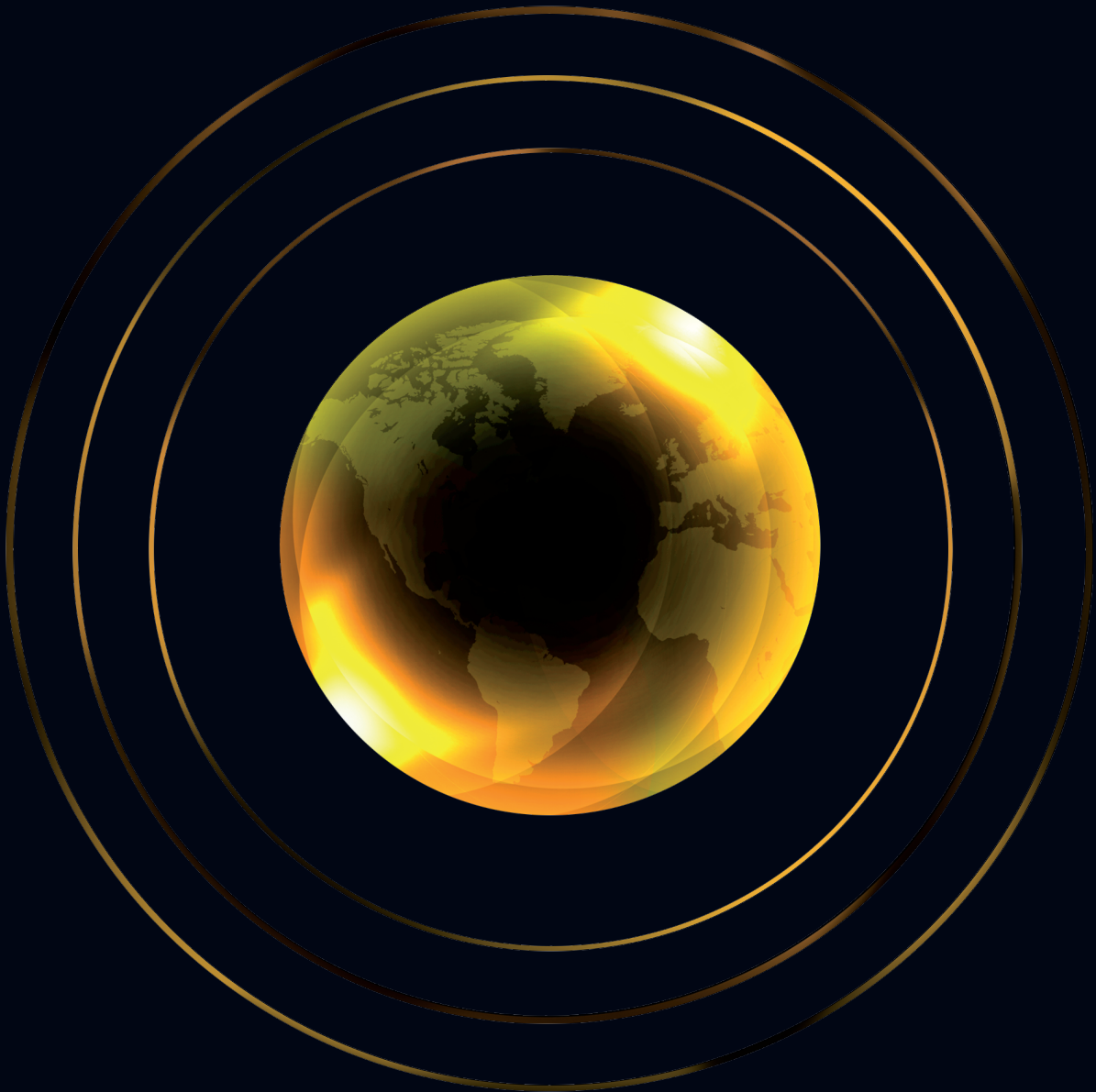


Monografías¹⁸

Instituto de Geofísica

Avances recientes de la Espectroscopia
Raman en Ciencias de la Tierra
Mikhail Ostrooumov



Monografías¹⁸

Instituto de **Geofísica**

Avances recientes de la
Espectroscopia Raman en
Ciencias de la Tierra

Mikhail Ostrooumov



...



Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Geofísica

Unidad de Apoyo Editorial
Colección: *Monografías del Instituto de Geofísica*



Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Geofísica

*Avances recientes de la espectroscopia Raman
en Ciencias de la Tierra*
Mikhail Ostrooumov

Director
José Francisco Valdés Galicia

Editor
Avto Gogichaisvili
Editora técnica
Andrea Rostan Robledo

Diseño de portada y formación
Vanessa Gómez Vivas
Cuidado de impresión
Freddy Godoy Olmedo
Contacto y gestión
Elizabeth Morales Hernández
eliedit@geofisica.unam.mx

Primera edición. Núm. 18, 2012.
DR. © Universidad Nacional Autónoma de México

Unidad de Apoyo Editorial

Instituto de Geofísica
Av. Universidad 3000 Universidad Nacional
Autónoma de México.
Col. Copilco-Universidad, Delegación Coyoacán,
C. P. 04360 México, D. F.
Circuito de la Investigación Científica S/N, Ciudad
Universitaria.
Teléfono: 01 (55) 56224115

ISBN 9786070239243

Prohibida la reproducción parcial o total por cualquier
medio, sin autorización escrita del titular de los derechos
patrimoniales. Se permite la reproducción total o parcial
citando la fuente.

Impreso y hecho en México

ÍNDICE

Resumen9

Introducción11

Fundamentos de Espectroscopia Raman13

Equipo de Espectroscopia Raman19

Aplicaciones de Espectroscopia Raman

en Ciencias de la Tierra28

Cristaloquímica**30**

Transformación de fases**38**

Origen del color de los minerales**43**

Metamorfismo por impacto**51**

Inclusiones en minerales**58**

Minerales y materiales gemológicos**62**

Arqueometría: degradación en monumentos históricos**66**

Conclusión75

Bibliografía76

Anexo: Listado de FT-Raman Espectros79

» Resumen

El objetivo principal de este trabajo es caracterizar los fundamentos y el papel de la Espectroscopia Raman (ER) en Ciencias de la Tierra (mineralogía, petrología, geoquímica, gemología, etc.). Se sabe que esta técnica analítica no destructiva se usa también en astrobiología, estudio de meteoritos y análogos terrestres de Marte. Por otra parte, durante los últimos años la ER se ha convertido en un instrumento importante para las investigaciones de los objetos arqueológicos, de arte y patrimonio cultural. El amplio uso de la ER por los geocientíficos y arqueómetros durante la última década, se refleja en las numerosas publicaciones científicas y en la organización de dos congresos internacionales que representan periódicamente los logros y aplicaciones de la ER en las investigaciones geológicas y arqueométricas: “Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences-GEORAMAN” y “Application of Raman Spectroscopy in Art and Archeology”.

Durante los últimos años en México se ha ampliado también la aplicación de la ER en Ciencias de la Tierra. En particular, esta técnica ha permitido por primera vez obtener la información cristaloquímica de los ópalos mexicanos, así como presentar los resultados nuevos sobre las fases minerales en el cráter Chicxulub. Además, se han mostrado las posibilidades de la ER en el estudio de nuevos minerales, gemas, meteoritos, objetos arqueológicos y de patrimonio cultural. Esta monografía pretende sumar los avances recientes de la ER en Ciencias de la Tierra, con el fin de proponer a los geocientíficos una apropiada herramienta analítica para la resolución de diversos problemas geológicos. El presente trabajo resultará útil a estudiantes y geocientíficos que tienen el interés por conocer las nuevas técnicas analíticas y que quisieran aplicar el uso de este método en sus propias investigaciones en Ciencias de la Tierra. Las alternativas que ofrece el método Raman son cada vez más amplias y nuestro estudio permite afirmar que se dispone de una herramienta adicional muy poderosa en geociencias.

» Introducción

Durante la última década la espectroscopia Raman (ER) se ha convertido en una técnica analítica importante en diversas áreas de la ciencia moderna y, en particular, en Ciencias de la Tierra. La ER debe su nombre al físico hindú Sir Chandrasekhara Venkata Raman, que en 1930 recibió el Premio Nobel de Física por su observación en 1928 del fenómeno de dispersión inelástica de la luz. Las posibilidades de la dispersión de Raman fueron consideradas durante mucho tiempo sólo desde el punto de vista teórico, como una curiosidad científica, ya que sus intensidades de dispersión eran muy débiles y por lo tanto muy difíciles en la detección espectroscópica.

El descubrimiento de los láseres por dos físicos rusos Nicolás Básov y Alejandro Pró-jorov (Premio Nóbel de Física 1964 por investigaciones fundamentales en radiofísica cuántica que permitieron crear distintos tipos de láseres y máseres) a mediados del siglo XX ha permitido de nuevo poner en marcha el estudio de este fenómeno, ya que el láser, con sus propiedades de gran intensidad, monocromaticidad y elevada direccionalidad (entre otras) se iba a convertir en la fuente de excitación idónea para ER.

La invención del láser (fuentes comerciales vendidas al principio de los setenta) y detectores CCD (Charged Coupled Devices) de estado sólido (comercialmente disponible a mediados de los ochenta), así como también la idea de acoplar ER y microscopía óptica (entre 1975 y 1983) han permitido diseñar en Francia la primera generación del instrumento Raman MOLE (Molecular Optical Laser Examiner). Con este tipo de instrumento se llevaron a cabo las primeras investigaciones de los minerales y varios materiales gemológicos (Dhamelincourt, Bisson, 1977; Dele-Dubois *et al.*, 1980, 1986; Pinet *et al.*, 1992).

La ER ha conseguido actualmente un lugar relevante entre las técnicas no destructivas (Ostrooumov, 2001, 2011) para el estudio sofisticado de los minerales (sobre todo en sus aspectos cristalquímicos, geoquímicos y petrológicos), así como también de las gemas (Gemología), objetos arqueológicos y de patrimonio cultural (Arqueometría). Durante los últimos años la ER se usa ampliamente en diversas ciencias planetarias: astrobiología, estudio de meteoritos y análogos terrestres de Marte.

Las ventajas fundamentales de esta técnica son su carácter no destructivo y su alta resolución lateral espacial (cercana a 1 μm) lo que la sitúa como una poderosa herramienta para el análisis de diversos materiales y objetos en Ciencias de la Tierra.

Las otras principales ventajas de la ER son las siguientes:

- no requiere preparación de la muestra,
- no hay contacto con la muestra,
- diversidad de muestras: la muestra puede ser sólido, líquido o gas,
- las muestras pueden ser opacas o transparentes: polvo microcristalino (10^{-12} g),

- cristal solo (hasta de 1 μm), tableta prensada de una mezcla de polvos, formación natural en la superficie o en la profundidad de un cristal de diferente dimensión y naturaleza,
- el rango de trabajo es de 25 hasta 4000 cm^{-1} en un simple registro, dentro del cual permite caracterización de compuestos inorgánicos y orgánicos,
- se pueden analizar: en la parte baja 100 cm^{-1} como estándar; en medio acuoso y solvente; a través de plástico, vidrio, cuarzo, y zafiro,
- alta resolución espectral (0.001 cm^{-1}),
- rapidez en la adquisición de espectros (10^{-12} seg),
- se pueden usar fibra óptica hasta 100 metros,
- posibilidad de investigación de soluciones acuosas y fusiones producidas por temperaturas altas,
- existen diversas librerías Raman en la WEB (<http://www.univie.ac.at/MINSPEC>),
- tiene la ventaja de poder analizar las inclusiones de minerales que no son observables en la superficie de la muestra, sino al interior de ella; igualmente, se analiza en la actualidad el contenido químico de las fases líquidas, sólidas y de vapor dentro de las inclusiones fluidas, aportando una enorme cantidad de datos adicionales al estudio microtermométrico y geoquímico de las últimas.

No obstante, existe una serie de factores que pueden obstaculizar la obtención de los espectros Raman. Entre ellos se encuentran la luminiscencia, la opacidad del mineral para la radiación excitada y dispersión de la radiación monocromática por las heterogeneidades. Algunas de estas desventajas (por ejemplo, la luminiscencia) fueron superadas en los últimos años, utilizando el método FT-Raman con fuente láser en la región del infrarrojo cercano.

Sería conveniente mencionar que hasta la fecha no se han creado los bancos de datos de la FT-Raman espectroscopia de minerales, materiales gemológicos y objetos arqueométricos. Considerando lo anterior, entre los objetivos de este trabajo aparece también la necesidad de creación de una nueva base de datos de la FT-Raman espectroscopia de los minerales. Esta nueva base de datos serviría como el elemento indispensable para la resolución correcta de diversos problemas pendientes en Ciencias de la Tierra y las investigaciones afines (por ejemplo, en Gemología y Arqueometría).

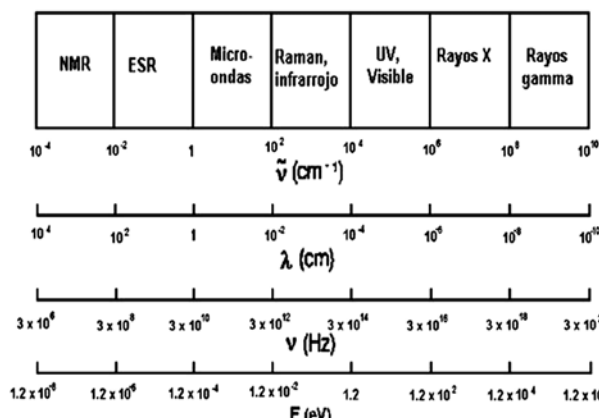
El presente trabajo es un texto que resultará útil a estudiantes y geocientíficos que tienen interés en conocer las nuevas técnicas analíticas, en este caso la ER, y quisieran comenzar el uso de este método en sus propias investigaciones en Ciencias de la Tierra. El carácter multifacético, diversas ventajas analíticas y las aplicaciones prácticas muestran el enorme potencial de la técnica Raman en geociencias.

» Fundamentos de espectroscopia Raman

1

Los fundamentos de la espectroscopia de minerales se han considerado de manera detallada en otra monografía (Ostrooumov, 2007) y por eso no se discuten de nuevo en este trabajo. Se conoce bien que las longitudes de onda del espectro electromagnético abarcan desde varios kilómetros hasta fracciones de nanómetros; consecuentemente las energías $E=h\nu$ de sus fotones asociados también abarcan una amplia gama de valores. En la Figura 1.1 se muestran diferentes tipos de ondas electromagnéticas según su energía.

En espectroscopia se suele utilizar el término número de onda (ν), el cual se define como el número de ondas contenido en una longitud de un centímetro y se expresa como ($\nu=1/\lambda$). El número de onda (ν), la longitud de onda λ y la frecuencia ν están relacionados por: $\nu=1/\lambda= \nu/c$ (en donde c es la velocidad de la luz en el vacío).



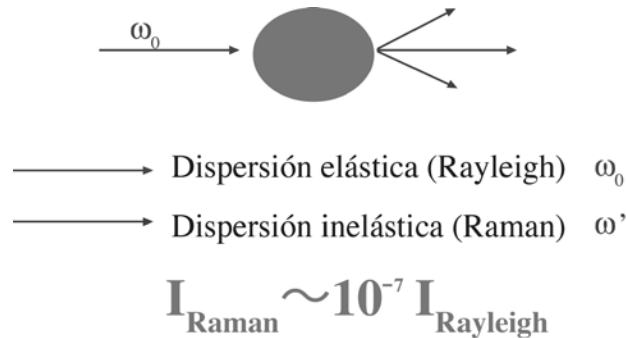
► **Figura 1.1** Escala que relaciona las diferentes ondas electromagnéticas con su frecuencia (Hz), número de onda (cm^{-1}), longitud de onda (cm) y energía (eV).

Dado que las ondas electromagnéticas transportan una energía $E=h\nu$, la diferencia entre las distintas espectroscopias que existen radica en el tipo de procesos a los que pueden dar lugar. Cabe mencionar en forma muy breve que la ER se basa en la interacción de un haz de luz monocromática (de frecuencia bien definida), con la materia (McCreery, 2000; Lewis, 2001; Smith, Dent, 2005; Nakamoto, 2009). Cuando la luz atraviesa un medio material (Fig. 1.2), ocurren fenómenos llamados de esparcimiento o dispersión (*scattering*). En estos fenómenos, una pequeña fracción de luz (aproximadamente uno en un millón de fotones experimenta dispersión de Raman) se dispersa en todas las direcciones por interacción con el medio. Una fracción de la luz dispersada por la muestra conservará la frecuencia de la luz incidente (dispersión elástica o de Rayleigh), y el resto tendrá frecuencia diferente (dispersión Raman, inelástica).

La dispersión Raman brinda información espectral sobre el medio material que la produce y su análisis constituye la ER, que se usa principalmente en el estudio de la vibración molecular. Un espectro Raman se caracteriza por la presencia de bandas o líneas, a cada una de las cuales corresponde un modo específico, o bien, uno de los grados de libertad de los movimientos vibracionales, y el conjunto de éstos refleja la geometría del entorno estructural. El espectro Raman de una sustancia muestra las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces presentes en las sustancias cuyos campos eléctricos son capaces de dispersar una radiación incidente.

La intensidad en los espectros Raman es muy compleja; se compone de las intensidades dispersas en todas las direcciones y representa otra característica importante del espectro Raman. Los fundamentos del fenómeno y bases de la ER pueden encontrarse con mayor detalle en varios compendios de mineralogía avanzada y espectroscopia contemporánea (Marfunin, 1995; Smith, Dent, 2005).

► **Figura 1.2** Al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática o infrarroja se observa la radiación emitida de dos tipos: Rayleigh y Raman.



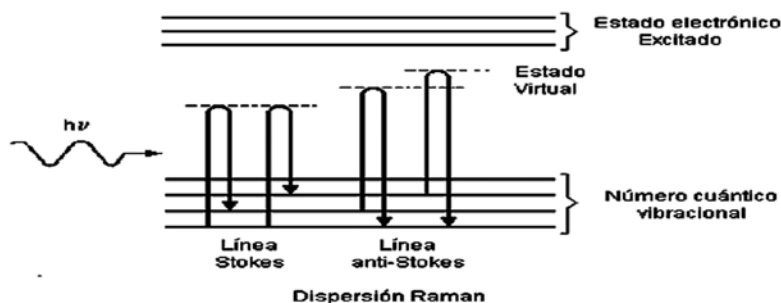
Veamos algunos detalles de la dispersión Raman. Cuando los diferentes ambientes (sólidas, gaseosas, líquidas) reaccionan con los rayos electromagnéticos de frecuencia determinada ν_0 (láser) se observan los fenómenos siguientes:

- La mayoría de los fotones que constituyen estos rayos pasa dentro de la muestra (si ella es transparente o translúcida) en la misma dirección de difusión que el rayo incidente sin el cambio de la frecuencia (ν_0). Son los rayos de transmisión.
- Para los minerales transparentes o translúcidos de 1 a 5% de los rayos incidentes regresan paralelamente a los mismos, conservando la misma frecuencia. Son los rayos de reflexión.
- Una pequeña parte de la energía luminosa es dispersada en todas las direcciones del espacio:
 - si los rayos tienen la misma frecuencia ν_0 , entonces esto es el fenómeno de dispersión elástica o de Rayleigh. La intensidad de los rayos dispersos depende de la longitud de onda y por eso los rayos que son mas cortos por la longitud de onda son más dispersos.
 - una fracción aún más débil del orden de 10^{-6} de la intensidad de la excitación es dispersada con el cambio de la frecuencia: esto es la dispersión inelástica o de Raman. Más simplemente el efecto de Raman es una “modulación de frecuencia” de la luz incidente. Estas variaciones de frecuencia están relacionadas con los modos moleculares de vibración y rotación.

En este caso pasan dos fenómenos simultáneamente:

- la molécula excitada deja su nivel energético fundamental para alcanzar un nivel posible (virtual) que esta situado bajo del nivel electrónico permitiendo la fluorescencia (Fig. 1.3) y luego emite unos fotones para subir al nivel ligeramente superior que su nivel inicial. Son los rayos de dispersión Raman Stokes, donde $\nu_1 < \nu_0$.

Si, al contrario, la molécula deja un nivel fundamental ligeramente superior que precedente y que, por lo tanto, ya está excitado para subir al nivel posible superior, parecido al caso precedente, ella sube al nivel inicial del primer caso con la emisión de los fotones, que tienen la frecuencia ν_2 superior a la frecuencia ν_1 ($\nu_2 > \nu_0$). Son los rayos de dispersión de Raman anti-Stokes. Cualquiera a que sea la frecuencia de la fuente de excitación las posiciones de los rayos de Raman son constantes y simétricas por una y por otra parte de la excitación (Fig. 1.4).



► **Figura 1.3** Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman: este efecto surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. El resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (la energía no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía).

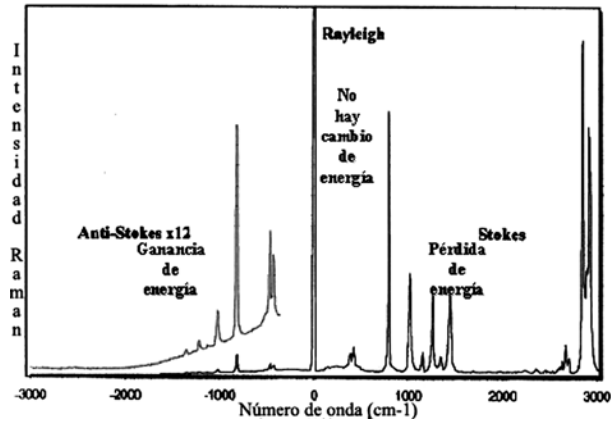
En resumen, una porción de la luz es dispersada: la mayoría de esta luz dispersada (99%) tiene la frecuencia original (dispersión Rayleigh), pero una porción pequeña (<1%) se encuentra en otras frecuencias. La diferencia en frecuencia entre estas nuevas frecuencias (ahora llamadas líneas o bandas Raman) y la frecuencia original es característica de cualquiera molécula o estructura irradiada y numéricamente idéntica con ciertas frecuencias vibracionales y rotacionales. Sería conveniente mencionar por aquí que en el modelo clásico ondulatorio de la dispersión Raman, este efecto está relacionado con una constante del campo eléctrico de la radiación (así llamada polarizabilidad) que reacciona con la nube electrónica de un enlace del analito. La polarizabilidad (α) es el valor de momento dipolar inducido (P) dividido por la fuerza del campo eléctrico (E) que causa el dipolo inducido: $\alpha = P/E$. En este caso el desplazamiento Raman está relacionado con el cambio en la polarizabilidad molecular (Smith, Dent, 2005)

En la dispersión Raman, algo de energía de la luz incidente puede ser usada para llevar a una molécula a un nivel de energía vibracional o rotacional más alto, y la radiación emitida por la molécula llamada de Stokes será de menor energía y frecuencia. De igual manera, puesto que algunas moléculas alcanzadas por la radiación incidente se encuentran en estado de energía vibracional o rotacional más alto, la molécula puede pasar este exceso de energía al foton disperso, dando como resultado que la radiación emitida (llamada línea anti-Stokes) tenga una energía mayor que la incidente en una cantidad que corresponde a una transición de energía vibracional o rotacional de la molécula (Fig. 1.4). Puesto que la dispersión Raman involucra un cambio en energía, la colisión entre la molécula y radiación es inelástica. Estadísticamente y termodinámicamente la población del nivel energético más bajo es la más densa. Por eso, los rayos Stokes son más utilizados en la detección ya que son más intensos y por lo tanto son más fáciles a detectar.

Las espectroscopias infrarroja y Raman dan lugar al mismo tipo de transiciones entre estados vibracionales, pero están gobernadas por mecanismos de interacción diferen-

tes. Si la espectroscopia infrarroja está basada en la medida de la energía absorbida por los enlaces para pasar de un estado de vibración a otro de mayor energía (estado excitado), la ER se basa en la energía dispersada por los campos eléctricos de los enlaces.

► **Figura 1.4** Simetría de la dispersión Raman alrededor de la fuente de excitación: rayos Stokes y anti-Stokes.



Los espectros vibracionales son características de cada compuesto mineral y constituyen su “huella digital”, pero los espectros infrarrojo y Raman de un grupo cristalino no son idénticos ya que son distintas las propiedades físicas de este grupo responsables de la interacción con la radiación (polarizabilidad molecular en el caso de efecto Raman y momento dipolar en la absorción infrarroja). De ahí resulta que las espectroscopias Raman e infrarroja deban considerarse como técnicas complementarias.

La ER complementa la espectroscopia infrarroja (IR) ya que los determinados modos de vibración que no producen absorción infrarroja sí dan lugar a dispersión Raman. En los cristales que tienen el centro de inversión funciona la regla de la interdicción alternativa: las vibraciones de los átomos que son simétricos al respecto del centro, no aparecen en los espectros infrarrojos, pero las vibraciones antisimétricas no aparecen en los espectros Raman. Por lo tanto, para las sustancias antisimétricas las líneas de IR y ER complementan unos a los otros. Para las sustancias sin el centro de inversión las líneas pueden coincidir por la frecuencia, pero no coinciden por la intensidad, ya que IR-absorción aumenta con el aumento de los enlaces iónicos, mientras que la intensidad de las bandas Raman aumenta con el aumento del grado covalente.

Además, existen los modos silenciosos, las vibraciones no activas ni en IR ni en Raman espectroscopia. Así, por ejemplo, en los granates entre los 97 tipos teóricos de vibraciones de la celda elemental son activas sólo 25 en la ER y 17 en la IR; los demás 55 modos son silenciosos. En resumen, algunas vibraciones de enlaces son capaces de absorber energía y de dispersarla al mismo tiempo, en ese caso, presentarán banda en el espectro IR y también en el espectro Raman. Pero hay casos de vibraciones que no dispersan o que no absorben energía, en tal caso no mostrarán banda Raman o banda IR respectivamente.

Además, sería importante subrayar que la cantidad de las bandas en los espectros Raman e IR refleja la simetría de los iones en la red cristalina de las sustancias minerales. Los datos experimentales han mostrado que en el proceso de la disminución de

la simetría de la red, las frecuencias de los movimientos vibracionales se desintegran y, por eso, el número de las vibraciones activas se aumenta (Tabla 1.1). Así, el radical $(\text{PO}_4)^{3-}$ se caracteriza por la simetría $T_d(\bar{4}3m)$ y provoca 4 movimientos vibracionales con las frecuencias siguientes (cm^{-1}): $\nu_1(A_1) - 970$, $\nu_2(E) - 358$, $\nu_3(F_2) - 1080$ y $\nu_4(F_2) - 500$, siendo de notar que ν_1 y ν_2 no son activas en la región IR; estas bandas sólo aparecen en los espectros Raman. Los radicales con la simetría más baja $C_{3v}(3m)$ y $C_{2v}(mm2)$ se caracterizan por el mayor número de las bandas observadas experimentalmente (tabla 1.1).

Grupo de simetría	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
$T_d(\bar{4}3m)$	A_1 (ER)	E (ER)	F_2 (ER, IR)	F_2 (ER, IR)
$C_{3v}(3m)$	A_1 (ER, IR)	E (ER, IR)	A_1 (ER, IR) +E (ER, IR)	A_1 (ER, IR) +E (ER, IR)
$C_{2v}(mm2)$	A_1 (ER, IR)	A_1 (ER, IR) + A_g (ER)	A_1 (ER, IR)+ B_1 (ER, IR)+ B_2 (ER, IR)	A_1 (ER, IR)+ B_1 (ER, IR)+ B_2 (ER, IR)

► **Tabla 1.1** Cambios en los espectros ER e IR con la disminución de la simetría de la red

Observación. Las relaciones entre los modos vibracionales ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$) y los términos espectroscópicos (A, B, E, F), así como también las bases de la teoría de grupos se encuentran en los tratados especializados internacionales (Marfunin, 1995; Smith, Dent, 2005).

Finalmente, sería conveniente comparar las principales características de dos técnicas fundamentales de la espectroscopia vibracional: Raman e Infrarrojo (Tabla 1.2).

