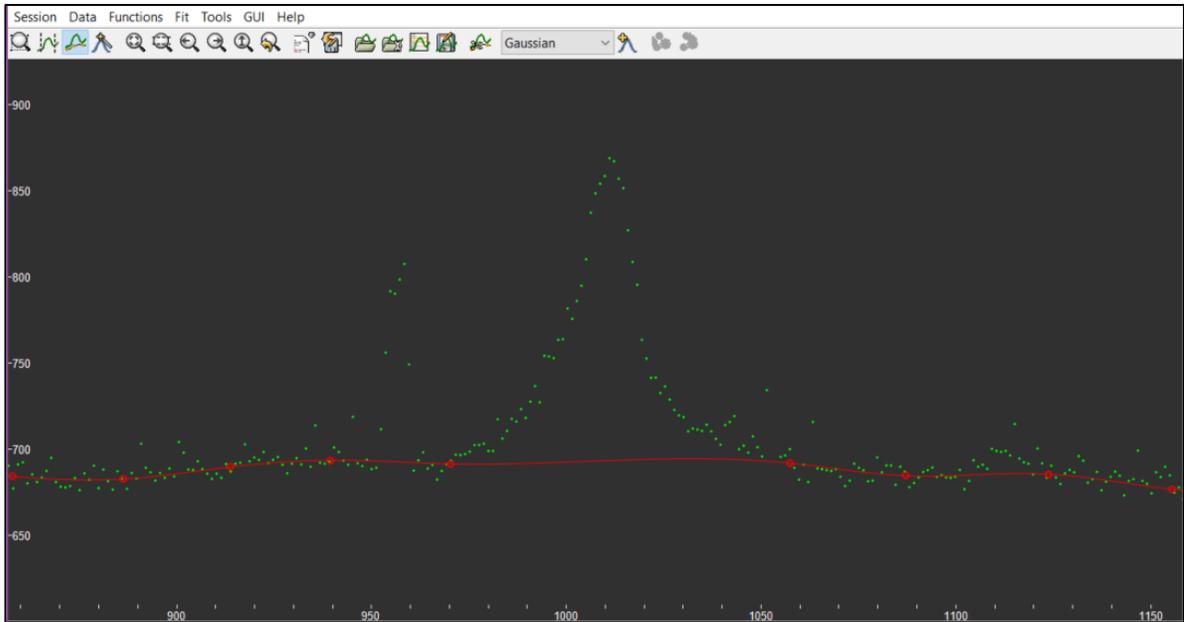


Figura 25. Substracción manual del ruido por medio de software *Fityk*.

Una vez abiertos el espectro se selecciona el ícono  “*Add peak mode*” y con clic izquierdo presionado se dibuja un pico donde teóricamente están las bandas, en este caso, de CO<sub>2</sub>. De todas maneras, el gráfico muestra los picos por medio de puntos (Figura 26). En la pestaña de “*functions*” se muestran los valores precisos de estas bandas.

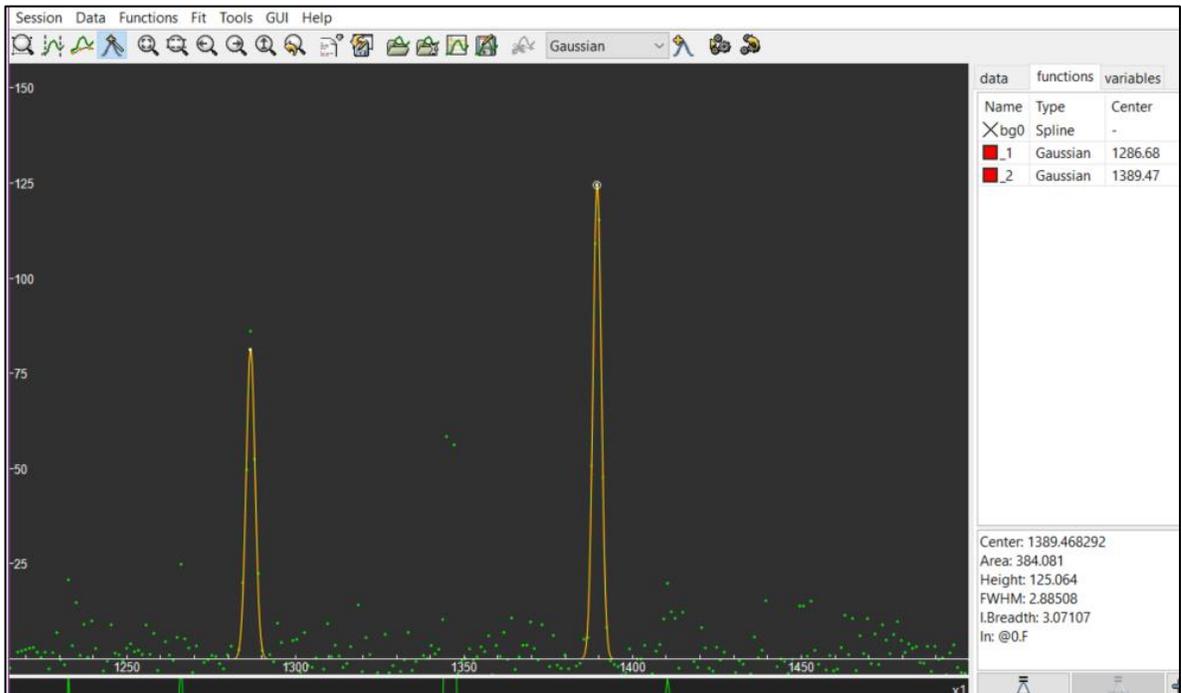


Figura 26. Selección manual del *Fermi* diad por medio de software *Fityk*.

Para la exportación del gráfico se puede hacer en formato de imagen y se puede ajustar el tamaño al gusto de cada investigador.

#### 5.2.1.6 7B. Comparación con espectros de referencia

La comparación de los datos obtenidos puede realizarse recurriendo a trabajos previos que hayan estudiado las especies volátiles de interés. Se debe tener en cuenta, eso sí, la configuración de los parámetros y el equipo utilizado en estos trabajos, si está calibrado o no, y las referencias que estos utilicen. Estos factores pueden afectar la forma en que se obtienen los datos, pero pueden servir como una aproximación para la identificación.

Segundo, de existir la posibilidad, se puede recurrir a laboratorios que hayan realizado análisis con las especies volátiles de interés, y que además tengan el equipo calibrado. De igual manera que el caso anterior, tomar en cuenta todas las diferencias en el equipo, parámetros y forma en que se realizaron los análisis.

### 5.3 Prototipo de Celda

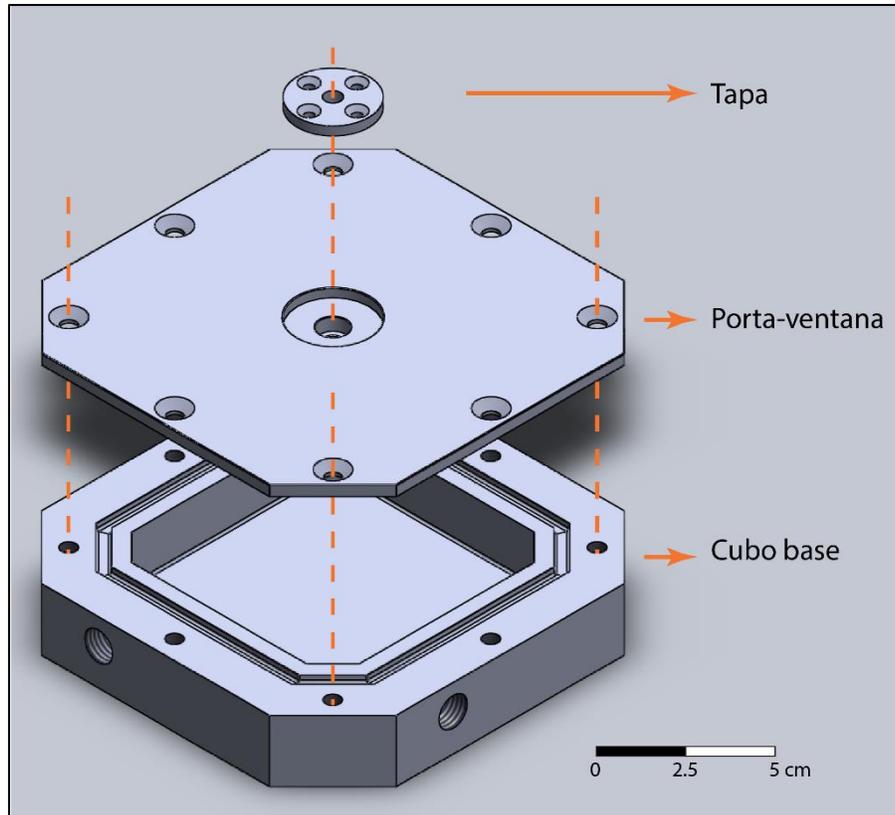
Como parte de los objetivos de este trabajo se diseña esta celda de almacenamiento de gases para posibilitar la futura cuantificación de especies volátiles.

Para utilizar este equipo como densímetro de CO<sub>2</sub> se necesita de las variables de presión, temperatura y volumen, ya que la densidad depende de ellas (Lin et al., 2007; DeVitre et al., 2021). Es aquí donde la celda juega un papel clave, debido a que este instrumento permite tener condiciones controladas durante la ejecución de los análisis.

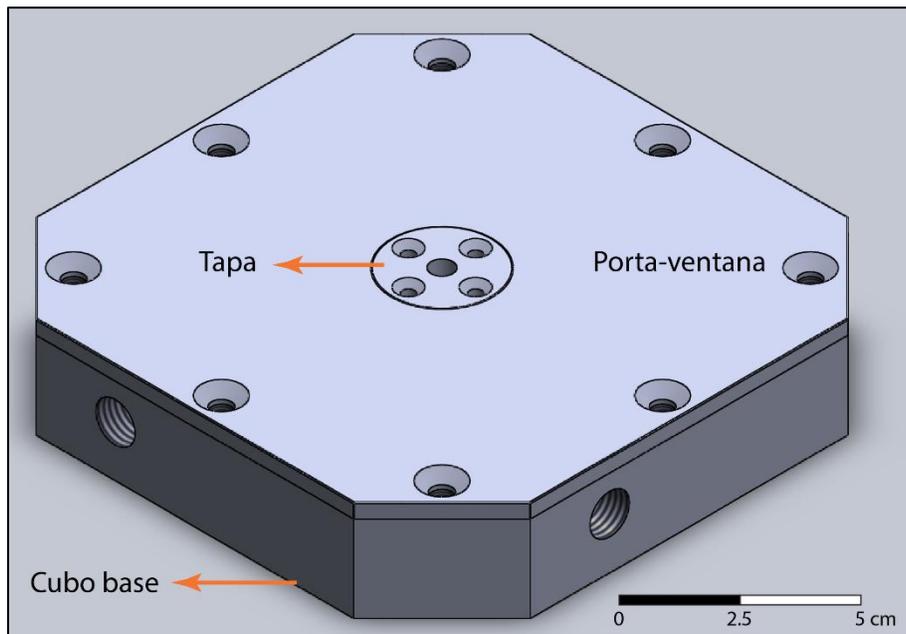
Cuando se mide en el Raman, en cada punto resulta una *Fermi diad* específica para cada presión y temperatura, y para obtener esa densidad, alguna de las tres variables (P, T y V) debe permanecer constante (DeVitre et al., 2021). Con la celda se logra mantener el volumen constante, y ahí recae su importancia.

Ahora bien, a la hora de diseñarla se tomaron en cuenta varios factores; el material con el que se construirá, las dimensiones y la configuración de ensamblaje con el equipo de espectroscopía.

Para la estructura de la celda se diseñaron tres piezas desmontables, un cubo base, un portaventanas y una tapa (Figura 27 y 28). Las tres piezas serán unidas por medio de tornillos y selladas por medio de empaques tipo *O-rings* de hule (ver sección 5.3.2).



**Figura 27.** Esquema de la proyección del ensamblaje de las piezas cubo base, porta-ventanas y tapa que conforman la estructura de la celda. Detalle de las dimensiones se indican en la sección 5.3.2.



**Figura 28.** Esquema de las piezas cubo base, porta-ventanas y tapa ensambladas que conforman la estructura de la celda. Detalle de las dimensiones se indican en la sección 5.3.2.

### 5.3.1 Material

#### 5.3.1.1 Estructura/armazón de celda

El material seleccionado para el armazón de la celda es el acero inoxidable. Esto porque nos aseguramos que los gases que van a ser contenidos para la calibración no van a generar ningún tipo de reacción con el mismo. El enfoque principal es el CO<sub>2</sub>, por lo que el acero inoxidable es el más adecuado.

Además, por cuestiones de diseño y espacio de trabajo disponible en el equipo, el acero inoxidable representa un material robusto para el acople y configuración con el equipo adicional de medición, bombeo y monitoreo, que corresponde con el manómetro, flujómetro y bomba de vacío.

#### 5.3.1.2 Ventana de transmisión óptica

Las especies volátiles mayores, menores y traza se encuentran dentro del rango de vibración de 546-4457 cm<sup>-1</sup> (Cuadro 4). Para esto es necesario un material que sirva de ventana óptica con la cual el equipo pueda visualizarlos y por lo tanto medirlos. El material idóneo para este fin es el Bromuro de Potasio (KBr). Con este material se elaborará una lámina de un diámetro de 10 mm y un espesor de 1 mm. La ventana de transmisión de este compuesto es de 100% en el rango de 400-4000 cm<sup>-1</sup>, lo que quiere decir que no muestra absorción y por lo cual la medición será muy precisa.

La Fermi diad del CO<sub>2</sub> varía algunas unidades dependiendo su concentración en la inclusión (Davis & Oliver, 1972; Rosso & Bodnar, 1995; Frezzotti et al., 2012; Moore et al., 2015), por esta razón el KBr funciona a la perfección para observar este gas. Además, su bajo costo y preparación lo hacen factible para nuestro objetivo.

**Cuadro 4.** *Bandas de Raman* para las especies volátiles mayores, menores y trazas. Clasificación de rango basado en Fischer & Chiodini, 2015. vs: *very strong*, s: *strong*, m: *medium*, w: *weak*. \*\* Bandas anchas de varios cientos de cm<sup>-1</sup>. (++): dominan en. (+): Abundan en.

Especie	Nombre	* Abundancia en... M: magmatic V: volcanic H: hidrotermal	Raman Bands (cm <sup>-1</sup> ) (Gases)	Raman Bands (cm <sup>-1</sup> ) (Solutos en Fluidos Acuósos)	Ventana	Reference
H <sub>2</sub> O	Agua	(++) M, V, H	vs 3657-3756 w 1595 (1)	vs 2750-3900 w 1630 **, (2a, b)	KBr	(1) Fraley, P.E., Rao, K.N., Jones, L.H., 1969. High resolution infrared spectra of water vapor: v <sub>1</sub> and v <sub>3</sub> of H <sub>2</sub> O. <i>Journal of Molecular Spectroscopy</i> 29, 312–347. (2a) Walrafen, G.E., 1967. Raman spectral studies of effects of temperature on water structure. <i>Journal of Chemical Physics</i> 47, 114–126. (2b) Walrafen, G.E., 1967. Raman spectral studies of effects of temperature on water structure. <i>Journal of Chemical Physics</i> 47, 114–126.
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	(++) M, V, H	s 1285 vs 1388 w 1270 (3)	vs 1384 m 1276 (4)	KBr	(3) Rosso, K.M., Bodnar, R.J., 1995. Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of CO <sub>2</sub> in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO <sub>2</sub> . <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 59, 3961–3975. (4) Davis, A.R., Oliver, B.G., 1972. A vibrational-spectroscopic study of the species presents in the CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O system. <i>Journal of Solution Chemistry</i> 1, 329–339.

