

# PRIMEROS DATOS SOBRE LA ESPECTROMETRÍA RAMAN DE LOS ÓPALOS

Mikhail Ostroumov<sup>1</sup>,  
Emmanuel Fritsch<sup>2</sup>,  
y Serge Lefrant<sup>2</sup>

## RESUMEN

Los ópalos de los yacimientos más importantes (México, Australia, Brasil) fueron estudiados por espectrometría Raman y difracción de rayos X con el fin de obtener información acerca de sus características estructurales. Las muestras de los yacimientos volcánicos de México muestran espectros Raman muy similares entre sí y son bastante característicos con una banda general muy fuerte (máximo aparente hacia  $325\text{ cm}^{-1}$ ), que tiene una estructura compleja con diferentes líneas de intensidad que varía de débil a media. Las otras bandas principales se ubican cerca de  $800$  y  $960\text{ cm}^{-1}$ , en el intervalo  $1,069\text{--}1,086\text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $1,600$  y  $3,200\text{ cm}^{-1}$ . Los ópalos sedimentarios de Brasil y Australia muestran diferentes tipos de espectro Raman. En los espectros de los ópalos de Brasil se observa una banda intensa que se desplaza a los números de onda más elevados ( $399\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ ). La misma banda en los espectros Raman de los ópalos de Australia se caracteriza por un doblete ( $403\text{--}410$  y  $450\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ ) y las bandas más débiles son más amplias y difusas. En la región de altas frecuencias se observa una banda potente cerca de  $3,000\text{ cm}^{-1}$ . La mayoría de estas bandas pertenecen a tridimita, cristobalita, cuarzo y grupos de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{OH}$ . La difracción de rayos X confirma, en general, esta interpretación. Los ópalos mexicanos muestran una mezcla de dos fases: cristobalita y tridimita. Ninguna muestra mexicana presenta un difractograma de ópalo amorfo. Los ópalos sedimentarios tienen dos tipos de difractograma: el primero se interpreta como cristobalita desordenada y el otro se caracteriza por una banda difusa alrededor de 4.

Según la espectrometría Raman, el aumento del desorden en la estructura de los compuestos naturales y en los ópalos estudiados se acompaña por: (a) el ensanchamiento y la disminución del número de las bandas observadas, (b) el desplazamiento progresivo de una banda de baja frecuencia a longitudes de onda más cortas, y (c) el aumento considerable de la intensidad y la anchura de las bandas de  $\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Por lo tanto, en lo que concierne al estudio del desorden estructural de las fases de sílice, de las cuales están constituidos los ópalos, presentes autores creen que la espectrometría Raman ofrece una información más completa y diversa que la difracción de rayos X. Además, los espectros Raman pueden servir para la clasificación de los ópalos sin la utilización del método destructivo por difracción de rayos X.

Palabras clave: Ópalo, espectrometría Raman, difracción de rayos X.

## ABSTRACT

This paper reports the Raman spectrometric and X-ray diffraction analyses of structural characteristics of opals from the most important localities (Mexico, Australia, Brazil). Volcanic opals from Mexico have similar Raman spectra characterised by a very strong general band (apparent maximum toward  $325\text{ cm}^{-1}$ ) that shows a complex structure with lines of weak to medium intensity. Other principal bands are found about  $800$  and  $960\text{ cm}^{-1}$ , in the interval  $1,069\text{--}1,086\text{ cm}^{-1}$  and about  $1,600$  and  $3,200\text{ cm}^{-1}$ . Sedimentary opals from Brazil and Australia show different types of Raman spectrum. In spectra of Brazilian opals an intense band is placed to the most high wavenumbers ( $399\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ ). The same band in spectra of Australian opals is characterised by a doublet ( $403\text{--}410$  and  $450\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ ), and weaker bands have broader and more diffuse peaks. In the region of high frequencies there is a strong band about  $3,000\text{ cm}^{-1}$ . These bands, in their majority, belong to tridymite, cristobalite, quartz, and to the groups of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{OH}$ . X-ray diffraction analyses confirm in general this interpretation. Mexican opals show the mixture of two phases: cristobalite and tridymite. None of Mexican samples presents the diffractogramme of amorphous opal. Sedimentary opals have two types of diffractogrammes: the first interpreted as disordered cristobalite and the other dominated by the band about 4.

The Raman spectrometric results reveal that the increase in structural disorder of natural compounds in the opals is accompanied by: (a) broadening and reduction of the number of bands, (b) progressive shifting of a band of low frequency to shorter wavenumbers, and (c) the considerable increasing in intensity and breadth of the  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{OH}$  bands. Accordingly, Raman spectrometry gives a more complete and diverse information about structural disorder of the natural silica phases constituent of opals than X-ray diffraction. Moreover, Raman spectrometry can be used for opal classification instead of the destructive X-ray diffraction method.

Keywords: Opal, Raman spectrometry, X-ray diffraction.

<sup>1</sup>Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Departamento de Geología y Mineralogía, Morelia, Michoacán, México; Instituto de Minas de San Petersburgo, Rusia.