	Raman	IR Medio	IR Cercano
Fenómeno	Dispersión de la luz	Absorción	Absorción
Información	Vibraciones Fundamentales (huella digital) Bandas bien definidas	Vibraciones Fundamentales (huella digital) Bandas bien definidas	Sobretonos Mayor dificultad para interpretación de espectros
Tipo de Muestra Analizada	Inorgánicos y orgánicos	Inorgánicos y Orgánicos	Inorgánicos (Fe ²⁺ ; H ₂ O; OH; CO ₃) Orgánicos (C-H, N-H, O-H S-H, P-H)
Preparación de Muestra	No se requiere	Algunas veces pastilla de KBr ó compresión por ATR	No se requiere
Estado de agregación de la muestra	Sólido, líquido, mezclas, pasta, gel, suspensiones, etc. Gases: muy limitado	Sólidos y líquidos. Requiere algún grado de preparación Gases: Excelente	Sólido, líquido, mezclas, pasta, gel, suspensiones, etc. Gases: muy limitado
Viales de Vidrio	Mínima emisión a través de vidrio	Interferencia por el vidrio	Mínima emisión a través de vidrio
Agua	No existe problema con el agua	Interferencia por el agua	No existe problema con el agua
Muestreo remoto	Varios cientos de metros	No es posible	Varios cientos de metros

►Tabla 1.2 Tabla Comparativa de Técnicas de Espectroscopia Vibracional

» Equipo experimental para espectroscopia Raman

2

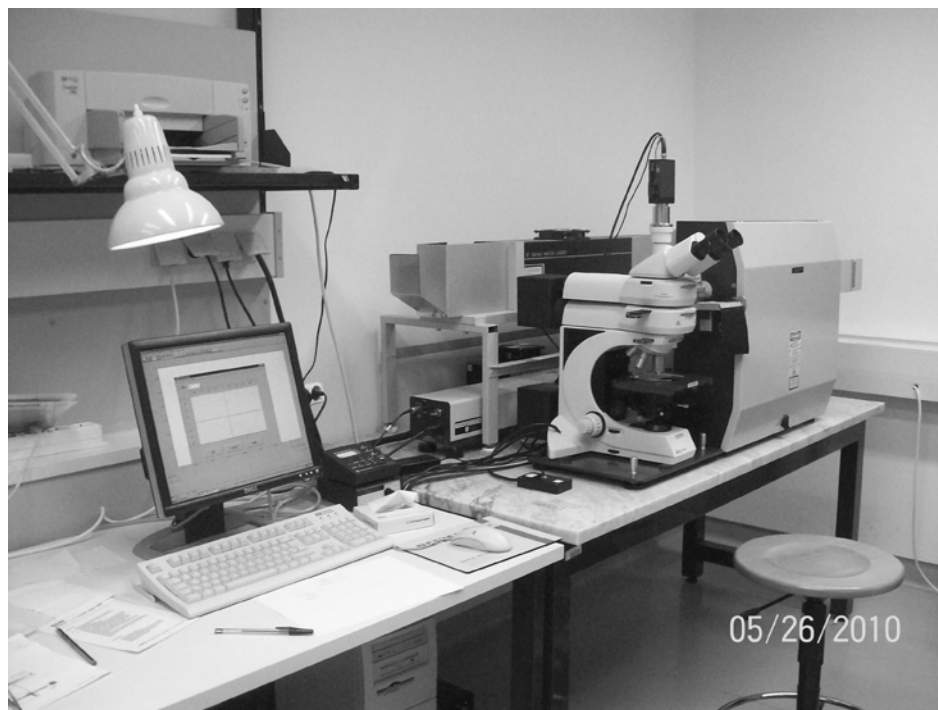
En la bibliografía existen varios repases críticos sobre la evolución histórica de la ER, lo que permite obtener una información detallada sobre su potencial y aplicación en diversas investigaciones científicas y, en particular, en geociencias (McCreery, 2000; Adar, 2001; Nasdala *et al.*, 2004; Edwards, Chalmers, 2005; Smith, Dent, 2005; Vandenebeele *et al.*, 2007; Bersani, Lottici, 2010; Domingo, 2011; Kiefert, Karampelas, 2011; Chalmers, 2012). Dado que una gran parte de los geocientíficos no son expertos en espectroscopia Raman, resulta conveniente caracterizar brevemente los diferentes tipos de instrumentación Raman, al objeto de poder optimizar la utilización de la técnica así como su aplicación a las diversas muestras que pueden encontrarse en las instituciones geológicas.

Actualmente existen dos tipos de los espectrómetros Raman: instrumentos dispersivos e instrumentos interferométricos por transformada de Fourier (FT-Raman). Todos los instrumentos Raman dispersivos incluyen un láser, una red (que se mueve o no) y un detector CCD (Charged Coupled Devices). La instrumentación más conocida como “microscopios Raman confocales” se emplea fundamentalmente en laboratorios de investigación (son de mayor precio y más versátiles). Estos espectrómetros están preparados para poder trabajar con varios láseres de excitación, desde el UV (láser He-Cd a 325 nm) hasta el infrarrojo próximo (diodo a 830 nm). Lo habitual es tener 2-3 láseres entre los siguientes: 532 nm (Nd: YAG doblado), 514 nm (gas Ar⁺), 633 nm (gas He-Ne) y 785 nm (diodo). Disponen de sistema automatizado de cambio de láseres, filtros holográficos, red de difracción y alineación óptica. Pueden incorporar accesorios físicos, electrónicos y de software para adquisición rápida y tratamiento posterior de mapas e imágenes Raman. Se puede trabajar con objetivos de magnificación 5X, 10X, 20X, 50 X y 100 X en versión normal y “larga distancia”. Los objetivos que tienen mayor apertura numérica, y por lo tanto un sistema de colección de la emisión Raman más eficaz son los de 50X y 100X.

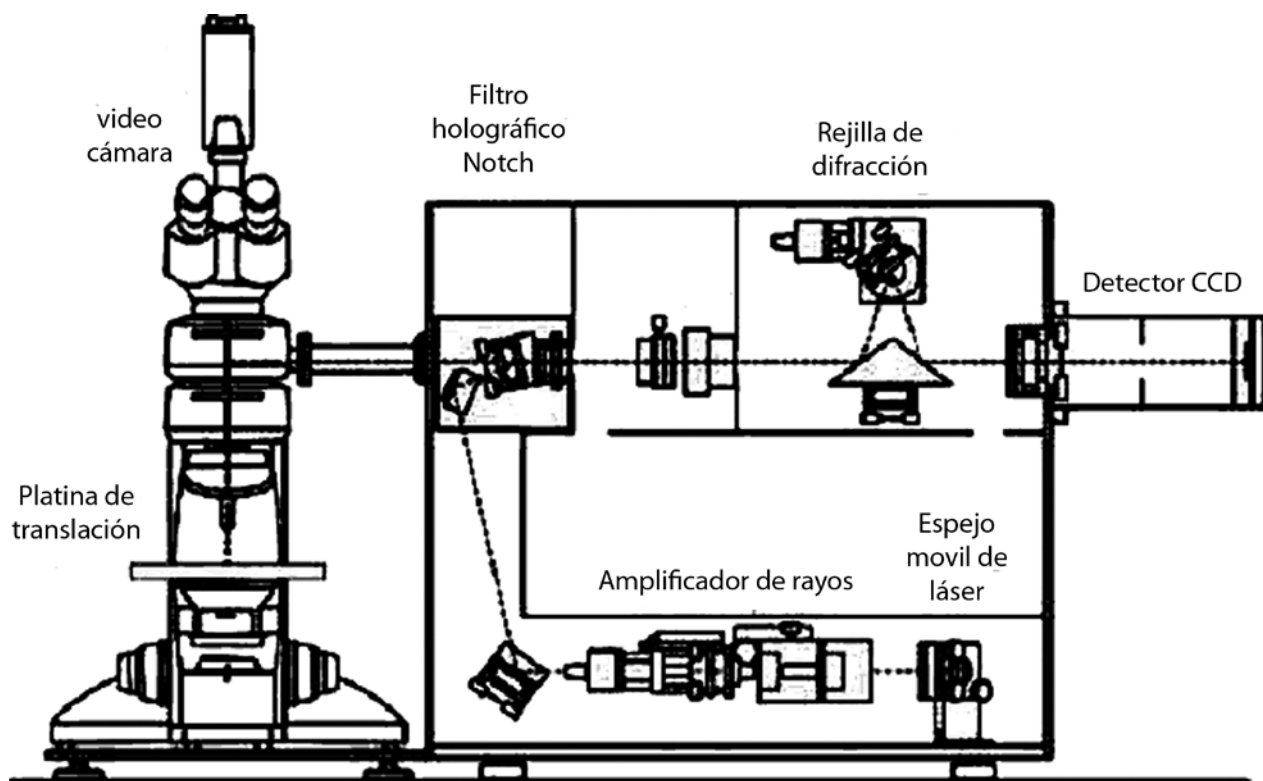
La combinación de todos estos dispositivos ha permitido construir instrumentos bastante compactos, de manejo más sencillo y con mucha mayor sensibilidad (Figura 2.1). Como consecuencia del aumento de sensibilidad se reduce considerablemente el tiempo de adquisición de los datos, incluso a la escala de segundos. Estos avances permiten el despegue de la microscopía Raman dispersiva como técnica de amplio uso, e incluso hacer microscopía Raman remota empleando fibra óptica.

Además, los recientes modelos de los espectrómetros dispersivos permiten construir “mapas Raman XY” recogiendo espectros de la superficie de la muestra (algunas micrómetros cuadrados) con resolución espacial de hasta 1 micrómetro, así como “imágenes Raman”, analizando la distribución de intensidad de una determinada señal Raman en cada uno de los puntos de la superficie examinada. La posterior co-

2. Equipo experimental
para Espectroscopia



► **Figura 2.1** Microscopio Raman (Renishaw RM1000) y su representación esquemática.

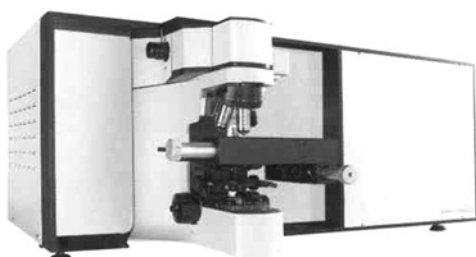


mercialización de la microscopía Raman Confocal permite también realizar análisis de la muestra en profundidad (Z) con resolución espacial de hasta 1 micrómetro.

Finalmente, en los últimos años se han construido los instrumentos singulares de la espectroscopia combinada o sistemas Raman híbridas (HORIBA Jobin Yvon): 1. Configuración de Raman e Infrarrojo (LabRamIR,); 2. Configuración de Raman y AFM (Microscopía de Fuerza Atómica); 3. Configuración de Raman y fotoluminiscencia (LabRam ARAMIS). La más reciente configuración RAMAN-LIBS incluye el espectrómetro Raman e instrumento de plasma inducido por láser (LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy). En este último caso al mismo tiempo se puede obtener tanto la información mineralógica y cristalológica (por ejemplo, análisis de fases), como los datos de la composición elemental (análisis químico). La última versión de este instrumento fue elaborada y propuesta recientemente para las futuras expediciones a la Marte con el fin de obtener la información sobre la composición de los suelos, rocas y componentes orgánicos existentes en este planeta. Por último, hace unos años la compañía Renishaw ha presentado el equipo único hasta la fecha en el cual se combina el Raman espectrómetro y el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

Entre los espectrómetros dispersivos más usados en las investigaciones se encuentran principalmente los instrumentos de las siguientes compañías:

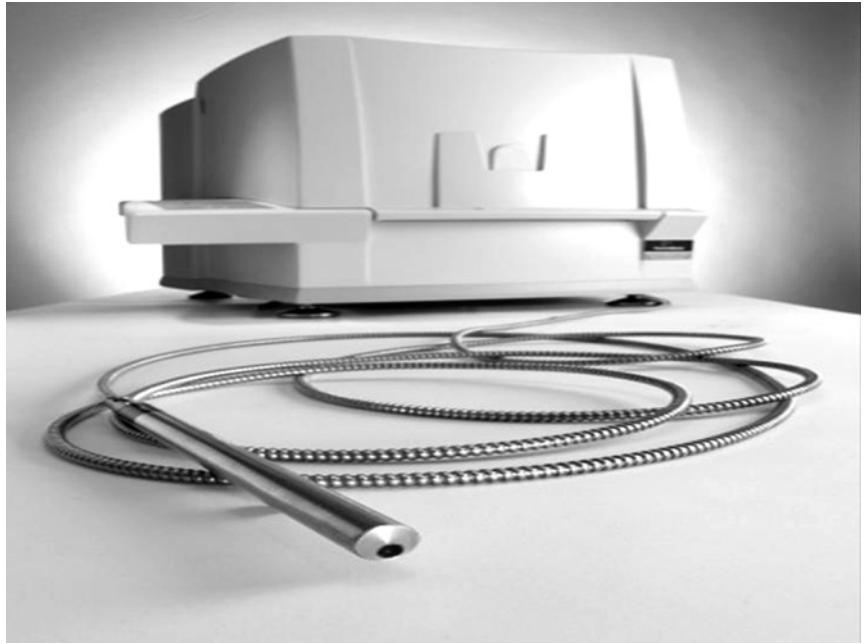
1. Renishaw: RM 1000, RM 2000 sistemas (Fig. 2.1),
2. HORIBA Jobin Yvon: LabRAM HR, LabRAM INV, LabRAM HTS, T64000, U1000 (Figura 2.2).



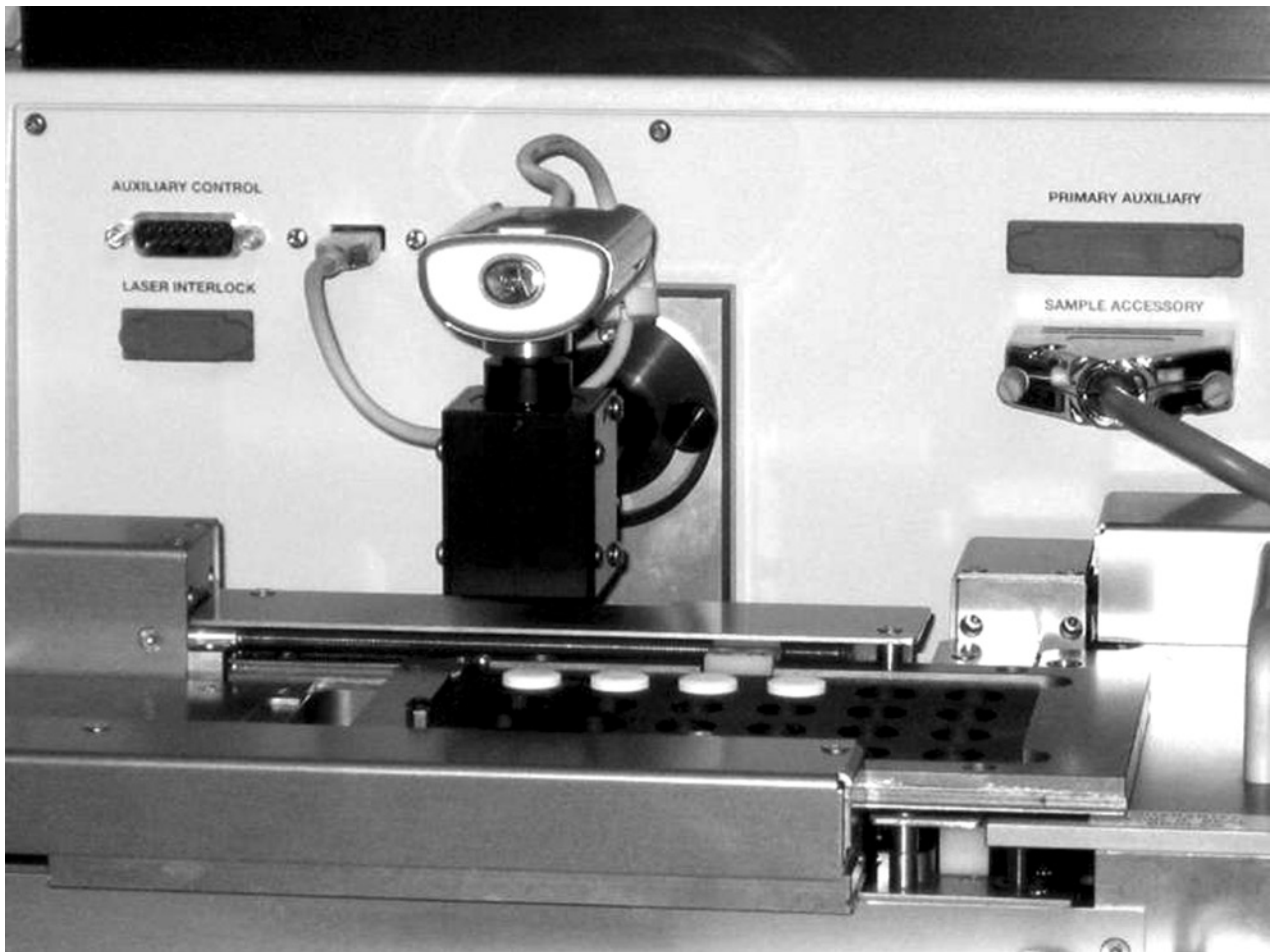
►Figura 2.2 Espectrómetro Raman LabRAM HR, HORIBA Jobin Yvon.

Entre los espectrómetros dispersivos se encuentran instrumentos aún más compactos en los que, a un único microscopio óptico no confocal, se le pueden incorporar diferentes módulos, uno para cada láser de excitación, que incluyen láser, filtro y red. El cambio de un módulo a otro es muy sencillo. Llevan un detector CCD, refrigerado o no. Los microscopios Raman de estos instrumentos son menos versátiles que los microscopios Raman confocales, pero son más baratos y tienen muy buen desempeño. Dentro de este grupo hay instrumentos que se denominan a sí mismos “Portable Raman Spectrometers” (“transportables”), con dimensiones que rondan los 60 X 40X 40 cm y peso de unos 40 kg. Evidentemente se pueden transportar pero no son los de estas dimensiones y peso los que consideraremos “portátiles”. Entre estos instrumentos se puede mencionar, por ejemplo, los espectrómetros Raman Station 400F (Perkin Elmer) (Fig. 2.3), Renishaw R3000-785.

2. Equipo experimental
para Espectroscopia



► Figura 2.3 Espectrómetro Raman
Station 400F (Perkin Elmer).



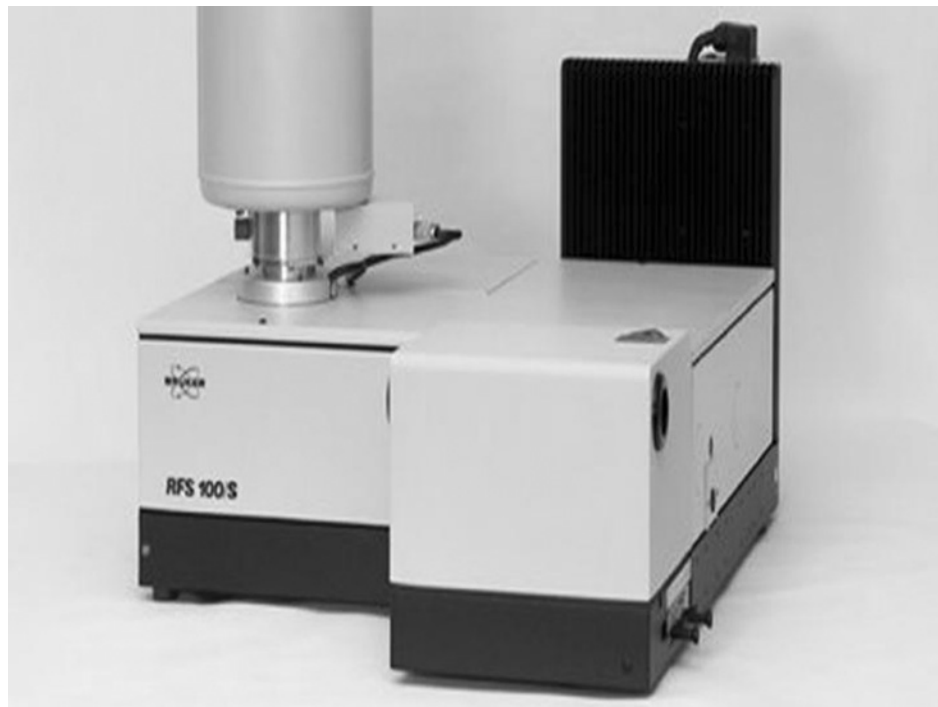
Los instrumentos llamados “portátiles” son los equipos robustos, extra-compactos y ligeros (entre 3 y 13 kg de peso) que han aparecido en el mercado en el siglo XXI. No tienen partes móviles. Llevan una red de difracción fija por lo que todo el espectro se colecta a la vez y, por lo tanto, en un tiempo aún más corto (segundos). En general el rango espectral es menor, que en los espectrómetros descritos anteriormente, cubriendo siempre la zona 200-2000 cm^{-1} con una resolución espectral fija no inferior a 6-8 cm^{-1} . La mayor parte de los Raman portátiles miden a través de fibra óptica, aunque los hay con muy buena sensibilidad que miden de modo directo. El láser habitual en estos instrumentos es el de 785 nm y llevan un detector CCD que puede ir refrigerado o no. Algunos modelos funcionan con batería recargable de varias horas de autonomía por lo que no requieren conexión a la red eléctrica o a un grupo electrógeno. Estos instrumentos están especialmente indicados para “trabajos de campo” como son algunos de los relacionados con las mediciones experimentales in-situ de diferentes objetos geológicos, mineralógicos, gemológicos y arqueométricos (sin tomar muestras y mover los objetos de investigación). Entre los instrumentos “portátiles” se puede mencionar, por ejemplo, algunos instrumentos (Fig. 2.4): Inspector Raman&Renishaw RX-210, Raman IdentiCheck (Perkin-Elmer).



►Figura 2.4 Instrumento Raman portátil: Raman IdentiCheck (Perkin-Elmer).

En los instrumentos Raman interferométricos (FT-Raman) utilizan un láser de estado sólido de Nd:YAG con emisión a 1064 nm como fuente de excitación para tratar de eliminar la excitación de la fluorescencia. En este equipo se utiliza un interferómetro (como en FTIR) como analizador, para así poder acumular espectros y paliar la baja intensidad, y un detector de Ge (o de InGaAs) enfriado con nitrógeno líquido. Se pueden utilizar potencias del láser más elevadas que cuando se emplean láseres visibles, pero hay que tener en cuenta que las muestras absorben la radiación infrarroja y se calientan. Como consecuencia de dicho calentamiento puede aparecer en el espectro una emisión de “cuerpo negro” con máximo alrededor de 3000 cm^{-1} (Stokes) que puede llegar a impedir la observación de las bandas Raman. La muestra puede llegar a destruirse por calentamiento. Cuando se tienen muestras que pueden absorber bastante en el infrarrojo (por ejemplo, muestras oscuras) resulta conveniente emplear potencias de láser muy bajas aunque sea necesario acumular un mayor número de espectros (con el consecuente aumento del tiempo de adquisición) para obtener una buena relación señal/ruido. Como consecuencia de la velocidad de respuesta del detector de Ge, los tiempos de adquisición de espectros FT-Raman son más largos que en el caso de los instrumentos dispersivos. A los

FT-Raman se les puede acoplar un microscopio si bien hay que tener en cuenta que la elevada densidad de energía en el foco puede degradar térmicamente la muestra aún más fácilmente. Los instrumentos FT-Raman más usados últimamente son de la compañía Brüker, por ejemplo, el espectrómetro RFS 100, FRA 106 (Figura 2.5).



►Figura 2.5 Espectrómetro Raman FTIR-RFS 100 (Brüker).

Se conoce que la ER convencional presenta los siguientes problemas: el primero es la fluorescencia de la muestra, el segundo es la escasa precisión en la frecuencia y por lo tanto no se puede tener una sustracción espectral aceptable y, el tercero es que los experimentos de alta resolución son difíciles de realizar. En cambio la espectroscopia FT-Raman (EFTR) en el infrarrojo tiene las siguientes ventajas: reducción o eliminación de la fluorescencia, alta resolución, detección a baja frecuencia, etc. Tomando en cuenta esto la EFTR ha mostrado ser una mejora a la ER convencional.

La ER convencional mide la intensidad de la radiación como una función de la frecuencia (o del número de onda). Por otro lado, los instrumentos EFTR miden la intensidad de la luz de muchas longitudes de onda simultáneamente (Nasdala *et al.*, 2004; Smith, Dent, 2005). Este espectro se convierte en uno convencional por medio de una transformada de Fourier. La característica esencial de la técnica EFTR es que se detectan todas las longitudes de onda al mismo tiempo. Esto proporciona una mejora en la resolución, en el tiempo de adquisición del espectro y en la razón señal-ruido (S/R) sobre la ER convencional.

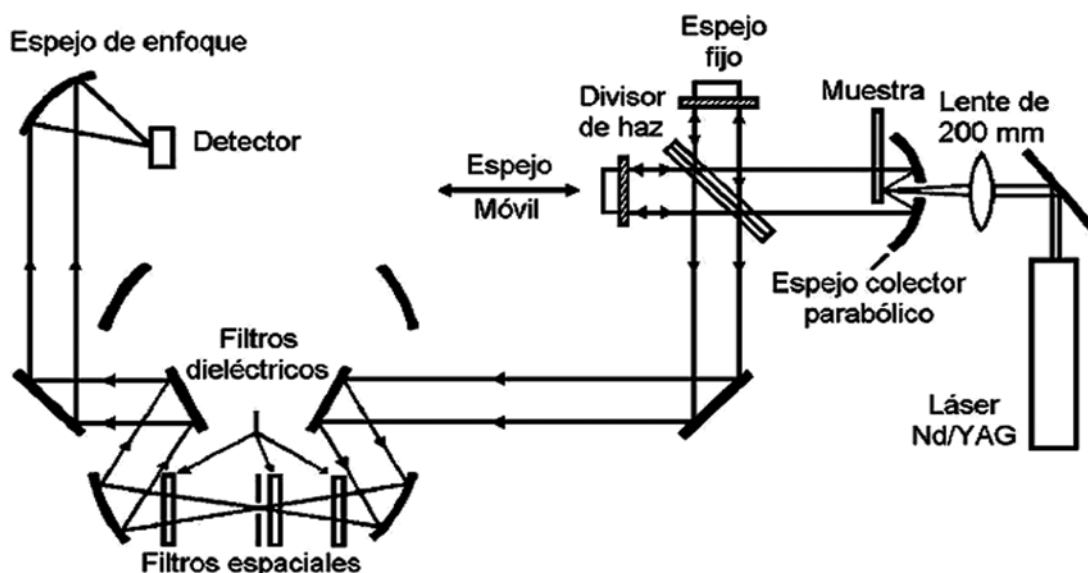
Los componentes principales de un sistema por transformada de Fourier son: la fuente de iluminación de la muestra, un colector de la luz dispersada (espejo), el interferómetro y un sistema de detección consistente en un detector, un amplificador y un dispositivo de salida. Siguiendo con la descripción de los componentes básicos

de un instrumento FT-Raman llegamos al interferómetro, el cual se usa para medir todas las frecuencias ópticas simultáneamente; también modula la intensidad de las frecuencias individuales de la radiación antes de llegar al detector. Al resultado de un barrido del interferómetro se le llama interferograma, que consiste en una gráfica de intensidad de la luz contra posición del espejo móvil y es una suma de todas las longitudes de onda emitidas por la muestra. El interferograma no puede ser interpretado en su forma original, pero usando un proceso matemático llamado transformada rápida de Fourier, se convierte en un espectro, que representa la emisión de la muestra para todas las frecuencias medidas y se usa para la identificación de la sustancia.

En la EFTR se usa un láser en el infrarrojo cercano (NIR), específicamente un láser Nd/YAG que tiene una línea a 1064 nm. Para detectar este tipo de radiación se pueden usar distintos detectores. El detector más usado en los instrumentos FT-Raman es el de arseniuro de indio y galio (IGA: indio galio arseniuro). Un detector de 1 mm tiene un nivel de ruido del orden de 10^{-14} o menor cuando es enfriado. Otro detector es el de germanio (Ge) de muy alta pureza. El nivel de ruido en este detector se aproxima a 10^{-15} y pueden obtenerse espectros hasta 3500 cm^{-1} . Desgraciadamente, es susceptible a la radiación cósmica y por tanto se debe de proteger de dicha radiación para obtener una señal adecuada.

La Figura 2.6 muestra un diagrama de la óptica usada en un espectrómetro FT-Raman. Se observa que la radiación del láser se dirige a la muestra por medio de una lente y un espejo parabólico recoge la luz dispersada haciéndola pasar a través de un divisor de haz y un par de espejos (uno móvil y otro fijo) que componen la parte interferométrica. Después de esto, la radiación pasa a través de una serie de filtros dieléctricos para luego ser enfocada en un detector de germanio (Ge) enfriado con nitrógeno líquido. El detector envía una señal a un sistema computacional, el cual se encarga de convertir el interferograma en un espectro convencional por medio de una transformada de Fourier. La Tabla 2.1 muestra las ventajas y desventajas del sistema FT-Raman.

► **Figura 2.6** Diagrama óptico de un espectrómetro Raman por transformada de Fourier.



Ventajas	Desventajas
Reducción o eliminación de la fluorescencia.	Absorción en el infrarrojo cercano.
Alta resolución.	Baja sensibilidad.
Sustracción espectral (se puede ver el 1% de los componentes) en la dispersión no resonante.	Dependencia de la intensidad de láser.
Detección a baja frecuencia.	Dificultad en el estudio de muestras a temperaturas más altas que 150°C debido a la emisión de cuerpo negro de la muestra
Flexibilidad experimental.	
En la mayoría de los casos no hay problema de sobrecalentamiento.	
Simultáneamente se detectan las líneas Stokes y anti-Stokes.	
Uso simultáneo de las capacidades IR y Raman en un solo instrumento	

► **Tabla 2.1** Caracterización del sistema FT-Raman

Finalmente, sería conveniente comentar en este capítulo que durante los últimos años se han desarrollado diversas variaciones de la ER (<http://www.espectrometria.com>). El propósito habitual es aumentar la sensibilidad (por ejemplo, una mayor superficie Raman), para mejorar la resolución espacial (microscopía Raman), o para adquirir información muy específica (resonancia Raman).

Entre estas variaciones se puede mencionar las siguientes que son más usadas actualmente:

1. Espectroscopia Raman de Superficie Mejorada (SERS). Esta técnica puede superar los dos inconvenientes de la ER: su baja intensidad y la fluorescencia. El fundamento de la técnica SERS reside en la excitación resonante de los plasmones de determinados metales con dimensiones nanométricas por el láser que se emplea para excitar el efecto Raman. Se produce una gran intensificación del campo electromagnético en las proximidades de dichos metales y si la muestra cuyo espectro Raman (SERS) se encuentra en esas "proximidades", su espectro Raman se intensifica varios órdenes de magnitud y la fluorescencia se "atenúa". Es una técnica de alta sensibilidad que puede detectar cantidades muy pequeñas incluso de muestras que tengan una fluorescencia intrínseca muy intensa, y que son muy difíciles de detectar mediante Raman convencional.
2. Hiper-Raman. Un efecto no lineal en el que los modos vibracionales interactúan con el segundo armónico del haz de excitación. Para ello se requiere una potencia muy alta, pero permite la observación de los modos vibracionales que son normalmente "silenciosos". A menudo se basa en una potenciación de tipo SERS para incrementar la sensibilidad.

