

A partir de los años 60 y 70 del siglo XX, la microscopía electrónica de transmisión se incorporó, de forma permanente, al baúl de técnicas de caracterización que acompañan a los mineralogistas en sus trabajos de investigación. Bajo condiciones adecuadas, un TEM moderno es capaz de proporcionar imágenes de resolución cercana al angstrom y difracciones de rayos X de zonas tan pequeñas como la amplitud del propio haz de electrones empleado. Todo ello complementado con información analítica puntual. Sin embargo, no es la alta resolución espacial el único atributo que otorga interés a esta técnica puesto que la posibilidad de profundizar en el conocimiento de los cristales reales y en los fenómenos y procesos con ellos asociados le confieren un potencial extraordinario y un gran abanico de posibles aplicaciones.

Since the sixties and seventies of the past XXth century transmission electron microscopy has been incorporated in a permanent way to the companion toolbox that mineralogists carry away to help them in their different research areas. Under adequate conditions, modern TEM equipments can provide images with a resolution close to the angstrom and x-ray diffractions of surfaces as small as the wideness of the electron beam used. All these capabilities are complemented by the possibility of obtaining spot-centered analytical information. However, it is not the high spatial resolution the only attribute that makes TEM and interesting technique. In fact, the possibility of deepen into the knowledge of real crystals and into de phenomena and processes associated with them confers TEM an extraordinary potential and a wide panoply of exciting applications.

Los Minerales a la Luz del TEM. Algo Más que Alta Resolución.

/ FERNANDO NIETO GARCÍA

Departamento de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, Universidad de Granada-CSIC. Campus de Fuerteventura, s/n. 18002 Granada.

INTRODUCCIÓN

El término microscopía electrónica se aplica con sentido amplio a todo un conjunto de técnicas variadas que tienen en común el uso de un haz de electrones para producir en la muestra un amplio espectro de señales. Según qué señales se recojan y analicen aparecen diversos instrumentos que en la práctica difieren profundamente en sus aplicaciones, modo de preparación de la muestra y tipo de información que suministran. En teoría, sería posible construir una especie de microscopio electrónico universal; de hecho, un microscopio de transmisión puede incorporar todos los detectores característicos de los de barrido y existen equipos instalados con tales características. No obstante, en la práctica, barrido y transmisión son técnicas diferenciadas, con microscopios optimizados para uno u otro propósito y con una diferencia clave ya desde la propia preparación de la muestra.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Un microscopio electrónico de transmisión (en adelante TEM, de las siglas correspondientes a Transmission Electron Microscopy) utiliza los electrones transmitidos y/o difractados por la muestra, aunque suele incorporar también un detector de rayos X con fines analíticos. La geometría del

camino de los rayos es completamente equivalente a la de un microscopio óptico (figura 1), pero las diferencias entre la luz y los electrones y entre las lentes de vidrio y las electromagnéticas introducen notables diferencias en cuanto a las posibilidades de aplicación. En primer lugar los electrones tienen una longitud de onda muy corta, que permite alcanzar resolución atómica y en segundo lugar las lentes electromagnéticas permiten un cambio continuo en su potencia con lo cual es posible variar la configuración del camino de los rayos según los fines específicos perseguidos. Ello

tiene una primera consecuencia evidente y es la gran versatilidad en cuanto a aumentos, alineación, correcciones o enfoque. Además y no menos importante, es posible cambiar instantáneamente el camino de los rayos entre dos configuraciones distintas que permiten pasar de forma automática de imagen a difracción. Por ello la gran potencialidad del TEM, al menos en su uso en geología, radica en la posibilidad de obtener de forma simultánea sobre el mismo punto imágenes de gran resolución espacial, información cristalográfica y composición química.