<sup>2</sup>Laboratorio de Física Cristalina, Instituto de Materiales de Nantes, Universidad de Nantes, 2 Rue de la Houssiniere, B.P. 32229, 44322 Nantes, Cedex 3, France.

## INTRODUCCIÓN

En la literatura mineralógica, el término "ópalo" se utiliza para definir diversas formas de sílice hidratada amorfa o de diferente grado de cristalinidad. Existen varias clasificaciones de los ópalos, basadas en la composición química, la estructura, la morfología, el origen geológico y las propiedades físicas (Deniskina *et al.*, 1985). Sin embargo, la mayoría de los mineralogistas utilizan la clasificación estructural, que fue propuesta por Jones y Segnit (1971), la cual se basa en el estudio de los ópalos por difracción de rayos X:

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

Por lo tanto todos los ópalos pueden estar constituidos, por una parte, por una fase 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, como se conoce a aquellos ópalos que presentan juego de colores, pertenecen, en general, a las dos últimas categorías (Jones y Segnit, 1971; Deniskina *et al.*, 1985).

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 cristalinidad y amorfos. La característica esencial de estas estructuras es la ausencia de orden a largo alcance y en este caso los métodos habituales de difracción dan acceso sólo a las funciones radiales de distribución (Jong *et al.*, 1987).

En la actualidad, se conocen cada vez mejor las posibilidades que presenta la espectrometría Raman en el estudio estructural de diferentes sustancias. Este método se utiliza con frecuencia para la investigación y determinación del grado de orden-desorden en la estructura de algunas sustancias desordenadas; en particular, se utiliza para la determinación de las características estructurales de los vidrios artificiales y de las fusiones naturales (White, 1975; McMillan y Piriou, 1983; White y Minser, 1984; McMillan y Remmele, 1986; Orlov y Guseva, 1989, etc.). La espectrometría Raman, comparada con otras técnicas analíticas (espectrometría infrarroja, métodos de difracción), se muestra mucho más sensible al estado del orden y desorden estructural de los materiales.

Esta sensibilidad se debe, esencialmente, al hecho de que las bandas Raman por su naturaleza son más estrechas que las bandas de absorción infrarroja; de tal manera que un posible ensanchamiento de estas líneas indicaría el aumento del desorden estructural de un material (Orlov y Guseva, 1989). Actualmente, la espectrometría Raman constituye uno de los métodos más adecuados para la caracterización de las propiedades cristaloquímicas en las muestras heterogéneas; por lo tanto, los espectros Raman representan una información complementaria indispensable para la determinación de la estructura cristalina de diferentes compuestos, tanto naturales como artificiales. En

particular, este método es muy propicio para distinguir las modificaciones polimorfas de los minerales, ya que la sensibilidad de frecuencias de vibración de intensidades difusas de las bandas características permite determinar los cambios débiles en la estructura cristalina. Además, hay que subrayar que la espectrometría Raman es un método no destructivo\* que, en comparación con otros métodos destructivos, como los métodos de difracción de rayos X, de espectrometría infrarroja y otros métodos físicos habituales, resulta una indudable ventaja en el análisis de los materiales cristalinos. Desde nuestro punto de vista, sería razonable y útil examinar las posibilidades de este método espectrométrico para la caracterización estructural de los ópalos, ya que hay que enfatizar que en la literatura mineralógica no existen investigaciones de espectrometría Raman realizadas en los ópalos. Teniendo en cuenta todos estos hechos, hemos abordado el estudio de la espectrometría Raman de estas formaciones naturales de sílice, basado en las tres fuentes más conocidas de los ópalos en el mundo: México, Australia y Brasil.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Muestreo

Cincuenta de las muestras de ópalo estudiadas en este estudio provienen de los yacimientos de origen volcánico de México, en el estado de Querétaro, en particular de las siguientes minas: Iris y Esperanza, en el municipio de Colón, y Carbonera, Trinidad y Yerbabuena, en el municipio de Tequisquiapan). Los ópalos mexicanos de origen volcánico son muy diversos. A pesar de eso, en su generalidad se pueden distinguir tres variedades importantes (Gübelin, 1986):

1. Ópalo lechoso, que es opaco o translúcido, de color blanco (8 muestras)
2. Ópalo acuoso, que se caracteriza por una opalescencia débil azul (5 muestras)
3. Ópalo de fuego, que es transparente o translúcido con varios colores (37 muestras), de amarillo a amarillo anaranjado (*sherry opal*), de anaranjado a rojo jacinto (ópalo de fuego) y de rojo anaranjado a rojo oscuro (ópalo de cereza).

Un juego de colores con la mezcla de diferentes coloraciones vivas (azul, verde, naranja, roja) se encuentra más a menudo en los ópalos de fuego; sin embargo, algunas veces este fenómeno se observa también en los ópalos de los dos primeros grupos.

Hemos estudiado, además, algunas muestras de los ópalos de Brasil (tres ópalos nobles, un ópalo común) y de Australia (cuatro ópalos nobles). Estos ópalos provienen de los yacimientos de origen sedimentario (Keller, 1990).