S	Azufre	-				
Cl	Cloro	-	547.3 liq (18) 546 (19) 553 (19)		KBr	(18) Gill, E. B., & Steel, D. (1977). Raman spectrum of liquid chlorine. <i>Molecular Physics</i> , 34(1), 231–239. <a href="https://doi.org/10.1080/00268977700101661">https://doi.org/10.1080/00268977700101661</a> (19) Chang, H., & Hwang, D. (1977). The resonance Raman spectrum of gaseous chlorine. <i>The Journal of Chemical Physics</i> , 67(10), 22–24. <a href="https://doi.org/10.1063/1.434610">https://doi.org/10.1063/1.434610</a>
F	Flúor	-	891 (17)		KBr	(17) Anbrycnuk, D. (1951). The Raman spectrum of fluorine, 29(2338), 151–158. <a href="https://doi.org/doi:10.1139/p51-018">https://doi.org/doi:10.1139/p51-018</a>
SO2	Dióxido de azufre	(+) M, V	s 1151 w 524 (7)	-	KBr	(7) Herzberg, G., 1945. <i>Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules</i> . Van Nostrand, Princeton. 285 pp.
H2S	Ácido sulfhídrico	H	2611 (5)	2570 -2590 (6)	KBr	(5) Burke, E.A.J., 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. <i>Lithos</i> 55, 139–158. (6) Dubessy, J., Boiron, M.C., Moissette, A., Monnin, C., Stretenskaya, N., 1992. Determination of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectrometry. <i>European Journal of Mineralogy</i> 4, 885–894.
HCl	Ácido clorhídrico	(+) M, V	2510 (11) 2873 (12) 2881 (12) 2713 (13) 2757 (13) 2706 (14) 2716 (14) 2745 (14) 2755 (14) 2990 (15) 3073 (16)		KBr	(11) Bazylewski, P., Divigalpitiya, R., & Fanchini, G. (2017). In situ Raman spectroscopy distinguishes between reversible and irreversible thiol modifications in l-cysteine. <i>RSC Advances</i> , 7(5), 2964–2970. <a href="https://doi.org/10.1039/c6ra25879d">doi:10.1039/c6ra25879d</a> . (12) Devendorf, G. S., Benamotz, D., Souza, L. E. S. De, Devendorf, G. S., & Ben-amotz, D. (2006). Raman spectroscopy and theoretical modeling of HCl vibrational frequency shifts in high pressure argon Raman spectroscopy and theoretical modeling of HCl vibrational frequency shifts in high pressure argon, 3479(1996). <a href="https://doi.org/10.1063/1.471053">https://doi.org/10.1063/1.471053</a> (13) Wang, C. H., & Fleury, P. A. (1970). Raman Studies of Molecular Motion in Liquid and Solid HCl. <i>The Journal of Chemical Physics</i> , 53(6), 2243–2249. <a href="https://doi.org/10.1063/1.1674319">https://doi.org/10.1063/1.1674319</a> (14) Ito, M., Suzuki, M., & Yokoyama, T. (1969). Raman Spectra of Hydrogen and Deuterium Halide Crystals. <i>The Journal of Journal Of</i> , 50(7), 2949–2960. <a href="https://doi.org/10.1063/1.1671490">https://doi.org/10.1063/1.1671490</a> (15) American Institute of Physics Handbook. Dwight E. Gray (Ed.) American Institute of Physics Handbook McGraw-Hill Book Company Inc. 1957 (16) Grayson, M. (2003). <i>The Infrared and Raman Spectroscopic Signals of HF, HCl, HBr and HI</i> , 2, 3–8.
HF	Ácido fluorhídrico	(+) M, V	4138 (15) 4457 (16)		ZnS	
H2	Hidrógeno	-	vs 4146 w 4126 w 4143 w 4161 w 1032 w 586 w 354 (8)	-	AgBr o AgCl	(8) Dubessy, J., Pagel, M., Bény, J.-M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C., Poty, B., 1988. Radiolysis evidenced by H2–O2- and H2-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. <i>Geochimica Cosmochimica Acta</i> 52, 1155–1167.
CH4	Metano	H	vs 2917 w 3020 (10)		KBr	(10) Brunsgaard-Hansen, S., Berg, R.W., Stenby, E.H., 2002. How to determine the pressure of a methane-containing gas mixture by means of two weak Raman bands, $\nu_3$ and $2\nu_2$ . <i>Journal of Raman Spectroscopy</i> 33, 160–164
CO	Monóxido de carbono	(+) M, V	2143 (5)	-	KBr	(5) Burke, E.A.J., 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. <i>Lithos</i> 55, 139–158.
NH3	Amoniaco	-	3336 (5)	NH4 vs 3040 sh 2870 (11)	KBr	(5) Burke, E.A.J., 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. <i>Lithos</i> 55, 139–158. (11) Schmidt, C., Watenphul, A., 2010. Ammonium in aqueous fluids to 600 °C, 1.3 GPa: a spectroscopic study on the effects on fluid properties, silica solubility, and K- feldspar to muscovite reactions. <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 74, 6852–6866.
N2	Nitrógeno	M	2331 (9)		KBr	(9) Herzberg, G., 1950. <i>Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules</i> , Second edition. Van Nostrand, Princeton,

O2	Oxígeno	-	1555 (5)	KBr	(5) Burke, E.A.J., 2001. Raman microspectrometry of fluid inclusions. <i>Lithos</i> 55, 139–158.
----	---------	---	----------	-----	--

Para especies como el ácido fluorhídrico (HF) e hidrógeno (H<sub>2</sub>), que tienen bandas entre 4100 y 4500 cm<sup>-1</sup> (Dubessy et al., 1988; Schrötter, 2001; Grayson, 2005), es necesario el uso de ventanas de (Ge, Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para su medición, en caso de que así se requiera.

La elaboración de la ventana se realizaría en el Laboratorio de Geoquímica de la ECG, por medio del equipo de fusión de marca *LeNeo Fluxer*.

### 5.3.2 Dimensiones

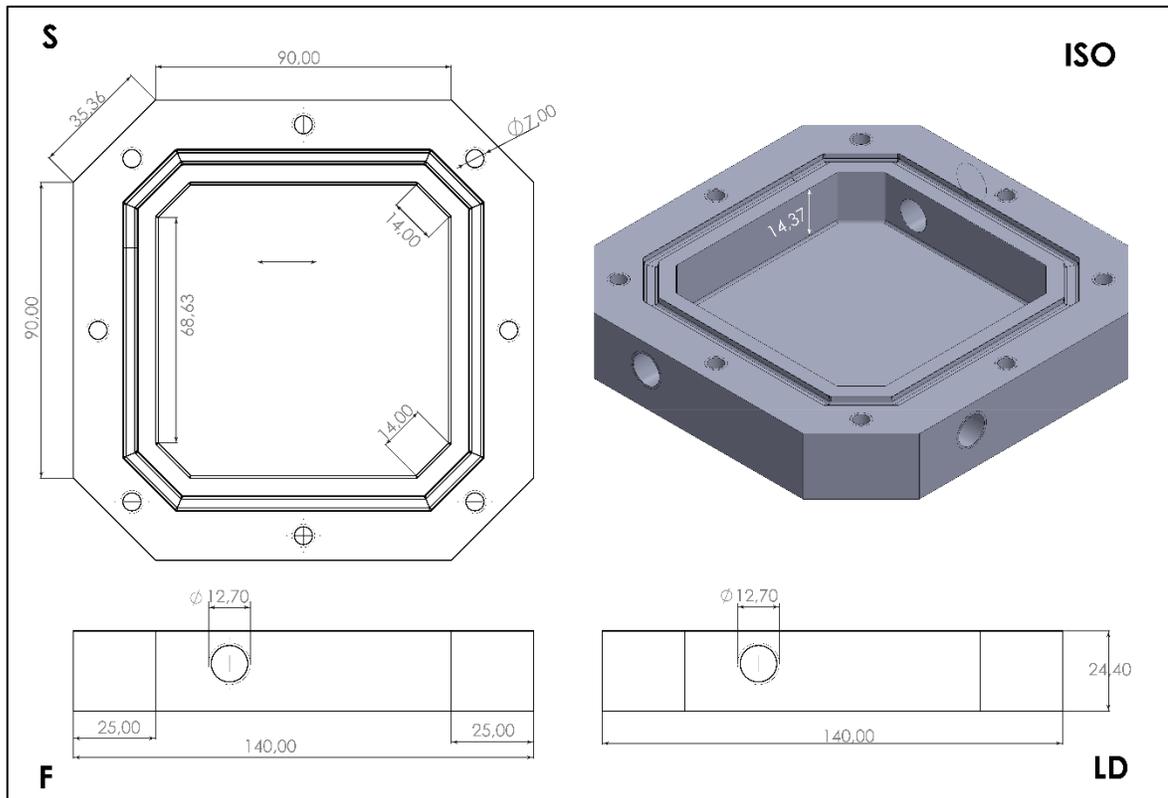
A la hora de escoger el diseño de la celda se decidió maximizar el tamaño en sus tres dimensiones. La razón de esto se debe a la naturaleza de las muestras a analizar, ya que, al ser gaseosas, a la hora de realizar las mediciones va a ser un tanto más complejo que el láser capte una molécula debido a su densidad. Por lo tanto, al tener un mayor volumen dentro de la cámara se puede llegar a tener una mayor cantidad de moléculas movilizándose y, por lo tanto, un mayor paso óptico, lo cual beneficiará las mediciones.

La plataforma del microscopio mueve toda la sección superior del microscopio a lo largo el eje Z. Accionado por un motor de paso a paso, la plataforma se acciona con un paso mínimo de 10 nm y el rango de movimiento máximo es de 30 mm. Por esta razón, la altura máxima, tomando en cuenta las tres piezas ensambladas es de 25.4 mm (1 pulg), de esta manera se permanece dentro del rango permitido en este eje, además del hecho que no se verá comprometida la integridad los objetivos de la torreta. Asimismo, las dimensiones de largo y ancho de la celda tiene una longitud de 140 mm, que se mantienen dentro de la plataforma de 150 mm del *scan table* del microscopio. El objetivo de esto es para abarcar todo el espacio de trabajo disponible en los ejes *x* y *y*, e igualmente que la celda encaje con la plataforma y que permanezca completamente estática durante los análisis.

La primera pieza del ensamblaje es el cubo base. Debido a que va acoplado por medio de 8 tornillos de 7 mm de diámetro y se necesitan 3 perforaciones de 12.7 mm en 3 de sus paredes (Figura 29), se diseñó con paredes de un espesor de 25 mm para aportar robustez.

Las perforaciones laterales para las conexiones del flujómetro, el vacuómetro y la bomba de vacío, se diseñaron para un diámetro nominal de 1/4 pulg para rosca *NTP*, siendo este una medida estandarizada con la cual se logra una muy buena accesibilidad a la fitinería y acoples industriales. El valor de 12.7 mm corresponde al valor real del diámetro para los roscados (Figura 29). El mismo principio aplica para las perforaciones y roscado de los tornillos, siendo 5 mm el diámetro nominal y 7 mm el diámetro real correspondiente al diámetro máximo generado por la rosca.

El fondo del cubo tiene un espesor de 3 mm en su sección más gruesa y de 2 mm en su sección más delgada. Este milímetro de diferencia corresponde con el desbaste necesario para el acoplamiento tipo machihembrado de la base al *scan table*.

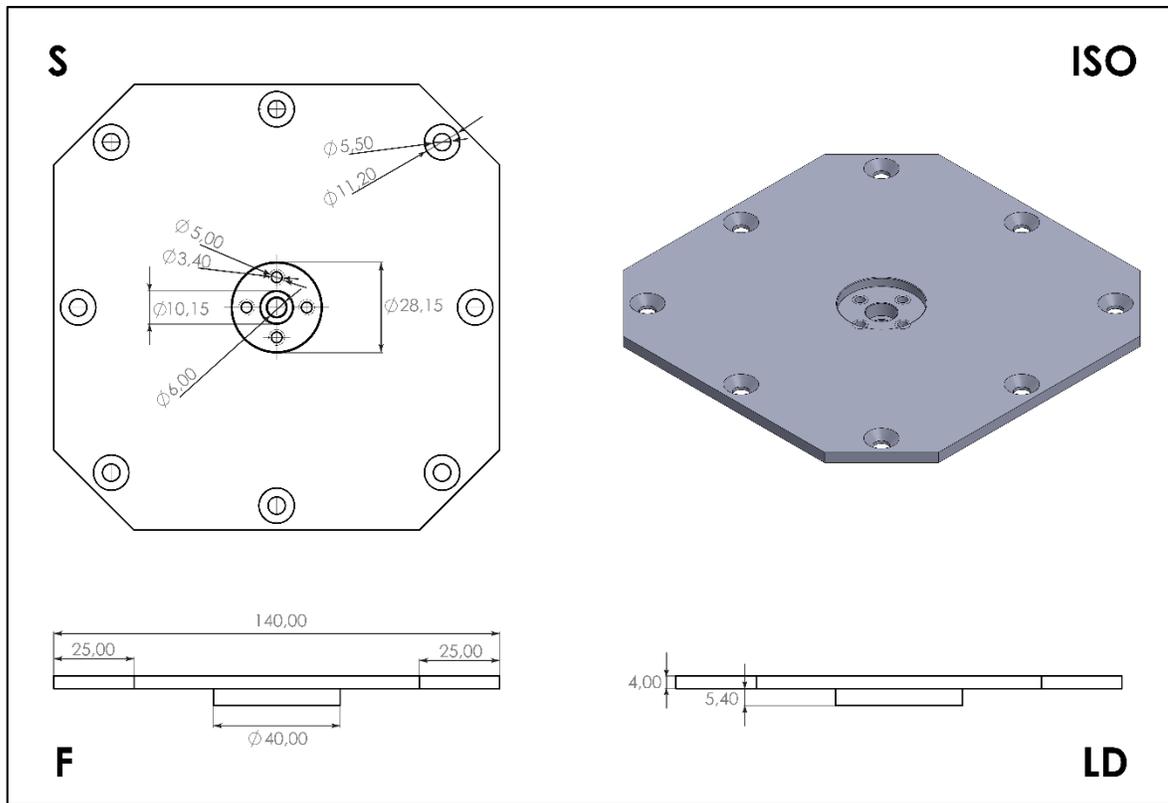


**Figura 29.** Vista superior (S), frontal (F), lateral derecha (LD) e isométrico (ISO) del cubo base de la celda. Todas las dimensiones se encuentran en milímetros.

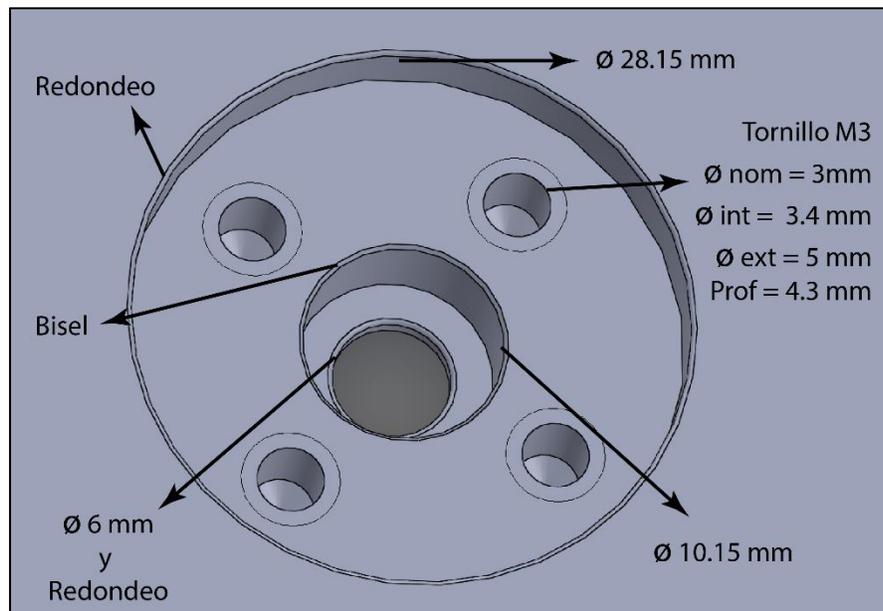
La segunda pieza corresponde al porta-ventanas., en ella va a ser colocada la ventana de KBr (Figura 30). Irá ensamblada como se muestra en las figuras 27 y 28, por medio de tornillos *M5 ANSI* de cabeza de perfil avellanado de 5 (*M5*) x 15 mm. El orificio y la cabeza avellanada son para que el tornillo quede completamente encajado al ras de la pieza y se vea totalmente lisa, sin interferir con el espacio de trabajo.

En esta misma pieza irá colocada la ventana de KBr de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Se colocará en la superficie correspondiente al 3er nivel, que se encuentra bordeado por el orificio de 10.15 mm (Figura 30). Justo por debajo de la ventana irá el sello O-ring de 1 mm de diámetro transversal y 8 mm de diámetro. La pieza lleva redondeos en los bordes superior e inferior y un bisel de 45° en el borde superior del segundo nivel (Figura 30). Asimismo, los orificios de 10.15 mm y 28.15mm, tienen un exceso de desbaste de 0.15 mm debido a que debe haber este margen de luz para que la tapa que va ensamblada justo encima y que prensa la ventana no tenga fricción alguna y que encaje a la perfección.

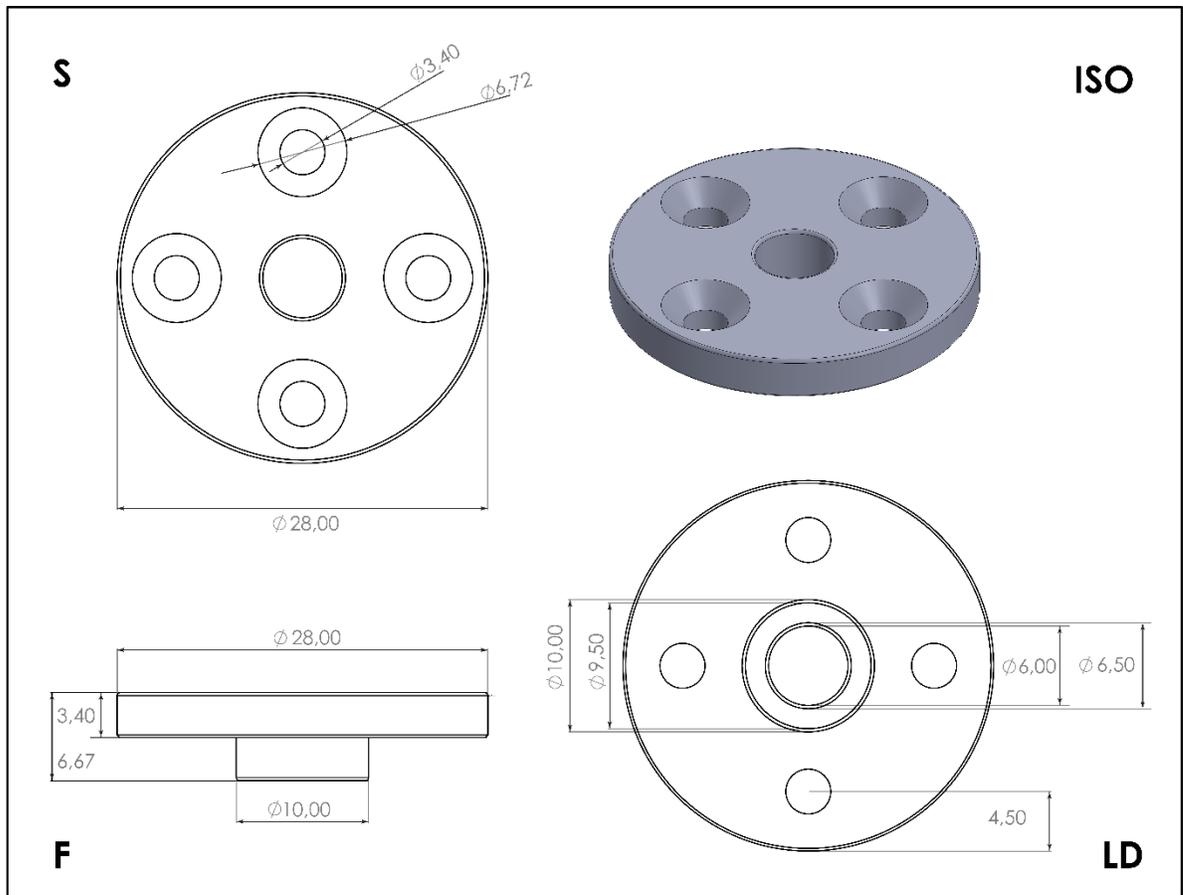
Lleva 4 perforaciones para tornillos *M3 ANSI* milimétricos de cabeza de perfil avellanado de 3 (*M3*) x 4.3 mm de profundidad. Y que corresponden a los tornillos que fijarán la tapa. Esta última pieza tiene un espesor total de 10.07 mm (Figura 31).



