

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES, FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES,  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

*- Trabajo Final de Licenciatura -*

**Espectroscopía Raman aplicada en  
petrología metamórfica: implicancias para la  
evolución paleozoica de Patagonia norte**



**Tesista: Alonso, Agustina Manuela**

**Director: Oriolo, Sebastián; Co-Director: González, Pablo Diego**

**Año: 2024**

## **- COLABORACIONES -**

**Castro, María Ana:** Mediciones RAMAN (INQUIMAE).

**González, Pablo Diego:** Proporcionamiento de cortes delgados y muestras de mano (Departamento de Ciencias Geológicas).

**Oriolo, Sebastián:** Proporcionamiento de cortes delgados y muestras de mano (Departamento de Ciencias Geológicas), y mediciones RAMAN (INQUIMAE).

## **- AGRADECIMIENTOS -**

A mis papás, Jose Luis y Miryam, a mis hermanas, Daniela y Belén, y a mis sobrinos hermosos, Elisa e Ismael, mi sostén.

A mi abuelo, porque “con confianza y sin nervios, todo va a salir bien”.

A Milagros y Constanza, por la amistad que formamos, y por las traspas noches haciendo mapas geológicos escuchando Shakira.

A Federico, por siempre confiar en mí.

A Sebastián, Pablo, y María Ana, por hacer posible este trabajo, destacando la increíble dirección de Sebastián, desde lo académico, y como persona.

## ÍNDICE GENERAL

<b>1. RESUMEN</b>	<b>4</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>4</b>
2.1. EL BASAMENTO METAMÓRFICO DE PATAGONIA SEPTENTRIONAL	4
2.2. ROCAS METAMÓRFICAS Y ESPECTROSCOPIA RAMAN	7
2.3. OBJETIVOS	13
<b>3. MARCO GEOLÓGICO</b>	<b>14</b>
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>16</b>
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>18</b>
5.1. PETROGRAFÍA Y MICROESTRUCTURAS	19
Las descripciones de detalle se encuentran en el Anexo 1.	19
5.1.1. MUESTRAS RA - GNEISES DE LA CORDILLERA NORPATAGÓNICA NORTE (NEUQUÉN)	19
5.1.2. MUESTRAS BA - ESQUISTOS Y GNEISES DE LA CORDILLERA NORPATAGÓNICA SUR (RÍO NEGRO)	21
5.1.3. MUESTRAS SG - GNEISES DEL MACIZO NORPATAGÓNICO ORIENTAL	23
5.2. BAROMETRÍA RAMAN	25
5.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN Y MINERALOGÍA	27
5.3.1. GRANATES	27
5.3.2. POLIMORFOS DE $Al_2SiO_5$	30
<b>6. DISCUSIÓN</b>	<b>31</b>
6.1. BAROMETRÍA QUIG	31
6.2. MINERALOGÍA Y RAMAN	32
6.2.1. APLICACIÓN EN GRANATES DE LAS MUESTRAS BA	32
6.2.3. APLICACIÓN EN ALUMINOSILICATOS DE LAS MUESTRAS SG	34
6.3. IMPLICANCIAS GEOLÓGICAS	35
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>36</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA CITADA EN EL TEXTO</b>	<b>38</b>
<b>ANEXO</b>	<b>46</b>
ANEXO 1 - DESCRIPCIONES PETROGRÁFICAS	46
1.1. MUESTRA RA 37-18A	46
1.2. MUESTRA RA 37-18B	46
1.3. MUESTRA BA 12	47
1.4. MUESTRA BA 22	48
1.5. MUESTRA BA 7	49
1.6. MUESTRA SG 09-27-1	49
1.7. MUESTRA SG 09-30-1	50
ANEXO 2 - BAROMETRÍA RAMAN	52
ANEXO 3 - MINERALOGÍA Y RAMAN	54



## 1. RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue implementar la espectroscopía Raman en Petrología metamórfica como una nueva herramienta para realizar determinaciones mineralógicas y estimaciones barométricas en Argentina. Para ello, se realizaron estudios de espectroscopía Raman en rocas metamórficas de la Cordillera Patagónica Septentrional y el Macizo Norpatagónico. Los datos obtenidos fueron utilizados para determinar condiciones de presión a partir de barometría QuiG, y caracterizar soluciones sólidas y polimorfos de interés. Para ello, se realizaron mediciones de núcleo a borde en el mineral huésped y granate, y se utilizó el *shift* entre las bandas teóricas y experimentales 206 y 464  $\text{cm}^{-1}$  del cuarzo. Los resultados son, en principio, consistentes con la termobarometría convencional, y reflejarían fundamentalmente las condiciones vinculadas al inicio de la retrogradación, inmediatamente posterior al pico metamórfico. Asimismo, se aplicó dicho método para identificar y caracterizar las fases minerales presentes, y detectar variaciones composicionales en soluciones sólidas (Grt) y estructurales en polimorfos de interés (Ky, Sil). En su conjunto, los datos permitieron ajustar condiciones y trayectorias metamórficas consistentes con las reportadas previamente por diferentes autores, que documentan variaciones espaciales y temporales en la evolución del orógeno Gondwánico durante el Carbonífero-Pérmico.

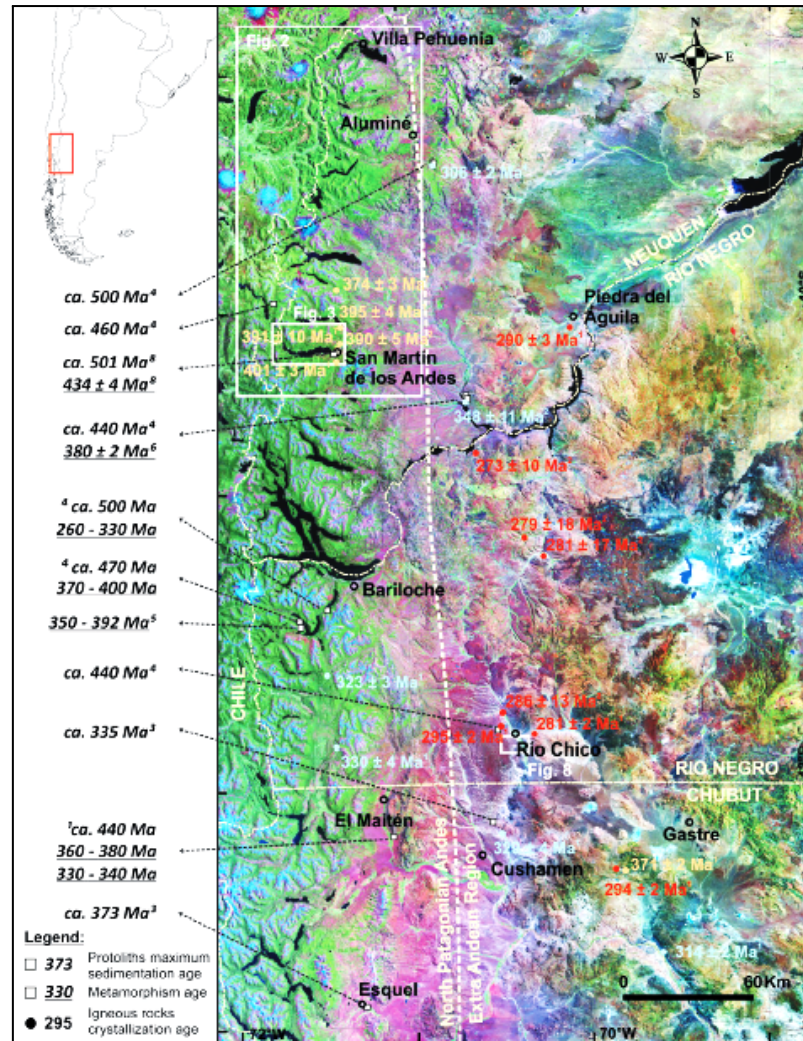
## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. EL BASAMENTO METAMÓRFICO DE PATAGONIA SEPTENTRIONAL

Desde el punto de vista tectonostratigráfico, la Patagonia Norte argentina está integrada por la Cordillera Patagónica Septentrional (sudoeste de Neuquén, oeste de Río Negro y noroeste de Chubut), la Precordillera Patagónica (sur de Neuquén, oeste de Río Negro y noroeste de Chubut), y el Macizo Norpatagónico (Río Negro y noreste de Chubut). Dichas unidades presentan, en su conjunto, un basamento ígneo-metamórfico de edad paleozoica, siendo particularmente ubicuo el registro del Paleozoico superior (i.e., Carbonífero-Pérmico). Si bien existen numerosos trabajos sobre el magmatismo del Paleozoico superior de Patagonia, (e.g. Varela *et al.* 1991, 2005, 2009, Pankhurst *et al.* 2006, González *et al.* 2009, González *et al.* 2014, Castillo *et al.* 2017, 2020, Hervé *et al.* 2018, Gregori *et al.* 2020, entre otros), el conocimiento sobre el basamento metamórfico es más escaso (von Gosen 2003, 2009, García-Sansegundo *et al.* 2009, Martínez *et al.* 2012, Serra-Varela *et al.* 2015, 2020, Urraza *et al.* 2015, Oriolo *et al.* 2019, Marcos *et al.* 2020). El mismo es particularmente relevante para evaluar las hipótesis sobre el origen del Macizo Norpatagónico, que abarcan desde su aloctonía y autoctonía, hasta su para-autoctonía

(e.g., Ramos 1984, 2008, Dalla Salda *et al.* 1992, Pankhurst *et al.* 2006, Gregori *et al.* 2008, 2020, Rapalini *et al.* 2010, Ramos y Naipauer 2014, Oriolo *et al.* 2019, 2023, Marcos *et al.* 2020, Ramos *et al.* 2020, González *et al.* 2024).

Desde el punto de vista estructural, los Andes Norpatagónicos (39-44°S) se caracterizan por una faja plegada y corrida de reducida expresión topográfica y espesor cortical, aunque de gran amplitud lateral, obedeciendo a una serie de procesos tectono-magmáticos y formadores de cuencas (Echaurren *et al.* 2015). En la Cordillera Patagónica Septentrional, el basamento ígneo-metamórfico aflora heterogéneamente en las inmediaciones de las localidades de Aluminé, San Martín de los Andes, Bariloche y El Maitén, entre los 39° y 42°S (**Figura 2.1**). En la zona de Aluminé, el Complejo Ígneo-Metamórfico Aluminé o AIMC (ca. 360-260 Ma) es considerado como parte de un prisma de acreción desarrollado a lo largo de dicho margen en el Paleozoico medio a superior, e intruido por rocas cretácicas del Batolito Patagónico (Urraza *et al.* 2019). En las secuencias de esquistos, gneises y anfibolitas aflorantes en la zona de lago Ñorquinco, en particular, se emplazan cuerpos máficos (metatroctolitas) cuya trayectoria P-T indica una exhumación desde facies granulita a facies anfibolita, posiblemente durante el Carbonífero tardío a Pérmico (Urraza *et al.* 2015). A su vez, existen evidencias de metamorfismo Triásico Superior (Urraza *et al.* 2019). En la zona del Lago Gutiérrez, el Complejo Colohuincul o Bariloche (Dalla Salda *et al.* 1991, Oriolo *et al.* 2019) está representado por esquistos micáceos granatíferos, cuarcitas y gneises intercalados con cuarcitas y gneises, intercalados con anfibolitas, que registran metamorfismo Carbonífero superior en facies anfibolita vinculado a deformación transpresiva (García Sansegundo *et al.* 2009, Oriolo *et al.* 2019). Los cuerpos intrusivos metaluminosos calcoalcalinos de tipo I de la zona, datados en ca. 330-323 Ma (Varela *et al.* 2005, Pankhurst *et al.* 2006, Oriolo *et al.* 2023) registrarían, en conjunto con la deformación y metamorfismo antedichos, procesos de subducción (Yoya *et al.* 2023).



**Figura 2.1.** Afloramientos del basamento ígneo-metamórfico en los Andes Norpatagónicos, Argentina. Edades devónicas (naranja), carboníferas (celeste) y pérmicas (rojo). Tomado de Serra-Varela *et al.* (2020).

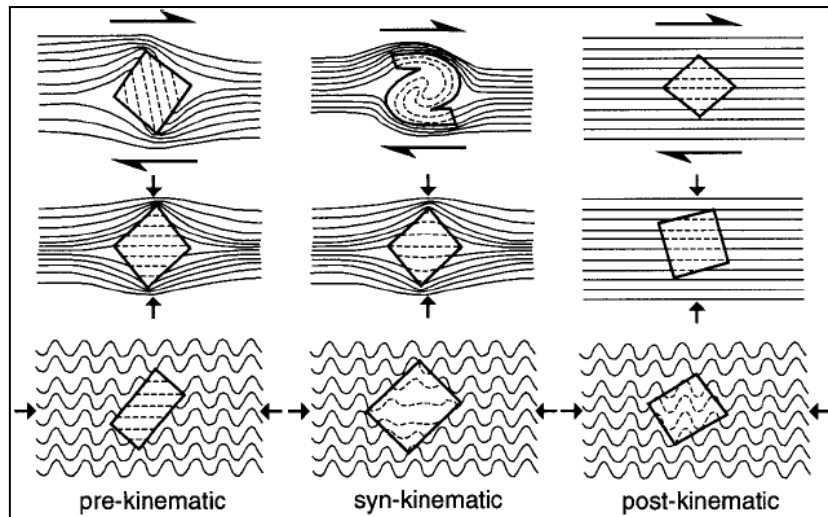
En el Macizo Norpatagónico Oriental, el basamento cambro-ordovícico aflora heterogéneamente en los sectores norte y sudeste del mismo, en las áreas de Nahuel Niyeu-Aguada Cecilio, Sierra Pailemán-Mina Gonzalito, y Sierra Grande-Playas Doradas. Se encuentra representado por las formaciones El Jagüelito y Nahuel Niyeu, de bajo a medio grado metamórfico, y, en la zona de Arroyo Salado, por el Complejo Mina Gonzalito, de alto grado (González *et al.* 2020).

El Complejo Mina Gonzalito se compone de esquistos, paragneises y anfibolitas, intercalados con migmatitas. La edad de sedimentación del protolito calcáreo fue datada en Cámbrico medio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , Varela *et al.* 2014). Se registran al menos dos fases de deformación tectono-metamórficas (von Gosen 2003, 2009). De acuerdo con dataciones U-Pb en circones detríticos de Mina Gonzalito, al noroeste de Arroyo Salado, la edad de sedimentación es cámbrica, mientras que la deformación dúctil y el metamorfismo son

ordovícicos (Pankhurst *et al.* 2006, Greco *et al.* 2014), documentando el primer evento vinculado a la orogenia Patagónica (González *et al.* 2020). El segundo evento, que afectó regionalmente al Complejo Mina Gonzalito, se registra en la zona de cizalla El Jagüelito, y la antiforma Arroyo Salado, y estaría asociado con la orogenia Gondwánica, cuya deformación se encuentra sobreimpuesta a la fábrica ordovícica (González *et al.* 2024 y referencias allí citadas). González *et al.* (2024) estimaron las condiciones metamórficas P-T del Complejo Mina Gonzalito en el área Arroyo Salado, constatando una trayectoria metamórfica prógrada, con un pico metamórfico de ca. 9,9 kbar y 685 °C. Asimismo, las edades U-Th-Pb de monacita muestran que la evolución tectonometamórfica se desarrolló casi en su totalidad durante el Pérmico (ca. 303–252 Ma), vinculada a la orogenia Gondwánica.

## **2.2. ROCAS METAMÓRFICAS Y ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Mediante la caracterización mineralógica y microestructural de rocas metamórficas es posible identificar asociaciones minerales e interpretar las reacciones y condiciones metamórficas a las cuales se relacionan. En este contexto, los porfiroblastos son microestructuras de particular interés, ya que brindan información sobre múltiples aspectos vinculados a la deformación y el metamorfismo. El crecimiento de un porfiroblasto puede ser pre-, sin- o post-cinemático, en función de su relación respecto al desarrollo de la foliación de matriz (**Figura 2.2**). En particular, los porfiroblastos que contienen por ejemplo, trenes de inclusiones sigmoidales, son comúnmente interpretados como producto del crecimiento durante la rotación respecto de una foliación durante deformación por cizalla simple o un flujo general no-coaxial (Passchier *et al.* 1992). Mediante las relaciones microestructurales porfiroblasto-matriz que evidencian dicho crecimiento puede inferirse una secuencia temporal de asociaciones mineralógicas y microestructurales, que son fundamentales para comprender las trayectorias de presión-temperatura-deformación-tiempo (P-T-D-t) de una roca, y por lo tanto, estimar las relaciones temporales y espaciales entre deformación y metamorfismo (Johnson 1999).



**Figura 2.2.** Crecimiento pre-, sin- y post-cinemático de porfiroblastos en relación al desarrollo de la foliación de la matriz. Tomado de Johnson (1999).

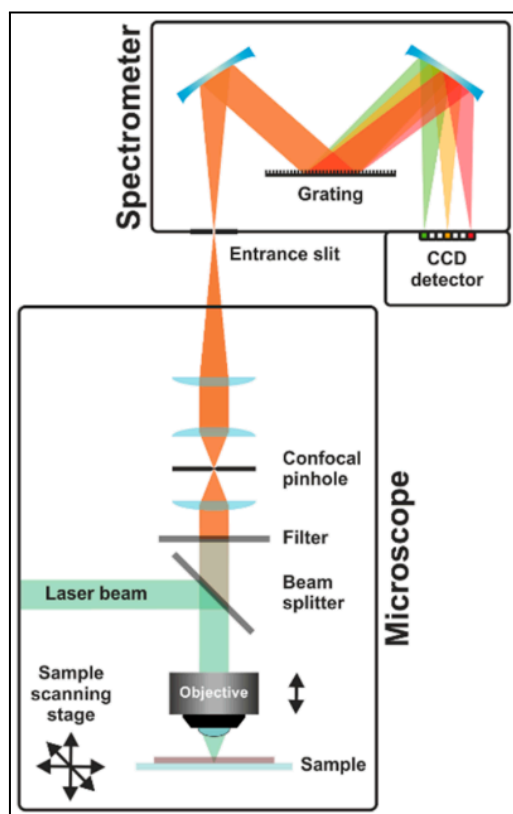
En los últimos años, el uso de la espectroscopía Raman en rocas metamórficas tuvo un gran desarrollo, no existiendo aún antecedentes de su aplicación en Argentina. Se trata de una técnica espectroscópica no destructiva empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material (orgánico o inorgánico). Su fundamento físico se basa en el “efecto Raman”, nombre atribuido al físico C. V. Raman que en 1928 aportó las primeras pruebas experimentales sobre la dispersión inelástica que sufre una fracción de luz al incidir sobre un material, vista como un cambio de frecuencia por el intercambio de energía ( $\Delta E$ ) con la materia en dicha colisión:

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la luz incidente (Gutierrez Cano y Otero Márquez 2014).

Un espectro Raman es, entonces, una representación de la intensidad de la luz dispersada frente al número de onda, compuesto por una banda central (dispersión Rayleigh) y bandas Raman-Stokes y Raman Anti-Stokes, situadas en forma simétrica. Sin embargo, suele representarse únicamente la banda Raman-Stokes en la parte positiva del eje, para facilitar la lectura del espectro (Gutierrez Cano y Otero Márquez 2014). El equipo normalmente consiste de una fuente de excitación, un sistema de iluminación de la muestra, un sistema de selección de longitud de onda, y un detector. La fuente luminosa es una emisión láser monocromática o de una única frecuencia o color, direccional y de fase constante, permitiendo de esta forma la concentración de gran cantidad de energía en una superficie relativamente pequeña (Ramos *et al.* 2013). La radiación es guiada a través de fibra óptica de excitación y focalizada en la zona de la muestra a analizar. Luego, la luz dispersada (señal Raman) es recogida y guiada nuevamente mediante fibra óptica hasta el

detector multicanal, el cual emplea un espectrógrafo que separa las distintas longitudes de onda para que éstas sean detectadas en forma simultánea por el Dispositivo de Carga Acoplada o detector CCD (**Figura 2.3**).



