

Resumen

Durante los últimos años las técnicas espectrométricas no destructivas (Espectrometría Infrarroja de Reflexión, Raman Espectrometría, UV-Visible-NIR, Luminescencia, Resonancia Paramagnética Electrónica, etc.) se han convertido en una importante herramienta para el estudio sofisticado de los minerales, gemas, diversos materiales pétreos, objetos arqueológicos y de patrimonio cultural. Recientemente, en varios países europeos, tales como Francia, Inglaterra, España, Italia, y Bélgica se iniciaron estudios espectrométricos detallados de diferentes objetos arqueológicos y de arte. Por otro lado, en el continente americano, y en particular en México, no se conocen todavía investigaciones de este tipo lo que han mostrado, por ejemplo, los trabajos presentados últimamente en el Coloquio de la Sociedad Mexicana de Cristalografía (2006) “Rayos X y otras técnicas físicas en arte, arqueología e historia”.

Considerando lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es, en primer lugar, caracterizar los principios fundamentales y el papel de la Espectrometría Infrarroja de Reflexión (EIR) que es actualmente una de las más importantes técnicas espectrométricas no destructivas. En segundo lugar, presentar los resultados nuevos (parámetros espectrométricos específicos) que se han obtenido mediante la EIR en el estudio de diferentes minerales, gemas, materiales pétreos, objetos arqueológicos y de patrimonio cultural. Finalmente, mostrar algunos ejemplos concretos de la resolución exitosa de los problemas mineralógicos, gemológicos y arqueométricos que fueron resueltos con la ayuda de la EIR. Tomando en cuenta las ventajas de la EIR, se sugiere que esta técnica analítica (conjuntamente con la Espectrometría Raman) se convertiría en el método rutinario en la Mineralogía Avanzada, Gemología y Arqueometría contemporáneas.

Este trabajo que se desarrolla por primera vez en México permite mostrar la importancia científica y práctica de un campo nuevo de investigación en la Mineralogía Avanzada, Gemología y Arqueometría: identificación, evaluación y caracterización espectrométrica no destructiva de las sustancias minerales inorgánicas y orgánicas, minerales gemológicos, así como también de los materiales pétreos, objetos arqueológicos y de patrimonio cultural.

1. Introducción

El espectro infrarrojo de absorción, reflexión o de emisión de un compuesto químico inorgánico u orgánico (por ejemplo, mineral) es una característica única del mismo. Por eso, el espectro infrarrojo puede proporcionar la información necesaria sobre las particularidades cristaloquímicas de los minerales, sin la necesidad de llevar a cabo los análisis químicos y estructurales correspondientes. Por otro lado, el análisis cualitativo de los minerales por medio de la espectrometría infrarroja se lleva a cabo, por lo general, sin conocer los detalles de una interacción entre la energía infrarroja y una muestra analizada.

Las particularidades específicas de cualquier espectro infrarrojo, se determinan por los movimientos vibracionales y rotacionales de los grupos atómicos en la estructura cristalina de los compuestos químicos estudiados. Así, por ejemplo, todas las características de los espectros infrarrojos de los minerales están relacionadas con las particularidades de su composición química y estructura cristalina. Actualmente las técnicas de la espectrometría infrarroja contemporánea, permiten obtener diversos espectros de las sustancias minerales: los espectros de absorción, transmisión y reflexión.

Las bases de datos de espectrometría infrarroja existentes para los minerales consisten de datos que se colectaron de las dispersiones de polvo por medio de la espectrometría de absorción o transmisión (Hofmeister, 1995). Al mismo tiempo, se puede constatar que prácticamente no se han publicado los trabajos sobre la Espectrometría Infrarroja de Reflexión (EIR) de los minerales, materiales gemológicos, pétreos y lapidarios. En efecto, el estudio de la bibliografía tanto internacional como nacional permite revelar sólo algunos trabajos en los cuales esta técnica se utilizó para la investigación

de diversos minerales y materiales gemológicos (Ostrooumov *et al.*, 1995; Ostrooumov, 2001). Por eso, hasta la fecha no se han creado los bancos de datos de la EIR de los minerales, materiales gemológicos y objetos arqueométricos.

Sería conveniente subrayar que el aspecto científico de la EIR se complementa por su uso práctico ya que esta técnica analítica podría ayudar en la resolución de distintos problemas de la Mineralogía Avanzada, Gemología y Arqueometría, como lo son el estudio diagnóstico y cristaloquímico de los minerales, rocas, materiales gemológicos y pétreos, objetos de arte y patrimonio cultural.

Las particularidades altamente ventajosas de la EIR que, en primer lugar y sobre todo, pertenece a los métodos analíticos no destructivos, la convierten en una técnica extremadamente conveniente en las ciencias anteriormente mencionadas. Además, de acuerdo con los resultados obtenidos recientemente, prácticamente todos los objetos mineralógicos, gemológicos y arqueométricos se identifican con gran precisión utilizando la EIR. En particular, es muy útil la identificación rápida y precisa de los materiales gemológicos y gemas, sueltos o montados, así como también el análisis no destructivo de diferentes fases minerales en los objetos de interés arqueológico, colecciones de museos y artesanías antiguas (Ostrooumov *et al.*, 2004, 2005).

Considerando lo anterior, es evidente la necesidad de una creación urgente de una nueva base de datos de la EIR de los minerales, materiales gemológicos, pétreos y lapidarios, así como también de los diversos objetos de arte y patrimonio cultural.

2. Fundamentos de la espectrometría de minerales

Tomando en cuenta la enorme bibliografía en este tópico, actualmente en la investigación, se presentan sólo algunos datos teóricos sobre la naturaleza de la radiación infrarroja y sus particularidades de interacción con los compuestos químicos. Las técnicas espectrométricas se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación. Esta interacción involucra procesos como la absorción o la difusión. Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general, este cambio se manifiesta como un cambio en la energía de transición de una molécula y como un cambio en su estado electrónico, vibracional o rotacional. Como las energías asociadas a cada uno de estos cambios son muy

diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente. Exceptuando los cambios de transición (que permiten un rango continuo de energías), los estados energéticos de las moléculas están cuantizadas. Consecuentemente, los procesos de absorción, emisión y reflexión sólo pueden darse a determinadas frecuencias de los fotones. Además, el conjunto de frecuencias a las que se producen estos procesos es propio de cada molécula. Para una molécula dada, su espectro de absorción/emisión/reflexión constituye una “*huella digital*” de la misma.

Las regiones de la espectrometría de los cuerpos

sólidos se clasifican de acuerdo a la longitud de onda (λ), energía ($E=hc/\lambda=h\nu$) de las radiaciones emitidas y por los tipos de niveles energéticos de las sustancias analizadas (Marfunin, 1995). En la tabla 2.1 se muestran diferentes regiones espectrométricas y la división de la espectrometría de materia condensada.

La radiación electromagnética se caracteriza por una frecuencia ν o longitud de onda λ . Entre ellas tiene lugar la relación $\nu=c/n\lambda$, donde c es la velocidad de la luz en vacío y n es el índice de refracción del medio. La frecuencia se mide en hertzios ($1\text{hz}=1\text{ seg}^{-1}$), la longitud de onda en Å ($1\text{Å}=10^{-10}\text{ m}$), nanómetros ($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$) y micrones ($1\text{ }\mu\text{m}=10^{-6}\text{ m}$). La frecuencia de vibración ν es muy grande y en la práctica es más cómodo utilizar los llamados números de onda ($\nu'=1/\lambda$) que determina la cantidad de longitudes de onda por centímetro (en cm^{-1}). Debido a que las bandas de absorción en el espectro óptico de los minerales se señalan, no solamente en longitudes de onda y frecuencia, sino también en unidades de energía, es necesario saber que, entre la longitud de onda en nanómetros, la frecuencia o el número de onda en cm^{-1} y energía en electrón-voltios (ev) existen las siguientes relaciones:

$$\nu' \text{ cm}^{-1} = 10^7 / \lambda \text{ nm}; E(\text{ev}) = 1234 / \lambda \text{ nm} = 1234 \cdot 10^{-7} \cdot \nu \text{ cm}^{-1}.$$

Los índices de refracción (n) y de absorción (k) son las constantes ópticas más importantes de las sustancias minerales que determinan su interacción con la radiación electromagnética. El índice n caracteriza la velocidad de propagación de la onda y el índice k - la disminución de su intensidad. La dependencia $n(\lambda)$ y $K(\lambda)$ es determinada por los diferentes tipos de movimientos electrónicos, vibracionales y rotacionales del sistema atómico. Cada uno de estos tipos de movimientos se excita por una determinada energía (frecuencia) de la radiación electromagnética. Así, por ejemplo, los movimientos electrónicos acompañados por los saltos entre diferentes estados energéticos, se excitan con una frecuencia 50 000 - 13 000 cm^{-1} ; los movimientos vibracionales y rotacionales del sistema atómico (molécula), se excitan con una frecuencia desde 13 000 hasta 200 cm^{-1} . Precisamente por eso, la región ultravioleta y visible del espectro se llama, a veces, región de los espectros electrónicos y la infrarroja - región de los espectros vibracionales u oscilatorios.

Tabla 2.1. División de la Espectrometría de materia condensada por la longitud de onda, energía y tipos de los niveles, entre los cuales ocurren las transiciones.

| LONGITUD DE ONDA | ENERGÍA | TIPOS DE NIVELES | REGIONES DE LA ESPECTROMETRÍA |
|------------------------|--------------------------|---|--|
| $< 1 \text{ Å}^*$ | 14-24 keV ** | Niveles nucleares | γ - Espectrometría |
| 1 – 100 Å | 12-0.2 keV | Niveles de electrones internos | Espectrometría de rayos X |
| 200-2000 nm | 6-0.6 eV | Niveles de electrones externos | Espectrometría óptica |
| 2 μm – 1 mm | 5000-10 cm^{-1} | Niveles de vibración, deformación, oscilación | Espectrometría infrarroja |
| 2 mm – 3 cm | 9300-37500 Mgh ** | Subniveles electrónicos de espín | Radioespectrometría Resonancia paramagnética electrónica (RPE): ondas de radio cortas y supercortas |
| m – km | 1-1000 Mgh | Subniveles nucleares de espín (RMN) | Resonancia magnética nuclear |
| m - km | “-“ | Subniveles cuádrupolar de espín | Resonancia cuádrupolar nuclear (RCN): ondas de radio largas y superlargas |

* $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$; $1\text{cm} = 10^8 \text{ Å} = 10^7 \text{ nm} = 10^4 \mu\text{m}$; $1 \mu\text{m} = 1000 \text{ nm} = 10000 \text{ cm}^{-1}$; $\text{cm}^{-1} = 10^7 / \lambda \text{ nm}$

** Kev–kilo-erlectron-voltio=1000 ev; $1\text{ev} = 1234 \text{ nm} = 8066 \text{ cm}^{-1}$; $E(\text{ev}) \cdot \lambda(\text{nm}) = 1234$; $f \text{ Megahertzio (Mgh)} = \nu \text{ cm}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^4 = 3 \cdot 10^4 / \lambda \text{cm}$.

3. Espectrometría infrarroja: Conceptos generales

Entre las distintas regiones espectrales de la radiación electromagnética, el intervalo infrarrojo reviste gran interés en el estudio cristalinoquímico de los minerales, los compuestos químicos orgánicos e inorgánicos. Prácticamente, todos los minerales presentan bandas de absorción en la región infrarroja (Fig.3.1), pero principalmente ellas se encuentran entre 2.5 – 25 μm .

Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas si las comparamos con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (región ultravioleta y visible). Se pueden obtener resultados satisfactorios si uno considera un modelo muy sencillo de molécula como un conjunto de masas unidas por muelles (que representan los enlaces). No se va a considerar la nube electrónica que genera las transiciones electrónicas. Según este sencillo modelo mecánico de la molécula, ésta puede absorber energía para rotar o para vibrar, es decir para cambiar su estado energético rotacional o vibracional. Las energías que se involucran en estos procesos corresponden a frecuencias del infrarrojo. Como conclusión, las vibraciones y las rotaciones (o en términos espectrométricos, modos vibracionales y rotacionales) de una molécula son las responsables de las bandas de absorción-transmisión de

la misma en el infrarrojo.

Para comprender mejor en una primera aproximación el mecanismo de absorción de la radiación infrarroja por las moléculas, veamos el caso más sencillo de vibración de una molécula biatómica heteronuclear (por ejemplo, HCl). Para pequeñas vibraciones, una molécula biatómica puede considerarse, con muy buena aproximación, como un sistema mecánico formado por dos masas puntuales m_1 y m_2 , en la posición de los respectivos núcleos atómicos, unidos por un muelle perfectamente elástico, que hiciese las veces de enlace químico entre ambos átomos. En la posición de equilibrio, representado esquemáticamente en la Figura 3.2 (a), se designa con r_e la distancia internuclear o distancia de enlace.

Debido a la diferencia de electronegatividad de los dos átomos que forman la molécula heteronuclear, los electrones no están distribuidos simétricamente respecto al centro de enlace, sino que están desplazados hacia el átomo más electronegativo, en este ejemplo hacia Cl, lo que da lugar a un momento bipolar que se representará por M_e . Al vibrar la molécula, los átomos se separan y se acercan periódicamente, como puede verse esquemáticamente en las Figuras 3.2 (b) y (c).

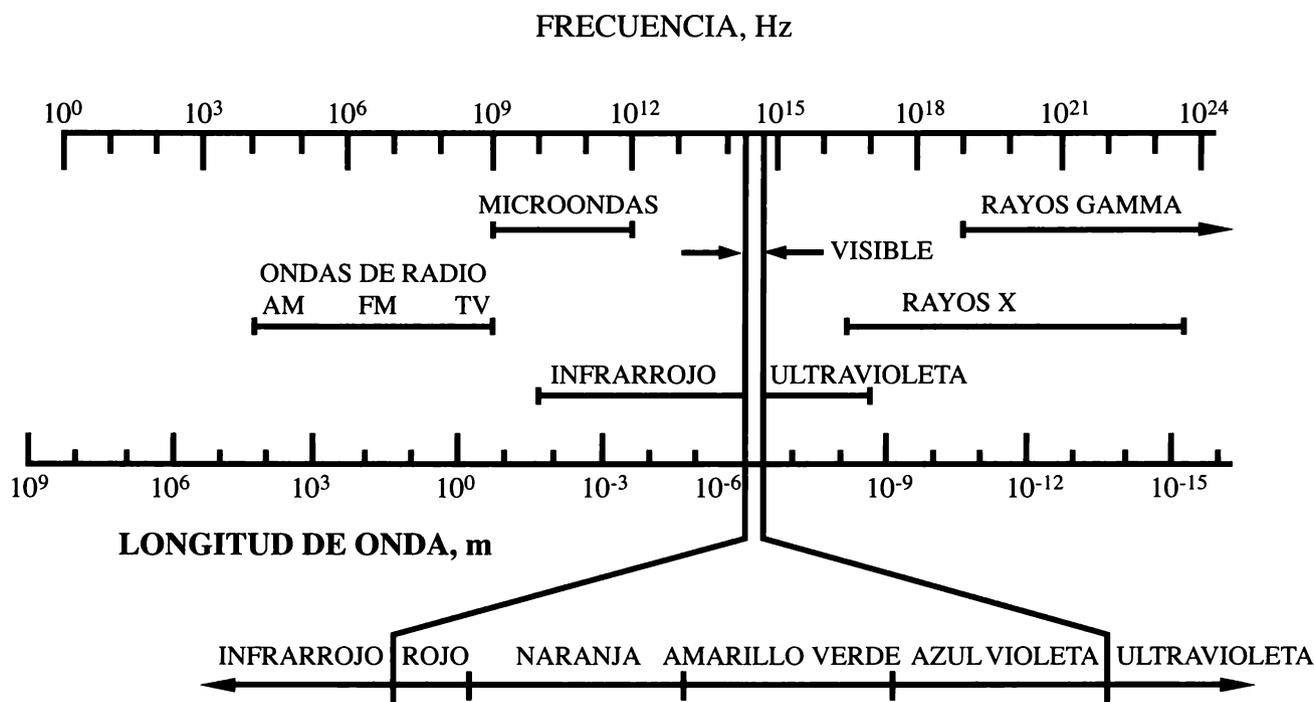


Figura 3.1 Espectro electromagnético.

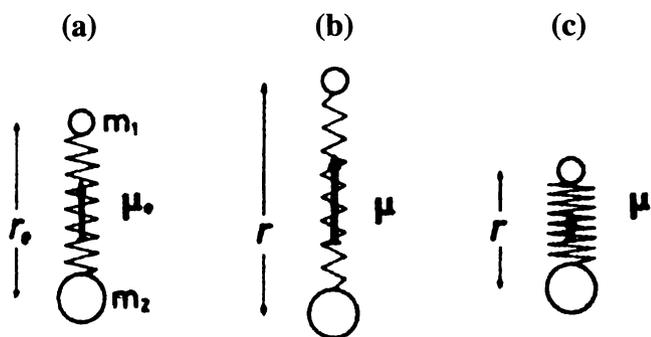


Figura 3.2 Modelo de vibración de una molécula biatómica heteronuclear.

Cuando se estira el enlace (a la manera de un muelle), se origina una fuerza que actúa en sentido contrario, es decir, que tiende a restaurar el equilibrio, y cuya magnitud es proporcional al estiramiento $r-r_e$ (ley de Hooke), esto es:

$$F (\text{fuerza}) = -k (r-r_e),$$

donde k es la llamada constante de fuerza del enlace, expresada normalmente en dinas/cm, cuyo valor es una medida de la rigidez del mismo y está relacionada con la naturaleza de los átomos involucrados en el enlace.

Cuando el enlace se encoge, da origen a una fuerza igual a la del caso anterior, que ahora tiende a estirar el enlace y restaurar el equilibrio. Teniendo en cuenta la primera ley de Newton (fuerza = masa x aceleración) y que en las vibraciones moleculares el centro de gravedad permanece fijo, se puede deducir fácilmente la ecuación del movimiento de vibración, que es:

$$-k (r-r_e) = \mu d^2 (r-r_e) / dt^2$$

donde $\mu = m_1 \cdot m_2 / m_1 + m_2$ se le conoce como masa reducida de la molécula.

Esta ecuación diferencial es bien conocida, por ser la ecuación del movimiento del llamado oscilador armónico y una solución se presenta de la siguiente forma:

$$r-r_e = a \text{ sen } (\sqrt{k/\mu} t + \delta)$$

es decir, que la distancia de enlace r , o su incremento respecto a la distancia de equilibrio $(r-r_e)$, es función periódica del tiempo, t , de forma sinusoidal, como puede verse en la figura 3.3, en la que, para mayor sencillez, se ha supuesto que el tiempo se empieza a contar a partir de la posición de equilibrio, con lo que la constante

de fase, δ , de la ecuación anterior, es nula. Como es obvio, la constante a de la misma ecuación representa el incremento máximo (o mínimo) de la distancia de enlace, es decir, la amplitud del movimiento de vibración.

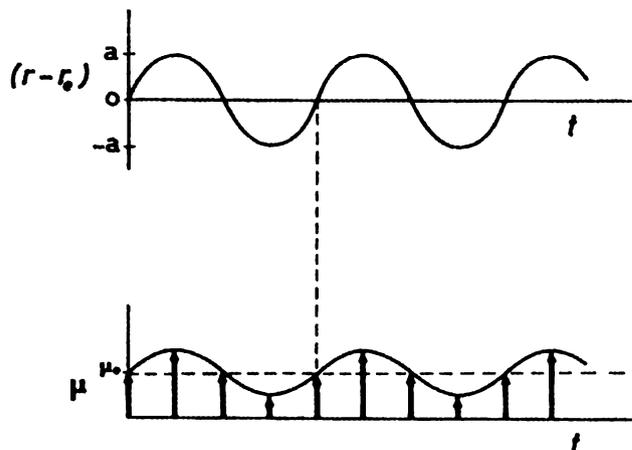


Figura 3.3 Vibración periódica de la distancia de enlace (parte superior) y del momento bipolar (parte inferior) en la vibración de una molécula biatómica heteronuclear.

La ecuación anterior se puede escribir como:

$$\nu = 1/2\pi \sqrt{k/\mu}$$

Esta ecuación es fundamental para obtener las bandas de absorción en el espectro infrarrojo la cual está caracterizada por la frecuencia y el número de onda.

La vibración de una molécula diatómica heteronuclear va acompañada, por lo tanto, de un momento eléctrico bipolar oscilante, que según la teoría electromagnética, emitirá radiación electromagnética de la misma frecuencia que la vibración. En el resultado, una molécula puede absorber energía cuando se expone a radiación electromagnética cuya frecuencia coincide con la propia de vibración, (ecuación anterior), pues entonces, el campo eléctrico oscilante de la radiación hace vibrar el momento eléctrico bipolar de la molécula.

Todas las moléculas diatómicas heteronucleares como HCl, CO, NO, etc., tienen un momento bipolar permanente, $M_e \neq 0$ (mayor o menor, según la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos que la forman) que oscila periódicamente al vibrar la molécula, por lo que pueden absorber radiación electromagnética y dar así lugar a una banda de absorción (banda fundamental) en el espectro infrarrojo cuya frecuencia o número de onda ν , viene dado por la ecuación (3.4).

Sin embargo, no todas las vibraciones y/o rotaciones producen una absorción de la radiación incidente. Sólo los modos vibracionales y rotacionales de moléculas con momento bipolar diferente a cero, o bien aquellos modos

que induzcan un momento bipolar diferente de cero en la molécula, son activos en el infrarrojo.

Para que exista un espectro rotacional activo en el infrarrojo, se requiere que la molécula sea polar (momento bipolar neto no nulo); mientras que para tener un espectro vibracional activo en el infrarrojo, basta que el movimiento vibracional de los átomos de la molécula induzca un momento bipolar no nulo. Si las moléculas no tienen momento dipolar permanente, $M_e = 0$, al ser iguales los dos átomos que las forman, la distribución electrónica es simétrica respecto al centro del enlace, y sigue siendo simétrica al vibrar la molécula, por lo que

es siempre $M_e = 0$, es decir, que no surge un dipolo oscilante, y por lo tanto, no pueden absorber radiación electromagnética infrarroja. Estas moléculas no presentan bandas de absorción en el espectro infrarrojo. Por esta razón, las moléculas biatómicas homonucleares como N_2 , O_2 o H_2 , así como las moléculas de los gases nobles no presentan espectros de absorción en el infrarrojo.

La absorción de radiación infrarroja por moléculas está asociada a cambio en los estados vibracionales y/o rotacionales. Los modos de vibración de una molécula incluyen deformaciones tipo tracción (elongación)-compresión y bandeo.

4. Fundamentos físicos de los métodos de EIR.

El método de EIR se basa en el estudio de los espectros de vibración y rotación de las moléculas. Toda molécula desde el punto de vista energético, representa un sistema electromagnético. La energía de la molécula (ión, red cristalina) se puede representar en forma de tres componentes aditivos relacionados: 1) con el movimiento de los electrones, 2) con las vibraciones de los átomos que forman la molécula, 3) con la rotación de la molécula, como un todo:

$$E = E_{el.} + E_{vib.} + E_{rot.}$$

Esta división aproximada se basa en la diferencia de las velocidades del movimiento. Así, por ejemplo, la velocidad del movimiento de los electrones es mucho mayor que la velocidad del movimiento vibratorio y corresponde a una energía de 1-10 ev. La energía de las vibraciones corresponde a 0.1-1 ev.

A cada tipo de energía interna de la molécula le corresponde una región espectral. A la energía de los electrones ($E_{el.}$), es decir, a la región de los saltos electrónicos le corresponde la región ultravioleta y de la luz visible. Esta es la región de los espectros de emisión y de los espectros de absorción y reflexión de la luz visible y ultravioleta.

Las energías $E_{vib.}$ y $E_{rot.}$ de las moléculas corresponden a la región infrarroja del espectro con una longitud de onda desde 0.75 hasta 1000 micrones (es decir $1/\lambda = 14\ 000-10\ cm^{-1}$) y ocupa la región espectral entre la luz visible (0.4-0.75 μm) y las ondas de radio ($\lambda > 1\ cm$). La longitud de onda es el camino recorrido por la onda durante un período. La velocidad de propagación de la luz, de los rayos IR y de otros rayos es $C=300\ 000\ km/seg.$ La longitud de onda del espectro vibratorio, λ_v , se mide en micras o micrones ($1\ \mu m=10^{-4}\ cm$).

En el capítulo 2 se subrayó que la frecuencia de vibración $\nu_v=C/\lambda_v$ es muy grande y por eso, en la práctica es más cómodo utilizar los llamados números de onda ($\nu'=1/\lambda$) que determinan la cantidad de longitudes de onda por centímetro. La relación empírica entre λ y ν es igual a: $\nu\ cm^{-1}= 10^4/\lambda\ \mu m$ ($E\ ev = 1.234/\lambda\ \mu m$). Por ejemplo, a la longitud de onda de 1 μm le corresponde un número de onda $\nu=10\ 000\ cm^{-1}$.

La región infrarroja se divide en tres zonas: cercana infrarroja (IRC: 13333-4000 cm^{-1} o 0.8-2.5 μm), región infrarroja mediana (IRM: 4000-400 cm^{-1} o 2.5-25 μm) e infrarroja lejana (IRL: 400-10 cm^{-1} o 25-1000 μm). Actualmente en el análisis IR de los minerales se utilizan generalmente las radiaciones en la región mediana desde 2.5 hasta 25 micrones (4000-400 cm^{-1}).

La excitación solamente de los niveles vibratorios, es casi imposible, prácticamente siempre se excitan los estados rotacionales conjuntamente con los vibratorios. El espectro que surge como resultado de las variaciones de ambas formas de energía interna se llama espectro vibratorio-rotacional. Cuando varía el estado vibratorio-rotacional, la energía electrónica E_{el} se mantiene constante. Las frecuencias de las líneas del espectro vibratorio-rotacional se pueden obtener de la ecuación:

$$\nu = (E'_{vib.} - E_{vib.})/h + (E'_{rot.} - E_{rot.})/h$$

donde ($E'_{vib.} - E_{vib.}$) es la energía del salto desde el nivel superior vibratorio al estado normal, h es la constante de Plank. Esta diferencia es entre 0.05-0.5 ev y la diferencia de energías entre los niveles vecinos rotatorios ($E'_{rot.} - E_{rot.}$) se encuentra entre 0.005-0.025 ev.

Como resultado de la interposición de los cuantos pequeños rotacionales sobre los cuantos vibratorios, las

líneas del espectro vibratorio se transforman en bandas, las cuales representan grupos de líneas rotacionales. El espectro vibratorio de la molécula es un conjunto de series de bandas que corresponden al salto de la molécula desde un nivel vibratorio a otro nivel vecino (Fig. 4.1). Si los saltos van acompañados por la absorción de energía, entonces el espectro es de absorción. Las figuras 4.2 y 4.3 muestran la energía de transiciones vibratorias y los modos de vibración correspondientes en la molécula no lineal de H₂O. La figura 4.4 muestra los modos vibracionales en las moléculas de diferente tipo.

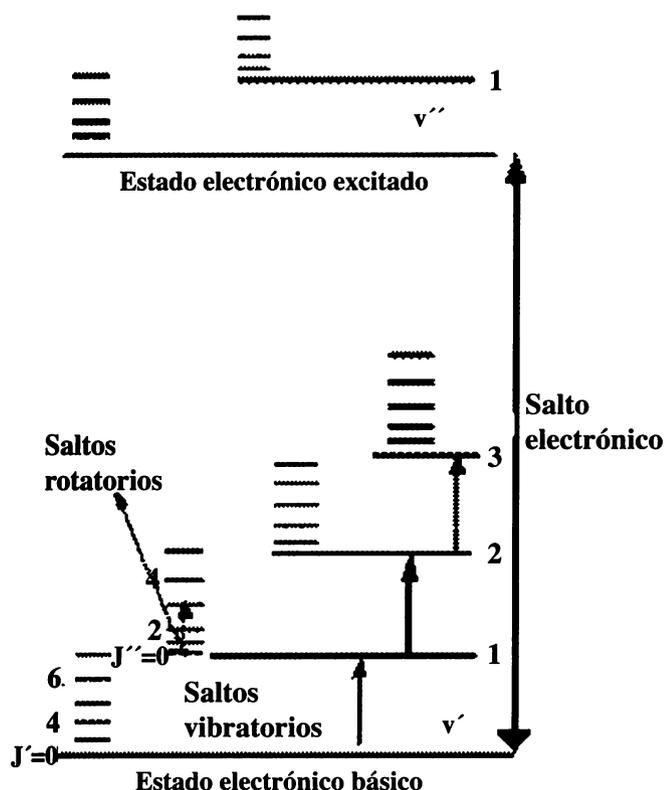


Figura 4.1 Niveles de energía de una molécula diatómica.

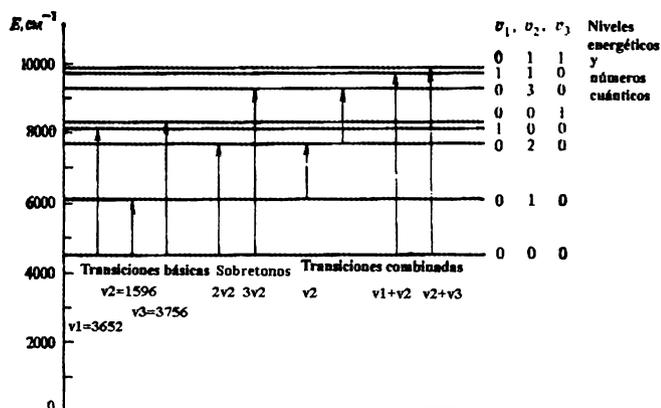


Figura 4.2 Energía de transiciones básicas y combinadas en la molécula de H₂O.

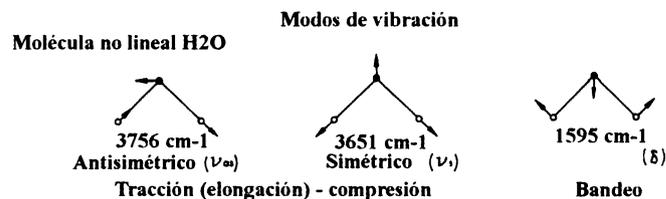


Figura 4.3 Modos de vibración en la molécula no lineal H₂O.

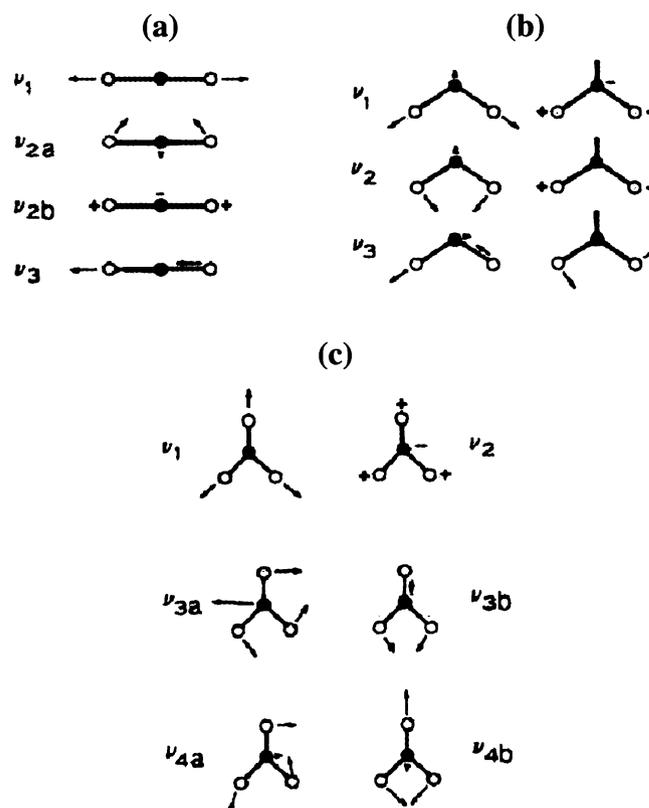


Figura 4.4 Modos de vibración en moléculas: lineal XO₂ (a), no lineal X₂O (b), plano XO₃ (c). Flechas indican dirección y magnitud de movimientos; signos + y - indican movimientos hacia arriba y abajo perpendicular al plano de la pagina. En el caso general, los movimientos vibracionales son simétricos (s) y asimétricos (as): a) de valencia (tracción-compresión) ν_{1s} y ν_{3as} y b) de deformación (bandeo) ν_{2s} y ν_{4as} .

En la espectroscopía vibratoria se estudia el número de saltos vibratorios relacionados con la variación del número cuántico vibratorio V. Sobre la base de la mecánica cuántica la energía de los estados vibratorios, por ejemplo, de una molécula biatómica se expresa por:

$$E = hv (V + 1/2),$$

donde v es la constante de vibración; $V=0,1,2,\dots$, en donde n es el numero cuántico de vibración; c es la velocidad de la luz y h es la constante de Plank. Esta ecuación de la energía se obtiene considerando la molécula biatómica como un oscilador armónico en la cual son posibles

los saltos entre los niveles vecinos, cuando el número cuántico varía en ± 1 . En realidad, la energía potencial de las vibraciones no es una parábola y por tanto no es simétrica; con el aumento de la amplitud aparecen vibraciones no armónicas. Esto significa que pueden ser posibles los saltos, en los cuales V varía más que en la unidad. Si $\Delta V=1$, el salto se llama principal, $\Delta V=2$ corresponde al modo primero, $\Delta V=3$ al modo segundo, etc. En la molécula biatómica la constante de vibración ν coincide con la ecuación clásica de la frecuencia de vibraciones armónicas, es decir $\nu=(\lambda/2\pi) \sqrt{k/\mu}$ (4.4), donde μ es la masa reducida de esta molécula, k es constante harmónica de enlace. La molécula poliatómica con un número N de átomos puede tener un número de vibraciones igual a $3N-6$ (grados de libertad). La expresión para la energía en este caso sería: $E=\sum hv (V_i + 1/2)$, donde $V_i=0,1,2,\dots,n$.

Últimamente han aparecido varias ecuaciones para explicar la posición de una banda concreta de una sustancia dada. Por ejemplo, para la red cúbica la frecuencia de vibración se determina por medio de la siguiente ecuación (Lazarev, 1995):

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = \sqrt{k/M} \frac{\text{sen } Kd/2}{\pi},$$

donde k - constante de fuerza del enlace entre los átomos vecinos; M -masa del átomo; K - vector de onda ($cK/n=2\pi n/\lambda_{vac}$), c -velocidad de luz, n -índice de refracción; d -distancia entre los planos cristalográficos.

En el caso general de la espectrometría infrarroja, para las oscilaciones armónicas, la frecuencia ν depende de la fuerza f del enlace entre los grupos en vibración y la masa reducida μ de la molécula biatómica, según la ecuación:

$$2\pi\nu = (f/\mu)^{1/2} \text{ o } \nu = 1/2\pi c \sqrt{f/\mu}$$

Las frecuencias de vibración de una molécula están relacionadas estrechamente con las masas atómicas y las fuerzas de enlace, lo que corresponde también al modelo mecánico descrito anteriormente.

La posición de las bandas fundamentales en el espectro infrarrojo de los minerales depende de la fuerza relativa de enlace química (σ) entre los átomos adyacentes (Povarennykh, 1978). El factor σ (fuerza relativa de enlace) se calcula por la ecuación:

$$\sigma = k (V_c V_a) / NC d \sqrt{M},$$

donde V_c y V_a - valencias de catión y de anion; NC - número de coordinación; d - distancia interatómica catión-anion; M - masa reducida de catión; k - coeficiente relativo de la

fuerza de enlace, que varía de 1 a 2 en función del grado del enlace covalente. La siguiente ecuación determina la frecuencia de vibración de valencia (ν_3) del poliedro XO_n :

$$\nu_{val} = A \sigma \text{ cm}^{-1},$$

en la cual A (Tabla 4.1) es el coeficiente proporcional, que depende de la valencia del catión (por la valencia constante del anion).

Los límites de las frecuencias de vibración para cada clase cristaloquímica dependen de las variaciones de la composición, de las dimensiones y masas de los átomos de una clase dada. Utilizando los datos estructurales de los minerales A. Povarennykh ha calculado por medio de la ecuación anterior a esta los límites de las vibraciones características de cada clase.