**Figura 30.** Vistas superiores (S), frontal (F), lateral derecha (LD) e isométrico (ISO) de porta-ventanas de la celda. Todas las dimensiones se encuentran en milímetros.



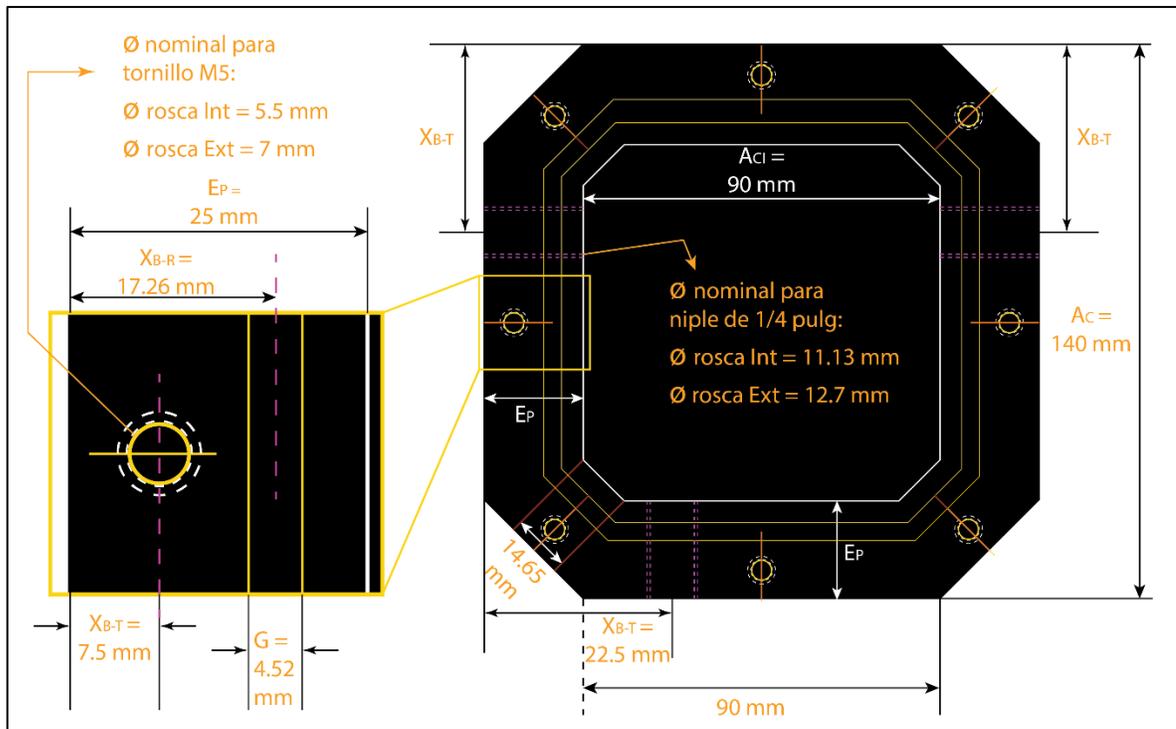
**Figura 31.** Detalle del porta-ventanas en donde va alojada la ventana de bromuro de potasio (KBr).



**Figura 32.** Vistas superiores (S), frontal (F), lateral derecha (LD) e isométrico (ISO) de la tapa de la celda. Todas las dimensiones se encuentran en milímetros.

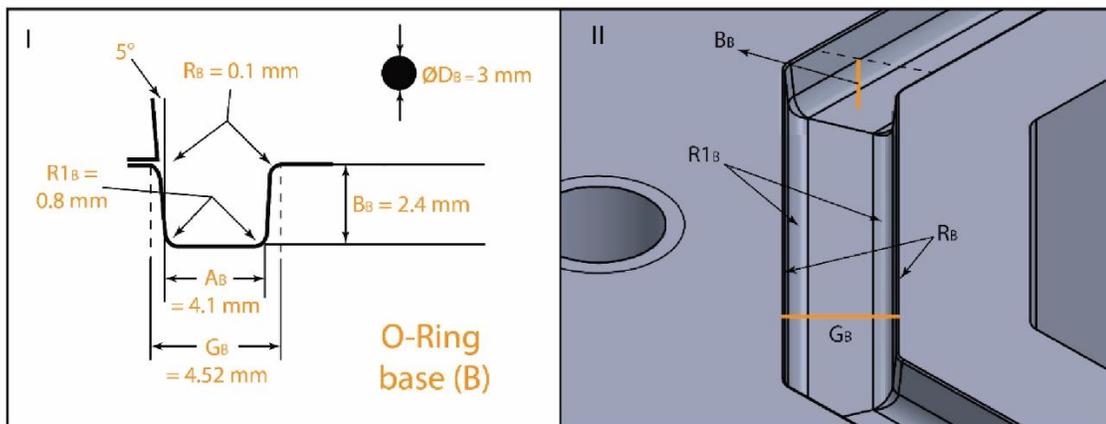
En la Figura 33 se detallan las dimensiones y distancias guías para la elaboración de la pieza base de la celda. Para la fijación entre el cubo y el porta-ventanas se usarán tornillos *M5 ANSI* milimétricos de cabeza de perfil avellanado de 5 (M5) x 15 mm. El diámetro nominal se refiere al diámetro estándar de venta, sin embargo, a la hora de hacer el roscado de los orificios de alojamiento se deben tomar en cuenta los diámetros interior y exterior (Figura 33).

Con respecto a los orificios donde se van a conectar las mangueras para el flujómetro, vacuómetro y bomba de vacío, se realizarán perforaciones de diámetros nominales de 1/4 pulg para rosca *NTP*, diámetros interior y exterior se detallan en Figura 33.



**Figura 33.** Detalle de los orificios de alojamiento de los tornillos de fijación entre las piezas cubo base-porta-ventanas.  $E_P$ : espesor de pared de base de celda,  $X_{B-R}$ : distancia del borde de pared exterior al eje de ranura de alojamiento de *O-ring* de la base,  $X_{B-T}$ : distancia del borde de pared exterior al eje de las perforaciones de alojamiento de los tornillos,  $G$ : ancho máximo de alojamiento de *O-ring,  $A_C$ : ancho exterior total de la base de la celda.*

La pieza porta-ventanas va fijada al cubo base por medio de 8 tornillos ANSI MÉTRICOS con cabeza Allen de perfil avellanado M5 (5 mm) x 15 mm (Figura 33). Asimismo, en medio de las dos piezas lleva el sello *O-ring* de un diámetro 3 mm y con una ranura de alojamiento que se detalla en la Figura 34.



**Figura 34.** Detalle de las ranuras de alojamiento de los sellos *O-ring* ubicado entre las piezas cubo base-porta-ventanas (*O-ring* base B). En la parte I se muestra el perfil de construcción de alojamiento, mientras que en el II se muestra el detalle de la pieza en 3D.  $D$ : diámetro de *O-*

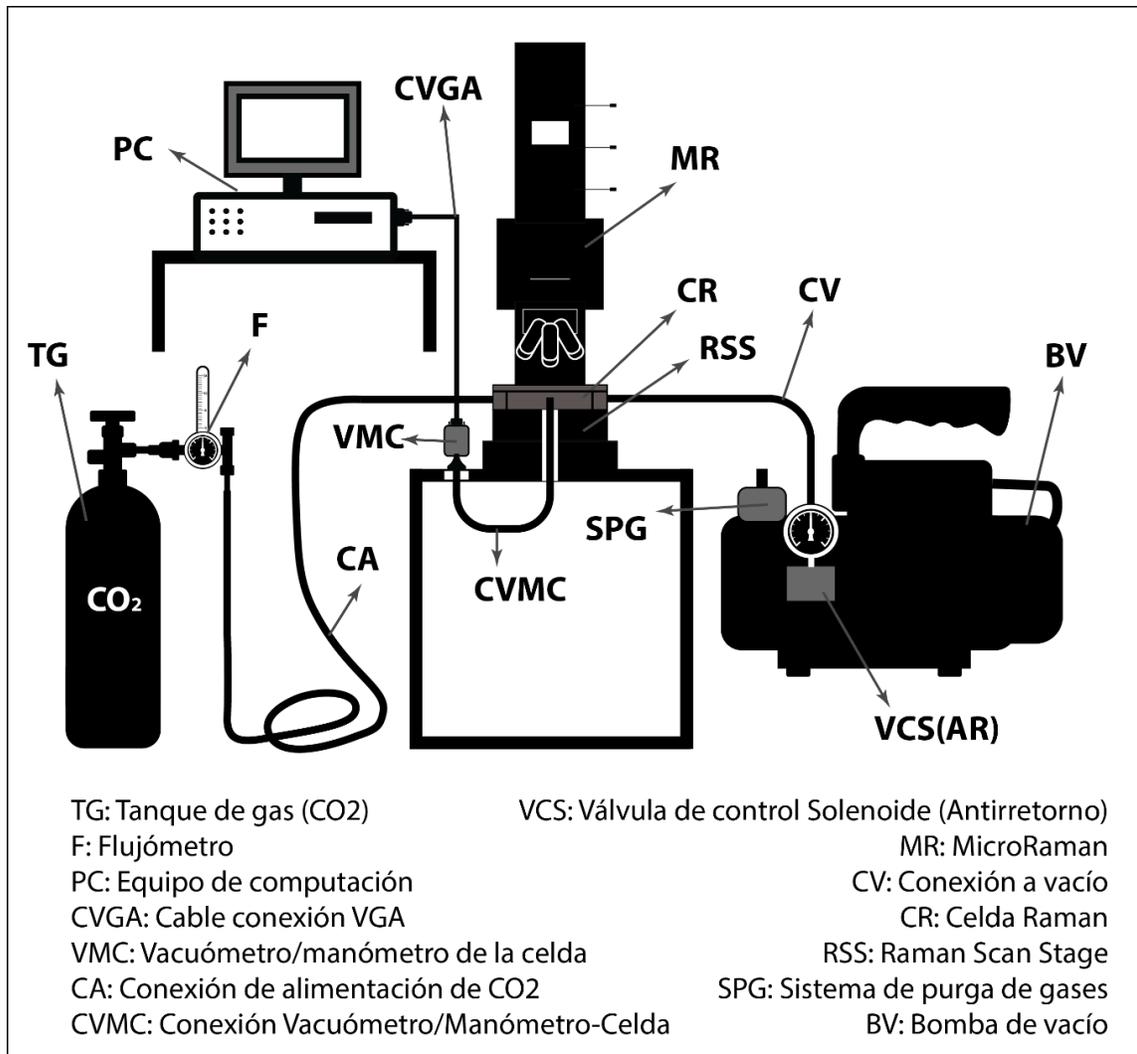
*ring*, R: radio de redondeo de bordes, R1: radio de redondeo de esquinas inferiores de ranura, A: ancho de fondo de ranura, G ancho superior de ranura, B: profundidad de ranura y 5° corresponden al ángulo de pared de ranura para compensar la deformación cuando se realice el sello. Especificaciones se determinaron a partir de la ficha técnica de los *O-rings* disponibles de la marca *PARKER*.

La ranura de alojamiento de los sellos *O-ring*, están diseñados para contener la deformación generada durante el sellamiento. Si no se diseñan bien, puede que no se realice un sello óptimo o que se dañe el *O-ring* y se generen fugas.

Este tipo de sellos permite un sellado en la dirección radial, axial y oblicua. Tiene un bajo costo y se activan en un amplio rango de presiones y temperaturas.

### 5.3.3 Ensamblaje con el equipo de espectroscopía

Para poder realizar las mediciones de gas de composición conocida, la celda debe ensamblarse con una serie de equipos de monitoreo y control (Figura 35) para mantener las condiciones de medición bien reguladas durante el proceso. A continuación, se detallarán cada una de las partes y sus especificaciones.



**Figura 35.** Esquema de ensamblaje y configuración de los equipos de medición y control. Figura no está a escala.

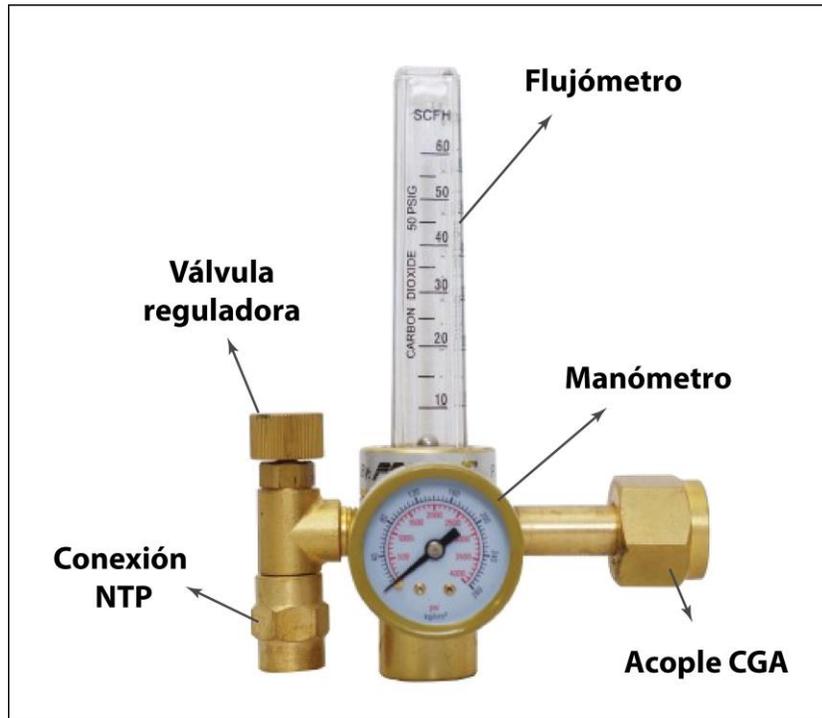
### 5.3.3.1 Tanque de gas CO<sub>2</sub> - TG

El enfoque principal va a ser el CO<sub>2</sub>. El cilindro tiene una capacidad de 5 libras de CO<sub>2</sub> y deberá estar purificado como mínimo al 99.9%. El mismo que tiene un regulador de suministro y una conexión de bronce tipo CGA (*Compressed Gas Association*) para su acople con el Flujómetro.

### 5.3.3.2 Flujómetro – F

Está compuesto por un manómetro para monitorear la presión de CO<sub>2</sub>, un flujómetro (Figura 36) con el que se inspeccionará la cantidad de gas inyectado a la celda y una válvula reguladora con la cual se regulará el flujo administrado (Figura 35). Este dispositivo está conectado directamente al tanque de gas comprimido de CO<sub>2</sub> (Figura 35) y el acoplamiento en esta sección es de tipo conexión CGA (*Compressed Gas Association*). Mientras que el acoplamiento en su

salida, es decir, hacia la celda, es de tipo rosca americana *NTP (National Pipe Thread)* de 1/4". Ambos acoplamientos y tubería son de bronce.



**Figura 36.** Detalle de Flujómetro y sus partes. Figura tomada de ficha técnica del producto en Capris.

Este dispositivo está calibrado específicamente para CO<sub>2</sub> y su función es mantener un flujo constante de gas hacia de la celda.

Está diseñado para trabajar a una presión máxima de 30 PSI (206,84 kPa o 2,07 bar) y con un rango de flujo de 4,71-28,32 l/min (0,16-1 cfm).

#### 5.3.3.3 Equipo de computación – PC

El equipo de computación tiene la función de monitorear y visualizar. Por medio del software del vacuómetro, la cantidad de CO<sub>2</sub> que está circulando dentro de la celda, esto debido a que los ensayos van a ser de tipo flujo constante y es necesario tener controlado el flujo suministrado.

#### 5.3.3.4 Cable de conexión VGA - CVGA

Este cable con adaptador *VGA (Video Graphics Array)*, es necesario para enlazar el equipo de computación y el vacuómetro.