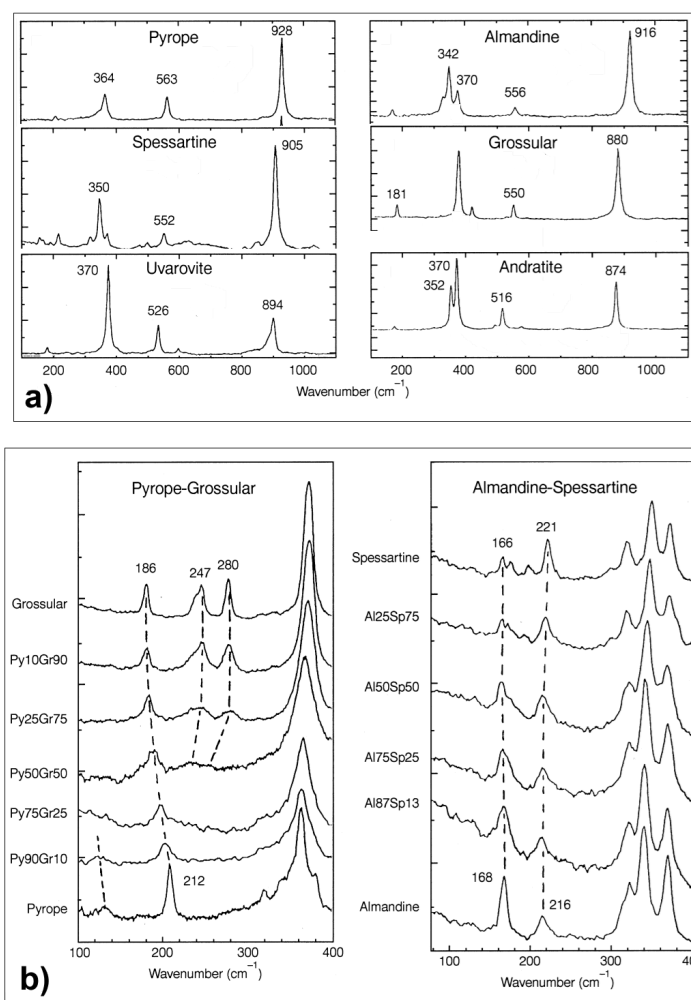
**Figura 2.3.** Esquema de funcionamiento de un equipo Raman.

Tomado de Schmid y Dariz (2020).

La principal ventaja del método es que no se necesita preparar la muestra previo al análisis (Gutierrez Cano y Otero Márquez 2014). Mediante la espectroscopía Raman, puede obtenerse una caracterización fisicoquímica completa de los minerales, permitiendo entonces estudiar la paragénesis mineral (Schmid y Dariz 2020). El espectro es afectado por la composición química de los minerales y la estructura cristalográfica, que generalmente se reflejan a través de variaciones en la intensidad relativa de las bandas. También pueden observarse desplazamientos de las bandas frente a cambios composicionales (sub)estequiométricos en, por ejemplo, soluciones sólidas. A su vez, la relación entre la altura y el ancho de las bandas suele depender de la cristalinidad.

Un caso de particular interés es el grupo de los granates, de fórmula general  $X_3Y_2(SiO_4)_3$ , donde X = cationes de carga  $2^+$  y Y = cationes de carga  $3^+$ , y que presenta dos series isomórficas (piralspita y ugrandita). En la primera se incluyen al piropo, almandino y la espesartina ( $X = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ;  $Y = Al^{3+}$ ), y en la segunda a la grosularia, andradita y

uvarovita ( $X = \text{Ca}^{2+}$ ;  $Y = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ). Ganguly y Kennedy (1974) comprobaron experimentalmente que, para ambas series (cálcica y aluminosa), la solución sólida es termodinámicamente favorable. A su vez, Pinet y Smith (1994) descubrieron que las posiciones de los picos Raman más intensos en estos minerales mostraban variaciones casi lineales con la composición química. Además, observaron que las bandas Raman ubicadas entre  $240 \text{ cm}^{-1}$  y  $230 \text{ cm}^{-1}$ , y entre  $440 \text{ cm}^{-1}$  y  $390 \text{ cm}^{-1}$  sólo aparecen cuando el  $\text{Ca}^{2+}$  está presente, por lo que son consideradas como “marcadores químicos” de dicho catión. En relación a esta propuesta, Kolesov y Geiger (1998) afirman que el gran número de miembros finales en el grupo de los granates permite estudiar cambios en los espectros con variaciones composicionales. El espectro general de los granates contiene tres modos intensos alrededor de  $350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $550 \text{ cm}^{-1}$  y  $900 \text{ cm}^{-1}$ , que pueden ser asignados a vibraciones rotacionales, de flexión interna y de estiramiento de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , respectivamente. Por ejemplo, las bandas  $280 \text{ cm}^{-1}$  y  $247 \text{ cm}^{-1}$  decaen fuertemente en intensidad con la disminución del contenido de grosularia, a lo largo de la serie piropo-grosularia (**Figura 2.4**), decrecimiento que estaría asociado con la traslación del  $\text{Ca}^{2+}$ .



**Figura 2.4.** a: Espectros Raman monocristalinos polarizados de los seis miembros finales de los granates; b: Espectros Raman de baja frecuencia de soluciones sólidas sintéticas de piropo-grosularia y almandino-espesartina. Modificado de Kolesov y Geiger (1998).

Henderson (2009) estudió la correlación que existe entre la composición química de los granates y las posiciones de sus bandas, y demostró que es posible obtener composiciones químicas precisas a través del espectro. Para esto, destacó seis picos de fácil identificación en granates del proyecto RRUFF. En su trabajo, observó que los dos picos más intensos del espectro siguen una tendencia, donde el pico de mayor intensidad está centrado alrededor de  $350\text{ cm}^{-1}$  en los granates con  $\geq 50\%$  de  $\text{Ca}^{2+}$  en el sitio "X", mientras que el pico más intenso se centra en  $850\text{ cm}^{-1}$  en los granates con  $\leq 50\%$  de  $\text{Ca}^{2+}$ . Bersani *et al.* (2009) obtuvieron las composiciones molares de granates utilizando la espectroscopía Raman, basándose en la suposición de que, en la solución sólida, los espectros Raman son combinaciones lineales de los números de onda de los miembros finales del grupo, ponderados por su fracción molar, las cuales fueron corroboradas con determinaciones de la composición química de dichos minerales.



Las bandas Raman también juegan un rol importante en el estudio de transformaciones de fase, dada la dependencia del espectro con la presión y la temperatura. Por este motivo, conociendo el efecto de la presión en los mismos, pueden comprenderse los enlaces y las fuerzas interatómicas que afectan a las relaciones de estabilidad y las transformaciones de fase de los silicatos de aluminio puro (Mernagh y Liu 1991), sabiendo que se trata de minerales índice de las condiciones P-T, y que tanto la presión como la temperatura afectan las constantes de fuerza de las vibraciones Si-O en dichos polimorfos. Es decir, que las condiciones P-T controlan la estructura de los silicatos de aluminio. Estos autores comprobaron que en la andalucita y, en menor medida, en la sillimanita, las vibraciones que podrían correlacionarse con los tetraedros SiO<sub>4</sub> mostraban una mayor dependencia de la presión que la observada para otros modos. Sin embargo, la clara dependencia de la presión de los modos internos de SiO<sub>4</sub> es menos evidente en la cianita, probablemente debido a la falta de cadenas tetraédricas continuas y al hecho de que los tetraedros forman una parte integral de la red estructural. Las dependencias uniformes de la presión para la mayoría de los modos en la cianita indicarían, entonces, que los tetraedros de SiO<sub>4</sub> permanecen relativamente rígidos con la mayor parte de la contracción dentro de los octaedros de AlO<sub>6</sub>.

Del mismo modo que en otras fases minerales, existen longitudes de onda características de cada enlace. Por ejemplo, en el caso de la cianita, la simetría del enlace Al-O estaría vinculada con la banda de 295 cm<sup>-1</sup>, el enlace Si-O muestra un modo agudo cercano a los 486 cm<sup>-1</sup>, y la vibración Si-O en el tetraedro SiO<sub>4</sub> está cercana a los 850 cm<sup>-1</sup> (Gao *et al.* 2020, y referencias allí citadas). Los fenómenos de orden-desorden en los tetraedros Al-Si de la sillimanita también pueden afectar a los espectros Raman y, en general, provocan un ensanchamiento de las bandas con el aumento del desorden (Mernagh y Liu 1991).

Además de la caracterización de soluciones sólidas y polimorfos, otra ventaja del método es su reciente aplicación en la petrología metamórfica, en particular, en la termobarometría (Ashley *et al.* 2014, 2016, Wolfe y Spear 2017, 2020, 2021, Thomas y Spear 2018, Barkoff 2019, Spear y Wolfe 2019, 2020, Zhong *et al.* 2019), debido a la dependencia de la posición de las bandas minerales respecto de la presión y temperatura, no habiendo antecedentes de su aplicación en Argentina. Las diferencias en la compresibilidad y expansión termal de una inclusión mineral relativa al mineral huésped durante la exhumación y el enfriamiento generan una presión residual o remanente cuya magnitud depende de la presión y temperatura del entrapamiento o cristalización, el volumen molar de cada mineral (huésped e inclusión) y el módulo de cizalla de la fase hospedante (Guiraud y Powell 2006). Dicha presión puede ser calculada a través del *shift* de una inclusión relativa al espectro Raman en condiciones ambientales (Kohn 2014, y sus

referencias citadas). Considerando que el cuarzo es generalmente un miembro final prácticamente puro y estable en un amplio rango de condiciones metamórficas, es un potencial geobarómetro (Korsakov *et al.* 2009). Por lo tanto, las inclusiones QuiG (cuarzo en granate) son apropiadas para estimaciones barométricas dada la alta compresibilidad del cuarzo con respecto al granate, y la gran capacidad del mineral huésped por mantener el estrés diferencial producto de cambios en las condiciones de presión-temperatura (Ashley *et al.* 2016, Campomenosi *et al.* 2023). Morana *et al.* (2023) estudiaron espectros Raman en un sistema QuiG de alta temperatura (hasta 1000 °K = 727 °C), y en cuarzo libre. Sus resultados mostraron que, debido al estrés impuesto por la fase hospedante (Grt) sobre la inclusión (Qz), existen dificultades en la transición  $Qz \alpha \rightarrow Qz \beta$  (la suprime), resultando en un efecto termosaliante en todo el sistema, o en la fragmentación del huésped. Por otro lado, Campomenosi *et al.* (2023) demostraron que, con el incremento de la presión, el granate actúa como “escudo” de la inclusión de cuarzo, y, en consecuencia, la presión de la inclusión aumenta a un ritmo menor que la presión externa. La barometría QuiG revela que tanto la nucleación como el crecimiento del granate, y posiblemente de otros porfiroblastos, no ocurre bajo condiciones cercanas al equilibrio, sino que sucede sólo luego de una considerable superación de la isograda de reacción de equilibrio del granate (Wolfe y Spear 2018). Además, el método es independiente de la premisa de equilibrio necesaria para inferir condiciones y trayectorias P-T a través de datos de química mineral (Spear y Wolfe 2019, Wolfe y Spear 2020).

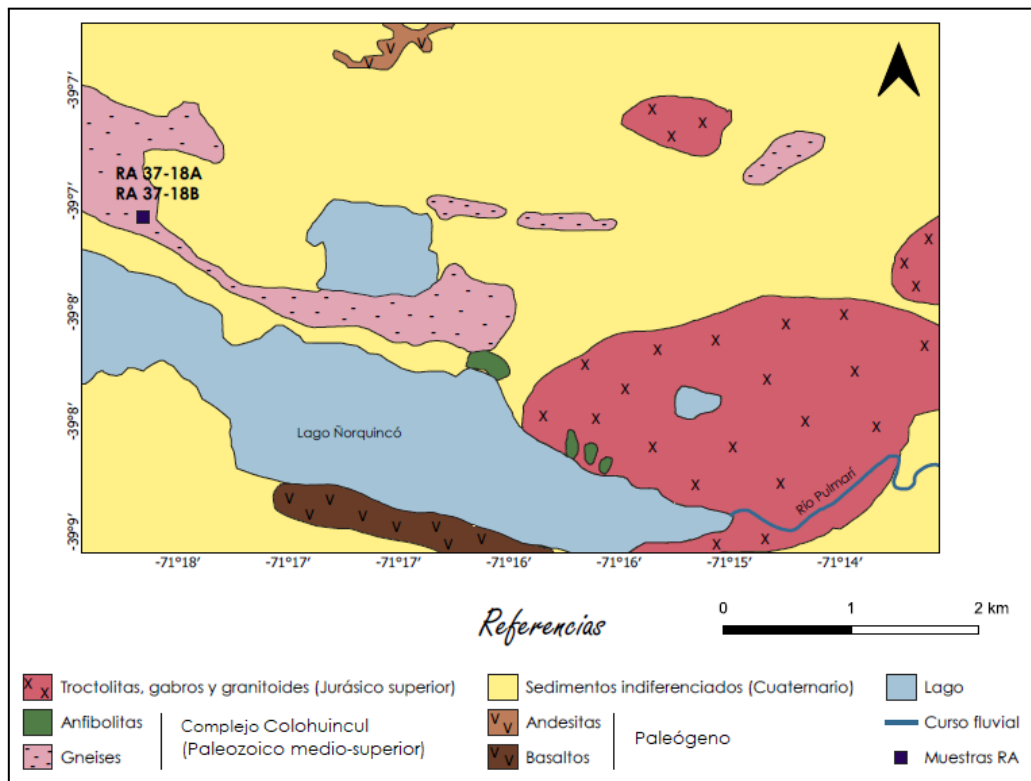
### **2.3. OBJETIVOS**

Con el objetivo de implementar la espectroscopía Raman en Petrología metamórfica como una nueva herramienta para realizar determinaciones mineralógicas y estimaciones barométricas en Argentina, se realizaron estudios de espectroscopía Raman en rocas metamórficas de la Cordillera Patagónica Septentrional y el Macizo Norpatagónico. Los datos obtenidos fueron utilizados para determinar condiciones de presión a partir de barometría QuiG, y caracterizar soluciones sólidas y polimorfos de interés. La integración de estos resultados con información mineralógica y microestructural, junto con datos de presión-temperatura preexistentes, permitió contribuir al conocimiento de las trayectorias presión-temperatura del basamento ígneo-metamórfico de Patagonia durante el Paleozoico superior. A su vez, se evaluaron ventajas y limitaciones metodológicas para aportar en el futuro desarrollo de la espectroscopía Raman, particularmente en el estudio de porfiroblastos y sus inclusiones.

### 3. MARCO GEOLÓGICO

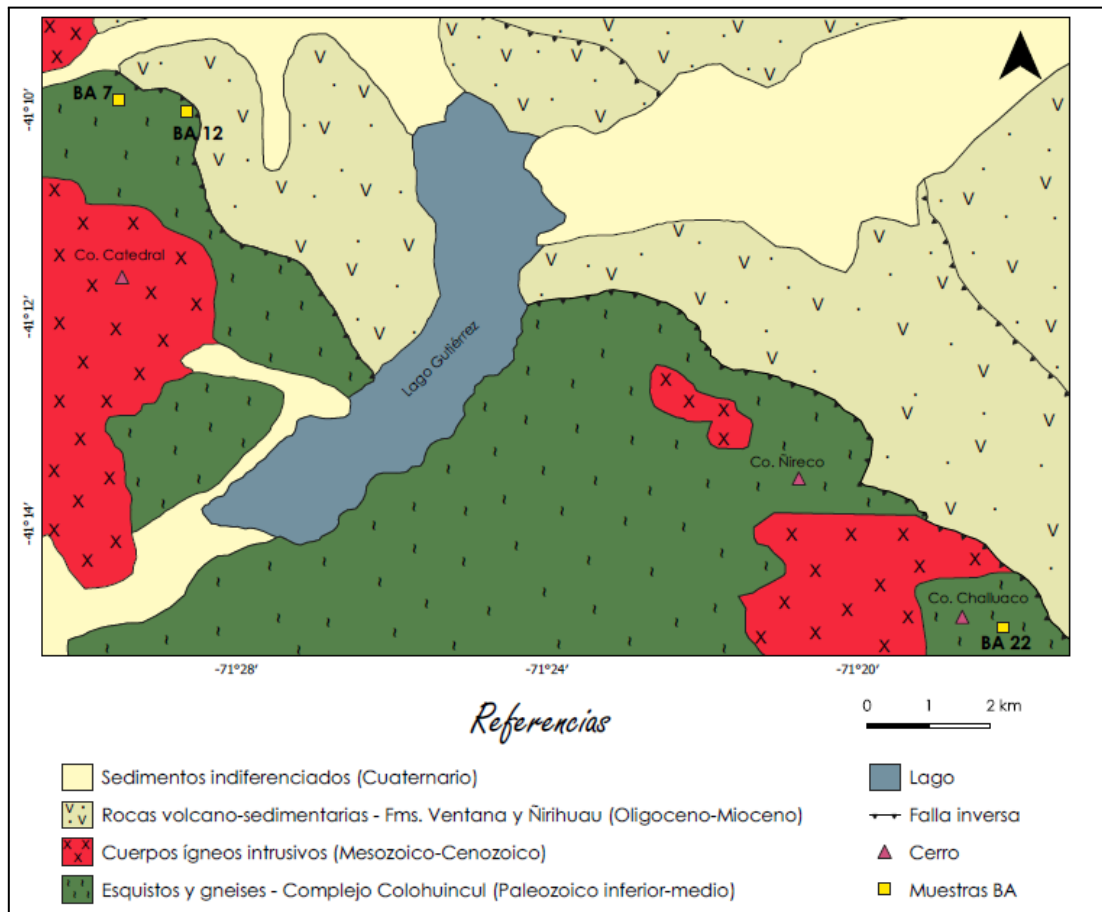
El basamento ígneo-metamórfico paleozoico aflora heterogéneamente a lo largo de la Patagonia Argentina. En el sector norte de la misma, las rocas ígneo-metamórficas se distribuyen entre la Cordillera Patagónica Septentrional y el Macizo Norpatagónico. En este trabajo, se tomaron muestras de la Cordillera Patagónica Septentrional, en las inmediaciones del lago Ñorquinco (suroeste de Neuquén) y San Carlos de Bariloche (Río Negro), y del Macizo Norpatagónico Oriental (área de Arroyo Salado, Río Negro).

En los Andes Norpatagónicos, en las inmediaciones del lago Ñorquinco, afloran mayormente gneises con anfibolitas subordinadas del Complejo Colohuincul (Turner 1965) o Aluminé (Urraza *et al.* 2015, **Figura 3.1**). La evolución geológico-estructural y metamórfica de la unidad es compleja, y según escasos datos radimétricos, se habría desarrollado entre el Devónico y Permo-Triásico (Urraza *et al.* 2011, 2019). Este basamento, es intruido por troctolitas, metagabros, metatonalitas, y granitos vinculados a subducción datados en aproximadamente 150 Ma (Urraza *et al.* 2019). También hay granitoides cretácicos (Gregori *et al.* 2011). Finalmente, todo el basamento es cubierto en discordancia por rocas volcánicas paleógeno, que representarían el registro del arco volcánico andino (**Figura 3.1**).