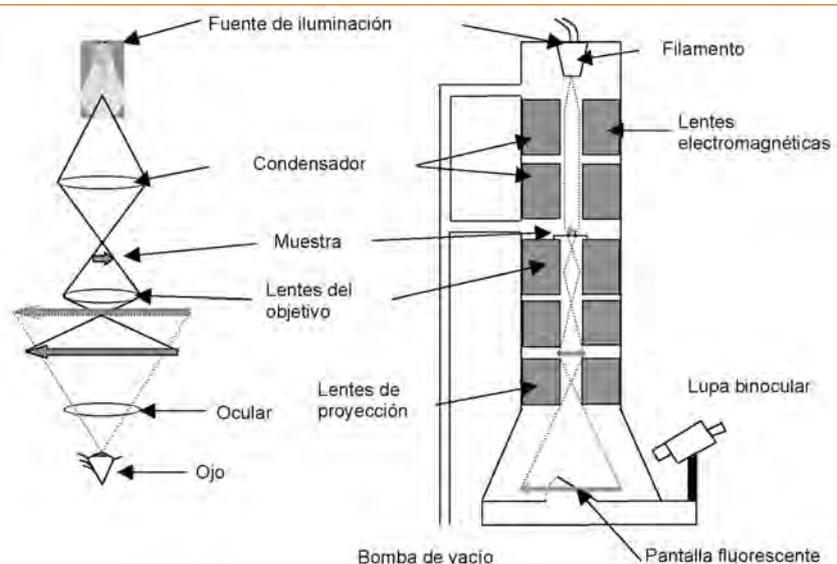


fig 1. El esquema comparativo de las configuraciones de un microscopio óptico (izquierda) y uno electrónico (derecha). La geometría de la marcha de los electrones es equivalente a la de la luz en el microscopio óptico. (Tomado de Rodríguez-Navarro, 2006)

palabras clave:

Microscopía electrónica de transmisión, TEM, Microdifracción de rayos-X, Microanálisis de rayos-X

key words:

Transmission Electron Microscopy, TEM, X-Ray microdiffraction, X-Ray microanalysis

Aunque el primer microscopio electrónico se construyó en 1937, su aplicación en mineralogía fue muy posterior. Existen algunos trabajos puntuales en la década de los 50 (Amelinckx, 1952; Honjo y Mihama, 1954). Sin embargo, no es hasta la década de los 60 que empieza a haber un número significativo (Ver Buseck e Iijima, 1974; Wenk, 1976, para una revisión) y sobre todo el estudio de las muestras lunares produce su definitiva eclosión al principio de los 70. En estos trabajos se describen distintos tipos de estructuras defectivas en piroxenos, feldspatos y filosilicatos, la mayoría de las veces mediante microscopía electrónica convencional aunque empiezan a obtenerse algunas imágenes reticulares (ej. Chapman y Zussman, 1959, Buseck e Iijima, 1974). En parte el retraso en la aplicación a mineralogía vino motivado por la falta de técnicas adecuadas de preparación de muestras hasta la llegada del adelgazador iónico. También fue fundamental el desarrollo del microanálisis (Cliff y Lorimer, 1975), al menos con fines identificativos.

El uso frecuente de la microscopía electrónica de transmisión en España se produce a partir de los 90, una vez instalados en algunas universidades equipos adecuados a su uso en geología y puestas a punto facilidades necesarias como el adelgazador iónico y el microanálisis. Los primeros trabajos se centraron en mineralogía de arcillas, tránsito diagénesis-metamorfismo y petrología metamórfica. Hoy día su campo se ha extendido tanto geográfica como temáticamente.

Idealmente un TEM moderno es capaz de producir imágenes con una resolución cercana al Å, difracciones de zonas tan pequeñas como el mínimo haz del microscopio ($\approx 20\text{Å}$) y microanálisis cuantitativos desde el Na en adelante. No obstante las tres afirmaciones anteriores deben ser matizadas en función de toda una serie de factores instrumentales y de puesta a punto y pueden hacerse incompatibles entre sí en cuanto a los valores máximos ideales expresados. Así por ejemplo un microscopio optimizado para fines analíticos exige renunciar a una parte de la resolución teóricamente posible.