### 5.3.3.5 Vacuómetro-Manómetro de la Celda- VMC

Este dispositivo, de marca *mks*, *Series 910 DualTrans™ MICROPIRANI/Absolute piezo-transducer*, (Figura 37), tiene el rol es el de monitorear tanto el vacío como la presión dentro de la celda durante los análisis y ya que es de tipo dual capta simultáneamente ambos parámetros. Este dispositivo es de tipo transductor, lo que quiere decir que es capaz de recibir una manifestación de energía en la entrada y brindar otro tipo de información a su salida, por lo tanto, sirve como interfaz entre la celda y el equipo de computación (Figura 37).



**Figura 37.** Vacuómetro-manómetro, *Series 910 DualTrans™ MICROPIRANI/Absolute piezo-transducer*. Figura tomada de ficha técnica del producto obtenido con la Compañía MKS.

### 5.3.3.6 Conexión de alimentación CO<sub>2</sub> – CA

Para esta conexión se usará una manguera de construcción totalmente de acero inoxidable. Presenta un alma corrugada anular interior y una malla exterior tranzada de acero inoxidable de clase 316L. Trabaja en un rango de temperatura de -200 hasta 454°C y una presión de servicio de 3100 psi (213 bar). Además, se puede acoplar a rosca tipo *NTP*.

### 5.3.3.7 Conexión Vacuómetro-Manómetro-Celda – CVMC

Para esta conexión se usará el mismo tipo de manguera del punto anterior. El objetivo de utilizar este tipo de mangueras se debe tanto a su flexibilidad y comodidad de ensamble como a su material, ya que es muy resistente a la corrosión.

#### 5.3.3.8 Válvula de control Solenoide (Antirretorno) - VCS

Su finalidad es la de mantener el vacío dentro de la celda y de evitar el retorno de gases que están siendo succionados de la celda. Estas válvulas son dispositivos electromecánicos que se activan para generar una apertura o cierre total del sistema, dependiendo de su configuración. En este caso es de tipo normalmente abierta, cerrándose y bloqueando el retorno de gases en caso de que se diera. Esta válvula se encuentra directamente acoplada a la bomba de vacío (Figura 35).

#### 5.3.3.9 MicroRaman- MR

Se encuentra en medio del sistema de ensamblaje y con el cuál se realizarán las mediciones del CO<sub>2</sub> fluyendo dentro de la celda.

#### 5.3.3.10 Conexión a vacío- CV

Para esta conexión se usará el mismo tipo de manguera de los puntos anteriores.

#### 5.3.3.11 Celda Raman - CR

Las dimensiones de la celda están diseñadas para encajar con el *scan stage* de trabajo del *microRaman*. Esto se detalla en la sección 5.3.2.

#### 5.3.3.12 Raman Scan Stage - RSS

El área de trabajo (*scan stage*) corresponde al espacio de trabajo disponible para la realización de los análisis y escaneos. Las dimensiones de esta pieza inferior son de 150 x 150 mm.

El *microRaman alpha300* se acciona piezoeléctricamente en 3 ejes (X, Y y Z.) para escanear la muestra para todos los modos de operación. Funciona por medio de traductores piezoeléctricos y flexiones integradas de baja tensión (*alphaControl*) que se emplean como sistema de accionamiento y guía. Las flexiones proporcionan cero fricciones durante la movilización, que se combinan con una resolución ultra alta y una precisión de guiado muy buena. El rango máximo de exploración es de 100  $\mu\text{m}$  para el *table scan* (en las direcciones X, Y) y 20  $\mu\text{m}$  para la torreta de los objetivos (en la dirección Z).

Cuenta con sensores de retroalimentación de posicionamiento capacitivos que brindan resolución y estabilidad por debajo de nm, además que operan como circuito cerrado y cada eje tiene un sensor separado. El control de circuito cerrado evita todos los problemas normalmente asociados con los traductores piezoeléctricos como lo son la histéresis, fluencia, no linealidad, envejecimiento, etc. Ofrece movimientos estables, es decir, sin deriva y sin

histéresis, una alta rigidez virtual y una estabilidad posicional a largo plazo. Asimismo, Los sensores proporcionan al *scan stage* una excelente resolución y estabilidad térmica.

El *table scan* se controla mediante el software *WITec Control* utilizando el motor de escaneo *TrueScanTM*. Esto incorpora una corrección de error de posición dinámica que permite una sincronización extremadamente precisa del movimiento de escaneo.

#### 5.3.3.13 Sistema de purga de gases - SPG

Por medio de este sistema se pretende que los gases que salen de la celda sean expulsados para mantener el flujo constante. Esta cámara se encuentra inmediatamente acoplada a la bomba de vacío (Figura 35).

#### 5.3.3.14 Bomba de vacío - BV

Tiene dos funciones principales. Crear un vacío dentro de la celda con el fin de que al ingresar el CO<sub>2</sub> haya un ambiente lo más vacuo posible y generar el flujo de CO<sub>2</sub> que permanezca constante para realizar las mediciones sin inconvenientes.

## 6 DISCUSIÓN

---

### 6.1 Preparación de muestras

Las burbujas de aire siempre estuvieron presentes en la resina, algunas veces unidas a las muestras. Esto es debido principalmente al mezclado de las dos partes de la resina epóxica. Sin embargo, no ocasionaron problema alguno porque no provocaron un desplazamiento del cristal huésped de su posición original.

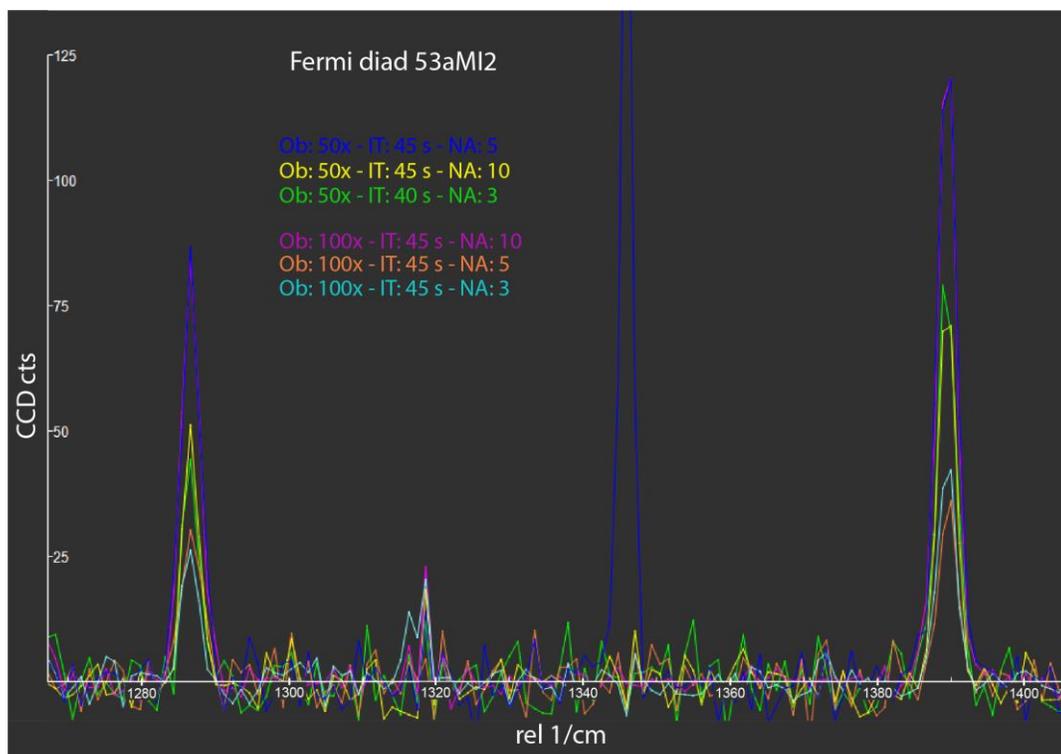
Logrando ver los resultados del pulido se podrá modificar la técnica y/o tiempo de pulido para lograr el resultado más óptimo. Este procedimiento también ayuda en la depuración y selección definitiva de las muestras a las que se les realizarán los análisis, ya que las burbujas de vapor deben tener un tamaño mínimo para que el equipo las detecte. De igual manera, se realizará la evaluación de la superficie pulida para asegurar una pared más lisa.

Todas las muestras tuvieron sus particularidades. Factores como la exfoliación y la fractura, cuando estuvieron presentes en las muestras, provocaron que las mismas no se desgastasen de la misma manera, es decir, el avance en la profundidad desgastada fue diferencial en distintas muestras. Esto se evidencia en el estudio de Chabiron et al. (2004), donde se hace énfasis en la disposición y empaquetamiento de las moléculas que componen la muestra. Por lo tanto, el mismo ciclo de pulido no funcionaba para todas las muestras, por lo que se debían hacer pequeñas pruebas para establecer los parámetros de la siguiente muestra. De la mano con esto, la cantidad de agua y polvo abrasivo utilizado influyen mucho en cómo se desgasta la muestra. La mezcla no debe estar ni muy líquida ni muy seca, ya que en el primer caso se pierde todo el pulimento cuando el disco gira, y en el segundo no va a ser muy efectivo porque habrá mucha fricción. Esto se manifiesta de dos maneras, primero que no se desgaste nada de la superficie de la inclusión, y segundo que se puede incurrir en que se rayen las muestras. De igual forma, cuando no se realizaban baños ultrasónicos entre cada cambio de granulometría del polvo abrasivo se generaban rayaduras.

Otro factor influyente en los resultados obtenidos fue la vida útil de las felpas. Cuando estas ya se encontraban muy desgastadas por mucho uso no llegaban a cumplir bien su función, y más bien el proceso se tornaba contraproducente, es decir, no desgastaban eficientemente. Evidencia de esto era cuando la felpa se oscurecía y da la impresión de que estuviera rayada.

### 6.2 Análisis espectroscópicos

Para comprobar los mejores resultados se realizan 6 ensayos con distintos parámetros para la muestra 53aMI2 (Figura 38) En este experimento se varía el lente de magnificación ( $Ob$ ), el tiempo de integración ( $IT$ ) y el número de acumulaciones ( $NA$ ). La potencia se mantiene en 20 mW, se utiliza el láser de 532 nm y su  $CCD2$  asociado, así como el *grating* de 1200 g/mm. Los resultados se muestran en la Figura 38.



**Figura 38.** Fermi diad de la muestra 53aMI2. Los parámetros que varían son Ob: objetivo de magnificación, IT: tiempo de integración y el NA: número de acumulaciones. Cada color corresponde a un set distinto.

La intensidad (*CCD cts*) en el *eje y* y el *Raman shift* en el *eje x* (rel 1/cm) se muestran en el cuadro 5. Los valores de *CCD cts* han sido normalizados a cero en la construcción de la línea base (Substracción del *background*) con el software *Fityk*.

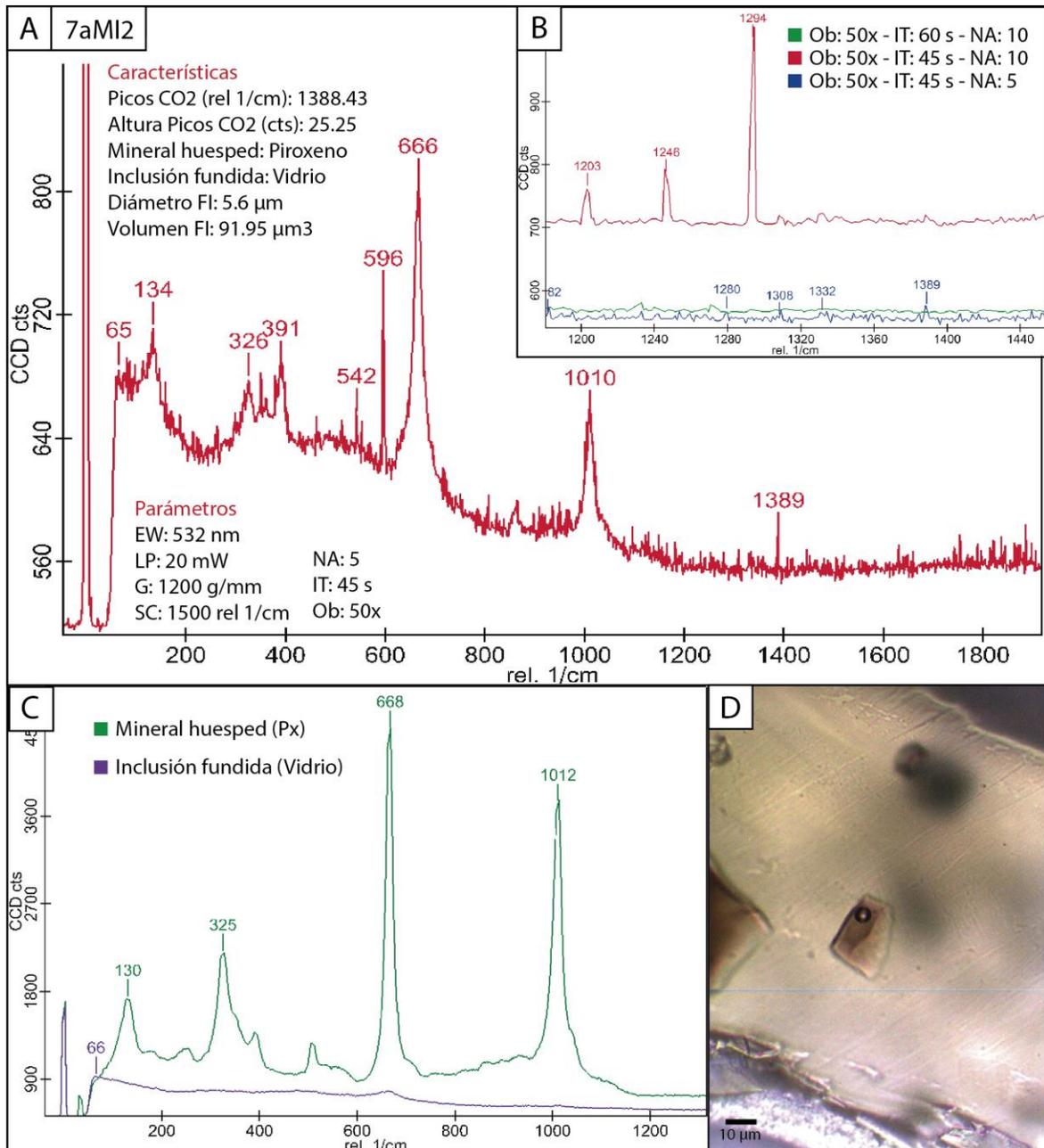
**Cuadro 5.** Magnitud en los *CCD counts* y longitud de onda para la muestra 53aMI2 con los parámetros anteriores.

Ensayo	Parámetros	CCD cts		Longitud de onda rel 1/cm	
1	OB: 50x, IT: 45s, NA: 5	81.85	128.42	1286.68	1389.47
2	OB: 50x, IT: 45s, NA: 10	51.29	78.98	1286.65	1389.44
3	OB: 50x, IT: 40s, NA: 3	45.99	81.39	1286.59	1389.41
4	OB: 100x, IT: 45s, NA: 10	82.98	129.98	1286.65	1389.46
5	OB: 100x, IT: 45s, NA: 5	29.82	37.00	1286.80	1389.63
6	OB: 100x, IT: 45s, NA: 3	27.35	44.97	1286.55	1389.44

De estos experimentos se concluye que los mejores resultados son los ensayos 1 y 4 (color azul y magenta en la Figura 38), por lo cual se procedió a replicar estos parámetros en algunas muestras, obteniendo los siguientes resultados.