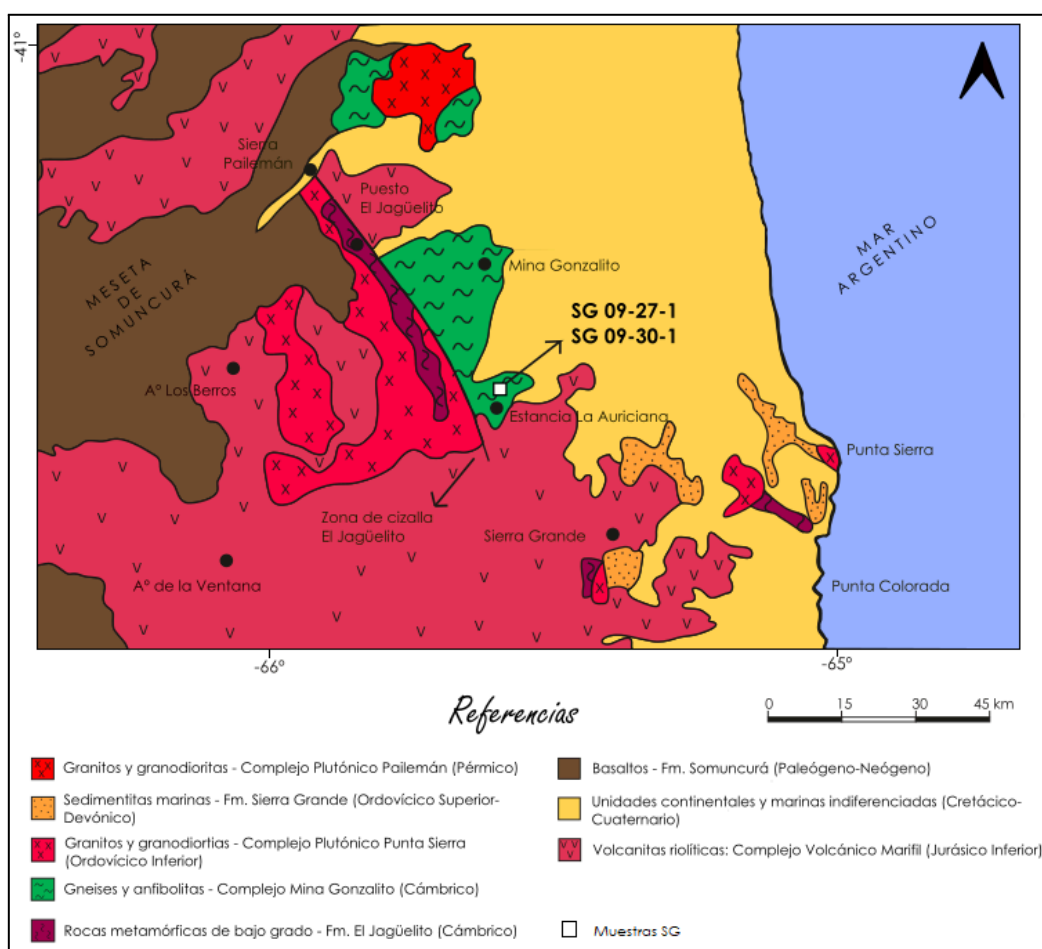
**Figura 3.1.** Geología simplificada de la zona del lago Ñorquinco, con ubicación del grupo de muestras RA (modificado de Urraza *et al.* 2019)

En la zona del Lago Gutiérrez, San Carlos de Bariloche, el basamento está principalmente representado por esquistos y gneises del Complejo Bariloche (Oriolo *et al.* 2019) o Colohuincul (Dalla Salda *et al.* 1991), con edad máxima de sedimentación del Paleozoico inferior a medio (**Figura 3.2**; Dalla Salda *et al.* 1991, Hervé *et al.* 2018). Las mismas registran metamorfismo y deformación durante el Devónico (Martínez *et al.* 2012) y el Carbonífero superior (Oriolo *et al.* 2019), sufriendo transpresión vinculada a la orogenia Gondwánica en el Paleozoico superior (García-Sansegundo *et al.* 2009, Oriolo *et al.* 2019). Dicho basamento se encuentra intruido por gabros y dioritas del Carbonífero (Yoya *et al.* 2023 y referencias allí citadas) y granitoides jurásicos del Batolito Cordillerano (Castro *et al.* 2011). La estratigrafía de la región se completa con granitoides cretácicos (González Díaz 1982 y referencias allí citadas), y secuencias volcano-sedimentarias de las formaciones Ventana y Ñirihuau del Oligoceno-Mioceno (Bechis *et al.* 2014), por la migración del arco magmático desde el Macizo Norpatagónico hacia la Cordillera Norpatagónica.



**Figura 3.2.** Mapa geológico de la zona del lago Gutiérrez, Bariloche (modificado de Oriolo *et al.* 2019).

Finalmente, en el sector este del Macizo Norpatagónico, en el área de Arroyo Salado, el basamento del Cámbrico temprano-medio está compuesto por la Formación El Jagüelito de bajo grado metamórfico, y el Complejo Mina Gonzalito, de alto grado (**Figura 3.3**). El basamento está intruido por los complejos plutónicos Punta Sierra del Ordovícico y Pailemán del Pérmico (Busteros *et al.* 1998). Estas rocas están cubiertas por las areniscas cuarzosas, cuarcitas y pelitas de la Formación Sierra Grande del Ordovícico Superior-Devónico. La estratigrafía de la región se completa con las rocas volcánicas riolíticas del Complejo Volcánico Marifil, unidades sedimentarias marinas y continentales del Cretácico al Cuaternario y los basaltos de la Formación Somuncurá del Paleógeno-Neógeno (Busteros *et al.* 1998).



**Figura. 3.3.** Mapa geológico del área de Arroyo Salado, Río Negro, con ubicación de las muestras SG (modificado de González *et al.* 2024)

#### 4. METODOLOGÍA

Se trabajó con tres grupos de muestras (BA, SG, y RA), pertenecientes a los sectores sur (Río Negro; BA 12, BA 22 y BA 7) y norte (Neuquén; RA 37-18A y RA 37-18B) de la

Cordillera Patagónica Septentrional, y al Macizo Norpatagónico Oriental (Río Negro; SG 09-27-1 y SG 09-30-1), en la zona de Mina Gonzalito. La metodología empleada consistió de un análisis mineralógico-textural en muestras de mano y láminas delgadas para identificar la paragénesis mineral y las microestructuras presentes. Luego, sobre las muestras de mano y secciones de roca pulidas que presentaban minerales (e.g., cianita/silimanita) y/o microestructuras de interés (inclusiones de cuarzo en porfiroblastos de granate), se realizaron análisis de espectroscopía Raman en el INQUIMAE (UBA-CONICET). Para ello, se hizo incidir un láser de Nd-Yag y frecuencia 532 nm, empleando un equipo *LabRam HR Evolution Raman* de resolución  $0.4 \text{ cm}^{-1}$  (**Figura 4.1**). Los espectros obtenidos fueron comparados con la base de datos RRUFF y trabajos de detalle para reconocer las fases minerales. Además, sobre los espectros de cuarzo incluidos en granate se identificaron los máximos de intensidad correspondientes a las bandas Raman  $206$  y  $464 \text{ cm}^{-1}$  (teóricas), para finalmente calcular el desplazamiento o *shift* como la diferencia entre el pico teórico y el observado ( $\Delta\nu$ , **Ecuaciones 1 y 2**). Por último, se calcularon las presiones QuiG (presión de la inclusión o residual) utilizando la calibración de Kohn (2014) para dichas bandas, en un rango de temperatura de  $200\text{-}800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kohn (2014) simplifica la ecuación de Guiraud y Powell (2006), de modo tal que no se requieran los volúmenes molares ni el módulo de cizalla para obtener la presión residual. En su lugar, incorpora los parámetros  $A = -21615 \text{ bar}$ ,  $B = 0.85859$ ,  $C = 18.309 \text{ bar/K}$ ,  $D = 12922 \text{ bar}$  y  $E = 27 \text{ (bar/K)}$ , donde los términos A-D fueron obtenidos con regresión lineal simple, y E fue ajustado de modo tal que se maximice el  $R^2$  (**Ecuación 3**). Los subíndices  $j$  e  $i$  referencian a la inclusión mineral y el mineral huésped, respectivamente.

$$P_i (\text{bar}) = 372.9 \pm 2.8 \Delta\nu_{206} + 0.079 \pm 0.002 (\Delta\nu_{206})^3 \quad (1)$$

$$P_i (\text{bar}) = 1118.0 \pm 7.0 \Delta\nu_{464} + 0.168 \pm 0.029 (\Delta\nu_{464})^3 \quad (2)$$

$$P (\text{bar}) = A_{ij} + B_{ij} * P_{incl} + C_{ij} * T + D_{ij} e^{(P_i/T * E_{ij})} \quad (3)$$

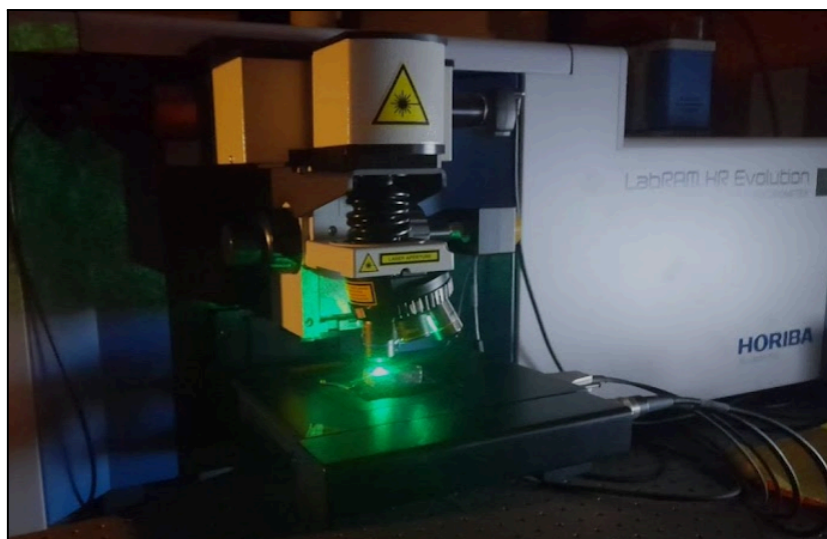


Fig. 4.1. Equipo empleado durante las mediciones Raman.

Además de la barometría, se analizó la composición de los granates en las muestras BA. En el caso de las muestras SG, se utilizó la espectroscopía Raman de forma similar pero para caracterizar los polimorfos del  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . No se realizó barometría QuiG sobre este grupo. Finalmente, en el caso de las muestras RA, la caracterización por espectroscopía Raman del mineral de interés, i.e. andalucita, fue desestimada tras obtenerse señales ruidosas por la fuerte sericitización de la misma. Por consiguiente, en la sección siguiente sólo se describe la petrografía de las rocas.

## 5. RESULTADOS

En esta sección se utiliza la siguiente simbología, propuesta por Whitney y Evans (2010) para abreviaciones minerales:

And: Andalucita	Gr: Granate	Pl: Plagioclasa
Bt: Biotita	Kfs: Feldespato potásico	Qz: Cuarzo
Chl: Clorita	Ky: Cianita	Rt: Rutilo
Cld: Cloritoide	Ms: Muscovita	Sil: Sillimanita

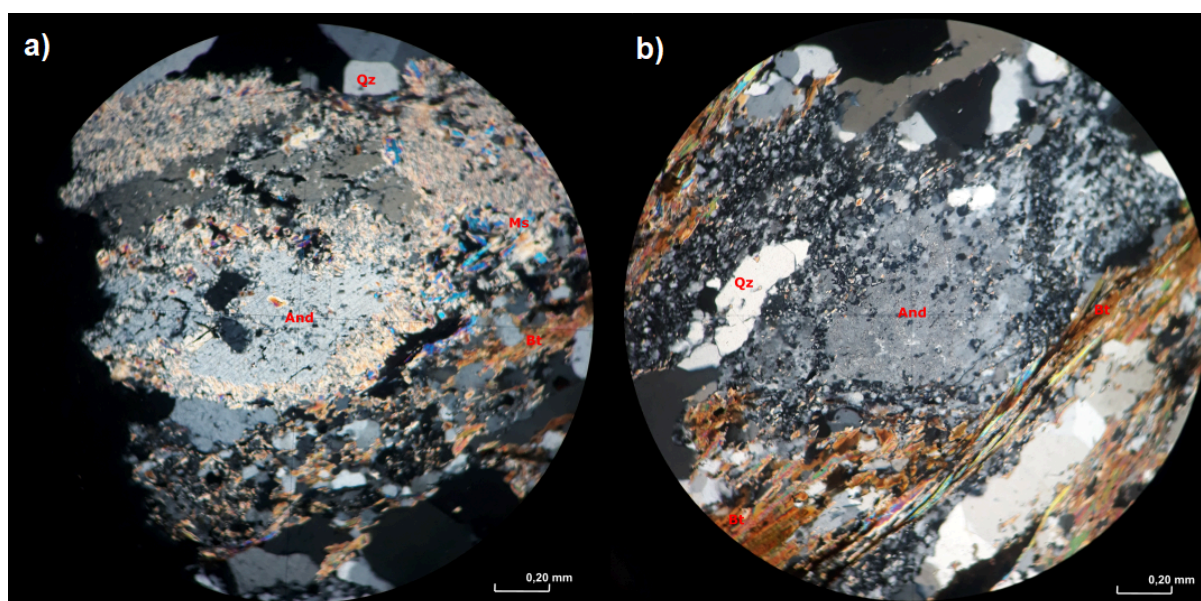


## 5.1. PETROGRAFÍA Y MICROESTRUCTURAS

Las descripciones de detalle se encuentran en el **Anexo 1**.

### 5.1.1. MUESTRAS RA - GNEISES DE LA CORDILLERA NORPATAGÓNICA NORTE (NEUQUÉN)

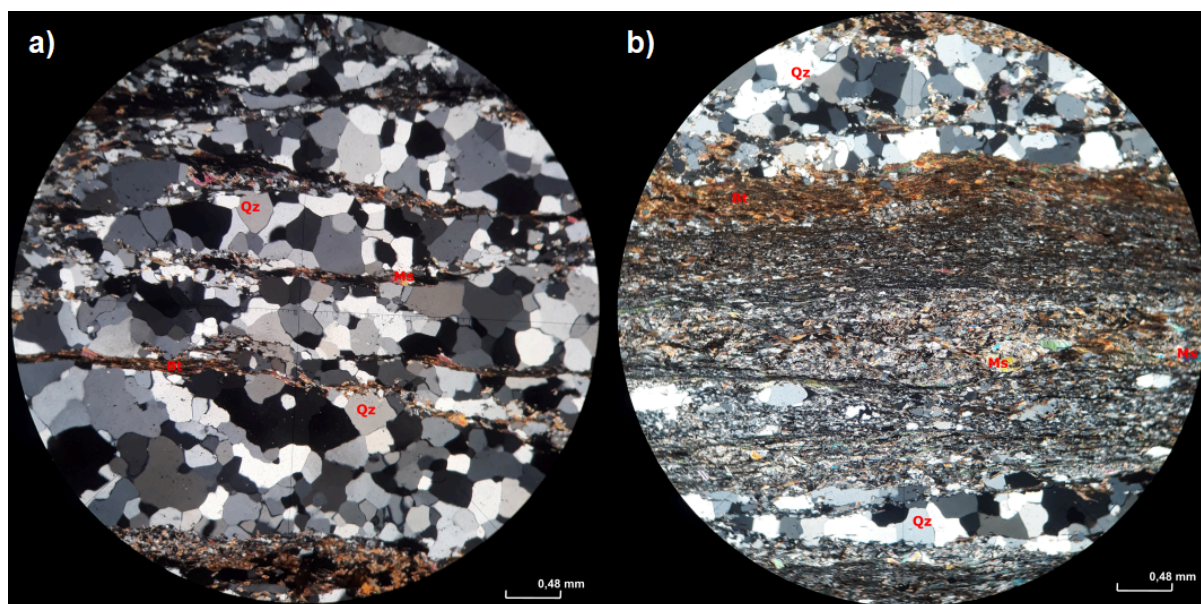
Este grupo de muestras se distingue por la presencia de porfiroblastos xenoblásticos a subidioblásticos de andalucita, parcialmente sericitizados (**Figura 5.1**). Se trata de rocas foliadas de esquistosidad espaciada paralela (**Figura 5.2a**), por sectores anastomosada, en donde las bandas granoblásticas alcanzan un espesor mayor que las lepidoblásticas. Las primeras están conformadas por cuarzo + plagioclasa + andalucita  $\pm$  feldespato potásico, mientras que las segundas contienen biotita + clorita + muscovita. Algunas biotitas se encuentran reemplazadas por clorita. Otro indicador de retrogradación es el desarrollo de foliación secundaria, identificada por ejemplo en la muestra RA 37-18A, como esquistosidad localmente retrogradada formada por mica blanca de grano fino + clorita (**Figura 5.2b**).



**Figura 5.1.** Xenoblastos de andalucita en las muestras RA 37-18A (a) y RA 37-18B (b).

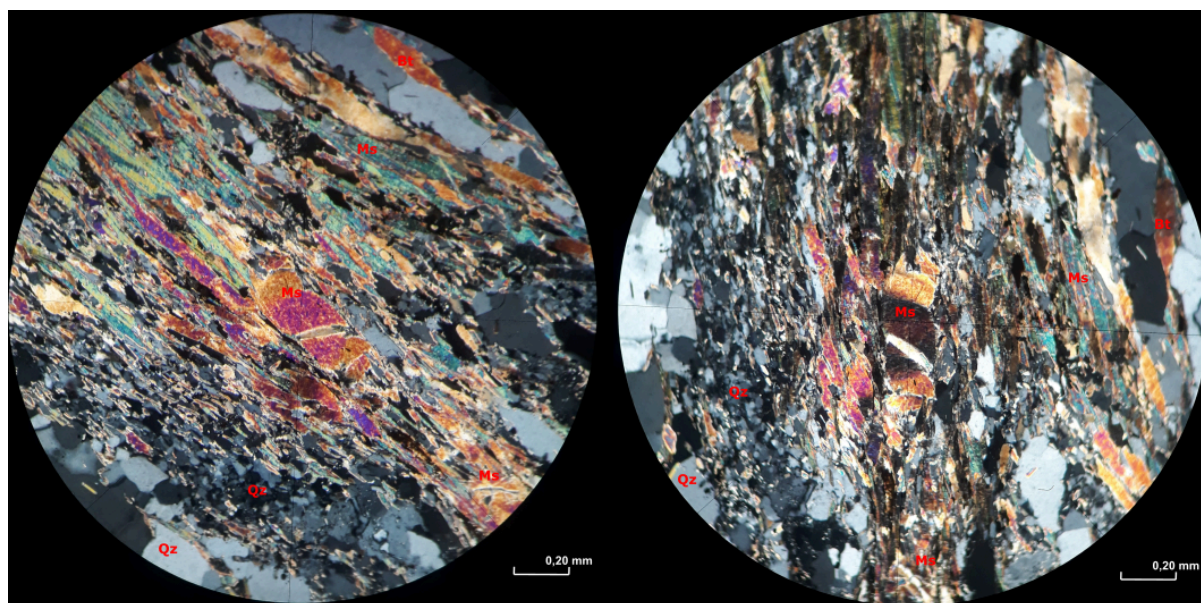
And: Andalucita; Bt: Biotita; Ms: Muscovita; Qz: Cuarzo.





**Figura 5.2.** Foliación en RA 37-18A. a) Esquistosidad espaciada paralela; b) Esquistosidad localmente retrogradada. Bt: Biotita; Ms: Muscovita; Qz: Cuarzo.

Otra particularidad de las muestras es la abundancia de muscovitas con bandas kink, como se muestra en la **Figura 5.3**, y la presencia de porfiroclastos con fragmentación en dominó (Figura 5.4).



**Figura 5.3.** Muscovita con bandas kink. Muestra RA 37-18A.

Bt: Biotita; Ms: Muscovita; Qz: Cuarzo.