Tabla 4.1. Valores del coeficiente A para los poliedros de diferente configuración

| Valencia del átomo central en el poliedro (catión) | Valores del coeficiente A Poliedros | | |
|--|---------------------------------------|--------|--------|
| | XO_3 | XO_4 | XO_6 |
| 1 | 8100 | 10600 | 13000 |
| 2 | 5800 | 7800 | 9800 |
| 3 | 4200 | 6000 | 7600 |
| 4 | 3100 | 4800 | 6400 |
| 5 | 2100 | 3800 | 5300 |
| 6 | - | 3000 | 4600 |

Los diagramas (Figuras 4.5, 4.6) muestran los límites en la posición de las bandas de valencia (ν_3) y de deformación (ν_4) para diferentes compuestos minerales (tablas 4.2, 4.3). El cálculo especial se llevó a cabo (Figura 4.7) para los minerales con los enlaces químicos del carácter mezodésmico (silicatos, boratos, vanadatos, etc.) las cuales se forman en el resultado del proceso de polimerización de diferentes unidades estructurales en su base. Esta polimerización es responsable en la aparición de los radicales estructurales complejos (por ejemplo, ciclo-, ino-, filo- y tectosilicatos).

Así pues, el paso de los rayos infrarrojos a través de las sustancias origina la excitación de los niveles vibratorios de las moléculas. Si la frecuencia de la radiación IR coincide con la frecuencia de vibración de la molécula, entonces ocurre la absorción de la energía, por lo cual la molécula pasa de un estado vibratorio a otro superior. Esto origina la formación de la banda de absorción en el espectro, la cual se caracteriza por la forma, intensidad y frecuencia o longitud de onda.

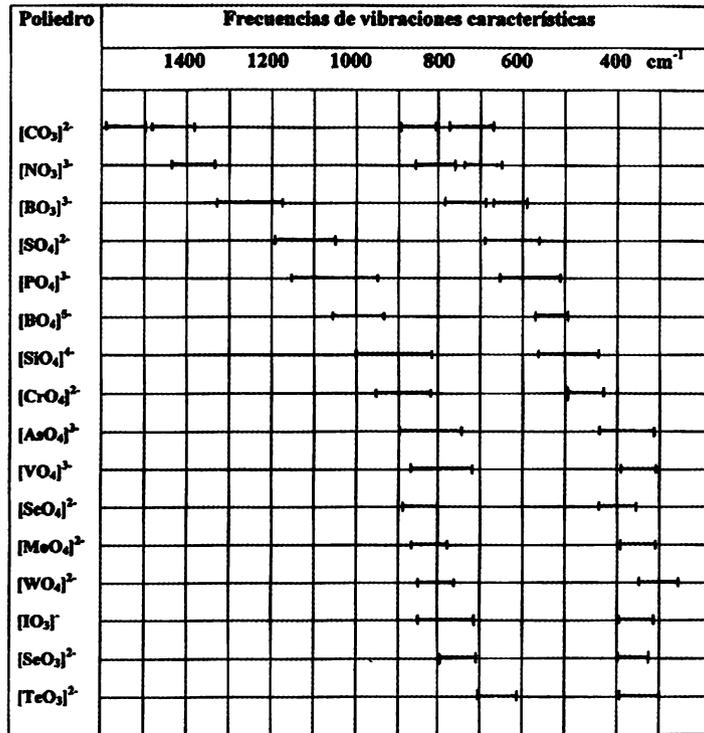


Figura 4.5. Límites de frecuencias de las vibraciones características (ν_3, ν_4) para diferentes poliedros atómicos “cerrados” en los espectros infrarrojos de minerales.

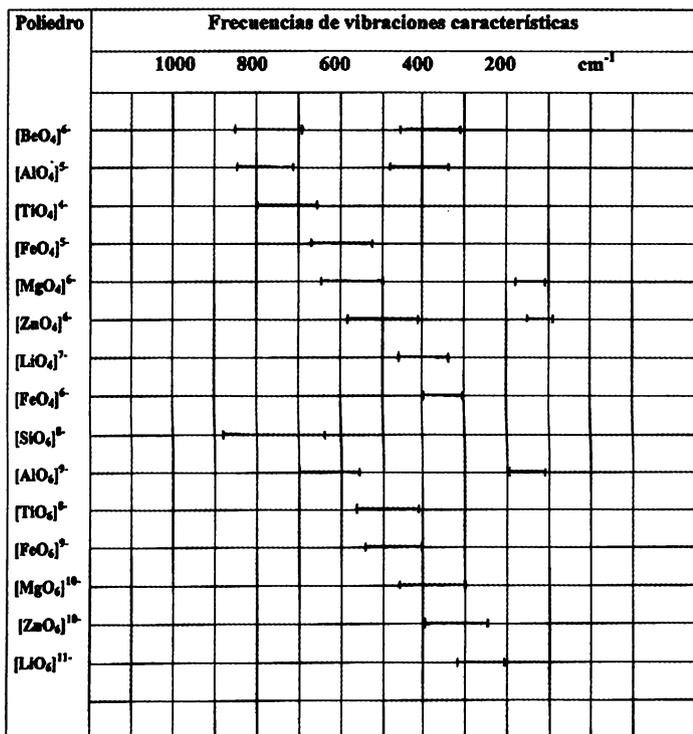


Figura 4.6. Límites de frecuencias de las vibraciones características (ν_3, ν_4) para diferentes poliedros atómicos “abiertos” en los espectros infrarrojos de minerales.

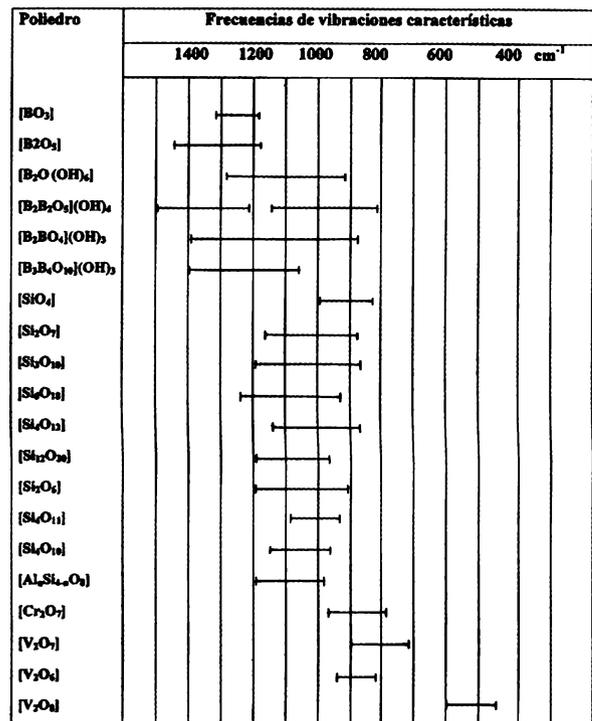


Figura 4.7. Frecuencias vibracionales características de algunos radicales importantes de silicatos, boratos, vanadatos, etc.

Tabla 4.2. Frecuencias características de diferentes clases o radicales minerales.

| Clase o radical | Frecuencias de vibraciones características | |
|----------------------|--|---------|
| | ν_3 | ν_4 |
| Carbonatos | 1570-1500 | 765-675 |
| Nitratos | 1475-1390 | 750-695 |
| Boratos | 1430-1350 | 680-605 |
| Sulfatos | 1315-1190 | 680-580 |
| Fosfatos | 1200-1080 | 650-525 |
| Ortoboratos | 1040-940 | 570-500 |
| Silicatos | 1000-830 | 540-435 |
| Cromatos | 930-800 | 400-360 |
| Arseniatos | 900-760 | 420-310 |
| Vanadatos | 880-740 | 390-310 |
| Selenatos | 870-800 | 415-375 |
| Molibdatos | 850-790 | 375-330 |
| Wolframatos | 815-785 | 340-295 |
| Iodatos | 825-720 | 400-320 |
| Selenitos | 770-720 | 390-350 |
| Teluritos | 700-650 | 375-315 |
| Berilatos | 850-700 | 400-320 |
| Aluminatos | 840-760 | 460-380 |
| Titanatos | 800-690 | - |
| Ferriatos | 660-540 | - |
| Magnesiatos | 620-500 | 170-130 |
| Zincatos | 570-450 | 140-100 |
| LiO_4^{7-} | 460-370 | - |
| FeO_4^{6-} | 400-320 | - |
| SiO_6^{8-} | 880-670 | - |
| AlO_6^{9-} | 700-580 | 200-140 |
| TiO_6^{6-} | 580-430 | - |
| FeO_6^{9-} | 560-400 | - |
| MgO_6^{10-} | 420-300 | 130 |
| ZnO_6^{10-} | 370-270 | - |
| LiO_6^{11-} | 320-230 | - |

Tabla 4.3. Frecuencias características de diferentes grupos cristalocímicos

| Grupo | Frecuencias de vibraciones características | |
|----------------------|--|-----------------|
| | ν_3 | ν_4 |
| XOH | 3750-2000 | |
| H ₂ O | 3660-2800 | 1300-400 |
| NH ₄ | 3330-2800 | 1690-1590 |
| CO ₃ | 1600-1300 | 1500-1390 |
| HCO ₃ | 1700-1200 | 900-670 |
| NO ₃ | 1500-1200 | 900-600 |
| NO ₂ | 1400-1200 | 850-700 |
| BO ₃ (a) | 1300-1200 | 800-700 |
| (c) | 1500-1200 | 800-600 |
| BO ₄ (a) | 1200-950 | 800-600 |
| (c) | 1200-1100 | 550-450 |
| SO ₄ | 1050-950 | 680-600 |
| PO ₄ (a) | 1300-850 | 600-550 |
| (c) | 1300-800 | 600-550 |
| HnPO ₄ | 1000-800 | 550-450 800-400 |
| SiO ₄ (c) | 1200-900 | - |
| SiO ₆ (c) | 950-600 | 420 |
| SeO ₄ | 920-830 | 350 |
| CrO ₄ | 870-700 | 320 |
| WO ₄ | 850-740 | - |
| WO ₆ (c) | 900-700 | 320 |
| MoO ₄ | 850-740 | 400 |
| MoO ₆ (c) | 1000-750 | 400 |
| VO ₄ | 915-730 | 400 |
| AsO ₄ | 850-730 | 400 |
| SeO ₃ | 820-700 | - |
| AlO ₄ (c) | 900-700 | 350 |
| TiO ₄ (a) | 800-650 | 400 |
| GeO ₄ (a) | 800-700 | - |
| GeO ₆ (c) | 650-550 | |

Nota: (a) poliedros aislados, (c) poliedros condensados.

Los movimientos oscilatorios de los átomos en la molécula se pueden dividir en dos tipos: 1) vibraciones de valencia, cuando el movimiento ocurre a lo largo del enlace químico (ν_{1s} , ν_{3as}) y 2) vibraciones de deformación (ν_{2s} , ν_{4as}), cuando el movimiento es perpendicular al enlace y debido al cual el ángulo entre los enlaces varía. Las vibraciones de valencia aparecen en la región de mayor frecuencia y son más intensas. Por el contrario, las vibraciones de deformación ocurren en la región de menor frecuencia y son más débiles. Las bandas IR de absorción se representan en el gráfico que expresa la dependencia del coeficiente de absorción K (o % transmisión/reflexión) con el número de onda

(frecuencia) o con la longitud de onda (ver espectros en los capítulos siguientes y en el anexo).

Cuando se estudian los minerales por las técnicas de la espectrometría infrarroja, se obtienen los espectros de absorción, transmisión y reflexión. En el último caso se distingue la espectrometría de reflexión externa (la reflexión especular de la superficie pulida de los cristales, la reflexión de difusión de las placas o del polvo) e interna (la reflexión única o repetidamente perturbada interna total – ATR – attenuated total reflection). Existen también los espectros IR combinados: de absorción y de reflexión (internos y externos).

5. Métodos experimentales de la EIR

El estudio de los minerales por la espectrometría infrarroja se realiza por lo general por dos modos:

- por transmisión/absorción, y
- por reflexión

Las frecuencias de vibración en los espectros infrarrojos de los minerales fueron y son mucho más a menudo obtenidos por la espectrometría de transmisión/absorción. Por otro lado, el problema es que la espectrometría de transmisión/absorción se caracteriza por una serie de limitaciones. En primer lugar, es una técnica destructiva. Por eso, en algunos casos, la preparación de una muestra para el análisis provoca la destrucción de la estructura cristalina de los minerales. Así, por ejemplo, este fenómeno se observa en el cambio de los parámetros de la celda elemental en unas estructuras específicas (ópalo, filosilicatos, etc.). Además, un espectro obtenido a partir de un polvo policristalino es un espectro promedio de una o varias sustancias minerales que se encuentran en la muestra analizada. En este caso, como regla, se pierde una parte de la información diagnóstica sobre las particularidades cristaloquímicas de los minerales.

Los espectros de transmisión/absorción de varios minerales se caracterizan muy a menudo por las bandas de una configuración muy compleja. Esta técnica, no garantiza la limpieza de la preparación y, por eso, en el espectro se puede observar las bandas falsas (incorrectas o ajenas a la muestra). Existen también muchos otros problemas que están relacionadas con las dimensiones de cristales, el grado de pulverización, la cantidad de los minerales y la presencia de un compuesto inerte en la región infrarroja (por ejemplo, bromuro de potasio utilizado en la preparación de las muestras). Por lo general, la preparación de las muestras para la espectrometría de transmisión/absorción exige mucho tiempo, gastos y materiales.

Por el contrario, la EIR presenta numerosas ventajas en comparación con la espectrometría de transmisión/absorción de los minerales (Ostrooumov *et al.*, 1995). En primer lugar y sobre todo hay que subrayar que es una técnica no destructiva que resulta una indudable ventaja en el análisis de los minerales, materiales gemológicos, objetos de arte y de patrimonio cultural. Además, los espectros de reflexión infrarroja muestran numerosas bandas de una configuración mucho más sencilla (simétrica y estrecha); a veces, en estos espectros la cantidad de las bandas de reflexión es mucho más alta que la misma en los espectros de transmisión/absorción. Por lo tanto, los espectros infrarrojos de reflexión se caracterizan siempre por proporcionar más información sobre los grupos funcionales en que consisten diferentes sustancias minerales.

Sólo en algunos casos (que son bastantes raros) las bandas de absorción y de reflexión coinciden por su disposición en el espectro. El desplazamiento de un máximo de absorción de un máximo de reflexión se interpretó por la ley de Kramers-Kroning (Marfunin, 1995). En general, este desplazamiento depende de la posición y de la configuración de la banda de reflexión. Por ejemplo, en comparación con los máximos de absorción, el máximo intenso de reflexión para los carbonatos (cerca de 1400cm^{-1}) se localiza en las longitudes de ondas más cortas, pero el máximo característico de la intensidad débil cerca de 800cm^{-1} se desplaza para las longitudes de ondas más largas. De esta manera, la dirección del desplazamiento depende de la intensidad de las bandas de absorción:

para las vibraciones intensas : $\lambda_{\text{abs.}} > \lambda_{\text{ref.}}$, y
para las vibraciones débiles : $\lambda_{\text{abs.}} < \lambda_{\text{ref.}}$

El espectro de reflexión en la región infrarroja mediana está relacionado directamente con la estructura de una sustancia mineral, es decir, con las constantes

físicas de la misma (en particular, con los parámetros de red cristalina, índice de refracción, etc.). Por esto, este espectro tiene los parámetros específicos que permiten identificar exactamente una especie mineral.

Cada sustancia mineral, materiales gemológicos (naturales o sintéticos) y pétreos se caracterizan por un espectro infrarrojo de reflexión bien definido lo que permite realizar su identificación rápida y precisa. En algunos casos de la identificación, es necesario obtener la información espectrométrica en diversas regiones del espectro electromagnético. Así, por ejemplo, para determinar el origen natural o sintético de los materiales gemológicos es necesario analizarlos no solamente en la región infrarroja mediana, sino también en la cercana y lejana, y a veces, analizar los espectros en la región ultravioleta-visible.

Para la identificación exacta y precisa de los compuestos minerales, es necesario tomar en cuenta el efecto de la orientación de los cristales, granos e individuos minerales. De acuerdo con los datos obtenidos, se puede constatar que para los minerales anisótropos, una orientación determinada modifica las intensidades relativas de las bandas de reflexión. Al mismo tiempo y por lo general, se queda el aspecto y la configuración del espectro de reflexión. En algunos casos, se observan los desplazamientos de distintas bandas de reflexión, lo que como regla, está relacionado con el cambio de la orientación óptica de los cristales. En otros casos, los desplazamientos de las bandas características de reflexión se explican muy a menudo por el fenómeno de isomorfismo que son típicos para las soluciones sólidas en las series isomorfas. Por lo tanto, es necesario, registrar y analizar los espectros de reflexión en los cristales, granos e individuos minerales con una orientación conocida. Además, tomando en cuenta el banco de datos creado en este trabajo, se puede resolver una tarea inversa, que es determinar la orientación de los cristales por sus espectros característicos.

Actualmente, desde nuestro punto de vista, la espectrometría infrarroja de reflexión podría ser aplicada, como una técnica de identificación (llamado *el test*) en los casos siguientes: 1) para los minerales con las caras naturales (caras cristalográficas, planos de exfoliación, superficies de diferente naturaleza); 2) para los materiales gemológicos tallados y montados; 3) para los materiales pétreos y arqueométricos.

Para llevar a cabo este análisis hay que tener en cuenta algunas condiciones especiales. En particular, la superficie de una muestra analizada puede variar de algunos cm² hasta algunos mm². En segundo lugar, la obtención de un espectro es del orden de unos segundos (máximo un minuto). Finalmente, la interpretación

depende del banco de datos y el software de identificación. Actualmente, los mineralogistas empiezan a obtener ampliamente los espectros infrarrojos de reflexión de los minerales, ya que ahora existen los espectrómetros infrarrojos por transformada de Fourier que se caracterizan por su gran estabilidad de registro y por estar equipados con los accesorios complementarios de reflexión especular y/o difusa que permiten realizar diferentes investigaciones cristalquímicas.

5.1. Muestreo

La creación de un banco de datos de referencias de los espectros infrarrojos de reflexión de minerales (catálogo) necesita la obtención de los datos espectrométricos en las muestras patrones con la pureza más alta posible. Tomando en cuenta estos imperativos, hemos seleccionado más de 300 especies minerales, agregados minerales y rocas de las dimensiones suficientes para ser orientados, tallados y pulidos. Estas muestras con la pureza más alta posible se identificaron con la ayuda de las técnicas analíticas y mineralógicas avanzadas: Difracción de Rayos X (DRX) y Microsonda Electrónica (ME).

Cada muestra patrón, se analizó cuantitativamente con la ayuda de la DRX y ME en el Instituto de Geología de San Petersburgo (Rusia) y en la Universidad de Nantes (Francia). Todos los resultados obtenidos por estas dos técnicas se encuentran guardados actualmente en el laboratorio de mineralogía de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (México).

Estos patrones están dispuestos para todos los investigadores que podrán solicitarlos con el fin de realizar sus propios estudios y compararlos con los resultados obtenidos.

5.2. Obtención de espectros

Los espectros infrarrojos de reflexión de minerales, materiales gemológicos y pétreos, se obtuvieron con la ayuda de los espectrómetros modernos que hemos tenido en nuestra disposición en diversas instituciones:

1. Laboratorio de Mineralogía del Instituto de Minas de San Petersburgo (Rusia).
2. Laboratorio de Mineralogía y Gemología de la Universidad de Mainz (Alemania).
3. Laboratorio de Física Cristalina del Instituto de Materiales de la Universidad de Nantes (Francia).
4. Laboratorio de Mineralogía de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (México).

5.3. Equipos espectrométricos utilizados

Para comprobar las posibilidades de la EIR en el estudio de minerales, materiales gemológicos y pétreos, se utilizaron durante la última década varios espectrómetros infrarrojos:

- Espectrómetro IRS-29 (Rusia)
- Espectrómetro UR-20 (Alemania)
- Espectrómetro Perkin-Elmer FTIR 1760 (Alemania)
- Espectrómetro Nicolet 20SXC-FTIR (Francia)
- Espectrómetro Bruker Tensor-28-FTIR (México)

El equipo espectrométrico utilizado ha permitido comparar y verificar los datos obtenidos, lo que finalmente ha confirmado gran precisión de esta técnica analítica.

La Figura 5.1 muestra el principio del funcionamiento del espectrómetro típico FTIR (Espectrometría infrarroja transformada de Fourier). Se puede observar que un haz monocromático llega al interferómetro de Michelson, donde parte del haz es reflejado al espejo fijo por el beam splitter y otra parte es transmitida al espejo móvil. Ambos haces se recombinan en el beam splitter. Dado que el camino recorrido por el haz reflejado desde el espejo móvil es ligeramente diferente al reflejado por el espejo fijo (salvo cuando las distancias de ambos hasta el beam splitter coinciden), los dos haces interfieren constructiva o destructivamente. El desplazamiento del espejo móvil a una velocidad constante v modula el haz que sale del interferómetro a una frecuencia $2vn$. Si la velocidad del espejo es de 0,2 cm/seg, en el intervalo espectral 4000-400 cm^{-1} se modulan frecuencias entre 1600 y 160 Hz. El haz modulado se dirige a través de la muestra o la referencia y finalmente llega al detector que habitualmente es sulfato de triglicina (TGS), pues tiene una frecuencia de respuesta alta (superior a 1 MHz). En conjunto, la FT

mejora la relación señal/ruido y también el poder de resolución. Las muestras se orientaron y se montaron en varios tipos de los accesorios de reflexión.

Los recientes modelos compactos de los espectrómetros infrarrojos (con poderosas fuentes de radiación y sensibles detectores) contienen, como regla, a) el microscopio de alta resolución y cámara de observación, b) accesorios de fibra óptica (Ostrooumov, 2001, 2006). En los últimos años se han creado espectrómetros infrarrojos portátiles que permiten realizar las mediciones experimentales *in-situ* de diferentes objetos mineralógicos, gemológicos y arqueométricos (sin tomar muestras y mover los objetos de investigación).

En la calidad de un patrón de registro, se utilizó un cristal de cuarzo natural sin las impurezas de otros elementos (yacimiento Cholodniya, Urales, Rusia) que fue estudiado en dos orientaciones fundamentales (paralelamente y perpendicularmente al eje de simetría principal L_3). Estos dos espectros se han obtenido en todos los laboratorios anteriormente mencionados, con la ayuda de diversos equipos espectrométricos, lo que ha permitido mostrar alta reproductividad de los resultados obtenidos. En el proceso de obtención de los espectros de reflexión infrarroja, las muestras de minerales se orientaron en una, dos o tres direcciones en la dependencia de su sistema cristalino.

Finalmente, después de la creación de una base de datos de espectros infrarrojos de reflexión de minerales (<http://www.geocities.com/ostroum>) se elaboró el software de identificación autónoma asistida por la computadora. Esta base de datos está basada en los espectros infrarrojos de reflexión obtenidos experimentalmente para la región infrarroja mediana.

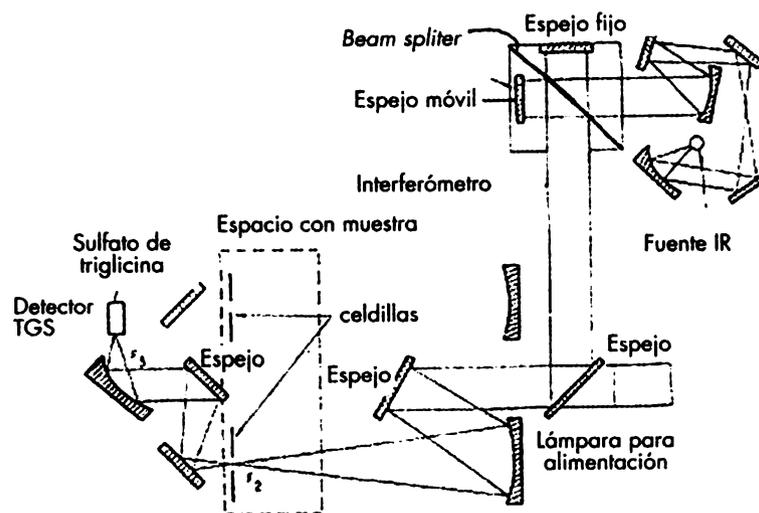


Figura 5.1. Esquema de un montaje FTIR: el monocromador está reemplazado por el interferómetro y un calculador de transformado de Fourier.

6. Resultados analíticos de la EIR

En los capítulos anteriores, hemos comentado que el espectro de absorción o reflexión infrarrojo de un compuesto químico juega, en cierto modo, el papel de una "huella digital". Así, para la identificación precisa de una sustancia mineral sin impurezas, es suficiente comparar su espectro con los espectros de los compuestos minerales patrones. Sería importante conocer, también, todos los datos complementarios sobre la naturaleza cristaloquímica y el origen de las sustancias analizadas, para así limitar el número de los compuestos minerales posibles que pueden corresponder a un compuesto estudiado. Cuando se establece una identidad entre dos espectros, la identificación es correcta y se considera terminada. Además, los espectros infrarrojos de reflexión podrían servir en los casos más complejos (por ejemplo, para identificar las especies minerales con las impurezas estructurales, detectar el carácter de estas impurezas y determinar las mezclas isomorfas de los minerales).

Las investigaciones realizadas muestran que cada mineral se distingue por algunos parámetros específicos en sus espectros infrarrojos de reflexión, lo que permite siempre distinguirlo de los demás especies y variedades minerales. Estos parámetros son los siguientes: la configuración (forma), el número y la posición de las bandas, así como también sus intensidades relativas.

En el capítulo 4, hemos mencionado ya, que la región infrarroja se divide en tres zonas principales: a) infrarroja cercana (IRC: 13333-4000 cm^{-1} o 0.8-2.5 μm), b) región infrarroja mediana (IRM: 4000-400 cm^{-1} o 2.5-25 μm) c) infrarroja lejana (IRL: 400-10 cm^{-1} o 25-1000 μm). La región cercana es favorable para la identificación de bandas típicas de ciertos grupos químicos o iones, tales como Fe^{2+} (0.8-1.0 μm), H_2O (1.4; 1.9 μm), OH (2.2; 2.7 μm), CO_3 (1.9; 2.0; 2.17; 2.3 μm). Así, se pueden utilizar estas bandas de absorción para el análisis cualitativo o semicuantitativo de estas agrupaciones atómicas y para determinar, también, algunos elementos químicos.

En la región infrarroja mediana, las bandas de absorción o de reflexión son normalmente relacionadas con diferentes grupos atómicos de los minerales (Fig. 6.1). Los espectros infrarrojos de minerales en esta región, presentan siempre información importante sobre los grupos funcionales en que consisten estas *sustancias* naturales. La mayoría de las bandas características se encuentran en la región mediana del espectro infrarrojo (Figuras 4.5-4.7). Por ejemplo, en la región 1600-900

cm^{-1} , se encuentran la mayoría de las bandas intensas y estrechas para la identificación de los grupos atómicos principales de los minerales formadores de las rocas (feldespatos, inosilicatos, filosilicatos). En la región 830-625 cm^{-1} , aparecen las bandas características de los ciclosilicatos con la intensidad mediana y débil. En la región 550-500 cm^{-1} se encuentran las bandas típicas de los inosilicatos y filosilicatos. Las bandas 625-590 cm^{-1} , son características para los feldespatos.

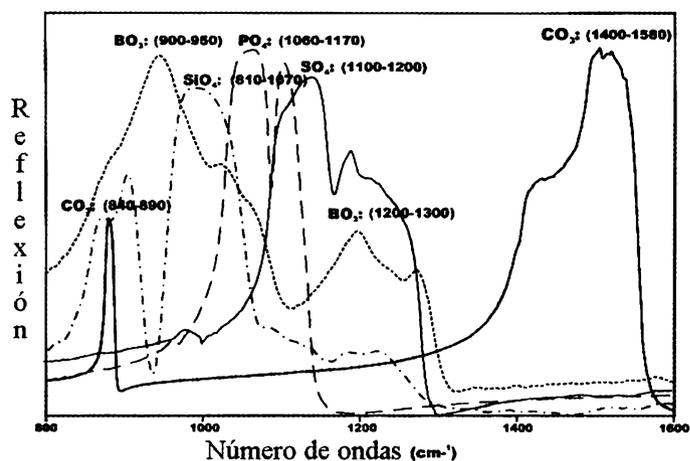


Figura 6.1. Bandas características de reflexión de diferentes grupos cristaloquímicos.

Los carbonatos se caracterizan por las bandas intensas que se localizan con las longitudes de ondas más cortas (1560-1370 cm^{-1}) y por una banda menos intensa cerca de 890-800 cm^{-1} . Dos bandas intensas en la región 1160-1120 y 680-610 cm^{-1} son típicas de los sulfatos.

En la bibliografía se pueden encontrar numerosas investigaciones sobre la espectrometría de transmisión/absorción de los minerales en la región infrarroja mediana.

La región infrarroja lejana, es la zona donde se observan las bandas fundamentales de frecuencias básicas (modos externos o modos de red) que son una combinación de traslaciones y rotaciones impedidas de los grupos poliatómicos presentes o de los grupos de coordinación con los cationes presentes en la estructura cristalina. Esta zona, para los minerales, no se encuentra todavía bien estudiada.

7. Espectros infrarrojos de reflexión de minerales de diferentes clases cristalquímicas

Este trabajo, es el primer intento sistemático para crear un catalogo infrarrojo de reflexión de los minerales, así como también, en menor proporción, de varias rocas, diversos materiales gemológicos, pétreos, lapidarios y sintéticos, algunos objetos de arte y patrimonio cultural. En la primera etapa de investigación fueron obtenidos más de 500 espectros infrarrojos de reflexión que caracterizan más de 300 especies y variedades minerales, materiales gemológicos y pétreos (ver Anexo con la información espectrométrica sobre los principales compuestos minerales). Veamos, ante todo, los parámetros espectrométricos específicos de determinadas especies minerales de diversa naturaleza cristalquímica.

Tipo I. Elementos nativos (Homoátomos) y compuestos similares

A este tipo pertenecen 124 especies minerales de las cuales 38 especies son los elementos nativos, 56 especies pertenecen a los compuestos intermetálicos y los demás son carburos, nitrúros y fosfuros. La mayoría de los minerales de este tipo son muy raros - su peso total en la corteza terrestre es muy pequeño (alrededor de 0.02% de toda la masa de la corteza terrestre). Los elementos nativos son las especies minerales integrados por átomos de elementos químicos iguales o de estructura y propiedades bastante parecidas: metales, semimetales y no metales.

El tipo de enlace químico en los elementos nativos, determina sus particularidades cristalquímicas. Para la mayoría de los metales nativos con el tipo metálico de enlace son características las estructuras de coordinación con empaquetamiento más compacto cúbico o hexagonal de los átomos. Todos los metales nativos poseen alta conductividad térmica y eléctrica y difieren por el fuerte brillo metálico y la alta densidad, (que depende de la masa atómica de los elementos determinados). Los no metales, se caracterizan por el enlace covalente (diamante) o mixto covalente-molecular (azufre, grafito) y las estructuras del tipo coordinativo, anular y laminar. En la forma de los elementos nativos, se forman las concentraciones industriales de ciertos metales (oro, plata, platino) y no metales (azufre, grafito, diamante).

Se han obtenido, recientemente, los espectros infrarrojos de reflexión de diferentes diamantes que tienen algunas bandas características (ver Anexo). Al mismo tiempo, recientemente se registraron también unos espectros infrarrojos de absorción ($4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$)

de este mineral. Las bandas de absorción y de reflexión están relacionadas probablemente con las impurezas de hidrógeno y de nitrógeno aislado y en capas de tipo A y B (Tabla 7.1).

El azufre nativo, se caracteriza por una estructura cristalina que no es tan típica para los minerales. El estudio através de los rayos X ha revelado que el azufre rómbico posee una red molecular muy compleja y muy rara en los compuestos inorgánicos. Las bandas principales de reflexión que hemos obtenido son: 490, 460, 432, 416, 410, 401 cm^{-1} .

Tabla 7.1. Impurezas en el diamante y sus particularidades espectrométricas

| Impurezas | Número de ondas cm^{-1} | Intensidad |
|--------------------|----------------------------------|------------|
| Hidrogeno | 4499 | * |
| | 4169 | * |
| | 3237 | * |
| | 3107 | *** |
| | 2786 | * |
| | 1405 | ** |
| Nitrógeno A | 1281 | ** |
| | 1224 | * |
| | 1095 | * |
| | 1010 | * |
| Nitrógeno B | 1337 | * |
| | 1170 | ** |
| | 1095 | * |
| | 1010 | * |
| Nitrógeno en capas | 1370 | *** |
| Nitrógeno aislado | 1343 | ** |
| | 1130 | *** |
| | 1050 | * |

Nota. Intensidad: * - débil, ** - media, *** - alta.

Tipo II. Calcogenuros (Sulfuros y compuestos similares)

El mayor número de minerales está representado por los compuestos sulfurosos (Sulfuros y Sulfosales). A este tipo pertenecen aproximadamente 600 especies minerales de las cuales 480 especies son sulfurosas.

Las demás especies son los compuestos de los metales de transición y los semimetales con antimonio (Antimoniuros), el arsénico (Arseniuros), el bismuto (Bismutidos), el selenio (Seleniuros) y el telurio (Telururos).

Los elementos constituyentes de especies minerales, además, de azufre y otros aniones, son generalmente Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Au, Co, Ni. Los compuestos de este tipo se caracterizan por gran diversidad de las estructuras cristalinas y por los tipos complejos de los enlaces químicos (covalente, covalente parcialmente iónico, covalente coordinado o dativo).

Entre los minerales de este tipo, no más de 20 especies, son ampliamente difundidas en la corteza terrestre en la cual están formando unas acumulaciones considerables. Los Sulfuros y sus análogos, son las menas más importantes de metales no ferrosos (Cu, Pb, Zn, Co, Ni), los nobles (Au, Ag) y varios metales raros (Cd, In, Ga, Ge, Se, Te).

Veamos algunos espectros infrarrojos de reflexión de los sulfuros más difundidos en la corteza terrestre. Por ejemplo, la esfalerita ZnS se caracteriza por la estructura cristalina en la forma de un empaquetamiento cúbico compacto de los aniones de azufre. Los cationes de zinc ocupan la mitad de los huecos tetraédricos entre los aniones. Las bandas típicas de reflexión de este mineral son las siguientes: 708, 608, 539, 496, 469, 442 cm^{-1} .

Por lo general, las bandas características de los sulfuros se localizan en la región infrarroja lejana. Por ejemplo, la mayoría de estos compuestos minerales tiene una banda principal cerca de 400-300 cm^{-1} : la pirita (FeS_2) - cerca de 411 y 396 cm^{-1} , la marcasita (FeS_2) - cerca 418 cm^{-1} , la calcopirita (CuFeS_2) - cerca de 358 cm^{-1} , el cinabrio (HgS) - cerca de 342 cm^{-1} , el rejalgaro (AsS) - cerca de 388 cm^{-1} , el oropimento (As_2O_3) - cerca de 379 cm^{-1} .

Entre las sulfosales se obtuvo el espectro de la prustita, que tiene también algunas bandas características en la región infrarroja mediana.

Tipo III. Halogenuros

A los Halogenuros pertenecen 150 especies minerales que son los compuestos de F (fluoruros), Cl (cloruros), y en menor proporción de Bromo y Yodo, en general, con los metales alcalinos (K, Na). Los Cloruros y los Fluoruros son más difundidos en la corteza terrestre. Sus estructuras se caracterizan por el empaquetamiento de los aniones de Cl y F, con los vacíos octaédricos

donde se encuentran los cationes de K, Na, Ca, Mg y otros elementos. En los Halogenuros predominan los enlaces del tipo iónico. Los Halogenuros, sirven de materia prima para la industria química, alimentosa y óptica. En la metalurgia se usa la fluorita (CaF_2) en calidad de fundente.

La estructura cristalina de la fluorita es análoga a los compuestos del tipo AX_2 , constituidos por los átomos de Ca distribuidos en una red cúbica con caras centradas. Las bandas de reflexión de este mineral se encuentran en la frontera de la región infrarroja mediana y la lejana: 448, 430, 409 cm^{-1} .

Por lo general, todos los halogenuros naturales son transparentes en la región infrarroja mediana. En la región lejana la fluorita, la halita y la silvina tienen las bandas alrededor de 300, 250-150 y 200-140 cm^{-1} .