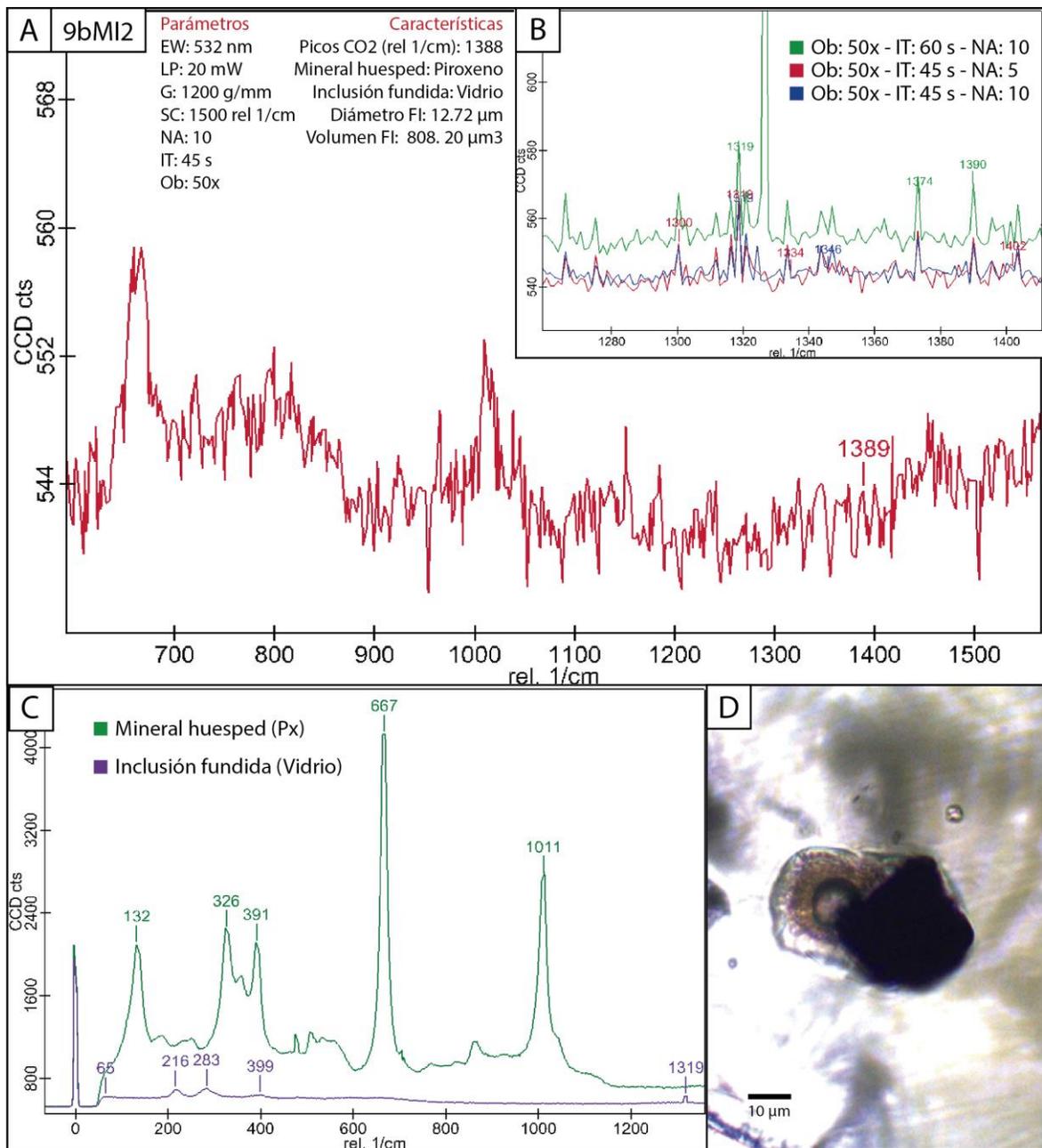
Para la muestra 7aMI2, se realizaron análisis con los mismos parámetros anteriores y no se logró observar el *Fermi diad* de CO<sub>2</sub>. La señal espectral, como se puede observar en la Figura 39B, está afectada por mucho ruido, aun así, se logra observar una baja intensidad en la banda de 1389. Por la naturaleza del espectro del CO<sub>2</sub>, la banda de 1287 es de menor magnitud que su par, por lo tanto, es mayormente opacada por el ruido. En la Figura 39B se muestran tres espectros con distintos parámetros. El resultado de mejor calidad, relativamente, es el análisis realizado con los parámetros configurados como en el ensayo 1 del cuadro 5, espectro que se muestra en color azul parte A de la Figura 39. Se puede notar un pico en 1280 que podría ser el par del CO<sub>2</sub>, sin embargo, al haber tantos picos generando ruido y de similares intensidades, es posible que sea un dato fantasma.

Asimismo, en la parte C de la Figura 39 se pueden observar los espectros en la misma escala del cristal huésped (piroxeno) y la inclusión fundida (vidrio). Los picos del piroxeno son los típicos de su firma espectral (poner los picos entre paréntesis), mientras que la forma del espectro del vidrio no tiene vibraciones predominantes en ninguna banda justamente porque al ser un material amorfo sus átomos y moléculas no tienen ningún orden sistemático, razón por la cual adopta esa forma ancha. Una fotografía de la inclusión con luz transmitida se muestra en la Figura 39D.



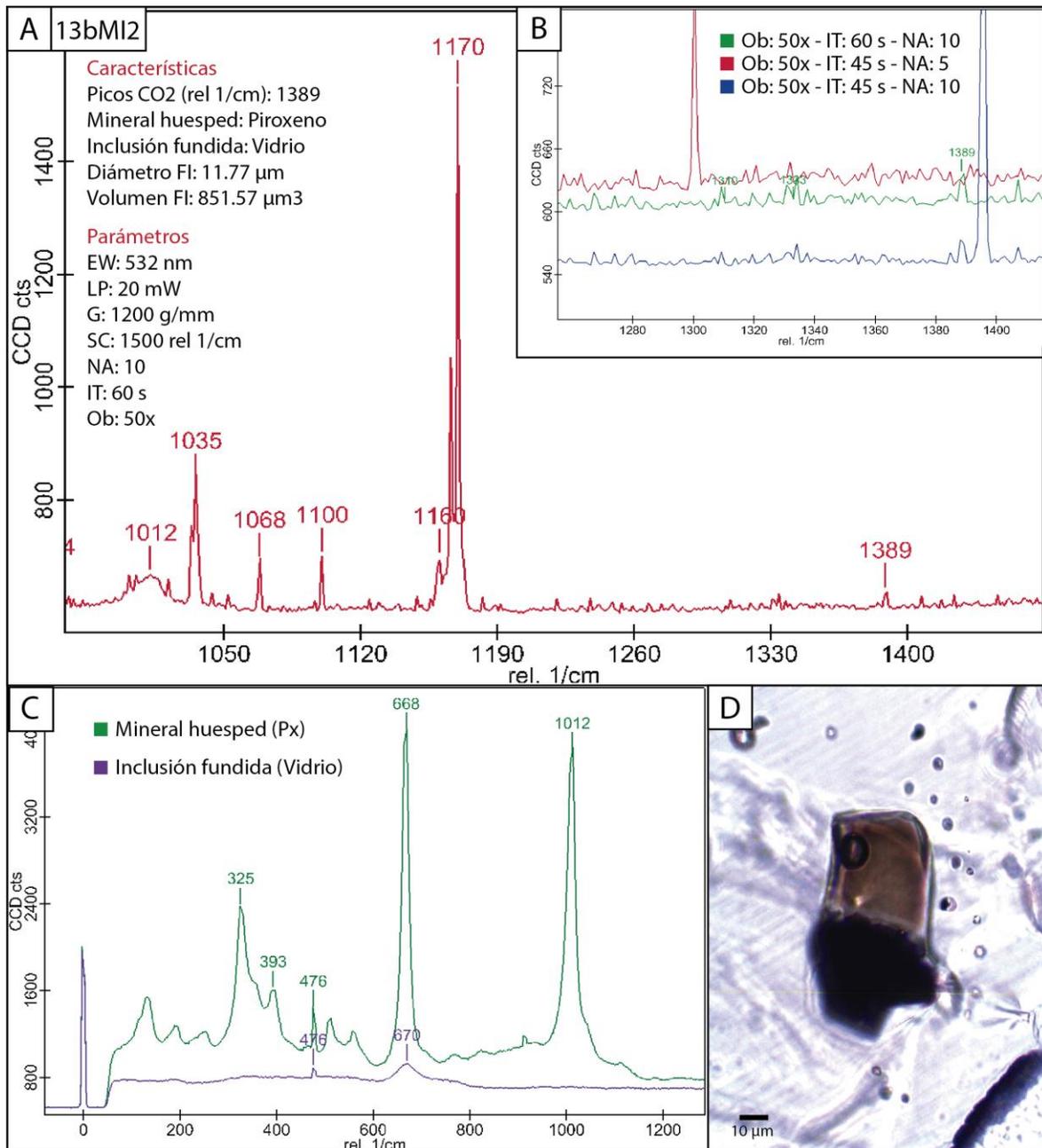
**Figura 39.** Espectro de muestra 7aMI2. A: Espectro de mejor ajuste. Del *Fermi* diad de CO<sub>2</sub> sólo se observa el pico de 1389. B: Acercamiento del área entre 1200 – 1440 de longitud de onda donde se aprecian los espectros con tres sets de parámetros distintos y las señales sin tratamiento. C: Espectros del cristal huésped y del sólido correspondiente a la inclusión fundida. D: Imagen de la inclusión fundida MI2 con su burbuja de gas.

Por su parte la muestra 9bMI2, presenta aún más ruido que la anterior (Figuras 40A y B) y el mejor resultado fue obtenido con los parámetros de ensayo 2 del cuadro 5.



**Figura 40.** Espectro de muestra 9bMI2. A: Espectro de mejor ajuste. Del *Fermi* diad de CO<sub>2</sub> sólo se observa el pico de 1388. B: Ampliación del área entre 1270 – 1400 donde se aprecian los espectros con tres sets de parámetros y las señales sin tratamiento. C: Espectros del cristal huésped y del sólido correspondiente a la inclusión fundida. D: Imagen de la inclusión fundida MI2 que alberga la burbuja de gas.

La muestra 13bMI2, representa un ejemplo de una burbuja en la que se obtuvo una señal muy baja de CO<sub>2</sub> (Figura 41A). Esto se evidencia también en el acercamiento de la señal mostrado en la parte B de esta misma Figura. Realizados los análisis con 3 sets de parámetros distintos sólo se pudo observar la banda correspondiente a 1389 (que corresponde al pico más alto de la *Fermi* diad)



**Figura 41.** Espectro de muestra 13bMI2. A: Espectro de mejor ajuste. Del *Fermi diad* de CO<sub>2</sub> sólo se observa el pico de 1389. B: Ampliación del área entre 1270 – 1400 donde se aprecian los espectros con tres sets de parámetros y las señales sin tratamiento. C: Espectros del cristal huésped y del sólido correspondiente a la inclusión fundida. D: Imagen de la inclusión fundida MI2 que alberga la burbuja de gas.

Ahora bien, cuando se habla de mejor resultado en los análisis ejecutados, se refiere a la configuración de parámetros con los cuales que se logra ver bien la *Fermi diad*. En los casos en que el ruido tuvo una intensidad similar a la de las bandas del CO<sub>2</sub> se dificultaba la labor de la corrección por rayos cósmicos porque al seleccionar distintos factores de corrección estos

afectaban por igual tanto los rayos cósmicos como la señal del CO<sub>2</sub>, y eso resultaba en que algunos espectros presentaran mucho ruido.

Por estas razones, los ensayos experimentales con estas muestras son una ejemplificación de que no a todas se les puede parametrizar de la misma manera, ya que la variabilidad de estos factores dificulta visualizar alguna especie volátil de interés. Cada inclusión es diferente, por tanto, se debe analizar y parametrizar de distinta manera, acorde a sus características.

El tiempo requerido para la realización de los análisis varía enormemente en función de eficiencia de dispersión del analito, la concentración de esa especie en el volumen analizado y el ruido generado por las condiciones naturales de la muestra, ya sean fluorescencia o interferencia de otras especies que muestran bandas que se podrían traslapar con las de la muestra de interés (Rose-Koga et al., 2021).

Por esta razón, hay que variar los parámetros con criterio. Al ser tantos parámetros y variables, se decidió establecer como base algunos de estos.

El objetivo de aumento seleccionado fue el de 50x, bajo el cual se optimizó la señal obtenida de las muestras 53aMI1, 53aMI2 y 6bMI2, ya que estas muestras presentaron un contenido de CO<sub>2</sub> detectable por lo que sirvieron de referencia para el estudio. La longitud de onda de excitación (láser) de 532 nm permaneció constante en todos los experimentos, asimismo es el más ampliamente usado en el estudio de inclusiones fundidas y bajo el cual se han realizado calibraciones en equipos (DeVitre et al, 2021; Creón et al., 2018; Lamadrid et al, 2017; Moore et al, 2015; Morizet et al, 2013; Frezzotti et al, 2012).

Por su parte, la potencia del láser máxima fue de 20mW. Valores mayores pueden sobrecalentar la muestra. Por otro lado, la rejilla o *grating* que se usó fue el de 1200 g/mm (g/mm = grooves per millimeter = ranuras por milímetro) es el máximo con el que cuenta el equipo. Este componente óptico se encarga de difractar la información que llega al detector CCD, entre más alto sea el valor mejor va a poder difractar la luz que trae la información de la muestra, o sea, una mejor resolución.

Las burbujas de gas pueden llegar a contener alrededor de 70% a 90% del CO<sub>2</sub> total de la inclusión fundida (Moore et al, 2015; Wallace et al, 2015). Aun así, el hecho de no ver CO<sub>2</sub> en las inclusiones de las tefras del Turrialba puede deberse principalmente a que la concentración de este sea muy baja y que el equipo no tenga la resolución suficiente para detectarlo, aun cuando esta es la técnica más utilizada y adecuada para hacerlo.

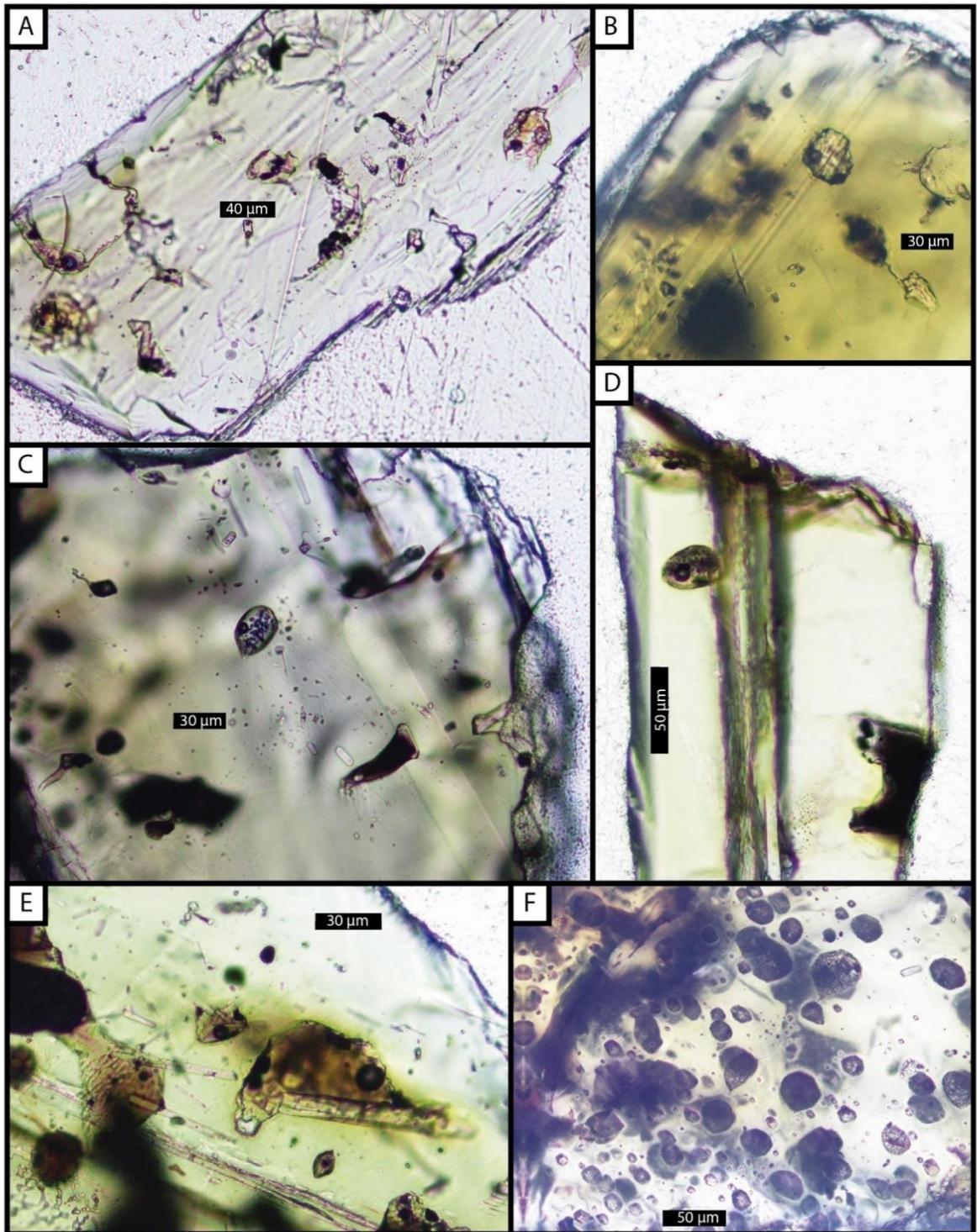
Desde un punto de vista geológico, esto puede ocurrir en el propio proceso de génesis de las inclusiones, ya sea porque el magma esté muy evolucionado y empobrecido en CO<sub>2</sub> o volátiles en general, o porque lo perdió durante el proceso de desgasificación, relacionado directamente a la composición, presión y temperatura del magma. De esto se puede deducir que se pueden obtener espectros muy diferentes incluso para muestras del mismo evento eruptivo, ya que la exsolución y desgasificación se pueden dar de manera diferencial para distintas partes del cuerpo magmático (Burgisser & Degruyter, 2015; Cashman & Scheu, 2015).

En este sentido genético, otro aspecto importante a tomar en cuenta es la estructura del cristal huésped. En nuestro caso, todos corresponde a piroxenos, lo que implica que su estructura tiene planos de exfoliación, que consisten en planos de debilidad por donde los gases pueden escapar en cualquier momento desde que fueron atrapados. Este escape puede deberse a

procesos térmicos o mecánicos por esfuerzos. En la Figura 42A, B, C y D se pueden apreciar algunos de estos planos de exfoliación. En la E la inclusión está interconectada con un plano de exfoliación, lo cual es un factor por el que se puede desconfiar de la presencia de la burbuja de gas debido a que podría haber un flujo con el exterior del sistema. En la F se puede notar la densidad alta de inclusiones fundidas, sin embargo, estas son un ejemplo de las que no se utilizan porque presentan sólidos dentro de ellas y tonos muy oscuros.