**Figura 5.4.** Plagioclasa con microestructura tipo *bookshelf/antibookshelf*.

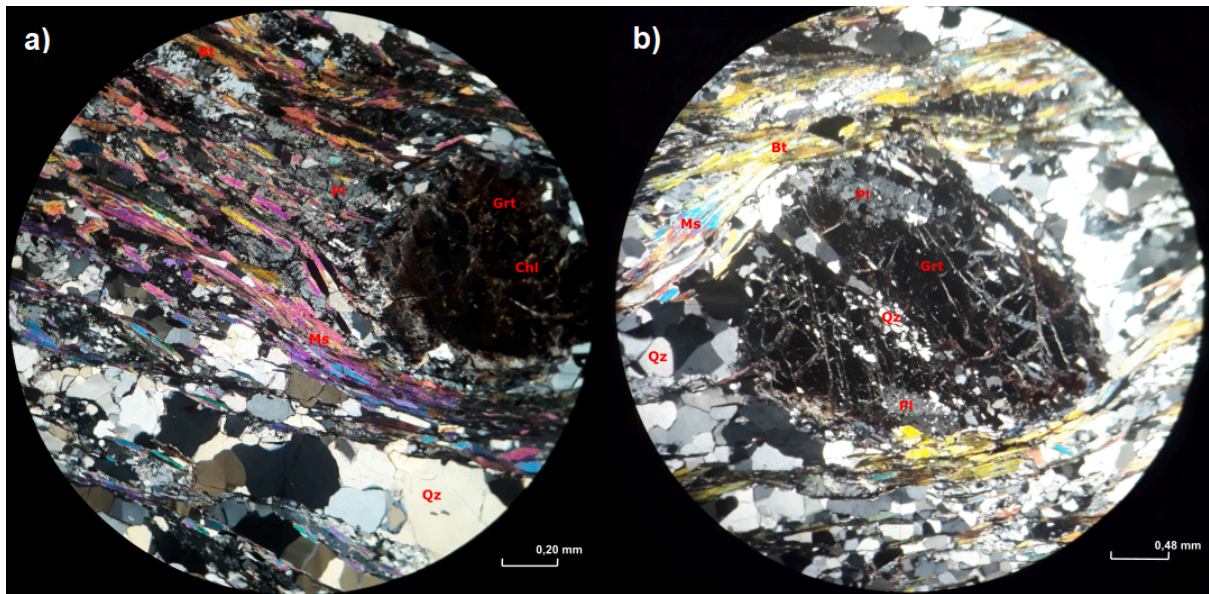
Muestra RA 37-18B. Bt: Biotita; Ms: Muscovita; Pl: Plagioclasa; Qz: Cuarzo.

### 5.1.2. MUESTRAS BA - ESQUISTOS Y GNEISES DE LA CORDILLERA NORPATAGÓNICA SUR (RÍO NEGRO)

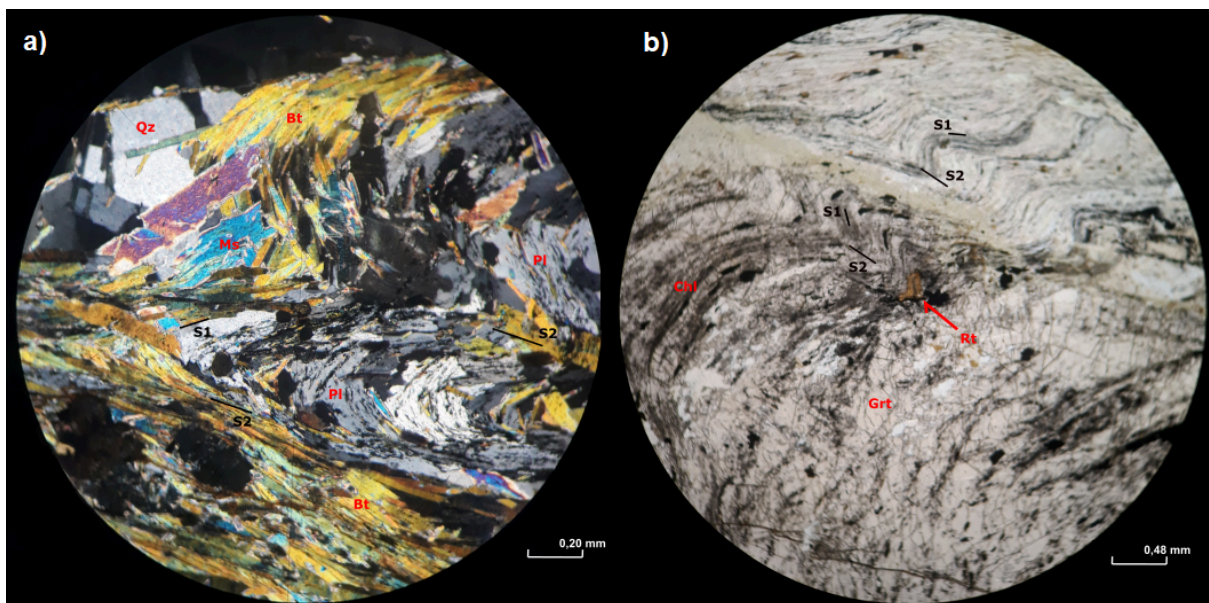
Las muestras BA están caracterizadas por la presencia de porfiroblastos poiquiloblásticos de granate (**Figura 5.5a**). El desarrollo de esquistosidad espaciada ( $S_2$ ) permite diferenciar bandas leucocráticas porfiroblásticas conformadas por granate + cuarzo + plagioclasa  $\pm$  feldespato potásico, y bandas melanocráticas lepidoblásticas compuestas por muscovita + biotita + clorita. Sus contactos son predominantemente transicionales, y los espesores son variables, siendo las primeras más espesas que las segundas. También se observa clivaje de crenulación (**Figura 5.6a**). Los porfiroblastos de granate y albita preservan relictos de la foliación  $S_1$ , generalmente plegada, demostrando nucleación y crecimiento sin-cinemático, en relación al desarrollo de la foliación  $S_2$  de la matriz (**Figura 5.6b**). Entre los distintos componentes de la matriz que incorporaron los granates al momento de su nucleación, se aprecian principalmente cuarzo y plagioclasa (**Figura 5.5b**), y blastos de muscovita, biotita y rutilo en forma subordinada.

La presencia de clorita por retrogradación metamórfica en biotitas y granates también es una particularidad de estas muestras (**Figura 5.7**).

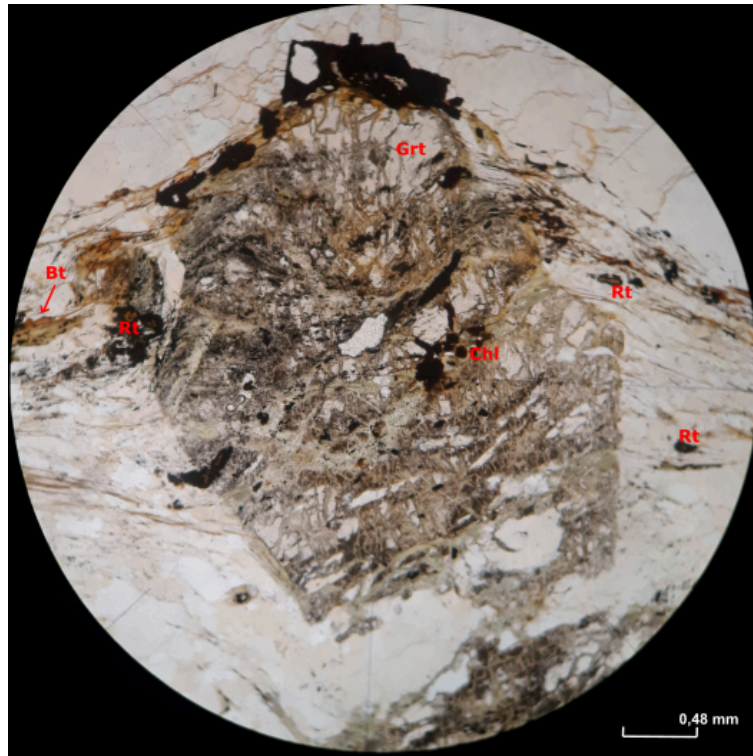




**Figura 5.5.** Foliación (a) y detalle de porfiroblasto poiquiloblástico de granate (b) correspondientes a la muestra BA 12, donde se observan inclusiones de cuarzo y plagioclasa. Bt: Biotita; Chl: Clorita; Grt: Granate; Ms: Muscovita; Pl: Plagioclasa; Qz: Cuarzo



**Figura. 5.6.** Foliación  $S_1$  plegada en microlitones de la foliación  $S_2$  (a) y porfiroblasto sin-cinemático de granate (b) de la muestra BA 22. Bt: Biotita; Chl: Clorita; Grt: Granate; Ms: Muscovita; Pl: Plagioclasa; Qz: Cuarzo



**Figura 5.7.** Biotitas de la matriz y porfiroblasto de granate con retrogradación a clorita.

Muestra BA 7. Bt: Biotita; Chl: Clorita; Grt: Granate; Rt: Rutilo.

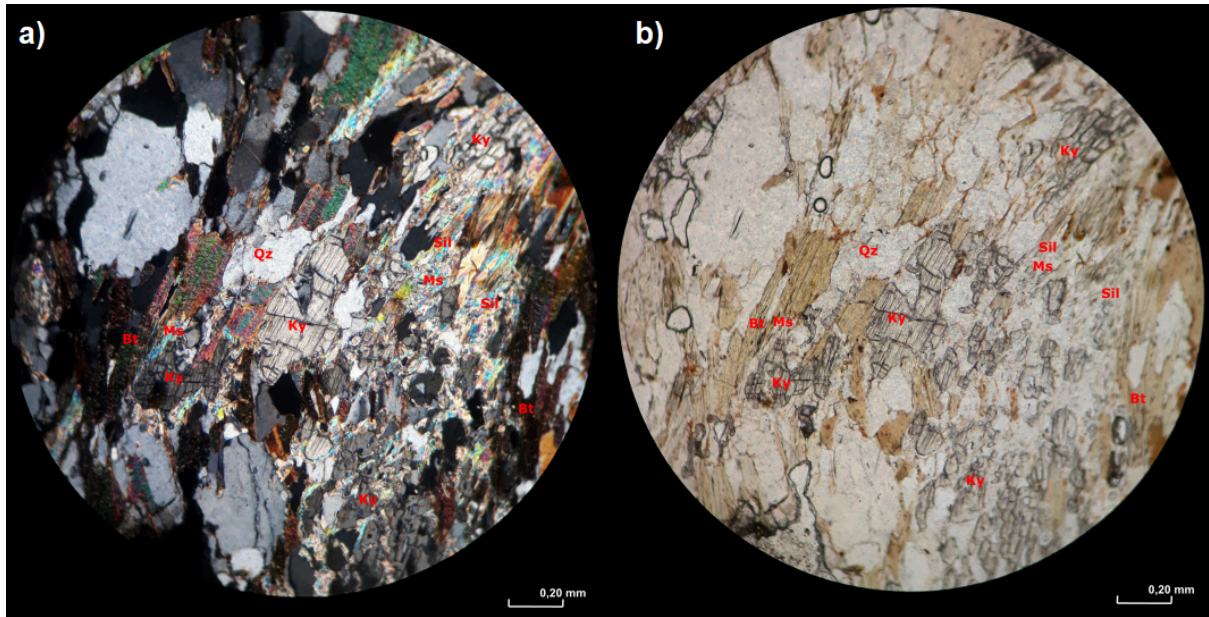
### 5.1.3. MUESTRAS SG - GNEISES DEL MACIZO NORPATAGÓNICO ORIENTAL

Las muestras SG son rocas foliadas, donde la esquistosidad espaciada permite discernir entre bandas leucocráticas granoblásticas que gradan transicionalmente a bandas melanocráticas lepidoblásticas. Esta foliación es subparalela (SG 09-27-1) y anastomosada (SG 09-30-1). La principal diferencia entre ambas está dada por la presencia de cianita (27-1), granate (30-1), y el tamaño de grano, siendo menor en la segunda.

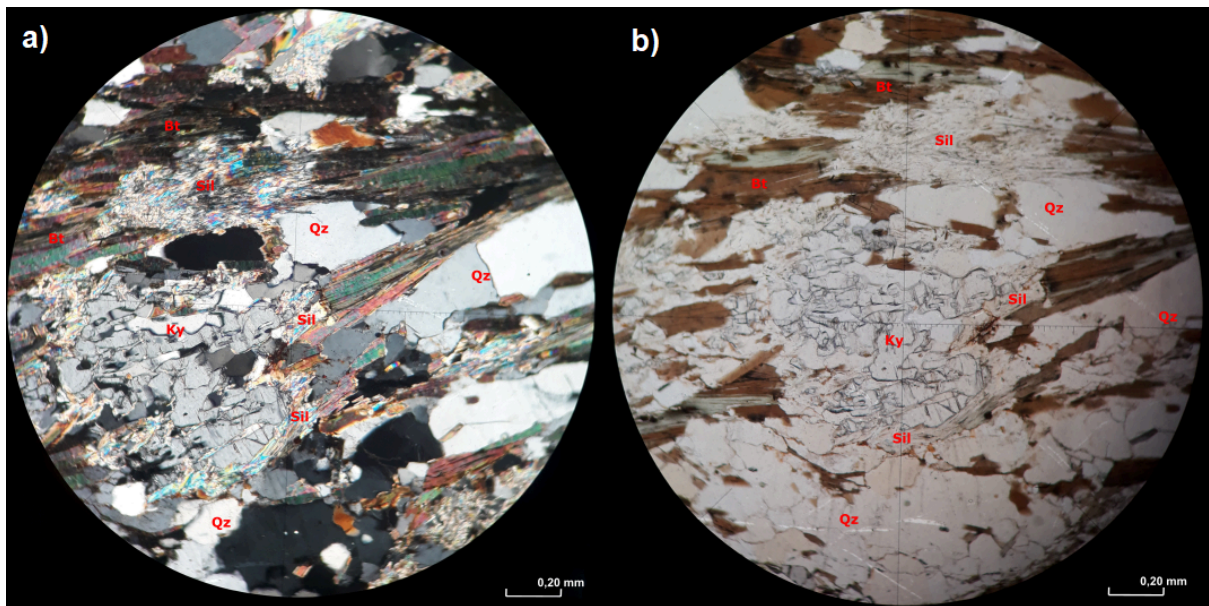
Las bandas granoblásticas están conformadas por cuarzo + plagioclasa ± cianita ± sillimanita fibrosa ± granate ± feldespato potásico. Por otro lado, las bandas lepidoblásticas están compuestas por clorita + biotita + muscovita.

El rasgo más indicativo de este grupo de muestras es la presencia de cianita (**Figura 5.8**). Estos blastos presentan indicios de reemplazo por sillimanita prismática en los bordes (**Figura 5.9**).





**Figura 5.8.** Contacto cianita hipidioblástica-sillimanita fibrosa con nicols cruzados (a) y paralelos (b). Muestra SG 09-27-1. Bt: Biotita; Chl: Clorita; Ky: Cianita; Ms: Muscovita; Qz: Cuarzo; Sil: Sillimanita.



**Figura 5.9.** Xenoblasto de cianita reabsorbida con nicols cruzados (a) y paralelos (b). En la figura también se muestran biotitas con retrogradación a clorita. Muestra SG 09-27-1. Bt: Biotita; Chl: Clorita; Ky: Cianita; Ms: Muscovita; Qz: Cuarzo; Sil: Sillimanita.

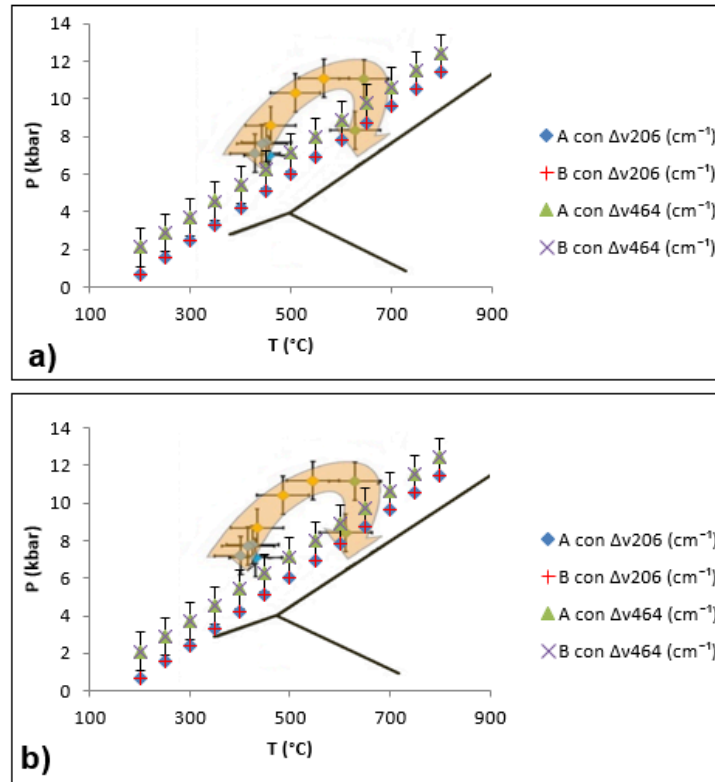
Las extinciones ondulosa y fragmentosa caracterizan a los blastos de cuarzo, mientras que el desarrollo de maclas polisintéticas en la plagioclasas definen a las mismas. También se apreciaron mirmequitas por metamorfismo.

Las biotitas presentan halos pleocroicos. La retrogradación en las mismas se observa a partir del reemplazo por minerales opacos. Además, en SG 09-30-1 el predominio de clorita por retrogradación completa en biotitas también es un rasgo a destacar. Como mineral accesorio se identificó turmalina.

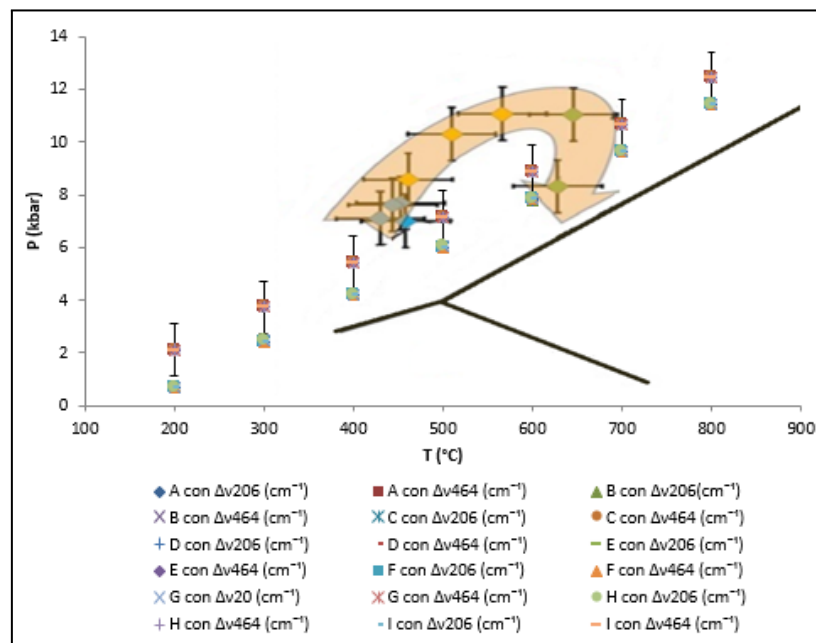
## 5.2. BAROMETRÍA RAMAN

Como se mencionó anteriormente, la presión residual o remanente del cuarzo en granate (QuiG) fue calculada a partir del *shift* o desplazamiento medido entre las bandas Raman 206 y 464  $\text{cm}^{-1}$  teóricas y observadas de la inclusión mineral ( $\Delta\nu$ ). Luego, utilizando la calibración de Kohn (2014) en un rango de temperatura de 200-800 °C, se obtuvieron diagramas covariantes P-T. En ellos se graficaron los errores asociados a cada banda, siendo de  $\pm 0,50$  y  $\pm 1,00$   $\text{cm}^{-1}$  para las bandas 206 y 464  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Dada la covarianza existente entre la presión y la temperatura, se fijó la temperatura por termobarometría convencional realizada por Oriolo *et al.* (2019) sobre granates en la muestra BA 22.