3. Espectroscopia Raman de resonancia. La longitud de onda de excitación es equivalente a una transición electrónica de la molécula o cristal, a fin de que los modos vibracionales asociados con el estado electrónico excitado se vean muy potenciados. Esto es útil para el estudio de moléculas grandes que pueden mostrar cientos de bandas en los espectros Raman "convencionales". También es útil para asociar los modos normales con sus cambios de frecuencia observados.
4. Espectroscopia Raman espontánea. Utilizada para estudiar la dependencia a la temperatura de los espectros Raman de las moléculas.
5. Espectroscopia Raman de pinzas ópticas (OTRS). Se utiliza para estudiar partículas individuales, e incluso procesos bioquímicos en células individuales atrapadas por pinzas ópticas.
6. Espectroscopia Raman estimulada. Un pulso de dos colores transfiere la población desde el estado basal a un estado excitado rovibracional, si la diferencia de energía se corresponde a una transición Raman permitida. Dos fotones de ionización ultravioleta, aplicados después de la transferencia de población (pero antes de la relajación), permite registrar el espectro Raman intra-molecular o inter-molecular de un gas o grupo molecular. Esta es una técnica útil para observar la dinámica molecular.
7. Espectroscopia Raman compensada espacialmente (SORS). La dispersión Raman se obtiene de regiones compensadas lateralmente fuera del punto láser de excitación, lo que disminuye significativamente las aportaciones de la capa superficial en comparación con la espectrometría Raman tradicional.
8. Espectroscopia Raman anti-Stokes coherente (CARS). Se utilizan dos rayos láser para generar un haz de frecuencia anti-Stokes coherente, que puede ser mejorada mediante resonancia.

3

» Aplicaciones de espectroscopia Raman en Ciencias de la Tierra

En los últimos 10 años el método de la ER ha encontrado un amplio uso en Ciencias de la Tierra, específicamente en investigaciones mineralógicas, geoquímicas y petro-lógicas de diversa índole. Sería conveniente subrayar una vez más que este método es no-destructivo, bastante rápido, económico (sin contar la adquisición del equipo), y no exige ninguna preparación especial de las muestras bajo análisis.

Cada vez se conocen mejor las posibilidades que presenta este método multifacético para los estudios en la mineralogía avanzada, así como también en geoquímica y petrología. En bibliografía, existen muchos ejemplos concretos de la aplicación de la ER en el estudio y la caracterización de diferentes materiales y objetos que están investigando en diversas Ciencias de la Tierra (Marfunin, 1994, 1995; Ostrooumov *et al.*, 1999a,b; Faulques *et al.*, 2001; Galan Huertas, 2004; Nasdala *et al.*, 2004; Bersani *et al.*, 2009a; Jehlicka *et al.*, 2009; Osterrothova, Jehlicka, 2009; Ostrooumov *et al.*, 2002a,b, 2005, 2008, 2009; Sharma *et al.*, 2009; Muniz Miranda *et al.*, 2009; Ostrooumov, Victoria, 2010; Edwards, Esam, 2011; Goienaga *et al.*, 2011; Leite *et al.*, 2011; Mernagh *et al.*, 2011; Ostrooumov, Hernández, 2011; Ostrooumov, 2007, 2009, 2011; Rull *et al.*, 2011).

Dichos ejemplos incluyen:

- identificación de minerales y sus variedades,
- análisis de fases minerales (por ejemplo, identificación de los compuestos en soluciones sólidas),
- caracterización espectroscópica de nuevas especies minerales,
- investigaciones cristal químicas: fenómeno de orden-desorden estructural e isomorfismo;
- origen del color de minerales;
- estudio de polimorfismo, politipos, transformaciones de fases;
- estudio de inclusiones (sólidas, líquidas y gaseosas),
- imágenes y mapeo Raman (distribución espacial) de las muestras heterogéneas,
- caracterización de defectos y estructura interna de minerales,
- estudio de minerales en las condiciones de altas y ultra-altas temperaturas y presiones: geobarometría (p. e., en rocas metamórficas de diferente origen),
- cálculo de las constantes termodinámicas de los minerales,
- estudios de contaminación de aguas y suelos (detección de complejos metálicos, ácidos, hidrocarburos).

En un principio, la ER se utilizó principalmente para la investigación y determinación del grado de orden-desorden estructural en sustancias poco ordenadas, como vidrios y fusiones tanto artificiales como naturales (Marfunin, 1995). Se sabe que la difracción de rayos X, electrónica o neutrónica no siempre permite determinar las características estructurales de los compuestos naturales de bajo grado de cristali-

dad y amorfos. La característica esencial de estas estructuras es la ausencia del orden a largo alcance y en este caso los métodos habituales de difracción dan solo el acceso a las funciones radiales de distribución. En la actualidad se conocen cada vez mejor las posibilidades que presenta la ER en el estudio estructural de diferentes sustancias. Este método se utiliza actualmente con frecuencia para la investigación y determinación del grado de orden-desorden en la estructura de algunas sustancias minerales desordenadas, en particular, se utiliza para la determinación de las características estructurales de los minerales con diferente grado de cristalinidad. La ER comparada con otras técnicas analíticas (espectroscopia infrarroja, métodos de difracción u otros métodos físicos habituales) se muestra mucho más sensible al estado del orden y desorden estructural de los minerales y diversos materiales avanzados.

Esta sensibilidad se debe, esencialmente, al hecho de que las líneas o bandas Raman son, por su naturaleza, más estrechas que las bandas de absorción infrarroja, de tal manera que un posible ensanchamiento de estas líneas indicaría un aumento en el desorden estructural del material en estudio. De este modo, los espectros Raman representan una valiosa información complementaria para la determinación de estructuras cristalinas de diferentes compuestos, tanto naturales como artificiales, y facilita la caracterización adecuada de las propiedades cristaloquímicas de minerales (Ostrooumov, 2002a,b; Nasdala *et al.*, 2004).

Se puede decir que durante la última década la ER fue aplicada exitosamente en casi todas las geociencias y prácticamente todos los tipos de muestras fueron investigados con la ayuda de esta técnica lo que se explica, obviamente, por sus ventajas experimentales. En primer lugar, son ampliamente aplicados los siguientes estudios: identificación de las partículas pequeñas e inclusiones de los minerales (Bersani *et al.*, 2009). En estos casos las técnicas analíticas comunes (por ejemplo, microsonda electrónica o difracción de rayos X) no pueden ser usados ya que es imposible de separar y/o preparar una muestra adecuada para el estudio. La identificación de los minerales principales componentes de roca, así como también de los minerales accesorios se lleva a cabo en la base de numerosas publicaciones científicas y algunos catálogos en los cuales están presentados y agrupados los espectros Raman de diversas especies minerales (<http://www.univie.ac.at/Mineralogie/MINSPEC/raman.htm>; <http://rruf.info>; www.mineralog.net).

Actualmente la ER constituye uno de los métodos más adecuados para la caracterización de las propiedades cristaloquímicas en las muestras heterogéneas. En particular, este método es muy propicio para distinguir las modificaciones polimorfas de los minerales, ya que la sensibilidad de frecuencias vibracionales y de intensidades difusas de las bandas características permite determinar los cambios débiles en la estructura cristalina (Ostrooumov, 2007). Además, con la ayuda de la ER en las investigaciones recientes se obtiene la información importante sobre la composición química e isotópica de los minerales, así como también la caracterización espectroscópica de las soluciones sólidas.

En los últimos años numerosas aplicaciones de la ER han aparecido en biomineralogía, como, por ejemplo, el estudio de los fósiles, ámbares, corales, perlas, nácares, huesos humanos, esmaltes dentales y materiales aplicados para los implantes médicos (Bersani, Lottici, 2010). La ER fue usada también para investigar los procesos

medioambientales, tales como el intemperismo y la corrosión (Ostrooumov, 2009). En la cristalografía y ciencias de materiales la ER es usada rutinariamente para identificar y comprobar la cualidad y la homogeneidad de los productos sintéticos (Nas-dala *et al.*, 2004).

Además, hay que subrayar una vez más, que la ER es un método no destructivo en comparación con otros métodos destructivos, resulta una indudable ventaja en el análisis de los minerales y materiales gemológicos que incluye los siguientes importantes aspectos: identificación de compuestos e inclusiones y detección de tratamientos potenciales que mejoran la calidad (por ejemplo, el color y la claridad) de los materiales gemológicos. Finalmente, la aceptación incrementada y el uso amplio del método Raman en Ciencias de la Tierra muestra el hecho de que esta técnica se ha convertida en un análisis indispensable en la descripción y redefinición de las nuevas especies minerales (Ostrooumov *et al.*, 2009).

A continuación veamos algunos ejemplos concretos de la aplicación de la ER en la resolución de diversos problemas en Ciencias de la Tierra. Entre ellos nuestra atención han llamado los casos que están relacionados con la mineralogía, petrología, geoquímica, gemología y arqueometría. Al respecto de esta última ciencia sería conveniente comentar que ella se encuentra actualmente en la frontera entre Ciencias de la Tierra y el estudio contemporáneo de los objetos de arte y patrimonio cultural.

Por último, es importante subrayar que las condiciones experimentales fueron diferentes para cada caso concreto de los estudios realizados. Por eso, si en el texto aparece una descripción de algunos detalles instrumentales, esto fue una razón de proporcionar la información completa sobre el equipo Raman utilizado en estas investigaciones.

3.1. Cristalografía

En este capítulo vamos a mostrar un ejemplo concreto del uso de la ER en la mineralogía contemporánea. Se trata de una investigación espectroscópica de los ópalos que son las sustancias minerales muy interesantes e importantes desde el punto de vista mineralógico, cristalográfico y genético.

En la literatura mineralógica el término el ópalo se utiliza para definir diversas formas de la sílice hidratada amorfa o de diferente grado de cristalinidad. Existen varias clasificaciones de los ópalos basadas sobre la composición química, la estructura, la morfología, el origen geológico, las propiedades físicas. Sin embargo, la mayoría de los mineralogistas utilizan la clasificación estructural, la cual se basa sobre el estudio de los ópalos por difracción de rayos X:

1. Ópalo C (α -cristobalita ordenada con la cantidad subordinada de tridimita).
2. Ópalo CT (α -cristobalita desordenada y α -tridimita).
3. Ópalo A (extremadamente desordenado, casi amorfo).

Por lo tanto todos los ópalos pueden estar constituidas, por una parte, de una formación amorfa y/o bien, por otra parte, por una mezcla de varias fases de sílice cristalina. Su grado de cristalinidad varía esencialmente dependiendo del origen y tipo de

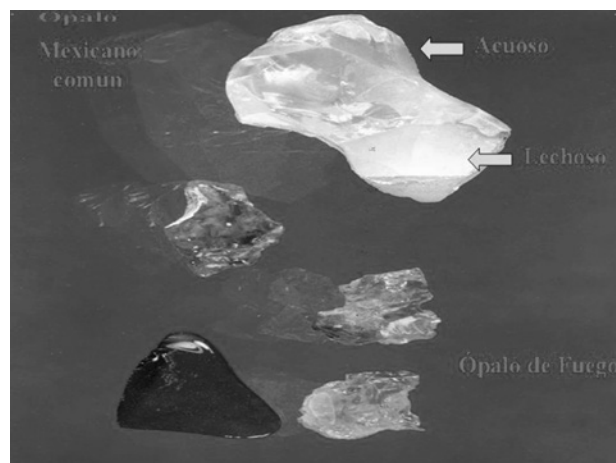
yacimiento. Los ópalos nobles, conocidos como aquellos ópalos que presentan juego de colores, pertenecen, en general, a las dos últimas categorías.

Tomando en cuenta todas las ventajas de la ER que fueron mencionados anteriormente, sería razonable y útil examinar las posibilidades de esta técnica espectroscópica para la caracterización estructural de los ópalos, ya que hay que enfatizar que en la literatura mineralógica no existen investigaciones de ER realizadas en los ópalos. Teniendo en cuenta todos estos hechos se ha abordado el estudio de la ER de estas formaciones naturales de sílice, basado en las tres fuentes más conocidas de los ópalos en el mundo: México, Australia y Brasil.

Los ópalos mexicanos de origen volcánico son muy diversos. A pesar de eso, en su generalidad se pueden distinguir (Fig. 3.1.1) tres variedades importantes (Ostrooumov *et al.*, 1999a): 1. Ópalo lechoso, que es opaco o translúcido de color blanco; 2. Ópalo acuoso, que se caracteriza por una opalescencia débil azul; 3. Ópalo de fuego, que es transparente o translúcido con varios colores, de amarillo a amarillo anaranjado (sherry opale), de anaranjado a rojo jacinto (ópalo de fuego) y de rojo anaranjado a rojo oscuro (ópalo de cereza).

Los espectros Raman fueron obtenidos con ayuda de un espectrómetro FT-Raman Brüker RFS 100 instalado en el Laboratorio de Física Cristalina del Instituto de Materiales de Nantes, Universidad de Nantes (Francia). Las condiciones del registro fueron las siguientes: intervalo del registro $\nu=100-4000\text{ cm}^{-1}$; láser Nd/YAG con una potencia 360 mW y una longitud de onda de $\lambda=1064\text{ nm}$; acumulación de 1000 espectros; resolución espectral de 2 a 4.0 cm^{-1} . Todos los espectros se obtuvieron en condiciones analíticas idénticas, por lo tanto, las intensidades de las bandas pueden ser directamente comparadas entre un espectro y otro. Todas las medidas fueron hechas a temperatura ambiente. Algunas muestras fueron analizadas con un espectrómetro Raman T64000 Jobin Yvon equipado de un láser de argón con la longitud de onda ($\lambda=514\text{ nm}$) en la región visible. El montaje de las muestras permitió registrar los espectros tanto en la configuración macroscópica como en la configuración microscópica. La superficie estudiada varía entonces de 1 mm^2 en configuración macroscópica a $10\text{ }\mu\text{m}^2$ bajo microscopio. Los espectros fueron comparados y presentados con la ayuda del software GRAMS II (Galactic Corporation).

Ante todo hay que anotar que todas las muestras estudiadas que provienen de los yacimientos volcánicos de México tienen los espectros Raman similares entre sí y bastante característicos comparados con otros espectros (Fig. 3.1.2: a-d). Las posiciones de las bandas observadas son indicadas en la tabla 3.1.1. Como se puede observar en la figura 3.1.2 los espectros Raman de los ópalos mexicanos, muestran después de la descomposición de unas bandas asimétricas, alrededor de 15 bandas diferentes. Sin embargo, se puede decir que todos los ópalos de México muestran una banda general muy fuerte en la región de bajas frecuencias (máximo aparente hacia



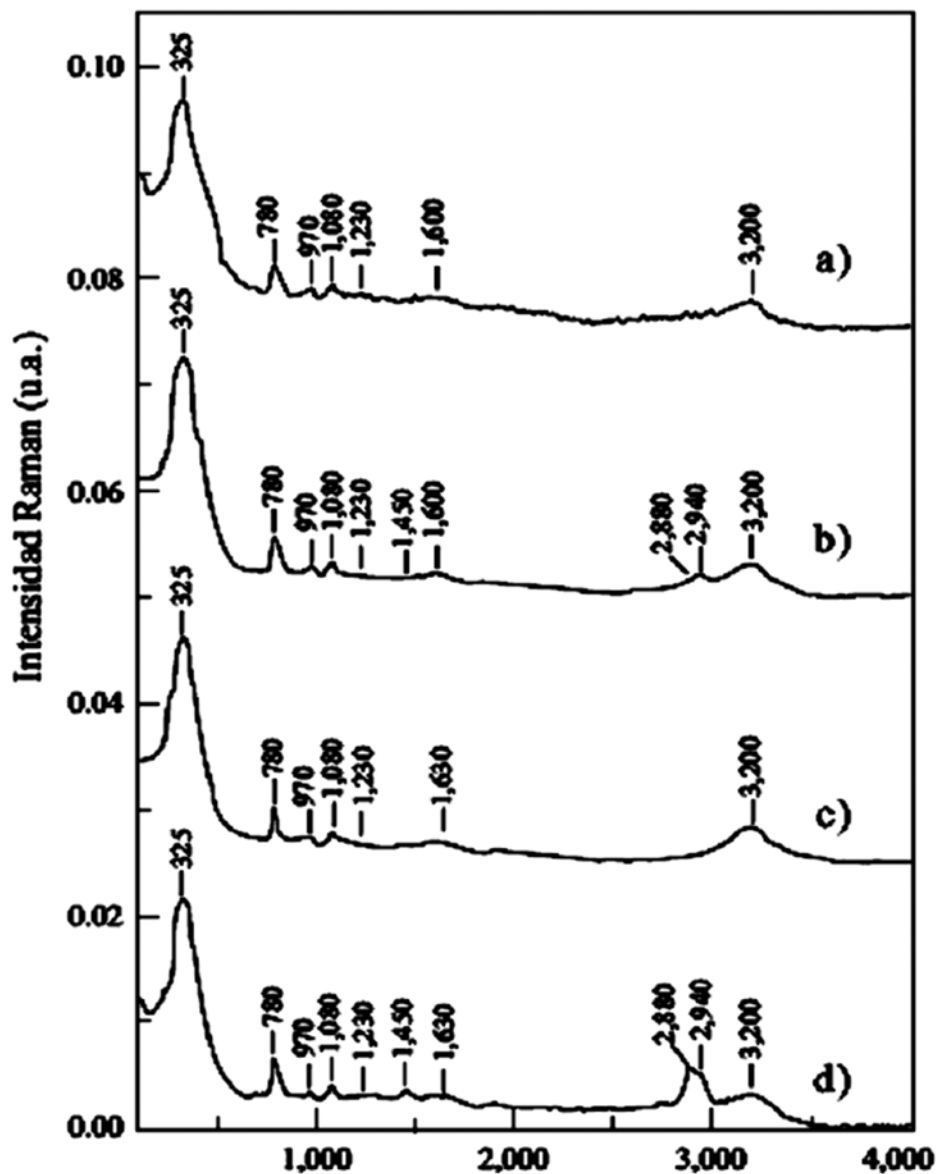
► **Figura 3.1.1** Tres variedades de los ópalos mexicanos.

325-328 cm^{-1}) lo cual representa una estructura compleja con diferentes líneas de la intensidad que varía de débil a media según las muestras: 300, 312, 336 y 357 cm^{-1} .

Ópalo	α -Tridimita	α -Cristobalita	α -Cuarzo	H ₂ O, OH
115	115	-	-	-
133	-	129	128	-
233	-	233	-	-
272	-	275	-	-
325	336	-	-	-
412	-	416	-	-
460	456	-	464	-
633	-	634	-	-
786	786	785	-	-
961	-	-	-	970
1076	-	1079	-	-
1222	1215	-	1231	-
1610	-	-	-	1645
3215	-	-	-	3225
3360	-	-	-	3450

► **Tabla 3.1.1** Posición aproximativa (cm^{-1}) de las bandas Raman para los ópalos volcánicos de México.

Por otro lado, en la parte de altas frecuencias de esta banda se puede observar con mucha frecuencia una serie de líneas alrededor de 403, 412, 460 y 512 cm^{-1} ; según los datos bibliográficos la mayoría de estas líneas pertenecen a la tridimita y a la cristobalita (α -modificaciones de bajas temperaturas). Por otra parte, en la zona de bajas frecuencias de la banda general se observan también las líneas de estas fases (115, 133, 233 y 272 cm^{-1}) y, a veces, algunas líneas (206, 265 y 357 cm^{-1}) que se pueden atribuir al α -cuarzo. La línea cerca de 460 cm^{-1} confirma la presencia de esta fase. Otra característica relevante de los ópalos mexicanos analizados es que dos bandas principales se encuentran en la región media cerca de 800 cm^{-1} y en el intervalo 1069-1086 cm^{-1} ; estas bandas están relacionadas con las vibraciones Si-O en la estructura de la cristobalita y de la tridimita. Del mismo modo, es posible observar las vibraciones H-O-H que dan la línea cerca de 1600 cm^{-1} y las vibraciones de las agrupaciones Si-OH que provocan la línea cerca de 960 cm^{-1} . Finalmente, es típica la presencia de una banda cerca de 3200 cm^{-1} con una intensidad alrededor de dos veces menor que la de la banda 325 cm^{-1} para todas las muestras estudiadas. Esta banda es típica para los grupos H₂O moleculares que se caracteriza por su estructura asimétrica con un superpuesto hacia 3360 o 2970 cm^{-1} .



►Figura 3.1.2 Espectros Raman de los ópalos volcánicos de México: a, rojo; b, amarillo; c, lechoso; d, incoloro (acuoso), transparente.

Los ópalos de Australia y de Brasil de origen sedimentario muestran diferentes tipos de espectros Raman (Fig. 3.1.3; Tabla 3.1.2). Los espectros de los ópalos de Brasil se caracterizan por una banda intensa con una estructura compleja, relativamente parecida a los ópalos mexicanos, pero que se desplaza a los números de ondas más elevados, alrededor de $399\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.1.2: a,b).

A veces, se observan las bandas estrechas en el lado de bajos números de onda cerca de 142 , 203 , 260 y 348 cm^{-1} y una línea hacia 460 cm^{-1} en el lado de altas frecuencias. En la región media se encuentran las mismas bandas que se ubican en los espectros

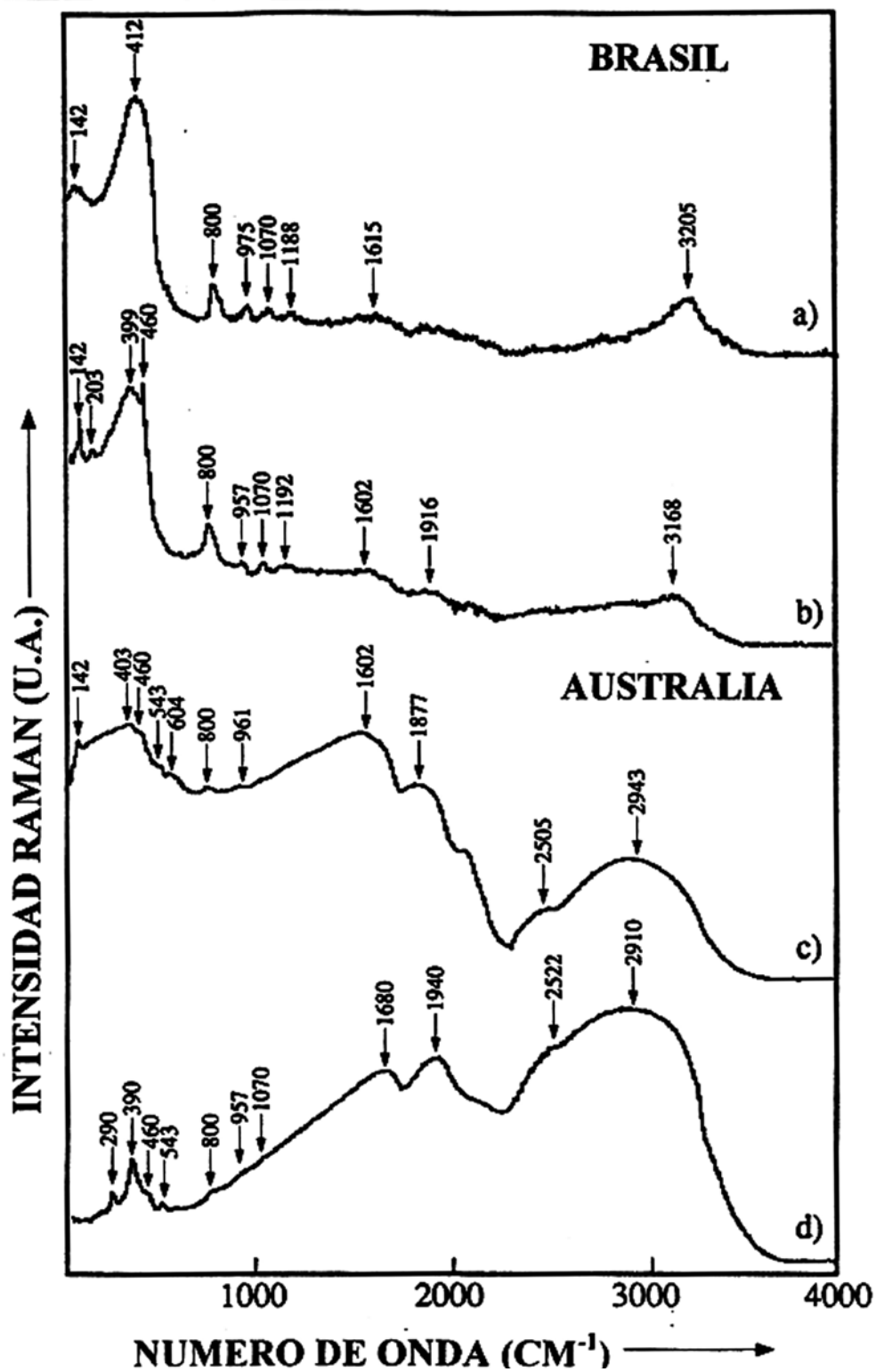
de los ópalos mexicanos cerca de 800, 960, 1069-1086 y 1600 cm^{-1} . En dos muestras se distingue una banda amplia y débil alrededor de 1900 cm^{-1} . El máximo cerca de 3200 cm^{-1} permanece por la intensidad absoluta comparada a la misma para los ópalos mexicanos que, sin embargo, representa sólo una tercera o cuarta parte de la intensidad de la banda cerca de 400 cm^{-1} .

Los espectros de los ópalos de Australia presentan también una banda importante de bajos números de onda, pero ubicada entre 403 y 460 cm^{-1} (Fig. 3.1.3: c,d). Se caracteriza por un doblete (403-410 y 450-460 cm^{-1}) y una intensidad absoluta más débil que para los espectros Raman de los ópalos de México y de Brasil (Fig. 3.1.2: a-d; Fig. 3.1.3: a,b). En esta banda se observan una serie de líneas amplias, débiles y difusas, entre las cuales predominan siempre las líneas de doblete. En la región media del espectro se pueden observar dos bandas más amplias hacia 1580-1690 (vibraciones H-O-H) y 1865-1965 cm^{-1} . En la región de altas frecuencias se observa todavía un máximo potente cerca de 3000 cm^{-1} con un superpuesto entre 2505 y 2530 cm^{-1} . Un ópalo noble muestra un espectro un poco anormal en el área de bajas frecuencias: 4 bandas alrededor de 290, 390, 460 y 543 cm^{-1} . La banda hacia 800 cm^{-1} tiene una intensidad muy débil y algunas veces no se observa.

Ópalo	Vidrio-SiO ₂	H ₂ O, OH
142	-	-
203	-	-
399-420	437	-
460	490	-
543	-	-
604	606	-
800	800	-
957-975	-	970
1070	1055	-
1190	1200	-
1580-1690	-	1645
1865-1965	-	-
2505-2530	-	-
2900-3210	-	3225

► **Tabla 3.1.2** Posición aproximativa (cm^{-1}) de las bandas Raman para los ópalos sedimentarios de Brasil y de Australia.

En una primera aproximación, el comportamiento general de los espectros Raman obtenidos de los ópalos de México y de Brasil es bastante semejante al obtenido en otros trabajos para el vidrio de sílice. Se observa la misma banda intensa para las frecuencias bajas, se encuentra igualmente el máximo cerca de 800 cm^{-1} y la banda hacia 1200 cm^{-1} . Sin embargo, la posición de la banda principal es diferente ya que para ópalos mexicanos alcanza alrededor de 325 cm^{-1} , 400 cm^{-1} para las muestras brasileñas y hasta 403-410 y 450-460 cm^{-1} (doblete) para los ópalos de Australia. El



► Figura 3.1.3 Espectros Raman de los ópalos sedimentarios de Brasil (a,b) y de Australia (c,d).

espectro Raman del vidrio de sílice tiene un doblete igual, pero en este caso se presenta en la región de los valores más elevados, hacia 440 y 490 cm^{-1} . Las otras diferencias entre los espectros Raman de los ópalos y del vidrio de sílice son las siguientes: 1) los ópalos se caracterizan por presentar una intensidad muy débil o la ausencia de la banda cerca de 600 cm^{-1} ; 2) en el vidrio la posición del máximo alrededor de 1055 cm^{-1} , la cual en los ópalos se desplaza hacia más altas frecuencias cerca de 1080 cm^{-1} ; 3) en el vidrio están ausentes las bandas que están relacionadas con el agua o con las agrupaciones OH.

La variación de la posición de un máximo aparente de la banda principal en la región de los bajos números de ondas representa la transición de un ópalo relativamente bien cristalizado (CT) a un ópalo prácticamente amorfo (A). Esto hecho se confirma también por los resultados obtenidos a través de la difracción de rayos X. En suma, los difractogramas de los ópalos mexicanos muestran un ópalo bien cristalizado, con los picos estrechos e intensos de la cristobalita y de la tridimita. Los ópalos de Brasil muestran los máximos más amplios o una sola banda bastante amplia y los ópalos de Australia tienen una banda aun más amplia, típica para los materiales amorfos. De acuerdo a todos los resultados obtenidos en este trabajo, se observa de manera general, una disminución de la intensidad total de la difusión Raman con el descenso de la cristalinidad de los ópalos que fue evaluado por la difracción de rayos X.

Por lo tanto, se puede concluir que la ER permite seguir globalmente a la clasificación que fue creada en base a los datos difractométricos. Por otro lado, es conveniente hacer resaltar que los ópalos que resultaron amorfos o casi amorfos por el método de la difracción de rayos X, muestran en los espectros Raman una serie de las bandas características que sugieren una cierta cristalinidad. Es decir, estas muestras poseen todavía un cierto grado de orden elevado a corto alcance, que no es posible detectar por la difracción de rayos X. En este caso, la posición de la banda general más intensa hacia bajas frecuencias puede servir como el índice para clasificar los ópalos, sin utilizar el método destructivo de los rayos X. De tal manera que la ER permite desarrollar una clasificación espectrométrica mucho más sensible al orden a corto alcance que no es posible desarrollar con la clasificación difracrométrica.