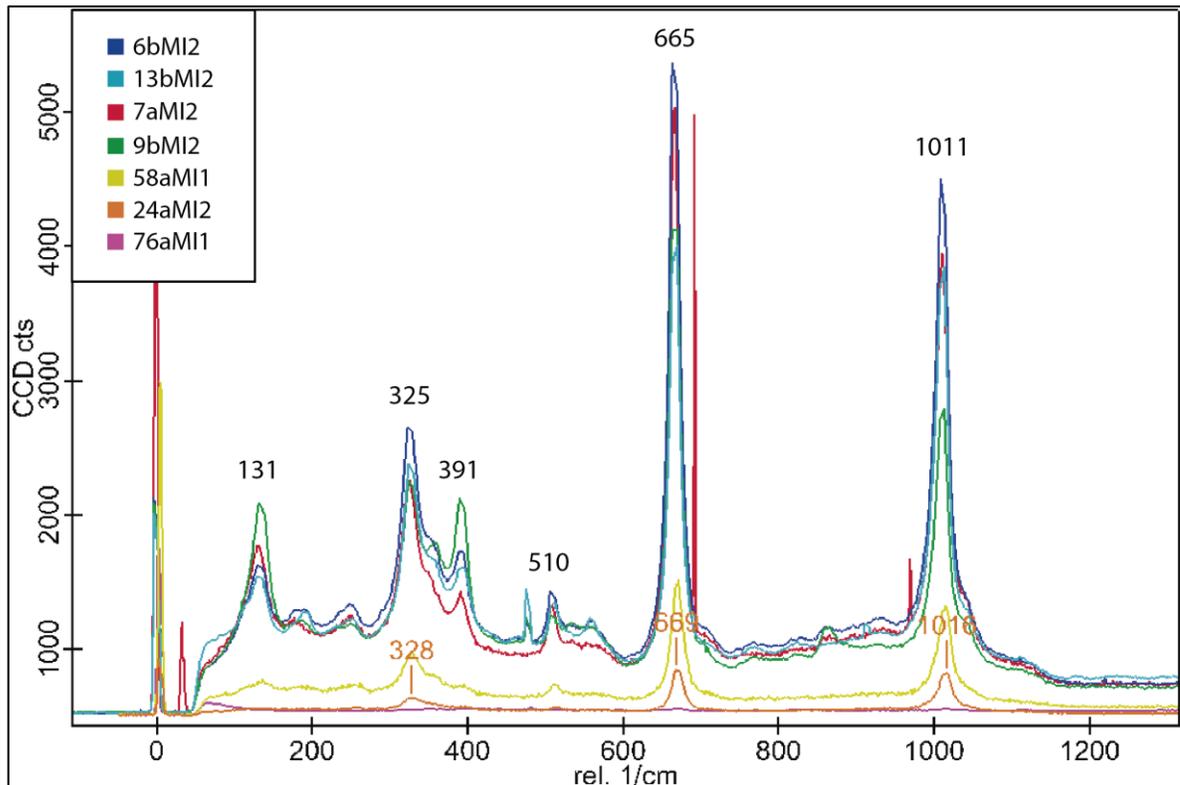
La transparencia de la inclusión juega un papel importante debido a que interfiere de manera positiva o negativa con respecto a la transferencia de información. Esto aplica solamente cuando la inclusión está muy profunda con respecto a la superficie pulida. Entre más transparencia tenga el material más fácilmente viaja la luz a través de él, llevando la información desde la inclusión hasta los detectores con menores problemas. En cambio, si el material es muy opaco, la luz no va a atravesarlo de la misma manera, ocasionando información falsa y ruido. Esto aplica también para la transparencia del cristal huésped. Dicho esto, aun con concentraciones medias o altas de CO<sub>2</sub>, si el paso de la señal es complicado, se van a obtener señales débiles.

Esto aplica también para la textura de la inclusión. La textura está directamente relacionada con la exfoliación y presencia de cristales u opacos cristalizados dentro de la inclusión, así como de otras inclusiones que se encuentran en medio de la superficie del mineral y la inclusión de interés. Asimismo, un factor que atenúa la señal es la profundidad a la que se encuentra la burbuja (Rose-Koga et al., 2021).



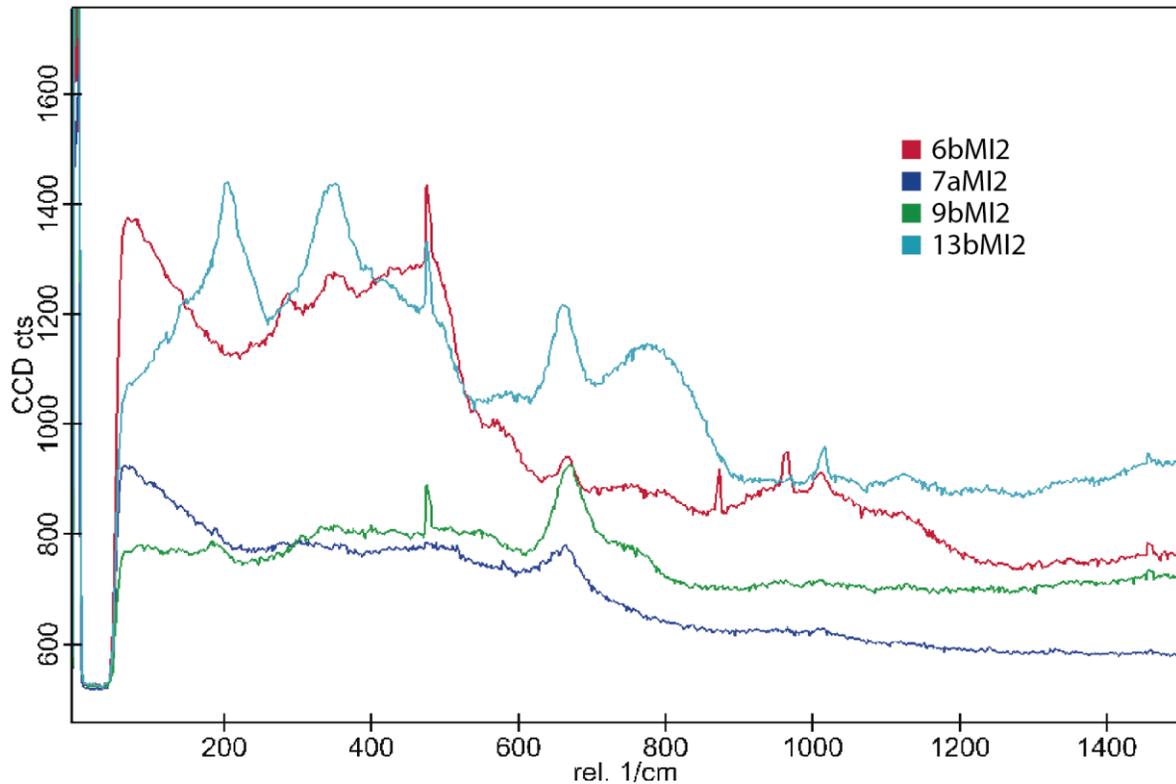
**Figura 42.** Microfotografías de cristales de piroxeno. A: Ejemplo de exfoliación en dos direcciones. B: Varios planos de exfoliación paralelos entre sí dentro de los cuales se encuentra una inclusión. C: Plano de exfoliación un poco más inclinado con respecto a la superficie horizontal o de pulido. D: Otro ejemplo de plano de exfoliación. E: Inclusión fundida con burbuja de gas interconectada con un plano de exfoliación. F: Cristal con una densidad muy alta de inclusiones fundidas. De C a F pertenecen a la erupción del 05 de abril de 2018. A y B son parte de las cenizas de la erupción del 21 de setiembre de 2017.

Por lo discutido anteriormente, se procede a realizar análisis en las inclusiones fundidas y en el mineral huésped para valorar si las muestras están bajo las mismas condiciones. En todos los casos el piroxeno está siempre presente como mineral huésped. En la Figura 43 se puede ver claramente la similitud entre las señales de 7 cristales huésped. La toma de datos de los piroxenos de la Figura anterior es con parámetros distintos y, aunque un tanto diferentes en intensidad, presentan las mismas bandas típicas de un piroxeno.



**Figura 43.** Espectros del mineral huésped para las muestras 6bMI1, 13bMI2, 7aMI2, 9bMI2, 58aMI1, 24aMI2 y 76aMI1. Todas presentan vibraciones similares.

Se realizó lo mismo para algunas inclusiones fundidas y en la Figura 44 se muestran los resultados. Los vidrios, al presentar estructuras amorfas presentan espectros variables. Dicho esto, las muestras analizadas muestran una tendencia de aplanamiento en la señal espectral, es decir, en su estructura no hay un patrón de cristalización definido que pueda generar vibraciones preferenciales en algún sentido, por lo que no se da la presencia de bandas definidas y más bien se muestra como una especie de mesa (Figura 44). Siendo diferentes en intensidad, tienen formas similares, denotando que su composición es al menos consistente.



**Figura 44.** Espectros del mineral huésped para las muestras 6bMI1, 7aMI2, 9bMI2 y la 13bMI2.

### 6.2.1 Comparación de equipos de espectroscopía

Todo equipo de espectroscopía debe tener una calibración justa para el mismo. Con base en esta calibración es donde los estudios se vuelven más robustos, y trazables, más confiables y cercanos a la realidad. Además, dependiendo del objeto de estudio, debe haber una calibración adicional con muestras de referencia y de composición conocida con los cuales se compararán los datos experimentales obtenidos. Por consiguiente, los parámetros se regulan con base en esto.

Hay varios factores que afectan de manera positiva o negativa la obtención de datos de inclusiones fundidas. Para ello, vamos a asumir que la preparación de muestras en ambos contextos se cumple a cabalidad.

Cuando se adquiere un equipo de espectroscopia, depende de cada departamento o investigador cuales de las funcionalidades o equipamiento quiere obtener en el paquete. El fabricante brinda distintas opciones dependiendo de los usos que se les va a dar. Por lo tanto, para un mismo modelo pueden existir distintos ensamblajes y configuraciones que repercuten directamente en la obtención de datos. Es aquí donde es pertinente realizar una comparación de equipos para evidenciar las diferencias que hay en la obtención de datos para las mismas muestras.

El Departamento de Ciencias de la Tierra y Atmosféricas de la Universidad de Cornell, USA, cuenta con un equipo de espectroscopia de igual modelo con el que cuenta el CICIMA. Ambos equipos tienen características y resoluciones específicas que responden tanto al modelo, como

a sus configuraciones. Por su parte, el equipo de Cornell está calibrado y probado para el análisis de inclusiones fundidas, por lo que es un buen punto de referencia para comparar los datos.

Para una comparación más clara, se tiene el siguiente cuadro donde se muestran las diferencias principales entre los equipos.

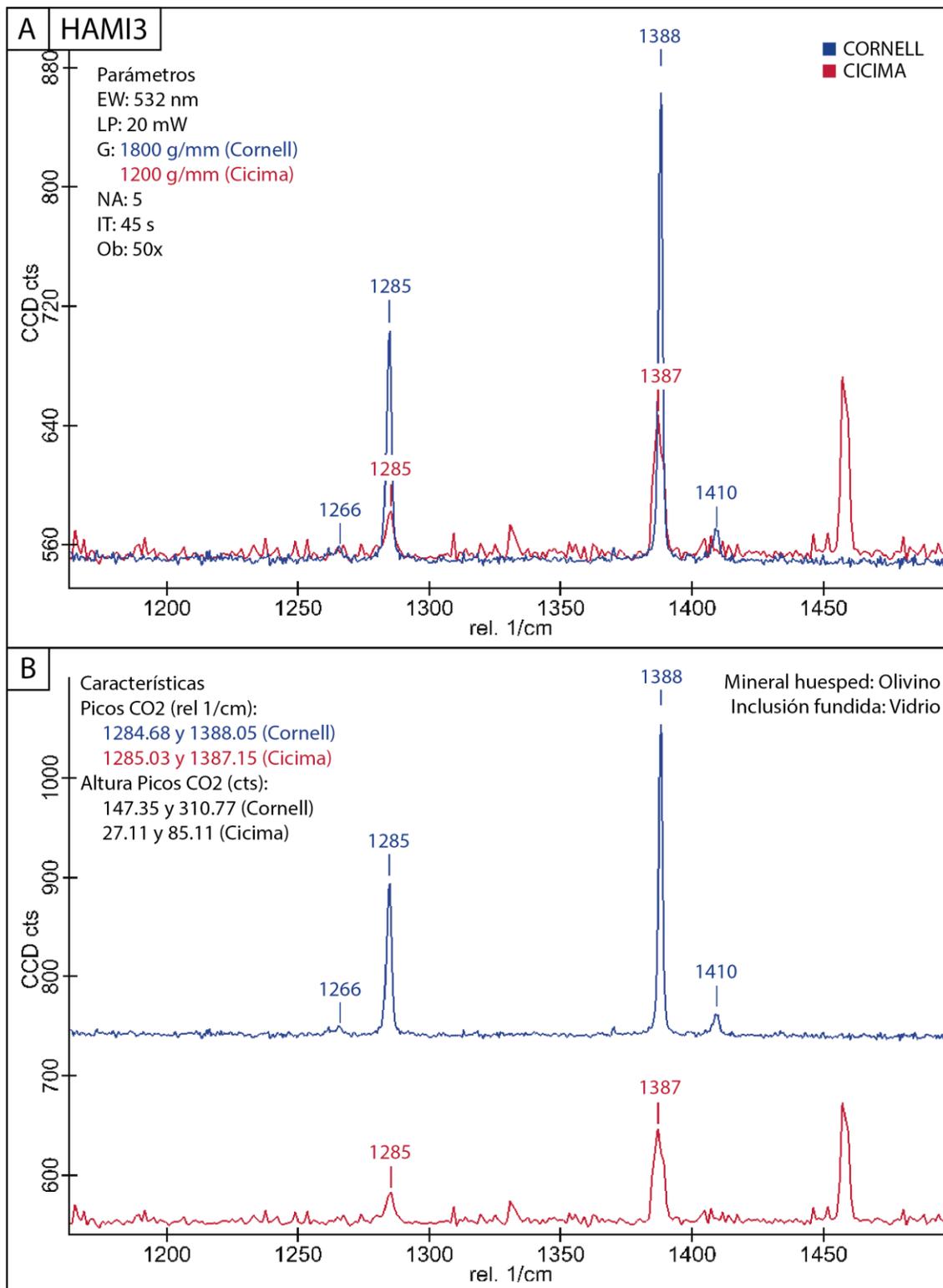
**Cuadro 6.** Comparación de los aspectos más relevantes de los equipos de espectroscopía.

Componente	WiTEC Alpha 300 CICIMA, Universidad de Costa Rica.	WiTEC Alpha 300 – Departamento de Ciencias de la Tierra y Atmosféricas, Universidad de Cornell, USA.
<i>Grating</i>	300, 600 y 1200 g/mm	300, 1800 y 2400 g/mm
Fuente de luz de calibración espectral de Neón	No	Si
Fuente de luz blanca inferior	No	Si

Lamadrid et al., (2017), reportan diferencias en la obtención de datos según el *grating* usado. Se procede entonces a replicar algunos análisis en ambos equipos, los cuales cuentan con *grating* distintos.

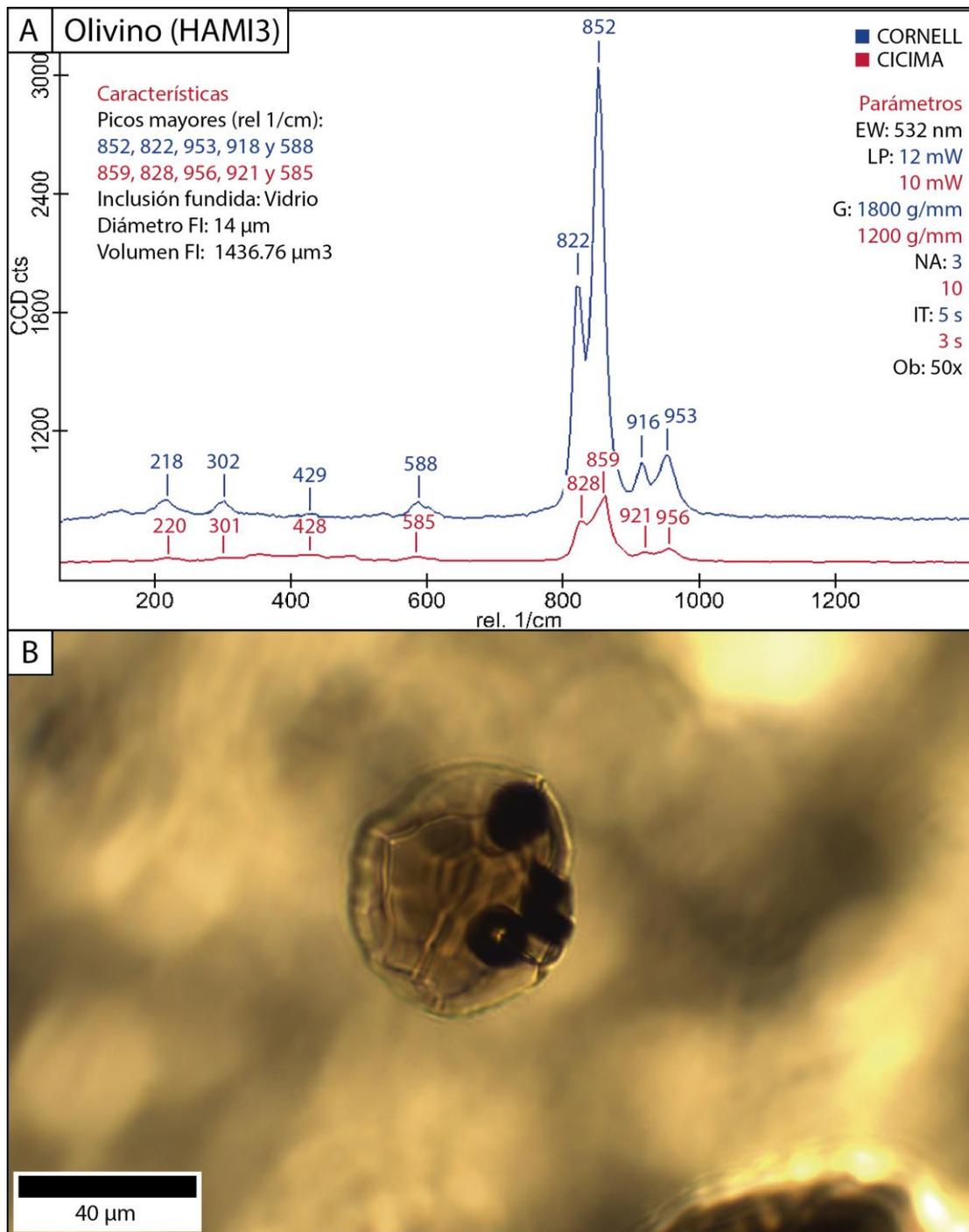
Se realizó una comparación entre espectros de *Fermi diad* del CO<sub>2</sub> para la muestra HAMI3 de Olivino Hawaii. En la Figura 45A se pueden observar los espectros superpuestos en donde la diferencia recae en el *grating* que se utilizó. Ambas están a la misma escala. La diferencia entre la intensidad de las señales es de un factor de 4.5 aproximadamente (Figura 45 A y B). Aunado a esto, en el análisis realizado en el CICIMA se puede observar mucho más ruido que en Cornell, aun cuando a ambos se les realizó la misma corrección CRR.