Tipo IV. Compuestos Oxigenados

Este tipo se divide por dos subtipos: Óxidos e Hidróxidos y Sales Oxigenadas. Al primer subtipo pertenecen más de 500 especies minerales de las cuales dos terceras partes son los Óxidos - compuestos de los metales y los metaloides con el oxígeno. Los Hidróxidos contienen el grupo OH, los aniones complementarios y el agua. En los óxidos, predomina el tipo iónico de enlace químico con pequeño aporte de los enlaces covalente o metálico. En los Hidróxidos, es importante la influencia de los enlaces de hidrógeno. Para los óxidos, son típicas las estructuras de coordinación, de cadena y de armazón. Así, por ejemplo, los óxidos complejos poseen la estructura de coordinación con el empaquetamiento más compacto de oxígeno, en la cual los cationes ocupan una parte de las posiciones tetraédricas y octaédricas.

Las estructuras de cadena y laminar son características para los Hidróxidos. En su base está el empaquetamiento hexagonal más compacto de los grupos de OH en los cuales los cationes se sitúan en coordinación octaédrica. Las particularidades físicas y morfológicas de los Óxidos e Hidróxidos totalmente corresponden a sus particularidades cristalógicas y el tipo de enlace químico que en ellos predomina.

Sería conveniente mencionar que actualmente existen algunas diferencias entre los científicos de la escuela rusa y los mineralogistas americanos al respecto de los minerales del grupo del Cuarzo (compuestos de Si con oxígeno): los primeros consideran que estos minerales pertenecen a los óxidos, mientras que otros los consideran entre los silicatos. Los fundadores de la escuela mineralógica rusa (V.Vernadsky, A. Fersman, A.

Betejtin, A. Povarennykh y muchos otros mineralogistas) siempre consideraban que a los óxidos pertenecen los minerales que representan los compuestos de metales y metaloides con oxígeno. Por otro lado, a los silicatos pertenecen los minerales que representan las uniones de Si, Al y de los radicales aniónicos con cationes, entre los cuales figuran como constituyentes de especies minerales Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, así como Li, Be, B, Ti, Zr, TR, Cs, Sr, Y, Zn, Cu, etc. Los radicales aniónicos son constituidos, además de Si y Al, también por Ti, Zr, Be, B, Fe. En el caso particular de los óxidos de sílice (cuarzo, cristobalita, tridimita) ciertos autores de la escuela americana los incluyen en la clase de los silicatos ya que sus estructuras cristalinas guardan alguna relación con los silicatos. Sin embargo, en vista de que los óxidos de sílice son por su naturaleza química los óxidos típicos

debemos (en consonancia con el principio admitido por los mineralogistas rusos) considerarlos en la clase de los óxidos y no en la clase de los silicatos.

Los Óxidos e Hidróxidos pertenecen a los minerales ampliamente difundidos en la corteza terrestre: estas especies minerales constituyen alrededor 17% de su masa. Las especies minerales de este subtipo son las menas importantes de Fe, Cr, Mn, Ti, Al, Nb, Ta, U, Th, y son también los materiales abrasivos (corindón), piezoeléctricos (cuarzo), y diversas piedras preciosas (rubí, zafiro, amatista).

Las bandas características de la EIR de algunos óxidos principales se encuentran en la tabla 7.2.

Tabla 7. 2. Bandas características de reflexión en los espectros de los óxidos

| Mineral | 900-800 | 800-700 | 700-600 | 600-500 | 500-400 |
|-------------|---------|---------|---------|---------|----------|
| Espinel | - | 730 | - | 540 | - |
| Crisoberilo | 880 | 780 | 647 | 553 | 435 |
| Corindón | - | - | 650 | 600 | 450 |
| Hematita | - | - | - | 560 | - |
| Rutilo | - | - | - | 530 | 415, 402 |
| Casiterita | - | - | - | 615 | 530 |

Grupo de la Espinela.

La mayoría de los minerales de este grupo, cristalizan en el sistema cúbico. En la estructura cristalina los iones de oxígeno se hallan densamente empaquetados en planos paralelos a las caras del octaedro. Los iones bivalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+} y otros) se hallan rodeados por cuatro iones de oxígeno en disposición tetraédrica, mientras que los cationes trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} y otros) están rodeados por seis iones de oxígeno en los vértices del octaedro. En otros minerales de este grupo, cada ion de oxígeno está relacionado con un catión bivalente y tres cationes trivalentes. En dependencia de las valencias de los cationes en diferentes disposiciones, se distinguen tres tipos de espinelas: normales, inversos y desordenados.

Hemos analizado las muestras de espinelas que corresponden a las espinelas normales. La composición química de las muestras es típica para la espinela $MgAl_2O_4$ ("pleonasto").

Las bandas principales de reflexión de diversas muestras de la espinela normal se localizan en cuatro regiones: 850-830, 750-720, 600-580, 560-520 cm^{-1} . A veces se observa la estructura compleja de estas bandas.

Crisoberilo (Alejandrita) - $BeAl_2O_4$

La disposición de los iones en la celda elemental es enteramente análoga a la que posee un nesosilicato, la forsterita (Mg_2SiO_4). Los iones de oxígeno forman el empaquetamiento hexagonal compacto. Los iones de Be, lo mismo que los de silicio en la forsterita, están rodeados por cuatro oxígenos, y los de aluminio por seis. La variedad cromífera (alejandrita) tiene una coloración verde esmeralda en la luz visible y roja violeta es examinada a la luz eléctrica.

Las bandas principales de reflexión de crisoberilo y de alejandrita son las siguientes: 880, 780, 647, 553, 512, 435 cm^{-1} para la orientación (001).

Grupo de la Hematita.

Todos los minerales de este grupo (corindón, hematita, etc.) cristalizan en el sistema trigonal y poseen una estructura cristalina del tipo Al_2O_3 . La última representa el empaquetamiento hexagonal más compacto de los iones de O^{2-} , en la cual los iones de Al^{3+} ocupan 2/3 partes de los huecos octaédricos. Las variedades principales nobles del corindón que se usan ampliamente en gemología y arqueometría son el rubí (rojo) y zafiro (azul y todos otros colores). Los espectros de reflexión de estas variedades son características según la orientación:

(0001): 660-650; 610-590; 460-450 cm^{-1} ;

(1120): 1030-1020; 830; 760; 650; 610; 500; 450 cm^{-1} .

La hematita (Fe_2O_3) tiene una variedad con el color rojo guinda y el brillo metálico fuerte, que también se encuentra en los objetos gemológicos y arqueométricos. En el espectro infrarrojo de este mineral se observan dos bandas principales de reflexión: 560 y 476 cm^{-1} . En la región infrarroja lejana en el espectro de la hematita se encuentra una banda cerca de 330 cm^{-1} .

Grupo del Rutilo

Constituyen este grupo los compuestos del tipo AX_2 que cristalizan en el sistema tetragonal: son los dióxidos de Ti, Sn, Mn. Entre estos últimos TiO_2 forma en la naturaleza tres modificaciones polimorfas con denominaciones especiales: rutilo, brooquita, anatasa. Los minerales de este grupo se utilizan raramente en la gemología y a veces los encuentran en algunos objetos arqueológicos. Últimamente algunas variedades de TiO_2 y SnO_2 sintéticas se utilizan como las imitaciones del diamante.

Las bandas características del rutilo son las siguientes: 730, 700, 660, 600-590, 550, 540, 530, 510, 460, 415, 402 cm^{-1} .

Grupo del Cuarzo

Los minerales que constituyen este grupo poseen una misma composición muy sencilla: SiO_2 . Integran una serie de modificaciones polimorfas. El cuarzo es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre. Esta modificación estable a bajas temperaturas tiene una estructura que representa una armazón tridimensional constituida por tetraedros de sílice, cada uno de los cuales tiene los vértices comunes con los cuatro vecinos.

Las variedades transparentes o translúcidas, de hermosa coloración, tienen nombres especiales: 1) cristal de roca - incoloro; 2) amatista - violeta, 3) citrina - amarillo limón; 4) cuarzo ahumado - grisáceo o pardusco; 5) morion - negro, etc. Todas estas variedades de sílice natural se han estudiado ampliamente en la mineralogía, gemología y arqueometría.

La calcedonia es una modificación criptocristalina del cuarzo que suele poseer distintos colores y matices (con mayor frecuencia que el cuarzo cristalino). Entre ellas se encuentran las variedades que tienen el interés gemológico y arqueométrico: pardo, marrón (carneola o sarda), verde (plasma), verde manzano (crisopraso), verde con manchas rojas (heliotropo). Las ágatas o los ónices constan a menudo de delgadísimas capas de calcedonia de distinto color concéntricas zonales o planas paralelas, pueden ofrecer las más variadas combinaciones de matices: negro y blanco (ónice árabe), pardo y amarillo (sardónice), rojo y blanco (carneolónice), etc. Se distingue también el ópalo - un hidrogel sólido- $SiO_2 \cdot nH_2O$ (forma amorfa). Todas estas formas de sílice natural se usan ampliamente en los materiales gemológicos y en los objetos arqueométricos, y además, se estudian detalladamente con las técnicas analíticas modernas de la Mineralogía Avanzada.

Sería importante subrayar que diversas especies y variedades de la sílice natural (cristalinas, criptocristalinas y amorfas) se caracterizan por los espectros infrarrojos de reflexión bien definidos. Para las primeras formas (cristal de roca, amatista, citrino, etc.) los espectros son idénticos. Ellos se caracterizan por las bandas características que están relacionadas con las vibraciones de los grupos de Si-O (Tabla 7.3). Al mismo tiempo, hay que mencionar que estos espectros son diferentes para diferentes orientaciones de los cristales:

(1010): 1180, 1108, 800, 780, 534, 493 cm^{-1} ;

(0001): 1178, 1090, 800, 558, 480 cm^{-1} .

Tabla 7.3. Movimientos vibracionales y las bandas correspondientes de reflexión en el espectro infrarrojo de cuarzo.

| Bandas de absorción | Modos de vibración |
|----------------------------|---------------------------|
| 1200-1100 | Si-O (v as) |
| 1100-1000 | Si-O-Si (v as) |
| 800-770 | Si-O (v s) |
| 550-400 | Si-O (v b) |

Por lo tanto, el espectro del cuarzo permite determinar una orientación típica de los cristales en los agregados de cuarzo, ágata y calcedonia. Los espectros infrarrojos de reflexión de otras variedades de este grupo, (crisopraso, ópalo) también son muy diferentes.

Al Subtipo - Sales oxigenadas. Pertenece la mayoría de las especies minerales (en este momento 2608 especies), que son las sales de diferentes ácidos (carbónico, sulfúrico, fosfórico, arsénico etc.). Los silicatos, que son las sales de los ácidos hipotéticas silíceos, también se consideran en este subtipo. Precisamente los silicatos son los minerales más difundidas en la corteza terrestre: el número total de silicatos alcanza actualmente 1100 especies. La concentración de los silicatos en la corteza terrestre alcanza más del 75% de todos los minerales de la litosfera.

Una particularidad característica cristaloquímica de las sales oxigenadas consiste en la presencia de aniones complejos en sus estructuras cristalinas: (CO_3) , (PO_4) , (SO_4) , (BO_4) , etc. Los cationes que disponen en los centros de estos grupos poseen radios iónicos de pequeñas dimensiones, elevadas cargas y enlaces covalentes con los iones de oxígeno. Los aniones complejos son grupos compactos, unidos firmemente en un todo integro, que entran en las estructuras cristalinas como unidades estructurales independientes. Se distinguen de los aniones simples por la forma y, en consecuencia, por las dimensiones. Los aniones del tipo XO_4 poseen una coordinación tetraédrica y son afines por su forma a los cuerpos isométricos. Los del tipo XO_3 tienen la forma de triángulos planos (CO_3 , BO_3), con menos frecuencia se asemejan a pirámides truncadas (AsO_3 , etc.), donde los iones de oxígeno ocupan los ángulos del triángulo, mientras el catión que los une se halla sobre el centro de dicho triángulo. Además de los aniones complejos de configuración simple existen radicales todavía más complejos. Es sintomático, que sean específicos para los silicatos y boratos.

La clasificación de las sales suele basarse en los radicales ácidos o, lo que es lo mismo, en los aniones complejos. Entre los minerales que representan las sales oxigenadas se distinguen las siguientes clases (Tabla 7.4):

Tabla 7.4. Clases cristaloquímicas de las sales oxigenadas

| | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1. Silicatos | 6. Molibdatos y wolframatos |
| 2. Carbonatos | 7. Cromatos |
| 3. Sulfatos | 8. Nitratos |
| 4. Fosfatos, arseniatos y vanadatos | 9. Teluratos y teluritos |
| 5. Boratos | 10. Selenatos y selenitos |
| | 11. Iodatos y otros |

Los radicales complejos tienen las bandas de reflexión en diferentes zonas de la región infrarroja media (Figuras 4.5-4.7; Tabla 7.5).

Tabla 7.5. Bandas de reflexión características de diferentes radicales cristaloquímicos en las sales oxigenadas

| Radical | Posición de bandas (cm^{-1}) |
|-----------------|----------------------------------|
| CO_3 | 1500-1400; 900-800 |
| SO_4 | 1130-1080; 680-610 |
| BO_3 | 1300-1200; 800-700 |
| PO_4 | 1190-950; 620-570 |
| AsO_4 | 820-780 |
| VO_4 | 840-740 |
| Todos silicatos | 1100-900 |

Clase: Silicatos

En la base de la estructura cristalina de los silicatos, están los radicales aniónicos (SiO_4) -tetraedros - con el enlace químico mixto (iónico-covalente). Estos tetraedros estructurales pueden ser aislados o unirse con la formación de los complejos de diferente configuración y tamaño. Los radicales aniónicos se unen con la ayuda de los cationes, entre los cuales se figuran 60-70 elementos. Su combinación con los tetraédros de (SiO_4) da en el resultado gran diversidad de las estructuras. En función de como combinan entre si los radicales atómicos se distinguen las estructuras siguientes de los silicatos: a) de estructura insular (tetraedros aislados); b) de anillos aislados (anillos tetraédricos); c) con estructura de cadena (cadenas simples y dobles de tetraedros); d) de estructura laminar (capas de los tetraedros); e) de estructura de armazón (combinación tridimensional de los tetraedros).

Según se produzca o no la polimerización de los tetraedros SiO_4 y como se produzca, se constituirán distintas formas espaciales de radicales aniónicos complejos. Debido a este hecho la clase de los silicatos se divide sobre las subclases siguientes:

- A. Nesosilicatos presentan una estructura en los tetraedros $(SiO_4)^{4-}$ aislados;
- B. Soro-ciclosilicatos presentan una estructura por los grupos aislados $(Si_2O_7)^{6-}$ o en anillos planos y aislados (Si_nO_{3n}) ;
- C. Inosilicatos con las estructuras que están representados por cadenas continuas simples $(Si_2O_6)^{4-}$ o dobles $(Si_4O_{11})^{6-}$;
- D. Filossilicatos que tienen las estructuras con las capas bidimensionales de los tetraedros $(Si_2O_5)^{2-}$;

E. Tectosilicatos presentan una estructura de armazones tridimensionales de los tetraedros $[(Si_{n-x}Al_x)O^{2n}]^x$.

Sobre esta base estructural se distinguen las subclases determinadas. Los silicatos son los minerales más importantes que componen la masa principal de rocas (feldespatos, micas, piróxenos, anfíboles, olivino, etc.). Los silicatos constituyen importantes minerales económicos no metálicos (materia prima cerámica y refractaria, materiales de construcción, termo- y electroaislantes). Los silicatos también son las menas de algunos elementos raros: Li, Cs, Be, Zr, TR, a veces de Fe (cloritas de Fe, que contienen hasta 38-42% de Fe: chamòsita y turingita). Además, a los silicatos pertenecen varios minerales gemológicos: piedras preciosas y semipreciosas (esmeralda, aguamarina, topacio, nefrita, rodonita, etc). Finalmente, los silicatos son los componentes esenciales de los materiales pétreos y muy a menudo se encuentran en distintos objetos arqueométricos.

Las bandas típicas de la EIR de las subclases de silicatos se encuentran en la tabla 7.6. Los espectros infrarrojos de reflexión de los silicatos dependen de su composición química y de sus particularidades estructurales. Entre los ejemplos concretos de la utilización de la EIR en la caracterización de los silicatos podemos mencionar la identificación de las especies minerales del grupo de granates y la evaluación del grado de orden/desorden estructural de los feldespatos alcalinos.

Tabla 7.6. Posición de las bandas típicas de reflexión de los grupos aniónicos en las sales oxigenadas.

| Subclase | Mineral | Máximos de reflexión (en cm^{-1}) |
|----------------|----------------|---|
| Nesosilicatos | Olivino | 1000-900 |
| Ciclosilicatos | Berilo | 1250-1230; 820; 750 |
| Inosilicatos | Piroxenos | 570-465 |
| | Anfíboles | 490-450 |
| Filosilicatos | Micas | 550-465 |
| Tectosilicatos | Feldespatos | 610-590 |
| | Feldespatoides | 1500; 1200, 1050-1010 |
| | Zeolitas | 3600-3500; 1060-1000 |

Se conoce que el grupo de los granates se divide sobre granates “piralspitas” (piropo, almandina, espesartita) que son aluminosos y por los granates

“ugranditas” (uvarovita, grosulario, andradita) que son cálcicos. Los nombres de diferentes variedades de las especies principales de este grupo son los siguientes: rodolita, tsavorita, demantoide, topazolita, melanita. Todos los granates se estudian ampliamente en la mineralogía, gemología y arqueometría.

En los espectros de reflexión de las “piralspitas” se observa una banda principal cerca de 1000 cm^{-1} . Esta misma banda se desplace a las longitudes de ondas más largas ($1010\text{-}970\text{ cm}^{-1}$) en la serie piropo-almandina-espesartina. Además, dos bandas ($920\text{-}880\text{ cm}^{-1}$) se desplacen en la misma dirección y con el aumento paralelo del parámetro a de la celda elemental ($11.46\text{-}11.62\text{ \AA}$).

En comparación con las “piralspitas” la banda principal ($955\text{-}908\text{ cm}^{-1}$) y todas otras bandas de los “ugranditas” se localizan en la región de las longitudes de ondas más largas en una serie de los granates: grosulario-tsavorita-uvarovita-andradita. La posición de otras bandas también se cambia en función de la composición química y los parámetros estructurales.

En el espectro de reflexión del granate melanita se observa la disminución brusca de la intensidad de la banda cerca de 530 cm^{-1} . Esta disminución está relacionada evidente con la sustitución Ti-Fe en la estructura cristalina de los granates con la impureza de titanio.

Por lo tanto, la EIR y la espectrometría Raman, permite identificar en una primera aproximación la naturaleza del granate. El desplazamiento de la posición de la banda principal de reflexión depende de la sustitución de los cationes en la estructura cristalina: si el número de ondas de la banda principal es menos que 960 cm^{-1} , el granate es cálcico. Se puede utilizar también las posiciones de otras bandas: $586\text{-}571\text{ cm}^{-1}$ (granates aluminosos) y $550\text{-}525\text{ cm}^{-1}$ (granates cálcicos). Utilizando las curvas de calibración o las ecuaciones matemáticas, es posible establecer las proporciones relativas de los elementos trivalentes que se encuentran en la estructura cristalina, es decir, se puede determinar la especie mineral o la variedad del granate.

Recientemente, se han evaluado los espectros infrarrojos de reflexión de los feldespatos alcalinos en función de un grado de su orden/desorden estructural (Ostrooumov, 1991). En el resultado de estas investigaciones se ha mostrado que la interpretación detallada de los espectros infrarrojos de reflexión de los feldespatos permite obtener una evaluación precisa de sus particularidades estructurales (ver capítulo 8).

Clase: Carbonatos

A esta clase pertenecen 201 especies minerales, que son las sales de ácido carbónico. Los Carbonatos, sobre todo la calcita y la dolomita, son los minerales ampliamente difundidos en la corteza terrestre. Las estructuras cristalinas se caracterizan por la presencia de los radicales triangulares (CO_3), que se unen con la ayuda de diferentes cationes (a menudo Ca, Mg, Fe, etc.). Los Carbonatos son los minerales principales de algunas rocas sedimentarias (calizas, dolomitas) y metamórficas (mármoles), que forman acumulaciones industriales y se utilizan en calidad de materiales de construcción o para obtener el cemento. Algunos de ellos son las materias primas en la industria química (sosa), en la industria metalúrgica como material refractario (magnesita) y en calidad de fundente al hacer hierro (caliza). Los Carbonatos, son también la mena de hierro (siderita), integran las menas polimetálicas (cerusita, esmitsonita), sirven de materia prima óptica valiosa (espató de Islandia) y se consumen en calidad de piedra decorativa y semipreciosa (ónice de mármol, malaquita, azurita).

En general, los carbonatos no se utilizan muy a menudo en la gemología, pero son utilizados a veces en los objetos arqueométricos (por ejemplo, para la creación de los objetos esculturales y en cabujones). La calcita y la aragonita son los compuestos principales de las perlas y corales. Además, estos minerales son también muy importantes en la resolución de varios problemas actuales de la Mineralogía Avanzada.

Por lo general, todos los carbonatos tienen las bandas de reflexión alrededor de 1500-1400 (fuertes), 900-870 (medias), 760-710 (débiles) cm^{-1} . Estas bandas corresponden a las vibraciones características del grupo CO_3 . La banda principal cerca de 1500-1400 cm^{-1} tiene muy a menudo una estructura compleja.

Los carbonatos del grupo de la calcita se distinguen por las vibraciones cerca de 900-870 cm^{-1} . En la serie, siderita, rodocrosita, calcita y magnesita la posición de esta banda se cambia de 870 a 900 cm^{-1} . El mismo desplazamiento se observa para los minerales del grupo de la aragonita (cerusita-aragonita: 840-860 cm^{-1}).

Los carbonatos hidratados presentan otro tipo de espectro. Por ejemplo, la malachita muestra un máximo doble en la región cerca de 1500-1400 cm^{-1} , una banda muy fuerte cerca de 1050 cm^{-1} y la posición de un máximo típico de los carbonatos en la región de las frecuencias bajas (820 cm^{-1}).

Clase: Sulfatos

Los minerales de esta clase son las sales del ácido sulfúrico, el número de los cuales constituye 293 especies minerales. Como un elemento principal de estructura de los sulfatos, se utiliza el tetraedro aislado (SO_4) que se une con la parte catiónica (Ca, Al, Fe, K, Na, Ba, Sr, Pb, Cu). Muchos sulfatos sirven de materia prima para la industria química a fin de obtener los metales (Ba, Sr, Al, Mg, etc.). Algunos de ellos se utilizan en la construcción (yeso); en calidad de agente adulterante (baritina). Los minerales de esta clase cristalografía se utilizan muy rara vez en la gemología. Pero a veces, algunos sulfatos se utilizan en las obras del arte, para objetos esculturales o como las muestras de colección.

En los espectros de reflexión, las vibraciones principales del complejo (SO_4) se encuentran cerca de 1165-1135 (todos los sulfatos), 1130-1070, 990 (por excepción del yeso y la anhidrita), 640-620, 625-600, 440-430 (débil) cm^{-1} . A veces, se observa el máximo cerca de 1200 cm^{-1} . Se puede determinar simplemente la baritina y la celestina por la posición de un máximo principal (1140 - baritina, 1160-celestina). El yeso y la anhidrita se distinguen por la posición de una banda cerca de 682-674 cm^{-1} y por la presencia de las bandas débiles de H_2O cerca de 3600-3500 cm^{-1} .

Clase: Fosfatos, arseniatos, vanadatos

En esta amplia clase (más de 700 especies minerales) están reunidos los minerales que representan principalmente a las sales de ácidos fosfórico (401), arsénico (246) y, en menor grado, vanádico (80). En los fosfatos y sus análogos, los radicales atómicos están representados principalmente por complejos tetraédricos de oxígeno (PO_4), (AsO_4), (VO_4). Los cationes predominantes de las especies minerales de esta clase son Ca, Fe, Al, Cu. Además, para varias especies minerales están establecidos los aniones y grupos adicionales: UO_2 , OH, Cl, F, O.

Los fosfatos son característicos para diferentes rocas magmáticas, pegmatitas, greisens y filones hidrotermales. Las grandes acumulaciones de fosfatos están enlazadas con el proceso de sedimentación (fosforitas). Las menas de apatita, en las rocas alcalinas magmáticas y las fosforitas, son las fuentes principales de fósforo, que se usan en calidad de la materia prima para obtener diferentes fertilizantes fosfóricos. Algunos fosfatos son los objetos de estudio detallado en la Mineralogía Avanzada, ya que se caracterizan por las particularidades cristalografía que se encuentran sólo en las estructuras cristalinas de esta clase.

Los espectros de reflexión de los minerales de esta clase cristaloquímica son muy característicos. Las bandas típicas dependen de las vibraciones de los grupos tetraédricos estructurales tetraédricos XO_4 . Por lo general, ellas se encuentran en dos regiones: 1100-1030 y 610-570 cm^{-1} . Así, por ejemplo, en el espectro del apatito se observan cuatro bandas principales de reflexión: 1100, 1060-1050, 610, 575 cm^{-1} .

Las diferentes intensidades de estas bandas dependen de las orientaciones concretas:

(1010): 1102>1060 610<575

(0001): 1102>1060 610>575

La piromorfita y la variscita tienen otro tipo del espectro de reflexión. El espectro de la lazulita se caracteriza por la cantidad alta de las bandas de reflexión infrarroja.

La vanadinita se caracteriza por la presencia de las bandas de reflexión en la región de las longitudes de ondas más largas (870-700; 540-410 cm^{-1}). La mimetita da el espectro de reflexión con las bandas cerca de 800, 460-410 cm^{-1} .

Clase: Boratos

En esta clase cristaloquímica se han descrito actualmente 135 especies minerales que son las sales de los ácidos bóricos, entre los cuales, además del ortoácido HBO_3 , figuran el ácido metabórico HBO_2 y los llamados ácidos polibóricos. Por una serie de propiedades cristaloquímicas, los boratos son más afines a los silicatos que a otras sales oxigenadas. Los boratos que se distinguen por la presencia de simples aniones complejos $(BO_3)^{3-}$ y $(BO_4)^{5-}$ en las estructuras cristalinas, se distinguen muy poco de las sales oxigenadas típicas, comprendidos los nesosilicatos con sus grupos $(SiO_4)^{4-}$. Sin embargo, en muchos boratos, como en los silicatos, a diferencia de los demás tipos de sales, se establecen aniones más complejos constituidos de grupos $(BO_3)^{3-}$ articulados entre sí con la formación de los vértices comunes de los triángulos, debido a lo cual se constituyen

los llamados aniones alargados bajo la forma de cadenas, capas, armazones de carga negativa características en los poliboratos. Siendo grandes acumulaciones, los boratos sirven de materia prima para obtener boro. Las sales de boro y el ácido bórico se consumen en la industria química, la siderurgia, la medicina y en otras ramas de economía. Algunos boratos se estudian en la gemología.

La región de las bandas principales de estos grupos se encuentra cerca de 1360-1200 y 940-870 cm^{-1} (rodizita). Los boratos hidratados presentan también unas bandas de H_2O cerca de 3600-3500 cm^{-1} .

Clase: Molibdatos y Wolframatos

A esta clase pertenecen 29 especies minerales. Entre ellas solo la wulfenita ($PbMoO_4$) es un mineral gemológico muy raro con el color de naranjada a rojo que se encuentra en la forma de los pequeños cristales tabulares sobre las paredes de los vacíos en algunos yacimientos. Las bandas principales de este mineral se encuentran cerca de 880-840 y 800-770 cm^{-1} .

Clase: Cromatos

Solo 12 especies minerales se encuentran en esta clase. A veces la crocoita ($PbCrO_4$) se utiliza en la gemología como la piedra de colección. Esta especie se caracteriza por la presencia en la estructura cristalina los complejos aniónicos (CrO_4) . En su espectro se observan las bandas principales cerca de 840-800, 600, 515 cm^{-1} .

Finalmente, se han obtenido los espectros infrarrojos de reflexión de diversos compuestos sintéticos, compuestos orgánicos, agregados minerales, rocas y materiales pétreos que se estudian en la Gemología y Arqueometría. Algunos resultados obtenidos sobre estos objetos de investigación se presentan en la tabla 7.7 y en el Anexo. La información completa sobre todos los minerales, rocas, materiales gemológicos y objetos arqueométricos estudiados, se encuentra en el catálogo creado recientemente y que estará disponible para todos los especialistas en la página WEB del autor de este trabajo: <http://www.geocities.com/ostroum>

Tabla 7.7 Bandas características de reflexión de rocas y materiales pétreos

| Rocas y materiales pétreos | Bandas de reflexión infrarroja, cm^{-1} |
|----------------------------|---|
| Granito | 1180, 1135, 1083, 1057, 1020, 772, 650, 595, 538, 448 |
| Dunita | 1047, 1018, 980, 944, 623, 498, 470, 438, 422 |
| Piroxenita | 1090-900, 645, 560-550, 518-510, 498, 488, 465, 438 |
| Serpentinita | 1092, 1049, 1024, 672, 645, 557, 488, 471, 421 |
| Marmol | 1530, 1428, 878, 708 |
| Caliza | 1490-1428, 1190, 1125, 892, 485-480 |
| Obsidiana | 1077, 777, 533, 470 |
| Jaspe | 1173, 1142, 1099, 1042, 1012, 795, 777, 722, 590, 465 |

8. Identificación de los minerales por sus espectros infrarrojos de reflexión y aplicación de la EIR en Mineralogía Avanzada, Gemología y Arqueometría

Por lo tanto, en el resultado de las investigaciones de la región infrarroja mediana se obtienen los espectros de reflexión característicos para la mayoría de los minerales de diferentes clases cristalóquímicas (los sulfuros y halógenuros se distinguen de los demás por los espectros característicos en la región infrarroja lejana). Estos espectros permiten llevar a cabo la identificación precisa y objetiva de las especies y variedades minerales. De acuerdo con los datos obtenidos, en la región infrarroja mediana se observan las bandas de reflexión que son características para las agrupaciones cristalóquímicas de diferente naturaleza. Estas bandas están relacionadas con los movimientos vibracionales y rotacionales fundamentales, que corresponden a las energías de esta región infrarroja y a las reglas correspondientes de la selección cuántica.

En los últimos años, se interpretó la naturaleza física de las bandas de absorción y de reflexión en los espectros infrarrojos de los minerales (Nyquist, Kagel, 1971; Farmer, 1974; Marfunin, 1975, 1995; Povarennykh, 1978; Nakamoto, 1978; Hawthorne, 1988; Lazarev, 1995; Hofmeister, 1995, Ostrooumov *et al.*, 2004, etc.). Por eso, en nuestro trabajo no se repiten los datos ya publicados y conocidos en la bibliografía. La presente investigación tiene, por lo general, el objetivo práctico, es decir, en ella se trata de mostrar las posibilidades de la EIR en el proceso diagnóstico de los objetos mineralógicos que son las partes esenciales de los materiales lapidarios, pétreos, arqueométricos y gemológicos. Es necesario, subrayar una vez más, que la EIR permite identificar las especies minerales. Para identificar las variedades minerales, en particular, las variedades de color (rubí, zafiro, esmeralda, aguamarina, etc.) sería conveniente utilizar también otra técnica espectrométrica no destructiva - espectrometría óptica de reflexión en la región ultravioleta-visible.

En la región ultravioleta-visible, se determinan las variedades mineralógicas utilizando las bandas típicas difusas de los espectros de reflexión. Estos espectros se caracterizan por las bandas de intensidades débiles y medias que están relacionadas con los centros de color (presencia de las impurezas de elementos de transición y defectos-impurezas). En este caso, el color de los minerales se explica por las transiciones electrónicas que por lo general son incompatibles a una o unas reglas de selección cuántica.

En la práctica, para resolver un problema concreto de mineralogía, gemología o arqueometría es suficiente elegir correctamente la región espectral que sería más útil en el proceso diagnóstico. Así, por ejemplo, la identificación cristalóquímica del corindón como una especie mineral se lleva a cabo en la región infrarroja mediana por las bandas de vibración o rotación fundamentales que se caracterizan por las frecuencias espectrales constantes. Por otro lado, la identificación de las variedades de color de este mineral (el rubí o el zafiro) se realiza en la región ultravioleta-visible por la presencia de una serie de las bandas características en la región roja del espectro.

Tomando en cuenta estos datos y las particularidades cristalóquímicas de los minerales se propone realizar su diagnóstico de la siguiente manera. Al principio, los minerales incoloros así como también las sustancias desconocidas tienen que investigar en la región infrarroja mediana. Luego, y si es necesario, se obtienen los espectros de reflexión en la región ultravioleta-visible con el fin de determinar las variedades de color de los minerales.

Veamos algunos ejemplos concretos del uso de la EIR en la Mineralogía Avanzada, Gemología y Arqueometría.

Así, en primer lugar, vamos a mostrar el uso de los espectros infrarrojos de reflexión en el estudio cristalóquímico de los feldespatos alcalinos (microclina-ortosa-sanidina) que se caracterizan por la misma fórmula cristalóquímica ($KAlSi_3O_8$) y, al mismo tiempo, por diferente grado del orden/desorden estructural de los átomos de Al/Si en la estructura cristalina.

En los espectros IR de los feldespatos alcalinos se observa el cambio claro entre las intensidades de dos bandas de reflexión (que están relacionadas con modos vibracionales de Si-O-Al) las cuales se encuentran en el intervalo $700-800\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 8.1). Esta relación se expone en la disminución de la relación I_{730}/I_{770} dentro de una serie - la sanidina desordenada - la microclina ordenada - que se caracterizan por diferente grado del desorden estructural (S_m - grado de desorden monoclinico). El coeficiente de correlación ($r=0.98$) muestra una dependencia lineal entre los parámetros espectrométricos y difractométricos con una ecuación analítica siguiente: $I_{730}/I_{770} = 4.557-3.934 S_m$ (Fig. 8.2).

Por lo tanto, la interpretación de los espectros infrarrojos de reflexión de los feldespatos alcalinos permite evaluar sus particularidades estructurales que reflejan su orden/desorden estructural.

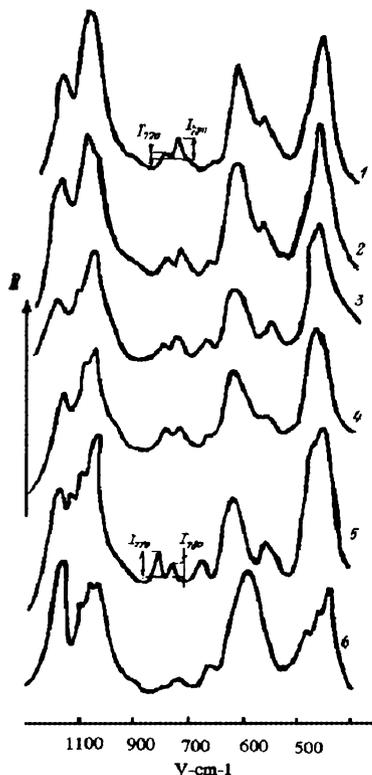


Figura 8.1. Espectros IR de reflexión de los Feldespatos alcalinos con diferente grado del orden-desorden: Espectros 1-5 (orientación 001), 1 - Sanidina desordenada, 2 - Ortosa desordenada, 3 - Ortosa con el orden estructural intermedio, 4 - Microclina con el estructural intermedio, 5 - Microclina ordenada. Espectro 6 (microclina ordenada, orientación 010).

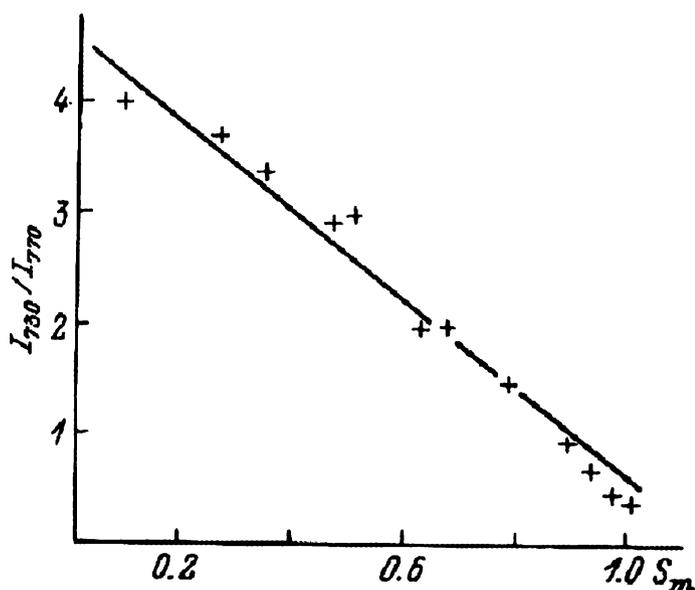


Figura 8.2. Correlación entre el valor espectrométrico (I_{730}/I_{770}) y el grado de desorden estructural (S_m) en los feldespatos alcalinos.