Además la naturaleza de los materiales estudiados introduce también limitaciones relacionadas con la estabilidad de la sustancia ante el vacío y el haz de electrones. Este hecho, prácti-

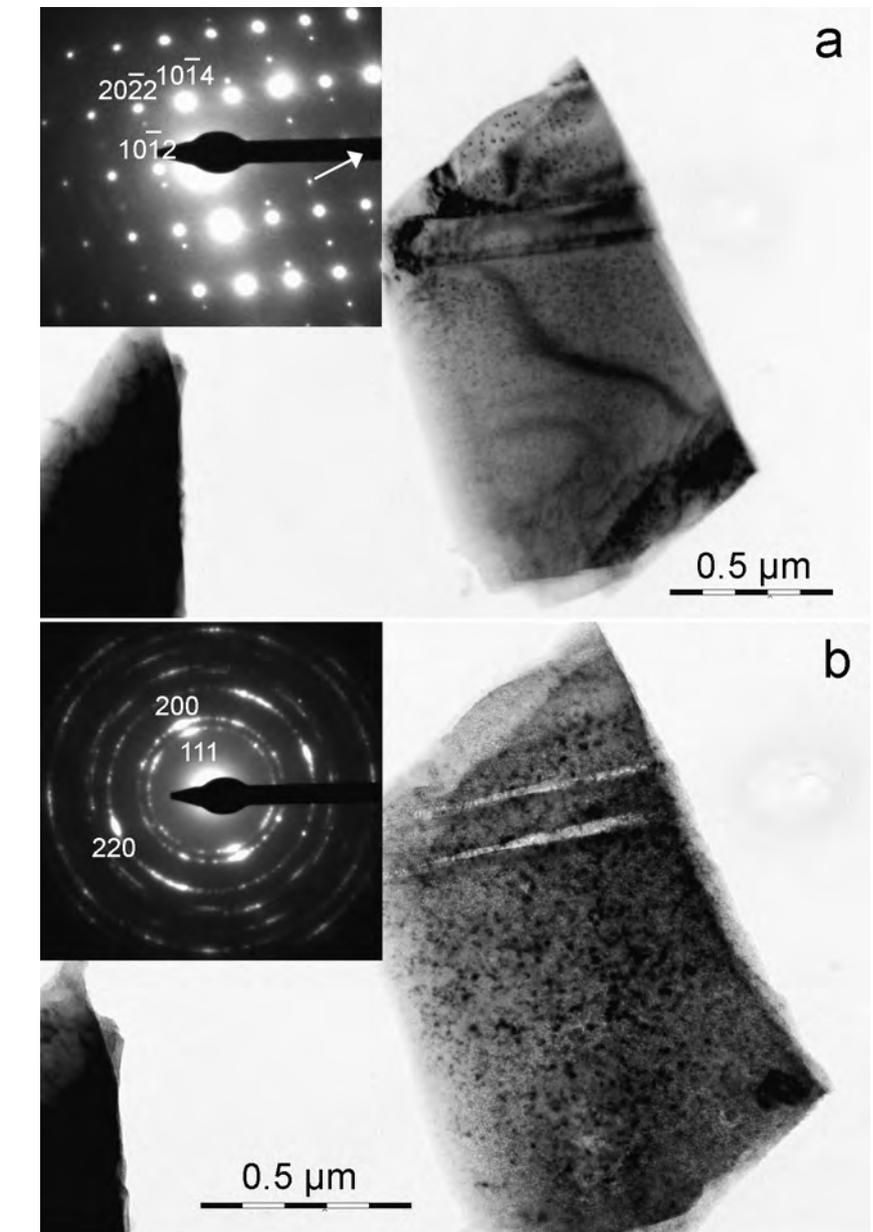


fig 2. Transformación in situ de calcita (2a) en cal (2b) por efecto de la irradiación de los electrones (cortesía de C. Rodríguez Navarro). En las esquinas superiores izquierdas se pueden observar las correspondientes difracciones de electrones.

camente anecdótico en otras ciencias, es fundamental en geología dada la abundancia de minerales con diversas formas de hidratación. De esta manera minerales como la caolinita presentan dificultades, incluso para obtener imágenes reticulares de 7Å de resolución. De la misma forma elementos químicos como el Na y el K se volatilizan fuertemente en los minerales defectuosos, con la consiguiente pérdida de calidad analítica; la lista de limitaciones de esta índole no es precisamente corta. Por otro lado, esta aparente limitación puede ser ventajosa a veces, ya que es posible estudiar transiciones de fase que tienen lugar debido a la descomposición de un

reactivo y su transformación en un determinado producto. El estudio de este tipo de transformaciones in situ da información muy importante sobre las relaciones cristalográficas entre reactivos y productos. Éste es por ejemplo el caso de la calcita que por irradiación de los electrones se transforma en cal (CaO). Dicha transformación parece ser topotáctica (figura 2). Podemos por tanto afirmar que el TEM puede actuar como un laboratorio a pequeña escala.