\* Esta técnica no exige ninguna preparación especial de las muestras analizadas, las cuales pueden ser diferentes: sólidas (cristales de diferente tamaño a partir de 1 m, polvo microcristalino a partir de 10–12 g, tabletas, etc.), líquidas, gaseosas.

### Métodos experimentales

Los espectros Raman fueron obtenidos con ayuda de un espectrómetro 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 son las siguientes: intervalo del registro =  $100\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ ; láser Nd/YAG con una potencia de 360 mW y una longitud de onda de  $\lambda = 1,064\text{ nm}$ ; acumulación de 1,000 espectros; resolución espectral de 2 a  $4.0\text{ cm}^{-1}$ . 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 con un láser de argón con una 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  $1\text{ mm}^2$  en configuración macroscópica a  $10\text{ }\mu\text{m}^2$  bajo microscopio. Los espectros fueron comparados y presentados con la ayuda del programa GRAMS 386c.

La difracción de rayos X fue realizada utilizando un difractor Siemens D5000, en el Instituto de Materiales de Nantes, Francia, en la configuración Bragg-Brentano, para analizar las muestras voluminosas. Las muestras en forma de polvo fueron estudiadas con la radiación  $K\alpha 1$  de Cu ( $\lambda = 1.5406$ ). La superficie analizada es de tamaño superior a  $5\text{ mm}^2$ . Las condiciones del registro son las siguientes: voltaje, 30 kV; corriente, 25 mA; acumulación, 600–1,000 espectros; resolución, 0.01 2; ajustamiento automático; intervalo del registro,  $2\Theta = 5.0\text{--}70.0^\circ$ . Los diagramas obtenidos fueron analizados utilizando el programa DIFRACAT, que permite determinar las posiciones de los máximos de Bragg y las fases que constituyen las muestras estudiadas.

## RESULTADOS

### Espectrometría Raman

Todas las muestras estudiadas provenientes de los yacimientos volcánicos de México presentan espectros Raman muy similares entre sí y bastante característicos comparados con otros espectros (Figura 1a–d). Las posiciones de las bandas observadas están indicadas en la Tabla 1. Como se puede observar en la Figura 1, 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  $325\text{--}328\text{ cm}^{-1}$ ), lo cual representa una estructura compleja con diferentes líneas de intensidad, que varía de débil a media, según las muestras: 300, 312, 336 y  $357\text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, en la parte de altas frecuencias de esta banda se puede observar, con gran frecuencia, una serie de líneas alrededor de  $403, 412, 460$  y  $512\text{ cm}^{-1}$ ; según los datos bibliográficos (Bates, 1972; Etchepare *et al.*, 1978, etc.), la mayoría de estas líneas pertenecen a la tridimita y a la cristobalita ( $\alpha$ -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  $272\text{ cm}^{-1}$ ) y a veces algunos picos ( $206, 265$  y  $357\text{ cm}^{-1}$ ) que se pueden atribuir al  $\alpha$ -cuarzo. La línea cerca de  $460\text{ cm}^{-1}$  confirma la presencia de esta fase (Etchepare *et al.*, 1974).

Otra característica relevante de los ópalos mexicanos analizados es que dos bandas principales se encuentran en la región media cerca de  $800\text{ cm}^{-1}$  y en el intervalo  $1,069\text{--}1,086\text{ cm}^{-1}$ ; estas bandas están relacionadas con las vibraciones Si-O en la estructura de la cristobalita y de la tridimita (Etchepare *et al.*, 1978). Del mismo modo, es posible observar las vibracio-