La identificación detallada de los modos vibracionales para diferentes modificaciones de la sílice fue realizada en los trabajos precedentes (Lazarev, 1995). Estos espectros comparten las particularidades comunes que son en correlación con los movimientos similares de los átomos de Si y O en coordinación tetraédrica al interior de la estructura de armazón de las fases de sílice. Las líneas superiores a 600 cm^{-1} están en correlación con los modos de valencia Si-O, mientras que los modos de torsión y de deformación Si-O-Si inter e intratetraedricas provocan la aparición de las bandas por debajo de 400 cm^{-1} . Las vibraciones más potentes forman una banda en la región $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Se sabe que las frecuencias espectrales Raman en esta región están en correlación con el número de tetraedros que forman los anillos al interior del esqueleto de sílice. Por ejemplo, fue establecido que las estructuras cíclicas con cuatro tetraedros SiO₄ (tales como la coesita o los feldespatos) tienen unos modos vs (T-O-T) por arriba de 500 cm^{-1} , mientras que las estructuras cíclicas con seis miembros (tales como el cuarzo, la cristobalita o la tridimita) presentan una moda vs (T-O-T) por debajo de 400 cm^{-1} . Estas observaciones fueron importantes para determinar las características espectrales que están en correlación con la distribución de las unidades cíclicas es-

tructurales en los vidrios de sílice. De acuerdo con estos datos, los ópalos estudiados contienen esencialmente las fases con las unidades cíclicas de seis miembros.

Anteriormente ya se ha notado ya que en la región de altas frecuencias se encuentran unas bandas que confirman la presencia del agua molecular y las agrupaciones de OH en la estructura de los ópalos estudiados; sobre todo hay que subrayar la presencia constante en los espectros de una banda fuerte que se encuentra alrededor de 3000 cm^{-1} . La intensidad de esta banda crece con el desorden estructural de las fases de sílice. Este fenómeno se puede evaluar por la ER. Este hecho pareciera lógico, ya que el desorden creciente permite alojar un número más grande de las moléculas de agua en estas estructuras cristalinas. Hay que señalar que algunos estudios permitieron establecer la presencia de las inclusiones fluidas acuosas en los ópalos mexicanos. Por lo tanto, una parte del agua molecular de los ópalos puede encontrarse también bajo forma de inclusiones fluidas. La banda de 3000 cm^{-1} se amplía y se desplaza hacia los números de ondas más bajos pasando de los ópalos mexicanos a los de Brasil y luego de Australia. Este hecho indica una relativa “relajación” de la molécula de agua semejante a lo que, por lo general, se observa durante la transformación de sustancias cristalinas a sustancias amorfas.

Finalmente, es conveniente comentar que los ópalos volcánicos (México) presentan fases que son relativamente más ordenadas que las de los ópalos sedimentarios (Brasil, Australia). Los primeros se caracterizan por una mezcla de las modificaciones de sílice bien cristalizadas (tridimita, cristobalita y cuarzo). Los ópalos sedimentarios son esencialmente un material amorfo natural identificado por la difracción de rayos X; sin embargo, cabe mencionar que en este caso se muestra más ordenado que el vidrio de sílice debido a que algunas veces se presentan algunas impurezas cristalizadas (la cristobalita).

Todos los resultados obtenidos permiten decir que en lo que concierne al desorden estructural de las fases de sílice, las cuales constituyen los ópalos estudiados, la ER ofrece una información diversa y más completa que el método de la difracción de rayos X. Los datos espectroscópicos Raman muestran como el aumento progresivo del desorden de la estructura de los compuestos naturales en estos ópalos, coincide con un ensanchamiento y una disminución del número de las bandas observadas en los espectros Raman. Esta tendencia es progresiva, más homogénea y más evidente en comparación con la que se establece por la difracción de rayos X. Por lo tanto la clasificación de los ópalos sobre los espectros Raman reagrupa así los materiales idénticos del mismo origen con las características espectrales similares, pero que son diferentes por la difracción de rayos X.

En segundo lugar, se constata que existe un cierto desplazamiento progresivo de una banda general de bajas frecuencias a las longitudes de ondas más cortas ($300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) en los espectros Raman de los ópalos que se han formado en diferentes yacimientos. Por lo tanto, se puede utilizar como un indicador sencillo y general (la posición del máximo aparente de esta banda) para caracterizar el origen geológico de los ópalos. Esta medición es más exacta que, por ejemplo, la medición de una anchura del pico típico de difracción de rayos X, la cual se utiliza para evaluar el grado del orden de varias fases de sílice.

Por último, la intensidad y la anchura de las bandas de OH y H₂O pueden ser medidas, dando una indicación directa de la hidratación del material estudiado. Esta información no puede ser obtenida por la difracción de rayos X.

Los resultados mencionados anteriormente muestran que el espectro Raman de los ópalos indica el estado estructural de las fases de sílice y puede corresponder al origen geológico de los mismos. Esto es una información muy prometedora para las investigaciones futuras de los ópalos. Por lo tanto, la clasificación de los ópalos por medio de espectros Raman permite reagrupar materiales idénticos de un mismo origen con características espectrales similares. Este hecho, nos permite afirmar que la alta sensibilidad de la ER al orden a corto alcance permitiría elaborar una clasificación estructural de los ópalos más específica y homogénea.

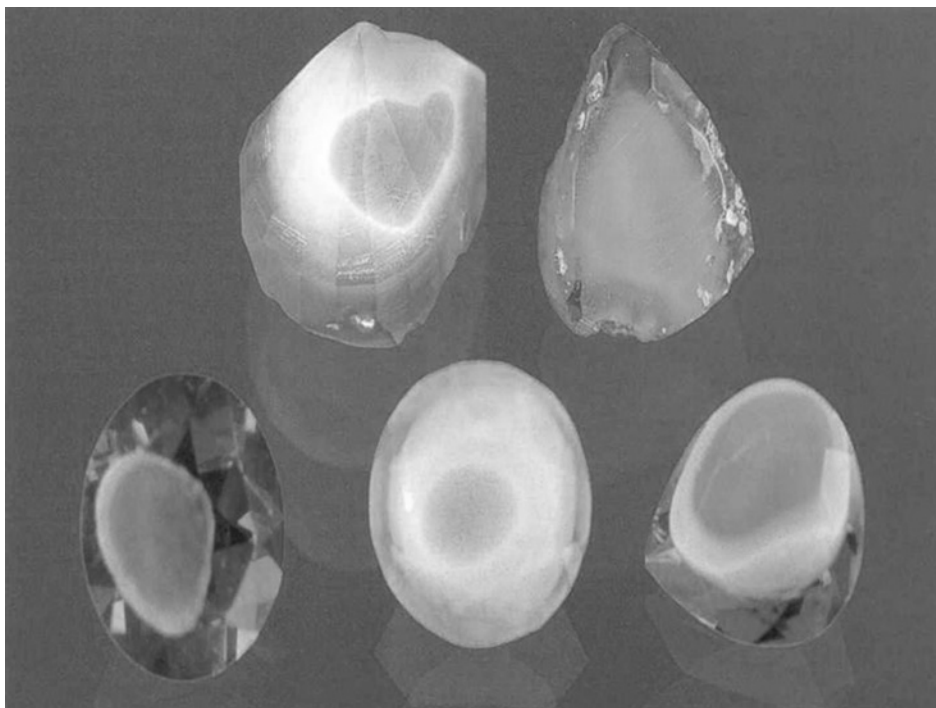
3.2. Transformación de fases.

El fenómeno de desestabilización es muy común entre ciertas variedades de ópalo, sobre todo entre los ópalos de calidad gema. La desestabilización se presenta ya sea después de tratamientos mecánicos (como el pulido, por ejemplo), o bien de manera espontánea con el tiempo. De manera optimista, al menos 30–40% del ópalo de calidad gema producido se va a desestabilizar con el paso del tiempo. Esto representa un gran problema para los especialistas en gemología así como también para los productores y vendedores de ópalo. Se trata de un problema conocido, pero poco estudiado tanto desde el punto de vista científico como práctico y gemológico. La información disponible en la bibliografía es solamente descriptiva, haciendo referencia a la forma, tipos y concurrencia de los fenómenos de desestabilización y relacionándolos con el contenido de agua en el ópalo, pero ningún estudio científico muestra hasta hoy día datos cuantitativos que lo comprueben.

Al respecto de la desestabilización del ópalo, se conoce bien (Ostrooumov, 2007) que este fenómeno ocurre de dos maneras: a) por fisuración, al formarse una red de fracturas que es muy común en los ópalos de tipo A, por ejemplo los “ópalos sedimentarios” de Australia; y b) por blanqueamiento, que es muy común en los ópalos de tipo CT, por ejemplo en los ópalos volcánicos de México y Etiopía (Fig. 3.2.1). El grado de desestabilización se puede evaluar cualitativamente por la intensidad del blanqueamiento.

En este capítulo, el objetivo de la investigación es estudiar, desde el punto de vista mineralógico y con la ayuda de la ER, el fenómeno de la desestabilización por blanqueamiento en el ópalo mexicano, con el fin de describirla correctamente y tratar de comprender sus causas.

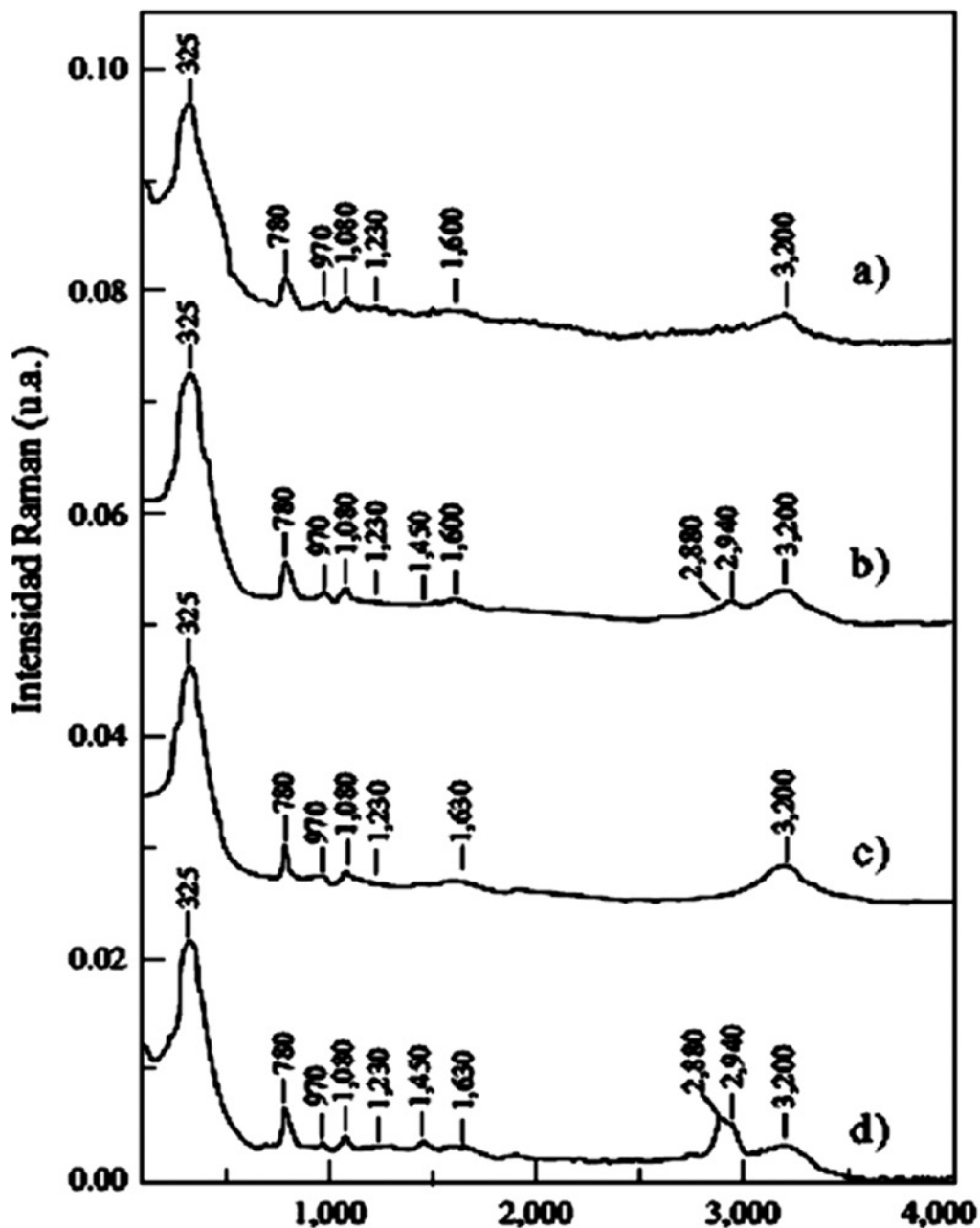
Para las mediciones por ER se ha usado un espectrómetro Raman por transformada de Fourier Brüker RFS 100. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: $\lambda=1064$ nm, 250 mW de potencia láser Nd/ YAG, intervalo de registro entre 50 y 4000 cm^{-1} , resolución espectral de 4 cm^{-1} y 1000 espectros acumulados. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente. Estas mismas condiciones fueron utilizadas anteriormente por Ostrooumov *et al.* (1999a) para la clasificación estructural de los ópalos por la ER.



► **Figura 3.2.1** Desestabilización de ópalos mexicanos caracterizada por la formación de una zona blanca en el centro (llamados ópalos con crazing, oeuf o "huevo").

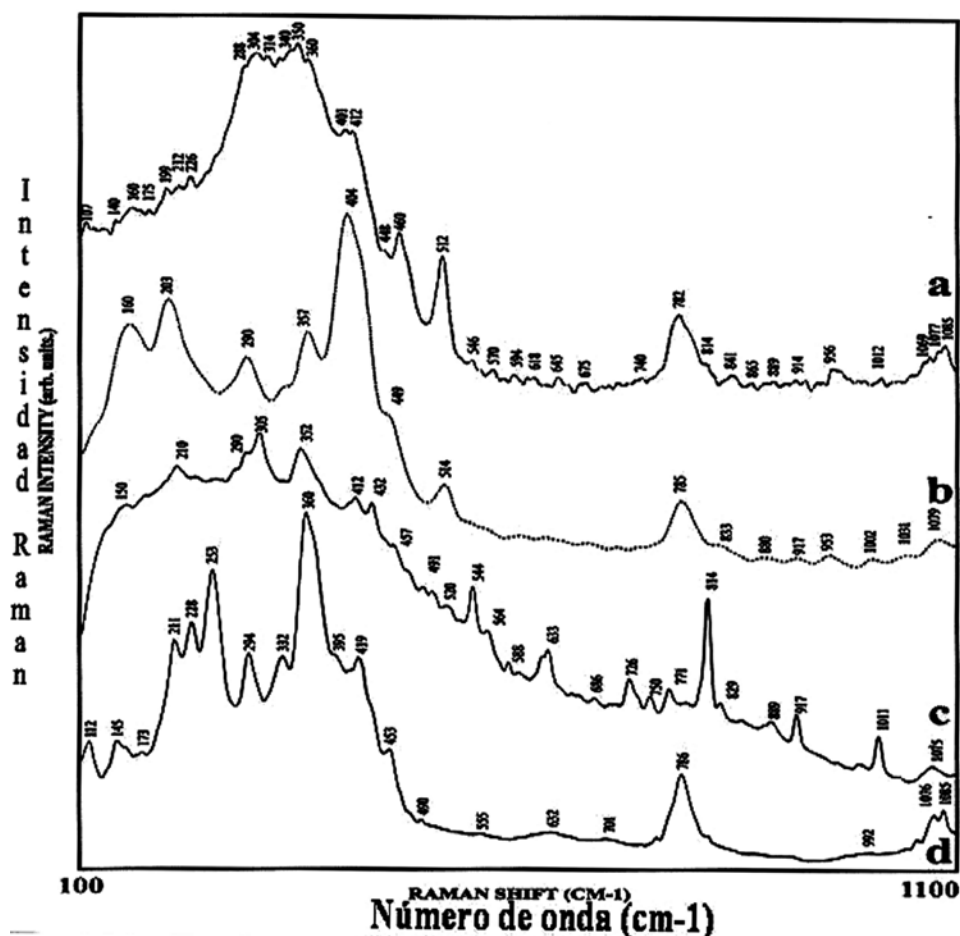
Los espectros correspondientes a la parte inalterada de cada ópalo muestran las bandas características que están relacionadas con las vibraciones de valencia y de deformación Si–O y Si–O–Si en la estructura de la cristobalita y de la tridimita de bajas temperaturas (Ostrooumov *et al.*, 1999a,b): la banda principal, localizada a 325 cm^{-1} , y las bandas restantes a 780 ; 1080 ; y 1230 cm^{-1} (Fig. 3.2.2a y Fig. 3.2.2c). En las Figuras 3.2.2b y 3.2.2d, se pueden observar los espectros Raman de ópalo con diferente grado de desestabilización. Este último se evalúa fácilmente por las intensidades de las bandas 2880 y 2940 cm^{-1} que siempre son más intensas en la parte desestabilizada del ópalo con la mayor intensidad del blanqueamiento. Las bandas características del agua están posicionadas normalmente a 970 , 1600 – 1630 y 3000 – 3300 cm^{-1} . La banda a 970 cm^{-1} es característica de los grupos silanol, Si–OH (Lazarev, 1995; Marfunin, 1995). Del mismo modo, es posible observar las vibraciones H–O–H que dan la línea cerca de 1600 – 1630 cm^{-1} . Finalmente, es típica la presencia de una intensa banda cerca de 3000 – 3300 cm^{-1} que corresponde a los grupos H_2O moleculares (Ostrooumov *et al.*, 1999a). Esta región del espectro está muy extendida para los ópalos a causa del desorden estructural. Según Lazarev (1995), los números de onda más altos en esta región son característicos de los grupos Si–OH aislados, mientras que los más cortos se atribuyen a los grupos Si–OH enlazados.

En el espectro Raman de la parte desestabilizada de los ópalos (Fig. 3.2.2b,d) se observa, en una primera aproximación, que el cambio más importante tiene lugar entre 2700 y 3300 cm^{-1} . Este cambio fue indicado por primera vez hace unos años (Ostrooumov *et al.*, 1999b) y luego se confirmó recientemente por micro-espectroscopia Raman. La banda típica de los grupos H_2O moleculares, centrado normalmente a aproximadamente 3200 cm^{-1} , tiende a desaparecer, mientras que una nueva banda aparece alrededor de 2900 cm^{-1} . Esta banda es ancha y asimétrica, con dos componentes a aproximadamente 2880 y 2940 cm^{-1} (Fig. 3.2.2d). La banda situada entre



► Figura 3.2.2 Comparación entre los espectros Raman de la parte inalterada y desestabilizada de dos ópalos de fuego típicos, muestras OM1 (curvas a, b) y OM2 (curvas c,d). Las curvas a y c corresponden a la parte inalterada de ambos ópalos; se observan las bandas de vibración fundamental de la estructura del ópalo en 325; 780; 970; 1080; 1230; 1600/1630; y 3200 cm^{-1} . La curva b, muestra el espectro de la parte desestabilizada del ópalo OM1; se observa una banda compleja poco intensa alrededor de los 2940 cm^{-1} . Las bandas a 1600 y 3200 cm^{-1} permanecen inalteradas. La curva d muestra el espectro de la parte desestabilizada del ópalo OM2; se observan dos bandas la banda compuesta a aproximadamente 2900 cm^{-1} , más intensas que las bandas a 1630 y 3200 cm^{-1} , respectivamente. A su vez, éstas últimas son menos intensas con respecto a la parte no afectada por la desestabilización.

1600 y 1630 cm^{-1} cambia ligeramente en intensidad. En la mayoría absoluta de espectros (95%) no hay cambios importantes en la banda a 970 cm^{-1} . Se nota solamente una pequeña disminución en intensidad (Fig. 3.2.2d) en el espectro de las muestras donde la banda a 2900 cm^{-1} es también más intensa. Por otro lado, la micro-espectroscopia Raman permite identificar en los espectros obtenidos de la parte desestabilizada de los ópalos una serie de las bandas débiles las cuales corresponden a los modos de vibración fundamentales de la sílice (Fig. 3.2.3a). Por lo tanto, se puede decir que en la región 100-1100 cm^{-1} las bandas características no permanecen iguales para la parte inalterada y para la parte desestabilizada.



► Figura 3.2.3 Espectros FT-Raman de la parte desestabilizada del ópalo (a) y de las modificaciones polimorfas de la tridimita: POn (b), MC (c) and MX (d).

Con el fin de interpretar los resultados obtenidos por la ER, se analizaron varias fases de sílice (cuarzo, los polimorfos de tridimita y cristobalita, vidrio líbico y suprasil) para comparar sus espectros característicos. De acuerdo con los espectros Raman de estas fases, las bandas ubicadas en la región 100-1100 cm^{-1} de la parte desestabilizada de los ópalos fueron observadas solamente en varias modificaciones polimorfas de la tridimita (Fig. 3.2.3: b-d). Todas las frecuencias observadas se encuentran en la Tabla 3.2.1.

Frecuencias Raman									
Compuestos	100-200	200-300	300-400	400-600	600-900	900- 1200	1600- 1700	2500- 2900	3000- 3300
Ópalo inalterado			325	404	782	970	1610		3203
				455		1077			
Ópalo desestabilizado	107	212	304	404	618	914	1615	2757	3019
	125	226	314	448	645	956		2884	3106
	140	242	340	460	675	1012		2919	3203
	160	253	350	512	740	1069			
	175	288	360	546	782	1077			
	199			570	814	1085			
				594	841	1200			
					865				
					889				
Tridimita	160	203	335	404	785	917	-	-	-
POn		290	357	422	833	953			
				449	880	1002			
				457		1031			
				514		1079			
						1200			
Tridimita MC	120	210	305	432	633	917	-	-	-
	150	247	352	457	686	1011			
		290		491	726	1075			
				520	750				
				544	771				
				564	814				
				588	829				
Tridimita MX	112	211	332	453	632	992	-	-	-
	145	253	360	490	701	1076			
	173	294	395	555	786	1085			
Cristobalita- α	114	235		412	780	1075	-	-	-
		273			792				
		286							

► **Tabla 3.2.1** Posición aproximativa (cm^{-1}) de las bandas Raman para los polimorfos de la tridimita y los ópalo volcánicos inalterados y desestabilizados de México.

En primer lugar, sería conveniente subrayar que el espectro Raman de la parte inalterada de los ópalos se caracteriza por la presencia de las bandas típicas de la tridimita ortorrómbica (Pon) y α -cristobalita. La parte desestabilizada del ópalo se distingue claramente por el espectro Raman: para esta variedad en el espectro aparecen las bandas características de las modificaciones monoclinicas de la tridimita (MC y MX) que son más ordenadas desde el punto de vista estructural. Por lo tanto, el estudio espectroscópico muestra que los ópalos con el fenómeno de desestabilización contienen una mezcla de estos polimorfos de sílice.

En suma, se comprobó la coexistencia de las modificaciones polimorfas de la tridimita y cristobalita en los ópalos desestabilizados. En otras palabras, existe convincente evidencia que la desestabilización de los ópalos mexicanos por blanqueamiento está directamente relacionada con las transiciones en el estado sólido. Por consiguiente, la ER muestra que en los ópalos volcánicos el fenómeno de desestabilización es debido a al orden/desorden estructural que se caracteriza por dos procesos paralelos: a) la formación de los polimorfos de la tridimita (MC y MX) más ordenados estructuralmente, y b) la disminución del contenido del agua molecular en esta compleja estructura del SiO_2 natural. Por lo tanto, la ER permite estudiar y caracterizar las transiciones de fases en los ópalos volcánicos.

3.3. Origen del color de minerales

La investigación del origen de color de los minerales presenta una nueva posibilidad de la ER entre muchas otras aplicaciones de este método analítico en la Mineralogía Avanzada contemporánea. En particular, esta técnica se ha utilizado en el estudio cristalquímico de los minerales que contienen las impurezas estructurales de los iones o grupos moleculares (Ostrooumov *et al.*, 2002a). En este caso, se consideran dos aspectos: los espectros Raman de resonancia y las bandas de absorción de los iones (centros de color). Cuando las bandas de absorción de los centros de color son similares por su posición a las longitudes de onda de los láseres usados, se puede obtener los espectros Raman de estos centros en las concentraciones muy bajas (0.01-0.1%). En otras palabras, la longitud de onda de excitación es equivalente a una transición electrónica de la molécula o cristal, a fin de que los modos vibracionales asociados con el estado electrónico excitado se vean muy potenciados. Con el fin de obtener la difusión Raman de resonancia es necesario tener dos condiciones siguientes: el centro de color debe excitar las vibraciones locales en el cristal y estas vibraciones deben interactuar con el electrón óptico de este centro (Smith, Dent, 2005). Estas condiciones muy a menudo son típicas para los iones moleculares en la forma de las impurezas estructurales. En este capítulo se proporcionan los datos nuevos de la ER que se ha utilizado para precisar la naturaleza de los centros de color en la lazurita (lapislázuli). En el siglo pasado los mineralogistas han determinado que la lazurita y algunos otros minerales de la familia de la sodalita (noseana, hauyna) y de la helvita (helvita, genthelvita, danalita) se caracterizan por la presencia de distintas impurezas estructurales de azufre las cuales se encuentran en forma de los iones o grupos moleculares. Por lo tanto, la fórmula química de la lazurita se escribe actualmente de la manera siguiente (Ostrooumov *et al.*, 2002a): $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{S})_2$, o $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl}, \text{OH})_2$, o más $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}(\text{Al}, \text{Si})_{12}(\text{O}, \text{S})_{24}[(\text{SO}_4), \text{Cl}_2, (\text{OH})_2]$.

De acuerdo con los resultados de los análisis químicos publicados, las muestras de la lazurita de diversos yacimientos contienen una concentración notable de las agrupaciones de SO_3 (3.43-13.1%) y de S_2 (0.1- 3.96%). Anthony *et al.* (2003) han confirmado también la presencia de las agrupaciones de azufre en la lazurita del yacimiento Sar-e-Sang (Afganistán) que se caracteriza por la fórmula cristaloquímica siguiente: $(\text{Na}_{5.88}\text{K}_{0.25})\Sigma_{6.13}(\text{Ca}_{1.65}\text{Mg}_{0.71}\text{Fe}_{0.04})\Sigma_{2.40}\text{Si}_{6.04}\text{Al}_{5.96}\text{O}_{24}[\text{SO}_4]_{1.26}\text{S}_{0.66}\text{Cl}_{0.26}\Sigma_{2.18}$.

Es bien conocido que muchos mineralogistas y coleccionistas de minerales aprecian la lazurita por sus matices azules y violetos (a veces verdes) que presenta este mineral. La naturaleza del color de la lazurita ha sido objeto de investigación desde hace casi doscientos años. Sin embargo, los intentos de explicación de este fenómeno específico en el grupo de los feldespatoides no han permitido, hasta el presente, llegar a un resultado definitivo. La hipótesis sobre la relación entre el color de la lazurita y la impureza estructural de azufre, hasta hoy día es la más aceptada (Marfunin, 1995). Por otra parte, se han propuesto también otras hipótesis con una argumentación diferente, en las que el color se relaciona con los centros paramagnéticos de SO_3^- , S_3^- y de SSO^- o con los iones-radicales SO_4^- y S_3^- . Estos diversos puntos de vista sobre el origen del color de la lazurita reflejan solamente diferentes aspectos del mismo fenómeno y no excluyen el uno al otro sino que son complementarios. El color de la lazurita tiene causas complejas que reflejan amplia variación de sus propiedades químicas y estructurales.

Las técnicas espectroscópicas pueden dar una información importante sobre las impurezas estructurales de azufre (Marfunin, 1995). Según los datos bibliográficos, los espectros Raman típicos de los iones moleculares S_3^- se han registrado en diferentes compuestos: cristales de la lazurita sintética, halogenuros alcalinos, zeolitas sintéticas y soluciones de azufre en los líquidos orgánicos. La presencia de estas agrupaciones de azufre en los compuestos mencionados era confirmada también por los cálculos de las estructuras electrónicas y espectros electrónicos de ciertos polisulfuros (S_n^-) como los iones radicales.

El estudio que aparece en este capítulo se ha realizado con el fin de determinar las posibilidades de los métodos espectroscópicos, en particular la difusión Raman, para la interpretación de las particularidades cristaloquímicas y del color de la lazurita del yacimiento Lyadzhuar-Dara (Tajikistan, Pamir). Este yacimiento está situado en el borde de Río de Lyadzhuar-Dara a aproximadamente 150 kilómetros al noreste del conocido yacimiento Sar-e-Sang (Afganistán) y a 60 kilómetros al sureste de ciudad de Khorog, Tajikistan. El yacimiento de Pamir, así como también y el yacimiento de Afganistán, se encuentra en un lugar aislado y montañoso a 4600-4900 metros de la altitud. Este yacimiento se presenta en la forma de una pared rocosa, casi vertical con la altura de 40 a 250 m y anchura de 1.5 kilómetros.

Los espectros de Raman fueron obtenidos con la ayuda de un espectrómetro dispersivo T64000 Jobin Yvon. Este espectrómetro instalado en el laboratorio de la Física Cristalina del Instituto de Materiales de Nantes, Universidad de Nantes (Francia), está preparado para poder trabajar con varios láseres de excitación, desde la región violeta hasta el rojo visible ($\lambda=457.9, 488, 514.5$ y 676 nm). El montaje de las muestras permitió registrar los espectros tanto en la configuración macroscópica como en la configuración microscópica. La superficie estudiada varía entonces de 1 mm^2 en

configuración macroscópica a $10 \mu\text{m}^2$ bajo microscopio. Algunas muestras fueron analizadas también con la ayuda de un espectrómetro Raman por transformada de Fourier (FT-Raman), Brüker modelo RFS 100. En este último caso, las condiciones del registro fueron las siguientes: intervalo del registro $100\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, láser Nd/YAG con una energía 200 MW con una longitud de onda de 1064 nm, acumulación de 100 espectros, con la resolución espectral de $2 \text{ a } 4 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros fueron adquiridos utilizando las condiciones idénticas, y así las intensidades de los picos pueden ser comparados directamente de un espectro con el otro. Todas las mediciones fueron realizadas con la temperatura ambiente ($300 \pm 3 \text{ K}$). Los espectros fueron comparados y presentados con la ayuda del software GRAMS II (Galactic Corporation). Finalmente, sería conveniente comentar que para la comparación se han estudiado también algunas muestras de la lazurita de los otros yacimientos: Slyudyanka y Malobystrinskoe (Siberia, Rusia), Sar-e-Sang (Afganistán), Chagai (Pakistán) y del yacimiento de Flor de los Andes (Ovalle, Chile).