APLICACIONES EN MINERALOGÍA

Si bien el aspecto más atractivo a primera vista del TEM es su alta resolu-

ción espacial, conviene hacer notar que, como se ha indicado más arriba, no es esta su principal utilidad en geología, sino la posibilidad de combinar informaciones texturales, cristalográficas y químicas. Las aplicaciones que exigen una resolución casi atómica existen, pero no son muchas ni quizás las más importantes. Las posibilidades de conocer in situ los defectos cristalinos y en general la variedad de fenómenos englobados en el concepto amplio de cristal real han hecho del TEM y la geología una pareja que se complementa mutuamente. La importancia de tales fenómenos en los minerales había sido intuida, pero ha sido el uso frecuente del TEM lo que ha producido el desarrollo alcanzado en su conocimiento y su carácter clave para deducir la historia de las rocas. Para el reconocimiento de los defectos cristalinos suelen bastar las denominadas imágenes reticulares, que no exigen resoluciones por debajo de los 3 Å.

Las aplicaciones del TEM en mineralogía son prácticamente tan variadas como los fenómenos minerales y hoy día es raro el ejemplar de una revista de mineralogía que no contiene varios casos. Se citan por tanto a continuación sólo algunos ejemplos significativos ordenados por campos de aplicación:

- Transformaciones polimórficas y sus implicaciones geológicas: reconstructivas, como los polimorfos del TiO_2 , (Wu et al, 2005); por desplazamiento (Moore et al, 2001) u orden-desorden (Brenker et al, 2003), como dominios de antifase en piroxenos.
- Politipos (Kogure y Inoue, 2005).
- Exsoluciones (Schwartz y McCallum, 2005).
- Fenómenos de no-estequiometría como K en cloritas (Mellini et al. 1991) o el Au invisible (Palenik et al. 2004).
- Falsa estequiometría como el Cu nativo en biotitas de pórfidos cupríferos (Ilton y Veblen, 1988) o Fe en el rutilo (Banfield y Veblen, 1991).
- Detalles estructurales en minerales con implicaciones geológicas como las serpentinas (Viti y Mellini, 1996; Auzende et al, 2006)
- Nanopartículas, como esfalerita y wurtzita de origen biogénico (Moreau et al. 2004)
- Contaminantes nanocristalinos como ferrihidrita (Hochella et al. 2005)
- Petrografía de rocas con tamaño de grano inferior a la resolución del

microscopio óptico (Ahn y Peacor, 1986)

- Composición química de minerales nanocristalinos como esmectitas (Drief y Nieto, 2000)

CRISTALOGRAFÍA ELECTRÓNICA

Durante cuatro décadas la principal utilidad del TEM en geología ha sido el estudio de fenómenos ligados al concepto de cristal real como fuente de información sobre transformaciones minerales y cambios en las condiciones físico-químicas de las rocas. En primera aproximación la estructura media de un mineral se estudia por difracción de rayos X y las desviaciones puntuales respecto a esa estructura media por TEM. No obstante, impulsada sobre todo por necesidades de otras ciencias, se ha empezado a desarrollar la idea de que un TEM podría servir también para conocer la estructura cristalográfica de materiales de tamaño muy pequeño o en donde las zonas defectuosas son muy abundantes. Tal idea viene motivada por dos hechos: la gran resolución espacial de las imágenes y la posibilidad de obtener difracciones de electrones de áreas muy pequeñas. Ambos hechos son precisamente las respectivas bases de las dos líneas principales de desarrollo de la cristalografía electrónica.

Una de las líneas busca conseguir imágenes con la mejor resolución posible. Dado que tales imágenes son una proyección del potencial atómico, podrían ser, en definitiva, fotos de la distribución de los átomos. La optimización de la resolución se consigue por dos vías no necesariamente incompatibles: el tratamiento de las imágenes mediante programas que las filtran de todas las funciones instrumentales indeseadas y la mejora del propio instrumento para reducir o casi eliminar factores como la aberración esférica.