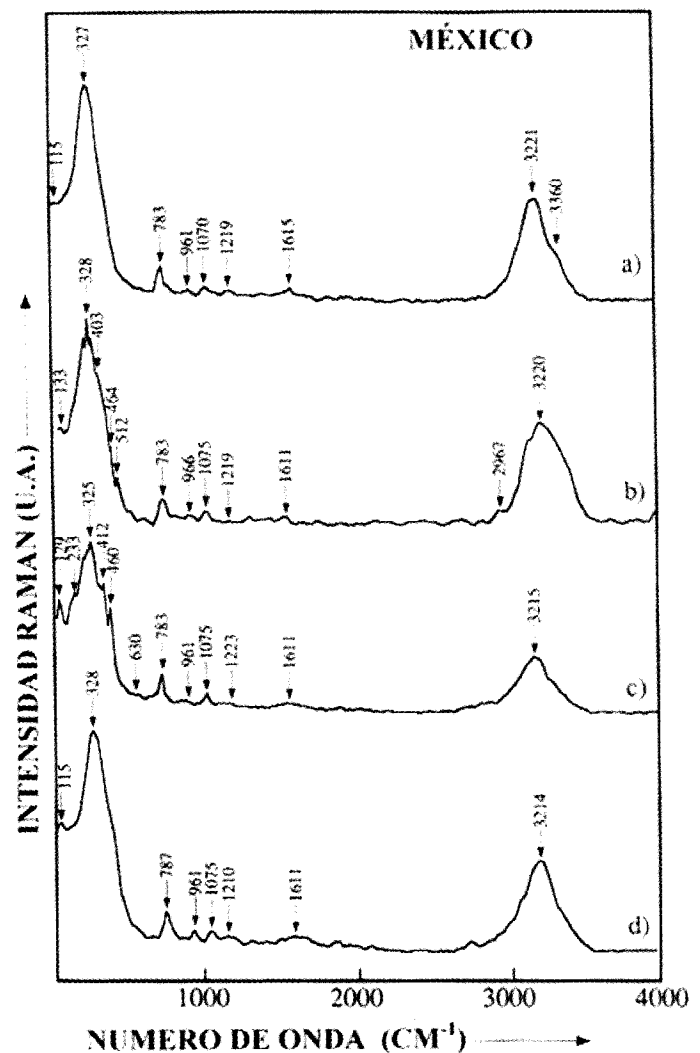


Figura 1. Espectros Raman de los ópalos volcánicos de México. a, rojo; b, amarillo; c, lechoso; d, incoloro transparente.

Tabla 1. Posición aproximada ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas de difusión Raman para los ópalos volcánicos de México.

Ópalo	$\alpha$ -Tridimita	Cristobalita	$\alpha$ -Cuarzo	$\text{H}_2\text{O}$ , OH
115	115	-	-	-
133	-	129	128	-
233	-	233	-	-
272	-	275	-	-
325	336	-	-	-
412	-	416	-	-
460	456	-	464	-
633	-	634	-	-
786	786	785	-	-
961	-	-	-	970
1,076	-	1079	-	-
1,222	1215	-	1231	-
1,610	-	-	-	1645
3,215	-	-	-	3225
3,360	-	-	-	3450

nes H-O-H que dan la línea cerca de  $1,600 \text{ cm}^{-1}$  y las vibraciones de las agrupaciones Si-OH que provocan la línea cerca de  $960 \text{ cm}^{-1}$  (McMillan y Remmele, 1986). Finalmente, es típica la presencia de una banda cerca de  $3,200 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad alrededor de dos veces menor que la de la banda  $325 \text{ cm}^{-1}$  para todas las muestras estudiadas. Esta banda es típica para los grupos  $\text{H}_2\text{O}$  moleculares (Walrafen, 1964), que se caracteriza por su estructura asimétrica con un superpuesto hacia  $3,360$  ó  $2,970 \text{ cm}^{-1}$ .

Los ópalos de Australia y de Brasil de origen sedimentario muestran diferentes tipos de espectros Raman (Figura 2; Tabla 2). Los espectros de los ópalos de Brasil están caracterizados 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  $399\text{--}420 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2a, b). A veces, se observan las líneas estrechas en el lado de bajos números de onda cerca de  $142$ ,  $203$ ,  $260$  y  $348 \text{ cm}^{-1}$  y una línea hacia  $460 \text{ cm}^{-1}$  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  $800$ ,  $960$ ,  $1,069\text{--}1,086$  y  $1,600 \text{ cm}^{-1}$ . En dos muestras se distingue una banda amplia y débil alrededor de  $1,900 \text{ cm}^{-1}$ . El máximo cerca de  $3,200 \text{ cm}^{-1}$  permanece por la intensidad absoluta comparada a la misma para los ópalos mexicanos que, sin embargo, representa sólo entre una tercera o cuarta parte de la intensidad de la banda cerca de  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de los ópalos de Australia presentan también una banda importante de bajos números de onda, pero ubicada entre  $403$  y  $460 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2c, d). Se caracteriza por un doblete ( $403\text{--}410$  y  $450\text{--}460 \text{ cm}^{-1}$ ) y una intensidad absoluta más débil que para los espectros Raman de los ópalos de México y de Brasil (Figura 1a-d; Figura 2a, 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 re-