En los espectros de Raman de las muestras de la lazurita azul de Pamir en la región de los modos vibracionales ($100\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$) del armazón tridimensional de Si-Al (Figs. 3.3.1-3.3.3), se observa, como regla, un pico principal cerca de 546 cm^{-1} (Fig. 3.3.1 A: excitación 514.5 nm). Según los datos bibliográficos, este máximo corresponde a la frecuencia $\nu_1 (A_1)$ de los iones S_3 en los espectros Raman de los compuestos estudiados. Las armónicas de esta banda también fueron observadas: $1095 (2\nu_1)$, $1640 (3\nu_1)$, $2187 (4\nu_1)$, $2731 (5\nu_1)$, y $3272 (6\nu_1) \text{ cm}^{-1}$. Finalmente, se ha observado la progresión $\nu_2 + n\nu_1$, donde ν_2 es la vibración de la deformación de la agrupación S_3 que provoca una banda alrededor de 250 cm^{-1} (Tabla 3.3.1). Las bandas de éstas dos progresiones tienen una intensidad máxima con la excitación 514.5 nm.

Los espectros FT-Raman de las mismas muestras de la lazurita azul se distinguen por otra combinación de las bandas las cuales se caracterizan por la intensidad máxima con las excitaciones correspondientes: roja (676 nm) e infrarroja cercana (1064 nm) (Fig. 3.3.2 A). Estas bandas están situadas cerca de 990, a 650, a 620, a 450, y 1142 cm^{-1} , y cambian la intensidad una por relación a la otra. El análisis de todos los datos disponibles en bibliografía reciente (Nakamoto, 2009) ha permitido entender que este sistema de los picos proviene de las vibraciones las cuales son características para las agrupaciones SO_4 . Este grupo de la simetría T_d , en el estado libre, se caracteriza por las vibraciones fundamentales siguientes: $\nu_1 (A_1) - 990 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3 (F_2) - 1105 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4 (F_4) - 611 \text{ cm}^{-1}$; y $\nu_2 (E) - 450 \text{ cm}^{-1}$.

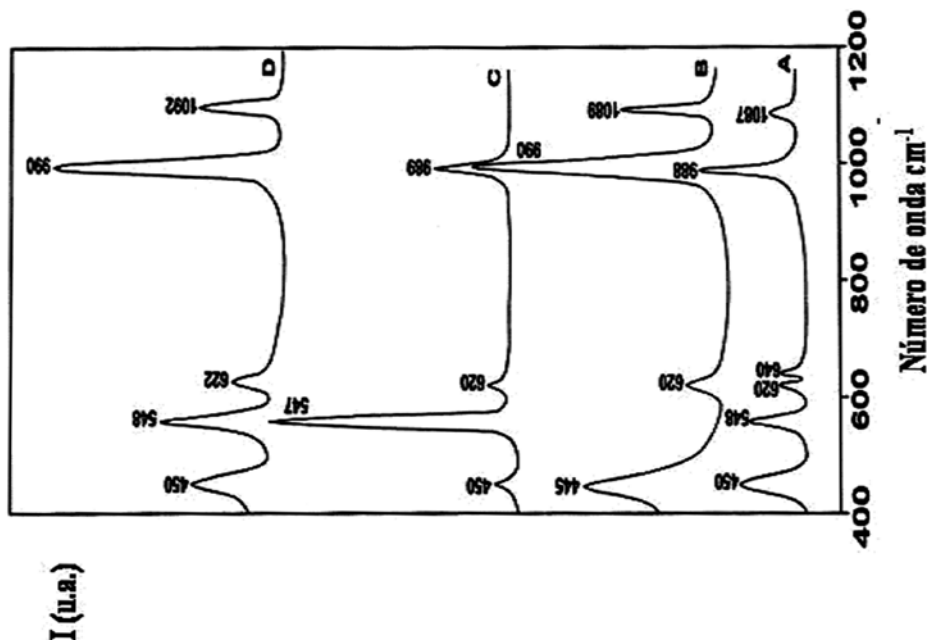
Finalmente, con la ayuda del láser 457.9 nm, en los espectros Raman de esta variedad de la lazurita se han observado, las bandas que están relacionadas al centro molecular de los iones de S_2^- : $588 (\nu_1)$, $1168 (2 \nu_1)$, $1747 (3 \nu_1)$ y $2320 (4 \nu_1) \text{ cm}^{-1}$. En este caso, la banda principal de esta progresión (588 cm^{-1}) tiene una intensidad casi comparable con la banda alrededor de 546 cm^{-1} de los iones S_3^- (Fig. 3.3.3 A). Las características generales de los espectros Raman de las mismas muestras de la lazurita con la excitación 488 nm son similares a los espectros Raman obtenidos para la excitación 457.9 nm. Por lo tanto, se puede suponer que la intensidad de las bandas S_2^- debería crecer, si se utilizaría una excitación en la región ultravioleta (380-400 nm).

En suma, los espectros Raman de la lazurita azul se caracterizan por la combinación de dos grupos de los centros moleculares: sulfúricos y sulfáticos. Es importante su-

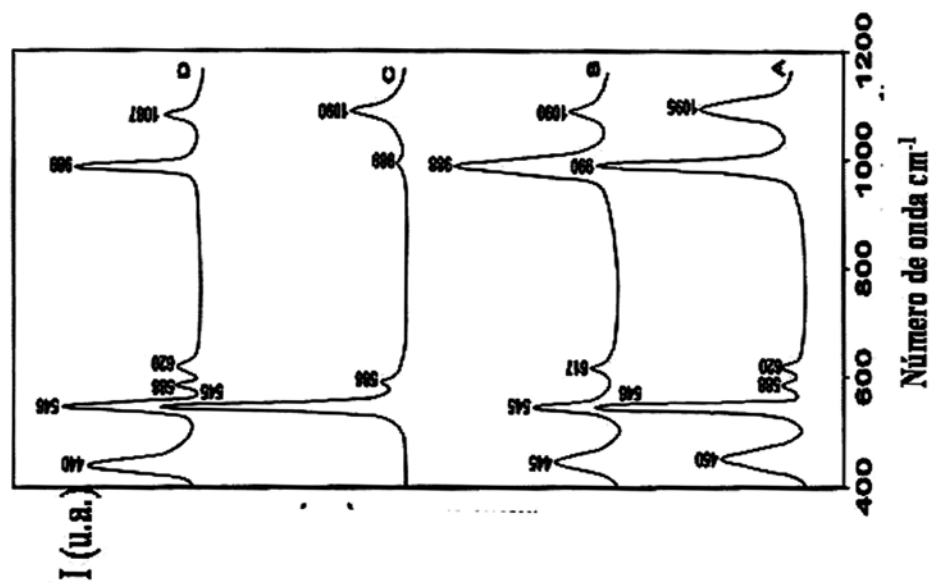
brayar que estos espectros son productos de la difusión Raman por los centros de color que están relacionados con los defectos estructurales específicos (centros de huecos electrónicos): S_3^- , S_2^- y SO_4^- (en estas muestras siempre predomina el centro S_3^-). Estos datos confirman también los resultados de varias otras investigaciones (Marfunin, 1994), que han mostrado con la ayuda de la ER que la lazurita sintética se caracteriza por la presencia de dos centros S_2^- y S_3^- .

Frecuencias Raman en cm^{-1}		Bandas características		
Lazurita verde	Lazurita azul	S_2^-	SO_4^-	S_3^-
245	250			$\nu_2 (A_2)$
445	450		$\nu_2 (E)$	
545	546			$\nu_1 (A_1)$
589	588	ν'_1		
617	620		ν_4	
640	650		ν_4	
806	805			$\nu_2 + \nu_1$
988	990		$\nu_1 (A_1)$	
1090	1095		ν_3	$2 \nu_1$
1140	1142			
1168	1170	$2\nu'_1$		
1355	1354			$\nu_2 + 2 \nu_1$
1641	1640			$3\nu_1$
1748	1747	$3\nu'_1$		
1899	1897			$\nu_2 + 3\nu_1$
2187	2186			$4\nu_1$
2322	2320	$4 \nu'_1$		
2730	2731			$5 \nu_1$
3270	3272			$6 \nu_1$

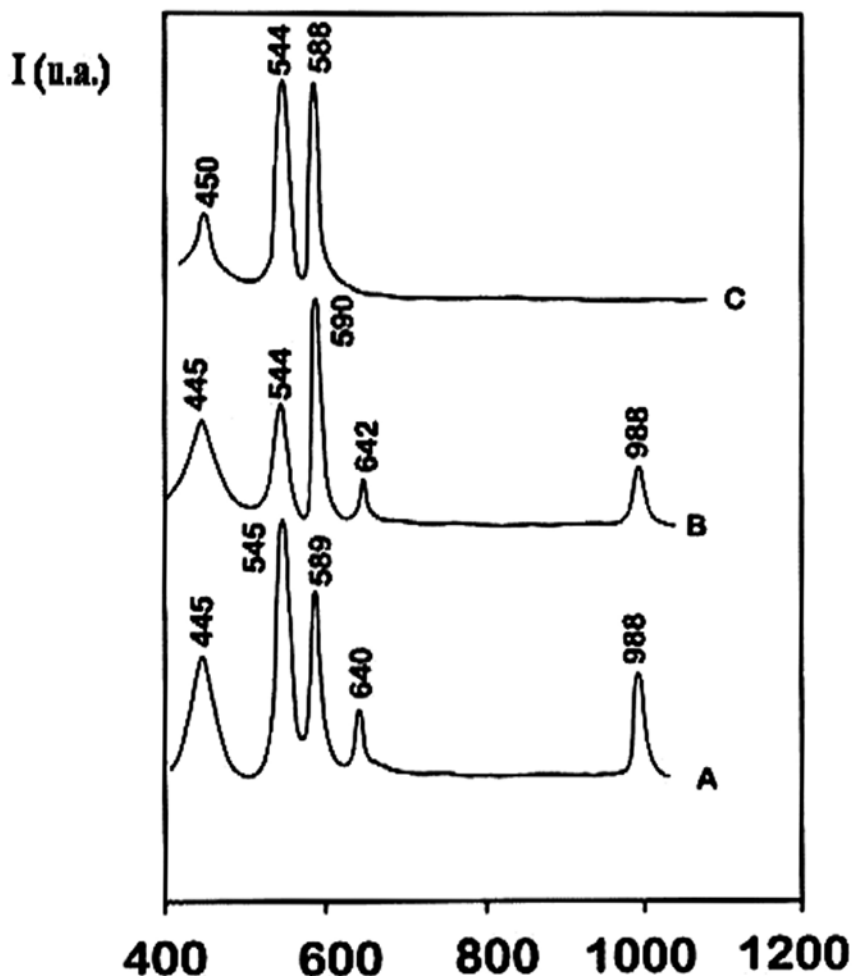
► **Tabla 3.3.1** Vibraciones principales de los centros moleculares de azufre en los espectros Raman de la lazurita de Pamir



► Figura 3.3.2 Espectros FT-Raman de la lazurita de Pamir (A azul intenso, B verde), de Slydyaruka, Siberia (C) y de Flor de Los Andes, Chile (D) verde. Excitación: 1064 nm.



► Figura 3.3.1 Espectros FT-Raman de la lazurita (A) azul y B (verde) violeta y (D) verde del yacimiento de Slyudyanka (Siberia, Rusia). Excitación: 515.5 nm.



► **Figura 3.3.3** Espectros FT-Raman de la lazurita de Pamir: (A) variedad azul, (B) variedad verde natural antes de tratamiento térmico y (C) variedad verde después de tratamiento térmico a 1000°C. Excitación: 457.9 nm

En el espectro de Raman de la lazurita de color verde con la excitación 514.5 nm, se observa (Fig. 3.3.1 B) una banda débil cerca de 545 cm^{-1} que a veces no aparece (agrupaciones S_3^-). Al mismo tiempo, se ha observado que la intensidad de las bandas SO_4^- se ha aumentado al respecto de las mismas bandas en el espectro Raman de la lazurita azul. Estas bandas tienen una intensidad máxima con las excitaciones en las regiones roja a 676 nm e infrarroja a 1064 nm (Fig. 3.3.2B). La excitación 457.9 nm muestra también las bandas de los iones S_2^- , las intensidades de las cuales son casi iguales a las mismas de las agrupaciones S_3^- en el espectro Raman de la lazurita azul (Fig. 3.5.3A). Con esta excitación, se ha observado (Fig. 3.3.3B) que la intensidad de las bandas relacionadas con las agrupaciones SO_4^- es mínima. Estos resultados muestran que el centro de color SO_4^- es una agrupación importante en la cristaloquímica de la lazurita de color verde.

Es necesario notar la aparición concomitante de las bandas de los centros S_3^- y SO_4^- en el espectro Raman de la lazurita azul para la excitación de 514.5 nm. Este espectro comparte por lo tanto las características espectroscópicas que fueron observadas en los espectros Raman de las lazuritas de color azul y verde.

Comparando los espectros Raman de las lazuritas provenientes de diferentes yacimientos, se puede ver claramente que para las muestras de la lazurita de Pamir, son más característicos dos distintos centros de color (S_3^- y SO_4^-), mientras que los espectros Raman de la lazurita del yacimiento Slyudyanka (Siberia), se caracterizan, por lo general, por la presencia de los centros sulfúricos S_3^- y S_2^- (Fig. 3.3.2C). Las muestras de la lazurita de Chile presentan los espectros Raman que son similares a los mismos de la lazurita de Pamir (Fig. 3.3.2D).

Después del tratamiento térmico de la lazurita verde (1000°C durante una hora), se ha constatado que para todas las excitaciones de la región visible (457.9, 488, 514.5 y 676 nm), el espectro Raman evoluciona de manera uniforme (Fig. 3.3.3C): la intensidad de la difusión Raman de las vibraciones de los iones S_3^- crece bruscamente. Al inicio del calentamiento, la intensidad de las bandas de las agrupaciones S_2^- también se aumenta, pero luego la intensidad de las mismas vibraciones se disminuye. En el proceso del calentamiento la intensidad de las bandas de las agrupaciones SO_4^- disminuye fuertemente hasta que estas bandas desaparecen totalmente. En el espectro Raman de la lazurita verde con la excitación 1064 nm, se han observado solamente las bandas de las agrupaciones SO_4^- (Fig. 3.3.2B).

Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, todas las vibraciones teóricas de los iones S_3^- están presentes en el espectro Raman de la lazurita (Nakamoto, 2009). El mismo espectro es típico para la lazurita sintética y para la muestra de la lazurita del color violeta del yacimiento Slyudyanka, en la cual predominan los centros S_3^- (Fig. 3.3.1C), en la comparación con la lazurita de color verde (Fig. 3.3.1D).

Por lo tanto, en la base de los resultados obtenidos se ha observado el fenómeno siguiente: existe una transformación de los grupos moleculares sulfáticos SO_4^- en los centros sulfúricos S_3^- y S_2^- asociados a un cambio del color (de verde a azul y violeta) y a la oxidación de los iones S_2^- . Estos resultados confirman las características espectroscópicas de la lazurita en el espectro de absorción en la región ultravioleta-visible en el cual las bandas correspondientes alrededor de 400 y 600 nm muestran el aumento de sus intensidades. Sin embargo, el espectro de absorción de la lazurita calentada es diferente del espectro de la lazurita natural azul de Pamir. Así, por ejemplo, la banda principal en la región visible cerca de 600 nm es más amplia e intensa en el espectro de absorción de la lazurita natural. Por eso, se supone que en el espectro de la lazurita natural azul, esta banda tiene una estructura bastante compleja y abarca dos zonas de absorción: una debido a los grupos SO_4^- y la otra, a los centros S_3^- .

Por lo tanto, todos los resultados obtenidos permiten concluir que la particularidad espectroscópica más típica de la lazurita de Pamir, así como también de las lazuritas de otros yacimientos, es la difusión Raman debido a las impurezas estructurales de azufre que intervienen en la forma de grupos o los iones radicales moleculares. Al mismo tiempo, la difusión Raman no se observa para las vibraciones del armazón tridimensional de Si-Al en la estructura cristalina de este mineral. El estudio espectroscópico realizado por medio de la ER ha permitido revelar la participación común de diversos iones-radicales moleculares de azufre (S_2^- , S_3^- y SO_4^-) en la coloración de este mineral. Por otro lado, sería conveniente comentar que otras técnicas espectroscópicas (UV-VIS, IR y RPE) también confirman la presencia de las agrupaciones moleculares de azufre en la estructura cristalina de la lazurita que se ha formado en

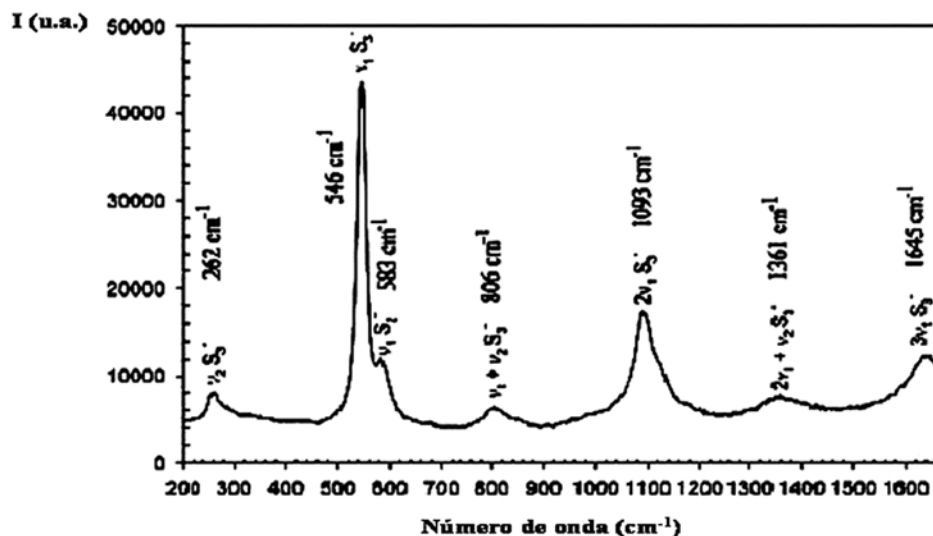
distintos yacimientos minerales (Ostrooumov *et al.*, 2002a).

Los métodos espectroscópicos, en primer lugar la ER, permite identificar los centros de color moleculares (iones-radicales de azufre) en la lazurita y probablemente en algunos otros minerales. Esto es un método de investigación no destructivo que se puede aplicar a los minerales los cuales contienen las concentraciones pequeñas de los centros moleculares de color. Es obvio que en las futuras investigaciones mineralógicas sería necesario tomar en cuenta el papel de los centros moleculares de color en los espectros Raman de varios otros minerales, los cuales se caracterizan por la presencia de estas agrupaciones estructurales. Entre estos minerales se encuentran, por ejemplo, los del grupo de la escapolita, así como también de la cancrinita, vishnevitita, afghanita, noseana, hauyina y ussingita.

La publicación de este trabajo en la revista *Canadian Mineralogist* (Ostrooumov *et al.*, 2002a) ha permitido a los científicos establecer recientemente la naturaleza y el origen de los pigmentos azules que fueron utilizados por los pintores medievales y renacentistas. En particular, los científicos italianos (Ballirano, Maras, 2006) con la ayuda de la ER han mostrado que en el famoso fresco de Miguel Ángel “Juicio Final o Juicio Universal” (Fig. 3.3.4) el pigmento azul está compuesto de la lazurita con la presencia de otras fases minerales (sanidina, diopsido, calcita). En la base de los estudios Raman (Fig. 3.3.5) y la asociación mineralógica establecida se supone que la roca de lapislázuli, la cual era usada para la preparación de este pigmento, proviene de los yacimientos de Pakistán.



► **Figura 3.3.4** Miguel Ángel “Juicio Final” (Museo de Vaticano, Italia: identificación y caracterización de pigmentos azules por espectroscopia Raman)



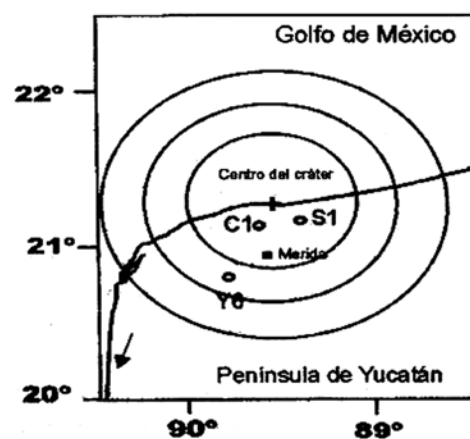
► Figura 3.3.5 El espectro Raman de resonancia del pigmento azul del fresco de Miguel Ángel (Ballirano, Maras, 2006). Excitación 514.5 nm. Asignación de las bandas en la tabla 3.3.1

3.4 Metamorfismo por impacto

Se conoce que existe una hipótesis que relaciona el origen del cráter Chicxulub (México) con el fenómeno de impacto por un impacto meteorítico. El problema es que no todos los geocientíficos están de acuerdo con esta interpretación de su génesis. Entre los minerales característicos de Chicxulub se han identificado varios polimorfos de sílice, el estudio detallado de los cuales permitiría definir el origen de estos compuestos ya que sus particularidades cristaloquímicas son los indicadores sensibles de alta presión y de diferente grado de cristalinidad. Veamos los resultados del primer estudio por medio de la ER de los polimorfos de sílice que se han formado en las rocas del cráter Chicxulub (Ostrooumov *et al.*, 2002b).

El gigantesco cráter de impacto Chicxulub (>200 km), se encuentra sepultado por varios centenares de metros (400-1000 m) de depósitos marinos de plataforma en el borde septentrional de la península de Yucatán, México (Fig. 3.4.1). La presencia de cuarzo de choque, vidrio diapléctico de cuarzo y diversas texturas específicas, constituyen evidencias petrográfico-mineralógicas importantes del origen por impacto del cráter Chicxulub. Todos estos rasgos fueron determinados en láminas delgadas de rocas de Chicxulub, por medio del microscopio petrográfico. Los minerales polimorfos de alta presión, sin embargo, son considerados como la evidencia más sólida de impacto, y son de esperar en un evento de la magnitud del ocurrido en Chicxulub.

La sílice es uno de los componentes más comunes y durables de la corteza terrestre en forma del cuarzo α -trigonal. Durante un gran impacto meteorítico dos polimorfos más densos de sílice, la coesita monoclínica y el cuarzo desordenado, pueden formarse a partir de cuarzo, a presiones mayores de 3 a 10 GPa. Estos minerales son difíciles de detectar por métodos convencionales, en virtud de su escasa abundancia y desarrollo mínimo en tamaño.



► Figura 3.4.1 Ubicación geográfica de la estructura Chicxulub (México). La estructura Chicxulub como fue marcada por anomalías gravimétricas y ubicación de los pozos exploratorios de Pemex Yucatán-6 (Y6), Chicxulub-1 (C1) y Sacpuc-1 (S1).

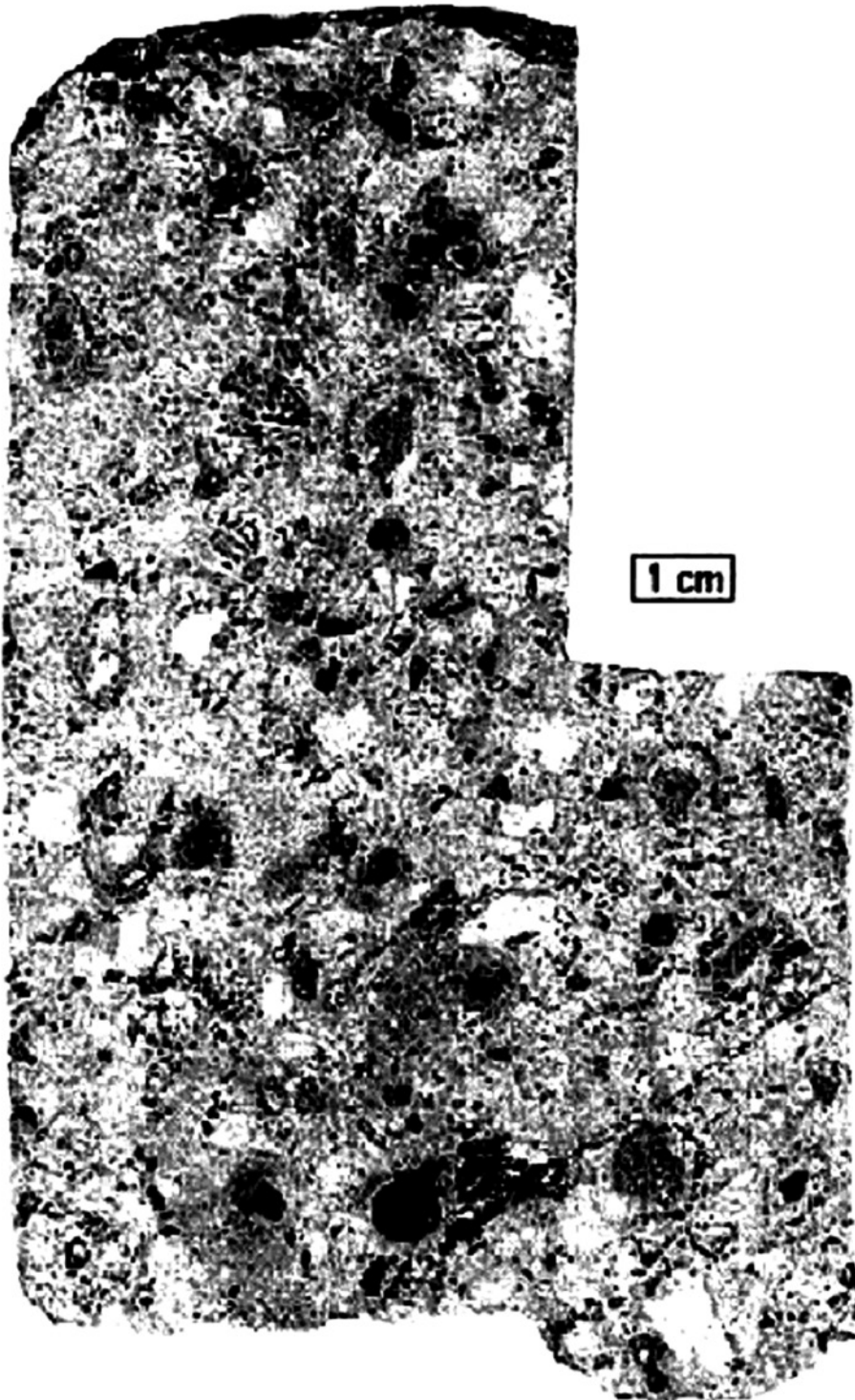
La necesidad de usar métodos no destructivos se hace más obvia en el caso de Chicxulub, ya que se trata de material cuya disponibilidad es sumamente limitada.

En el presente estudio la ER se aplicó a la caracterización mineralógica de las brechas de impacto del cráter Chicxulub y se examinaron en general las posibilidades del método para el estudio de las impactitas. Los espectros Raman fueron obtenidos por medio de un barrido detallado en una muestra de la brecha de impacto proveniente del núcleo del pozo Yucatán 6, de Pemex.

Para este estudio fue utilizado el espectrómetro Raman modelo T64000 Jobin Yvon equipado con un láser de argón con longitud de onda en la región visible ($\lambda=514.5$ nm), ubicado en el Laboratorio de Física Cristalina del Instituto de Materiales, Universidad de Nantes (Francia). El montaje de las muestras permitió registrar los espectros tanto en la configuración macroscópica como en la configuración microscópica. La superficie estudiada varía entonces de 1 mm² en la configuración macroscópica a 10 mm² bajo el microscopio. Los espectros fueron comparados y presentados usando el programa GRAMS II (Galactic Corporation). Todos los espectros se obtuvieron en condiciones analíticas semejantes, razón por la cual los parámetros de las bandas pueden ser directamente comparadas entre un espectro y otro.

Una placa de 10 x 6 cm de la brecha de impacto proveniente del núcleo 14 (1208-1211 m.b.n.m.) correspondiente al pozo de exploración Yucatán 6 de Pemex, fue seleccionada como muestra de estudio (Fig. 3.4.2). La roca es una brecha polimíctica. La matriz de la brecha ocupa cerca del 50% en volumen y se compone principalmente de calcita micrítica, de acuerdo con estudios de catodoluminiscencia realizados con anterioridad. Los clastos llegan a medir hasta un centímetro en tamaño. Entre los clastos predominan fragmentos del basamento cristalino (ígneo y metamórfico), notablemente transformados por el impacto, y fragmentos arcillosos de forma subredondeada, los cuales representan, probablemente, material fundido por el impacto y posteriormente alterado por procesos hidrotermales. Una proporción menor de los clastos está constituida por material sedimentario, prevaleciendo los clastos ricos en calcita y anhidrita sobre los de sílice. Cabe señalar que la proporción entre los clastos de diferente litología varía significativamente de un lugar a otro en el espacio reducido comprendido por el núcleo. Cristales de cuarzo chocado con rasgos planos de deformación se encuentran esporádicamente en la roca. La inspección mineralógica preliminar de la muestra permite concluir que la roca sufrió alteración hidrotermal de baja temperatura. La muestra fue inspeccionada cuidadosamente con el microscopio estereoscópico a fin de localizar los fragmentos del basamento cristalino en los cuales era probable la presencia de polimorfos de alta presión. En consecuencia, más de 30 sitios fueron seleccionados para el análisis por ER.