En segundo lugar, veamos la aplicación de la EIR en la Gemología. En la calidad de un ejemplo se puede mostrar el estudio espectrométrico de la turquesa (fosfato complejo de Cu y Al) que se estudió y se estudia actualmente en diferentes áreas de la gemología y arqueometría. Se conoce, que durante mucho tiempo, la turquesa se somete a diferentes procesos de tratamientos e influencias con el fin de aumentar su valor como gema, como por ejemplo, reforzar su color o disminuir su porosidad. Como resultado, en el mercado de minerales y piedras preciosas, se encuentran las imitaciones de numerosas turquesas, como la turquesa "viennoise" (mezcla de fosfato natural con hidróxido de Al (gibbsita)), "las neolitas" (aglomerados de gibbsita y resinas de color) las turquesas sintéticas Gilson, los vidrios y plásticos coloreados, diferentes fosfatos artificiales, etcétera.

De acuerdo con los datos bibliográficos, los principales movimientos vibracionales del radical $(PO_4)^{3-}$ de la turquesa se localizan en la región $1200-900\text{ cm}^{-1}$ (se identifican tres bandas intensas cerca de $1122, 1052, 990\text{ cm}^{-1}$ - Fig. 8.3). Por otro lado, la turquesa sintética de Gilson se caracteriza en el espectro infrarrojo por algunas bandas típicas del hidróxido de aluminio - la Gibbsita ($1002, 800, 440\text{ cm}^{-1}$). Por lo tanto, en este caso concreto, la espectrometría infrarroja de reflexión permite determinar exactamente la naturaleza de las impurezas de otros materiales en la turquesa sintética. En el espectro ultravioleta-visible, la turquesa natural se caracteriza por las bandas características de dos elementos cromóforos - cobre y hierro.

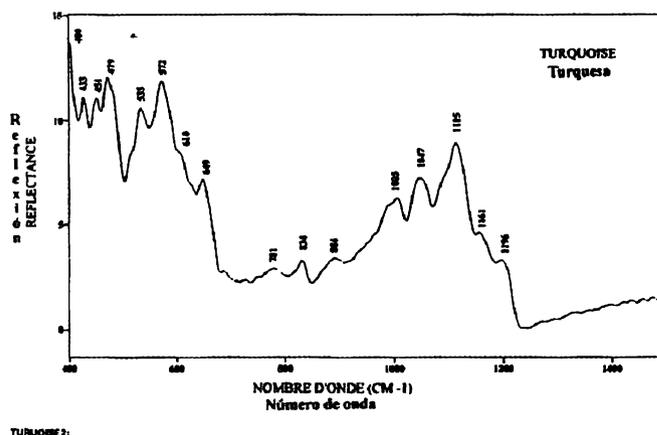


Figura 8.3. Espectro IR de reflexión de la Turquesa.

Con la ayuda de las técnicas tradicionales gemológicas, sería bastante difícil separar la turquesa natural no tratada de las mismas tratadas, e identificar sin errores la turquesa sintética o diversos materiales de imitación. Sin embargo, aplicando en este caso la EIR, los especialistas mineralogistas, gemologistas y arqueometristas pueden obtener los datos necesarios para determinar correctamente la sustancia analizada.

El otro ejemplo gemológico, muestra que por los espectros infrarrojos de reflexión se puede determinar muy rápido y objetivamente la naturaleza de diferentes imitaciones y sustituciones de los diamantes incoloros (ver Anexo): Óxido de Zirconio (Fianita), Titanato de Estroncio (Fabulita), Y.A.G. (Ytrio Aluminio Granate), G.G.G. (Galio Gadolinio Granate), Zircón, Corindón, Espinela, etcétera.

Finalmente, sería conveniente mostrar un ejemplo concreto de la resolución exitosa de un problema arqueométrico con la ayuda de la EIR. Durante varios años el autor de este trabajo ha colaborado en calidad de experto-mineralogista y gemologista en el Museo Estatal Hermitage (San Petersburgo, Rusia) con el fin de la identificación y caracterización de varios objetos en las colecciones de minerales, materiales pétreos y gemológicos, así como también, de los objetos de arte y patrimonio cultural. En particular, se estudiaron varios objetos de arte que se encontraron en las colecciones de la aristocracia rusa de los siglos XVIII y XIX. Entre ellos, hemos encontrado los sellos especiales elaborados sobre varios minerales (Fig. 8.4). En este caso concreto los espectros infrarrojos de reflexión del sello mineral estudiado (Fig. 8.5) mostraron que se trata de la Aguamarina (variedad de Berilo – $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ - de color azul) que se caracteriza por los parámetros espectrométricos específicos (en dos orientaciones principales).



Figura 8.4. Sello de nobleza sobre un cristal natural (Museo Hermitage, San Petersburgo, Rusia).

Actualmente, la EIR y la espectrometría Raman, corresponden a dos condiciones principales de identificación, evaluación y caracterización de la Mineralogía Avanzada, Gemología, Arqueometría y otras áreas como:

- 1) máximo de la información sobre el mineral o cualquier material.
- 2) mínimo de la acción destructiva.

La EIR conjuntamente con la espectrometría Raman, proporciona la información no solamente sobre la naturaleza cristaloquímica de los minerales, sino también sobre su origen natural o artificial, así como también sobre los modos y las condiciones de su formación. En algunos casos concretos, se puede distinguir también las mismas especies minerales que se formaron en diferentes yacimientos y obtener de esta manera la información sobre sus índices tipomorfos (Ostrooumov, 2003).

Desde nuestro punto de vista, hay que subrayar que la EIR permite identificar bastante rápido y de manera sencilla, diversos objetos mineralógicos, gemológicos y arqueométricos: minerales, materiales lapidarios, pétreos y gemológicos, así como también las gemas talladas y montadas, los objetos de interés arqueológico, las muestras en las colecciones de museos, etcétera.

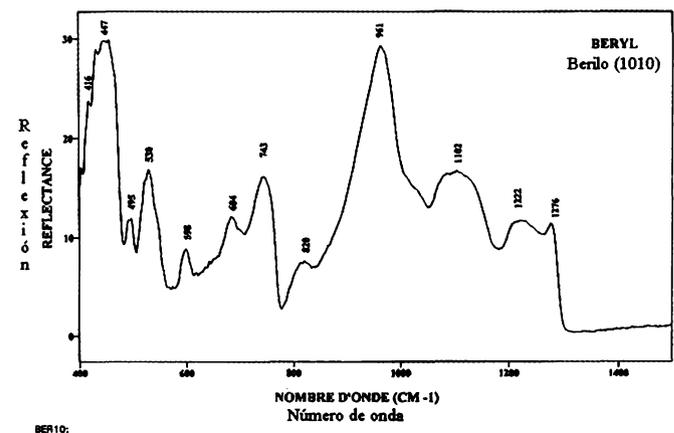
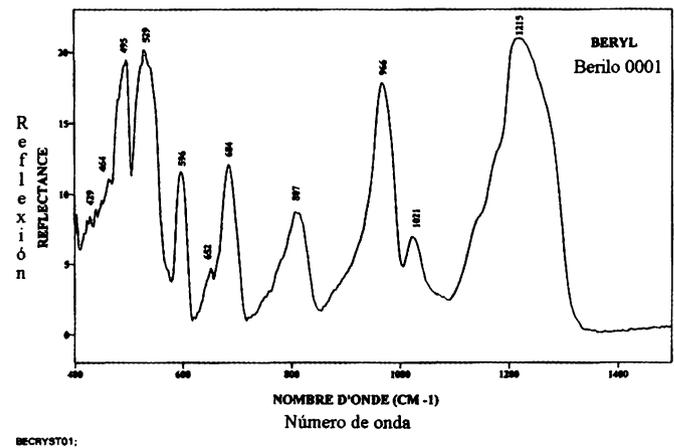


Figura 8.5. Espectros infrarrojos de reflexión del Berilo en dos orientaciones: 0001 y 1010.

9. Conclusión

Durante los últimos años, en varios países europeos se aplicaron ampliamente las técnicas espectrométricas contemporáneas (Espectrometría infrarroja de reflexión, Raman espectrometría, Luminescencia, Resonancia paramagnética electrónica, etcétera.) para la investigación y caracterización de los minerales, materiales gemológicos y objetos arqueométricos.

La principal característica de estas nuevas investigaciones espectrométricas es que se realizan sin causar destrucción alguna al objeto de estudio; gracias a ello, la información obtenida es completa, detallada y objetiva.

En particular, y de acuerdo con nuestra propuesta, varios especialistas en diferentes países, han empezado a usar la EIR que, considerando lo anterior, no tiene los límites específicos en el estudio de los minerales, diversos materiales gemológicos y objetos de patrimonio cultural (ni por sus dimensiones, forma y orientación de los cristales).

Esta técnica espectrométrica permite caracterizar y evaluar correctamente las constantes individuales de los minerales y de los materiales lapidarios, pétreos y gemológicos, así como también determinar la presencia de inclusiones de diferente naturaleza en cristales minerales, sus particularidades de zonalidad, orientación óptica, pleocroismo, etcétera.

El uso de la EIR que es una técnica no destructiva, sencilla y de análisis rápido, se recomienda para los diferentes especialistas, como lo son los: mineralogistas, gemologistas, arqueometristas, criminalistas, arqueólogos, expertos en obras de arte, colaboradores de los museos, etcétera. (Ostrooumov *et al.*, 2005). Así, por ejemplo, en los sitios arqueológicos con la ayuda de la EIR es posible determinar *in-situ* las especies y agregados minerales, materiales gemológicos y pétreos con el fin del rescate de patrimonio cultural. Además, actualmente, tomando en cuenta los modelos modernos de los FTIR-espectrómetros, la EIR podría utilizarse más 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 orgánicos e inorgánicos,
3. Naturaleza de pinturas y tinturas,
4. Pinturas murales y frescos prehistóricos, romanos y medievales,
5. Tintas, textiles y pergaminos en documentos medievales,
6. Ámbar, cera, porcelana, cerámica, vidrios, resinas etnográficas y fósiles,
7. Biomateriales,
8. Autenticidad y falsedad de materiales en colecciones de museos.

Con la ayuda de esta técnica también se puede identificar a distancia, los minerales y las rocas en la geología cósmica, astronomía, planetología, vulcanología así como evaluar los objetos ecológicos. Últimamente se conocen los ejemplos de identificación por la EIR de distancia de los siguientes objetos geológicos, mineralógicos y cósmicos: los carbonatos y las arcillas en las diferentes regiones de la superficie terrestre, del hielo de Marte, de los piróxenos del polvo interestrellado y de la Luna.

Este trabajo que se desarrolla por primera vez en México, permite mostrar la importancia científica y práctica de un campo nuevo de investigación en la Mineralogía Avanzada, Gemología y Arqueometría, como lo es la identificación, evaluación y caracterización espectrométrica no destructiva de las sustancias minerales inorgánicas y orgánicas, minerales gemológicos, así como también de los materiales pétreos, objetos arqueológicos y de patrimonio cultural.

10. Referencias bibliográficas

- Farmer, V. C. 1974. The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society. London.
- Hawthorne, F. C. (ed.) 1988. Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Hofmeister, A. 1995. Infrared Microspectroscopy in Earth Science. In: Practical guide to infrared microspectroscopy. Second Edition, Marcel Dekker, Inc. New York-Basel-Hong Kong, 377-415.
- Lazarev, A. 1995. Vibrational spectra and structure of silicates. Edition Science. Moscow.
- Marfunin, A. 1975. Spectroscopy, luminescence and radiogenic centers in minerals. Edition Nedra, Moscow.
- Marfunin, A. 1995. Advanced Mineralogy. Springer-Verlag, Berlin.
- Nakamoto, K. 1978. Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Willey & Sons, New York.
- Niquist, R. P. and R. O. Kagel. 1971. Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm^{-1}). Academic Press, New York.
- Ostrooumov, M. 1991. Method of determination of the lattice ordering degree in the alcalin feldspars by infrared reflection spectrometry. Proceedings of the URSS Mineralogical Society, vol. 120, No.5, 94-99.
- Ostrooumov, M. 2001. Espectrometría de minerales: logros, perspectivas y problemática. III Congreso Nacional de Cristalografía, Memoria, 28-43.
- Ostrooumov, M. 2003. Tipomorfismo en minerales y su significado en la Mineralogía Avanzada. IV Congreso Nacional de Cristalografía, Memoria, 24-37.
- Ostrooumov, M. 2006. Avances recientes de Espectrometría infrarroja en Mineralogía Avanzada. Boletín de Mineralogía, vol. 17, N. 1, 97-107.
- Ostrooumov, M., B. Lasnier, and S. Lefrant. 1995. Spectrométrie infrarouge de réflexion des matériaux gemmes. Analisis, 23, 1, 39-44.
- Ostrooumov, M., E. Fritsch, B. Lasnier, and S. Lefrant. 2004. Infrared reflection spectrometry of minerals and gemstones. In Book: "Developments in Science and Technology. Applied Mineralogy", v.2, 595-598
- Ostrooumov, M., E. Fritsch, B. Lasnier, S. Lefrant. 2005. Espectrometría infrarroja de reflexión de minerales y materiales gemológicos (Página WEB – <http://www.geocities.com/ostroum>).
- Povarennykh, A. 1978. The use of infrared spectra for the determination of minerals. American Mineralogist, 63, 956-959.

11. Listado de espectros infrarrojos de reflexión:

- a) Minerales por tipos y clases cristal químicas (1-4);
- b) Materiales gemológicos, pétreos y arqueométricos (5-7)

1. ELEMENTOS NATIVOS (HOMOATOMOS) Y COMPUESTOS SIMILARES

1. Diamante
2. Azufre

2. CALCOGENUROS (SULFUROS Y COMPUESTOS SIMILARES)

- | | |
|------------------|-------------------|
| 1. Alabandita | 16. Loellengita |
| 2. Arsenopirita | 17. Marcasita |
| 3. Bismutita | 18. Marmatita |
| 4. Bornita | 19. Molibdenita |
| 5. Calcopirita | 20. Niquelina |
| 6. Calcosina | 21. Oropimento |
| 7. Catierita | 22. Pirita |
| 8. Cinabrio | 23. Pirrotina |
| 9. Cobaltina | 24. Prustita |
| 10. Domeikita | 25. Ramelsbergita |
| 11. Enargita | 26. Rejalgar |
| 12. Escuterudita | 27. Saflorita |
| 13. Esfalerita | 28. Tetradimita |
| 14. Estibina | 29. Tetraedrita |
| 15. Galena | 30. Wurtzita |

3. HALOGENUROS

1. Fluorita
2. Atacamita
3. Carnalita
4. Criolita

4. COMPUESTOS OXIGENADOS

4.1 ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

- | | |
|---|----------------|
| 1. Alexandrita | 16. Diasporo |
| 2. Amatista | 17. Espinela |
| 3. Anatasa | 18. Ganita |
| 4. Badeleita | 19. Goethita |
| 5. Braunita | 20. Hematita |
| 6. Brucita | 21. Ilmenita |
| 7. Casiterita | 22. Magnetita |
| 8. Cincita | 23. Opalo |
| 9. Crisoberilo | 24. Periclasa |
| 10. Crisoprasa | 25. Perovskita |
| 11. Citrina | 26. Pirocloro |
| 12. Corindón | 27. Pirolusita |
| 13. Cromita | 28. Rubí |
| 14. Cuarzo transparente (Cristal de roca) | 29. Rutilo |
| 15. Cuprita | 30. Zafiro |

4.2 SALES OXIGENADAS

4.2.1 SILICATOS

4.2.1.1 NESOSILICATOS

- | | |
|------------------------|----------------|
| 1. Almandina | 14. Euclasa |
| 2. Andalusita | 15. Fenacita |
| 3. Andradita | 16. Grosulario |
| 4. Chondrodita | 17. Holandita |
| 5. Crisolita (Olivino) | 18. Korerupina |
| 6. Danburita | 19. Uvarovita |
| 7. Datolita | 20. Piropo |
| 8. Demantoido | 21. Rodalita |
| 9. Disteno (Cianita) | 22. Silimanita |
| 10. Dumortierita | 23. Topacio |
| 11. Esfena | 24. Tsvavorita |
| 12. Espesartita | 25. Zircon |
| 13. Estaurolita | |

4.2.1.2 SOROSILICATOS

1. Epidota
2. Hemimorfita
3. Tanzanita
4. Tulita
5. Vesuvianita
6. Zoisita

4.2.1.3 CYCLOSILICATOS

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1. Aguamarina | 13. Indigolita |
| 2. Axinita | 15. Morganita |
| 3. Benitoita | 16. Olenita |
| 4. Berilo | 17. Rubelita |
| 5. Cordierita | 18. Chorlo |
| 6. Cr-turmalina | 19. Sogdianita |
| 7. Dioptasa | 20. Sugilita |
| 8. Dravita | 21. Tugtupita |
| 9. Esmeralda | 22. Verdelita |
| 10. Eudialita | 23. Vorobievita |
| 11. Goshenita | |
| 12. Heliodoro | |

4.2.1.4 INOSILICATOS

- | | |
|------------------|-----------------|
| 1. Actinolita | 15. Jadeita |
| 2. Egirina | 16. Jadeita-B |
| 3. Aenigmatita | 17. Kunzita |
| 4. Augita | 18. Lawrovita |
| 5. Bronzita | 19. Nefrita |
| 6. Bustamita | 20. Omfacita |
| 7. Charoita | 21. Pectolita |
| 8. Diopsido | 22. Riebeckita |
| 9. Cr-diopsido | 23. Rodonita |
| 10. Enstatita | 24. Espodumena |
| 11. Glaucofana | 25. Tremolita |
| 12. Hedenbergita | 26. Wolastonita |
| 13. Hidenita | 27. Esmaragdita |
| 14. Hornblende | |

4.2.1.5 FILOSILICATOS

- | | |
|---------------|----------------|
| 1. Antigorita | 7. Lepidolita |
| 2. Apofilita | 8. Muscovita |
| 3. Biotita | 9. Flogopita |
| 4. Clinocloro | 10. Serpentina |
| 5. Crisocola | 11. Talco |
| 6. Fuchcita | 12. Zinvaldita |

4.2.1.6 TECTOSILICATOS

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1. Adularia | 11. Labradorita |
| 2. Albita | 12. Lazurita |
| 3. Amazonita | 13. Leucita |
| 4. Andesina | 14. Microclina |
| 5. Analcima | 15. Natrolita |
| 6. Bytownita | 16. Nefelina |
| 7. Cancrinita | 17. Oligoclasa |
| 8. Escapolita | 18. Ortosa |
| 9. Fe-Ortosa | 19. Sanidina |
| 10. Häüyne | 20. Sodalita |

4.2.2 CARBONATOS

- | | |
|----------------|------------------|
| 1. Aragonita | 7. Estroncianita |
| 2. Azurita | 8. Magnesita |
| 3. Calcita | 9. Malachita |
| 4. Cerusita | 10. Rodocrosita |
| 5. Dolomita | 11. Siderita |
| 6. Esmitsonita | 12. Witerita |

4.2.3 SULFATOS

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. Alunita | 4. Barita |
| 2. Anglesita | 5. Celestita |
| 3. Anhidrita | 6. Yeso |

4.2.4 FOSFATOS, VANADATOS Y ARSENIATOS

- | | |
|-----------------|---------------|
| 1. Apatito | 7. Escorodita |
| 2. Berilonita | 8. Turquesa |
| 3. Brazilianita | 9. Vanadinita |
| 4. Lazulita | 10. Variscita |
| 5. Mimetita | 11. Vivianita |
| 6. Piromorfita | |

4.2.5 BORATOS

1. Colemanita
2. Jeremejevita
3. Rodizita
4. Sinhalita

4.2.6 MOLYBDATOS

1. Scheelita
2. Wulfenita

4.2.7 CROMATOS

1. Crocoita

5. COMPUESTOS SINTÉTICOS

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Alexandrita | 13. Cuarzo hidrotermal |
| 2. Amatista | 14. Rubí Verneil |
| 3. Corindón | 15. Rubí Chatham |
| 4. Esmeralda Hidrotermal | 16. Zafiro |
| 5. Esmeralda Lechleitner | 17. Silice |
| 6. Esmeralda Chatham | 18. Slokum |
| 7. G.G.G. (Granate Gadolinio Galio) | 19. Espinela |
| 8. Jadeita B | 20. Turquesa |
| 9. Lazurita Gilson | 21. Vidrio de Be |
| 10. Niobato de litio | 22. Vidrio de Nd |
| 11. Opalo | 23. Vidrios sintéticos |
| 12. Oxido de zirconio (Fianita) | 24. Y.A.G. (Granate Ytrio Aluminio) |

6. COMPUESTOS ORGÁNICOS

1. Ámbar
2. Coral
3. Marfil
4. Azabache
5. Perla

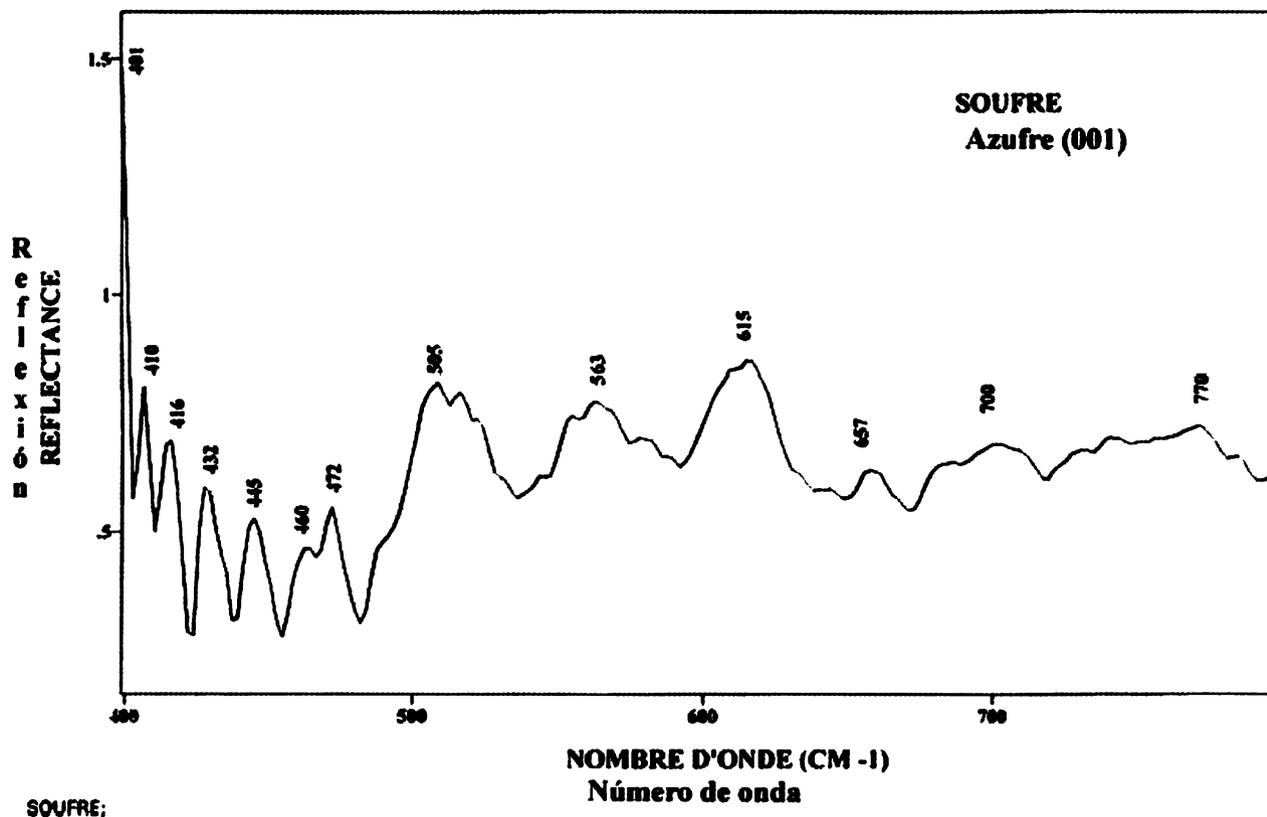
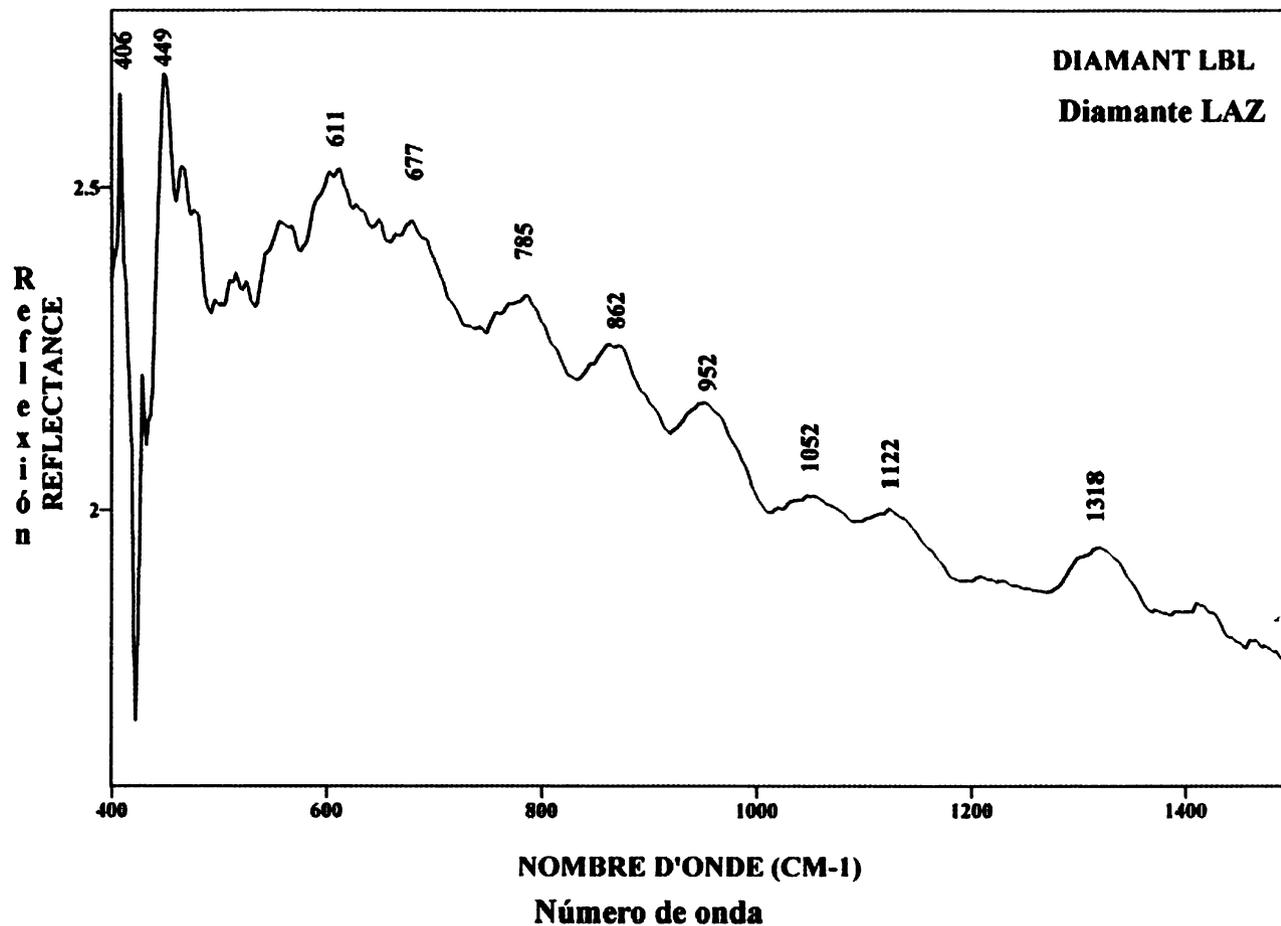
7. AGREGADOS MINERALES, ROCAS Y MATERIALES PÉTREOS

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 1. Agata | 24. Madera silicificada |
| 2. Amfibolita | 25. Mármol |
| 3. Andesita | 26. Moldavita |
| 4. Avanturina | 27. Monzonita |
| 5. Basalto | 28. Obsidiana |
| 6. Calcedonia | 29. Oficalcita |
| 7. Caliza | 30. Ónice |
| 8. Concreción Fe-Mn | 31. Pedernal |
| 9. Cornalina | 32. Pegmatita |
| 10. Costra Fe-Mn | 33. Peridotita |
| 11. Cuarcita | 34. Piedra de Luna |
| 12. Dacita | 35. Piroxenita |
| 13. Diatomita | 36. Pizarra |
| 14. Diorita | 37. Porfirita |
| 15. Dunita | 38. Rapakivi |
| 16. Esquisto clorítico | 39. Riolita |
| 17. Fonolita | 40. Serpentinita |
| 18. Gabro | 41. Sienita |
| 19. Gneis | 42. Sienita nefélinica |
| 20. Granito | 43. Spectrolita |
| 21. Heliotropo | 44. Tectita |
| 22. Jaspe | 45. Tonalita |
| 23. Listvenita | 46. Traquita |

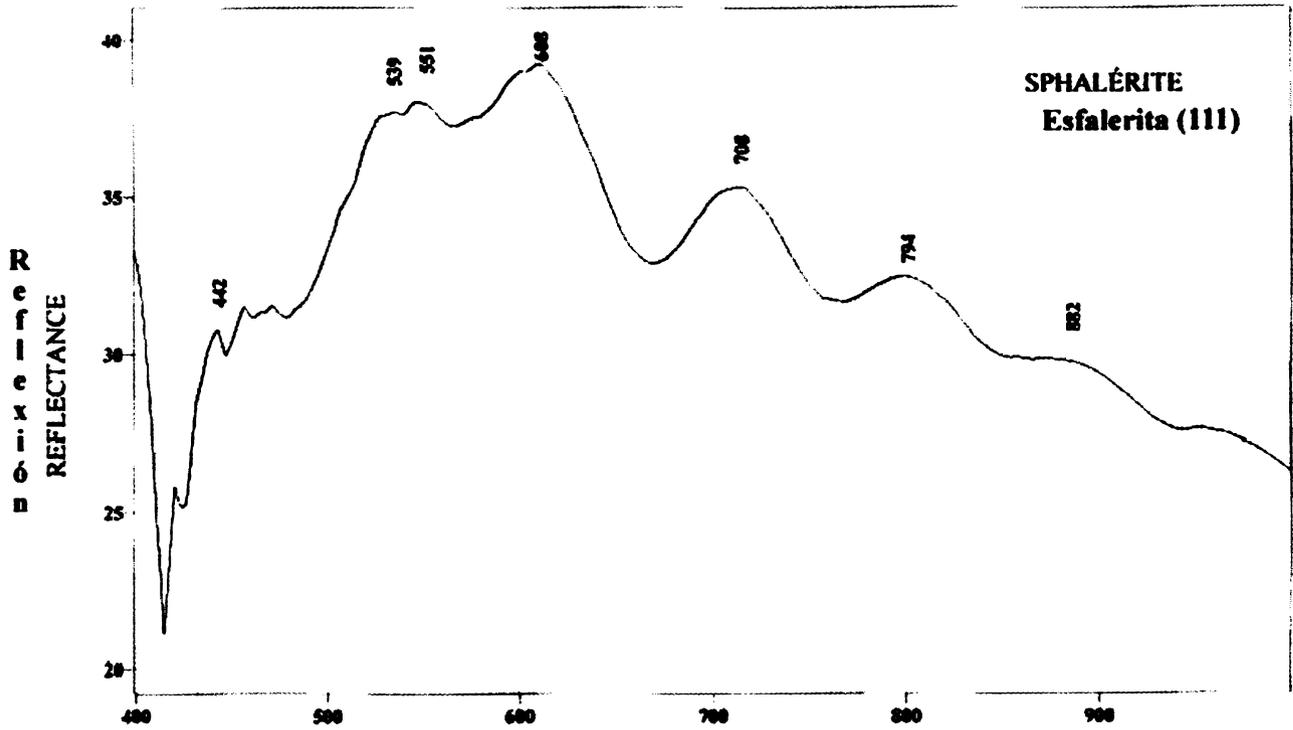
12. ANEXO

Catálogo de espectros infrarrojos de reflexión (EIR)

1. Elementos nativos.

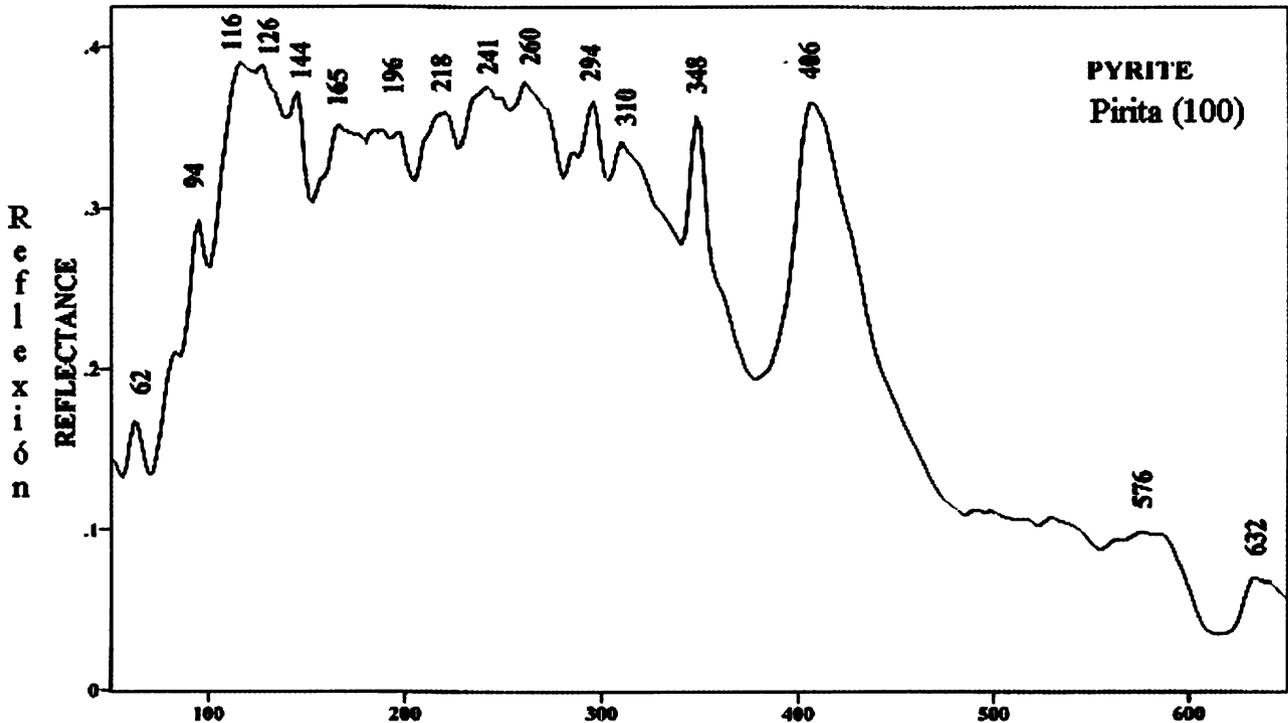


2. Calcogenuros (Sulfuros y compuestos similares).



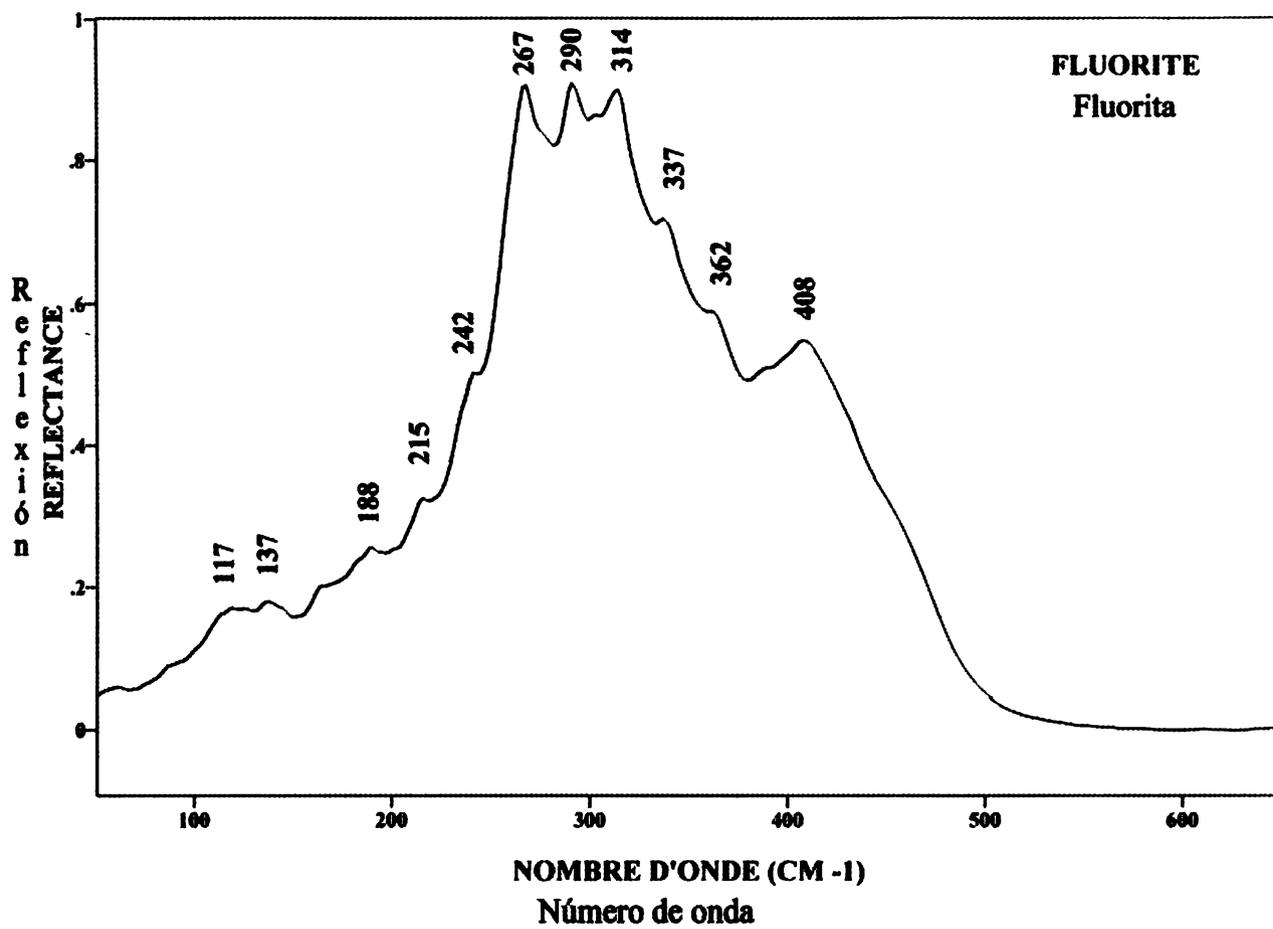
File # 1 : ZNS
ZNS:

NOMBRE D'ONDE (CM -1)
Número de onda



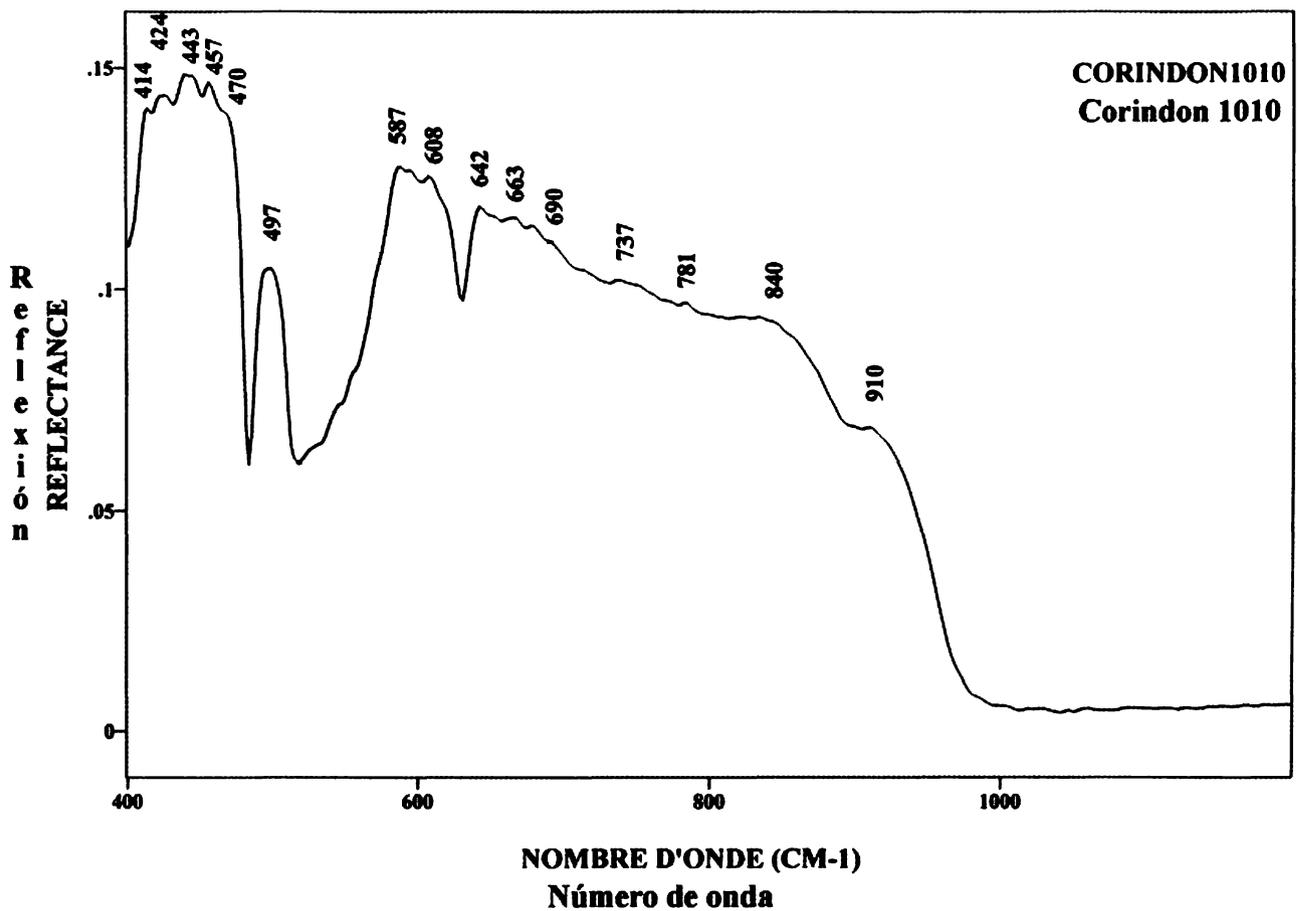
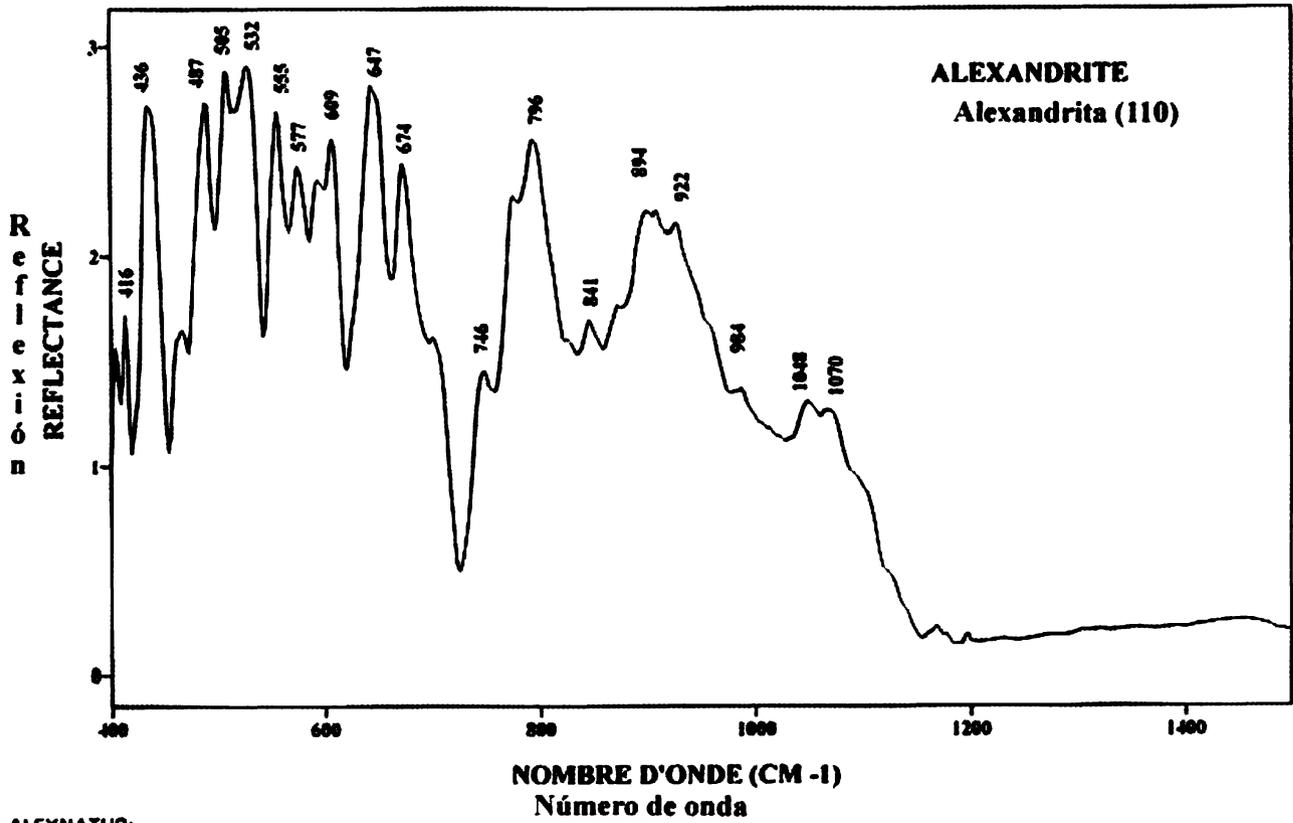
NOMBRE D'ONDE (CM -1)
Número de onda

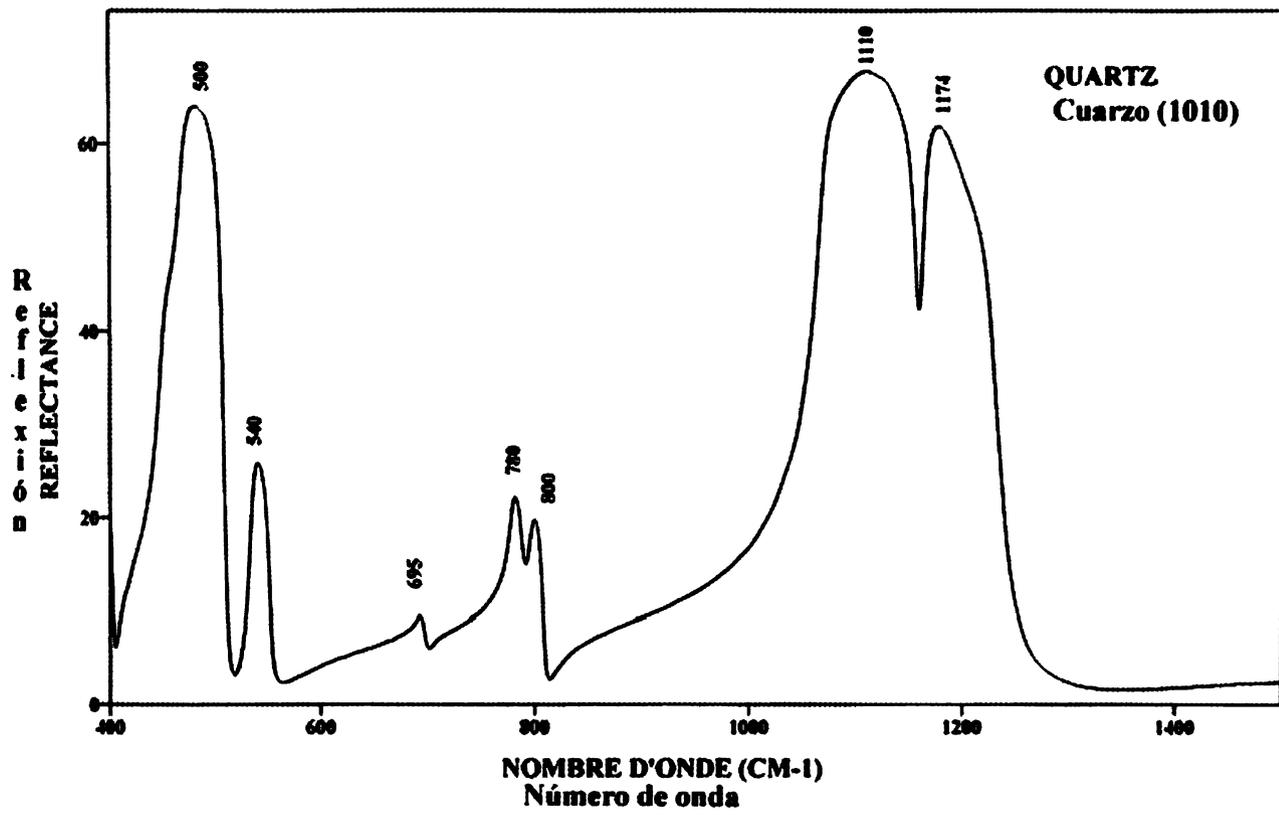
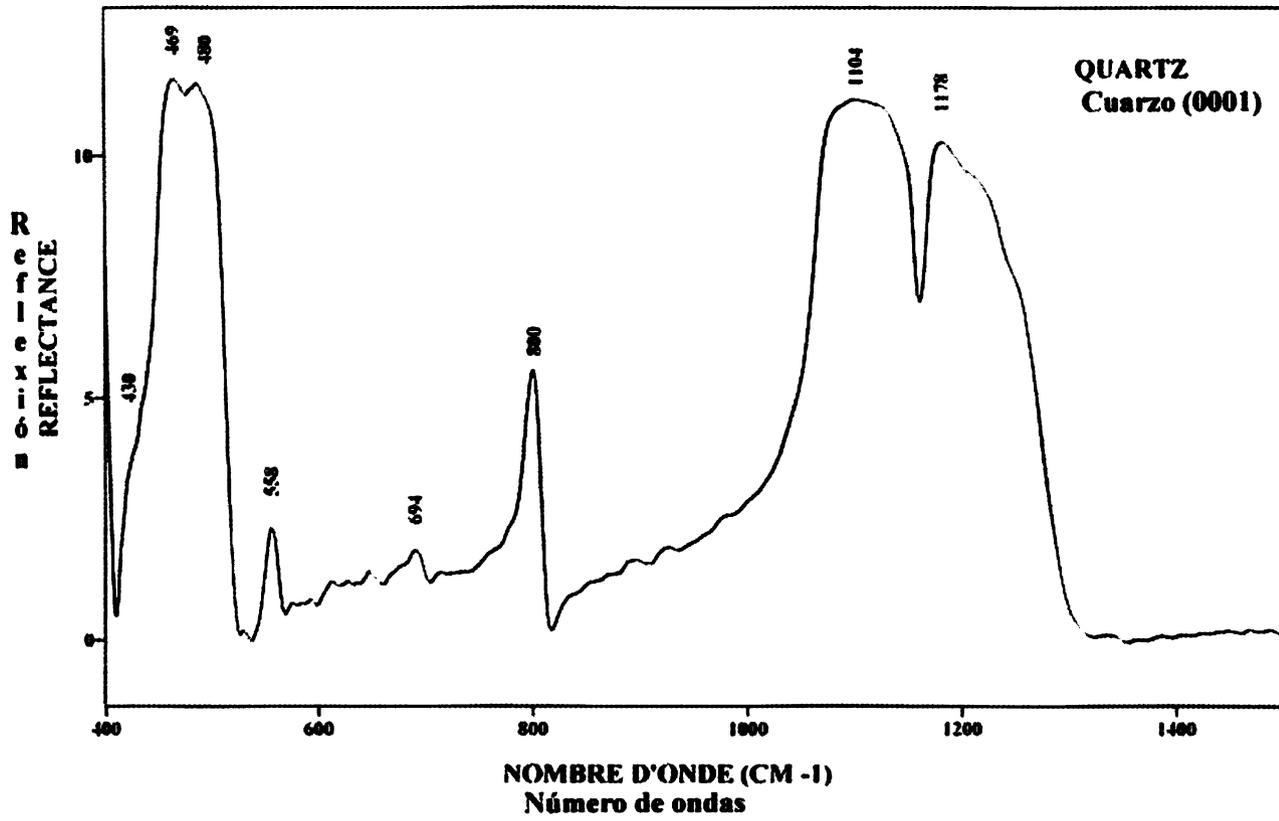
3. Halogenuros.

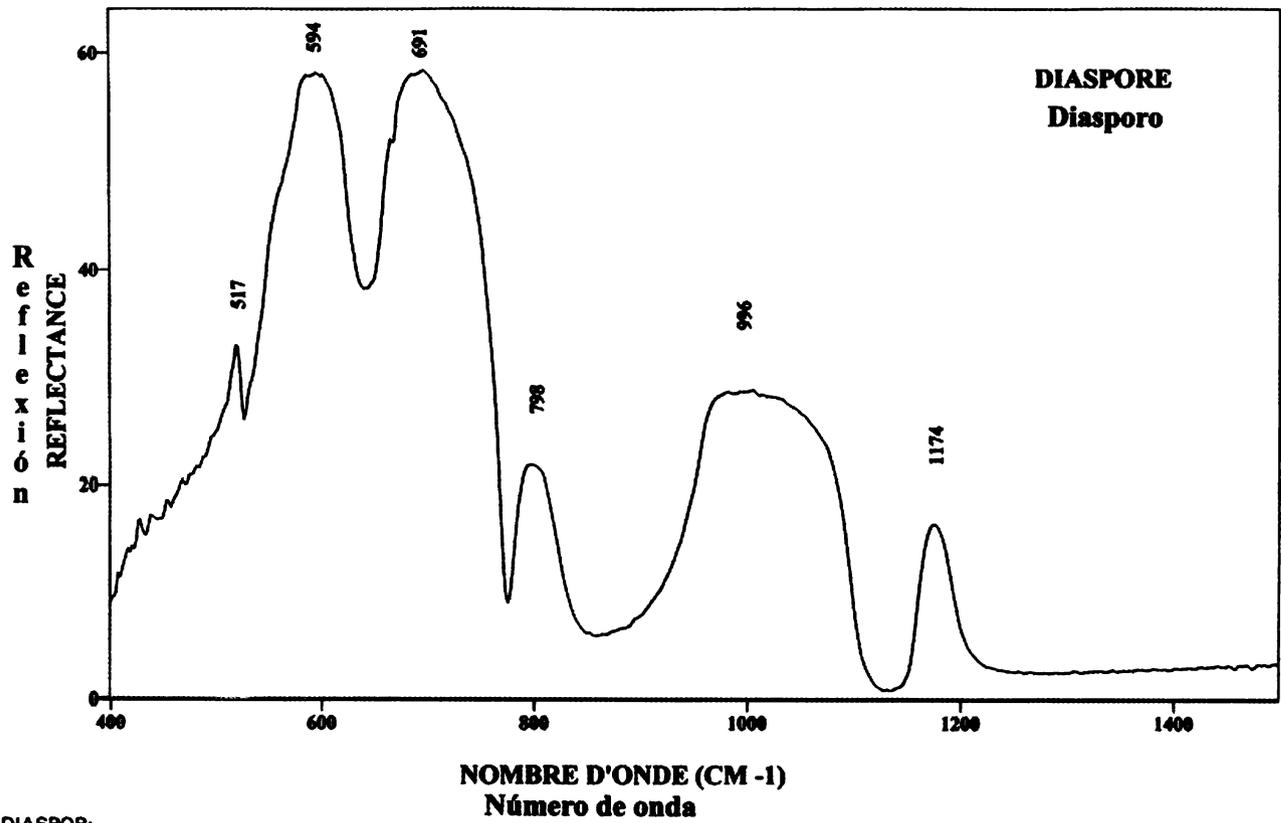


4. Compuestos oxigenados.

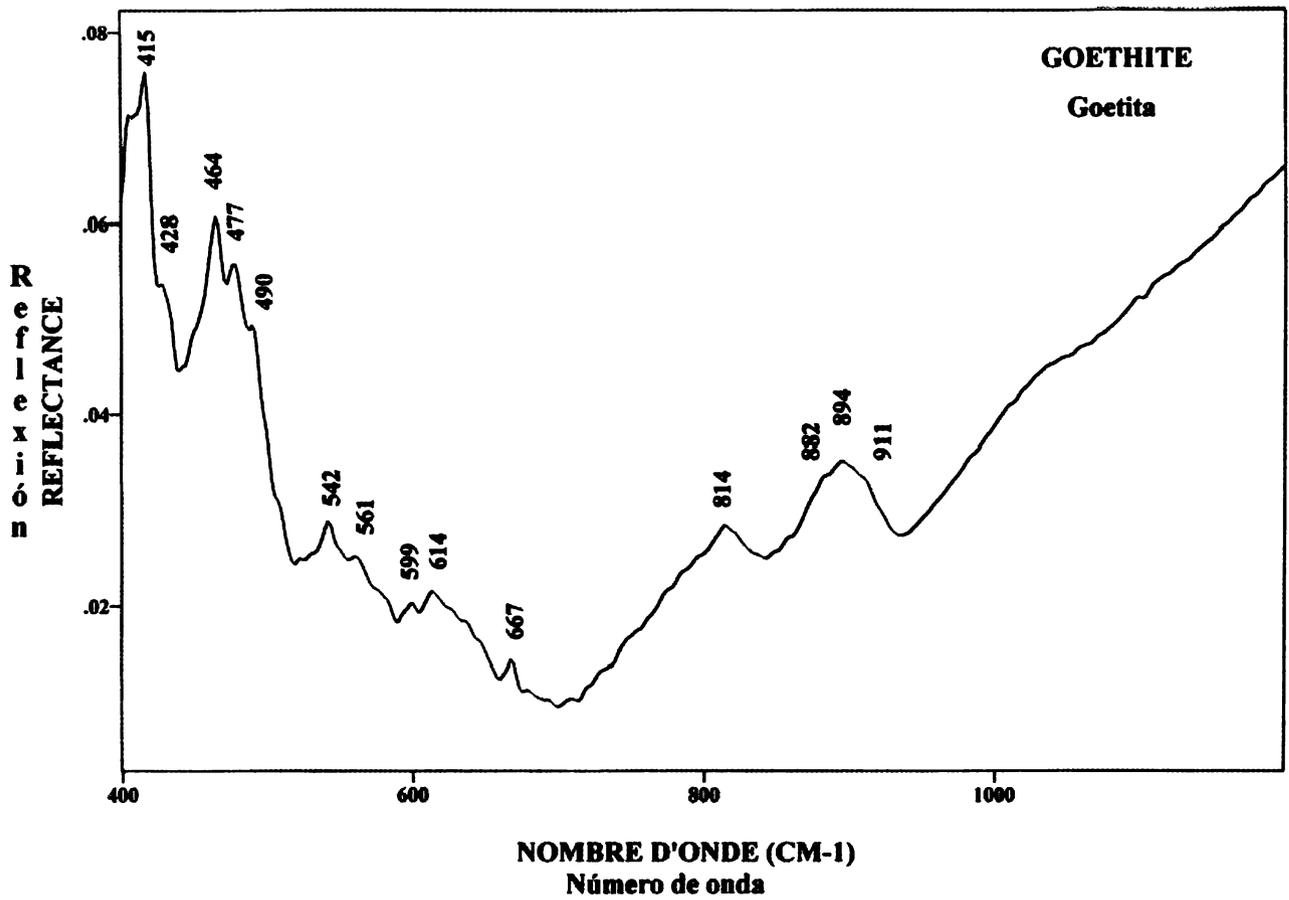
4.1 Óxidos e hidróxidos.

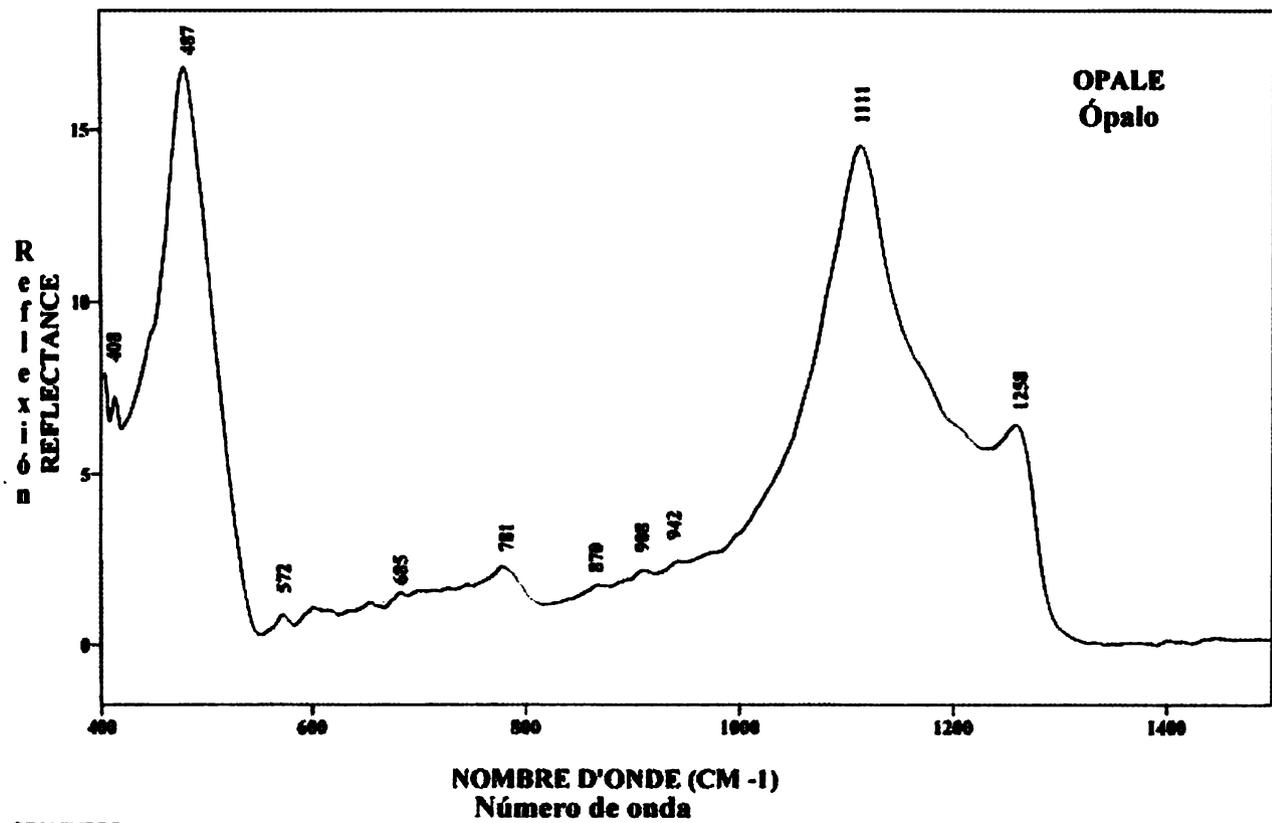
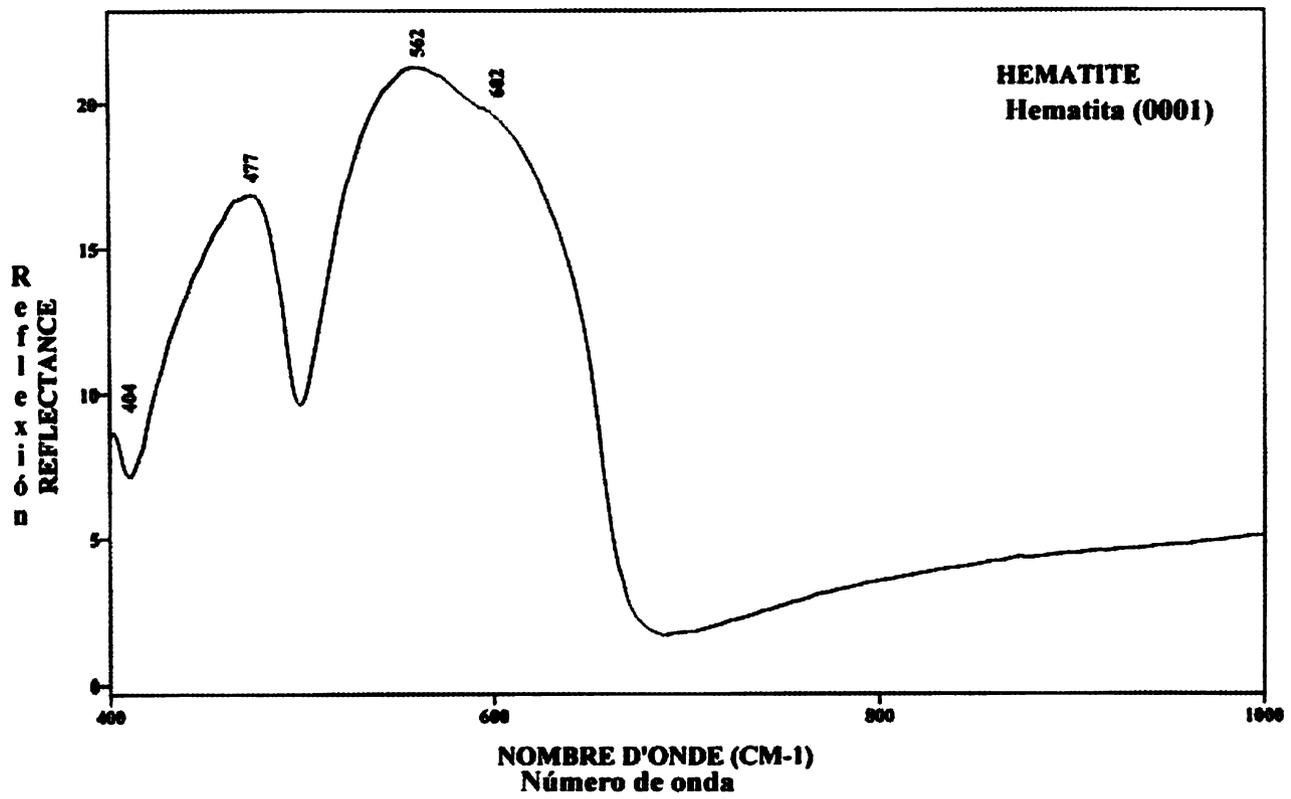




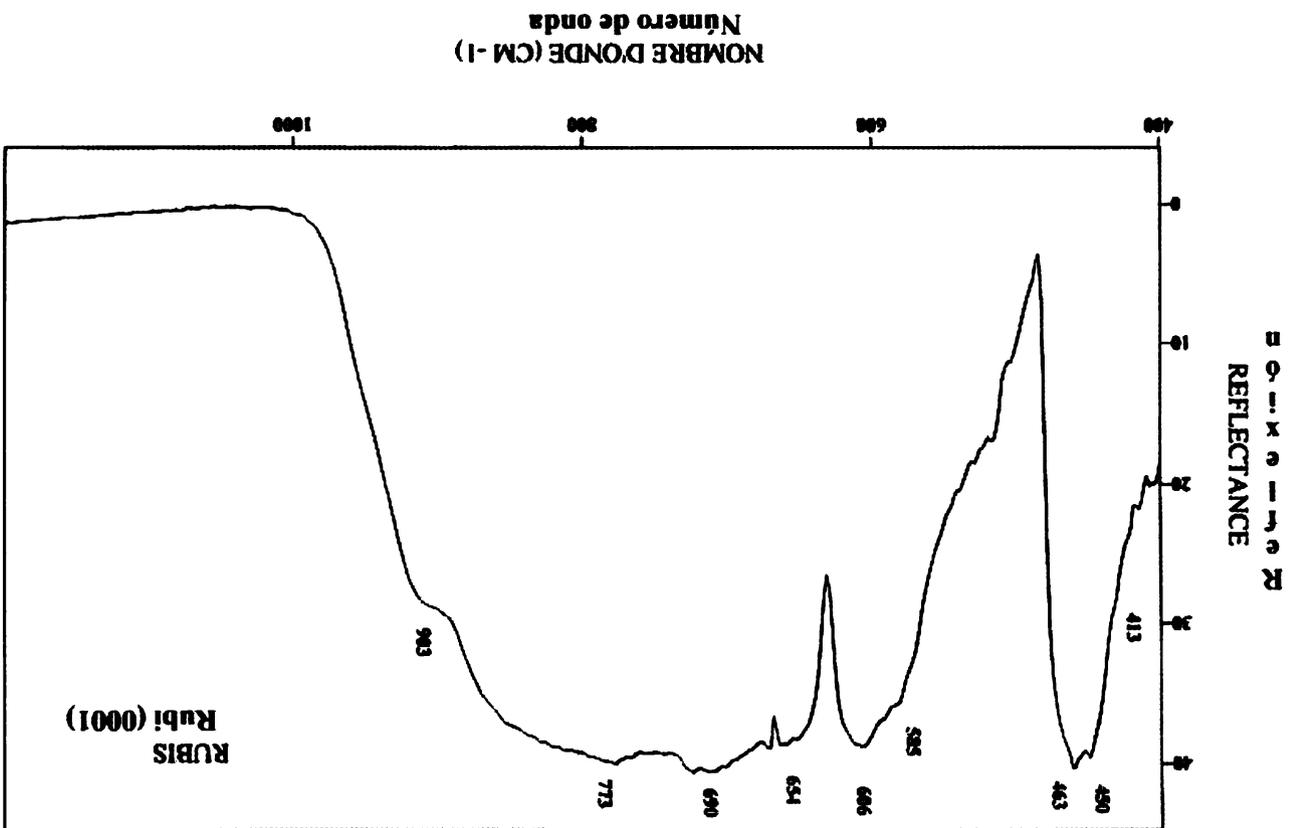
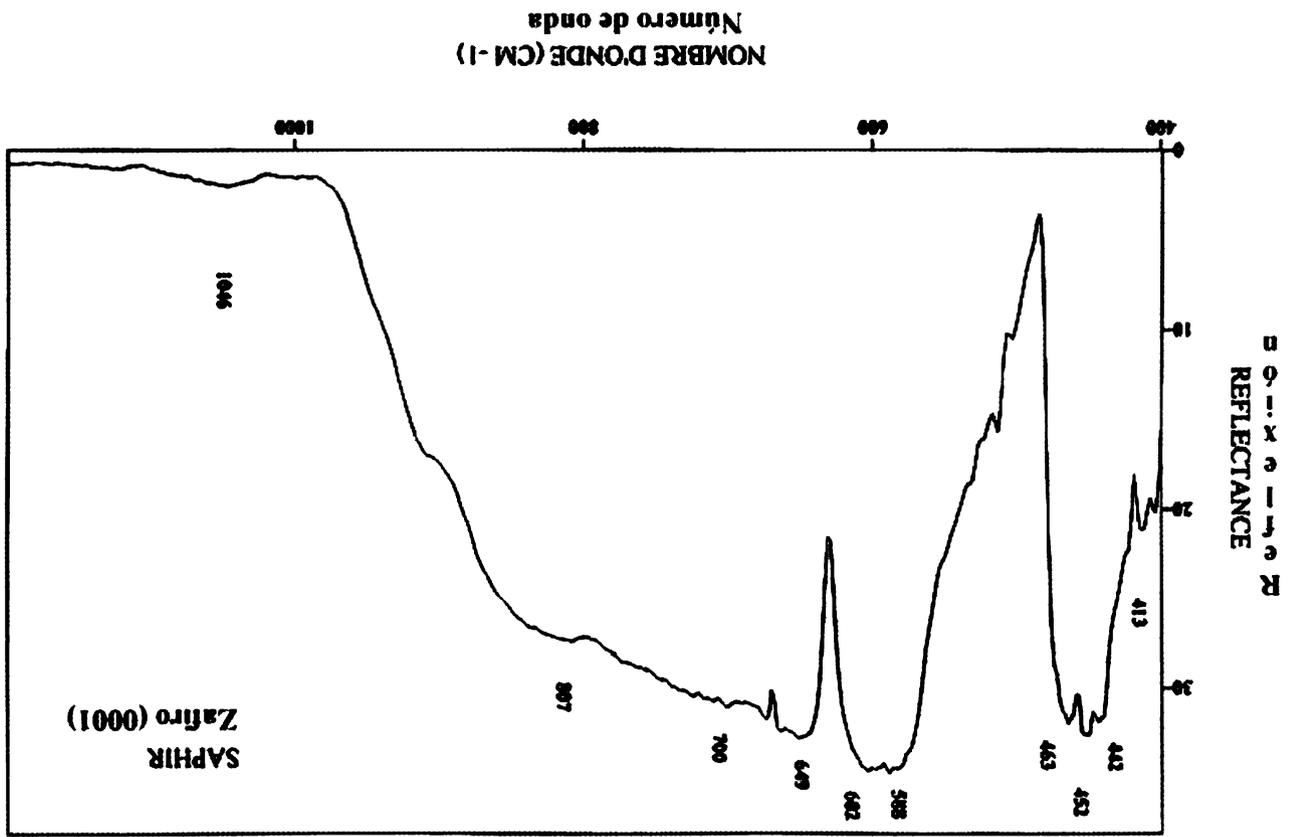