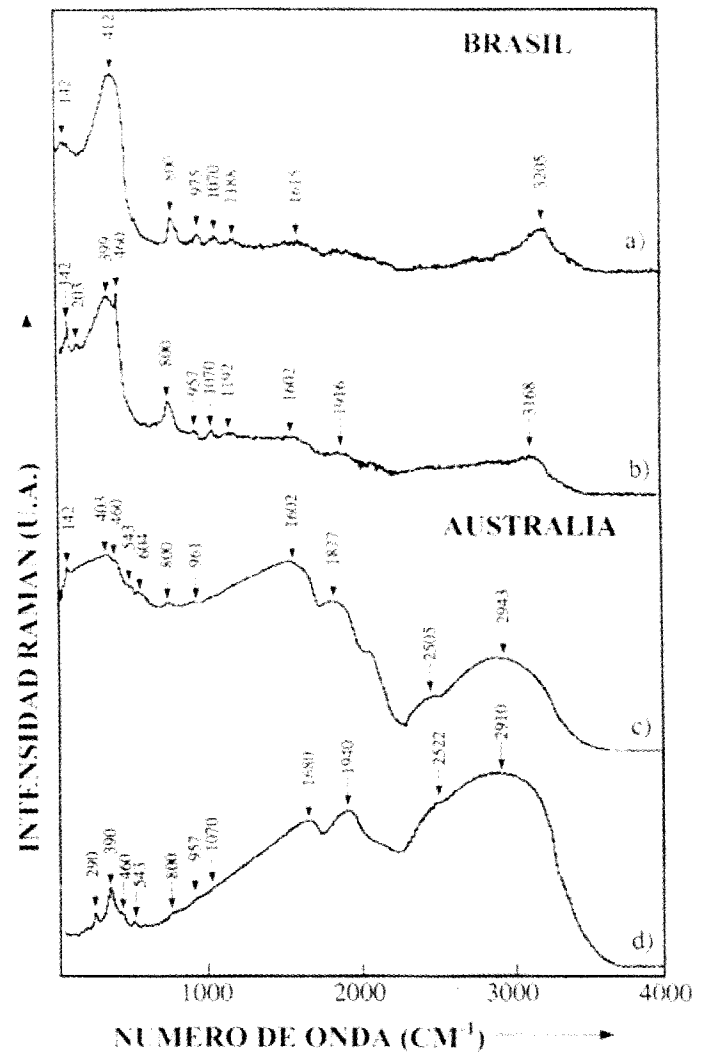


Figura 2. Espectros Raman de los ópalos sedimentarios de Brasil (a, b) y de Australia (c, d).

gión media del espectro se pueden observar dos bandas más amplias hacia  $1,580\text{--}1,690$  (vibraciones H-O-H) y  $1,865\text{--}1,965 \text{ cm}^{-1}$ . En la región de altas frecuencias se observa todavía un máximo potente cerca de  $3,000 \text{ cm}^{-1}$  con un superpuesto entre  $2,505$  y  $2,530 \text{ cm}^{-1}$ . Un ópalo noble muestra un espectro un poco anormal en el área de bajas frecuencias: cuatro bandas alrededor de  $290$ ,  $390$ ,  $460$  y  $543 \text{ cm}^{-1}$ . La banda hacia  $800 \text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad muy débil y algunas veces no se observa.

#### Difracción de rayos X

Los ópalos mexicanos muestran, en general, la mezcla de dos fases: cristobalita y tridimita (catálogo JCPDS: cristobalita 3-0267 y tridimita rómbica 42-1401). Estos últimos compuestos se caracterizan por dos reflexiones intensas cerca de  $4.27\text{--}4.29$  y  $4.06\text{--}4.08$  y un máximo más débil cerca de  $2.5$  (Figura 3a-d). Este segundo máximo corresponde a las dos fa-

Tabla 2. Posición aproximada ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas de difusión Raman para los ópalos sedimentarios de Brasil y de Australia.

Ópalo	Vidrio-SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 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

ses precedentes. Se trata, por lo tanto, de los ópalos CT. Sin embargo, los otros picos de la cristobalita (4.52, 3.15, 2.87) no son observados. Este hecho y la aparición de los picos principales de la tridimita son indicativos del alto desorden de la estructura de la cristobalita (Jones y Segnit, 1971; Sanders, 1975; Plusnina, 1979). Además, hay unas reflexiones muy débiles que son típicas para la modificación desordenada de la tridimita (3.9, 3.3, 2.1, 1.6, 1.51, 1.44, 1.36). En algunas muestras, en ocasiones, se puede observar la línea principal de  $\alpha$ -cuarzo (3.34) con la intensidad variable. Las otras líneas de esta fase son difusas o están ausentes. Se observa, algunas veces, una disminución del número y de la intensidad de las reflexiones de la cristobalita, que corresponde al aumento del máximo de la tridimita cerca de 4.3. Ninguna muestra mexicana presenta un difractograma del ópalo amorfo.

Para los ópalos de Brasil se han obtenido dos tipos de difractogramas (Figura 4a, b). El primero se interpreta como una cristobalita desordenada con los picos un poco más amplios que en los ópalos de México, cerca de 4.26, 4.09 y 2.50 (JCPDS 03-276). Se trata, por lo tanto, de un ópalo C. Las líneas muy débiles en la región de los ángulos pequeños (14.5, 10.5) indican el aumento de los parámetros de la red de los cristales desordenados. El otro tipo de difractograma es similar al ópalo-A amorfo (reflexión difusa, amplia e intensa cerca de 4.03) con una pequeña impureza del cuarzo (4.21, 3.33, 2.27, 1.81).