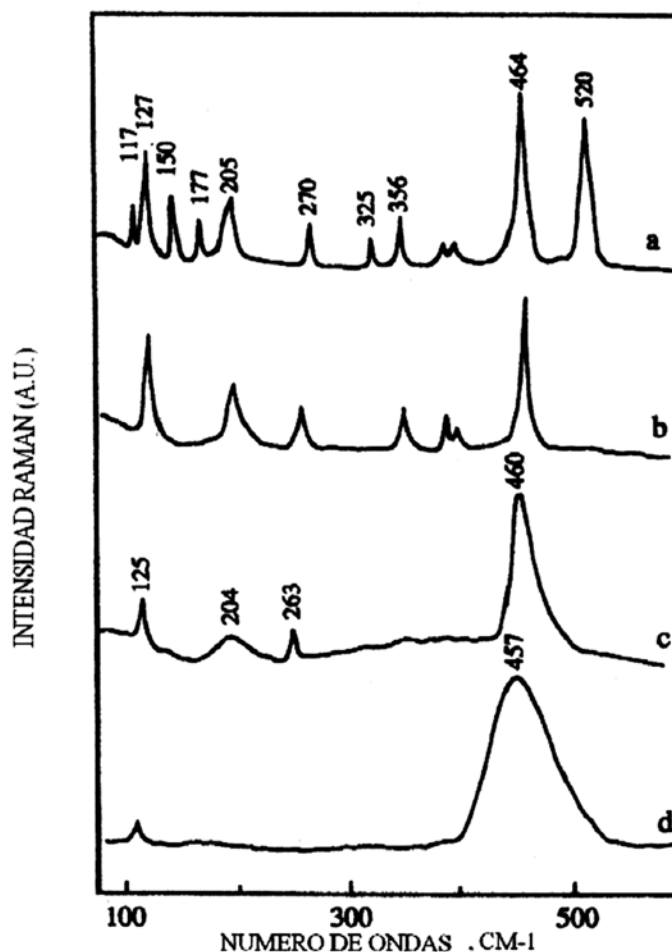
Los espectros sumarios fueron obtenidos por medio de un barrido detallado en cada uno de los fragmentos de interés. En la mitad de los fragmentos analizados de esta manera fue identificada calcita como fase principal, con líneas características cercanas a 152, 278, 710 y 1084 cm⁻¹. Las fases dominantes identificadas en otros fragmentos son albita (479, 508 cm⁻¹) y cuarzo (464 cm⁻¹).



►Figura 3.4.2 Muestra de la brecha de impacto proveniente del núcleo Y6N19 del pozo Yucatán-6, Pemex (intervalo 1377-1379 m).

La figura 3.4.3a-d muestra cuatro espectros Raman típicos obtenidos de las rocas de Chicxulub que fueron registrados en el intervalo espectral 100-1300 cm^{-1} . Las frecuencias de todas las líneas observadas para cada sección estudiada se dan en la tabla 3.4.1. Esta tabla suma también los datos publicados para α - cuarzo y la coesita, así como también las líneas de Raman de la coesita sintética y de las rocas de impacto de la Arizona (USA).

Los resultados del estudio muestran que las impactitas de Chicxulub contienen principalmente tres polimorfos de sílice: el original α - cuarzo y dos variedades de alta presión - coesita y cuarzo desordenado. α - cuarzo se puede identificar inmediatamente en base de su línea Raman más intensa cerca de 464 cm^{-1} . La coesita natural se caracteriza por una línea más intensa cercana a 520 cm^{-1} y otras de menor intensidad alrededor de 425, 356 y 270 cm^{-1} (Fig. 3.4.3a). Basándose en la identificación detallada de los modos vibracionales para diferentes modificaciones de sílice (Lazarev, 1995), estas bandas fueron asignadas a los modos vibracionales conocidos bajo términos espectroscópicos B_{1g} , E_g , A_{1g} . La línea más intensa de 520 cm^{-1} se ha asignado a un modo de valencia Si-O-Si (modo vibracional A_1), que está correlacionando con el modo de 464 cm^{-1} del α -cuarzo. Estas dos líneas más intensas (520 y 464 cm^{-1}) son suficientes para distinguir correctamente las dos formas cristalinas de SiO_2 .



► **Figura 3.4.3** Espectros Raman de las impactitas provenientes del cráter Chicxulub (México): a-coesita+cuarzo, b-cuarzo con la estructura ordenada, c-cuarzo con el desorden estructural intermedio, d-cuarzo con la estructura desordenada (Ostrooumov *et al.*, 2002b).

Atribución de bandas	Coesita 1 sintética	Coesita 2 natural	R79-2 Chicxulub	R77-17 Chicxulub	Coesita, Arizona 3	Cuarzo 4 natural
CS	116 f	116 f	117 f	-	115.9 m	-
QZ			127 f	127 m	127.8 m	128 f
CS	150.5 m	151 m	150 m	-	151 m	-
CS	175.5 f	176 f	177 f	-	175.7 f	-
CS+QZ	203.5 m	204 m	205 m	205 m	205 m	207 f,an
QZ	-	-	-	264 m	-	264 m
CS	268 f	269 f	270 f	-	271 f	-
CS	325.7 m	326m	325 m	-	325 m	-
CS+QZ	354.7 m	355 m	356 m	356 m	355 m	356 m
QZ	-	-	394 d	395 m	-	395 m, sp
QZ	-	-	401 d	-	-	401 d
CS	425.5 m	427 m	-	-	425 m	-
QZ	465.6 m	466 m	464 m	464 m	463 mf	464 mf
CS	520 mf	521 mf	520 f	-	521 s	-
QZ	-	-	-	695 d	-	696 d
CS	-	785 d	-	-	-	-
QZ	-	-	794 d	795 d	-	795 w,sp
QZ	-	-	804 d	806 d	-	807 d
CS	-	815 d	-	-	-	-
CS	-	837 d	834 d	-	-	-
CS	-	1036 d	-	-	-	-
CS+QZ	-	1065 d	1064 d	1065 d	-	1066 d, sp
QZ	-	-	1081 d	1082 d	-	1083 d
CS	-	1144 d	-	-	-	-
CS+QZ	-	1164 d	1160 d	1162 d	-	1161 d
QZ	-	-	1232 d	1230 d	-	1231 d

► **Tabla 3.4.1** Bandas Raman (cm^{-1}) para impactitas Chicxulub, coesita natural (CS) y cuarzo (QZ) entre 100 y 1300 cm^{-1} . Intensidad de bandas: d, débil; m, mediana; f, fuerte; mf, muy fuerte; an, ancho; sp, superpuesto.

Los siguientes razonamientos de carácter teórico general contribuyen a nuestra interpretación de los espectros. Los espectros Raman reflejan movimientos de los átomos en su entorno químico-estructural, en este caso, de Si y O en coordinación tetraédrica en la estructura de armazón (del inglés “framework”) de diferentes fases de sílice. Las líneas superiores a 600 cm^{-1} se encuentran en correlación con los modos de las uniones Si-O intratetraédricos (modos de valencia), mientras que la aparición de las

bandas por debajo de 400 cm^{-1} se debe a los modos de los ángulos Si-O-Si intertetraédricos (modos de torsión y deformación de las cadenas). Las vibraciones responsables de una banda en la región $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a las vibraciones más potentes relacionadas con el número de miembros en los anillos formados por los tetraedros SiO_4 en estructuras cíclicas con base en sílice. Por ejemplo, fue establecido que las estructuras con cuatro tetraedros SiO_4 (como en coesita o feldespatos) tienen varios modos T-O-T por arriba de 500 cm^{-1} , mientras que las estructuras cíclicas con seis miembros (cuarzo, cristobalita, tridimita) presentan un solo modo del mismo tipo por debajo de 400 cm^{-1} (Marfunin, 1995). De acuerdo con estos datos, los fragmentos estudiados contienen tanto las fases con unidades cíclicas de seis (cuarzo), como de cuatro (coesita) miembros.

El espectro Raman de α - cuarzo cristalino exhibe bandas cerca de 128, 206, 356, 395, 464, 696, 795, 806, 1082, 1160 cm^{-1} (Fig. 3.4.3b). La identificación detallada de los modos vibracionales de diversas formas de sílice ha sido realizada en publicaciones anteriores por varios autores que asignaron todas las bandas observadas (Lazarev, 1995). En varios fragmentos de la muestra fueron detectadas tres diferentes modificaciones de cuarzo: cristalino, de desorden intermedio y de alto desorden (Fig. 3.4.3). El desorden estructural y el diferente grado de cristalinidad del cuarzo se reflejan en sus espectros Raman (Fig. 3.3.3:c,d). Estos dos fenómenos provocan en los espectros Raman varios cambios significativos. Entre ellos hay que destacar los siguientes: la desaparición de una serie de las bandas, su gradual ensanchamiento y, finalmente, el cambio de las frecuencias de las bandas características. En particular, este cambio de la frecuencia (se observa, como regla, el desplazamiento a los números de onda más bajos) se puede atribuir al desorden estructural de la estructura interna del cuarzo cuando ella llega a ser cada vez más desordenada (Tabla 3.4.1).

El cambio hacia números de onda más bajos fue observado especialmente para la banda alrededor de 464 cm^{-1} (modo de valencia Si-O-Si) que indica, por lo general, que las distancias medias entre los átomos llegan a ser más grandes, es decir, que la red cristalina se expande levemente. El cuarzo cristalino se caracteriza por el espectro Raman con la banda intensa y bien definida cerca de 464 cm^{-1} . En el espectro Raman del cuarzo de desorden intermedio esta banda cambia de posición hacia 461 cm^{-1} y, además, desaparecen tres bandas de baja frecuencia ($401, 392, 354\text{ cm}^{-1}$). Finalmente, en el espectro Raman de una modificación de alto desorden aparece una sola banda cerca de 455 cm^{-1} (a veces, se observa también la banda cerca de 122 cm^{-1}) que se caracteriza por el cambio de la forma (ensanchamiento) y la disminución de la intensidad. El ensanchamiento de esta banda y la disminución paralela de la intensidad puede ser interpretado de tal manera que, durante el desorden estructural, la distribución de las longitudes y los ángulos de los enlaces entre y dentro de los tetraedros SiO_4 llegue a ser cada vez más irregular.

Sería muy importante indicar por aquí los resultados de un trabajo experimental (McMillan *et al.*, 1992) en el cual en las condiciones de laboratorio se ha simulado un fenómeno de choque de los cristales del cuarzo (con las presiones máximas entre 21.7 GPa y 31.4 GPa) y se han obtenido los espectros Raman correspondientes. De acuerdo con estos datos experimentales, la banda prominente cerca de 464 cm^{-1} en el cuarzo no chocado se desplaza a los números de onda más bajos en muestras chocadas: 463 cm^{-1} (21.7 GPa), 461 cm^{-1} (25.8 GPa), 455 cm^{-1} (31.4 GPa). En estos

experimentos, solamente la muestra de 31.4 GPa muestra el cambio de frecuencias más marcado para las bandas del cuarzo cristalino (cerca de 455, 800 y 1060 cm^{-1}), acompañados por su ensanchamiento considerable.

Por lo tanto, comparando nuestros resultados con éstos obtenidos en los experimentos de laboratorio, podemos asumir, con buena exactitud, que la formación del cuarzo desordenado en las impactitas de Chicxulub ocurrió por lo menos en la presión de 26-31 GPa, y más probable en una presión máxima de 31 GPa.

Con el fin de medir el grado de cristalinidad en la espectroscopia se usa así llamada anchura a media altura o más corto media-anchura (Γ) de la banda principal del cuarzo (464 cm^{-1}) en el espectro Raman. Los resultados de esta medición muestran que en los espectros Raman de las tres diferentes modificaciones del cuarzo la banda fundamental se caracteriza por el ensanchamiento gradual y como la consecuencia, por el aumento del valor de la media-anchura lo que confirma la disminución de su cristalinidad.

La media anchura de la banda intensa Raman cerca de 464 cm^{-1} aparece como el mejor indicador para investigar los cambios relacionados con el orden estructural. Los valores de la media anchura alrededor de 5-7 cm^{-1} son característicos para el cuarzo cristalino. El cuarzo con el desorden intermedio muestra el valor Γ entre 10-15 cm^{-1} , mientras que en muestras del cuarzo altamente desordenadas Γ es igual o más de 30 cm^{-1} (Tabla 3.4.2).

La interpretación de los resultados obtenidos permite confirmar que en la brecha polimíctica se encuentran fragmentos de basamento cristalino del Yucatán con rastros de polimorfos de SiO_2 de alta presión y especialmente de la coesita y el cuarzo desordenado. Estos estudios dan la base para creer que las fases de alta presión de sílice se encuentran presentes en la brecha polimíctica de la estructura Chicxulub, con lo cual la hipótesis de su origen por impacto meteorítico se ve favorecida. Por lo tanto, la presencia de estas fases de alta presión en las rocas del cráter Chicxulub fortalece la idea de su formación por impacto, y descarta la posibilidad de origen volcánico.

MODOS VIBRACIONALES	1	2	3
E	128	122-125	120-123
A1 (ancha)	207	200-204	-
E	265	260-263	-
A1 (débil)	356	353	-
E	394	-	-
E	401	-	-
A1 (fuerte)	464	458-460	455
Medio-anchura (Γ) de la banda 464 cm^{-1}	5	10-15	>30

► **Tabla 3.4.2** Posición y medio-anchura de las bandas Raman (cm^{-1}) entre 100 y 600 cm^{-1} para el cuarzo con diferente grado de cristalinidad: cristalino, de alto orden (1), de desorden intermedio (2) y de alto desorden (3) presentes en el cráter de Chicxulub.

En suma, la coexistencia de dos formas cristalinas de SiO_2 (es decir, de la coesita y el cuarzo desordenado) en las impactitas de Chicxulub ha sido comprobado por sus Raman espectros. Mientras que estos espectros son extremadamente sensibles a la orden de corto alcance ellos también producen la información sobre el desorden total. Por lo tanto, resulta que el orden estructural del cuarzo se puede caracterizar correctamente por la ER. El cambio de la frecuencia, ensanchamiento de bandas, así como también la desaparición de algunas bandas de baja frecuencia dependen fuertemente del grado de orden estructural. Midiendo la media anchura de la banda principal Raman de Si-O cerca de 464 cm^{-1} , se puede estimar el grado de desorden de la red incluso para el cuarzo altamente desordenado. Las muestras estudiadas en el laboratorio por el choque de alta presión muestran los espectros Raman muy similares a los mismos obtenidos en este estudio de las rocas de Chicxulub. Por eso, aparece una evidencia bien definida que las rocas del cráter Chicxulub han experimentado un metamorfismo del choque. Por lo tanto, la ER es un método microanalítico de gran alcance para investigar el proceso del desorden estructural en los minerales y, en particular, en los polimorfos de sílice.

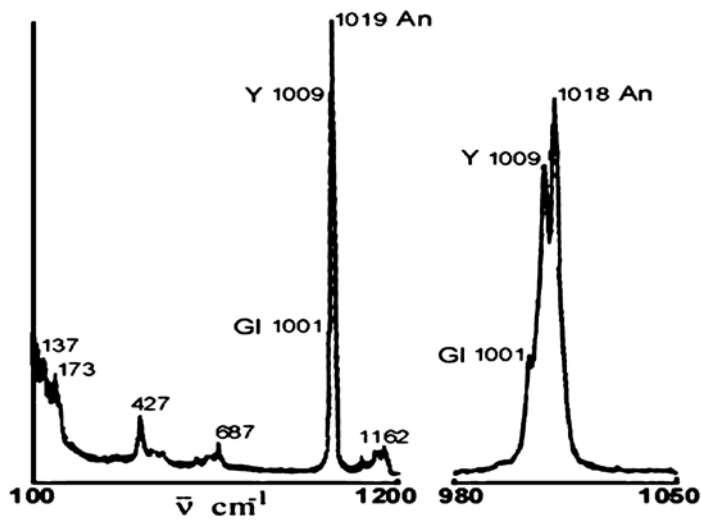
3.5. Inclusiones en minerales

Respecto a la microsonda electrónica la ER tiene la ventaja de poder analizar las inclusiones de minerales que no son observables en la superficie de la muestra, sino al interior de ella (inclusiones no superficiales). Igualmente, se analiza en la actualidad el contenido químico de las fases líquidas, sólidas y de vapor dentro de las inclusiones fluidas, aportando una enorme cantidad de datos adicionales al estudio microtermométrico de las últimas. En el trabajo de Burke (2001) se han resumido las fases que se observan en las inclusiones de minerales y las cuales son activas en la ER.

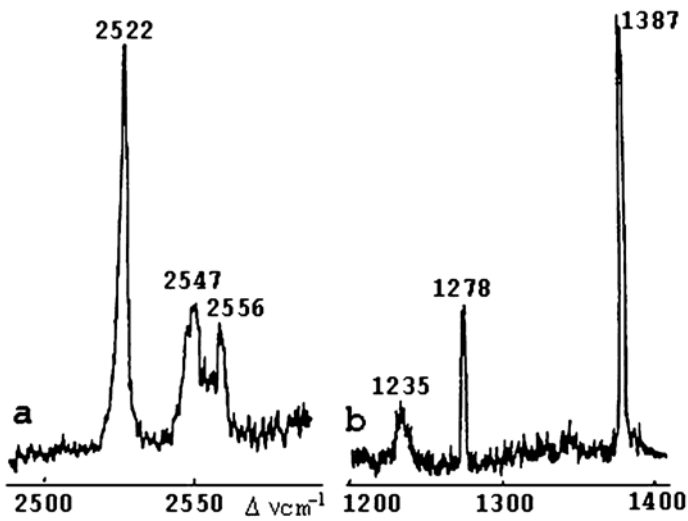
Las principales aplicaciones de estos estudios en las geociencias son las siguientes: 1. Identificación cualitativa de los componentes sólidos, líquidos y gaseosos de las inclusiones fluidas como el método de la “huella digital”; 2. Determinación semicuantitativa de la proporción entre dos o más componentes de la misma o diferente naturaleza en inclusiones (por ejemplo, entre CO_2 - CH_4); 3. Estimación del origen y las condiciones de formación de las fases sólidas dentro de las inclusiones.

Con la ayuda de la ER fueron identificados diferentes componentes en las inclusiones de los minerales entre los cuales algunos fluidos ($^{12}\text{CO}_2$, CH_4 y N_2) son de mayor importancia mientras que otros se observan sólo en algunos casos específicos (por ejemplo, $^{13}\text{CO}_2$, H_2S , SO_2 , CO , COS , H_2 , O_2 y NH_4). Los principales iones en las soluciones (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+3+} y Li^+) fueron detectados en la forma de los hidratos sólidos. Finalmente, existen numerosas investigaciones en las cuales la ER muestra que en los cristales naturales se observa la presencia de diversas inclusiones sólidas (como regla, fases minerales) que fueron atrapadas durante el proceso de formación (Nasdala *et al.*, 2004).

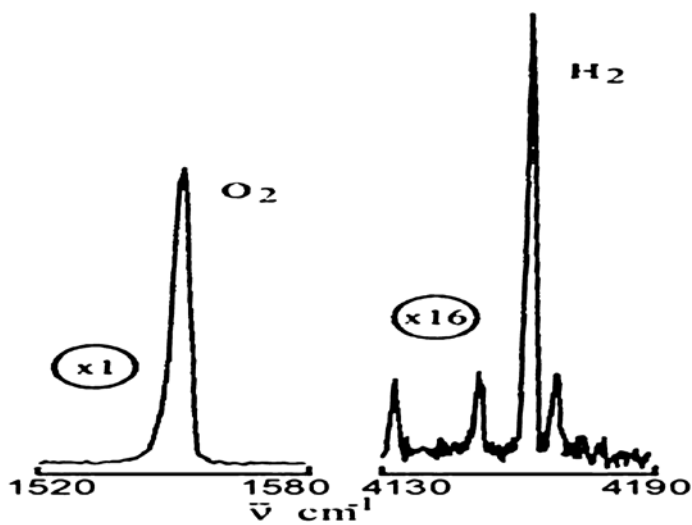
A continuación se presentan algunos ejemplos de espectros Raman (Figs. 3.5.1-3.5.3) obtenidos para fases distintas (sólidas, líquidas, vapor) del relleno de las inclusiones fluidas (Debussy *et al.*, 1989).



►Figura 3.5.1 Espectros Raman de las fases sólidas en inclusiones en halita: GI - glauberita, Y - yeso, An - anhidrita.



►Figura 3.5.2 Espectros Raman de H₂S sólido (a) y CO₂ sólido (b) grabados en inclusiones fluidas a temperatura -180 °C.



►Figura 3.5.3 Espectros Raman de gases O₂ y H₂ registrados en la fase de vapor de la inclusión fluida.

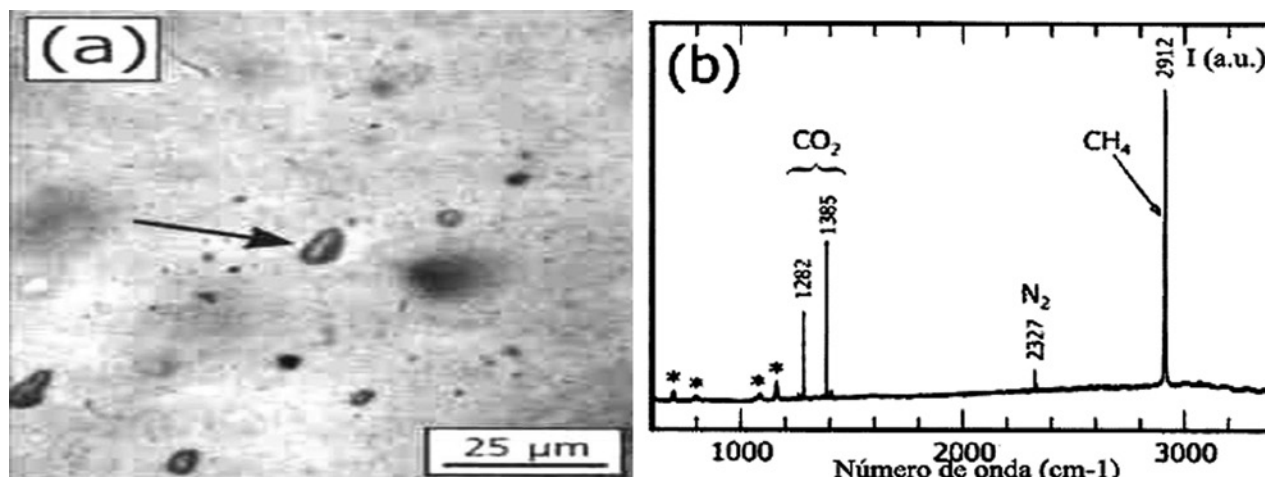
Las inclusiones fluidas en los minerales pueden ser usadas como los indicadores de las condiciones de formación (temperatura, presión, composición de fluidos) a condición de que la composición química y la densidad de las inclusiones individuales sean bien conocidas. La microespectroscopia Raman moderna alcanza la resolución efectiva del volumen mejor que $5\mu\text{m}^3$ y permite el análisis semi-cuantitativo de las inclusiones con el tamaño menos de $2\mu\text{m}$ en diámetro. La calibración empírica de un espectrómetro Raman por una mezcla de gases de una composición conocida y la densidad de las inclusiones son usadas actualmente en la cuantificación de las mezclas de los fluidos.

Tradicionalmente la micro-termometría ha sido la técnica más comúnmente utilizada para investigar inclusiones intraminerales. Las inclusiones son sometidas a un proceso de enfriamiento controlado en un microcriostato y, durante el aumento de temperatura posterior, se registra la temperatura a la cual ocurre la transición de fase. Esta temperatura puede ser tanto el punto de fusión de una fase sólida como también el punto de homogeneización de una mezcla gas/líquido. La temperatura de fusión u homogeneización de una inclusión ofrece información importante acerca de la naturaleza de la inclusión. Sistemas de un solo componente son fáciles de identificar por este método. Sin embargo, la micro-termometría es insuficiente para llevar a cabo la identificación del contenido de las inclusiones en sistemas que consisten de dos o más componentes. En estos casos la ER ha demostrado ser una herramienta muy apropiada para este fin, permitiendo un análisis de las inclusiones in situ y no destructivo.

Sin embargo, en el pasado se experimentaron una serie de dificultades con esta tecnología debido a la intensa fluorescencia de los minerales huésped. Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, se puede reducir substancialmente esta dificultad utilizando la espectroscopia FT-Raman con una fuente de láser del infrarrojo cercano. Por eso, se recomienda la obtención de los espectros de FT-Raman utilizando un espectrómetro FT-Raman, equipado con un láser infrarrojo de Nd-YAG (1064 nm).

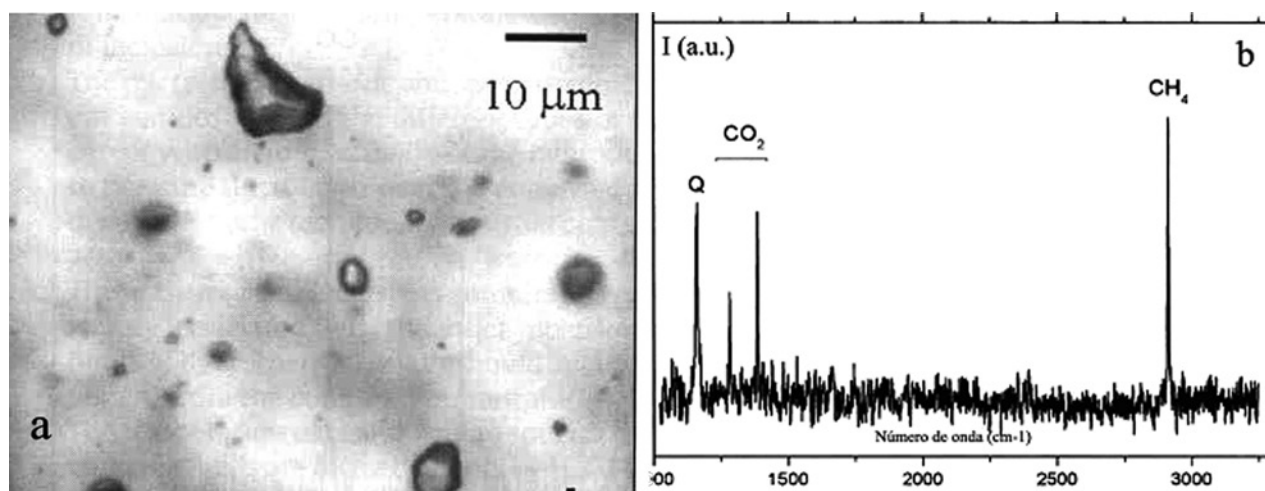
Veamos el ejemplo concreto que muestra la estimación semi-cuantitativa de la composición de gases (CO_2 - CH_4 - N_2) en una inclusión que fue observada en el cuarzo (Fig. 3.5.4a) de un yacimiento epitermal de oro en Australia (Nasdala *et al.*, 2004). La figura 3.5.4b muestra que en la región entre 600 y 3400 cm^{-1} se observan las bandas características de los tres componentes gaseosos y además, algunas bandas de la matriz del cuarzo. Sería conveniente comentar que las posiciones de las bandas de estos componentes son desplazados ligeramente a la región de los números de onda más bajos comparados con los valores correspondientes a la presión de 1 bar (1285 , 1388 , 2331 y 2917 cm^{-1} ; Burke, 2001). Este hecho es una evidencia de la presión elevada interna en la inclusión estudiada.

De acuerdo con la metodología que fue propuesta por Debussy *et al.* (1989), los áreas integradas de las bandas características son los parámetros básicos en la determinación de las fracciones relativas de los tres componentes gaseosos. El cálculo realizado muestra que en la inclusión estudiada el componente principal es CH_4 (73%), mientras que otros dos componentes se encuentran en la concentración subordinada: CO_2 (20%) y N_2 (7%).



► **Figura 3.5.4** Fotomicrografía de la inclusión de gas (a) en el cristal de cuarzo. Espectro Raman (b) de la parte central de inclusión en (a). Se observan las bandas de CH_4 , CO_2 y N_2 . Bandas Raman del cristal-anfitrión de cuarzo son marcados con asteriscos.

Sería importante subrayar que las inclusiones del mismo tipo también son características para los cuarzos que se formaron en otros yacimientos de oro de origen epitermal. En particular, las inclusiones de esta composición química (Fig. 3.5.5a,b) fueron descritos en los cuarzos de los yacimientos de Honduras (Bersani *et al.*, 2009b) y México (Ostrooumov, Bustamante, 2011). Entre estos últimos yacimientos mexicanos llaman la atención los depósitos hidrotermales polimetálicos de la región noreste del estado de Michoacán, donde resaltan por su importancia y las reservas de oro y plata las minas del distrito minero de El Oro-Tlalpujahua. Cabe mencionar que se realizó un estudio (micro-termometría y obtención de espectros Raman) de las inclusiones fluidas en cuarzo asociado a la mineralización en algunas vetas del sector Tlalpujahua. Los resultados obtenidos han mostrado que los fluidos mineralizados son formados principalmente por H_2O - NaCl - KCl - CO_2 - CH_4 y en base a los aspectos espectroscópicos y microtermométricos (las temperaturas de homogeneización entre 200-300°C) se puede afirmar que las vetas del distrito minero de El Oro-Tlalpujahua son de índole epitermal, manifestándose casi siempre como filones de fisura.



► **Figura 3.5.5** Fotomicrografía (a) y el espectro Raman (b) de las inclusiones en cuarzo con alto contenido de fluidos CO_2 - CH_4 .

En suma, la micro-espectroscopia de FT-Raman ha demostrado ser una herramienta analítica muy útil para investigar inclusiones líquidas en matrices minerales, especialmente cuando las técnicas tradicionales tales como la micro-termometría no tienen éxito. La micro-espectroscopia FT-Raman del cercano infrarrojo ofrece posibilidades singulares si retrata de muestras que tengan la tendencia a fluorescer bajo irradiación con luz visible.