Los valores de los picos son también ligeramente diferentes. Esto se explica igualmente por el *grating* utilizado y la configuración de la cámara CCD. De igual manera, el equipo del CICIMA no está calibrado para este tipo de análisis, para lo cual se necesita construir la celda.



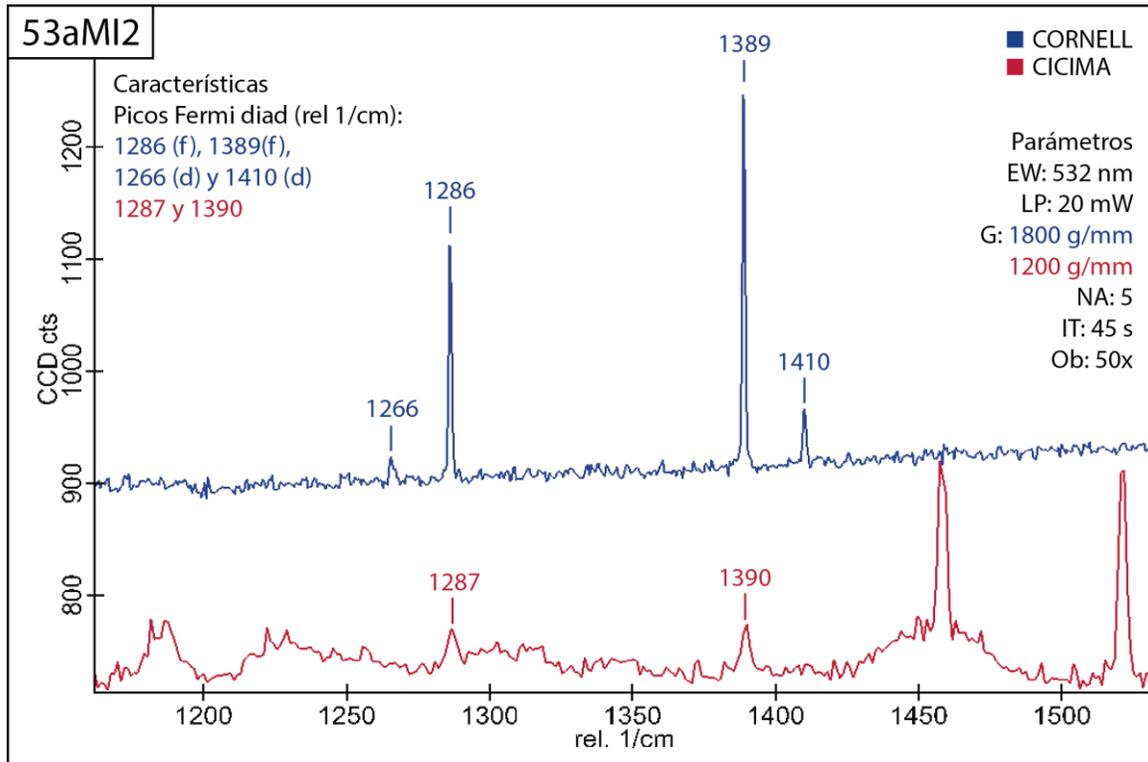
**Figura 45.** Fermi diad de CO<sub>2</sub> de la inclusión fluida HAMI3 procedente de Hawaii. Para esta muestra se realizaron análisis, tanto en el CICIMA de la UCR como en el Departamento de Ciencias de la Tierra y Atmosféricas de la Universidad de Cornell, utilizando los mismos parámetros (exceptuando el grating). A: espectros superpuestos a la misma escala. B: Espectros a la misma escala no superpuestos.

Para esta muestra el mineral huésped corresponde a un olivino (Figura 46A). En la parte A se puede apreciar la gran diferencia en la intensidad de los picos principales correspondientes al olivino. Aunque se usaron parámetros, se consideran más conservadores los usados en Cornell. Sin embargo, no hay cabida para tanta comparación puesto que los parámetros son distintos, lo que se desea mostrar es los resultados tan diferentes y el peso de la selección del *grating*.



**Figura 46.** Cristal huésped que alberga la inclusión fundida HAMI3. A: señales espectrales del olivino con distintos parámetros. B: microfotografía del olivino, la inclusión fundida MI2 y su burbuja de gas. Imagen capturada con luz transmitida.

Otra comparación pertinente es la de la muestra 53aMI2. Análisis recreados en ambos laboratorios se muestran en la Figura 47.



**Figura 47.** Señales espectrales para la muestra 53aMI2 obtenidas de los análisis realizados tanto en el laboratorio del CICIMA como en el del Departamento de Ciencias de la Tierra y Atmosféricas de la Universidad de Cornell, utilizando los mismos parámetros (exceptuando el *grating*). Los picos con (f) se refieren a vibraciones fuertes o principales, mientras que las (d) son bandas menores.

Nuevamente, se puede notar la gran diferencia entre las intensidades de los espectros principalmente con el *grating* de 1800 g/mm del equipo de espectroscopía de Cornell. Notar en la Figura que las vibraciones débiles del CO<sub>2</sub> en 1266 y 1410 ni tan siquiera aparecen en el análisis realizado en el CICIMA (Figura 47). Se conocen bien las bandas de CO<sub>2</sub> por lo que es fácil identificarlas a pesar del ruido existente. Es por esta razón que siempre es importante conocer lo que se va a buscar, es decir, si se van a analizar especies mayores de volátiles en inclusiones fundidas entonces es necesario saber cuáles son sus bandas fuertes y débiles para tratar de discernir entre vibraciones moleculares y ruido.

Siendo el ruido un factor que se puede minimizar al enfriar la cámara a temperaturas más bajas (que dicho sea de paso esto disminuye su eficiencia cuántica) es el *grating* uno de los factores determinantes a la hora de obtener datos de calidad (Lamadrid et al., 2017). Esto va de la mano con la calibración de cada equipo. Además, con base en estos autores, no se recomienda usar calibraciones de referencia para interpretar datos Raman recopilados con un instrumento diferente al que se basa la calibración.

Las calibraciones de los equipos también son indispensables porque están enmarcadas dentro de ciertos rangos, por ejemplo, composicionales (Rose-Koga et al., 2021; Morizet et al., 2013).

Esto quiere decir que se establecen mínimos y máximos composicionales dentro de los cuales hay confiabilidad. Con base en esto, la configuración de los parámetros, que responden también a la resolución y calibración del equipo, debería ser capaz de suplir esta situación.

### 6.3 Celda de almacenamiento de gases

Con base en un estudio realizado por LaMadrid et al., (2017), se determinó que el Raman presenta una condición intrínseca que es la de la no linealidad. Esto quiere decir que no es constante en el tiempo en cuanto a la obtención de datos. Experimentos realizados en el trabajo de DeVitre et al., (2021), refuerza esta declaración. Para lo cual, se realizaron experimentos en los que se replicaron los mismos análisis con los mismos parámetros a las mismas muestras en distintos días. Como resultado se obtuvo una variación en la posición de la *Fermi diad* en los distintos días, esto es, los datos no eran lineales en el tiempo. Se concluyó que esta variación no respondía a diferencia en la densidad de la muestra, puesto que esta se mantiene constante en el sistema cerrado de la inclusión, sino más bien a la condición del equipo de espectroscopia. Como solución a ello se acopla una lámpara de neón directamente en el detector CCD para corregir este problema.

La razón por la que se usa el neón es porque las bandas espectrales del CO<sub>2</sub> se encuentran dentro de las bandas espectrales del neón y además se están muy cerca unas de otras, lo que las hace idóneas para establecer un factor de corrección entre ellas y suprimir esa no linealidad (LaMadrid et al., 2017), ocasionando que la *Fermi diad* tenga la misma separación (densidad) sin importar si se mide en un día u otro. Por esta razón, esta lámpara de neón ensamblada con todo el equipo de espectroscopia posibilitará que los datos experimentales obtenidos puedan ser ajustados a ese factor de corrección y que el valor de densidad de CO<sub>2</sub> no se vea afectado.

Para poder cuantificar el CO<sub>2</sub> es necesaria la densidad y que esta sea confiable. Aquí es donde la celda toma una gran relevancia. Su importancia recae en que mantiene condiciones controladas, las cuales son necesarias para la determinación de la densidad. Las tres variables de importancia en su determinación son la presión (P), la temperatura (T) y el volumen (V), y como se explicó en la sección 5.3, una de ellas siempre debe permanecer constantes (DeVitre et al., 2021), y esto se logra con la celda, donde el V permanece constante, mientras que la P y T se determinen experimentalmente. Entonces lo que ocurre es que cuando el láser interactúa con la inclusión, en ese punto en específico hay una *Fermi diad* (densidad) que corresponde a esas condiciones de P, T y V.

## 7 LIMITACIONES Y RECOMENDACIONES

---

### 7.1 Preparación de muestras

A pesar de que las burbujas de aire generadas en la preparación de la mezcla de resina epóxica no generaron consecuencias importantes, se recomienda realizar un mezclado pasivo, girando el vaso lentamente en un ángulo de inclinación de 45-60°, de esta forma las burbujas que se incorporen a la resina sean mínimas. Esto porque su presencia en algunos casos hizo flotar los cristales, habiendo que pulir más de lo necesario.

Como todas las muestras son distintas, a la hora de realizar el pulido se debe hacer una pequeña prueba con los ciclos escogidos para determinar cuántos micrones se desgasta en cada ciclo y con base en esto tomar decisiones acerca de cuantos ciclos en total necesitaría para que la inclusión esté lo más cercano a la superficie. En este sentido, se recomienda dejar la burbuja a como máximo a 5 micrones de profundidad para evitar que se genere una ruptura y que el gas se escape.

Cuando se realiza el pulido, se debe tener una mezcla pastosa con suficiente agua, pero no líquida. Esto para evitar que el disco no elimine la mezcla por la fuerza centrífuga.

Se debe realizar un cambio de felpa cada vez que se cambia de tamaño de abrasivo, ya que, al ser de distintas granulometrías, si quedase un fragmento del proceso anterior podría generar rayas en la muestra y quebrar la inclusión. Asimismo, en cada cambio de etapa de pulido, se debe realizar un baño ultrasónico durante 15 min para eliminar toda partícula adherida a la pastilla para evitar el mismo problema.

### 7.2 Análisis espectroscópicos

Se recomienda solicitar al CICIMA un periodo de inducción para el uso de este método analítico. Hay que saber con qué se está trabajando y es necesario familiarizarse con la técnica y sus configuraciones. Este protocolo se redactó de la manera más sencilla posible, sin embargo, la inducción es necesaria para poder procesarlo de una mejor manera.

Una de las limitantes fue no haber tenido una fuente de luz blanca en la parte inferior del stage. Esto es necesario para tener luz transmitida a través de la muestra y poder localizar con mayor exactitud las inclusiones. Por tal razón, se recomienda equipar al Raman con esta luz para así facilitar la ejecución de los análisis.

El tiempo de integración y la potencia del láser son claves. Si se utilizan sin criterio pueden llegar a afectar la muestra, ya que, al ser ensayos tan puntuales, si se tiene mucha potencia por mucho tiempo pueden provocar fracturas en el cristal e inclusión y los gases podrían escapar.

Cuando se están ejecutando los análisis no debe haber ningún disturbio vibracional cerca del equipo. Estos son por ejemplo golpes a la mesa o vibraciones muy fuertes en el piso. El tipo de muestras que se están analizando son del rango de tamaño de micrones, < 20  $\mu\text{m}$ , esto hace que la mínima vibración o movimiento que sufra el stage se magnifique y provoque que los análisis no sean la representación de la realidad de las inclusiones.

Con respecto a la fluorescencia, la iluminación del laboratorio donde está ubicado el equipo de espectroscopía Raman es de tipo fluorescente. La recomendación es cambiar este tipo de lámpara por una natural. O en su defecto, apagar la luz a la hora de efectuar el análisis.

Los valores de los parámetros establecidos en este protocolo funcionan como una base sobre los cuales se pueden realizar experimentos condicionados a otro tipo de muestras. Se recomienda no superarlos a menos que se esté seguro que no van a afectar las condiciones naturales de la muestra. Para esto se recomienda realizar análisis de prueba y establecer rangos máximos.

Con respecto a la calibración, esta es una de las cosas más complejas de hacer y de mayor importancia. Como se vio en la discusión previa, al variar un parámetro se obtienen resultados muy diferentes, lo cual, si se quieren hacer cuantificaciones de especies volátiles el más mínimo detalle afecta toda la interpretación. Tener el equipo calibrado y optimizado, al menos para esta aplicación, es importante para obtener datos fiables.

Equipos con mejor resolución pueden optar por valores menores, es decir, con parámetros más conservadores, incluso con un proceso de preparación de muestras no tan extenuante y minucioso. Es precisamente ese uno de los intereses de este trabajo y justificación por el cual se realizó, utilizar y calibrar el equipo con el que contamos, condicionado a nuestro contexto. De esta manera se le puede sacar mayor provecho a esta técnica tan importante.

Para todos los casos, es de suma importancia trabajar siempre implementando nuestro criterio geológico y el objetivo de estudio. Esto porque ayuda a discernir la valoración de los resultados obtenidos y los esperados. Hay que entender el contexto geotectónico y conocer la naturaleza de las muestras, ya que los análisis y la configuración de parámetros tienen que ir direccionados y condicionados a estas.

### 7.3 Etapa de Diseño de celda de almacenamiento de gases

Una limitante fue no haber tener la celda de almacenamiento de gases construida para probarla y realizar y realizar experimentos. Con este artefacto podemos establecer nuestros propios estándares de distintas especies volátiles. Esto va de la mano con la calibración del Raman, que como ya mencionamos, es necesaria. A su vez, tenemos la oportunidad de generar nuestros propios recursos y equiparnos cada vez más. La meta es llegar a cuantificar con esta técnica cualitativa.

Se realizarán los cálculos de volúmenes, presiones y temperatura a la cual la celda debería trabajar. Ya que la celda va a ser de flujo de gas continuo, se calcularán además las velocidades de bombeo tanto para generar vacío como para mantener un flujo constante en las mediciones. Además, esto se modelará con el software *COMSOL Multiphysics* para determinar algunos parámetros que se tendrán que ajustar a la hora de realizar las mediciones reales una vez construida la celda.

Se recomienda realizar el modelado de funcionamiento con el software, ya que no se pudo ni construir la celda ni probarla.

## 8 CONCLUSIONES

---

Este protocolo forma parte íntegra de la calibración del equipo a la que se desea llegar. Lo primero y más importante que surge de esta investigación es el peso que tienen las distintas funcionalidades y el ensamblaje de los equipos de espectroscopía. Se pudo comprobar que aún para equipos del mismo modelo se obtienen datos muy diferentes. Esto se evidenció por ejemplo en el *grating* utilizado en este estudio.

La calibración es necesaria para cada equipo y debe realizarse acorde con los objetivos de estudio. Tener estos objetivos claros condiciona la dirección de la investigación, y esto es clave porque viene ligado a las características y naturaleza del analito como lo son su composición, estructura, mineral huésped y su estado de preservación. Una de las mayores ventajas de tener un equipo calibrado es que se pueden replicar análisis en distintas condiciones y para distintas muestras. Un equipo calibrado representa datos de calidad, datos que van a tener una mayor confiabilidad y esto influye directamente en los estudios realizados con esta herramienta. Asimismo, para obtener datos de calidad hay que trabajar con muestras de calidad. Utilizar inclusiones sanas, lo más limpias posibles evita que la señal se vea atenuada o debilitada, lo cual favorece tanto la obtención de datos.