Las mediciones Raman fueron efectuadas de núcleo a borde sobre inclusiones de cuarzo en granates (**Figuras 5.10-12**). En ambos casos, se establecieron condiciones puntuales P-T consistentes con las reportadas por Oriolo *et al.* (2019), principalmente asociadas al inicio de la retrogradación, que corresponde a una disminución de la presión en condiciones prácticamente isotermales. No se observan diferencias significativas en la mediciones de núcleo a borde dentro de una misma banda, por lo que los valores de presión obtenidos son prácticamente idénticos (**Tablas 2.1-3 del Anexo 2**). Para la muestra BA 12, se obtuvo una presión de 8,72-9,62  $\pm 0,50$  kbar con la banda 206  $\text{cm}^{-1}$ , y de 9,75-10,74  $\pm 1,00$  kbar con la banda 464  $\text{cm}^{-1}$ , dentro de un rango de temperatura de ca. 650-700 °C. Por otro lado, para la muestra BA 22 se calculó una presión de 7,5-9,5  $\pm 0,5$  kbar y 9-10,5  $\pm 1,0$  kbar, con las bandas 206 y 464  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, en un rango de temperatura de ca. 600-700 °C.

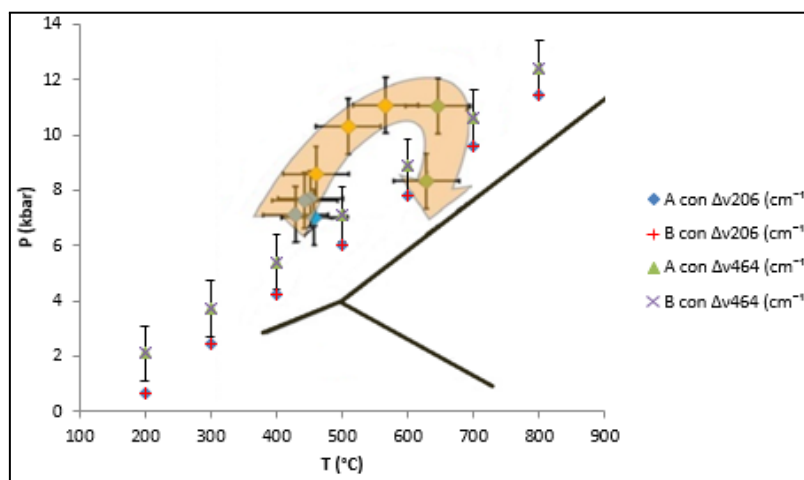


**Figura 5.10.** Barometría QuiG para la muestra BA 12 medida sobre los porfiroblastos Grt 1 (a) y Grt 2 (b), calculada sobre las bandas 206 y 464  $\text{cm}^{-1}$  del cuarzo. A y B son los puntos más cercanos al núcleo y borde, respectivamente, en un granate con zonación composicional. La temperatura fue fijada por termobarometría convencional de Oriolo *et al.* (2019), cuya trayectoria P-T se indica en amarillo.



**Figura 5.11.** Barometría QuiG para la muestra BA 22 medida sobre el porfiroblasto Grt 1, calculada sobre las bandas 206 y 464  $\text{cm}^{-1}$  del cuarzo. A e I son los puntos más cercanos al núcleo y borde,

respectivamente, en un granate con zonación composicional. La temperatura fue fijada por termobarometría convencional de Oriolo *et al.* (2019), cuya trayectoria P-T se indica en amarillo.



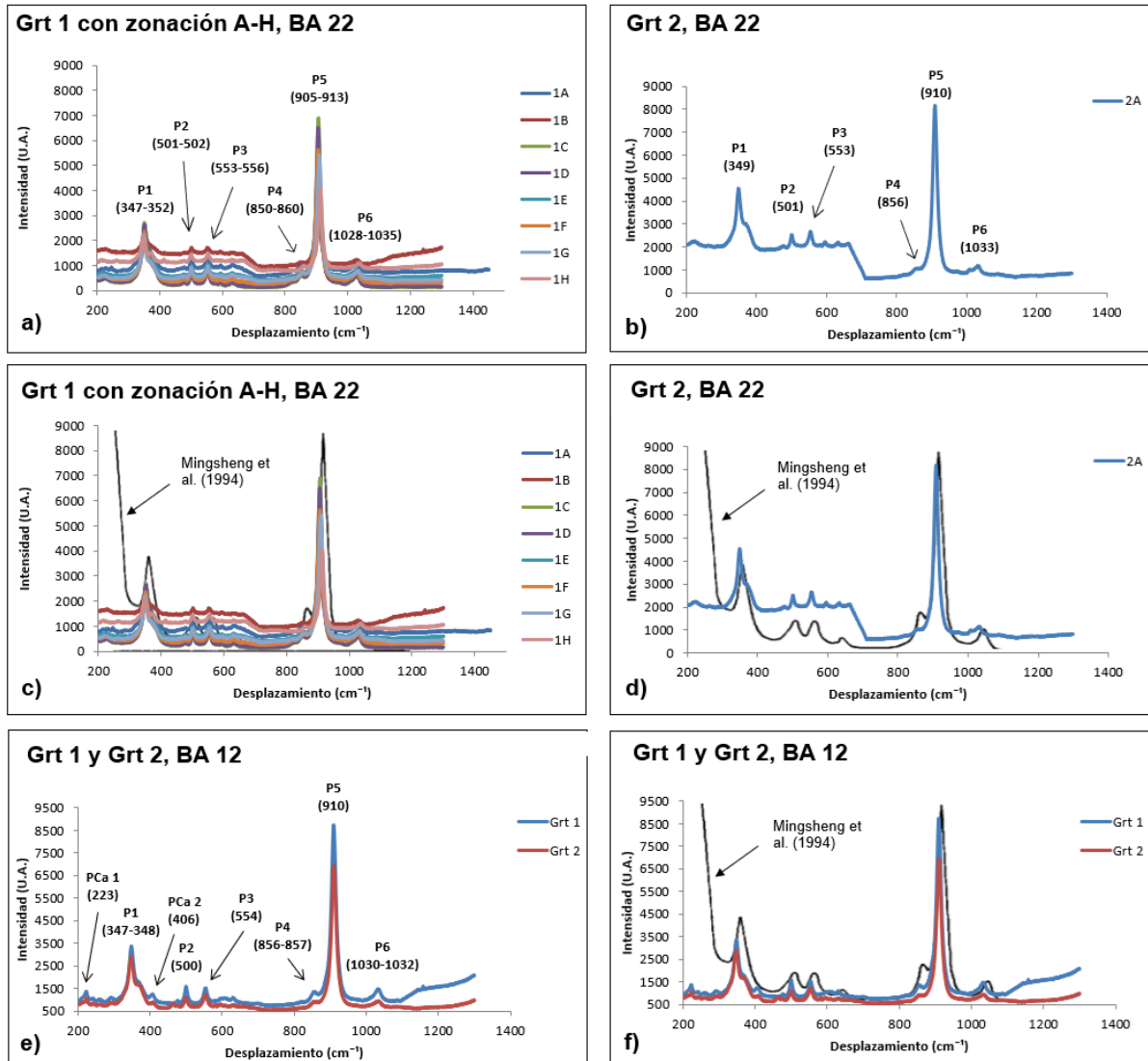
**Figura. 5.12.** Barometría QuiG para la muestra BA 22 medida sobre el porfiroblasto Grt 2, calculada sobre las bandas 206 y 464  $\text{cm}^{-1}$  del cuarzo. A y B son los puntos más cercanos al núcleo y borde, respectivamente, en un granate con zonación composicional. La temperatura fue fijada por termobarometría convencional de Oriolo *et al.* (2019), cuya trayectoria P-T se indica en amarillo.

### 5.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN Y MINERALOGÍA

#### 5.3.1. GRANATES

En el análisis de espectros Raman de las muestras BA 12 y BA 22, los porfiroblastos de granate exhiben una signatura compatible con el predominio de almandino (**Figura 5.13c, d y f**, Mingsheng *et al.* 1994). Sin embargo, considerando que los granates son soluciones sólidas, es esperable encontrar variaciones composicionales en el grupo (**Figura 2.4**).





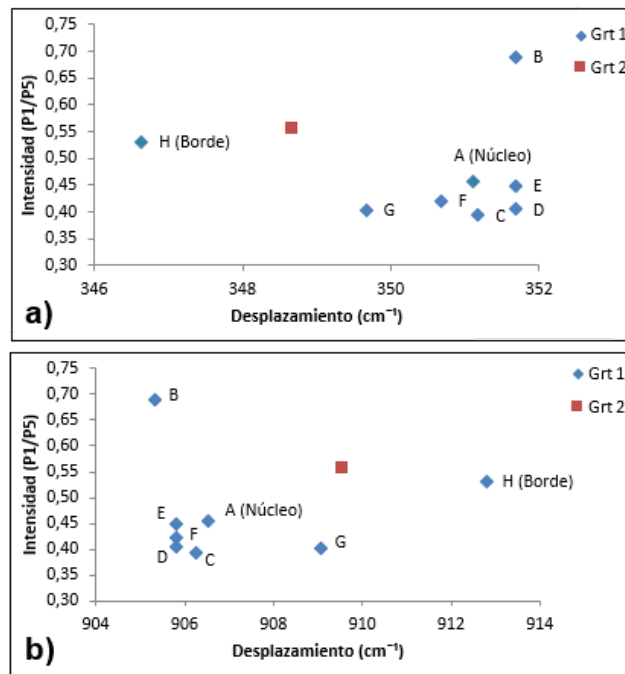
**Figura 5.13.** Comparación de espectros de los porfiroblastos de las muestras BA 22 (a-d) y BA 12 (e-f), donde 1 y 2 son cristales analizados, y A-H zonas de núcleo a borde, respectivamente. El comportamiento observado es similar al experimental de Mingsheng *et al.* (1994), compatible con un almandino. Los espectros de la muestra BA 12 muestran las bandas indicativas de la presencia de Ca<sup>2+</sup> (PCa1 y PCa2), determinadas por Pinet y Smith (1994).

En la **Figura 5.13e** se muestran los espectros de dos porfiroblastos de granate, Grt 1 y Grt 2, pertenecientes a la muestra BA 12, donde se indican un total de seis picos principales. PCa1 (223 cm<sup>-1</sup>) y PCa2 (406 cm<sup>-1</sup>) están asociados a las bandas establecidas por Pinet y Smith (1994) como marcadores químicos de la presencia de Ca<sup>2+</sup>, y por lo tanto, marcadores de la contribución de grosularia.

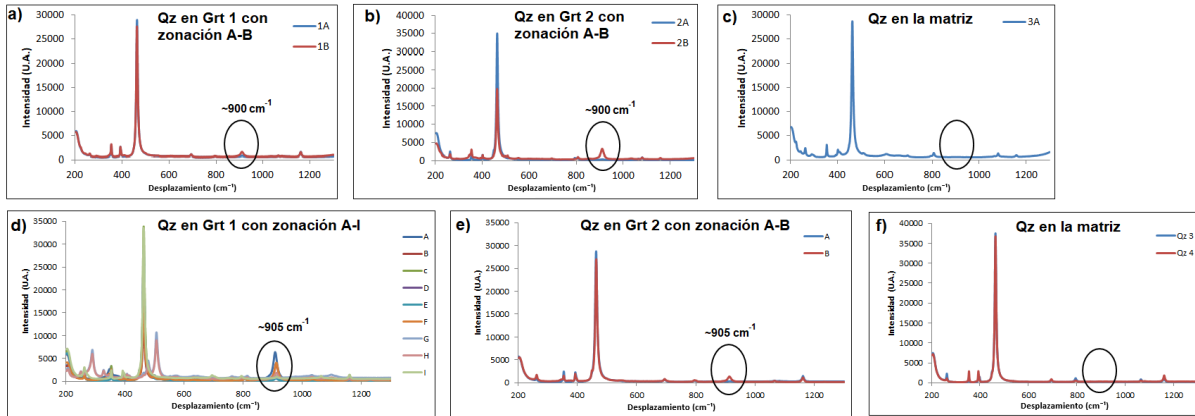
En cuanto a los granates de la muestra BA 22 (**Figuras 5.13a y b**), se destacaron seis picos de intensidad (P1-P6), donde los principales (P1 y P5), estarían asociados con el contenido de Ca<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup>, respectivamente, determinándose como los componentes principales de contribuciones de almandino (Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) y grosularia (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), de borde a núcleo,

de forma similar a lo obtenido en la muestras BA 7 y los datos de química mineral (Oriolo *et al.* 2019). Dado que el espectro Raman es afectado por la química mineral, se trabajó sobre la relación P1/P5 (**Figura 5.14**), donde se observa, en líneas generales, consistencia con los datos de química mineral, que muestran que almandino y, de forma subordinada, grosularia representan en conjunto > 80% mol de la composición global de los granates.

Por último, se compararon los espectros de cuarzo en granate (QuiG) de las muestras BA con blastos de cuarzo inmersos en la matriz. En los primeros, se reconoció un pico que podría estar asociado con el P5 de la fase hospedante ( $\sim 900\text{-}905\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que, el cuarzo en la matriz exhibe un espectro similar al cuarzo teórico, sin desplazamientos evidentes (**Figura 5.15**).



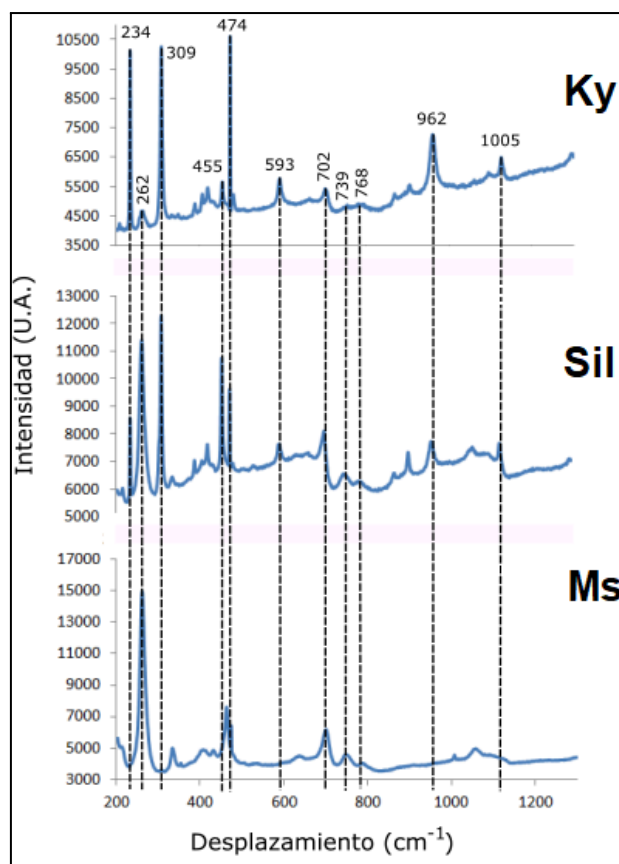
**Figura 5.14.** Diagrama Intensidad (P1/P5) vs Desplazamiento (cm<sup>-1</sup>) sobre granates con (Grt 1) y sin (Grt 2) zonación composicional, de la muestra BA 22. Los *Shift* utilizados corresponden a P1 (a) y P5 (b). Distancias A-B: 40  $\mu\text{m}$ , B-C: 75  $\mu\text{m}$ , C-D: 130  $\mu\text{m}$ , D-E: 100  $\mu\text{m}$ , E-F: 260  $\mu\text{m}$ , F-G: 300  $\mu\text{m}$ , G-H: 1370  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.15.** Espectros Raman de las muestras BA 12 (a-c) y BA 22 (d-f). a, b, d y e muestran un pico de intensidad atribuible a la banda más intensa de la fase hospedante, mientras que c y f son compatibles con un espectro similar al cuarzo teórico.

### 5.3.2. POLIMORFOS DE $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

Al microscopio, se verificó la reacción metamórfica  $\text{Ky} \rightarrow \text{Sil}$  en la muestra SG 09-27-1, por lo cual se realizó espectroscopía Raman sobre ambos polimorfos, y también en muscovita asociada espacialmente a la sillimanita (**Figura 5.16**). En el análisis comparativo de espectros, la semejanza entre los mismos, junto con los solapamientos en 262 y 702  $\text{cm}^{-1}$  en cianita, sillimanita y muscovita, son atribuibles a picos comunes por tratarse de aluminosilicatos. Tanto la muscovita como la sillimanita muestran espectros similares a los observados en la base de datos RRUFF y al obtenido por Mernagh y Liu (1991) para la segunda. Esto no es extrapolable a la cianita, dado que los espectros reportados en la literatura son bastante variables (e.g. Mernagh y Liu 1991, Gao *et al.* 2020, y base de datos RRUFF). Sin embargo, la banda en torno a los 474  $\text{cm}^{-1}$  parece ser distintiva en todos ellos, y estaría relacionada con el enlace Si-O (Gao *et al.* 2020). En la cianita, la vibración Si-O en el tetraedro  $\text{SiO}_4$  se visualiza alrededor de los 945  $\text{cm}^{-1}$  (en contraste con 850  $\text{cm}^{-1}$  en la sillimanita), por lo que el pico en 960  $\text{cm}^{-1}$  podría estar representando dicho enlace. Otro pico dominante de la cianita registrado en la literatura se observa en 485-487  $\text{cm}^{-1}$  (Mernagh y Lui 1991, Zhai *et al.* 2020).



**Figura 5.16.** Espectros Raman comparativos de cianita (Ky), sillimanita (Sil), y muscovita (Ms). Muestra SG 09-27-1.

## 6. DISCUSIÓN

### 6.1. BAROMETRÍA QUIG

Las mediciones Raman, efectuadas sobre inclusiones de cuarzo en granates, arrojaron condiciones P-T consistentes con las reportadas por Oriolo *et al.* (2019). En primer lugar, no se observan diferencias significativas en la mediciones de núcleo a borde dentro de una misma banda, por lo que los valores de presión obtenidos son prácticamente idénticos (**Figuras 5.10-12, Tablas 2.1-3 del Anexo 2**). En segundo lugar, si bien existe un solapamiento parcial entre muestras con el inicio de la trayectoria prógrada (núcleo), se considera más representativo el estadio retrógrado por un solapamiento mayor, por lo que, las condiciones P-T estarían principalmente asociadas a condiciones cercanas al pico de P-T y, más probablemente, al subsecuente inicio de la retrogradación, que corresponde a una disminución de la presión en condiciones prácticamente isotermales. Asimismo, teniendo en cuenta lo observado en corte delgado, las condiciones establecidas serían congruentes con un reequilibrio tardío, en donde la nucleación y el crecimiento de los porfiroblastos de granate fue sin-cinemático respecto de la matriz. Además, la barometría

QuiG revela que tanto la nucleación como el crecimiento del granate, no ocurre bajo condiciones cercanas al equilibrio, sino que sucede sólo luego de una considerable superación de la isograda de reacción de equilibrio del granate (Wolfe y Spear 2018).

Para la muestra BA 12, se obtuvo una presión de  $8,72-9,62 \pm 0,50$  kbar con la banda  $206\text{ cm}^{-1}$ , y de  $9,75-10,74 \pm 1,00$  kbar con la banda  $464\text{ cm}^{-1}$ , dentro de un rango de temperatura de ca.  $650-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, para la muestra BA 22 se calculó una presión de  $7,5-9,5 \pm 0,5$  kbar y  $9-10,5 \pm 1,0$  kbar, con las bandas  $206$  y  $464\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, en un rango de temperatura de ca.  $600-700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Las implicancias geológicas de estos resultados se discuten en la Sección 6.3.