Los ópalos de Australia presentan un sólo tipo de difractograma (Figura 4c, d), que se caracteriza por una reflexión amplia alrededor de 4, típica para el ópalo A amorfo. Esta banda difusa es generalmente más amplia que para los ópalos de Brasil. Algunas muestras tienen una pequeña impureza de cuarzo. Se nota la presencia de las líneas débiles o muy débiles y amplias para los ángulos pequeños cerca de 7.21, 4.65, 2.69, 2.55, 2.45, 1.98, 1.81, 1.72, 1.66 y 1.53. Sin embargo, estos ópalos muestran unos difractogramas que se distinguen de los

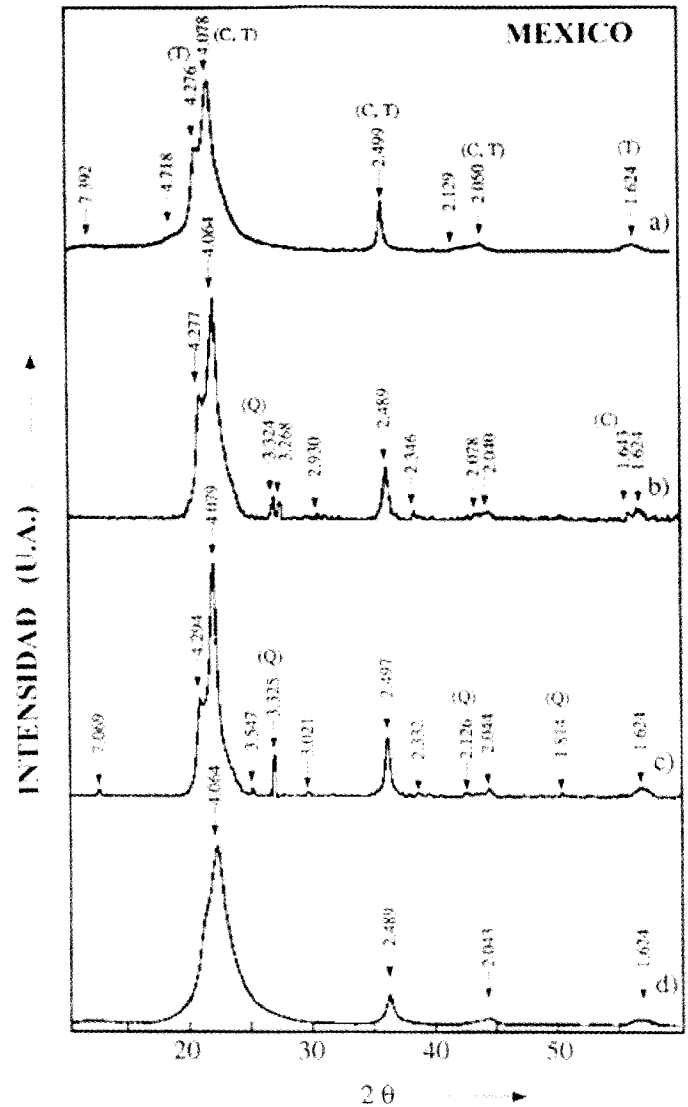


Figura 3. Difracción de rayos X de los ópalos volcánicos de México (a-d). Observaciones: T,  $\alpha$ -tridimita; C,  $\alpha$ -cristobalita; Q,  $\alpha$ -cuarzo.

del vidrio de sílice, para el cual la reflexión difusa se encuentra cerca de 4.23.

## DISCUSIÓN

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 (McMillan y Piriou, 1983). Se observa la misma banda intensa para las frecuencias bajas, se encuentra igualmente el máximo cerca de  $800 \text{ cm}^{-1}$ , así como la banda hacia  $1,200 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, la posición de la banda principal es diferente, ya que para los ópalos mexicanos alcanza alrededor de  $325 \text{ cm}^{-1}$ ,  $400 \text{ cm}^{-1}$  para las muestras brasileñas y hasta  $403\text{--}410$  y  $450\text{--}460 \text{ cm}^{-1}$  (doblete) para los ópalos de Australia. El espectro Raman del vidrio de sílice tiene un