La segunda línea es obtener difracciones con las características necesarias para poder aplicar la misma metodología clásica de cristalografía de rayos X con el fin de resolver y refinar estructuras. El término "características necesarias" se ha empleado aquí con el fin de construir una frase introductoria, pues el uso de las intensidades de difracción de electrones se ha encontrado clásicamente limitado por varios factores que han impedido de hecho el desarrollo de una cristalografía rutinaria equivalente a la de rayos

X. La primera y más evidente diferencia es que una difracción de electrones contiene un solo plano de la red recíproca y la combinación de los varios planos obtenidos a partir de diferentes orientaciones no es una tarea simple ni inmediata. A pesar de ser ésta una limitación importante no es el principal cuello de botella.

El principal problema para el uso cristalográfico de las intensidades difractadas ha sido los efectos dinámicos. La teoría cinemática utiliza la aproximación consistente en asumir que un electrón incidente interacciona una sola vez con la materia y el resultado de tal interacción produce la difracción. La teoría dinámica admite múltiples interacciones entre los electrones dispersados y la materia antes de interferir para producir la difracción. La aproximación cinemática es válida para rayos X, pero en electrones se aleja de la realidad, más cuanto más se aleja la muestra de la condición teórica de infinitamente delgada. Los denominados efectos dinámicos se manifiestan tanto en imágenes como en difracciones, fundamentalmente en dos aspectos. El primero, que es probablemente el que más sorprende a un cristalógrafo de rayos X, consiste en la aparición de difracciones prohibidas de acuerdo con el grupo espacial. El segundo modifica notablemente las intensidades de las difracciones y es el que ha impedido su uso cristalográfico rutinario. Podemos deducir que la cristalografía electrónica basada en la difracción ha seguido también dos vías: asumir y utilizar la teoría dinámica o intentar minimizar por diversos medios los efectos dinámicos.

La cristalografía electrónica es hoy una realidad, con numerosos trabajos que incluyen determinaciones y/o refinamientos estructurales basados en datos de electrones. No obstante su aplicación no es rutinaria ni inmediata y el éxito no está garantizado. Hasta hoy su aplicación en geología ha sido bastante limitada. Como toda regla, la anterior tiene notables excepciones. En particular, la mineralogía ha utilizado frecuentemente con éxito la simulación de imágenes. Esta técnica consiste en simular mediante programas informáticos las imágenes que cabe esperar para una estructura dada según las condiciones de trabajo del microscopio. Normalmente las simulaciones producen una batería de imágenes para diversos focos y/o espesores de muestra. Un problema geológico concreto, que normalmente con-

siste en elegir entre pocas opciones alternativas, se puede resolver mediante la simulación de las imágenes que cabe esperar en cada caso.

LOS ÚLTIMOS AVANCES. PROYECCIÓN FUTURA.

Los microscopios electrónicos de transmisión se han encontrado tradicionalmente por detrás de sus compañeros de barrido en cuanto a automatización y digitalización de imágenes, que era un avance prácticamente obligado en estos últimos por la propia naturaleza de las señales utilizadas. Este retraso se está corrigiendo en los últimos años, primero mediante el añadido de dispositivos inicialmente no previstos en la configuración inicial de los microscopios, tales como cámaras CCD, placas digitales, automatización de los movimientos del goniómetro y después mediante microscopios diseñados desde el principio con tales dispositivos. Aunque inicialmente estos avances suponían básicamente un factor de comodidad hoy han permitido nuevas aplicaciones antes imposibles. Posiblemente el avance más espectacular en este terreno sea el de la posibilidad de mapas y perfiles de composición, un clásico ya en las microsondas y los microscopios de barrido, pero hasta hace poco no extendido al TEM, con sus grandes posibilidades de resolución espacial. La resolución espacial en la distribución de elementos químicos viene limitada en el caso del barrido por el tamaño de la comúnmente denominada "pera", la zona excitada por los electrones dispersados en el interior de la muestra. En el TEM la zona excitada prácticamente coincide con el tamaño del haz, debido al carácter delgado de la muestra, lo que le confiere una resolución espacial en los microanálisis mejor en varios órdenes de magnitud que la de los microscopios de barrido y las microsondas. Esta es, con carácter general, la principal ventaja del microanálisis en TEM, como compensación a su menor calidad analítica; su extensión a los mapas y perfiles de distribución presenta ventajas evidentes.