DIASPOR;





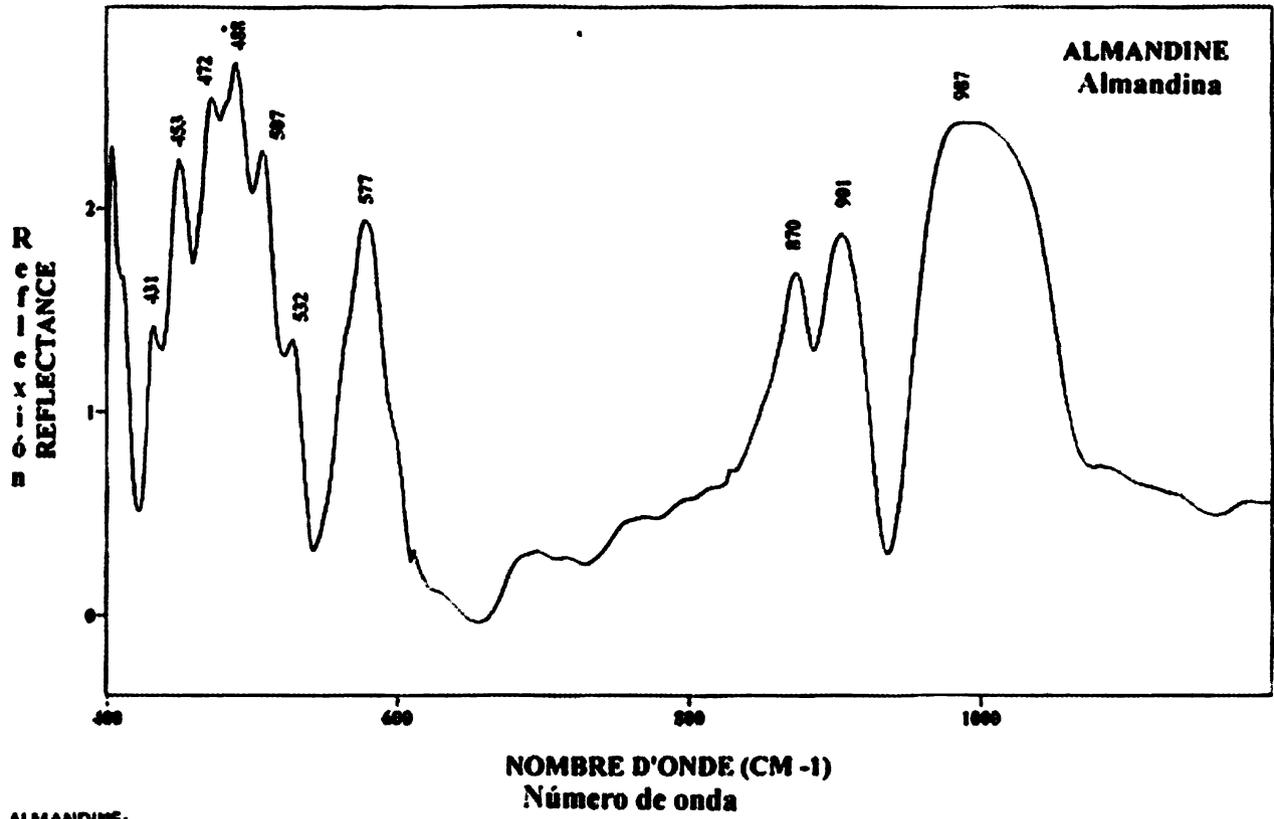
OPALFUEGO;



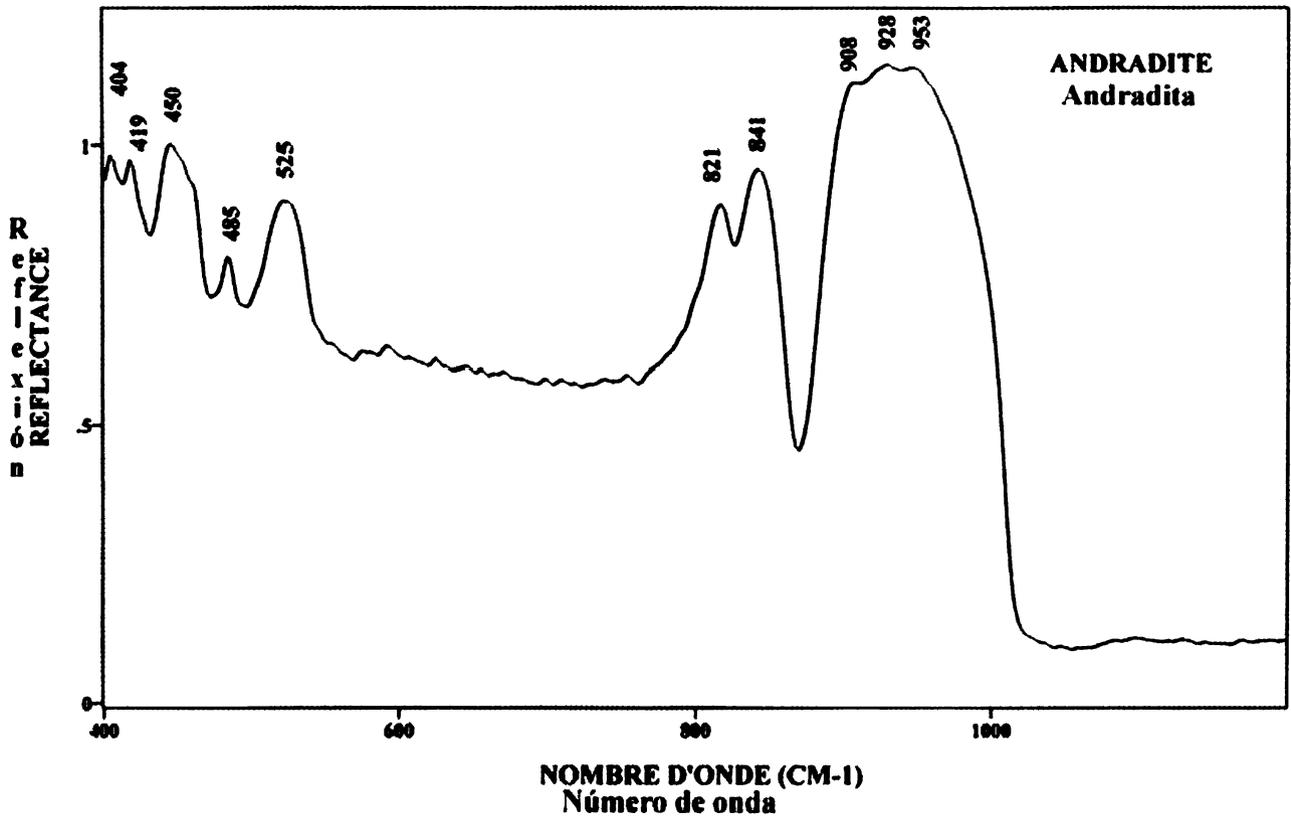
4.2 Sales oxigenadas.

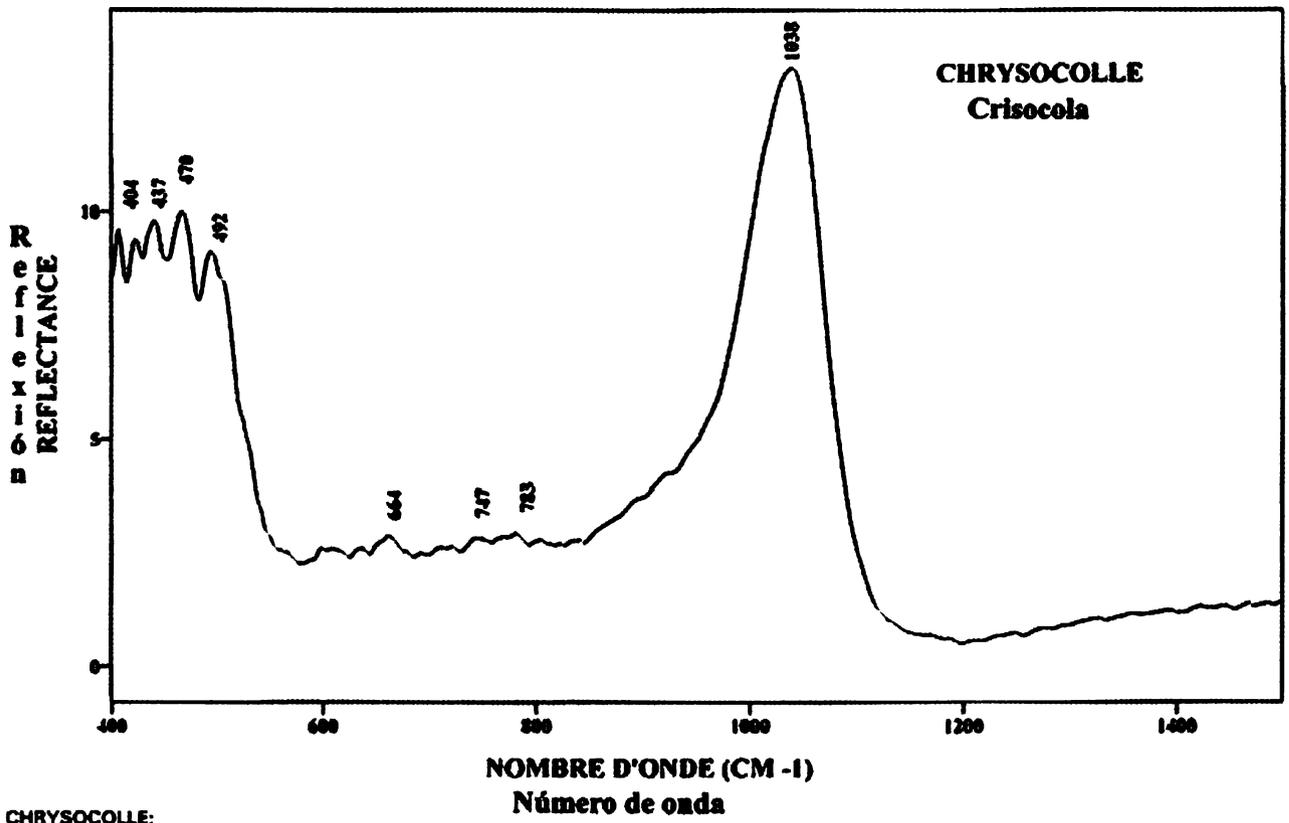
4.2.1 Silicatos.

4.2.1.1 Nesosilicatos

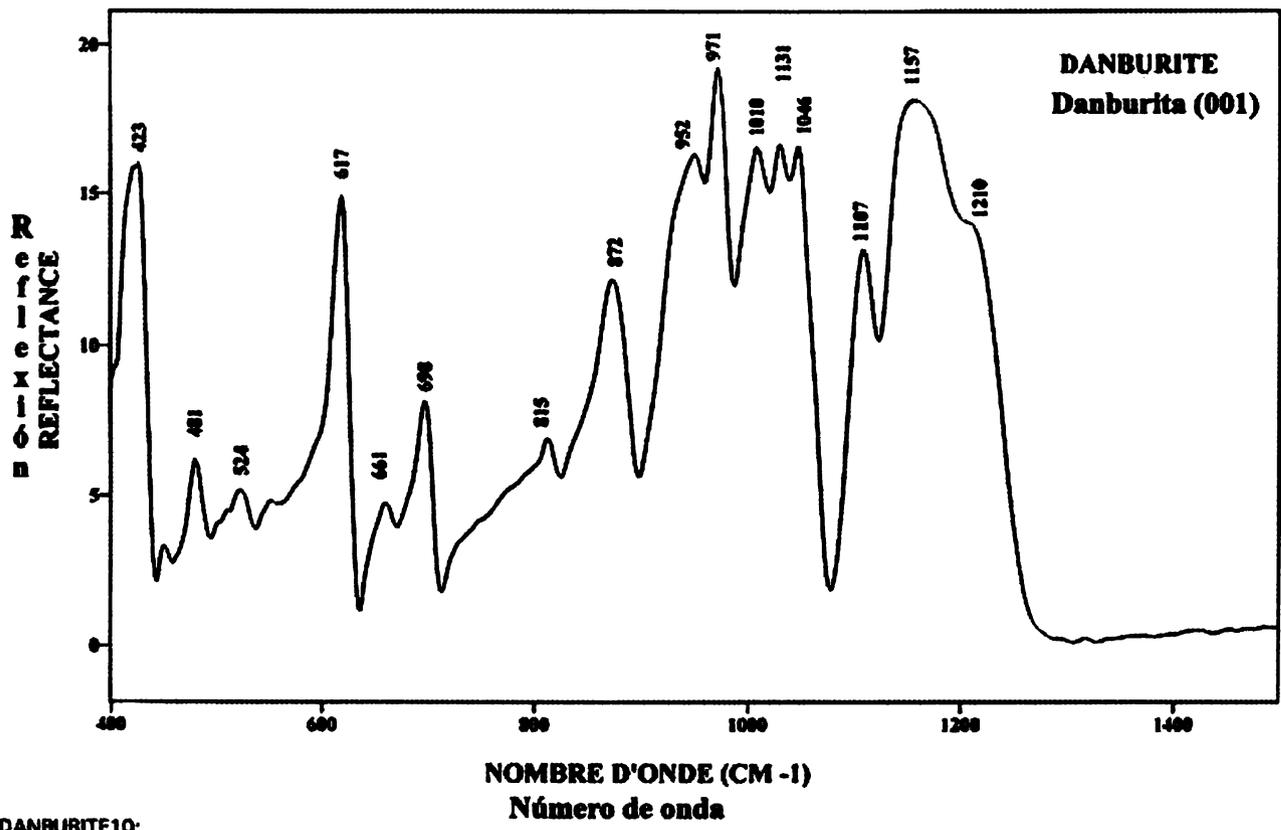


ALMANDINE;

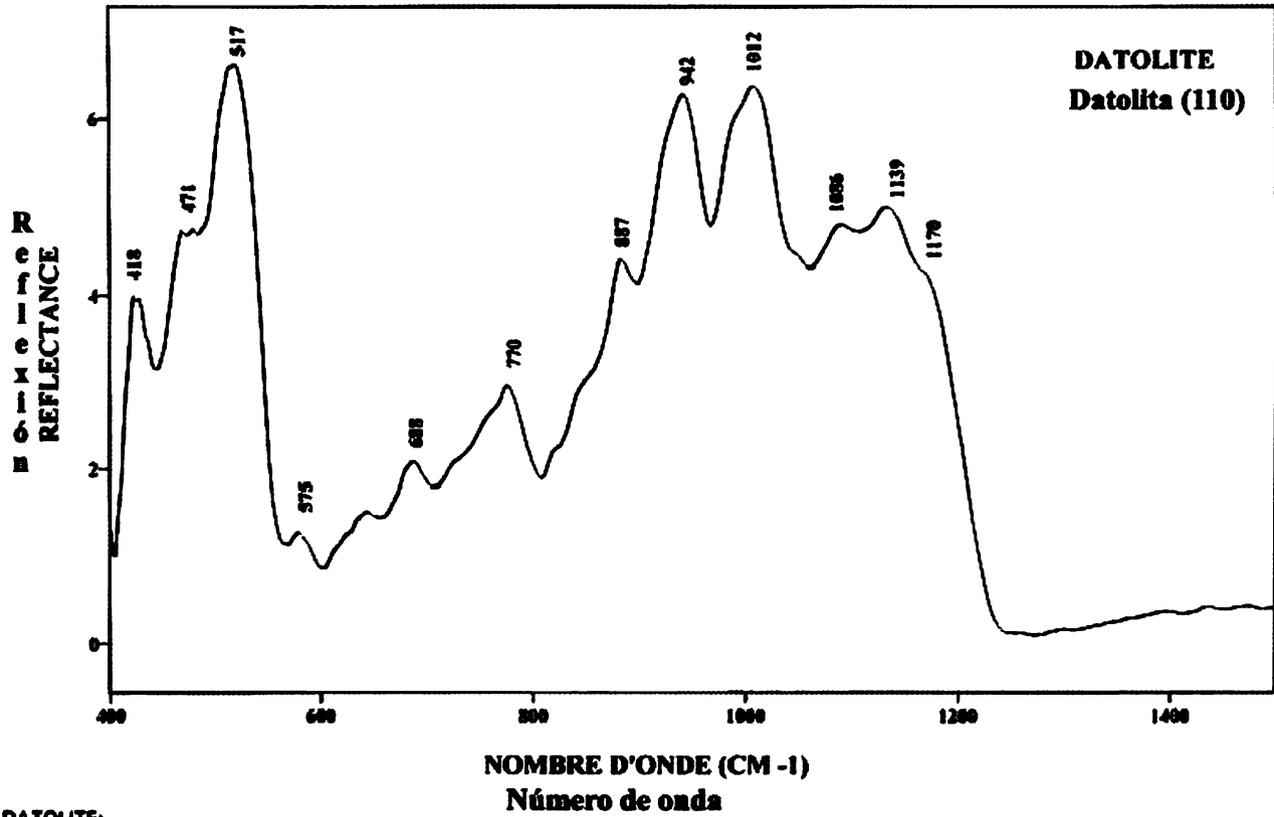




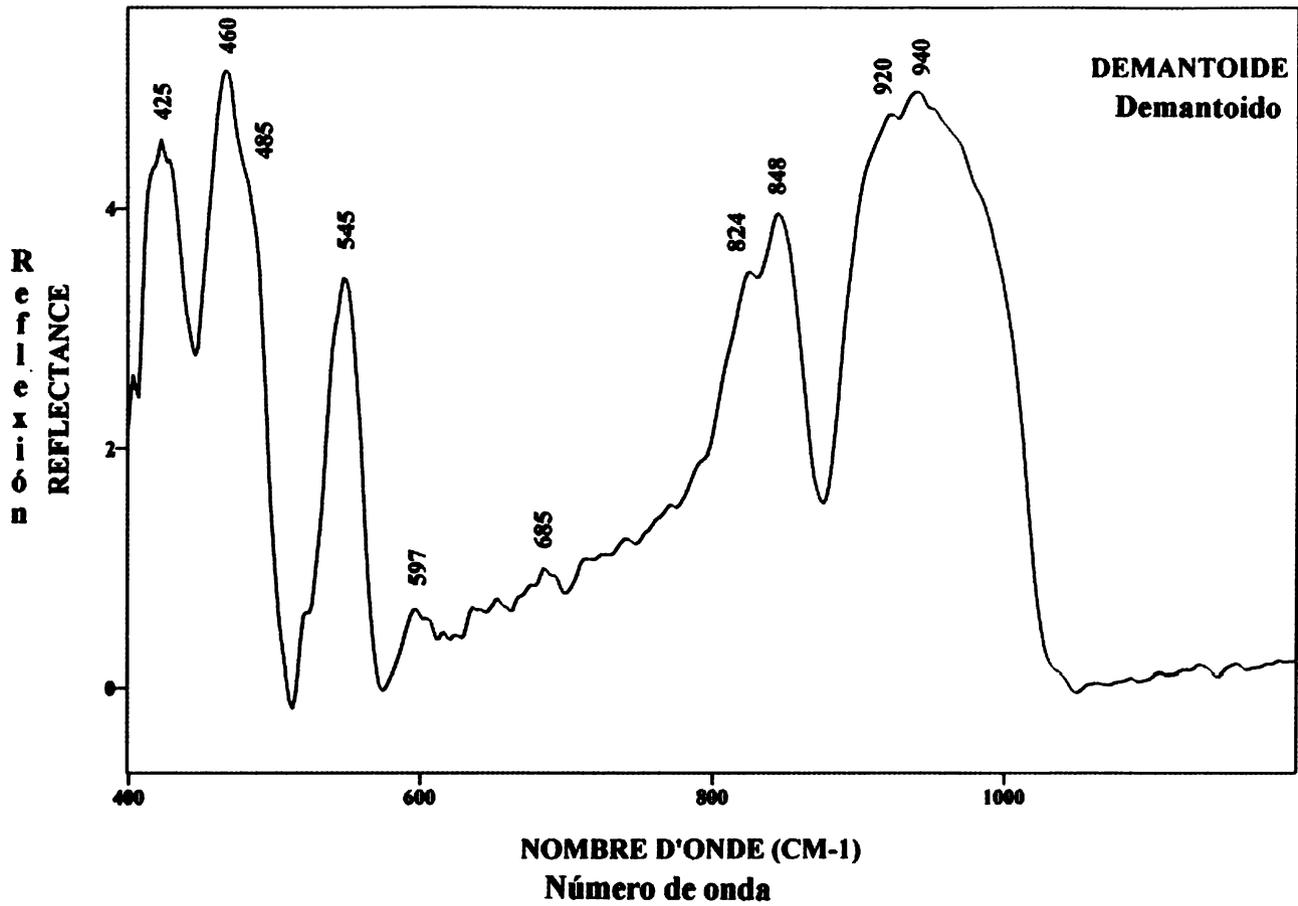
CHRYSOCOLLE:

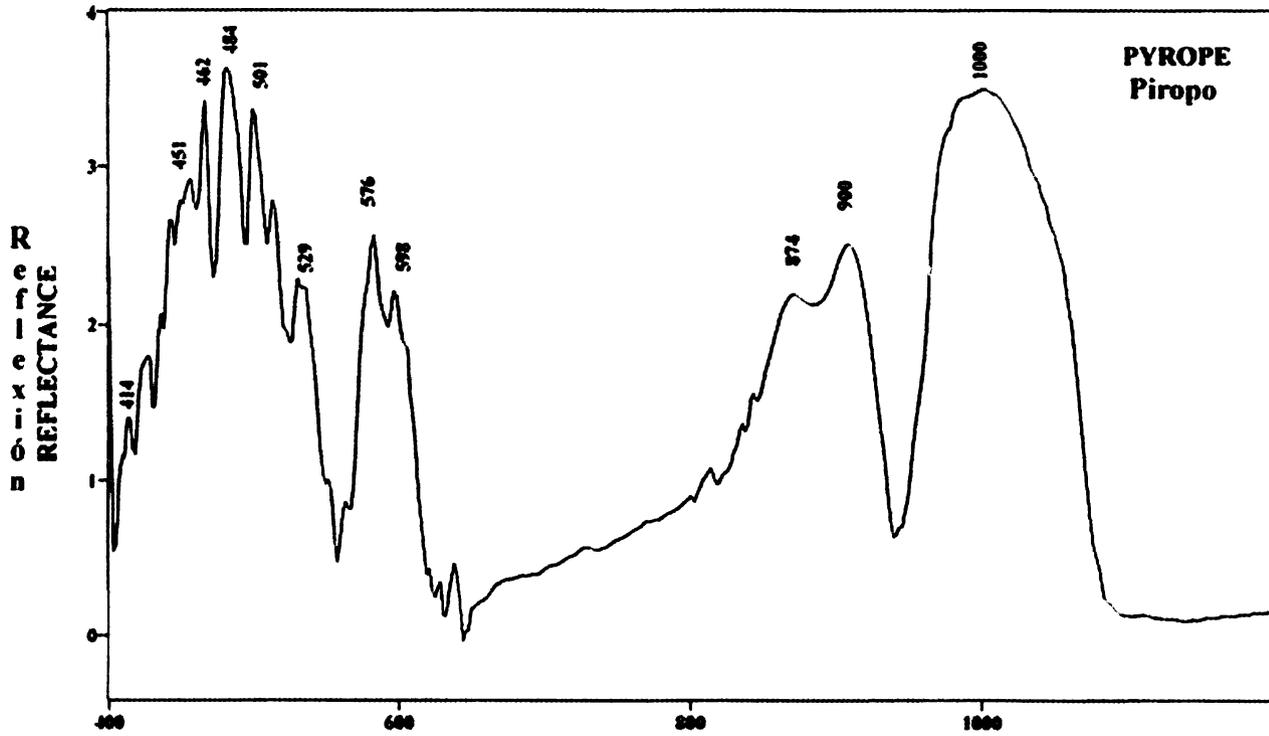


DANBURITE10:

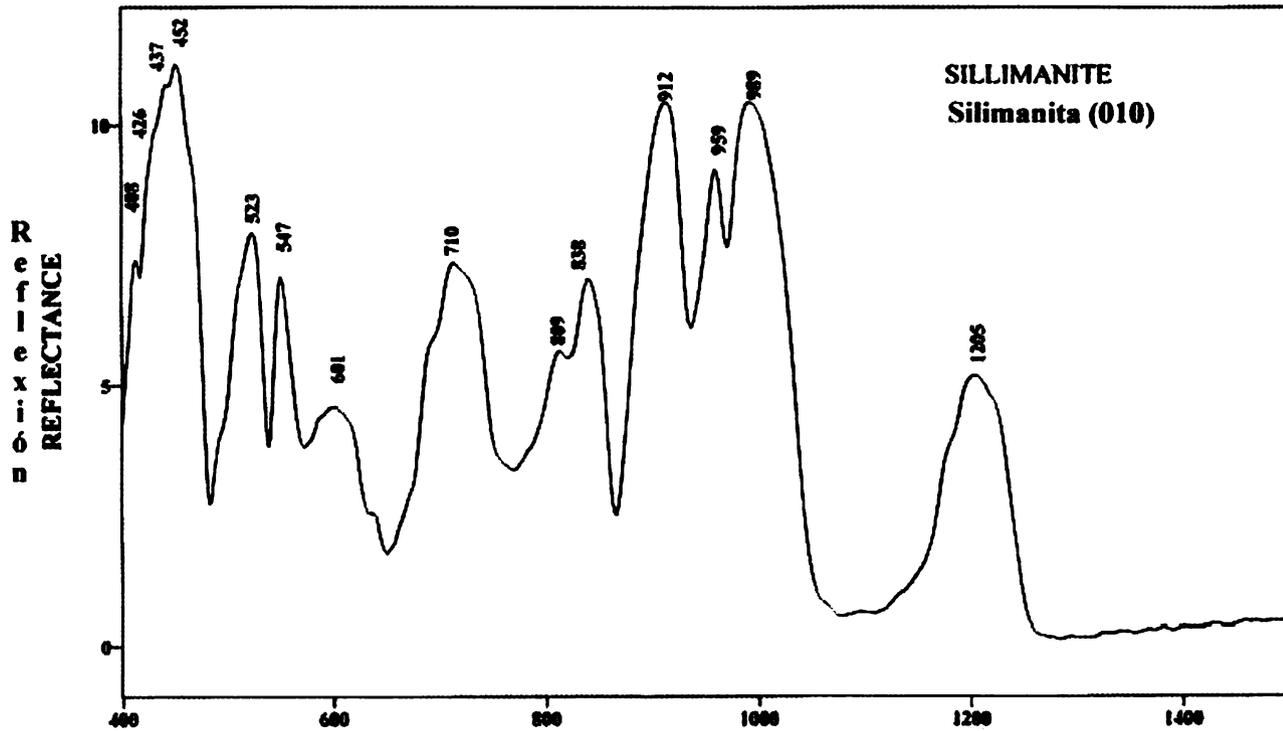


DATOLITE:



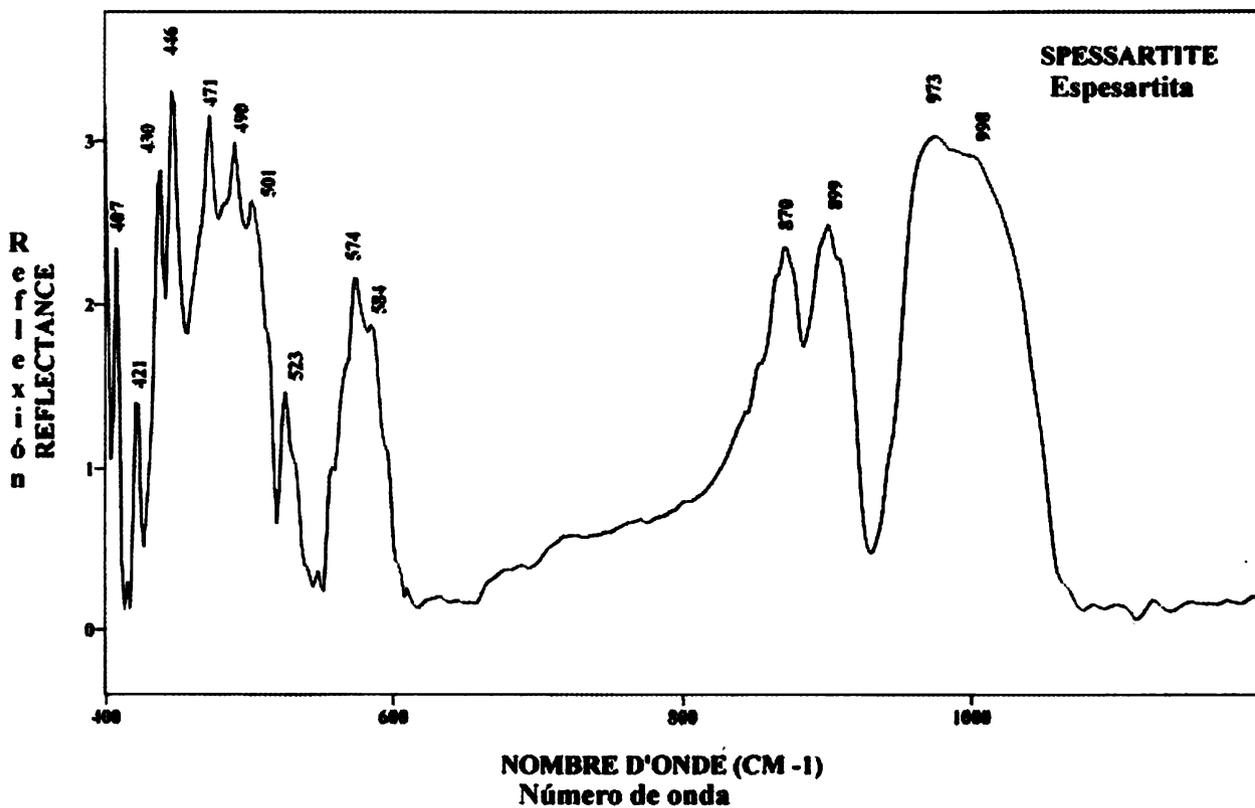


PYROPE:
NOMBRE D'ONDE (CM -1)
Número de onda

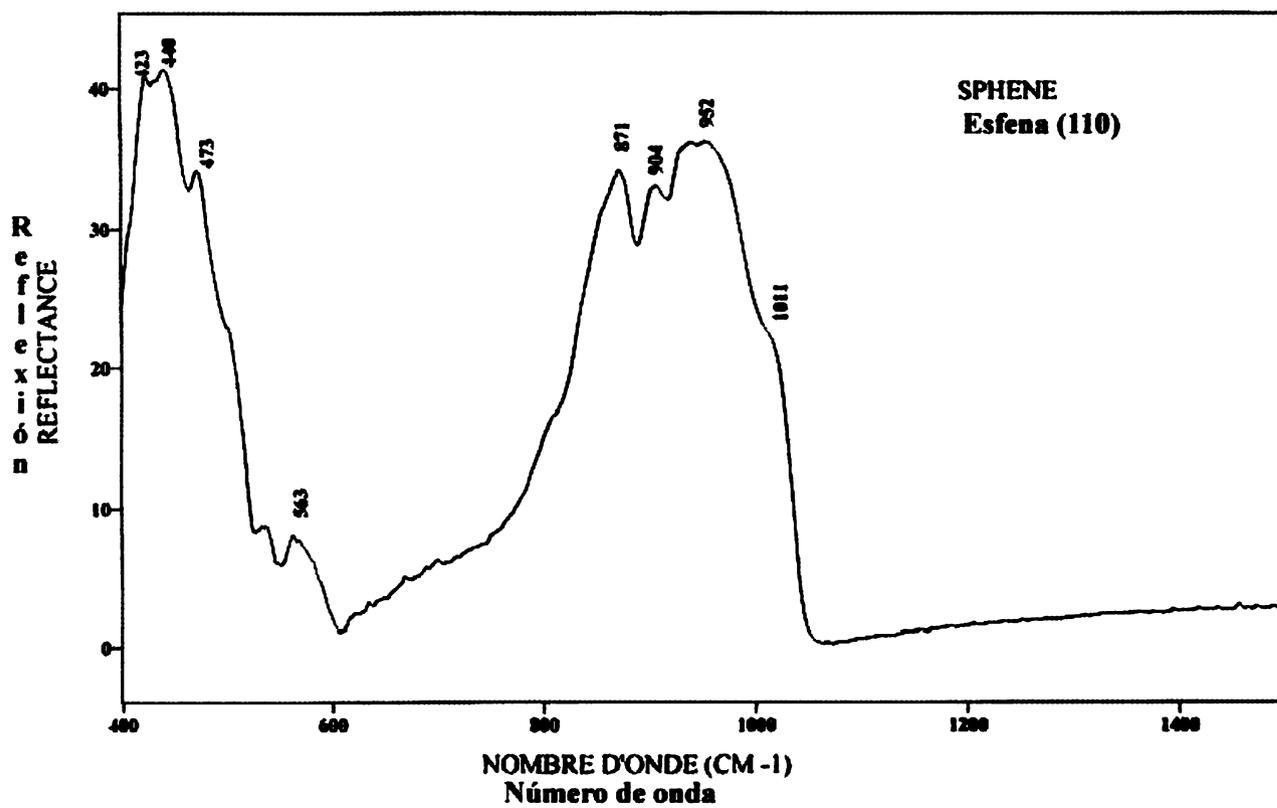


SILLIMANITE:
NOMBRE D'ONDE (CM -1)
Número de onda

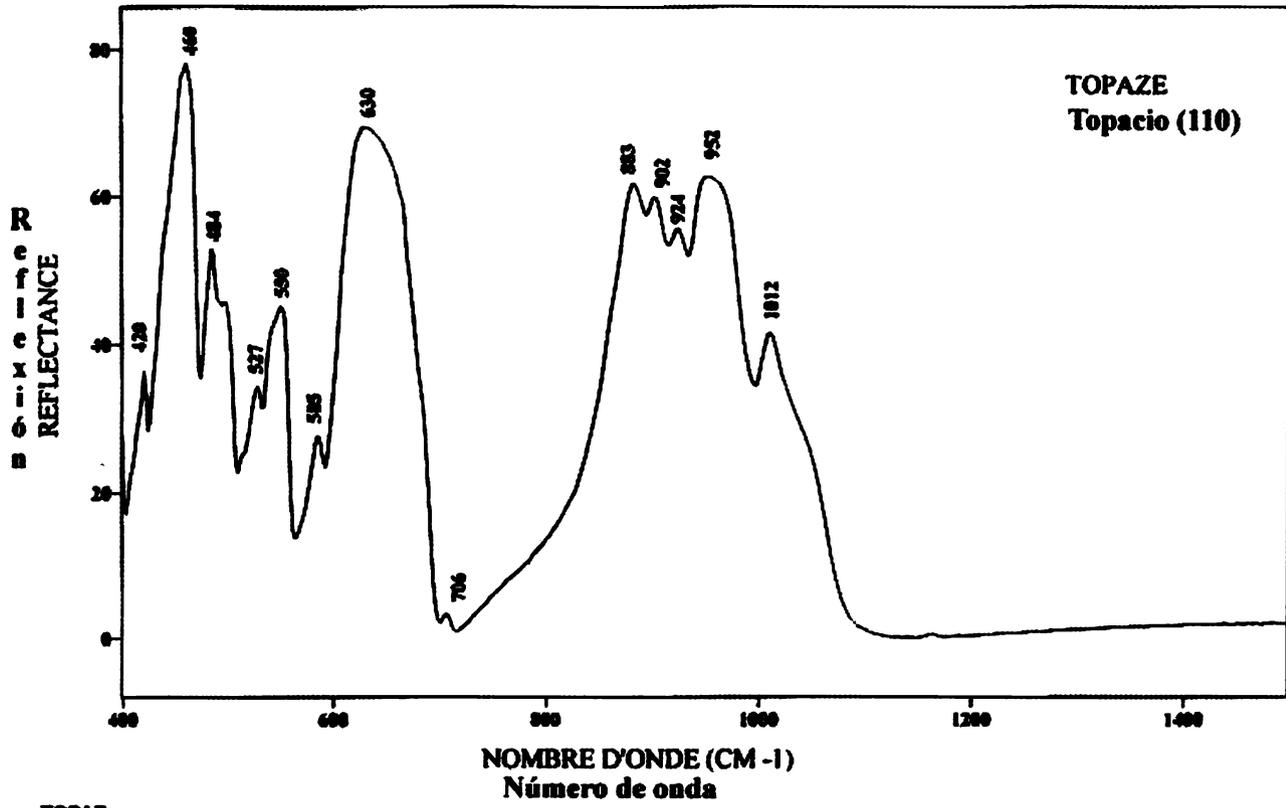
Fila # 1 : SILLIMANI



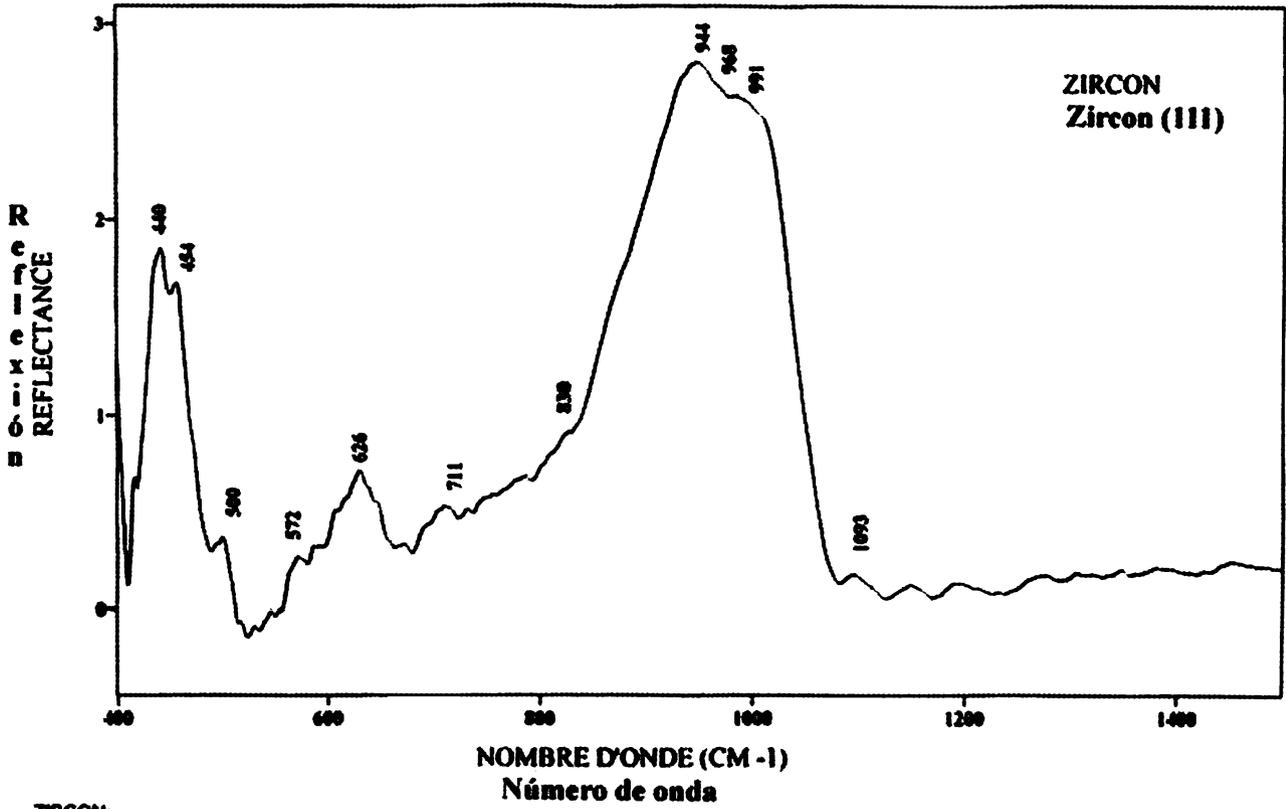
SPESSARTITE:



TITANITEVERT:

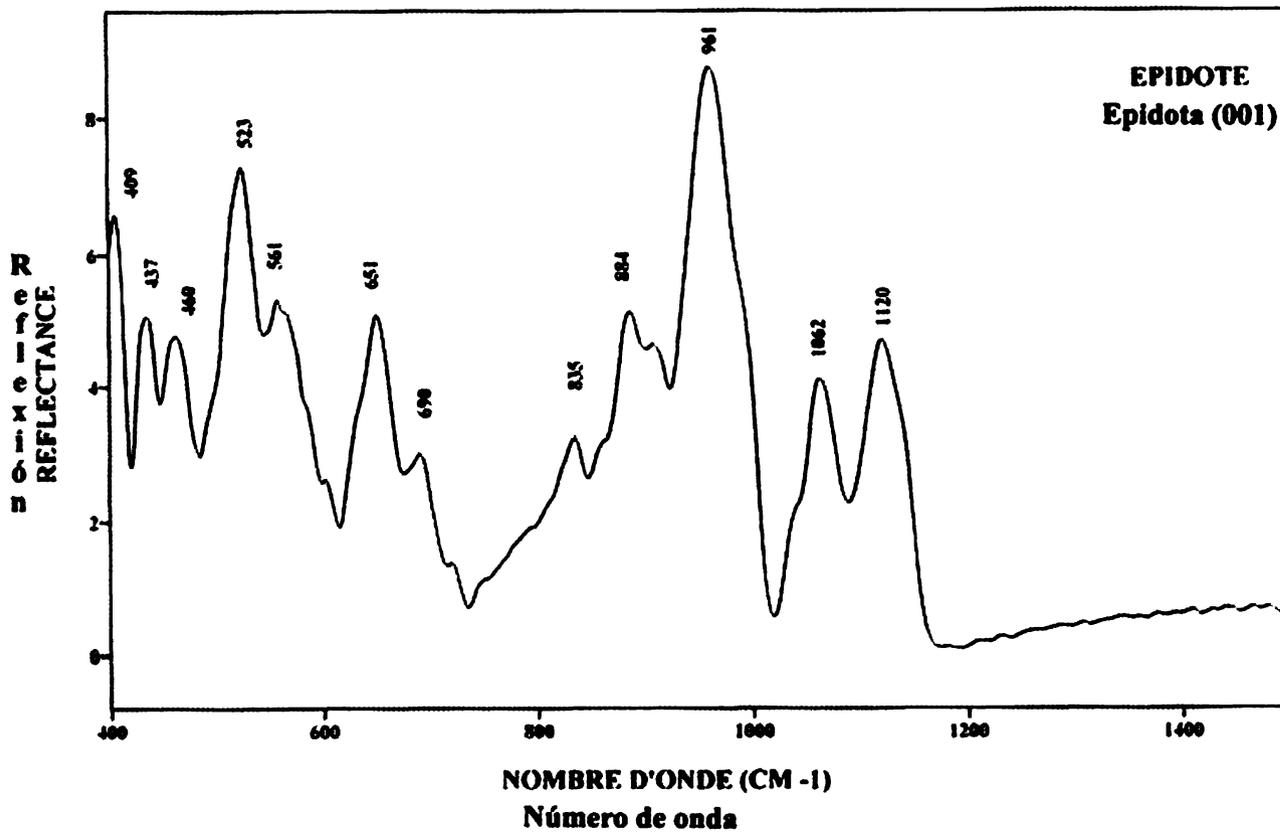


TOPAZ:

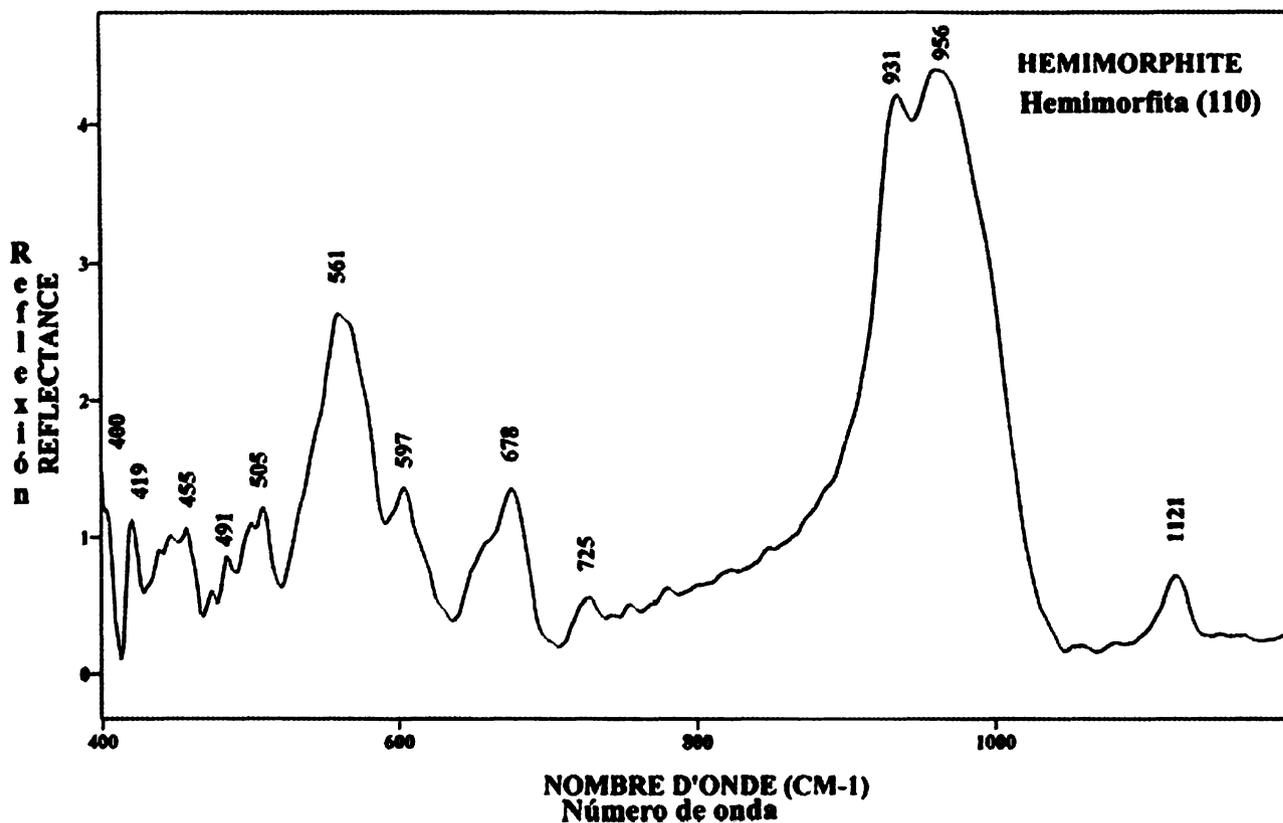


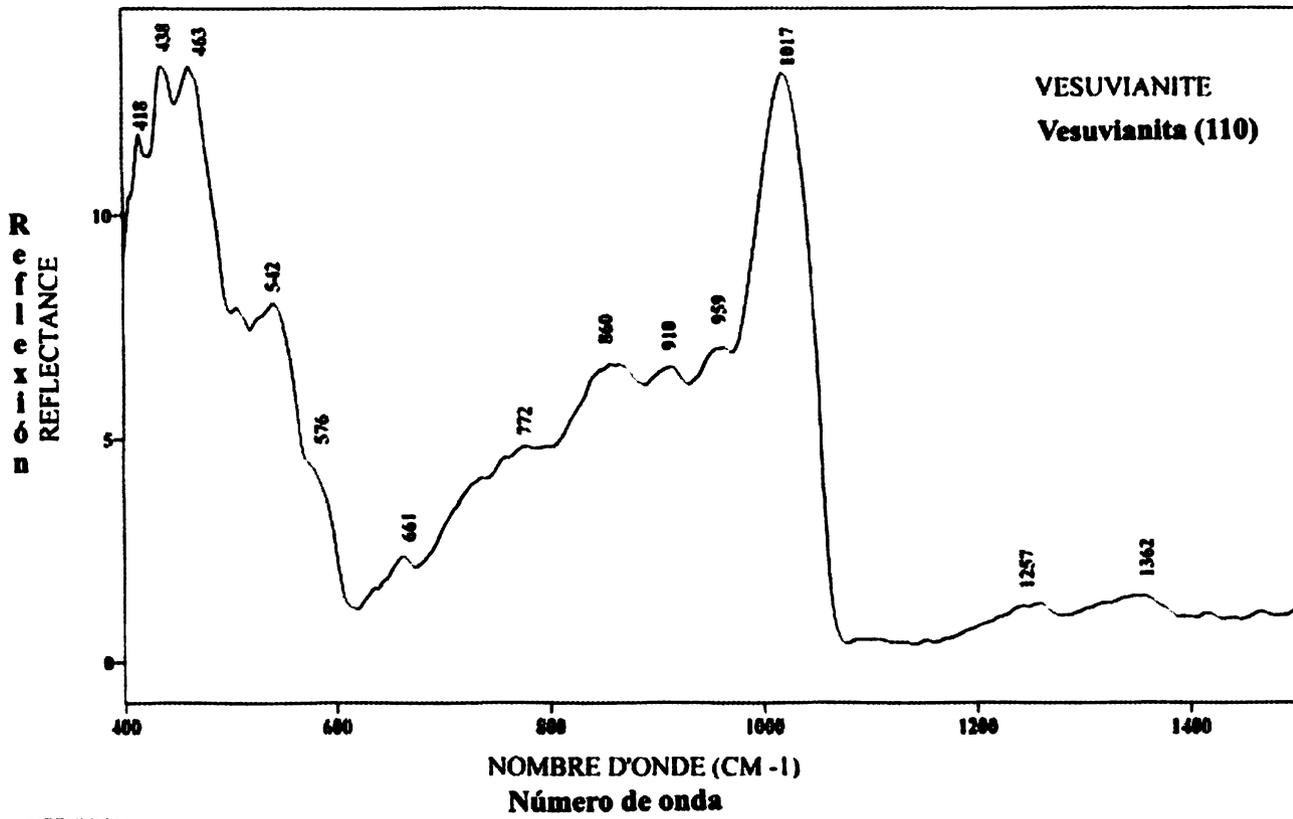
ZIRCON:

4.2.1.2 Sorosilicatos.

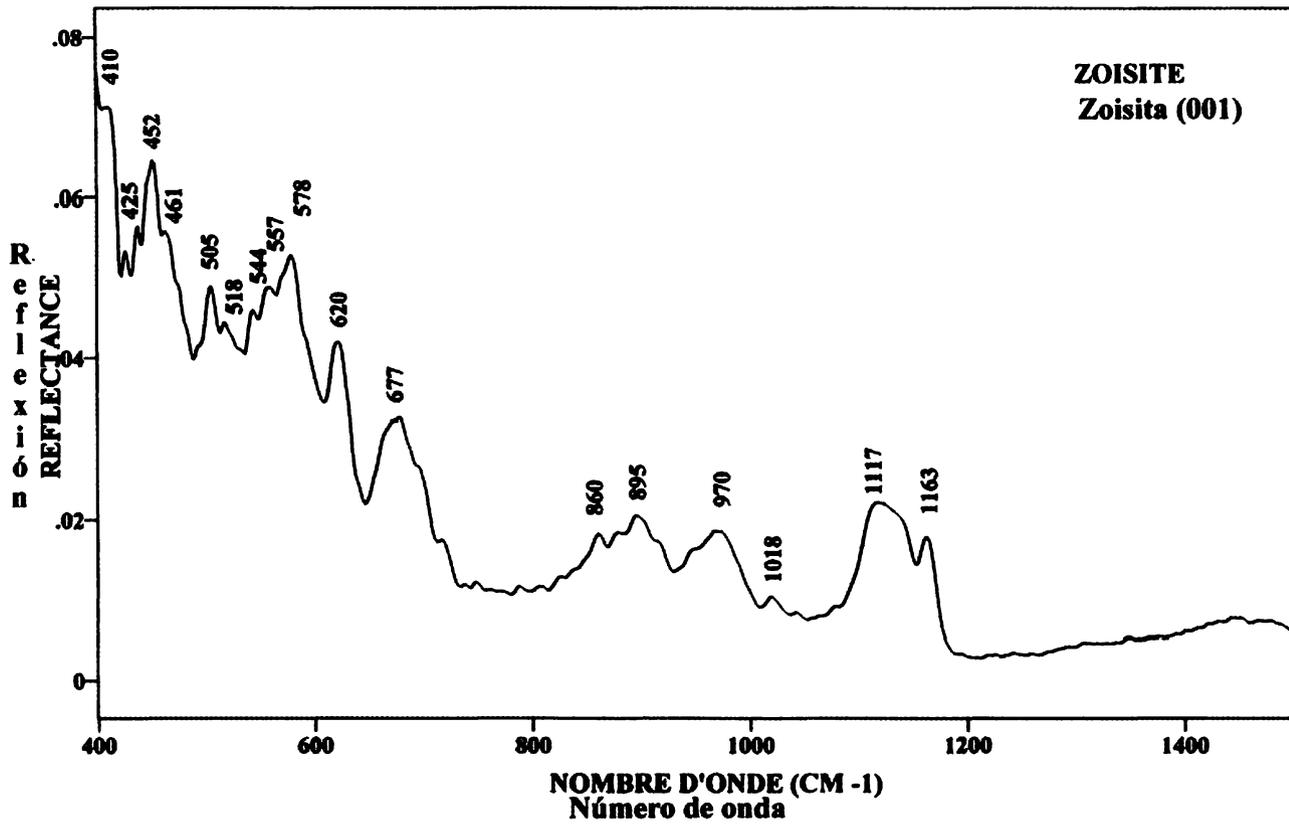


EPIDOTE:

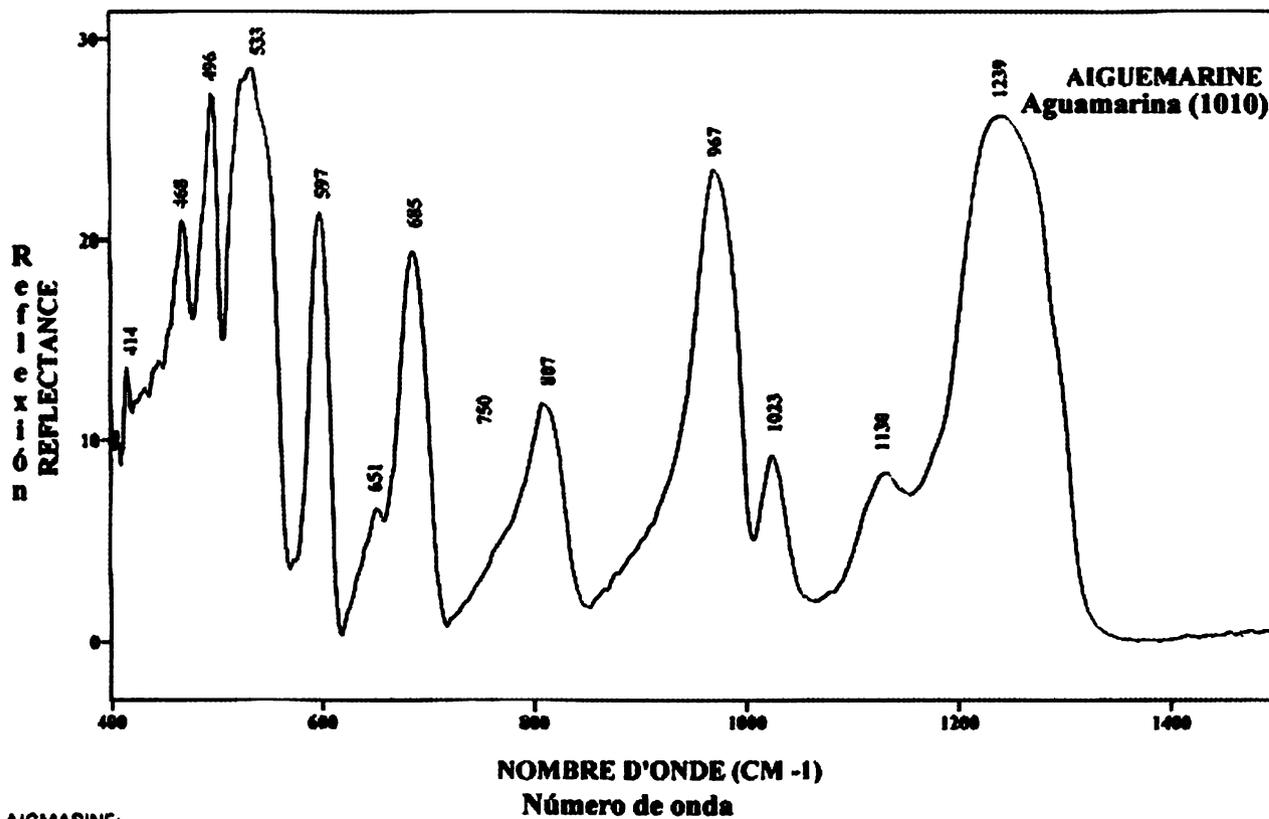




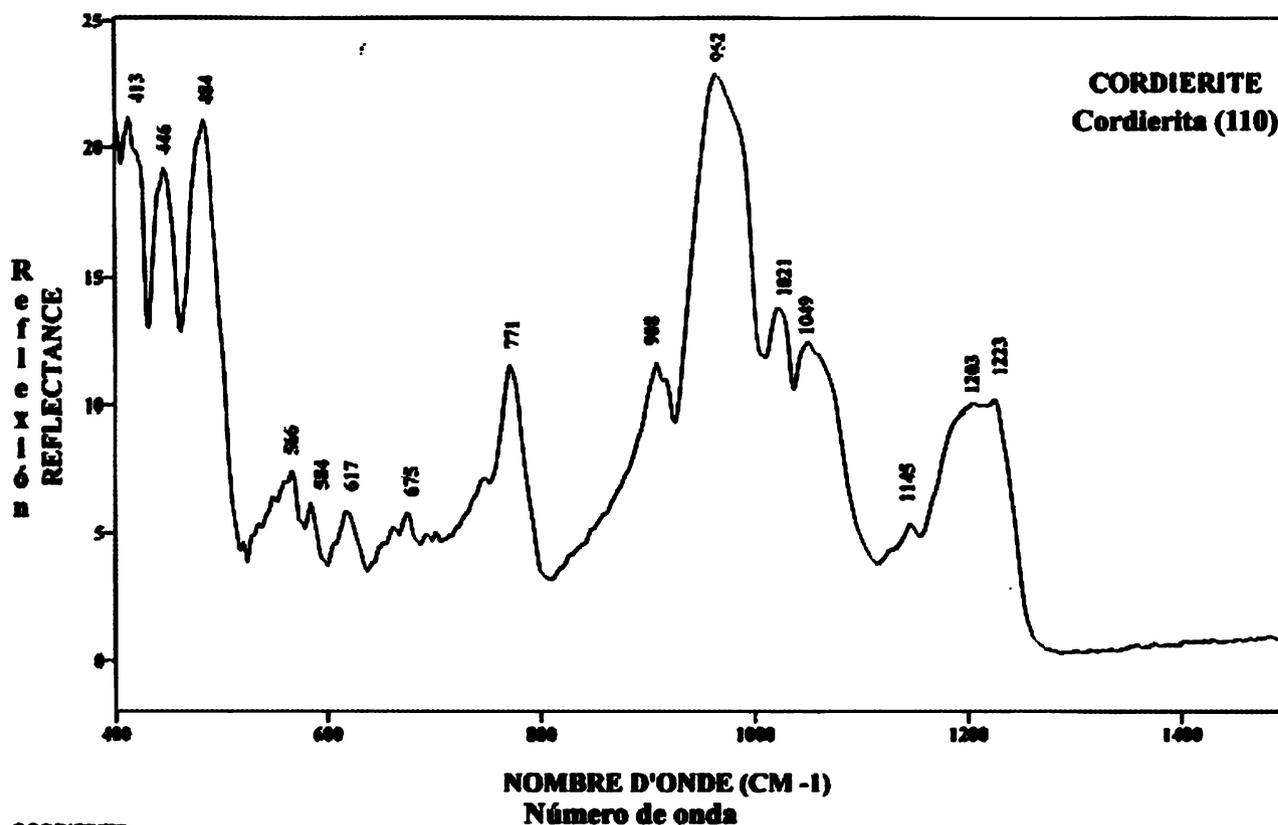
VEZUVIAN:



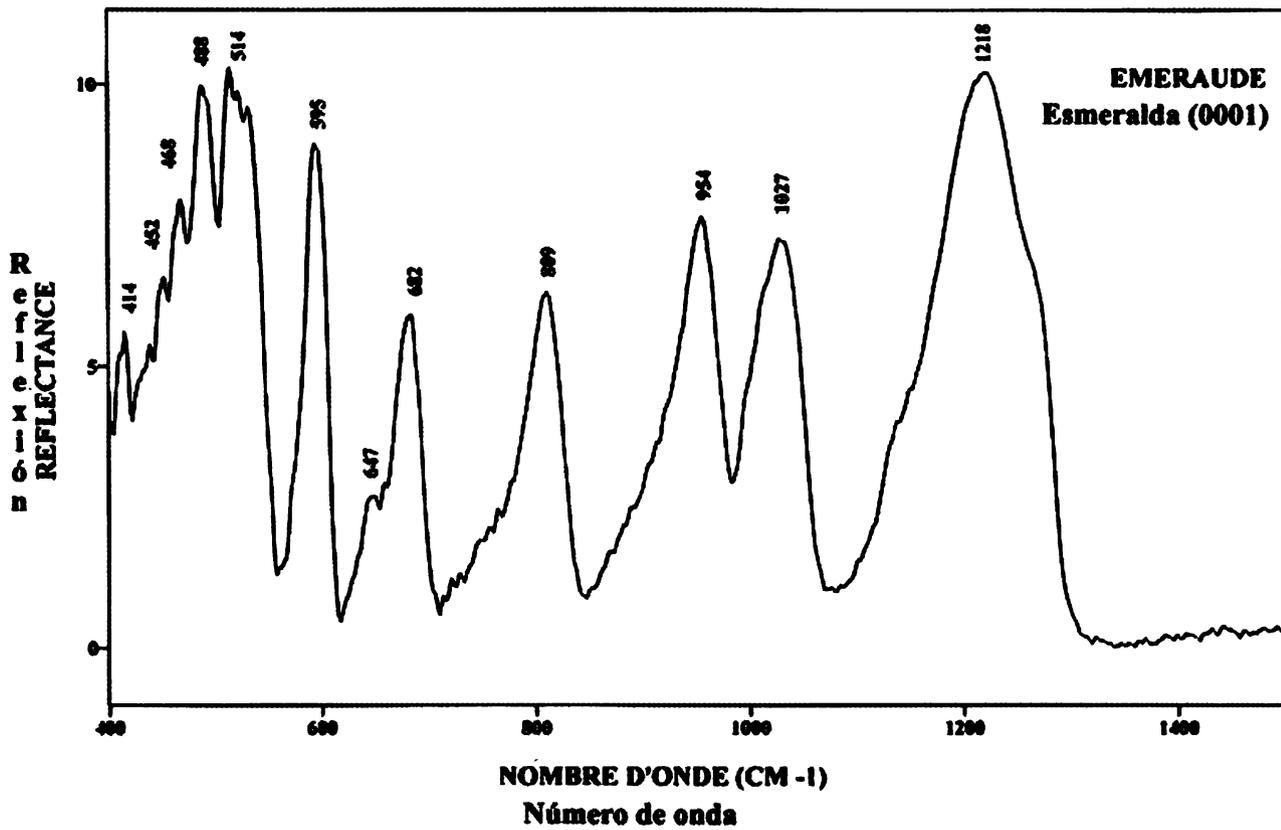
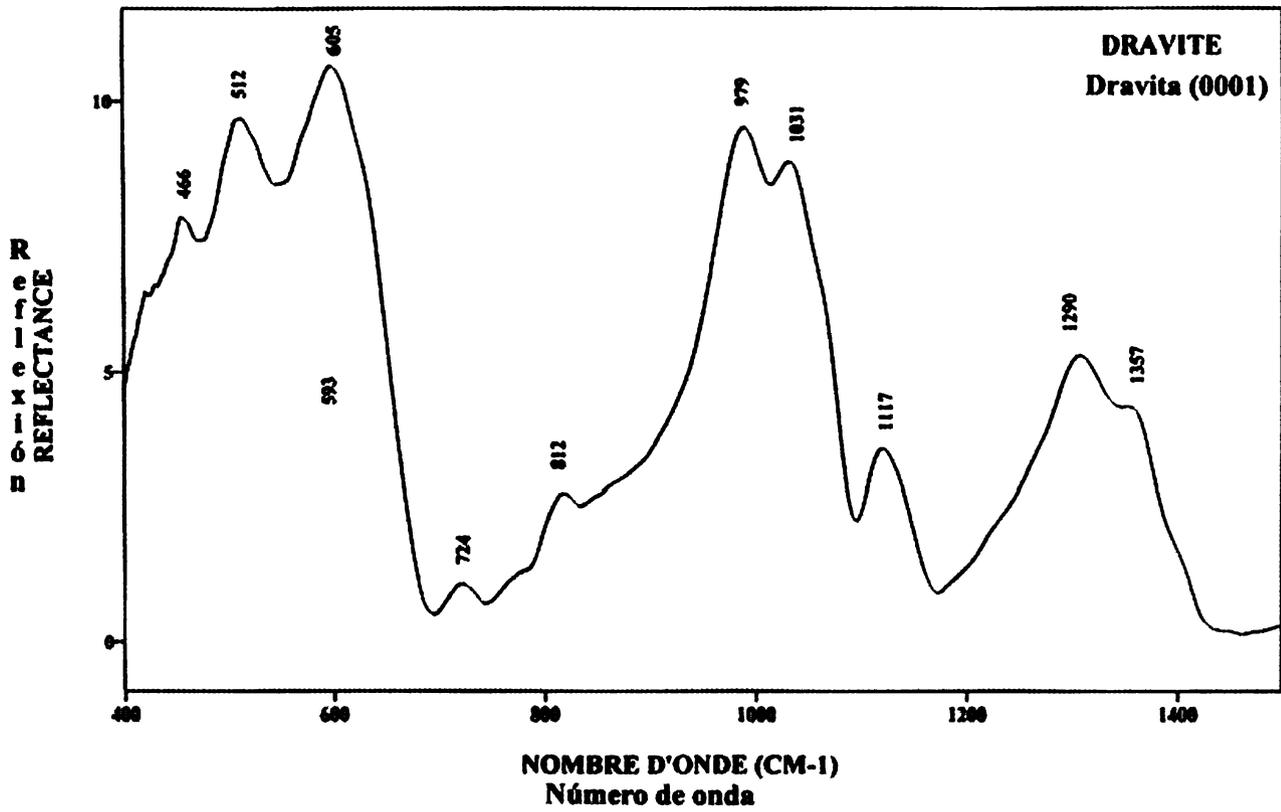
4.2.1.3 Cyclosilicatos.