## 6.2. MINERALOGÍA Y RAMAN

### 6.2.1. APLICACIÓN EN GRANATES DE LAS MUESTRAS BA

Según Kolesov y Geiger (1998), el espectro general de un granate contiene tres modos intensos en torno a las bandas  $350$ ,  $550$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ , que pueden asignarse a vibraciones rotacionales o libracionales (R), de flexión interna y de estiramiento de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , respectivamente. El comportamiento de un modo está relacionado tanto con la composición como con la estructura mineral. La frecuencia del modo de estiramiento simétrico (Si-O) en los granates está correlacionado con las dimensiones de sus celdas (Moore *et al.* 1971). Por otra parte, la traslación (T) del catión del sitio X, en la fórmula general  $\text{X}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ , estaría asignada a las bandas  $171$ ,  $216$  y  $256\text{ cm}^{-1}$  en el almandino, y  $247$ ,  $280$  y  $320\text{ cm}^{-1}$  en la grosularia. En este último caso, por ejemplo, los dos primeros modos disminuyen fuertemente su intensidad con la disminución del contenido de calcio, a lo largo de la serie piropo-grosularia y, asignado a la traslación de  $\text{Ca}(x, y)$ , por lo que existe una relación estrecha entre el sitio que ocupa el catión y las variaciones en la composición química mineral (Henderson 2009), y, por lo tanto, en la posición de las bandas Raman.

En cuanto a la estructura mineral, los granates tienen generalmente seis picos destacables de intensidad (Henderson 2009), en donde P1, P3 y P5, representarían las vibraciones rotacionales, de flexión interna y de estiramiento de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , respectivamente, según lo establecido por Kolesov y Geiger (1998). Dichos picos se indican en la **Figura 5.13e**, al igual que las bandas establecidas por Pinet y Smith (1994) como marcadores químicos de la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$ , y por lo tanto, de la contribución de grosularia ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ). Considerando que los individuos Grt 1 y Grt 2 muestran espectros similares, es posible afirmar que pertenecen a la misma composición. Sin embargo, las diferencias notables en la intensidad de los dos picos principales P1 y P5 podrían explicarse debido a diferencias en el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  (Henderson 2009), siendo mayor en el primer porfiroblasto con respecto al segundo, a pesar de que en ambos individuos el contenido de

$\text{Fe}^{2+}$  (P5) supera al del  $\text{Ca}^{2+}$  (P1), compatible con la química de almandino. Esto es comparable con la química mineral de Oriolo *et al.* (2019) sobre la misma muestra, donde se determinó un decrecimiento de grosularia del 28 al 10 mol %, y un incremento de almandino del 60 al 77 mol % de núcleo a borde. Además, se comprueba que en aquellos granates con  $\leq 50\%$  de  $\text{Ca}^{2+}$  el pico más intenso (P5) se centra alrededor de los  $850\text{ cm}^{-1}$  (Henderson 2009), particularmente en el rango de los  $900$  y  $912\text{ cm}^{-1}$  (Kolesov y Geiger 1998; **Figura 5.13e**, y **Tabla 3.1 del Anexo 3**).

También se destacaron los seis picos de intensidad (P1-P6) en la muestra BA 22, donde los principales (P1 y P5), estarían asociados con el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente, determinándose como componentes principales contribuciones de almandino y grosularia, de forma similar a lo obtenido en la muestras BA 7 y los datos de química mineral (Oriolo *et al.* 2019). Dado que el espectro Raman es afectado por la química mineral, se trabajó sobre la relación P1/P5. En líneas generales, el predominio de la componente de almandino y la contribución subordinada del  $\text{Ca}^{2+}$  es consistente con los datos de química mineral, que muestran que almandino y, de forma subordinada, grosularia representan en conjunto  $> 80\%$  mol de la composición global de los granates. Sin embargo, teniendo en cuenta la química medida por Oriolo *et al.* (2019) sobre estas rocas, y sabiendo que se determinó un decrecimiento del contenido de grosularia del 28-10 mol % (P1), y un incremento de almandino del 60-70 mol % (P5) de núcleo a borde, la relación entre picos no sería representativa, en principio, de cambios composicionales cuantificables. Por otra parte, los desplazamientos notorios de las bandas Raman en el granate zonado de las **Figura 5.14** permiten inferir que el *shift* es el parámetro más representativo de variaciones composicionales, en línea con lo establecido por Henderson (2009). Con el incremento del contenido de  $\text{Fe}^{2+}$ , P5 se desplaza hacia números de onda mayores (**Figura 5.14b**), mientras que en P1 el desplazamiento es ligeramente menor hacia bandas de menor números de onda (**Figura 5.14a**). De este modo, el mayor desplazamiento observado en los puntos G y H podría explicarse por cambios composicionales (sub)estequiométricos en soluciones sólidas (Schmid *et al.* 2020). Los puntos A-F se encuentran clusterizados debido a la cercanía entre los mismos al momento de la medición. Como tendencia general, se observa una tendencia decreciente Ca/Fe hacia el borde, compatible con la disminución de la relación grosularia/almandino definida por química mineral (Oriolo *et al.* 2019).

Respecto al cristal Grt 2, a pesar de que solo se midió un punto en el núcleo por tratarse de un cristal pequeño, su composición es similar (ligeramente más cálcica) al borde de Grt 1. Esto se asocia con la intensidad relativa de P1 respecto del otro individuo (**Tabla 3.2 del Anexo 3**), a pesar de que la contribución del  $\text{Fe}^{2+}$  continúa siendo predominante. De esta forma, Grt 2 podría haber nucleado de forma tardía, con respecto a Grt 1.

Por último, se compararon los espectros de cuarzo en granate (QuiG) de las muestras BA con blastos de cuarzo inmersos en la matriz. Ambas exhiben un pico en  $\sim 900\text{-}905\text{ cm}^{-1}$ , que podría estar asociado con el P5 de la fase hospedante (**Figuras 5.15a, b, d y e**), a diferencia del cuarzo libre en la matriz, cuyo espectro carece de dicha banda (**Figuras 5.15c y f**). Por otro lado, los *shifts* de la banda  $206\text{ cm}^{-1}$  de la inclusión mineral ( $203\text{ a }205\text{ cm}^{-1}$  en BA 12, y  $203\text{ a }207\text{ cm}^{-1}$  en BA 22), están en concordancia con Morana *et al.* (2023), quienes destacan una mayor sensibilidad de dicha banda frente a cambios en la presión y temperatura, por sobre cambios menores en la  $464\text{ cm}^{-1}$  del cuarzo (**Figura 5.15d**). Estos desplazamientos, que muestran cambios de P-T en los granates, en contraste con la matriz, validan la espectroscopía Raman.

### 6.2.3. APLICACIÓN EN ALUMINOSILICATOS DE LAS MUESTRAS SG

Los silicatos de aluminio puro son minerales índice de las condiciones P-T, es decir, que las condiciones P-T controlan su estructura cristalina. Tanto la presión como la temperatura dependen de las constantes de fuerza de las vibraciones Si-O en los polimorfos. Todos los cationes  $\text{Si}^{4+}$  están rodeados por cuatro aniones  $\text{O}^{2-}$ , la mitad de los cationes  $\text{Al}^{3+}$  se encuentran en coordinación octaédrica, (conformando la cadena de octaedros de óxido de aluminio a lo largo del eje c), y el  $\text{Al}^{3+}$  restante está en coordinación cuatro, cinco y seis en sillimanita, andalucita y cianita, respectivamente (Zhai *et al.* 2020). En las rocas que contienen más de un polimorfo, las fases representan una secuencia de cristalización con reacciones incompletas. Esta formación sería producto de la cristalización secuencial durante el metamorfismo regional y/o de contacto, y en donde uno o más minerales pueden persistir en forma meta-estable, relativo al pico metamórfico o equilibrio en la roca (Kerrick 1990). Conociendo el efecto de la presión en los espectros Raman, pueden comprenderse los enlaces y las fuerzas interatómicas que afectan a las relaciones de estabilidad y a las transformaciones de fase de los silicatos de aluminio puro (Mernagh y Liu 1991).

Los solapamientos cianita-sillimanita ( $234, 309, 455, 474, 593, 962, \text{ y } 1005\text{ cm}^{-1}$ ), se interpretan como una posible evidencia de la reacción metamórfica. En otras palabras, la similitud de los espectros evidenciaría la transformación de fase observada en corte delgado. De igual forma, la distribución similar de las longitudes de onda en los espectros de sillimanita y muscovita, y la superposición de los picos en  $263, 739 \text{ y } 768\text{ cm}^{-1}$ , estarían reflejando el desequilibrio mineral dado por la reacción  $\text{Sil} + \text{Qz} + \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ms} + \text{H}^+$ , o bien por el consumo de cianita según  $\text{Ky} + \text{Qz} + \text{K}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ms} + \text{H}^+$  (Carmichael 1969).

En el análisis comparativo de espectros, la semejanza entre los mismos, junto con los solapamientos en  $262 \text{ y } 702\text{ cm}^{-1}$  en cianita, sillimanita y muscovita, son atribuibles a picos comunes por tratarse de aluminosilicatos. Tanto la muscovita como la sillimanita muestran

espectros similares a los observados en la base de datos RRUFF, y al obtenido por Mernagh y Liu (1991) para la segunda. Esto no es extrapolable a la cianita, cuya heterogeneidad en los espectros podría estar ligada a variaciones estructurales por desequilibrio  $Ky \rightarrow Sil$  o  $Ky \rightarrow Ms$ , no consideradas en trabajos previos (Mernagh y Liu 1991, Zhai *et al.* 2020).

Por último, Mernagh y Liu (1991) comprobaron que en la andalucita y, en menor medida, en la sillimanita, la dependencia de los modos vibracionales con la presión es mayor, en contraste con la cianita. En los dos primeros casos, estas vibraciones podrían correlacionarse con los tetraedros  $SiO_4$  mientras que en la cianita, la falta de cadenas tetraédricas continuas, y el hecho de que los tetraedros forman una parte integral de la red estructural, podrían explicar la heterogeneidad en los espectros de referencia.

### **6.3. IMPLICANCIAS GEOLÓGICAS**

Como se mencionó en la Sección 2.2, el uso de la espectroscopía Raman en rocas metamórficas tuvo un gran desarrollo en los últimos años, no existiendo aún antecedentes de su aplicación en Argentina. Entre las ventajas del método se destacan la caracterización de soluciones sólidas y polimorfos, y su reciente aplicación en petrología metamórfica, particularmente en la termobarometría (Ashley *et al.* 2014, 2016, Wolfe y Spear 2018, 2020, 2021, Thomas y Spear 2018, Barkoff 2019, Spear y Wolfe 2019, 2020, Zhong *et al.* 2019).

Por lo anteriormente expuesto, se trabajó con tres grupos de muestras de basamento de los sectores norte (RA) y sur (BA) de la Cordillera Norpatagónica, y del Macizo Norpatagónico Oriental (SG). El primer grupo se estudió únicamente en muestra de mano y corte delgado, debido a que la andalucita, mineral de interés indicativo de baja presión y temperatura intermedia, se encontraba fuertemente sericitizado, por lo que no pudo realizarse espectroscopía Raman. La edad del metamorfismo en estas rocas es pérmica (Oriolo com. pers.). El segundo grupo se caracteriza por la nucleación y crecimiento sin-cinemático de porfiroblastos de granate con inclusiones de cuarzo. Sobre ellos, se determinaron presiones por barometría QuiG, entre  $8,72-9,62 \pm 0,50$  kbar y  $9,75-10,74 \pm 1,00$  kbar, en un rango de temperatura ca.  $650-700$  °C, para la muestra BA 12, y  $7,5-9,5 \pm 0,5$  kbar y  $9-10,5 \pm 1,0$  kbar, en un rango de temperatura de ca.  $600-700$  °C, para la muestra BA 22. Los resultados son consistentes con la termobarometría convencional de Oriolo *et al.* (2019), con condiciones dentro del campo de estabilidad de la cianita. La edad del metamorfismo de las rocas es Carbonífer superior - Pérmico inferior (Oriolo *et al.* 2019). Por último, la formación de cianita, estable a alta presión y baja temperatura, se destaca en las muestras de Arroyo Salado, donde se observaron variaciones estructurales por desequilibrio  $Ky \rightarrow Sil$  y/o  $Ky \rightarrow Ms$ . Esto es consistente con las trayectorias de P-T definidas por



González *et al.* (2024) para dichas muestras, las cuales registran una edad Pérmico medio-superior para el metamorfismo.

Desde el punto de vista regional, la subducción en el margen proto-Pacífico en el Carbonífero-Pérmico se tradujo en una transpresión en el norte de Patagonia, dando lugar al orógeno Gondwánico, interpretado como un orógeno acrecional (e.g., Oriolo *et al.* 2019; Young *et al.* 2019; Gonzalez *et al.* 2024). El magmatismo generalizado y consecuente engrosamiento cortical asociado a la somerización de la losa, condujo a la maduración y estabilización de la corteza continental de la Patagonia (e.g., Oriolo *et al.* 2023). Luego, el orógeno colapsa por un *slab-break off* en el Pérmico-Triásico (Falco *et al.* 2022; Gianni y Navarrete 2022).

En el área de Bariloche, Río Negro, la edad de deformación y metamorfismo en monacitas se dató en  $299 \pm 8$  y  $302 \pm 16$  Ma, con un pico metamórfico de ca. 11 kbar y 650 °C (muestras BA) y trayectoria P-T en sentido horario (Oriolo *et al.* 2019). Estas condiciones metamórficas son comparables, si bien diacrónicas, con las rocas del área de Arroyo Salado (muestras SG), donde González *et al.* (2024) determinaron una evolución metamórfica en sentido horario, con un pico en ca. 9-9,6 kbar y 540 °C (SG 09-27-1), y 9,6 kbar y 685 °C (SG 09-30-1). Por lo tanto, ambos sectores muestran trayectorias horarias asociadas a gradientes P-T relativamente elevados, documentados por termobarometría convencional, barometría QuiG y disequilibrio Ky  $\rightarrow$  Sil. El diacronismo podría explicarse, entonces, como resultado de la migración SO-NE del frente orogénico hacia el antepaís a través del margen continental, acompañado también de una migración del magmatismo de arco, probablemente debido a variaciones en el ángulo de subducción (Renda 2020; Oriolo *et al.* 2023; González *et al.* 2024).

En contraste, en las inmediaciones del lago Ñorquinco, Neuquén, la presencia de andalucita vinculada a metamorfismo regional en las muestras RA indica un bajo gradiente P/T. La edad del metamorfismo sería, sin embargo, comparable a la registrada en el área de Arroyo Salado, asociada a engrosamiento cortical. Por lo tanto, se infiere que las rocas del lago Ñorquinco reflejarían el colapso del orógeno del sector cordillerano, de forma posterior al engrosamiento del Carbonífero-Pérmico registrado en el área de Bariloche, de forma contemporánea con la localización del frente orogénico en el sector oriental del Macizo Norpatagónico.

## 7. CONCLUSIONES

A partir de toda la información analizada, se obtuvieron una serie de resultados que muestran el potencial del uso de la espectroscopía Raman en Petrología metamórfica y, en

particular, en las rocas analizadas. En función de los objetivos planteados (Sección 2.3), las principales conclusiones que pueden establecerse son:

1. La principal ventaja del Raman radica en ser una técnica no destructiva y de relativamente bajo costo, donde no se requiere una preparación de la muestra. La configuración analítica utilizada para las mediciones de espectroscopía Raman son adecuadas para las aplicaciones aquí propuestas. Sin embargo, una desventaja del método es el microscopio utilizado, el cual no permite trabajar con láminas delgadas ( $30\ \mu\text{M}$ ), siendo un limitante a la hora de comparar datos obtenidos con el Raman con análisis mineralógicos y microestructurales.
2. Las presiones obtenidas en las muestras BA son consistentes con la termobarometría convencional e indicarían condiciones de presión vinculadas a la etapa de retrogradación inmediatamente posteriores al pico de P-T. De acuerdo a las similitudes en los desplazamientos en inclusiones de núcleo y borde, se sugiere un posible reequilibrio tardío de las mismas durante los estadios finales de crecimiento de los cristales huésped, lo que sería consistente con la trayectoria inferida.
3. La utilización de espectroscopía Raman sobre granates con zonación composicional permitió identificar variaciones de núcleo a borde, correlacionables con picos que reflejan contribuciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , y congruentes con la química mineral previamente obtenida. El desplazamiento de las bandas parece ser el parámetro que mejor documenta las variaciones composicionales. Si bien la intensidad relativa de las mismas parece también acompañar dichos cambios, no parece haber una variación sistemática que permita cuantificarlos.
4. Respecto de los polimorfos del aluminio, la comparación de espectros Raman permitió identificar solapamientos Ky-Sil ( $234, 309, 455, 474, 593, 962$ , y  $1005\ \text{cm}^{-1}$ ), interpretados como una posible evidencia de la reacción metamórfica, observada en corte delgado. Por lo tanto, se verifica la sensibilidad del método para documentar cambios estructurales, verificándose la transformación  $\text{Ky} \rightarrow \text{Sil}$  a partir de la presencia de picos comunes en minerales ópticamente distinguibles. Esto permitiría explicar las diferencias observadas en los espectros de referencia, que podrían atribuirse a cambios estructurales, no necesariamente documentados por otros métodos. De igual forma, la distribución similar en los espectros de Sil y Ms, y la superposición de los picos en  $263, 739$  y  $768\ \text{cm}^{-1}$ , estarían reflejando el desequilibrio mineral.
5. Los resultados barométricos QuiG y mineralógicos son consistentes con datos termobarométricos previos en las mismas muestras. En su conjunto, esta

información permitió definir condiciones y trayectorias metamórficas variables que documentan la evolución orogénica gondwánica carbonífero-pérmica.

## **8. BIBLIOGRAFÍA CITADA EN EL TEXTO**

Ashley, K.T., Steele-MacInnis, M., Bodnar, R.J. y Robert, S.D. 2016. Quartz-in-garnet inclusion barometry under fire: Reducing uncertainty from model estimates. *The Geological Society of America* 44(9): 699-702. <https://doi.org/10.1130/G38211.1>

Ashley, K.T., Caddick, M. J., Steele-MacInnis, M.J., Bodnar, R.J. y Dragovic, B. 2014. Geothermobarometric history of subduction recorded by quartz inclusions in garnet. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15(2): 350-360. <https://doi.org/10.1002/2013GC005106>

Barkoff, D.W. 2019. Thermobarometry of three skarns in the Ludwig Area, Nevada, based on Raman spectroscopy and elastic modeling of mineral inclusions in garnet. *The Canadian Mineralogist* 57(1): 25-45. <https://doi.org/10.3749/canmin.1800050>

Bechis, F., Encinas, A., Concheyro, A., Litvak, V.D., Aguirre-Urreta, B., y Ramos, V.A. 2014. New age constraints for the Cenozoic marine transgressions of northwestern Patagonia, Argentina (41°–43°S): Paleogeographic and tectonic implications. *Journal of South American Earth Sciences* 52: 72-93. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2014.02.003>

Bersani, D., Andò, S., Vignola, P., Moltifiori, G., Marino, I., Lottici, P.P. y Diell, V. 2009. Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis. *Spectrochimica Acta Part A* 73(3): 484-491. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.11.033>

Busteros A, Giacosa R, Lema H. y Zubia, M. 1998. Descripción geológica de la Hoja Geológica 4166-IV, Sierra Grande , provincia de Río Negro. Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín 241:1-75.

Campomenosi, N., Angel, R.J., Alvaro, M. y Mihailova, B. 2023. Quartz-in-garnet (QuiG) under pressure: insights from in situ Raman spectroscopy. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 178(44): 1-13. <https://doi.org/10.1007/s00410-023-02026-8>

Carmichael, D.M. 1969. On the Mechanism of Prograde Metamorphic Reactions in Quartz-Bearing Pelitic Rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 20: 244-267. <https://doi.org/10.1007/BF00377479>

Castillo, P., Fanning, C.M. y Riley, T.R. 2020. Zircon O and Hf isotopic constraints on the genesis of Permian–Triassic magmatic and metamorphic rocks in the Antarctic Peninsula and correlations with Patagonia. *Journal of South American Earth Sciences* 104: 102848. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102848>

Castillo, P., Fanning, M., Pankhurst, R.J., Hervé, F. y Rapela, C.W. 2017. Zircon O- and Hf-isotope constraints on the genesis and tectonic significance of Permian magmatism

in Patagonia. *Journal of the Geological Society* 174: 803-816.  
<https://doi.org/10.1144/jgs2016-152>

Castro, A., Moreno-Ventas, I., Fernández, C., Vujovich, G., Gallastegui, G., Heredia, N., Martino, R.D., Becchio, R., Corretgé, L.G., Díaz-Alvarado, J., Such, P., García-Arias, M. y Liu, D.Y. 2011. Petrology and SHRIMP U–Pb zircon geochronology of Cordilleran granitoids of the Bariloche area, Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 32(4): 508-530.  
<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2011.03.011>

Dalla Salda, L., Cingolani, C. y Varela, R. 1992. Early Paleozoic orogenic belt of the Andes in southwestern South America: Result of Laurentia-Gondwana collision? *Geology* 20(7): 617-620. <https://www.researchgate.net/publication/249519794>

Dalla Salda, L.H., Cingolani, C.A., y Varela, R. 1991. El basamento cristalino de la región norpatagónica de los lagos Gutiérrez, Mascardi y Guillermo, provincia de Río Negro. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 46(3-4): 263-276.