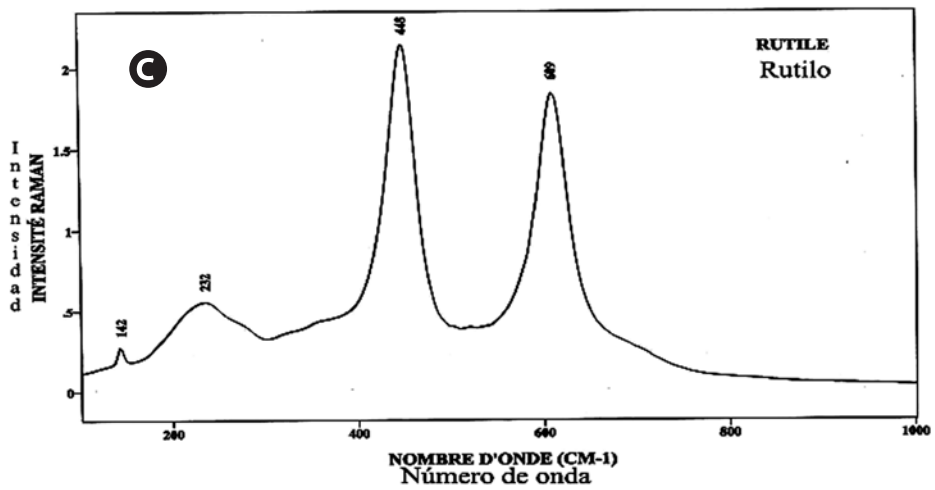
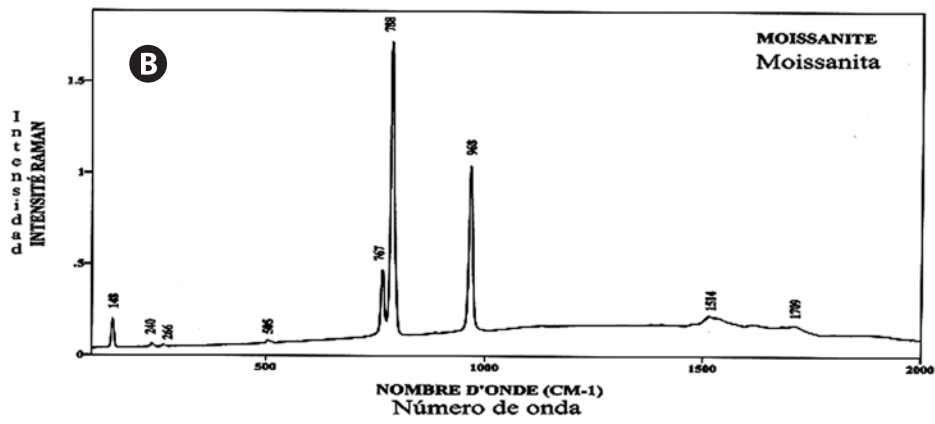
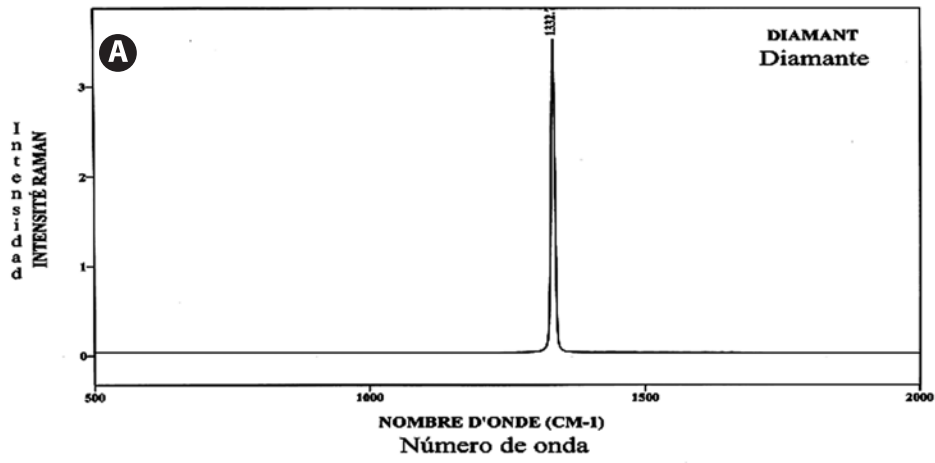
3.6 Minerales y materiales gemológicos

Hace 30 años muy pocos laboratorios usaban el método Raman en las investigaciones gemológicas. Los nuevos instrumentos Raman, más compactos y flexibles, han aparecido en el mercado en la última década lo que ha permitido convertir la ER en el método rutinario en la Gemología contemporánea. La ER resulta imprescindible en los estudios gemológicos ya que este método es rápido y no causa la destrucción de la muestra (Bersani, Lottici, 2010; Ostrooumov, Victoria, 2010; Kiefert, Karampelas, 2011; Ostrooumov, 2011). Actualmente la ER se aplica ampliamente en los laboratorios gemológicos para la resolución de los siguientes problemas principales:

1. Identificación de minerales y materiales gemológicos naturales,
2. Procedencia geográfica y origen geológico de minerales gemológicos,
3. Composición química semi-cuantitativa,
4. Naturaleza de inclusiones en minerales y materiales gemológicos,
5. Caracterización y estudio de diferentes tratamientos (térmicos, de irradiación, químicos, impregnación de diversos materiales),
6. Identificación de materiales gemológicos sintéticos e imitaciones,
7. Estudio de gemas históricas, arqueológicas y de patrimonio cultural (este problema también aparece en las investigaciones arqueométricas).

El ejemplo gemológico clásico muestra que por los espectros Raman se identifican todas las imitaciones de los diamantes que existen hasta la fecha en el mercado (Bersani, Lottici, 2010): moissanita SiC; rutilo TiO₂; bromelita BeO; periclasa MgO; óxido de zirconio (Zr,Hf)O₂; espinela MgAl₂O₄; casiterita SnO₂; scheelita CaWO₄; óxido de ytrio Y₂O₃; granate de ytrio y aluminio (YAG): (TR)₃Al₂(AlO₄)₃; granate de gadolinio-galio (GGG): Gd₃Ga₅O₁₂; aluminato de ytrio YAlO₃; titanato de estroncio SrTiO₃; niobato de litio LiNbO₃; tantalato de litio LiTaO₃; niobato de bario y sodio Ba₂NaNb₃O₁₅. La figura 3.6.1 representa los espectros Raman del diamante (con la única línea más intensa cerca de 1332 cm⁻¹) y dos de sus imitaciones sintéticas más usadas últimamente (moissanita y rutilo). Los espectros obtenidos de estos compuestos, como sus huellas digitales, muestran claras diferencias en la posición y la cantidad de las bandas características lo que se explica por su naturaleza cristaloquímica diferente.

El problema que está relacionada con la identificación de los minerales gemológicos naturales y sus análogos sintéticos es actualmente muy importante en la gemología contemporánea. Este problema cada día es más complejo por la aparición de nuevos materiales gemológicos entre los cuales se encuentran tanto los diferentes productos sintéticos como varias imitaciones de gemas naturales. Cuando la cristaloquímica (composición química y estructura cristalina) de las gemas naturales y sintéticas no coincide, los espectros Raman se distinguen claramente. En el caso, cuando se com-



► Figura 4.6.1 Espectros Raman del diamante (A) y dos de sus imitaciones: moissanita (B) y rutilo (C).

ran los mismos compuestos, por ejemplo, el rubí natural y el rubí sintético, los espectros Raman no siempre proporcionan información suficiente para una identificación correcta. En este último caso, sólo el estudio y la identificación de las inclusiones en los minerales y materiales gemológicos permiten con la ayuda de la ER obtener la información necesaria para distinguir las gemas naturales, sintéticas y sus imitaciones.

Para los gemólogos la identificación de las inclusiones en las gemas es de la más gran importancia para su autenticación y, al mismo tiempo, para la determinación de su procedencia geográfica y origen geológico. Antes de la utilización de la microsonda Raman la identificación de las inclusiones obligaba a una destrucción por lo menos de una parte de gemas. Actualmente, con el uso de esta técnica no destructiva “in situ”, los estudios de las inclusiones en las gemas pueden ser prácticamente realizados sin ninguna preparación de la muestra. Con la condición que la gema huésped sea transparente, el láser puede localizar la inclusión directamente a través de la cara de un cristal o de una faceta de piedra tallada permitiendo también el registro de su espectro Raman. Antes las inclusiones fueron identificadas por tales métodos como la observación visual y el análisis de microsonda electrónica. Este último método aseguraba solamente in análisis elemental que no siempre puede identificar completamente la naturaleza de las inclusiones.

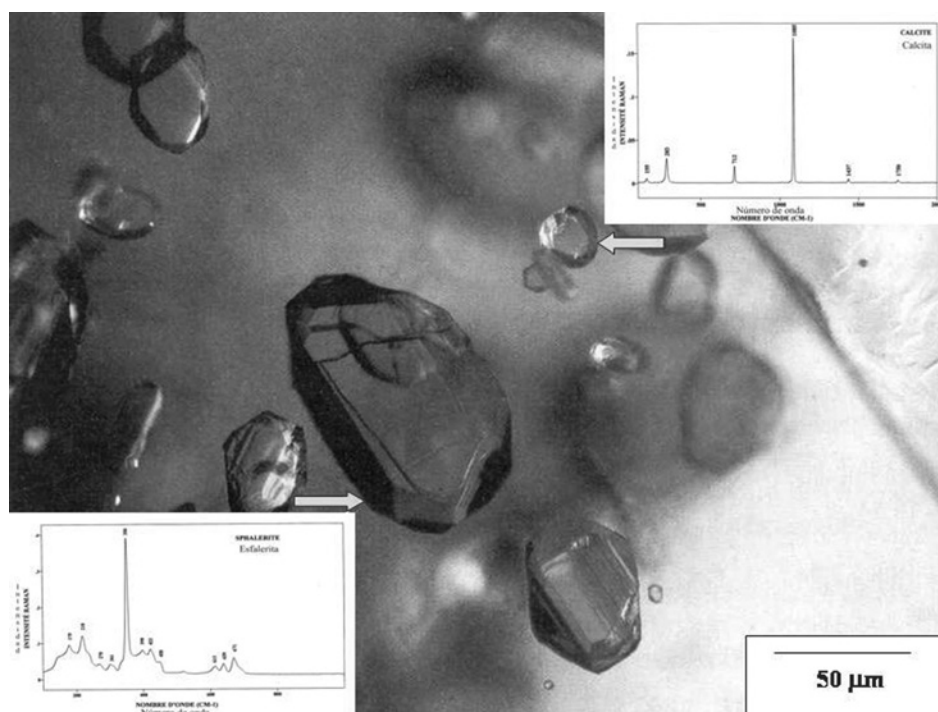
Con la ayuda de la ER, desde ahora es posible identificar la naturaleza de las inclusiones en los materiales gemológicos por sus espectros Raman. Prácticamente todos los láseres de los instrumentos Raman ($\lambda=456, 488, 514, 647, 676, 1064$ nm) se usan actualmente en la investigación de la naturaleza de las inclusiones y del cristal anfitrión, pero su aplicación, en cada caso concreto, depende de una composición química específica. La ER permite determinar las inclusiones hasta la profundidad de 5 mm y con los tamaños de unas micrómetros. El estudio de las inclusiones con ayuda de la micro-espectroscopia Raman permite distinguir claramente los minerales gemológicos naturales y los productos gemológicos sintéticos.

Con la ayuda de la ER muchas inclusiones sólidas y fluidas en los minerales gemológicos naturales fueron investigadas, por ejemplo, las siguientes: a) cromita, forsterita, grafito, granate, diopsido, en los diamantes; b) esfalerita, calcita, nefelina, fassaita en el rubí; c) oligoclasa, monacita, britolita, pargasita, flogopita, zircon, apatita, albita, rutilo en el zafiro; d) apatita, pirita, anfíbolo, N₂, CO₂ y hidrocarburos en la esmeralda.

Sería importante subrayar que la naturaleza de las inclusiones permite obtener la información sobre la procedencia geográfica y geológica de los minerales gemológicos determinados. Así, Dele-Dubois et al. (1997) han proporcionado el listado de las inclusiones sólidas más comunes en el rubí de algunos yacimientos clásicos. La distinción es posible ya que algunas inclusiones son característicos para diferentes asociaciones mineralógicas: piroxeno y nefelina ocurren en vetas volcánicas (Tailandia, Camboya), la calcita, esfalerita, anfíbolo y espinela (Fig. 3.6.2) se forman en carbonatos metamórficos (Birmania), mientras que el cuarzo y la apatita aparecen en los yacimientos metasomáticos (Vietnam).

Por otro lado, algunas inclusiones sólidas no están relacionadas con el origen geológico. Por ejemplo, las inclusiones del rutilo se observan en los cristales de zafiros de diferente origen (Palanza *et al.*, 2008). Al mismo tiempo, en los zafiros de

origen magmático (basaltos alcalinos) son típicos las inclusiones de zircón (líneas Raman: 1009 cm^{-1} , $437\text{-}356\text{ cm}^{-1}$), mientras que en los mismos de origen metamórfico (mármoles) se observan las inclusiones de diásporo (líneas Raman: 448 , 666 , 1190 cm^{-1}), calcita (líneas Raman: 1084 , 710 , 210 , 144 cm^{-1}) y CO_2 (líneas Raman: 1284 , 1389 cm^{-1}). Es obvio que todas las fases minerales sólidas que fueron encontradas en inclusiones de estas dos variedades del corindón se caracterizan por los espectros Raman los cuales tienen el carácter de una huella digital. Lo mismo se puede decir y sobre las inclusiones fluidas ya que la composición química de las soluciones hidrotermales es característica para los yacimientos de diferente origen geológico.



►Figura 3.6.2 Inclusiones de calcita (líneas Raman: 1085 , 712 , 283 cm^{-1}) y esfalerita (líneas Raman: 218 , 350 , 671 cm^{-1}) en los cristales de rubí natural que se forma en carbonatos metamórficos.

Veamos ahora las diferencias entre las inclusiones que se observan en los minerales gemológicos naturales y sintéticos. La identificación de los rastros de fabricación en los cristales sintéticos es su más importante elemento en la detección del origen artificial. Los restos del fundente y la presencia de los algunos cristales ajenos a la estructura cristalina de los productos sintéticos son siempre de naturaleza química muy diferente de las inclusiones en los minerales naturales. Los fundentes y los restos de fabricación que se observan en las fisuras son más a menudo los compuestos alcalinos (litio, sodio, potasio) de varios ácidos (Mo, V, W, B, etc.), y más raramente, los fluoruros de aluminio o de plomo. Entre las inclusiones sólidas en los cristales sintéticos se observan más a menudo las siguientes: óxido de molibdeno, vanadatos, molibdatos y fluoruro de aluminio (Fig. 3.6.3).

En las esmeraldas fabricadas por el método hidrotermal fueron identificadas las inclusiones de la fenacita que es el mineral característico para una cristalización artificial hidrotermal (por diferentes métodos: Linde, Gilson, Seiko, Lennix). Esta inclusión fue identificada por una línea intensa cerca de 876 cm^{-1} y tres líneas más débiles alrededor de 948 , 920 , y 914 cm^{-1} .



► **Figura 3.6.3** Inclusiones de vanadatos de sodio en el rubí sintético (líneas Raman - rubí anfitrión: 419, 577, 750 cm^{-1} ; vanadatos de sodio: 827, 360 y 330 cm^{-1}).

Los cristales de esmeralda fabricados por la disolución anhidra (método Chatham) contienen las inclusiones de los polimolibdatos alcalinos (línea Raman: 960-940 cm^{-1}) y las inclusiones del solvente fundido con las líneas 221 y 570 cm^{-1} . En las esmeraldas de Lennix fueron identificadas las líneas del óxido de MoO_3 (líneas Raman: 820 y 998 cm^{-1}).

En el rubí sintético (método Kashan) fueron identificados los carbonatos (líneas Raman: 1084, 710, 210, 144 cm^{-1}) y la criolita (líneas Raman: 552, 395, 340, 162 cm^{-1}). En los rubíes de Ramaura fueron determinados los ortovanadatos de sodio con las líneas Raman características alrededor de 827, 360 y 330 cm^{-1} (Figura 3.6.3). El rubí sintético de Knischka y Chatam fueron observados los polimolibdatos alcalinos. El rubí Douros se caracteriza por las líneas Raman cerca de 133, 824 y 850 cm^{-1} que están relacionadas con la presencia del solvente.

Los espectros Raman del zircón se caracterizan por una banda principal alrededor de 1010 cm^{-1} . Para los cristales naturales esta banda se observa en el rango de 1008-1003 cm^{-1} y se caracteriza por media-anchura de 2-5 cm^{-1} , mientras que los cristales sintéticos se distinguen por el desplazamiento de esta banda a los números de onda más altos (1010 cm^{-1}) y por el valor de la media anchura alrededor de 1 cm^{-1} .

3.7. Archeometría: Degradación en monumentos históricos

Actualmente la ER se utiliza ampliamente en el estudio de los objetos de arte, arqueología y patrimonio cultural como, por ejemplo, en la identificación y caracterización de los procesos y materiales siguientes:

1. Degradación en monumentos históricos y objetos de arte,
2. Pigmentos, tintes y colorantes,
3. Manuscritos, papel y pergamino,
4. Pinturas murales,
5. Frescos prehistóricos, romanos y medievales,
6. Metales y sus productos de corrosión
7. Vidrios y cerámica,
8. Telas, tejidos y textil,
9. Biomateriales arqueológicos,
10. Gemas históricas y arqueológicas,
11. Objetos de museos: autenticidad y falsificación de materiales.

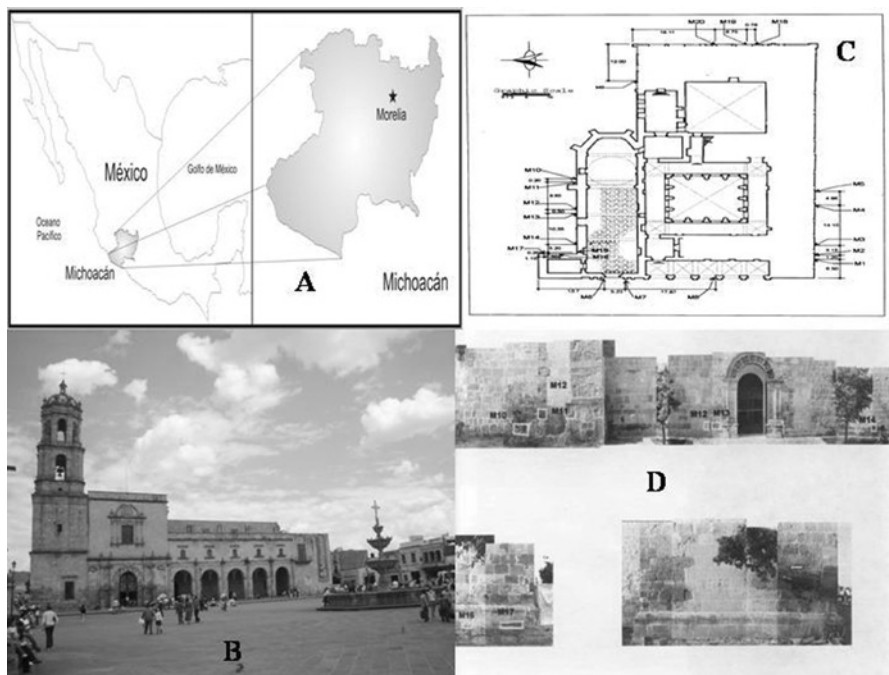
Veamos, por ejemplo, el primer caso que está relacionado con el estudio de los procesos de degradación en monumentos históricos. Existe un consenso general de que al principio del tercer milenio sería importante llevar a cabo en todo el mundo actividades urgentes y necesarias para la preservación y conservación de los monumentos y edificios históricos. Sin duda alguna, el primer paso en cualquier estudio de este tipo es la identificación y caracterización de los procesos y fenómenos de alterabilidad más significativos que se desarrollaron y se desarrollan en los materiales pétreos naturales. Se conoce que estos materiales se caracterizan no sólo por poseer diferentes composiciones mineralógicas y particularidades geoquímicas, sino también por presentar diversas texturas petrográficas. Por eso, resulta claro que solamente sobre la base del conocimiento de la composición mineralógica, rasgos geoquímicos y petrografía de estos materiales, sería posible explicar los mecanismos y particularidades de su intemperismo natural y/o urbano, lo que finalmente serviría para proponer en cada caso concreto las metodologías adecuadas para su conservación en el patrimonio histórico.

Últimamente, en algunos países europeos tales como Italia, Francia y España se iniciaron estudios mineralógicos y geoquímicos de los procesos de degradación que durante siglos se han desarrollado en diferentes edificios y monumentos históricos. Como resultado de estas investigaciones se distinguen actualmente los siguientes procesos de alterabilidad más significativos: formación de pátinas de cantera, alteración en ambientes industriales y urbanos, interacción con otros materiales de construcción, biodeterioro y pátinas naturales y depósitos en fuentes monumentales.

Por otro lado, en el continente americano, y en particular en México, se han empezado recientemente algunas investigaciones de este tipo lo que ha permitido obtener una serie de los resultados nuevos e importantes desde el punto de vista de la caracterización de materiales de interés en el Patrimonio Cultural e Histórico. Tomando en cuenta que muchos monumentos históricos de diferentes épocas en América Latina, por su edad, corresponden a varios conjuntos arquitectónicos europeos, sería importante continuar actualmente con estos estudios comparativos aplicando las técnicas espectroscópicas no destructivas (en particular, la ER y espectroscopia infrarroja de reflexión). Los resultados obtenidos van a aportar nuevos datos a la mineralogía de las formaciones minerales recientes que son características de los procesos de degradación en los monumentos históricos mexicanos. Estos datos, a su vez, podrán servir en un futuro estudio sistemático de los conjuntos arquitectónicos en distintas ciudades de la República Mexicana que son consideradas en el mundo como patrimonio de la humanidad.

Considerando lo anterior, el objetivo de este capítulo es caracterizar, desde el punto de vista mineralógico-geoquímico, los procesos de degradación que son característicos en las rocas volcánicas piroclásticas (ignimbritas) usadas en la construcción de los edificios del centro histórico de la ciudad de Morelia, en particular de los Exconventos de San Francisco y San Agustín (Fig. 3.7.1). La construcción inicial del primer convento se sitúa entre los años 1525 a 1536, siendo terminada finalmente en 1610. El Exconvento San Agustín fue terminado en 1550.

►Figura 3.7.1 (A) Ciudad de Morelia (Michoacán, México) y Exconvento San Francisco, construido en 1513, que se encuentra en el centro histórico (B). Plano del Exconvento San Francisco, en el que se muestra la ubicación de los diferentes bloques donde se obtuvieron muestras de cantera para el presente estudio (C y D).



Se eligió el estudio de estos Exconventos debido a que fueron los primeros complejos arquitectónicos de Morelia en construirse enteramente a partir de rocas volcánicas piroclásticas (“cantera”) y que, además, engloban todas las etapas posteriores de construcción y reconstrucción de la ciudad.

Al principio de esta investigación se realizó una serie de observaciones megascópicas de los materiales pétreos (“cantera”), tanto inalterados (“sanos”) como alterados (deteriorados), con la finalidad de identificar los sitios más afectados por los procesos de intemperismo natural y/o urbano. Luego se llevó a cabo el muestreo detallado en diferentes partes alteradas de estos conventos con el fin de realizar el análisis instrumental por medio de las técnicas espectroscópicas, principalmente con la ayuda de la ER. Los espectros Raman fueron obtenidos en las mismas condiciones del registro las cuales se han descrito anteriormente en el capítulo 3.1.

En un reciente estudio, los geólogos de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (Morelia, México) han establecido que las ignimbritas que se usaron en la construcción del centro histórico de Morelia tuvieron su origen en la depresión de Atécuaro, localizada al sur de la ciudad (Ostrooumov *et al.*, 2003). Se recolectaron también muestras de esta depresión para compararlas con las muestras de los Exconventos de San Francisco y San Agustín.

Los espectros Raman que fueron obtenidos para las muestras inalteradas de las ignimbritas de Atecuaro muestran (Tabla 3.7.1) que estas rocas volcánicas se caracterizan por la composición mineralógica compleja. La micro-espectroscopia Raman revela, en este caso, en el intervalo 100-4000 cm^{-1} varias bandas características de los fenocristales de los siguientes minerales: feldespatos alcalinos (sanidina), plagioclasas (oligoclasa-andesina), polimorfos de sílice (cuarzo, cristobalita, tridimita, ópalo), biotita y fragmentos de vidrio volcánico con diferente grado de devitrificación.

El cuarzo fue identificado en base de su línea Raman más intensa cerca de 464 cm^{-1} . Otros polimorfos de sílice fueron determinados por las líneas alrededor de 417 cm^{-1} (cristobalita) y 403 y 422 cm^{-1} (tridimita). La presencia de los feldespatos se ha confirmada por las bandas características cerca de 197 y 285 cm^{-1} (oligoclasa-andesina) y alrededor de 161, 474 y 514 cm^{-1} (sanidina).

Los espectros Raman de las muestras naturales de ignimbritas exhiben algunas líneas características que se observan entre 100 y 550 cm^{-1} . De acuerdo con los datos publicados (Ostrooumov *et al.*, 1999a) estas líneas coinciden con cuatro intensas bandas superpuestas del ópalo que se observan cerca de 312, 410, 450 y 489 cm^{-1} . Algunos fenocristales de la mica (biotita) se han identificado por las líneas Raman alrededor de 262, 423 y 700 cm^{-1} .

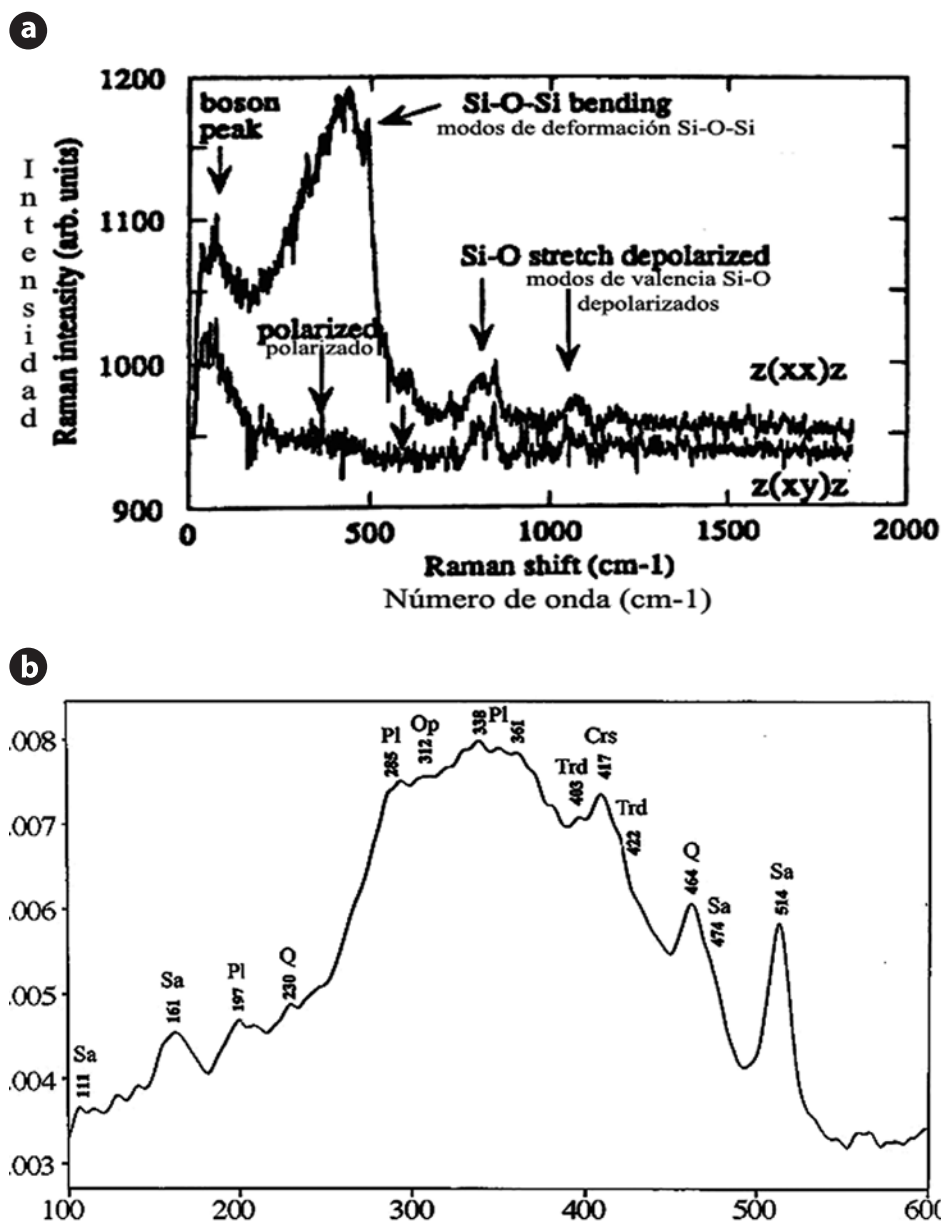
► **Tabla 3.7.1** Posición aproximativa (cm^{-1}) para las bandas Raman de los minerales en las ignimbritas inalteradas y deterioradas.

Ignimbrita inalterada	Minerales	Ignimbrita deteriorada	Neoformaciones
161	Sa	170	Ank
197	Pl	280	Cal
285	Pl	312	HI
312	Op	342	HI
338	Pl	463	Ca-P
403	Trd	493	Gp
410	Op	620	Gp
417	Crs	712	Cal
422	Trd	970	Ca-P
450	Op	1008	Gp
474	Sa	1085	Cal
489	Op	1093	Ank
514	Sa	1140	Gp

Observación: Sa - Sanidina, Pl - Plagioclasa (Andesina), Q - Cuarzo, Op - Ópalo, Trd - Tridimita, Crs - Cristobalita, Gp - Yeso, HI - Halita, Cal - Calcita, Ank - Ankerita, Ca-P - fosfato de calcio.

Los espectros Raman del vidrio volcánico exhiben una fuerte, amplia y asimétrica banda que se observa cerca de 440 cm^{-1} (T-O-T modo vibracional) y la cual es el

índice espectroscópico de los anillos cíclicos los cuales contienen cuatro tetraedros SiO_4 (Fig. 3.7.2a; Tabla 3.7.2).



►Figura 3.7.2 Espectros Raman de vidrios volcánicos inalterados (a) y devitrificados (b).