La utilización de esta técnica de espectroscopia como densímetro de CO<sub>2</sub> posibilita su cuantificación. Sin embargo, puede que no todas las inclusiones tengan suficiente CO<sub>2</sub> para ser captado por el equipo. Por esta razón, es de suma importancia realizar análisis en la mayor cantidad de muestras que se puedan, ya que hay muchos factores por los que el CO<sub>2</sub> puede estar en baja concentración, como lo son tasa de enfriamiento, escape del gas por desgasificación o por fenómenos físicos como fracturas, o incluso porque el magma que fue atrapado originalmente en forma de inclusión estaba empobrecido en volátiles.

Como trabajo futuro en la caracterización de materiales geológicos, y específicamente en inclusiones fundidas, utilizando este protocolo como guía y referencia, se debe construir la celda con las especificaciones técnicas detalladas de la sección 5.3, realizar una mayor cantidad de análisis con mayor cantidad de muestras, equipar al Raman actual con la luz de neón para la corrección de la no-linealidad intrínseca de equipo, la luz blanca transmitida en el *stage* para mejor visualización de las inclusiones y el *grating* de 1800 g/mm para una mejor resolución de los datos. Además, se deben adquirir los instrumentos mencionados en la sección 5.3.3. necesarios para el ensamblaje de la celda. La construcción y puesta en marcha de la celda representa una oportunidad para la calibración del equipo, y esto a su vez en la posibilidad de la cuantificación. Esto implica a su vez mucho trabajo experimental, revisiones y configuraciones y procesamiento de datos.

Además de esto, cuando se lleguen a obtener datos de cuantificación de CO<sub>2</sub>, se debe tener en cuenta que estos son estimaciones, valores que pueden llegar a ser muy cercanos a la realidad, pero nunca los verdaderos, por lo cual se recalca la importancia de calibrarlo y tratar de hilar lo más fino posible. Asimismo, una mayor cantidad de muestras recolectadas y procesadas representa una mayor cantidad de análisis y datos obtenidos, repercutiendo así en más datos caracterizando la fuente, un evento eruptivo o un depósito volcánico.

Parte de los beneficios de realizar este tipo de estudios es que se refuerza el campo de la caracterización de materiales geológicos, y en este caso en específico, de las inclusiones fundidas y sus volátiles asociados. Como se explicó en la sección 2, los volátiles juegan un rol clave en la generación y transporte de los magmas en este tipo de ambiente geotectónico, lo cual influye directamente en el comportamiento de los mismos, manifestándose de distintas formas durante su ascenso a la superficie. Por tales razones, es de gran importancia su estudio a detalle, para lo cual, un protocolo como este abre el camino en esta rama de la investigación. Estudios como la determinación del contenido de volátiles pre-eruptivos, presiones o profundidades de atrapamiento de inclusiones fundidas, delimitación de cuerpos magmáticos durante su ascenso, son algunos de los alcances a los que se puede llegar.

Actualmente el monitoreo de volcanes está tomando cada vez más relevancia. Conforme la tecnología avanza así también lo hacen las herramientas con las que se realizan investigaciones científicas. Hay muchas perspectivas desde las que se puede estudiar el comportamiento de los volcanes y el análisis de inclusiones fundidas no se queda atrás. La importancia recae en que estas distintas vertientes se soporten entre sí para poder robustecer las investigaciones y respuestas frente a un evento eruptivo, y de esta manera que las decisiones que se lleguen a tomar sean lo más informadas posibles. Esto es algo que nos compete a todos ya que vivimos rodeados de volcanes.

## 9 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

---

Aiuppa, A., Robidoux, P., Tamburello, G., Conde, V., Galle, B., Avard, G., ... Muñóz, A. (2014). Gas measurements from the Costa Rica-Nicaragua volcanic segment suggest possible along-arc variations in volcanic gas chemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 407, 134–147. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.09.041>

American Institute of Physics Handbook. Dwight E. Gray (Ed.) American Institute of Physics Handbook McGraw-Hill Book Company Inc. 1957

Anbrycnuk, D. (1951). The Raman spectrum of fluorine, 29(2338), 151–158. <https://doi.org/doi:10.1139/p51-018>

Bazylewski, P., Divigalpitiya, R., & Fanchini, G. (2017). In situ Raman spectroscopy distinguishes between reversible and irreversible thiol modifications in l-cysteine. *RSC Advances*, 7(5), 2964–2970. doi:10.1039/c6ra25879d.

Bodnar, R. J. (2003). Introduction to fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & O. Marshall (Eds.), *Fluid inclusions Analysis and interpretation* (pp. 1–10). Canada: Mineralogical society of Canada. <https://doi.org/10.1515/9781501508271-004>

Burgisser, A., & Degruyter, W. (2015). Magma Ascent and Degassing at Shallow Levels. In H. Sigurdsson (Ed.), *The Encyclopedia of Volcanoes* (2nd ed., pp. 225–236). Rhode Island, USA: Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00011-0>

Burke, E. A. J. (2001). Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 55, 139–158. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00043-8](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00043-8)

Cashman, K. V., & Scheu, B. (2015). Magmatic Fragmentation. In *The Encyclopedia of Volcanoes* (Second Edi). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00025-0>

Chabiron, A., Pironon, J., & Massare, D. (2004). Characterization of water in synthetic rhyolitic glasses and natural melt inclusions by Raman spectroscopy. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146(4), 485–492. <https://doi.org/10.1007/s00410-003-0510-x>

Conde, V., Bredemeyer, S., Duarte, E., Pacheco, J. F., Miranda, S., Galle, B., & Hansteen, T. H. (2013). SO<sub>2</sub> degassing from Turrialba Volcano linked to seismic signatures during the period 2008–2012. *International Journal of Earth Sciences*, 103(7), 1983–1998. <https://doi.org/10.1007/s00531-013-0958-5>

Chang, H., & Hwang, D. (1977). The resonance Raman spectrum of gaseous chlorine. *The Journal of Chemical Physics*, 67(10), 22–24. <https://doi.org/10.1063/1.434610>

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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3), 535–543. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90350-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90350-T)

Davis, A. R., & Oliver, B. G. (1972). A Vibrational-Spectroscopic Study of the Species Present in the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System. *Journal of Solution Chemistry*, 1(4), 329–339. <https://doi.org/10.1007/bf00715991>

DeVitre, C. L., Allison C. M. & Oliver, B. G. (2021). A high-precision CO<sub>2</sub> densimeter for Raman spectroscopy using a Fluid Density Calibration Apparatus. *Chemical Geology*, 584, 1-65. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120522>

Devendorf, G. S., Benamotz, D., Souza, L. E. S. De, Devendorf, G. S., & Ben-amotz, D. (2006). Raman spectroscopy and theoretical modeling of HCl vibrational frequency shifts in high pressure argon Raman spectroscopy and theoretical modeling of HCl vibrational frequency shifts in high pressure argon, 3479(1996). <https://doi.org/10.1063/1.471053>

Delhay, M., & Dhamelincourt, P. (1975). Raman Microprobe and Microscope with Laser Excitation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 3, 33–43. <https://doi.org/https://doi:10.1002/jrs.1250030105>

Diamond, L. W. (2003). Introduction to gas-bearing, aqueous fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall (Eds.), *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation* (pp. 363–372). Canada: Mineralogical society of Canada.

Di Muro, A., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B., & Reynard, B. (2006). Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal microRaman spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(11), 2868–2884. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.016>

Di Piazza, A., Rizzo, A. L., Barberi, F., Carapezza, M. L., De Astis, G., Romano, C., & Sortino, F. (2015). Geochemistry of the mantle source and magma feeding system beneath Turrialba volcano, Costa Rica. *Lithos*, 232, 319–335. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2015.07.012>

Dubessy, J., Pagel, M., Beny, J., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C., & Poty, B. (1988). Radiolysis evidenced by Hz-O<sub>2</sub> and Hz-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1155–1167. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90269-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90269-4)

Dubessy, J., Poty, B., & Ramboz, C. (1989). Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometry analysis of fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy*, (March 2018). <https://doi.org/10.1127/ejm/1/4/0517>

Dubessy, (1992). Determination of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectrometry. *European Journal of Mineralogy* 4, 885–894.

Esposito, R. (2021). A Protocol and Review of Methods to Select, Analyze and Interpret Melt Inclusions To Determine Pre-Eruptive Volatile. In P. Lecumberri-Sanchez, M. Steele-MacInnis, & D. Kontak (Eds.), *Fluid and Melt Inclusions: Applications to Geologic Processes* (pp. 163–194). Mineralogical Association of Canada (MAC).

Fraley, P.E., Rao, K.N., Jones, L.H., 1969. High resolution infrared spectra of water vapor:  $\nu_1$  and  $\nu_3$  of H<sub>2</sub>O. *Journal of Molecular Spectroscopy* 29, 312–347.

Fischer, T. P., & Chiodini, G. (2015). Volcanic, Magmatic and Hydrothermal Gases. *The Encyclopedia of Volcanoes* (Second Edn). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00045-6>

Frezzotti, M. L., Tecce, F., & Casagli, A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009>

Fries, M., & Steele, A. (2011). Confocal Raman Microscopy. In T. Dieing, O. Hollricher, & J. Toporski (Eds.), *Confocal Raman Microscopy* (1st ed., Vol. 158, p. 292). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-12522-5>

Garrabos, Y., Tufev, R., Le Neindre, B., Zalczer, G., Beysens, D., (1980). Rayleigh and Raman scattering near the critical point of carbon dioxide. *Journal of Chemical Physics* 72, 4637–4651.

Gill, E. B., & Steel, D. (1977). Raman spectrum of liquid chlorine. *Molecular Physics*, 34(1), 231–239. <https://doi.org/10.1080/00268977700101661>

Giridhar, G., Manepalli, R. R. K. N., & Apparao, G. (2017). Confocal Raman Spectroscopy. In T. Sabu, T. Raju, Z. Ajesh, & K. M. Raghvendra (Eds.), *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (1st ed., Vol. 2, p. 444). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00007-8>

Grayson, M. (2005). The Infrared and Raman Spectroscopic Signals of HF, HCl, HBr and HI. *Journal of Molecular Design*, 4(11), 786–792.

Gregg, C. E., Houghton, B., & Ewert, J. W. (2015). Volcano Warning Systems. In *The Encyclopedia of Volcanoes* (Second Edn). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00067-5>

Herzberg, G., 1945. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand, Princeton. 285 pp.

Hilton, D. R., Ramírez, C. J., Mora-Amador, R., Fischer, T. P., Füre, E., Barry, P. H., & Shaw, A. M. (2010). Monitoring of temporal and spatial variations in fumarole helium and carbon dioxide characteristics at Poas and Turrialba volcanoes, Costa Rica (2001–2009). *Geochemical Journal*, 44(5), 431–440. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0085>

Houghton, B., & Carey, R. J. (2015). Pyroclastic Fall Deposits. In *The Encyclopedia of Volcanoes* (Second Edn). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00034-1>

Ito, M., Suzuki, M., & Yokoyama, T. (1969). Raman Spectra of Hydrogen and Deuterium Halide Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 50(7), 2949–2960. <https://doi.org/10.1063/1.1671490>

Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., & Stone, N. (2016). The power of databases: The RRUFF project. In T. Armbruster & R. M. Danisi (Eds.), *Highlights in Mineralogical Crystallography* (pp. 1–29). <https://doi.org/10.1515/9783110417104-003>

Leshner, C. E., & Spera, F. J. (2015). Thermodynamic and Transport Properties of Silicate Melts and Magma. *The Encyclopedia of Volcanoes* (Second Ed.). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00005-5>

Lloyd, A. S., Plank, T., Ruprecht, P., Hauri, E. H., & Rose, W. (2013). Volatile loss from melt inclusions in pyroclasts of differing sizes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(1), 129–153. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0800-2>

Lücke, O. H., & Calderón, A. (2016). Characterization of the ashes from the 2014-2015 Turrialba Volcano eruptions by means of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. *Revista Geológica de América Central*, 54, 109–123. <https://doi.org/10.15517/rgac.v54i0.23281>

Moore, L. R., Gazel, E., Tuohy, R., Lloyd, A. S., Esposito, R., Steele-McInnis, M., Hauri, E. H., Wallace, P. J., Plank, T., & Bodnar, R. J. (2015). Bubbles matter: An assessment of the contribution of vapor bubbles to melt inclusion volatile budgets. *American Mineralogist*, 100(4), 806–823. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5036>

Mora, M. M. (2015). Resumen de la actividad sísmica y eruptiva del volcán Turrialba, Costa Rica, octubre 2015. San José.

Pallister, J., & McNutt, S. R. (2015). Synthesis of Volcano Monitoring. In *The Encyclopedia of Volcanoes* (Second Ed.). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00066-3>

Randive, K., Hari, K. R., Dora, M. L., Malpe, D. B., & Bhondwe, A. A. (2014). Study of Fluid Inclusions: Methods, Techniques and Applications. *Gondwana Geological Magazine*, 29(1–2), 19–28. Retrieved from [https://www.researchgate.net/publication/275337661\\_Study\\_of\\_Fluid\\_Inclusions\\_Methods\\_Techniques\\_and\\_Applications](https://www.researchgate.net/publication/275337661_Study_of_Fluid_Inclusions_Methods_Techniques_and_Applications)

Roedder, E. (1990). Fluid inclusion analysis-Prologue and epilogue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3), 495–507. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90347-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90347-N)

Rogers, N. (2015). The Composition and Origin of Magmas. In H. Sigurdsson (Ed.), *The Encyclopedia of Volcanoes* (2nd ed., pp. 93–112). Rhode Island, USA: Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00004-3>

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. <https://doi.org/10.1126/science.190.4214.557>

Rose-Koga, E. F., Bouvier, A. S., Gaetani, G. A., Wallace, P. J., Allison, C. M., Andrys, J. A., Angeles de la Torre, C. A., Barth, A., Bodnar, R. J., Bracco Gartner, A. J. J., Butters, D., Castillejo, A., Chilson-Parks, B., Choudhary, B. R., Cluzel, N., Cole, M., Cottrell, E., Daly, A., Danyushevsky,

L. V., ... Zhou, T. (2021). Silicate melt inclusions in the new millennium: A review of recommended practices for preparation, analysis, and data presentation. *Chemical Geology*, 570(March), 26. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120145>

Rosso, K.M., Bodnar, R.J., 1995. Microthermometric and Raman spectroscopic detection limits of CO<sub>2</sub> in fluid inclusions and the Raman spectroscopic characterization of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3961–3975.

Schrötter, H. W., & Klöckner, H. W. (1979). Raman Scattering Cross Sections in Gases and Liquids. A. Weber, 3–4. Retrieved from [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-81279-8\\_4](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-81279-8_4)

Schrötter, H. W. (2001). Raman Spectra of Gases. In I. R. Lewis & H. G. M. Edwards (Eds.), *Handbook of Raman Spectroscopy* (p. 43). New York, Basel: Marcel Dekker Inc.

Shaw, A. M., Hilton, D. R., Fischer, T. P., Walker, J. A., & Alvarado, G. E. (2003). Contrasting He–C relationships in Nicaragua and Costa Rica: insights into C cycling through subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(3–4), 499–513. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(03\)00401-1](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(03)00401-1)

Shaw, A. M., Hilton, D. R., Fischer, T. P., Walker, J. A., & de Leeuw, G. A. M. (2006). Helium isotope variations in mineral separates from Costa Rica and Nicaragua: Assessing crustal contributions, timescale variations and diffusion-related mechanisms. *Chemical Geology*, 230(1–2), 124–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.12.003>

Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman Spectroscopy* (1st ed.). England: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119440598>

Thomas, R. (2000). Determination of water contents in granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, 85, 868–872. <https://doi.org/https://doi.org/10.2138/am-2000-5-631>

Thomas, J. B., & Bodnar, R. J. (2002). A technique for mounting and polishing melt inclusions in small (<1 mm) crystals. *American Mineralogist*, 87(10), 1505–1508. <https://doi.org/10.2138/am-2002-1030>

Thomas, R., Kamenetsky, V. S., & Davidson, P. (2006). Laser Raman spectroscopic measurements of water in unexposed glass inclusions. *American Mineralogist*, 91, 467–470. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2107>

Thomas, R., & Davidson, P. (2012). The application of Raman spectroscopy in the study of fluid and melt inclusions <BR>[Die Anwendung der Raman-Spektroskopie beim Studium von Flüssigkeits- und Schmelzeinschlüssen.]. *Zeitschrift Der Deutschen Gesellschaft Für Geowissenschaften*, 163(2), 113–126. <https://doi.org/10.1127/1860-1804/2012/0163-0113>

Touret, J. L. R. (2001). Fluids in metamorphic rocks. *Lithos*, 55(1–4), 1–25. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00036-0)

Van den Kerkhof, A.M., (1988). The system CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub> in fluid inclusions: theoretical modeling and geological applications. Ph.D. Thesis, Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands. 206 pp.

Walrafen, G.E., 1967. Raman spectral studies of effects of temperature on water structure. *Journal of Chemical Physics* 47, 114–126

Wallace, P. J., Plank, T., Edmonds, M., & Hauri, E. H. (2015). Volatiles in Magmas. In H. Sigurdsson (Ed.), *The Encyclopedia of Volcanoes* (2nd ed., pp. 163–183). Rhode Island, USA: Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385938-9.00007-9>

Wang, C. H., & Fleury, P. A. (1970). Raman Studies of Molecular Motion in Liquid and Solid HCl. *The Journal of Chemical Physics*, 53(6), 2243–2249. <https://doi.org/10.1063/1.1674319>

Wojdyr, M. (2010). Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, 43(5), 1126–1128. doi:10.1107/s0021889810030499