Echaurren, A., Gianni, G., Tassara, A., Orts, D., Encinas, A., Giménez, M. y Folguera, A. 2015. Ciclicidad en los procesos orogénicos de los Andes Norpatagónicos (41°-44°S). XIV Congreso Geológico Chileno, Actas 1: 29-32.  
[https://biblioteca.sernageomin.cl/opac/DataFiles/14905\\_v1\\_pp\\_29\\_32.pdf](https://biblioteca.sernageomin.cl/opac/DataFiles/14905_v1_pp_29_32.pdf)

Falco, J.I., Hauser, N., Scivetti, N., Uwe Reimold, W. y Folguera, A. 2022. The origin of Patagonia: insights from Permian to Middle Triassic magmatism of the North Patagonian Massif. *Geological Magazine* 159(9): 1490-1512.  
<https://doi.org/10.1017/S0016756822000450>

Gao, J., Wu, W., Jia, L., Wang, C., Liu, Y., Xu, C., Chen, F., Fei, C. y Su, W. 2020. Raman and infrared spectra to monitor the phase transition of natural kyanite under static compression. *Journal of Raman Spectroscopy* 51(10): 2102-2111.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.5954>

García-Sansegundo, J., Farias, P., Gallastegui, G., Giacosa, R.R. y Heredia N. 2009. Structure and metamorphism of the Gondwanan basement in the Bariloche region (North Patagonian Argentine Andes). *International Journal of Earth Sciences* 98: 1599-1608.  
<https://doi.org/10.1007/s00531-008-0330-3>

Ganguly, J. y Kennedy, C.G. 1974. The energetics of natural garnet solid solution. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 48: 137-148. <https://doi.org/10.1007/BF00418615>

Gianni, G.M. y Navarrete, C.R. 2022. Catastrophic slab loss in southwestern Pangea preserved in the mantle and igneous record. *Nature Communications* 13(698): 1-15  
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-28290-z>

González Díaz, E.F. 1982. Chronological zonation of granitic plutonism in the Northern Patagonian Andes of Argentina: The migration of intrusive cycles. *Earth-Science Reviews* 18(3-4): 365-393. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(82\)90045-9](https://doi.org/10.1016/0012-8252(82)90045-9)

González, P.D., Oriolo, S., Schulz, B., Naipauer, M., Marcos, P., Renda, E., Cábana, M.C. y Krause, J. 2024. A clockwise P-T-t-D path of the northern Patagonia basement: implications for the Permian evolution of the Panthalassan margin of Gondwana. *International Geology Review*: 1-24. <https://doi.org/10.1080/00206814.2024.2375727>

González, S.N., Graco, G.A., González, P.D., Sato, A. M., Llambías, E.J., Varela, R. y Basei, M.A.S. 2014. Geología, petrografía y edad U-Pb de un enjambre longitudinal NO-SE de diques del Macizo Nordpatagónico Oriental, Río Negro. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71(1): 174-183.

[http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0004-48222014000200003](http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0004-48222014000200003)

Gonzálvez, M.R. 2009. Petrografía y edad  $40\text{Ar}/39\text{Ar}$  de leucogranitos peraluminosos al oeste de Valcheta, Macizo Nordpatagónico, Río Negro. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64(2): 285 -294. <http://www.scielo.org.ar/pdf/raga/v64n2/v64n2a09.pdf>

Guiraud, M. y Powell, R. 2006. P–V–T relationships and mineral equilibria in inclusions in minerals. *Earth and Planetary Science Letters* 244(3-4): 683-694. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.02.021>

Gutierrez Cano, V. y Otero Márquez, J. 2014. Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. Trabajo de la asignatura “Caracterización de nuevos materiales” - Máster en nuevos materiales, 16p. Disponible en Research Gate.

Greco, G.A., González, S.N., Sato, A.M., González, P.D., Llambías, E.J. y Stepp Basei, M.A. 2014. Nueva datación en circones detríticos para el Complejo Mina Gonzalito, Provincia de Río Negro. 9° Congreso Geológico Argentino, Actas en CD, S21-21, Córdoba.

Gregori, D.A., Strazzere, L., Barros, M., Benedini, L., Marcos, P. y Kostadinoff, J. 2020. The Mengué Batholith: Permian episodic arc related magmatism in the western North Patagonian Massif, Argentina. *International Geology Review* 63(3): 317-341. <https://doi.org/10.1080/00206814.2019.1710865>

Gregori, D.A., Rossi, A.C. y Benedini, L. 2011. Geocronología de la faja batolítica Aluminé, provincia de Neuquén, Argentina. 18° Congreso Geológico Argentino, Neuquén.

Gregori, D.A., Kostadinoff, J., Strazzere, L. y Raniolo, A. 2008. *Gonwana Research* 14(3): 429-450. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2008.04.005>

Henderson, R.R. 2009. Determining chemical composition of the silicate garnets using Raman spectroscopy. Master of Science, University of Arizona (inedit), 100 p., United States.

Hervé, F., Calderón, M., Fanning, C.M., Pankhurst, R.J., Rapela, C.W. y Quezada, P. 2018. The country rocks of Devonian magmatism in the North Patagonian Massif and Chaitenia. *Andean Geology* 45(3): 301-317. <https://doi.org/10.5027/andgeoV45n3-3117>

Johnson, S.E. 1999. Porphyroblast microstructures: A review of current and future trends. *American Mineralogist* 84(11-12): 1711-1726.

<https://doi.org/10.2138/am-1999-11-1202>

Kerrick, D.M., 1990. The  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  Polymorphs. *Mineralogical Magazine* 56(383): 281p.

<https://doi.org/10.1180/minmag.1992.056.383.19>

Kohn, M.J. 2014. "Thermobar-Raman-try": Calibration of spectroscopic barometers and thermometers for mineral inclusions. *Earth and Planetary Science Letters* 388: 187-196.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.11.054>

Kolesov, B.A. y Geiger, C.A. 1998. Raman spectra of silicate garnets. *Physics and Chemistry of Minerals* 25: 142-151. <https://doi.org/10.1007/s002690050097>

Korsakov, A.V., Perraki, M., Zhukov, V.P., De Gussem, K., Vandenabeele, P. y Tomilenko, A. 2009. Is quartz a potential indicator of ultrahigh-pressure metamorphism? Laser Raman spectroscopy of quartz inclusions in ultrahigh-pressure garnets. *European Journal of Mineralogy* 21(6): 1313-1323. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-2006>

Marcos, P., Pivetta, C.P., Benedini, L., Gregori, D.A., Gerales, M.C., Scivetti, N., Barros, M., Varela, M.E. y Dos Santos, A. 2020. Late Paleozoic geodynamic evolution of the western North Patagonian Massif and its tectonic context along the southwestern Gondwana margin. *Lithos* 376-377: 105801. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105801>

Martínez, J.C., Dristas, J.A. y Massonne, H.J. 2012. Palaeozoic accretion of the microcontinent Chilenia, North Patagonian Andes: high-pressure metamorphism and subsequent thermal relaxation. *International Geology Review*, 54(4): 472-490. <https://doi.org/10.1080/00206814.2011.569411>

Mernagh, T.P. y Liu L. 1991. Raman Spectra from the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  Polymorphs at High Pressures and Room Temperature. *Physics and Chemistry of Minerals* 18: 126-130. <https://doi.org/10.1007/BF00216605>

Mingsheng, P., Mao, H.K., Dien, L. y Chao, E.C.T. 1994. Raman Spectroscopy of Garnet-group Minerals. *Chinese Journal of geochemistry* 13(2): 176-183. <https://doi.org/10.1007/BF02838517>

Moore, R.K., White, W.B. y Long, T.V. (1971). Vibrational spectra of the common silicates: I. The garnets. *American Mineralogist* 56(1-2): 54-71. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/56/1-2/54/540831/Vibrational-spectra-of-the-common-silicates-I-The>

Morana, M., Angel, R.J., Alvaro, M., Mihailova, B. 2023. High-temperature behavior of quartz-in-garnet system revealed by in situ Raman spectroscopy. *Physics and Chemistry of Minerals* 50(21): 1-9. <https://doi.org/10.1007/s00269-023-01246-5>

Oriolo, S., González, P.D., Renda, E.M., Basei, M.A.S., Otamendi, J., Cordenons, P., Marcos, P., Yoya, M.B., Ballivián Justiniano, C.A. y Suárez, R. 2023. Linking accretionary orogens with continental crustal growth and stabilization: Lessons from Patagonia. *Gondwana Research* 121: 368-382. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2023.05.011>

Oriolo, S., Schulz, B., González, P.D., Bechis, F., Olaizola, E., Krause, J., Renda, E.M. y Vizán, H. 2019. The Late Paleozoic tectonometamorphic evolution of Patagonia revisited: Insights from the pressure-temperature-deformation-time (P-T-D-t) path of the Gondwanide basement of the North Patagonian Cordillera (Argentina). *Tectonics*, 38(7): 2378-2400. <https://doi.org/10.1029/2018TC005358>

Pankhurst, R.J., Rapela, C.W., Fanning, C.M. y Márquez, M. 2006. Gondwanide continental collision and the origin of Patagonia. *Earth-Science Reviews* 76(3-4): 235-257. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.02.001>

Passchier, C.W., Trouw, R.A.J., Zwart, H. J. y Vissers, R.L.M. (1992). Porphyroblast rotation: eppur si muove? *Journal of Metamorphic Geology* 10: 283-294.

Pinet M. y Smith D. 1994. Raman microspectrometry of garnets  $X_3Y_2Z_3O_{12}$ : II. The natural aluminian series pyrope-almandine-spessartine. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 74: 161-179.

Ramos, J.C., Villanueva Luna, A.E. y Ortiz Lima, C.M. 2013. Espectroscopia Raman y sus aplicaciones. *Óptica pura y aplicada* 46(1): 83-95. <http://dx.doi.org/10.7149/OPA.46.1.83>

Ramos, V.A., Lovecchio, J.P., Naipauer, M. y Pángaro, F. 2020. The collision of Patagonia: Geological facts and speculative interpretations. *Ameghiniana*, 57(5), 464-479. <http://dx.doi.org/10.5710/AMGH.27.05.2020.3352>

Ramos, V.A. y Naipauer, M. 2014. Patagonia: Where does it come from?. *Journal of Iberian Geology* 40(2): 367-379. [http://dx.doi.org/10.5209/rev\\_JIGE.2014.v40.n2.45304](http://dx.doi.org/10.5209/rev_JIGE.2014.v40.n2.45304)

Ramos, V.A. 2008. Patagonia: A paleozoic continent adrift?. *Journal of South American Earth Sciences* 26(3): 235-251. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2008.06.002>

Ramos, V.A. 1984. Patagonia: ¿Un continente paleozoico a la deriva?. 9° Congreso Geológico Argentino, San Carlos de Bariloche, Argentina.

Rapalini, A.E., López de Luchi, M., Martínez Dopico, C., Lince Klinger, F., Giménez, M. y Martínez, P. 2010. Did Patagonia collide with Gondwana in the Late Paleozoic? Some insights from a multidisciplinary study of magmatic units of the north Patagonian massif. *Geologica Acta*, 8(4): 349-371. <https://doi.org/10.1344/105.000001577>

Renda, E.M., 2020. Estudios geológicos y geofísicos a lo largo de una posible faja de deformación entre dominios patagónicos: la sierra de Taquetrén. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires (inédita), Buenos Aires.

Serra-Varela, S., Heredia, N., Giacosa, R., García-Sansegundo, J. y Farias, P. 2020. Review of the polyorogenic Palaeozoic basement of the Argentinean North Patagonian Andes: age, correlations, tectonostratigraphic interpretation and geodynamic evolution. *International Geology Review* 64(1): 72-95. <https://doi.org/10.1080/00206814.2020.1839798>

Serra Varela, S., González, P.D., Giacosa, R., Heredia, N., Pedreira, D. y González, F. 2015. Geología y relaciones estructurales entre los granitoides y metamorfitas del Complejo



Colohuincul en San Martín de los Andes, Neuquén. 3° Simposio de Petrología ígnea y Metalogénesis Asociada, Actas: 156.

Schmid, T. y Dariz, P. 2020. Editorial for the Special Issue “Modern Raman Spectroscopy of Minerals”. *Minerals* 10(10): 860. <https://doi.org/10.3390/min10100860>

Spear, F. S. y Wolfe, O.M. 2020. Revaluation of “equilibrium” P-T paths from zoned garnet in light of quartz inclusion in garnet (QuiG) barometry. *Lithos* 372-373: 105650. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105650>

Spear, F.S. y Wolfe, O.M. 2019. Implications of overstepping of garnet nucleation for geothermometry, geobarometry and P–T path calculations. *Chemical Geology* 530: 119323. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119323>

Thomas, J.B. y Spear, F.S. 2018. Experimental study of quartz inclusions in garnet at pressures up to 3.0 GPa: evaluating validity of the quartz-in-garnet inclusion elastic thermobarometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 173(42): 1-14. <https://doi.org/10.1007/s00410-018-1469-y>

Turner, J.C.M. 1965. Estratigrafía de la comarca de Junín de los Andes. *Academia Nacional de Ciencias, Boletín* 44: 5-51, Córdoba.

Urzaiza, I., Depino, S. y Grecco, L. 2019. MORB-derived amphibolites in the Paleozoic basement of the Aluminé Igneous-Metamorphic Complex, Neuquén, Argentina: Decoding its genesis, P-T evolution and pre-Andean regional correlations. *Geologica Acta* 17: 1-24. <https://revistes.ub.edu/index.php/GEOACTA/article/view/GeologicaActa2019.17.10>

Urzaiza, I., Delpino, S. y Grecco, L. 2015. Counterclockwise post-emplacement evolution of metatroctolites from Aluminé igneous-metamorphic Complex, Neuquén, Argentina. *Andean Geology*, 42(1): 36-55. <http://dx.doi.org/10.5027/andgeoV42n1-a03>

Urzaiza, I.A., Grecco, L.E., Delpino, S.H., Arrese, M.L. y Rapela, C.W. 2011. Petrología y Estructura del Complejo Ígneo-Metamórfico Aluminé, Provincia de Neuquén, Argentina. *Andean Geology* 38(1): 98-118. [https://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0718-71062011000100006&script=sci\\_arttext&tlng=pt](https://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0718-71062011000100006&script=sci_arttext&tlng=pt)

Varela, R., González, P.D., Philipp, R., Sato, A.M., González, S., Greco, G. y Naipauer, M. 2014. Isótopos de estroncio en calcáreos del noreste Patagónico: resultados preliminares. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71(4): 526-536. [https://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S0004-48222014000400006&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S0004-48222014000400006&script=sci_arttext)

Varela, R., Sato, K., González, P.D., Sato, A.M. y Basei, M.A.S. 2009. Geología y geocronología Rb-Sr de granitoides de Sierra Grande, provincia de Río Negro. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 64(2): 275 - 284. [http://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S0004-48222009000200008&script=sci\\_arttext&tlng=en](http://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S0004-48222009000200008&script=sci_arttext&tlng=en)



Varela, R., Basei, M.A.S., Cingolani, C.A., Siga J.O. y Passarelli, C.R. 2005. El basamento cristalino de los Andes norpatagónicos en Argentina: geocronología e interpretación tectónica. *Revista Geológica de Chile* 32(2): 167-187. Disponible en: [https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?pid=S0716-02082005000200001&script=sci\\_arttext](https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?pid=S0716-02082005000200001&script=sci_arttext)

Varela, R., Dalla Salda, L., Cingolani, C. y Gómez, V. 1991. Estructura, petrología y geocronología del basamento de la región del Limay, provincias de Río Negro y Neuquén, Argentina. *Revista Geológica de Chile* 18(2): 147-163

Von Gosen, W. 2009. Stages of Late Palaeozoic deformation and intrusive activity in the western part of the north Patagonian massif (southern Argentina) and their geotectonic implications. *Geological Magazine*, 146(1): 48-71. <https://doi.org/10.1017/S0016756808005311>

Von Gosen, W. 2003. Thrust tectonics in the north Patagonian massif (Argentina): Implications for a Patagonia plate. *Tectonics*, 22(1): 1-33. <https://doi.org/10.1029/2001TC901039>

Whitney, D.L. y Evans, B.W. 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95: 185-187.

Wolfe, O.M., Spear, F.S. y Harrison, T.M. 2021. Pronounced and rapid exhumation of the Connecticut Valley Trough revealed through quartz in garnet Raman barometry and diffusion modelling of garnet dissolution–reprecipitation reactions. *Journal of Metamorphic Geology* 39(8): 1045-1069. <https://doi.org/10.1111/jmg.12601>

Wolfe, O.M. y Spear, F.S. 2020. Regional Quartz Inclusion Barometry and Comparison with Conventional Thermobarometry and Intersecting Isopleths from the Connecticut Valley Trough, Vermont and Massachusetts, USA. *Journal of Petrology* 61(8): 1-17. <https://doi.org/10.1093/petrology/egaa076>

Wolfe, O.M. y Spear, F.S. 2018. Determining the amount of overstepping required to nucleate garnet during Barrovian regional metamorphism, Connecticut Valley Synclinorium. *Journal of Metamorphic Geology* 36(1): 79-94. <https://doi.org/10.1111/jmg.12284>

Young, A., Flament, N., Maloney, K., Williams, S., Matthews, K., Zahirovi, S. y Müller, R.D. 2019. Global kinematics of tectonic plates and subduction zones since the late Paleozoic Era. *Geoscience Frontiers* 10(3): 989-1013. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.05.011>

Yoya, M.B., Oriolo, S., González, P.D., Restelli, F., Renda, E., Bechis, F., Newbery, J. C., Marcos, P y Olaizola, E. 2023. The birth of the Gondwanide arc: Insights into Carboniferous magmatism of the North Patagonian Andes (Argentina). *Journal of South American Earth Sciences* 123: 104225. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2023.104225>

Zhai, K., Xue, W., Wang, H., Wu, X. y Zhai, S. 2020. Raman spectra of sillimanite, andalusite, and kyanite at various temperatures. *Physics and Chemistry of Minerals* 47(23): 1-11. <https://doi.org/10.1007/s00269-020-01092-9>

Zhong, X., Andersen, N.H., Dabrowski, M. y Jamtveit, B. 2019. Zircon and quartz inclusions in garnet used for complementary Raman thermobarometry: application to the Holsnøy eclogite, Bergen Arcs, Western Norway. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 174(50): 1-17. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1584-4>

## **ANEXO**

### **ANEXO 1 - DESCRIPCIONES PETROGRÁFICAS**

#### **1.1. MUESTRA RA 37-18A**

Roca foliada de esquistosidad es espaciada paralela donde se discriminan bandas leucocráticas y melanocráticas con contactos netos a transicionales. En esta muestra se observa además, esquistosidad localmente retrogradada. Los microlitones de textura granoblástica alcanzan un espesor de hasta 3,36 mm, mientras los dominios lepidoblásticos no superan los 0,96 mm.