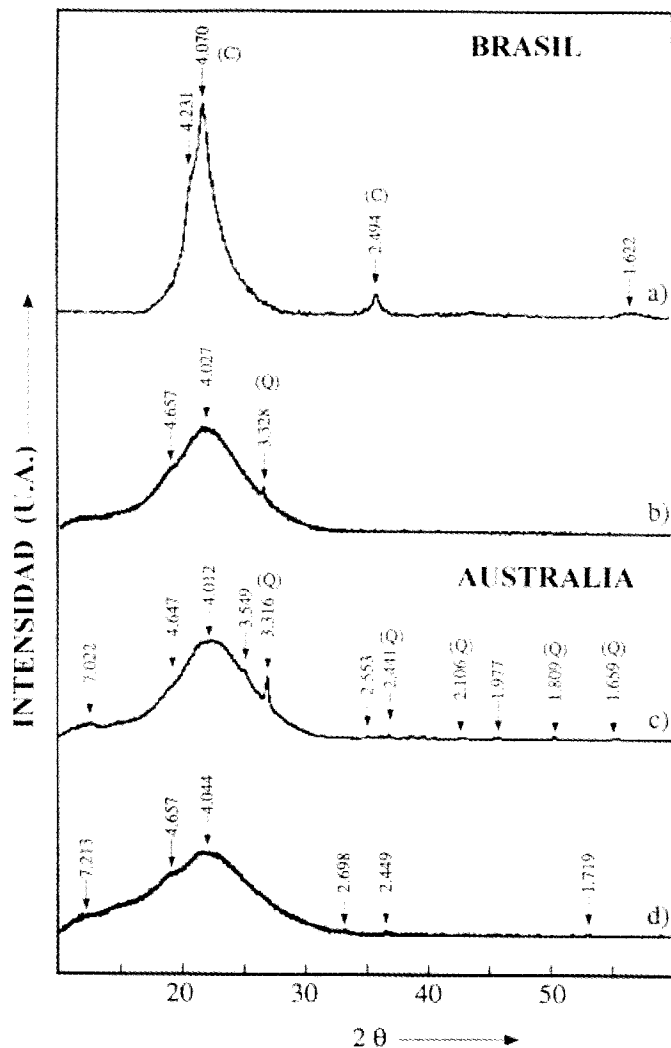


Figura 4. Difracción de rayos X de los ópalos sedimentarios de Brasil (a, b) y de Australia (c, d).

doblete igual, pero en este caso se presenta en la región de los valores más elevados, hacia 440 y 490  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ , (2) en el vidrio la posición del máximo alrededor de 1,055  $\text{cm}^{-1}$ , la cual en los ópalos se desplaza hacia más altas frecuencias cerca de 1,080  $\text{cm}^{-1}$ , y (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). Este 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 evaluada por la difracción de rayos X. Por lo tanto, se puede concluir que la espectrometría Raman permite seguir la clasificación de Jones y Segnit (1971), que fue creada con base en 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 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 índice para clasificar los ópalos, sin utilizar el método destructivo de los rayos X. De tal manera, la espectrometría Raman permite desarrollar una clasificación espectrométrica mucho más sensible al orden a corto alcance que no es posible desarrollar con la clasificación difractométrica de Jones y Segnit (1971).

La identificación detallada de las modas vibracionales\* para diferentes modificaciones de la sílice fue realizada en los trabajos precedentes (Bates, 1972; Etchepare *et al.*, 1974, 1978; Sharma *et al.*, 1981). Estos espectros comparten las particularidades comunes que están 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  $\text{cm}^{-1}$  están en correlación con las modas de valencia Si-O, mientras que las modas de torsión y de deformación Si-O-Si inter- e intratetraédricas provocan la aparición de las bandas por debajo de 400  $\text{cm}^{-1}$ . Las vibraciones más potentes forman una banda en la región 300–400  $\text{cm}^{-1}$ . 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 (Sharma *et al.*, 1981). Por ejemplo, fue establecido que las estructuras cíclicas con cuatro tetraedros  $\text{SiO}_4$  (tales como la coesita o los feldespatos) tienen unas modas  $\nu_s$  (T-O-T) por arriba de 500  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que las estructuras cíclicas con seis miembros (tales como el cuarzo, la cristobalita o la tridimita) presentan una moda  $\nu_s$  (T-O-T) por debajo de 400  $\text{cm}^{-1}$ . Estas observaciones fueron importantes para determinar las características espectrales que están en correlación con la distribución de las unidades cíclicas estructurales en los vidrios de sílice. De acuerdo con estos datos, los ópalos estudiados en este trabajo contienen esencialmente las fases con las unidades cíclicas de seis miembros.

\* En la espectrometría infrarroja y Raman este término caracteriza diferentes movimientos vibratorios de grupos atómicos y moleculares en las estructuras cristalinas (McMillan y Piriou, 1983; Orlov y Guseva, 1989).

Anteriormente se ha indicado que en la región de altas frecuencias se identifican bandas correspondientes a agua y a oxhidrilos. Se observa una banda alrededor de los  $3,000\text{ cm}^{-1}$ , cuya intensidad varía con el tipo de ópalo. El fenómeno se puede evaluar por espectrometría Raman. Este hecho resulta lógico, ya que el desorden creciente permite alojar un mayor número de moléculas de agua. Algunos estudios han permitido establecer la presencia de inclusiones fluidas en los ópalos mexicanos (Koivula *et al.*, 1983; Spenser *et al.*, 1992). La banda de  $3,000\text{ cm}^{-1}$  se amplía y desplaza hacia los números de onda 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 las sustancias cristalinas a sustancias amorfas (Orlov y Guseva, 1989).

Es conveniente comentar que los ópalos de origen volcánico (México), que normalmente son del tipo ópalo CT con contenidos variables de agua, presentan fases más ordenadas que los ópalos sedimentarios (Brasil, Australia) que son del tipo ópalo A, que suelen admitir mayor cantidad de agua. Los ópalos sedimentarios son esencialmente amorfos a la difracción de rayos X y se presentan como menos ordenados que los ópalos de origen volcánico. Es evidente que existe una correlación entre las fases de sílice y su cristalinidad y el origen de los ópalos.