La menor precisión y exactitud de los datos analíticos producidos en un TEM, aunque asumida desde el inicio como el precio a pagar por su mayor resolución espacial, ha constituido una limitación muy importante en mineralogía. Van Cappelen y Doukhan (1994) propusieron un método de cuantificación capaz de corregir los

efectos de absorción, que son la causa principal de inexactitud de los datos analíticos en el TEM. La magnitud de la corrección por absorción necesaria viene dada por los valores de composición para los que se alcanza una carga neutra. En definitiva se trata de una cuantificación indirecta de la absorción a partir del pico del oxígeno, muy sensible a la misma. El método se ha aplicado con éxito en minerales no hidratados y empieza a aparecer incorporado en la rutina analítica de los programas de cuantificación de espectros de EDX. No obstante, su aplicación generalizada en mineralogía hasta el momento ha sido muy limitada, posiblemente debido a que sus posibilidades se ven severamente condicionadas por la volatilización.

Un campo en el que la dirección del avance de la microscopía electrónica es obvia incluso para un profano es el incremento de la resolución y la mejora de la calidad de la imagen. La progresiva incorporación de filamentos de emisión de campo ha sido una tendencia en los últimos años. Estos producen un haz de electrones de gran coherencia en comparación con los filamentos tradicionales de tungsteno o incluso de LaB₆. Como sucede con la mayoría de los avances tecnológicos, la mejora no es gratuita y no sólo desde el punto de vista económico, es una opción que también supone asumir ciertos inconvenientes.

No obstante es un lugar común entre los expertos que el límite principal a la resolución de un TEM viene impuesto por la aberración esférica. Por ello en los últimos años los esfuerzos para la superación de las barreras de resolución se han dirigido hacia su eliminación, reducción o compensación. Tradicionalmente los programas de cristalografía electrónica diseñados para el tratamiento de las imágenes de alta resolución han incorporado rutinas que permiten modificar el contraste de las imágenes corrigiendo los efectos de la función de transferencia de contraste, cuya causa principal es la aberración esférica. Junto a esta corrección a posteriori, en los últimos años existen programas internacionales de desarrollo de microscopios dotados de sofisticados mecanismos para la casi total eliminación física de la aberración esférica. La impresionante mejora de la resolución del microscopio sólo es comparable al incremento de su tamaño físico y de su

coste. Los microscopios libres de aberración esférica, aunque son ya una realidad, tardarán pues algunos años en estar disponibles para su uso en aplicaciones más o menos rutinarias.

Finalmente un avance en difracción de electrones que ya es una realidad es la precesión. Cualquier microscopio, incluso los más antiguos, tienen los mecanismos necesarios para poder inclinar y desplazar el haz incidente sobre la muestra de forma que describa un movimiento de precesión equivalente al de la técnica clásicamente utilizada en cristalografía de rayos X. No obstante, tal movimiento no está previsto en la programación de los microscopios. La empresa NanoMegas ha desarrollado dispositivos acoplables a cualquier microscopio que toman el control del haz incidente y le hacen describir un movimiento de precesión, cuyo ángulo es decidido por el operador, aunque tiene un límite máximo dependiente de las características del microscopio. Los diagramas de difracción de electrones así obtenidos presentan una reducción muy importante de los efectos dinámicos y por tanto sus intensidades son utilizables con fines cristalográficos. Además la técnica permite recoger simultáneamente más de un nivel de la red recíproca y superar así la limitación a sólo dos direcciones de las difracciones de electrones.

AGRADECIMIENTOS

A C. Rodríguez-Navarro por sus sugerencias sobre el primer manuscrito y las figuras. A M. Mellini por la revisión crítica del manuscrito. Al Ministerio de Educación y Ciencia por la financiación a través de diversos proyectos de investigación (Ej. CGL2007-66744-C02-01)

REFERENCIAS

- Ahn, J.H., & Peacor, D.R. (1986) *Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. Clays and Clay Minerals*, 34, 165-179.
- Amelinckx, S. (1952) *Screw dislocations in mica. Nature*, 169, 580-580.
- Auzende, A.L., Guillot, S., Devouard, B., & Baronnet, A. (2006) *Serpentinites in an Alpine convergent setting: Effects of metamorphic grade and deformation on microstructures. European Journal of*

Mineralogy, 18, 21-33.