Los espectros característicos Raman del vidrio volcánico inalterado son típicos para las ignimbritas que presentan buena consolidación y mejores propiedades de resistencia mecánica a los procesos de intemperismo. Al mismo tiempo, algunos de estos espectros revelan también que el vidrio volcánico de varias ignimbritas ha cristalizado (devitrificado) como agregados criptocristalinos de sanidina, plagioclasa, ópalo, cristobalita y tridimita (Fig. 3.7.2b).

En suma, los espectros Raman obtenidos para las ignimbritas inalteradas en la región 100-4000 cm^{-1} revelan algunas bandas características de los fenocristales de feldespatos alcalinos, plagioclasas, polimorfos de sílice (cuarzo, cristobalita, tridimita, ópalo) y de los fragmentos del vidrio volcánico con el diferente (mayor o menor) grado de devitrificación.

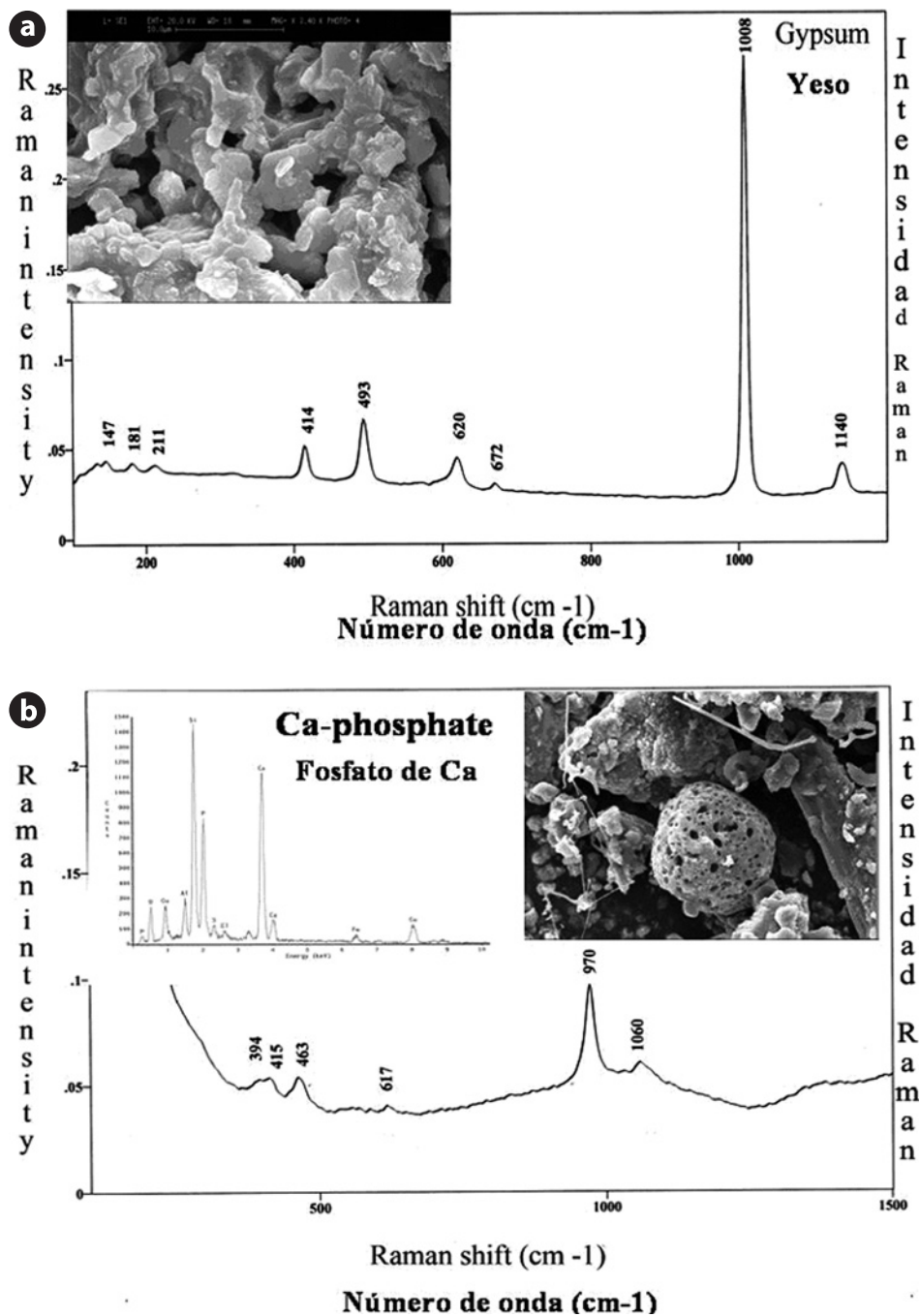
Compuestos	Bandas Raman								
	100-200	200-300	300-400	400-600	600-900	900-1200	1600-1700	2500-2900	3000-3300
Vidrio volcánico de ignimbritas inalteradas	-	-	400	440	782	970 1077	-	-	-
Vidrio volcánico devitrificado de ignimbritas deterioradas	161	230	312	403	618	914	1615	2900	3200
	197	285	338	417	645	956			
			361	422					
				464					
				474					
			514						

► **Tabla 3.7.2** Posición aproximativa (cm^{-1}) de las bandas Raman para vidrio volcánico inalterado y devitrificado.

La figura 3.7.3 muestra los espectros Raman obtenidos en el intervalo 100-1500 cm^{-1} para las ignimbritas deterioradas de los Exconventos de San Francisco y del San Agustín. En este caso el estudio Raman ha permitido confirmar por primera vez en una serie de muestras de estos Exconventos (M1, M2, M6, M20 y varias otras - Fig. 3.7.1C,D), la presencia de nuevas fases minerales (llamadas neoformaciones) que no son características para las rocas volcánicas de este tipo. Entre estos minerales llama la atención la formación de sulfatos y carbonatos de calcio (yeso, calcita y muy rara vez, ankerita) (Fig. 3.7.3a; Tabla 3.7.1).

Además, en los espectros Raman de estas muestras fueron observadas algunas bandas débiles de unos compuestos más raros. Por ejemplo, las bandas cerca de 342 y 312 cm^{-1} confirman la presencia de un halogenuro típico (halita), mientras que las bandas alrededor de 463 y 970 cm^{-1} son características para los compuestos que contienen el grupo PO_4 (fosfatos). Por lo tanto, la ER ha revelado la formación de algunas fases minerales que están relacionadas con el intemperismo de los minerales primarios de las rocas estudiadas.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) ha corroborado la presencia de todos los minerales de neoformación que se habían encontrado mediante ER (Fig. 3.7.3). En particular, las formaciones de fosfatos se encuentran en forma de esferas que muy probablemente se han originado por contaminación urbana. Por lo tanto, la utilización de MEB ha complementado la información ya obtenida por ER. Tomando en cuenta este hecho de la presencia de neoformaciones (sulfatos, carbonatos, fosfatos y halogenuros) se les puede considerar como las primeras fases indicadoras del proceso de alteración específica urbana de las ignimbritas morelianas.



► Fig. 3.7.3: Espectros Raman de ignimbritas alteradas: (a) yeso y (b) fosfato de calcio.

Los espectros Raman de las ignimbritas alteradas exhiben también la presencia de las líneas cerca de 967 y 1630 cm^{-1} que son característicos para las agrupaciones Si-OH y las vibraciones H-O-H. Del mismo modo, es típica la presencia de una banda cerca de 3200 cm^{-1} de los grupos moleculares de agua. En estas muestras, ciertos fragmentos de los ópalos se caracterizan por las bandas típicas de algunos polimorfos cristalinos de sílice (cuarzo y tridimita). Todos estos datos confirman que durante el proceso de degradación de las ignimbritas se aumenta el grado de orden estructural del ópalo

y esta transformación de fases ocurre en el estado sólido. Por lo tanto, solamente la ER ha permitido mostrar que los polimorfos no cristalinos de sílice, en particular, el ópalo, se han transformado en las fases más ordenadas estructuralmente tales como cuarzo y tridimita.

Finalmente, fueron obtenidos los espectros Raman de las dos fracciones de las ignimbritas alteradas: 0.5-2.0 μm (arcilla gruesa) y $<0.5 \mu\text{m}$ (arcilla fina). Estos espectros muestran claramente las bandas típicas de los minerales arcillosos: haloisita y montmorillonita. En la región de las vibraciones de valencia del hidroxilo se observan, solamente dos bandas cerca de 3705 y 3630 cm^{-1} . Estas intensas bandas, a veces se caracterizan por la presencia de los superpuestos débiles (3617 y 3698 cm^{-1}) que fueron atribuidos a los hidroxilos internos y externos de la capa octaédrica de la estructura cristalina de las arcillas. Las vibraciones de la red de la haloisita también fueron observadas cerca de 397, 443, 845, 910 y 1100 cm^{-1} .

Los resultados de la investigación espectroscópica han mostrado que el material original de las rocas volcánicas estudiadas está constituido principalmente de fenocristales de cuarzo, plagioclasas, feldespatos potásicos, cristobalita, tridimita, biotita, fragmentos de vidrio volcánico con diferente grado de devitrificación. Se conoce que cada mineral constituyente de las rocas se altera de diferente manera: el cuarzo es muy estable y sólido a un agregado criptocristalino de minerales. Para el intemperismo de feldespatos son esenciales dos sustancias: bióxido de carbono y agua. Cuando los feldespatos se ponen en contacto con agua que contiene al ácido débil H_2CO_3 (ácido carbónico), el resultado es la formación de minerales arcillosos (haloisita y/o montmorillonita), carbonatos de potasio, sodio o calcio, y ciertas cantidades de sílice como se indica, a modo de ejemplo, en la siguiente reacción:



En las condiciones de intemperismo urbano, el material pétreo estudiado de los Exconventos de San Francisco y San Agustín se caracteriza principalmente por dos tipos de alteración secundaria de baja escala: pátinas de cantera con minerales arcillosos (montmorillonita y haloisita), y costras de alteración formadas por una asociación mineralógica exótica – sulfatos, cloruros, fosfatos y carbonatos. Las fases minerales indicadoras de los procesos de degradación son las siguientes: yeso, halita, calcita, ankerita y microesférulas de fosfato de calcio amorfo. La presencia de estas fases indica de manera bastante obvia que los principales elementos indicadores de alteración en los edificios históricos estudiados de los Exconventos San Francisco y San Agustín son azufre, cloro y fósforo. Al respecto de los fosfatos, que se identificaron sólo con la ayuda de la ER, se supone que estas formaciones tienen posiblemente origen industrial o provienen de la contaminación atmosférica.

Finalmente, sería conveniente subrayar que en diversos tipos de las rocas piroclásticas con distinto contenido de vidrio volcánico se desarrolla, como regla, el proceso de devitrificación. Así, el vidrio de algunas ignimbritas ha cristalizado (devitrificado) a agregados criptocristalinos de sanidina, cristobalita, tridimita y oligoclasa, mientras que los poros han sido rellenados con cristobalita, tridimita y hematita. En otros tipos de ignimbritas, el vidrio ha sido reemplazado por mezclas félsicas densas de cuarzo y sanidina o plagioclasa ácida. Al mismo tiempo, se observan ignimbritas

con vidrio relativamente fresco (no devitrificado) o algunas que presentan menor grado de devitrificación. Por lo tanto, es bastante obvio que las ignimbritas que presentan un soldamiento de alto grado en la matriz se caracterizan por tener mejores propiedades mecánicas y una resistencia considerablemente mayor a los procesos de intemperismo.

Los resultados aquí expuestos aportan nuevos datos a la mineralogía de las formaciones minerales recientes (Ostrooumov, 2009a) que son características de los procesos de degradación en los monumentos históricos en Morelia, Michoacán (México). Estos datos a su vez, podrán servir en un futuro estudio sistemático de los conjuntos arquitectónicos, no sólo en la ciudad de Morelia sino también en otras ciudades de la República Mexicana que son consideradas en el mundo como patrimonio de la humanidad.

» Conclusión

Las indudables ventajas analíticas de la ER y la reciente aparición en el mercado de microscopios Raman compactos han contribuido de modo decisivo a la aplicación amplia de esta técnica espectroscópica en Ciencias de la Tierra. Es muy importante subrayar que durante los últimos años la ER se ha movido afuera de los laboratorios especializados y se ha convertido en una técnica-estándar para la caracterización rápida y fácil de los materiales y objetos geológicos. Existe un consenso general de que al principio de este nuevo siglo la ER es una moderna técnica, no destructiva y no invasiva, de gran precisión y sensibilidad, fundamental para el desarrollo de análisis cualitativo y cuantitativo en geociencias. Tras haber repasado algunas aplicaciones concretas en Ciencias de la Tierra se puede concluir que es una técnica analítica que presenta un enorme potencial para llevar a cabo diversas investigaciones geológicas, sobre todo en estudios modernos en Mineralogía, Geoquímica, Petrología y ciencias planetarias. Además, la ER (conjuntamente con la espectrometría infrarroja de reflexión) es muy útil en la identificación rápida y precisa de los materiales gemológicos y gemas, sueltos o montados, así como también en el análisis no destructivo de diferentes fases minerales en los objetos de interés arqueológico, colecciones de museos y artesanías antiguas (Ostrooumov, 2011).

Por otro lado, sería conveniente comentar que en las investigaciones científicas no existe una sola técnica que permita resolver de una vez todos los problemas pendientes. Por eso, no podemos concluir que la ER proporciona más información que otras técnicas analíticas (Ostrooumov, 2009b). Esto podría ser correcto en algunos casos, pero en otros casos, otras técnicas proporcionan más datos importantes que la ER. La diferencia y una ventaja enorme de la ER en comparación con otras técnicas analíticas modernas es que la información puede ser obtenida de manera sencilla, directa y no destructiva. Mientras que la mayoría de las técnicas analíticas proporcionan sólo la información sobre la composición química o la estructura cristalina de una muestra analizada, con la ayuda de la ER se obtienen simultáneamente estos datos cristalinoquímicos.

Además, en la ciencia moderna no hay muchas técnicas analíticas que puedan analizar, al mismo tiempo, las sustancias sólidas, líquidas, gaseosas, cristalinas, desordenadas, amorfas, orgánicas o inorgánicas, así como también las mezclas de diferentes compuestos. Un aumento en velocidad de análisis y procesamiento de datos ha permitido proponer recientemente un mapeo Raman que puede proporcionar el conocimiento sobre la distribución espacial de los compuestos minerales en las muestras heterogéneas, lo que es difícil obtener con la ayuda de otras técnicas analíticas. Finalmente, sería conveniente subrayar que el gran futuro, sin duda alguna, van a tener los instrumentos singulares de la espectroscopia combinada o sistemas Raman híbridas (Raman+Infrarrojo, LIBS, MEB y fotoluminescencia) lo que permitirá llevar a cabo los estudios multifacéticos, combinar la ER con otras técnicas analíticas mostrando de esta manera su necesaria complementariedad en las investigaciones científicas que se desarrollan en Ciencias de la Tierra. En suma, la visión general de las aplicaciones y algunos ejemplos concretos que han sido presentados en esta monografía muestran la versatilidad, uso práctico y las ventajas analíticas de la técnica Raman en geociencias.

Bibliografía

- ▶ Adar, F., *Evolution and Revolution of Raman Instrumentations Application of Available Technologies to Spectroscopy and Microscopy*. In Handbook of Raman Spectroscopies From the Research Laboratory to the Process Line; Lewis, I. R., Edwards, H. G. M., Eds.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001; Chapter 2, p. 11.
- ▶ Anthony John W., Bideaux Richard A., Bladh Kenneth W., Nichols Monte C. 2003. *Handbook of Mineralogy*, Vol. V Borates, Carbonates, Sulfates. Mineral data Publishing.
- ▶ Ballirano, P., Maras, A. 2006. *Mineralogical characterization of the blue pigment of Michelangelo's fresco "The Last Judgment"*. American Mineralogist, 91, 997-1005.
- ▶ Bersani, D., Ando, S., Vignola, P. 2009a. *Micro-Raman spectroscopy as a routine tool for garnet analysis*. Spectrochimica Acta, Part A, 73, 484-491.
- ▶ Bersani, D., Salvioli-Mariani, E., Mattioli, M. 2009b. *Raman and micro-thermometric investigation of the fluid inclusions in quartz in a gold-rich formation from Lepaguare mining district (Honduras, Central America)*. Spectrochimica Acta, Part A, 73, 443-449.
- ▶ Bersani, D., Lottici, P. 2010. *Applications of Raman spectroscopy to gemology*. Analytical Bioanalytical Chemistry, 397, 7, 2631-2646.
- ▶ Burke, E. 2001. *Raman microspectrometry of fluid inclusion*. Lithos, 139, 139-158.
- ▶ Chalmers J. 2012. *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. J. Wiley & Sons Ltd.
- ▶ Dele-Dubois, M., Dhamelincourt, P., Schubnel, H. 1980. *Etude par spectrométrie Raman d'inclusions dans les diamants, saphirs et émeraudes*. Revue de Gemmologie, 63, 11-14.
- ▶ Dele-Dubois, M., Dhamelincourt, P., Poirot, J., Schubnel, H. 1986. *Differentiation between natural gems and synthetic minerals by laser Raman microspectrometry*. Journal Molecular Structure, 143, 135-138.
- ▶ Dele-Dubois, M., Dhamelincourt, P., Poirot, J. 1997. *Use of spectroscopic techniques for the study of natural and synthetic gems: application to rubies*. Journal of Raman Spectroscopy, 28, 673-676.
- ▶ Dhamelincourt P., Bisson, P. 1977. *Principe et réalisation d'un microscope optique utilisant l'effet Raman*. Microscopica Acta, 79, 267-276.
- ▶ Domingo, C. 2011. *Técnicas de espectroscopia Raman aplicadas en conservación*. "La Ciencia y el Arte", M. del Egidio, D. Juanes (Eds.), IPCE, MCU, Madrid.
- ▶ Dubessy, J., Poty, B., Ramboz, C., 1989. *Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions*. European Journal of Mineralogy, 1, 517-534.
- ▶ Edwards, H., Chalmers, J. 2005. *Practical Raman spectroscopy and complementary techniques*. In: Edwards H., Chalmers J. (Eds.) Raman spectroscopy in Archaeology and Art history. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- ▶ Edwards, H., Esam, M. 2011. *Raman spectroscopy of archaeological and ancient resins*. Spectrochimica Acta, Part A, 80, 49-54.
- ▶ Faulques, E., Fritsch, E., Ostrooumov, M. 2001. *Spectroscopy of natural Silica-rich glasses*. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 96, 6, 120-128.
- ▶ Galan Huertas, E. 2004. *Mineralogía Aplicada*. Editorial Síntesis. Madrid.
- ▶ Jehlicka, J., Vitek, P., Edwards, H. 2009. *Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of mineral son outcrops*. Spectrochimica Acta, Part A, 73, 410-419.

- ▶ Goienaga, N., Arrieta, N., Carrera, J. 2011. *Micro-Raman spectroscopic identification of natural mineral phases and their weathering products inside an abandoned zinc/lead mines*. Spectrochimica Acta, Part A, 80, 66-74.
- ▶ Kiefert, L., Karampelas, S. 2011. *Use of the Raman spectrometer in gemological laboratories: review*. Spectrochimica Acta, Part A, 80, 119-124.
- ▶ Lazarev, A. 1995. *Vibrational spectra and structure of silicates*. Edition Science, Moscow.
- ▶ Leite, F., Castro, H., Cappa, L. 2011. *Raman spectroscopic analysis of real samples: Brazilian bauxite mineralogy*. Spectrochimica Acta, Part A, 80, 102-105.
- ▶ Lewis, L. 2001. *A Handbook on Raman Spectroscopy*. Marcel Dekker Inc., New York.
- ▶ Marfunin, A.S. 1994. *Advanced Mineralogy: Composition, structure and properties of mineral matter (concepts, results and problems)*. Vol. 1. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- ▶ Marfunin, A.S. 1995. *Advanced Mineralogy: Methods and instrumentation (Results and recent developments)*. Vol.2. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- ▶ McCreery, R. L. (2000): *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- ▶ McMillan, P. F., Wolf, G.H., Lambert, P. 1992. *A Raman spectroscopic study of shocked single crystalline quartz*. Physics and Chemistry of minerals, 19, 71-79.
- ▶ Mernagh, T., Kamenetsky, V., Kamenetsky, M. 2011. *A Raman microprobe study of melt inclusions in kimberlites from Siberia, Canada, SW Greenland and South Africa*. Spectrochimica Acta, Part A, 80, 82-77.
- ▶ Muniz Miranda, M., Gellini, C., Bindi, L. 2009. *Surface-enhanced Raman spectroscopy for identifying rock composition*. Spectrochimica Acta, Part A, 73, 456-459.
- ▶ Nakamoto, K. 2009. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, J. Wiley and Sons Ltd., 6 th edition, New York.
- ▶ Nasdala, L., Smith D., Kaindl, R. 2004. *Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research*. In: Spectroscopic methods in mineralogy. (Eds. Beran A, Libowitzky E.), European Mineralogical Union, Notes in Mineralogy, vol.6.
- ▶ Osterrothova, K., Jehlicka, J. 2009. *Raman spectroscopic identification of usnic acid in hydrothermal minerals as a potential Martian analogue*. Spectrochimica Acta, Part A, 73, 576-580.
- ▶ Ostrooumov, M. 2001. *Espectrometría de minerales: logros, perspectivas y problemática*. III Congreso Nacional de Cristalografía, 28-43.
- ▶ Ostrooumov, M. 2007. *Destabilization phenomena in volcanic opals (Mexico): Raman, IR and XRD study*. Spectrochimica Acta, Part A, 68, 1070-1076.
- ▶ Ostrooumov, M. 2009a. *A Raman, IR and XRD analysis of the deterioration on historical monuments: case study from Mexico*. Spectrochimica Acta, Part A, 73, 498-504.
- ▶ Ostrooumov M. 2009b. *Mineralogía Analítica Avanzada*. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y Sociedad Mexicana de Mineralogía. ISBN 978-607-424-095-5. 275 p.
- ▶ Ostrooumov, M. 2011. *FT Raman y Espectrometría infrarroja de reflexión de minerales y materiales gemológicos*. Catálogo de espectros. <http://www.mineralog.net>

- ▶ Ostrooumov, M., Fritsch, E., Lefrant, S., Lasnier, B. 1999a. *Spectres Raman des opales: aspect diagnostique et aide a la classification*. European Journal of Mineralogy, v.11, No.5, 899-908.
- ▶ Ostrooumov, M., Fritsch, E., Lefrant, S. 1999b. *Primeros datos sobre la espectrometría Raman de los ópalos*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 16, 1, 73-80.
- ▶ Ostrooumov, M., Fritsch, E., Faulques, E. 2002a. *Etude spectrometrique de la lazurite du Pamir*. Canadian Mineralogist, 40, 3, 885-893.
- ▶ Ostrooumov, M., Faulques, E., Lounejeva, E. 2002b. *Raman spectrometry of natural silica in Chicxulub impactite, Mexico*. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, 334, 21-26.
- ▶ Ostrooumov, M., Garduño Monroy, V.H., Carreon Nieto, H., Lozano, R. 2003. *Mineralogia y geoquímica de los procesos de degradación en monumentos históricos: primer acercamiento a un caso mexicano (Morelia, Michoacán)*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 20, 3, 223-232.
- ▶ Ostrooumov, M., Platonov, A., Popov, V. 2008. *Amazonstone: mineralogy, crystal chemistry, typomorphism*. Edition "Polytechnics", St. Petersburg, Russia, ISBN 978-5-7325-0675-4.
- ▶ Ostrooumov, M., Taran, Yu., Reyes Gasga, J. 2009. *Colimaite a new potassium vanadium sulfide mineral from the Colima volcano, State of Colima (Mexico)*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 25, 3, 600-609.
- ▶ Ostrooumov, M., Victoria, A. 2010. *Mexican jadeite-bearing rock: a first mineralogical and gemmological approach*. The Journal of Gemmology, 32, 1-4, 1-6.
- ▶ Ostrooumov, M., Bustamante, J. 2011. *Yacimientos epitermales auroargentíferos*. http://www.mineralog.net/Articulos_electronicos/yacimientos.pdf
- ▶ Ostrooumov, M., Hernández, M. 2011. *Mineralogical composition of the meteorite El Pozo (Mexico): A Raman, IR and XRD study*. Spectrochimica Acta, Part A., 83, 437-443.
- ▶ Palanza, V., Di Martino, D., Paleari, A. 2008. *Micro-Raman spectroscopy applied to the study of inclusions within sapphir*. Journal Raman Spectroscopy, 39, 1007-1011.
- ▶ Pinet, M., Smith, D., Lasnier, B. 1992. *La microsonde Raman en Gemmologie. Numero hors-série de la Revue de Gemmologie*. Association Française de Gemmologie.
- ▶ Rull, F., Vegas, A., Sansano, A. 2011. *Analysis of Arctic ices by Remote Raman Spectroscopy*. Spectrochimica Acta, Part A, 80, 148-155.
- ▶ Sharma, S.K., Misra, A.K., Lentz, R. 2009. *A combined remote Raman and LIBS instruments for characterizing minerals with 532 nm laser excitation*. Spectrochimica Acta, Part A, 73, 468-476.
- ▶ Smith, W. E., Dent, G. 2005. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK.
- ▶ Vandenberghe, P.; Edwards, H., Moens, L. 2007. *A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology*, Chemical Reviews., 107, 675-686.

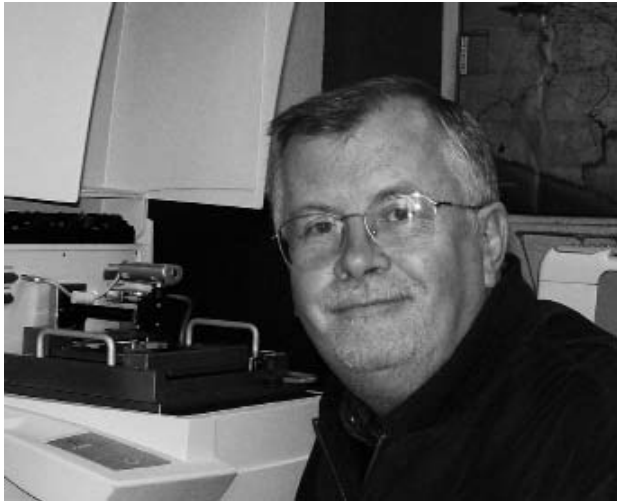
<http://www.univie.ac.at/Mineralogie/MINSPEC/raman.htm>

<http://www.mineralog.net>

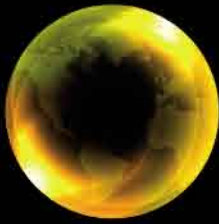
<http://rruf.info>



Avances recientes de la Espectroscopia Raman en Ciencias de la Tierra, editado por la Unidad de Apoyo Editorial, se terminó de imprimir el 21 de diciembre 2012 en los talleres de *Impretei S. A. de C.V.* con domicilio en Almería No.17, C.P. 03410 México, D.F. El tiro consta de 100 ejemplares impresos sobre papel couche de 150 grs. e impresión digital. Para su composición se utilizaron los tipos Minion Pro, Myriad Pro y Symbol.



El Dr. Mikhail Ostrooumov obtuvo el Doctorado en Geología y Mineralogía en el Instituto de Minas de San Petersburgo (Rusia). Posteriormente se desempeñó como Profesor e Investigador en el mismo Instituto, así como en la Expedición Antártica de la URSS, Instituto Superior Minero-Metalúrgico (República Cuba), Universidad de Mainz (Alemania), Universidad de Nantes (Francia), Instituto Tecnológico de Morelia, Cátedra Patrimonial de Excelencia Nivel II del Conacyt (México), Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (México). Ingresó al Departamento de Geología y Mineralogía del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo en 1997, donde actualmente es Profesor e Investigador Titular "C" de Tiempo Completo, Miembro de la Academia Mexicana de Ciencias y del Sistema Nacional de Investigadores Nivel II, Profesor con Perfil PROMEP, ex-coordinador del Programa de Maestría en Geociencias y Planificación del Territorio, Representante Nacional de México en la Asociación Internacional de Mineralogía, ex-presidente y director de la página Web de la Sociedad Mexicana de Mineralogía. Su línea de investigación es la Mineralogía Avanzada, que incluye cristalografía y física de minerales, técnicas analíticas modernas, mineralogénesis y mineralogía aplicada. Sus contribuciones se cuentan entre las pioneras en creación del catálogo de minerales mexicanos, identificación y caracterización no destructiva de minerales, materiales pétreos, objetos arqueológicos y de patrimonio cultural por medio de las técnicas espectrométricas, primeros datos sobre la cristalografía de los ópalos mexicanos, descubrimiento de nuevos yacimientos minerales y nuevas especies minerales en México. Es autor más de 100 publicaciones científicas en revistas internacionales, rusas y mexicanas con arbitraje, de las cuales más de 70 son artículos en revistas con Índice de citas (incluso tres publicaciones en la revista "Nature" en ruso como el primer autor); tres libros en editoriales rusas y 4 libros en editoriales mexicanas, seis capítulos en libros, 51 artículos en memorias de Congresos Internacionales, 82 publicaciones en memorias de Congresos Nacionales, 35 publicaciones de divulgación en ruso y en español, 14 publicaciones electrónicas (artículos y páginas WEB). Ha impartido clases de forma ininterrumpida desde 1979, y a la fecha es Profesor Titular de las materias como "Fundamentos de Mineralogía", "Mineralogía Avanzada" nivel de Maestría y Doctorado en el Posgrado Compartido de Geociencias (UNAM-UMSNH). Como Coordinador del Programa de la Maestría en Geociencias y Planificación del Territorio de la UMSNH (2007-2010) ha participado en las actividades de evaluación y planeación que han contribuido al ingreso de este programa educativo de posgrado en el Programa Nacional de Posgrado de Calidad (PNPC) SEP-Conacyt dentro del marco de la Convocatoria 2009



La serie Monografías del Instituto de Geofísica, evalúa el progreso global en el campo de todas las disciplinas de las Geociencias, así como sus avances recientes. También alienta las contribuciones concernientes a la Pedagogía, Filosofía y evaluación de la enseñanza y aprendizaje de las Ciencias de la Tierra.