## CONCLUSIÓN

Los resultados indican que la espectrometría Raman ofrece una información sobre la estructura de las fases de sílice diferente a la que da la difracción de rayos X. Los datos espectrométricos Raman muestran cómo al pasar de ópalos tipo CT a ópalos tipo A aumenta el ensanchamiento de las bandas y disminuye su número. Esta tendencia es progresiva, más homogénea y más evidente en comparación con la que se establece por la difracción de rayos X. Así, por ejemplo, mientras la difracción de rayos X da resultados de compuestos poco cristalizados o bien de fases amorfas, para algunos ópalos del mismo yacimiento, los espectros Raman muestran la presencia de las fases de sílice con un cierto grado de cristalinidad (Figura 2 a, b). En segundo lugar, se constata que existe un cierto desplazamiento progresivo de una banda general de bajas frecuencias a las longitudes de onda más cortas ( $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). Por lo tanto, se puede utilizar como un indicador sencillo y general la posición del máximo aparente de esta banda para caracterizar los ópalos.

Por último, la intensidad y la anchura de las bandas de OH y  $\text{H}_2\text{O}$  pueden ser medidas, dando una indicación directa de la hidratación del material estudiado. Esta información no puede ser obtenida por 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 difusión Raman al orden a corto alcance permitiría elaborar una clasificación estructural de los ópalos más específica y homogénea. En conclusión, una potencial clasificación espectrométrica detallada de los ópalos, la cual suponemos que podríamos proponer en el futuro, se basaría esencialmente en el aspecto que la configuración de los espectros Raman y las posiciones de las bandas principales podrían ser utilizadas para determinar las particularidades estructurales y el origen de diversas formas de sílice.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Pedro Corona-Chávez y al Ing. Jorge Bustamante-García su ayuda en la redacción y corrección del artículo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bates, J.B., 1972, Raman spectra of  $\alpha$ - and  $\beta$ -cristobalite: *Journal of Chemical Physics*, v. 57, p. 4042-4047.
- Deniskina, N.D.; Kalinin, D.V.; y Kazantseva, L.K., 1985, *Gem opals: Novosibirsk*, Nauka edition, 125 p. (en ruso).
- Etchepare, J.; Merian, M.; y Smetankine, L., 1974, Vibrational normal modes of  $\text{SiO}_2$ ; I,  $\alpha$  and  $\beta$ -quartz: *Journal of Chemical Physics*, v. 60, p. 1874-1876.
- Etchepare, J.; Merian, M.; y Kaplan, P., 1978, Vibrational normal modes of  $\text{SiO}_2$ ; II, Cristobalite and tridymite: *Journal of Chemical Physics*, v. 68, p. 1531-1537.
- Gubelin, G., 1986, Les opales mexicaines: *Revue de Gemmologie*, a.f.g. núm. 88, p. 3-8.
- Jones, J., y Segnit, E., 1971, The nature of opal—nomenclature and constituent phases: *Journ. Geol. Soc. Australie*, v. 18, núm.1, p. 57-68.
- Jong, B.H.; Hock, J.V.; Veeman, W.S.; y Manson D.V., 1987, X-ray diffraction and  $^{29}\text{Si}$  magic-angle-spinning NMR of opals—incoherent long- and short-range order in opal-CT: *American Mineralogist*, v.72, p. 1195-1203.
- Keller, P.C., 1990, *Gemstones and their origins: New York*, Van Nostrand Reinholds, 144 p.
- Koivula, J.I.; Fryer, C.; y Keller, P.C., 1983, Opal from Queretaro, Mexico—occurrence and inclusions: *Gems and Gemmology*, v. 19, p. 87-96.
- McMillan, P.F., y Piriou, B., 1983, Raman spectroscopic studies of silicates and related glass structure: *Bulletin de Mineralogie*, v. 106, núm. 1-2, p. 57-75.
- McMillan, P.F., y Remmele, R.L., 1986, Hydroxyl sites in  $\text{SiO}_2$  glass—a note on infrared and Raman spectra: *American Mineralogist*, v. 71, p. 772-778.
- Orlov, A.N., y Guseva, P.K., 1989, Raman spectrometry in mineralogy: *Izvestia Akad. Nauk USSR, seria geologicheskaya*, núm. 4, p. 84-95 (en ruso).
- Plusnina, I.I., 1979, Infrared spectrometry of opals: *Soviet Physics Doklady*, v. 24, p. 332-333.
- Sanders, J.V., 1975, Microstructure and crystallinity of gem opals: *American Mineralogist*, v. 60, p. 749-757.
- Sharma, S.K.; Mammone, J.F.; y Nicol, M.F., 1981, Raman investigation of ring configuration in vitreous silica: *Nature*, v. 292, p. 140-141.
- Spenser, R.J.; Levinson, A.A.; y Koivula, J.I., 1992, Opal from Queretaro, Mexico—fluid inclusion study: *Gems and Gemmology*, v. 28, p. 28-34.

Walrafen, G.E., 1964, Raman spectra studies of water structure: *Journal of Chemical Physics*, v. 40, p. 3249–3256.

White, W.B., 1975, Structural interpretation of lunar and terrestrial minerals by Raman spectroscopy, *in* *Infrared and Raman spectroscopy of*

*lunar and terrestrial minerals*: New York, Academic Press, p. 325–358.

White, W.B., y Minser, D.G., 1984, Raman spectra and structure of natural glasses: *Journ. Non Cryst. Solids*, v. 67, núm. 1–3, p. 45–59.

---