Banfield, J.F., & Veblen, D.R. (1991) The structure and origin of Fe-bearing platelets in metamorphic rutile. *American Mineralogist*, 76, 113-127.

Brenker, F.E., Muller, W.F. & Brey, G.P. (2003) Variation of antiphase domain size in omphacite: A tool to determine the temperature-time history of eclogites revisited. *American Mineralogist*, 88, 1300-1311.

Buseck, P.R., & Iijima, S. (1974) High-resolution electron-microscopy of silicates. *American Mineralogist*, 59, 1-21.

Chapman, J.A., & Zussman, J. (1959) Further electron optical observations on crystals of antigorite. *Acta Crystallographica*, 12, 550-552.

Cliff, G., & Lorimer, G.W. (1975) Quantitative analysis of thin specimens. *Journal of Microscopy*, 103, 203-207.

Drief, A., & Nieto, F. (2000) Chemical composition of smectites formed in clastic sediments. Implications for the smectite-illite transformation. *Clay Minerals*, 35, 665-678.

Hochella, M.F., Kasama, T., Putnis, A., Putnis, C.V., & Moore, J.N. (2005) Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides: Ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex. *American Mineralogist*, 90, 718-724.

Honjo, G., & Mihama, K. (1954) A study of clay minerals by electron-diffraction diagrams due to individual crystallites. *Acta Crystallographica*, 7, 511-513.

Ilton, E.S., & Veblen, D.R. (1988) Copper inclusions in sheet silicates from porphyry Cu deposits. *Nature*, 334, 516-518.

Kogure, T., & Inoue, A. (2005) Stacking defects and long-period polytypes in kaolin minerals from a hydrothermal deposit. *European Journal of Mineralogy*, 17, 465-473.

Mellini, M., Nieto, F., Alvarez, F., & Gomez-Pugnaire, M.T. (1991) Mica-chlorite intermixing and altered chlorite from the Nevado-Filabride micaschists, southern Spain. *European Journal of Mineralogy*, 3, 27-38.

Moore, K.T., Veblen, D.R., & Howe, J.M. (2001) Calcium segregation at antiphase boundaries in pigeonite. *American*

Mineralogist, 86, 1314-1318.

Moreau, J.W., Webb, R.I., & Banfield, J.F. (2004) Ultrastructure, aggregation-state, and crystal growth of biogenic nanocrystalline sphalerite and wurtzite. *American Mineralogist*, 89, 950-960.

Palenik, C.S., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Wang, L.M., & Ewing, R.C. (2004) "Invisible" gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *American Mineralogist*, 89, 1359-1366.

Rodríguez-Navarro, C. (2006) *Microscopia electrónica. Definición de las condiciones que deben cumplir los estudios previos aplicados a la piedra natural*. En E. Ontiveros, (Ed.) "Programa de normalización de estudios previos aplicado a bienes inmuebles". p. 48-54. IAPH-Junta de Andalucía, Sevilla.

Schwartz, J.M., & McCallum, I.S. (2005) Comparative study of equilibrated and unequilibrated eucrites: Subsolidus thermal histories of Haraiya and Pasamonte. *American Mineralogist*, 90, 1871-1886.

Van Cappelen, E., & Doukhan, J.C. (1994) Quantitative transmission X-ray microanalysis of ionic compounds. *Ultramicroscopy*, 53, 343-349.

Viti, C., & Mellini, M. (1996) Vein antigorites from Elba Island, Italy. *European Journal of Mineralogy*, 8, 423-434.

Wenk, H.R. (1976) *Electron microscopy in mineralogy*. 557 p. Springer Verlag.

Wu, X.L., Meng, D.W., and Y.J. (2005) α - PbO_2 -type nanophase of TiO_2 from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains, China. *American Mineralogist*, 90, 1458-1461.