La banda granoblástica se compone de cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y andalucita. El cuarzo xenoblástico tiene un tamaño de grano variable, con un promedio de 0,48 mm. Su extinción es principalmente flash, pero también se observó ondulosa y fragmentosa. Contiene además, inclusiones fluidas. El feldespato potásico hipidio-xenoblástico tiene un tamaño promedio que ronda los 0,3 mm - 0,6 mm. Se encuentra moderadamente alterado a arcillas e intensamente seritizado. Se apreciaron blastos en donde se desarrollaron maclas de dos individuos. La plagioclasa de formas hipidio-xenoblásticas presenta las mismas alteraciones que el feldespato potásico, con un tamaño máximo de 0,40 mm. En estos blastos las maclas polisintéticas están pobremente desarrolladas. La andalucita xenoblástica exhibe una importante seritización y un tamaño entre 0,30 mm y 0,58 mm.

La banda melanocrática está conformada por biotita, clorita y muscovita. La biotita xenoblástica muestra un pleocroísmo incoloro/castaño claro-castaño oscuro, observándose en algunos blastos una retrogradación completa a clorita. Contiene inclusiones de minerales opacos y halos pleocroicos. La clorita es xenoblástica y de coloración verdosa. Tanto la clorita como la biotita se extienden en forma continua a lo largo de todo el corte, dificultando la medición de sus largos. La muscovita hipidioblástica desarrolla bandas kink y puede alcanzar hasta 3 mm de largo.

Los minerales opacos xenoblásticos se disponen como trenes, con tamaños desde < 0,02 mm hasta 0,10 mm.

#### **1.2. MUESTRA RA 37-18B**

Roca foliada de esquistosidad espaciada paralela, por sectores anastomosada, conformada por bandas leucocráticas y melanocráticas de contactos transicionales, y desarrollo de foliación secundaria.

La primera banda, de textura granoblástica y espesor 0,48 mm - 3,60 mm, se compone de cuarzo, feldespato potásico y andalucita. En el cuarzo xenoblástico de tamaño 0,20 mm - 0,60 mm se observaron extinciones jigsaw y ondulosa. El feldespato identificado presenta formas hipidioblásticas, macla de dos individuos, y fuerte seritización. El tamaño máximo medido fue de 0,60 mm. Los xenoblastos de andalucita tienen un tamaño entre 0,40 mm y 0,80 mm. Sus núcleos se encuentran fuertemente seritizados.

La segunda banda, de textura lepidoblástica y espesor 0,05 mm - 0,58 mm, está compuesta por biotita y muscovita. La biotita, principalmente xenoblástica, se presenta pleocroica (castaño claro-castaño oscuro) con inclusiones de minerales opacos, y una retrogradación moderada a clorita. El largo máximo medido fue de 1,20 mm. La muscovita abunda casi tanto como la biotita. De forma hipidioblástica, puede alcanzar un largo de hasta 0,70 mm.

En toda la roca se identificaron además trenes de minerales opacos xenoblásticos, de un tamaño promedio de 0,02 mm.

### **1.3. MUESTRA BA 12**

Roca foliada de textura porfiroblástica con desarrollo de esquistosidad espaciada predominantemente paralela, por sectores anastomosada.

Los microlitones de textura porfiroblástica y espesor 0,24 mm - 1,20 mm se componen de granate, cuarzo, plagioclasa (albita) y feldespato potásico. Estas bandas presentan contactos netos, por sectores más transicionales, con dominios de esquistosidad.

Los porfiroblastos poiquiloblásticos de granate hipidio-xenoblástico alcanzan un tamaño de hasta 3,36 mm. Se encuentran fuertemente fracturados y con retrogradación a clorita. Contienen trenes de inclusiones de cuarzo hipidio a xenoblástico de hasta 0,14 mm, permitiendo constatar una nucleación pre- a sin-cinemática. Otros porfiroblastos están reemplazados por óxidos de Fe y se encuentran levemente alterados a arcillas. El cuarzo xenoblástico presenta escasas inclusiones fluidas. Su extinción es ondulosa, flash y fragmentosa. Los blastos varían su tamaño desde < 0,05 mm hasta 0,24 mm.

Al igual que los blastos de granate, la plagioclasa de forma xenoblástica también contiene numerosas inclusiones de cuarzo. El tamaño medido fue de 0,96 mm - 1,44 mm. Sin embargo, se observaron porfiroblastos poiquiloblásticos de 2,40 mm promedio. Todos los blastos se encuentran reemplazados por sericita.

Los dominios de esquistosidad de textura lepidoblástica y espesor 0,14 mm - 0,96 mm están compuestos por biotita, muscovita y cloritoide.

La biotita hipidioblástica se encuentra completamente retrogradada a clorita, con un pleocroísmo que varía desde el incoloro/castaño claro al verde claro. Contiene numerosas inclusiones de opacos y presenta un largo máximo de 1,92 mm. Además, se observaron

algunos blastos parcialmente disueltos. El cloritoide hipidioblástico de largo promedio 0,50 mm y un máximo de 1 mm se presenta incoloro a levemente coloreado (verde claro). Al igual que biotita y cloritoide, la presencia de muscovita es característica en las muestras BA. Su forma es hipidioblástica, con un largo promedio de 0,20 mm y un máximo alcanzado de 1,20 mm.

Los minerales opacos xenoblásticos tienen un tamaño entre 0,05 mm y 0,72 mm.

#### **1.4. MUESTRA BA 22**

Roca foliada de textura porfiroblástica con esquistosidad espaciada paralela, por sectores anastomosada, de contactos transicionales entre bandas leucocráticas y melanocráticas. En un sector de la muestra se observa el desarrollo de esquistosidad de crenulación.

La primera banda de espesor 0,24 mm - 2,88 mm y textura porfiroblástica se compone de granate, cuarzo y plagioclasa (albita).

Los porfiroblastos poiquiloblásticos de granate de 8,16 mm contienen principalmente inclusiones de trenes de cuarzo, permitiendo inferir una nucleación pre a sincinemática. Además, también se hallaron inclusiones de muscovita y plagioclasa, con esta última a su vez con incorporaciones de cuarzo. Los granates se encuentran fuertemente fracturados, con retrogradación a clorita (coloración verde claro).

El cuarzo xenoblástico de tamaño 0,05 mm - 2,64 mm extingue en forma ondulosa y contiene inclusiones fluidas.

La plagioclasa xenoblástica presenta seritización moderada a elevada y una importante alteración a arcillas. Al igual que los granates, estos blastos de tamaño entre 0,48 mm y 1,44 mm contienen inclusiones de cuarzo.

La segunda banda de espesor 0,48 mm - 2,40 mm y textura lepidoblástica se compone de clorita, muscovita, cloritoide y escasa biotita. La clorita de forma hipidioblástica se presenta levemente pleocroica (incoloro-verde claro) con un largo de 0,24 mm - 2,4 mm. Además, contiene inclusiones de minerales opacos. En igual orden de abundancia le siguen la muscovita hipidioblásticas de 0,02 mm - 1 mm de largo y con desarrollo de bandas kink. En la zona de la esquistosidad de crenulación se observó cloritoide hipidioblástico con desarrollo de maclas.

La presencia de biotita en esta muestra es muy escasa. Con un largo máximo de 0,40 mm y formas hipidioblásticas, desarrolla un pleocroísmo incoloro-castaño oscuro. Los blastos se encuentran siendo reemplazados por clorita, indicando metamorfismo retrógrado.

Los minerales opacos son escasos. Presentan bordes hipidio-xenoblásticos y un tamaño máximo de 1,22 mm.

### **1.5. MUESTRA BA 7**

Roca foliada de textura porfiroblástica con desarrollo de esquistosidad espaciada anastomosada, en donde los microlitones gradan transicionalmente a dominios de esquistosidad.

La primera banda, de espesor 0,24 mm - 2,40 mm y textura porfiroblástica, se compone de granate, cuarzo y plagioclasa. Los porfiroblastos poiquiloblásticos de granate hipidioblástico tiene un tamaño máximo de 2,88 mm. Se encuentra fuertemente fracturados, con retrogradación a clorita (pleocroísmo débil incoloro-verde claro) y alteración a arcillas. Al igual que las muestras anteriores, los granates presentan inclusiones de cuarzo y minerales opacos que indican una nucleación sincinemática. El cuarzo xenoblástico de tamaño promedio 0,96 mm contiene escasas inclusiones fluidas. Las extinciones observadas son de tipo ondulosa y fragmentosa. Los porfiroblastos poiquiloblásticos de plagioclasa xenoblástica de aproximadamente 1,92 mm y un máximo de 2,88 mm, contienen cuarzo y minerales opacos, además de una intensa alteración a arcillas y reemplazos por sericita. Se observó también, el desarrollo de macla de dos individuos.

La segunda banda, de textura lepidoblástica y hasta 0,96 mm de espesor, está compuesta por muscovita, clorita, biotita y cloritoide.

La muscovita hipidioblástica tiene un largo promedio de 0,48 mm, aunque se identificaron blastos de hasta 0,96 mm. En igual orden de abundancia se apreció clorita hipidio-xenoblástica de entre 0,48 mm y 2,4 mm. La misma se presenta coloreada (verde claro) y con inclusiones de minerales opacos. La biotita de forma hipidioblástica observada se encuentra parcialmente retrogradada a clorita. Su pleocroísmo es castaño claro-castaño verdoso y mide en promedio en promedio 0,48 mm de largo. Los xenoblastos de cloritoide de aproximadamente 1,44 mm, se encuentran maclados y con pleocroísmo débil (incoloro-verde claro).

Los minerales opacos de formas xenoblásticas tienen un tamaño entre 0,05 mm y 0,96 mm. En la roca se observaron también abundantes xenoblastos de rutilo accesorio de coloración castaña y un tamaño hasta 0,1 mm.

### **1.6. MUESTRA SG 09-27-1**

Roca foliada de esquistosidad espaciada paralela a subparalela compuesta por bandas granoblásticas y lepidoblásticas de contactos transicionales.

La primera banda, de espesor 0,24 mm - 1,2 mm, está conformada por cuarzo, plagioclasa, cianita, sillimanita (fibrolita) y feldespato potásico. El cuarzo xenoblástico contiene inclusiones fluidas y extinciones ondulosa y fragmentosa. Su tamaño varía desde 0,15 mm hasta 1,44 mm. La plagioclasa tiene un tamaño promedio de 0,50 cm y su núcleo

se encuentra moderadamente seritizado. Su forma es predominantemente xenoblástica, aunque se identificaron hipidioblastos con macla polisintética desarrollada. También se observó, un blasto con macla de dos individuos y la presencia de mirmequitas. Algunas plagioclasas contienen inclusiones de cuarzo.

La cianita hipidio-xenoblástica exhibe indicios de reemplazo por sillimanita fibrosa, y una intensa fracturación. Su longitud es variable (0,8 mm - 2,4 mm). Sillimanita se presenta en agregados muy finos y de muy alto relieve, incoloros.

Los xenoblastos de feldespato potásico son escasos.

La segunda banda, de aproximadamente 0,48 mm de espesor, está compuesta por biotita, clorita y muscovita. La biotita hipidio-xenoblástica se presenta pleocroica (castaño verdoso-castaño oscuro), con retrogradación parcial a clorita y a minerales opacos, a pesar de que en algunos blastos este reemplazo es total. El largo medido fue desde 0,10 mm hasta 1,44 mm.

La clorita (biotitas totalmente cloritizadas) contiene inclusiones de minerales opacos y circón, formando halos pleocroicos. Su forma es hipidioblástica y su pleocroísmo incoloro-verde claro. El largo máximo medido fue de 1,44 mm. La muscovita hipidio-xenoblástica observada se encuentra retrogradada y alcanza hasta los 0,60 mm de largo.

Como mineral accesorio se identificó turmalina pleocroica (incolores-verde), fuertemente fracturada, de hasta 0,42 mm de longitud. La abundancia relativa de minerales opacos es menor si se la compara con la muestra SG 09-30-1. Estos xenoblastos tienen un tamaño promedio de 0,05 mm.

### **1.7. MUESTRA SG 09-30-1**

Roca foliada de esquistosidad espaciada anastomosada conformada por bandas granoblásticas y lepidoblásticas de contactos transicionales.

Las primeras, de espesor 0,24 mm - 3,12 mm, se componen de cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y granate. El cuarzo xenoblástico tiene un tamaño de hasta 0,48 mm y extinción ondulosa.

En los xenoblastos de plagioclasa, de tamaño promedio 0,20 mm, la seritización se extiende en toda la superficie del blasto. El feldespato potásico de formas hipidio-xenoblásticas tiene un tamaño de hasta 2,50 mm. En este caso, tanto las arcillas como la seritización afectan toda la superficie del blasto.

El porfiroblasto de granate xenoblástico de 2,40 mm observado se encuentra intensamente fracturado y con retrogradación a clorita.

Las bandas lepidoblásticas de hasta 0,48 mm de espesor, están compuestas por clorita y biotita. La clorita hipidio-xenoblástica mide hasta 1,44 mm de largo. Su pleocroísmo es

verde claro-verde oscuro y contiene inclusiones de minerales opacos y halos pleocroicos. Las biotitas hipidio-xenoblásticas observadas se encuentran profusamente retrogradadas a clorita, con un pleocroísmo castaño verdoso-castaño oscuro. El largo promedio medido fue de 0,05 mm.

Los minerales opacos hipidio a xenoblásticos tienen un tamaño desde 0,05 mm hasta 0,48 mm.



## ANEXO 2 - BAROMETRÍA RAMAN

T (°C)	Grt 1				Grt 2			
	Zona A		Zona B		Zona A		Zona B	
	P (kbar) con $\Delta\nu_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta\nu_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta\nu_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta\nu_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta\nu_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta\nu_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta\nu_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta\nu_{464} \text{ cm}^{-1}$
200	0,66	2,11	0,66	2,10	0,67	2,11	0,66	2,10
250	1,54	2,91	1,54	2,90	1,55	2,91	1,54	2,90
300	2,43	3,72	2,42	3,72	2,43	3,72	2,43	3,72
350	3,32	4,56	3,31	4,55	3,32	4,56	3,32	4,55
400	4,21	5,41	4,21	5,40	4,21	5,41	4,21	5,40
450	5,11	6,26	5,10	6,26	5,11	6,26	5,11	6,26
500	6,01	7,13	6,00	7,12	6,01	7,13	6,01	7,12
550	6,91	8,00	6,91	8,00	6,91	8,00	6,91	8,00
600	7,81	8,88	7,81	8,87	7,82	8,88	7,81	8,87
650	8,72	9,76	8,71	9,75	8,72	9,76	8,72	9,75
700	9,62	10,64	9,62	10,64	9,62	10,64	9,62	10,64
750	10,53	11,53	10,53	11,53	10,53	11,53	10,53	11,53
800	11,44	12,42	11,43	12,42	11,44	12,42	11,44	12,42

**Tabla 2.1.** Resultados obtenidos a partir de la calibración de Kohn (2014) para la muestra BA 12 (**Figura 5.10**). Las zonas A y B representan las mediciones más cercanas al núcleo y borde, respectivamente, sobre dos porfiroblastos de granate (Grt 1 y 2) con zonación composicional.

T (°C)	Zona A		Zona B		Zona C		Zona D		Zona E	
	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$
200	0,68	2,11	0,67	2,11	0,67	2,11	0,67	2,11	0,67	2,11
300	2,44	3,73	2,43	3,73	2,44	3,73	2,43	3,73	2,43	3,73
400	4,22	5,41	4,21	5,41	4,22	5,41	4,21	5,41	4,22	5,41
500	6,02	7,14	6,01	7,14	6,02	7,14	6,01	7,14	6,01	7,14
600	7,82	8,88	7,82	8,88	7,82	8,88	7,82	8,88	7,82	8,88
700	9,63	10,65	9,62	10,65	9,63	10,65	9,62	10,65	9,63	10,65
800	11,44	12,43	11,44	12,43	11,44	12,43	11,44	12,43	11,44	12,43

T (°C)	Zona F		Zona G		Zona H		Zona I	
	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$
200	0,67	2,11	0,69	2,12	0,69	2,13	0,67	2,11
300	2,43	3,73	2,45	3,74	2,45	3,75	2,43	3,73
400	4,22	5,41	4,23	5,42	4,23	5,43	4,22	5,41
500	6,01	7,14	6,03	7,14	6,03	7,15	6,01	7,14
600	7,82	8,88	7,83	8,89	7,83	8,90	7,82	8,88
700	9,63	10,65	9,64	10,65	9,64	10,66	9,63	10,65
800	11,44	12,43	11,45	12,43	11,45	12,44	11,44	12,43

**Tabla 2.2.** Resultados obtenidos a partir de la calibración de Kohn (2014) para la muestra BA 22 (**Figura 5.11**), sobre un porfiroblasto de granate Grt 1 con zonación composicional A-I, siendo A la medición más cercana al núcleo e I la más cercana al borde.

T (°C)	Zona A		Zona B	
	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{206} \text{ cm}^{-1}$	P (kbar) con $\Delta v_{464} \text{ cm}^{-1}$
200	0,66	2,11	0,67	2,11
300	2,42	3,73	2,43	3,73
400	4,21	5,41	4,22	5,41
500	6,00	7,13	6,01	7,14
600	7,81	8,88	7,82	8,88
700	9,62	10,64	9,63	10,65
800	11,43	12,42	11,44	12,43

**Tabla 2.3.** Resultados obtenidos a partir de la calibración de Kohn (2014) para la muestra BA 22 (**Figura 5.12**), para un porfiroblasto de granate Grt 2 con zonación composicional A-B, siendo A la medición más cercana al núcleo y B la más cercana al borde.

### ANEXO 3 - MINERALOGÍA Y RAMAN

PICO	Grt 1		Grt 2	
	Banda Raman (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad (U.A.)	Banda Raman (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad (U.A.)
P1	348,11	3350,67	347,10	2881,43
P2	499,70	1564,22	499,70	1101,54
P3	554,17	1489,65	554,17	1209,51
P4	855,60	1323,79	857,48	914,81
P5	909,54	8723,56	910,00	6916,96
P6	1031,59	1455,03	1030,22	929,90
PCa 1	222,82	1350,92	223,34	1051,95
PCa 2	405,87	1223,74	405,87	876,62

**Tabla 3.1.** Valores de intensidad referidos a los espectros de granate de la muestra BA 12 (**Figuras 5.13e y f**)

	P1		P2		P3		P4		P5		P6	
	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad (U.A.)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad (U.A.)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad (U.A.)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad (U.A.)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad (U.A.)	Banda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad (U.A.)
1A	351,11	2653,38	502,13	1320,43	553,16	1382,00	850,20	1020,91	906,52	5821,51	1030,91	1105,72
1B	351,68	2360,96	501,72	1731,32	552,76	1725,20	851,36	1152,10	905,33	3424,85	1029,77	1238,38
1C	351,18	2715,10	501,72	782,58	553,73	876,18	852,30	612,57	906,27	6901,52	1029,31	631,03
1D	351,68	2638,51	501,72	782,83	553,73	858,32	851,83	630,21	905,80	6513,08	1028,40	645,44
1E	351,68	2300,26	501,23	985,29	553,73	1054,99	851,83	791,17	905,80	5115,04	1028,40	863,94
1F	350,68	2372,78	501,72	867,64	553,24	865,10	852,30	705,98	905,80	5638,60	1027,94	748,13
1G	349,67	2186,18	501,23	940,49	554,71	987,75	858,42	732,74	909,07	5430,61	1030,69	800,83
1H	346,64	2155,71	500,24	1444,19	555,69	1469,61	859,84	999,83	912,81	4064,61	1035,26	1109,30
2A	348,66	4542,68	500,74	2521,07	553,24	2658,23	855,60	1055,79	909,54	8159,50	1032,52	1164,20

**Tabla 3.2.** Valores de intensidad referidos a los espectros de granate de la muestra BA 22 (**Figuras 5.13a-d**). La zonación composicional del individuo 1 (Grt 1) fue medida de núcleo (A) a borde (H). El individuo 2A (Grt 2) no presenta zonación.