AIGMARINE;

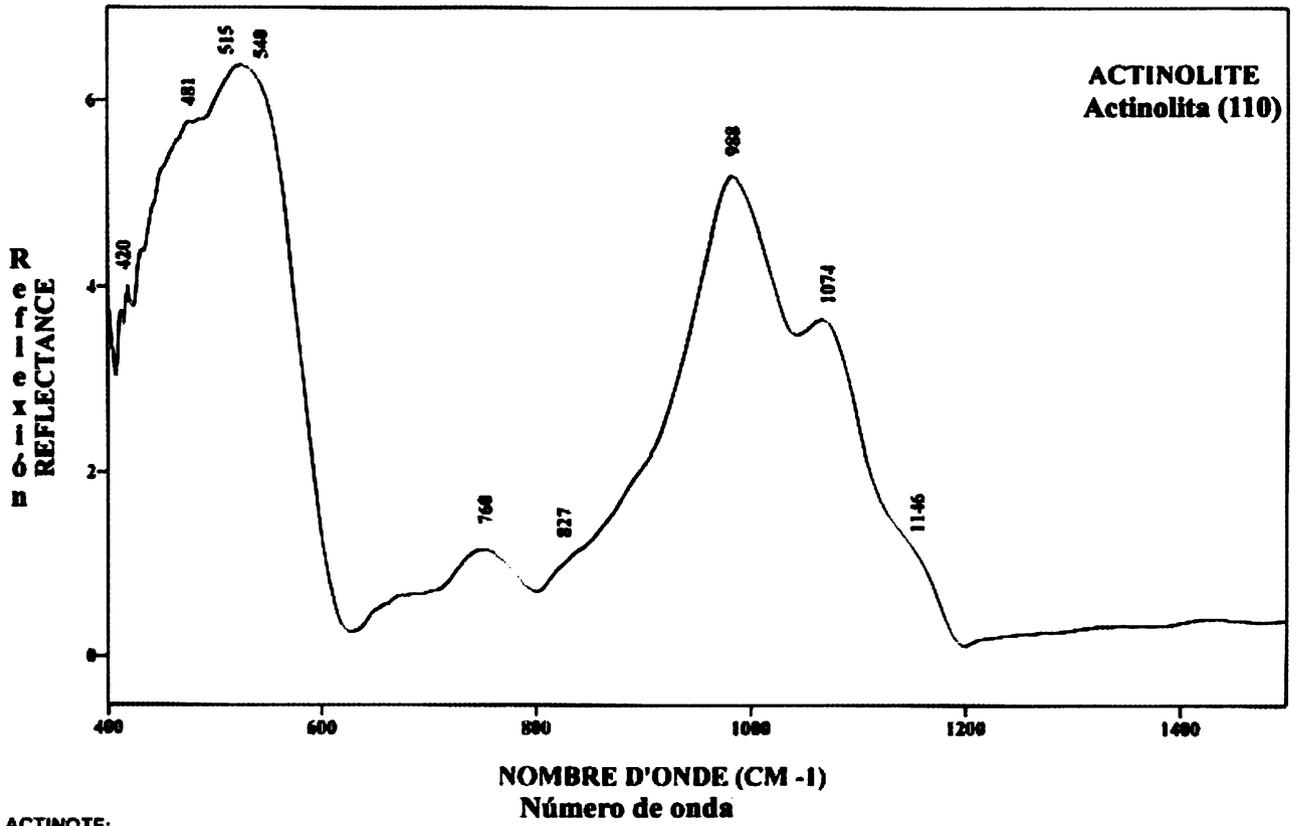


CORDIERITE;

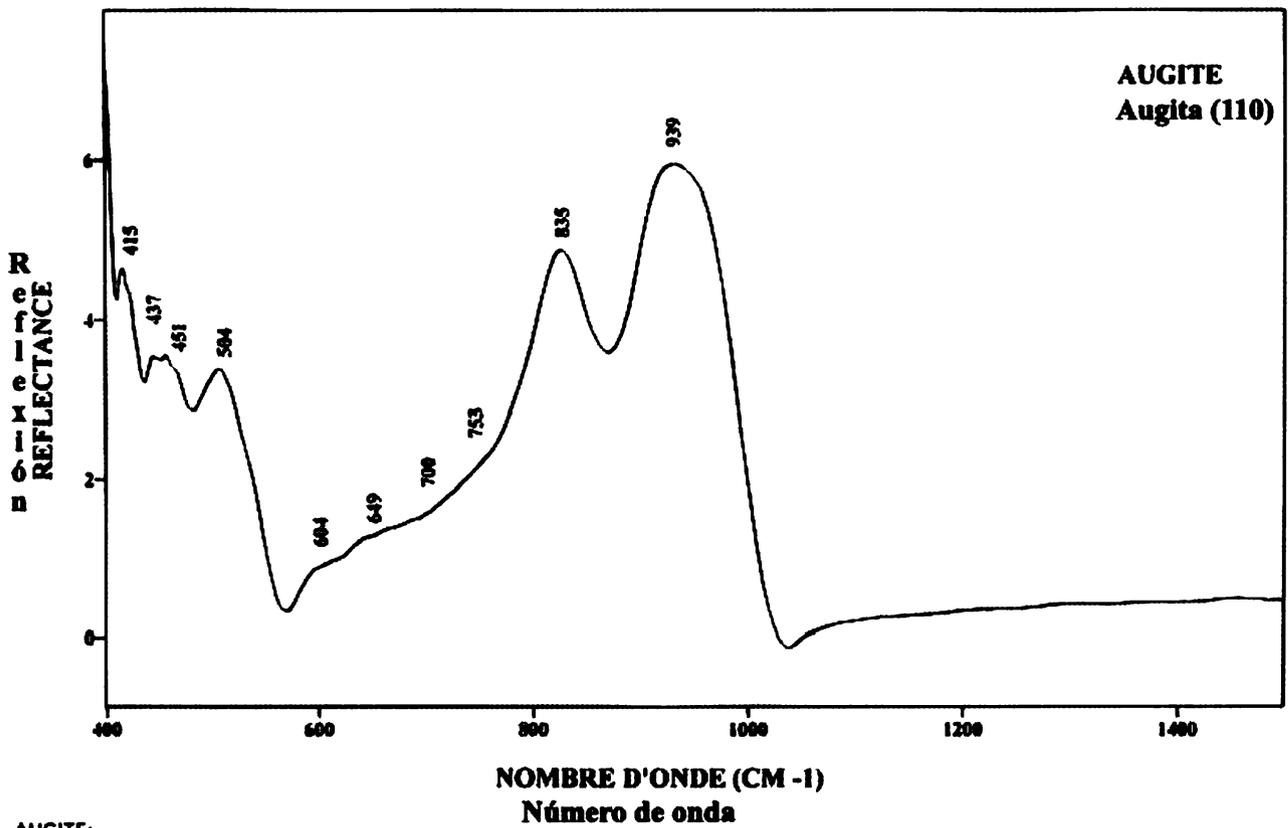


EMERNAD01:

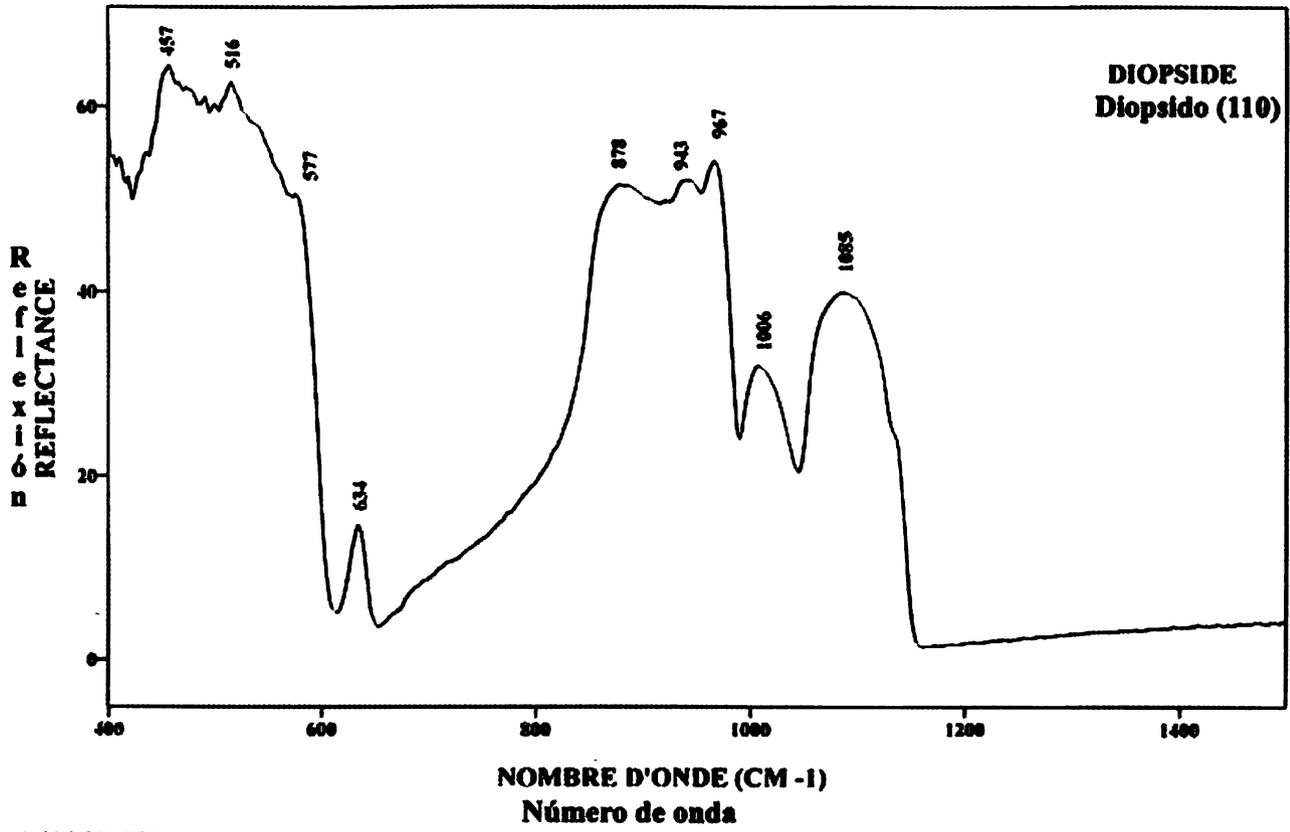
4.2.1.4 Inosilicatos.



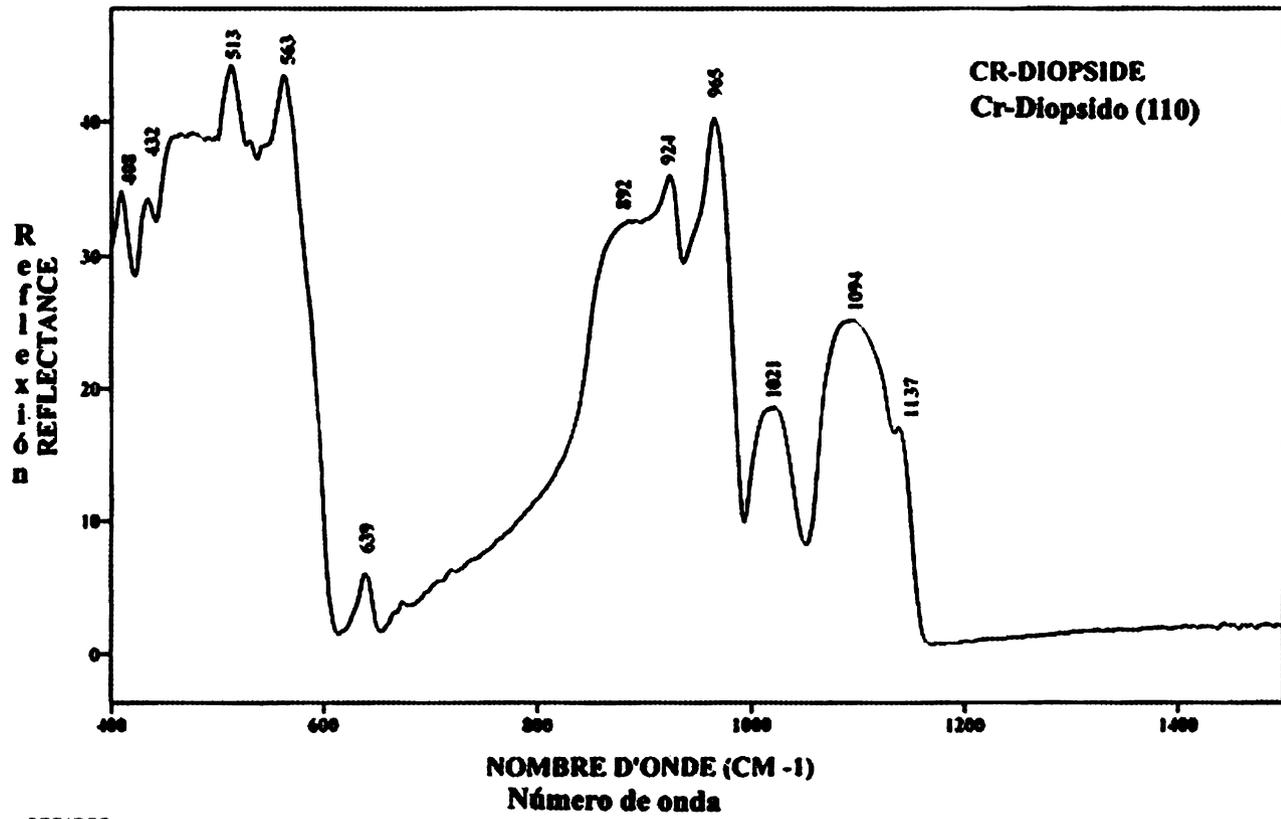
ACTINOTE;



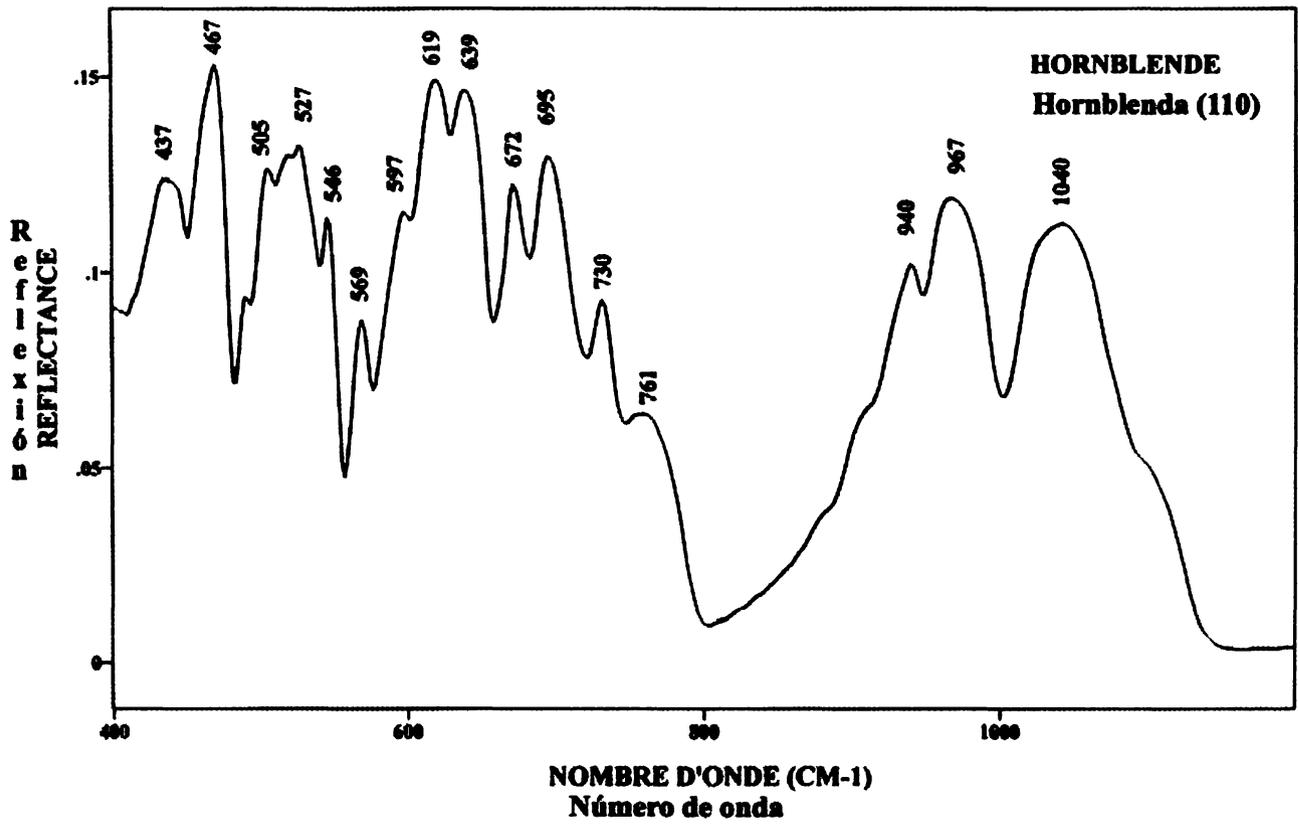
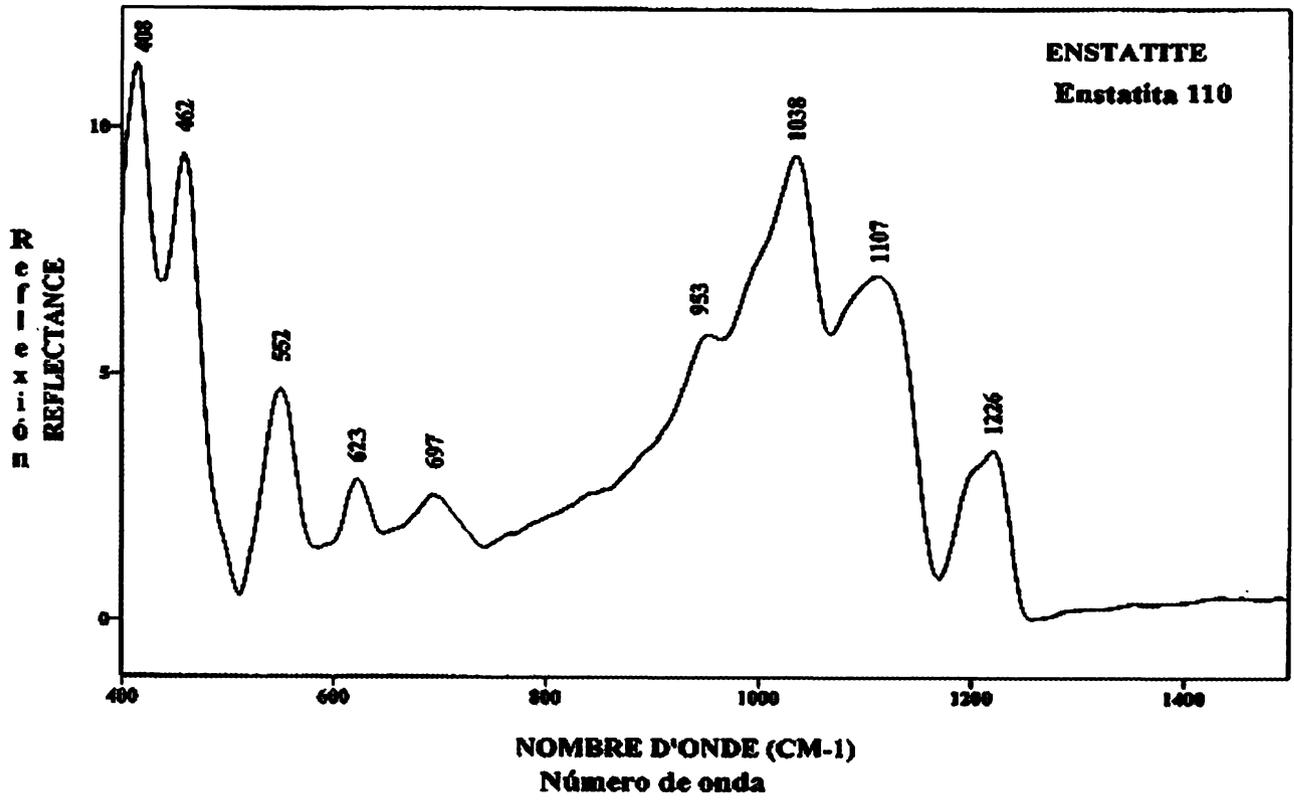
AUGITE;

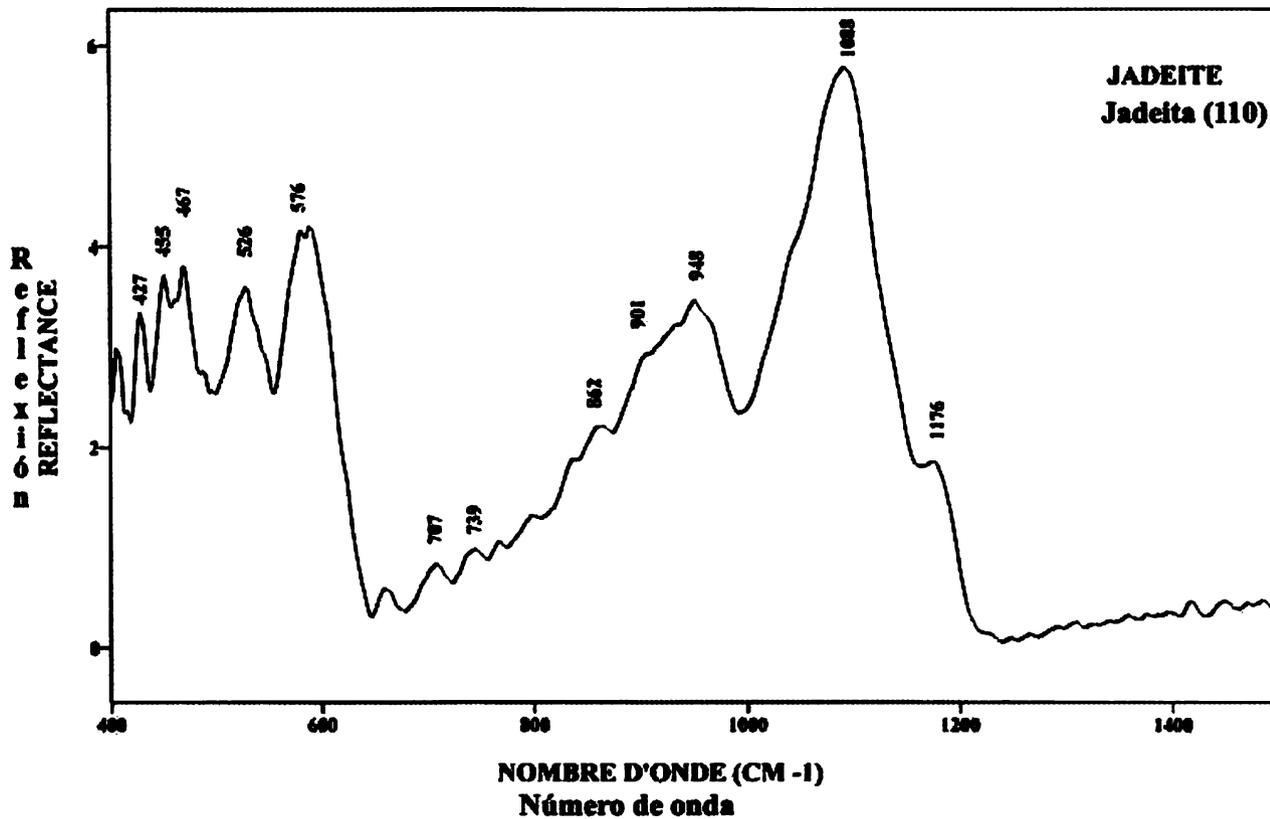


DIOPSIDEVERT:

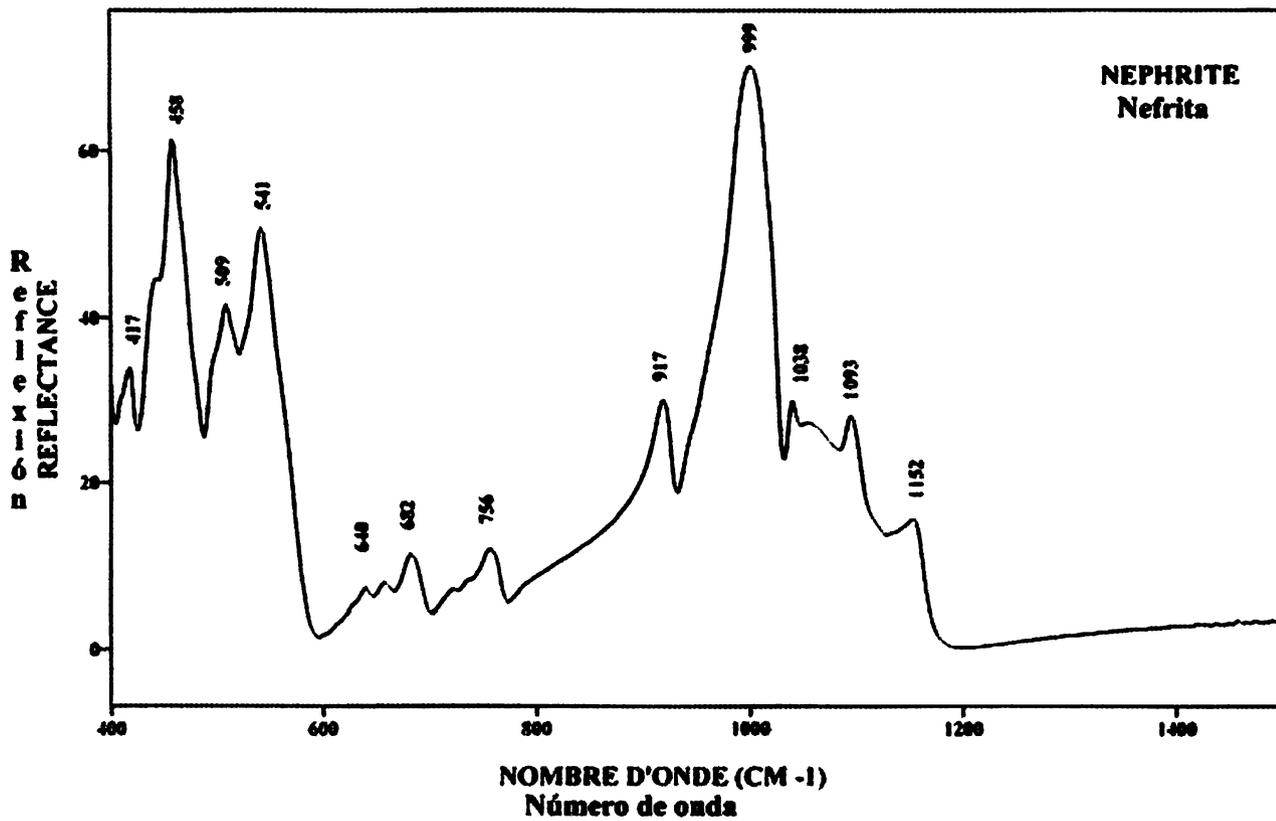


CRDIOPS:

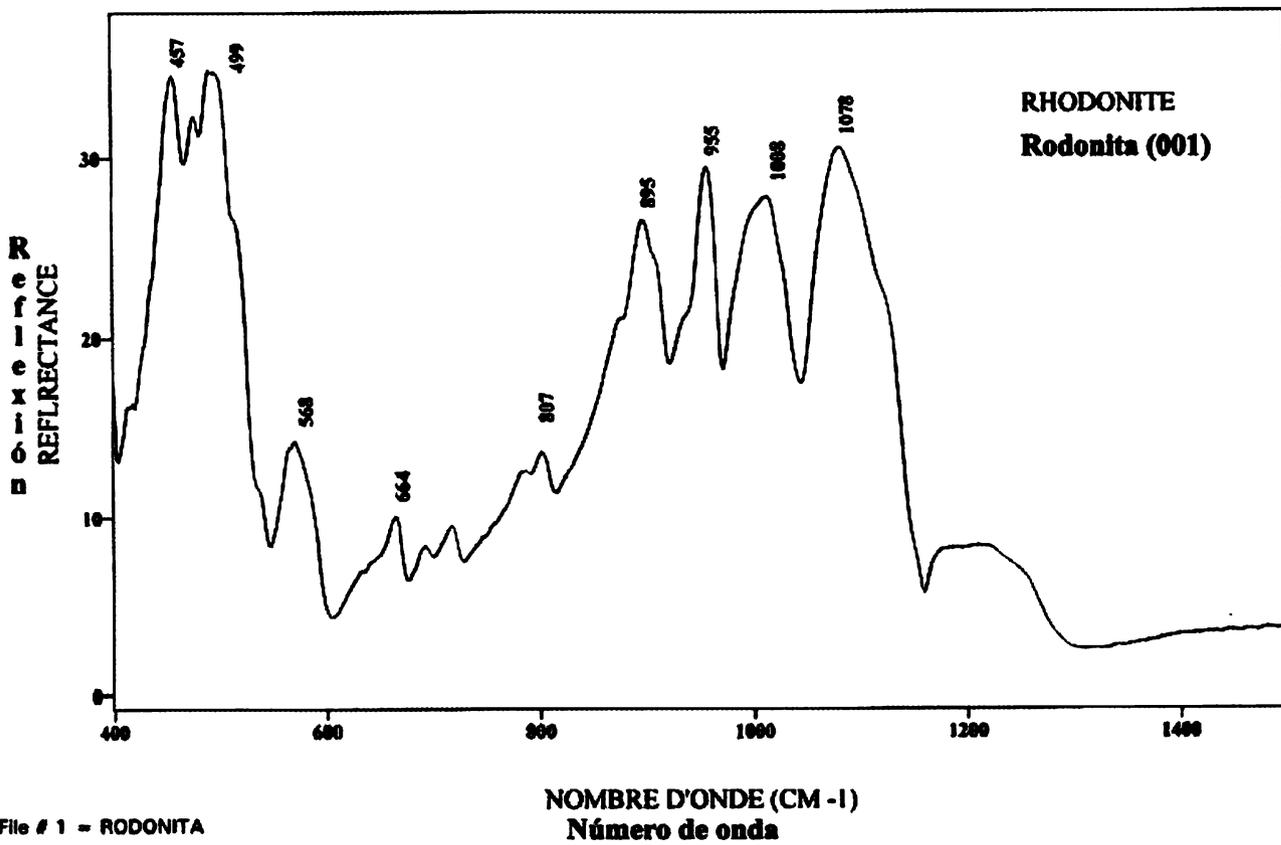




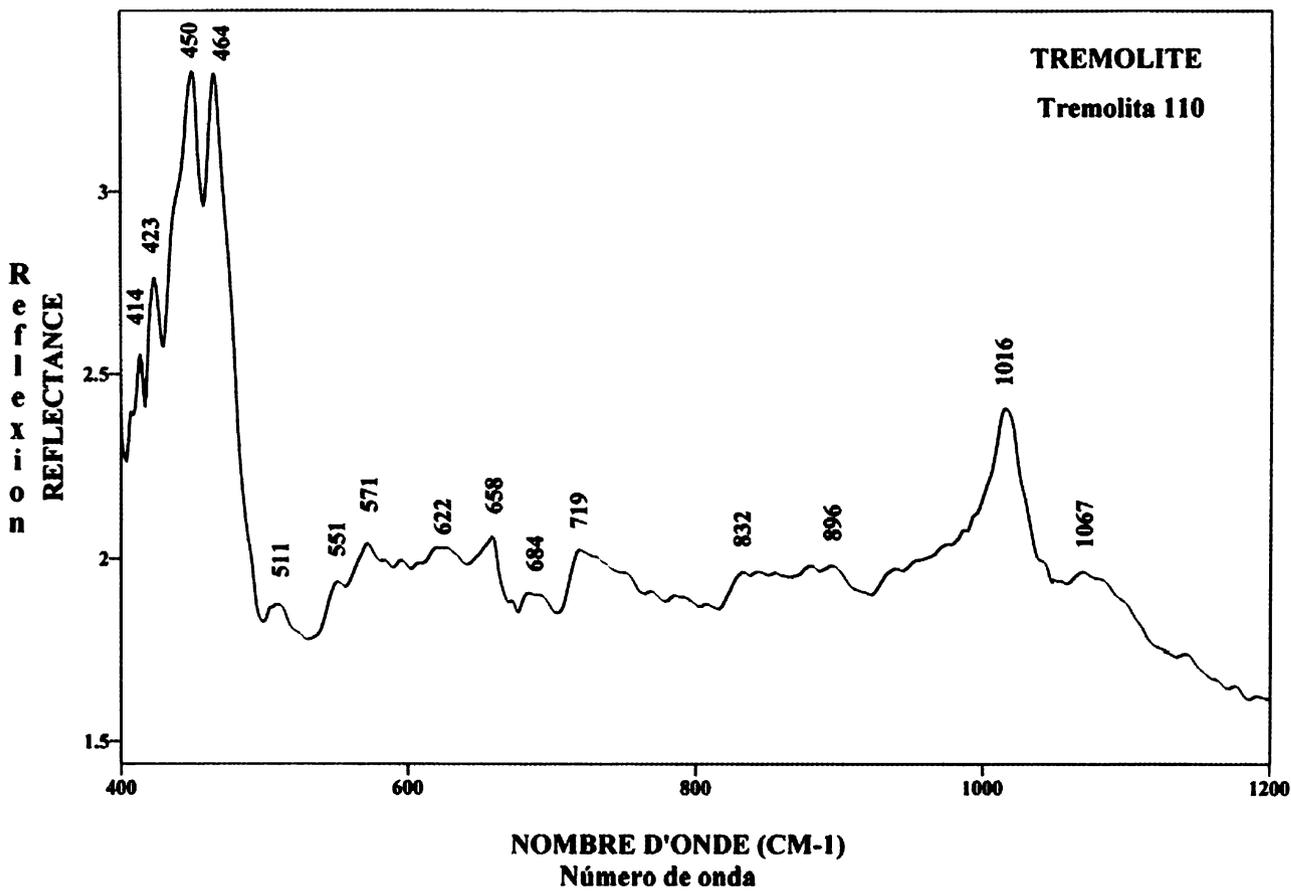
JADEITE:



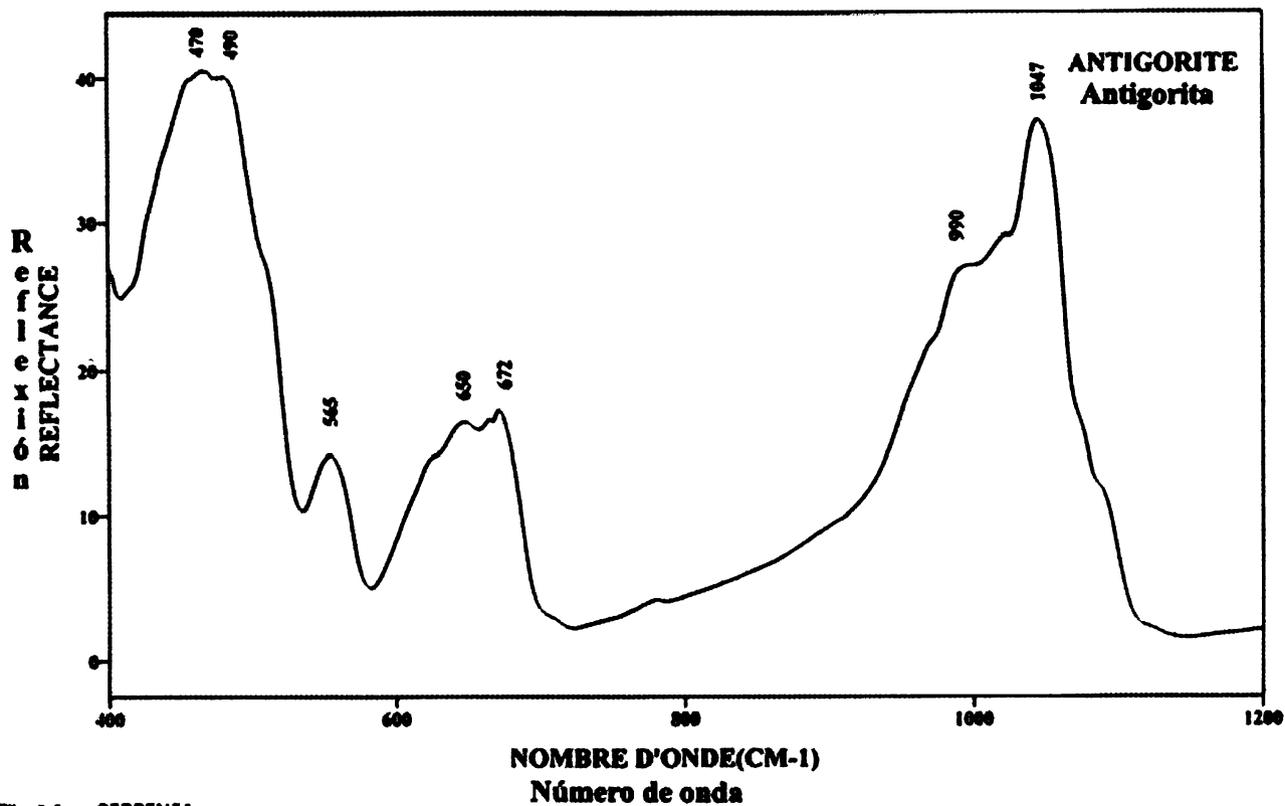
NEPHRITE:



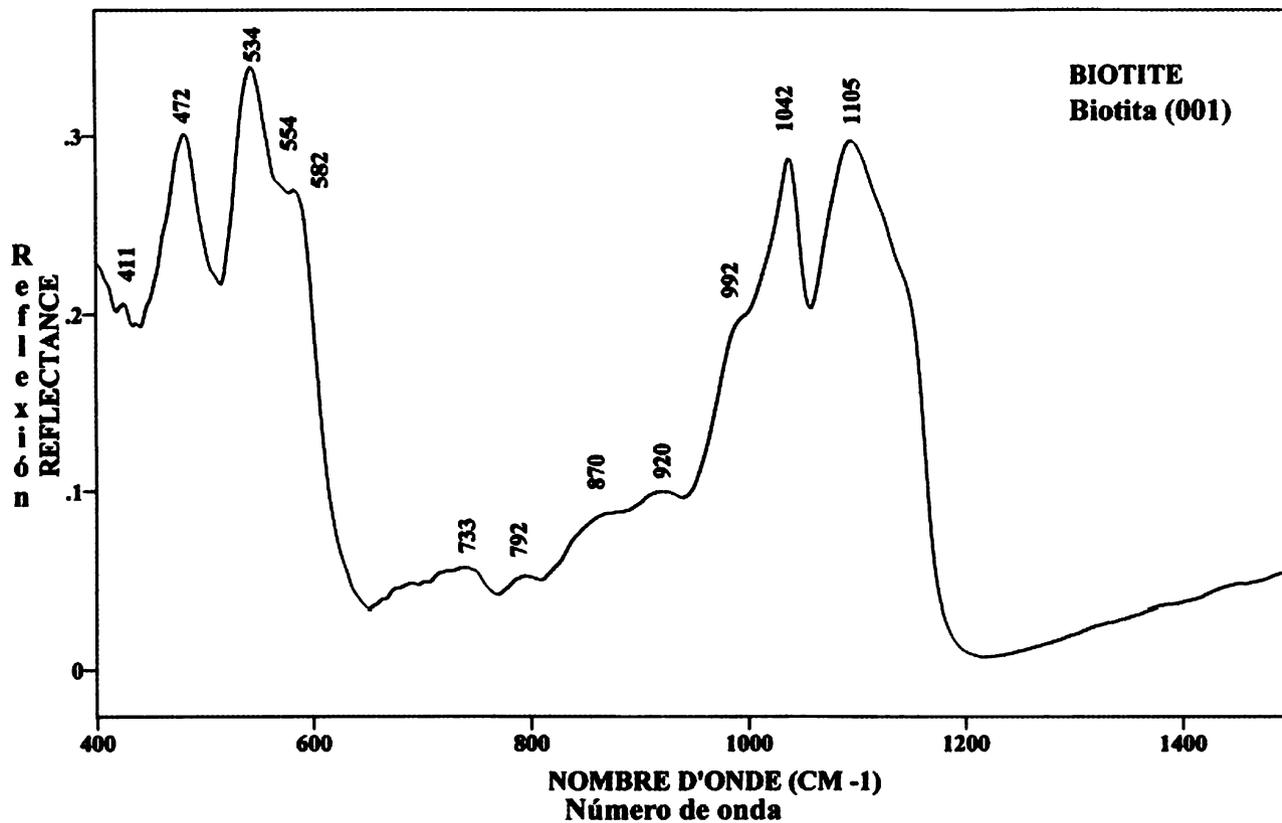
File # 1 - RODONITA

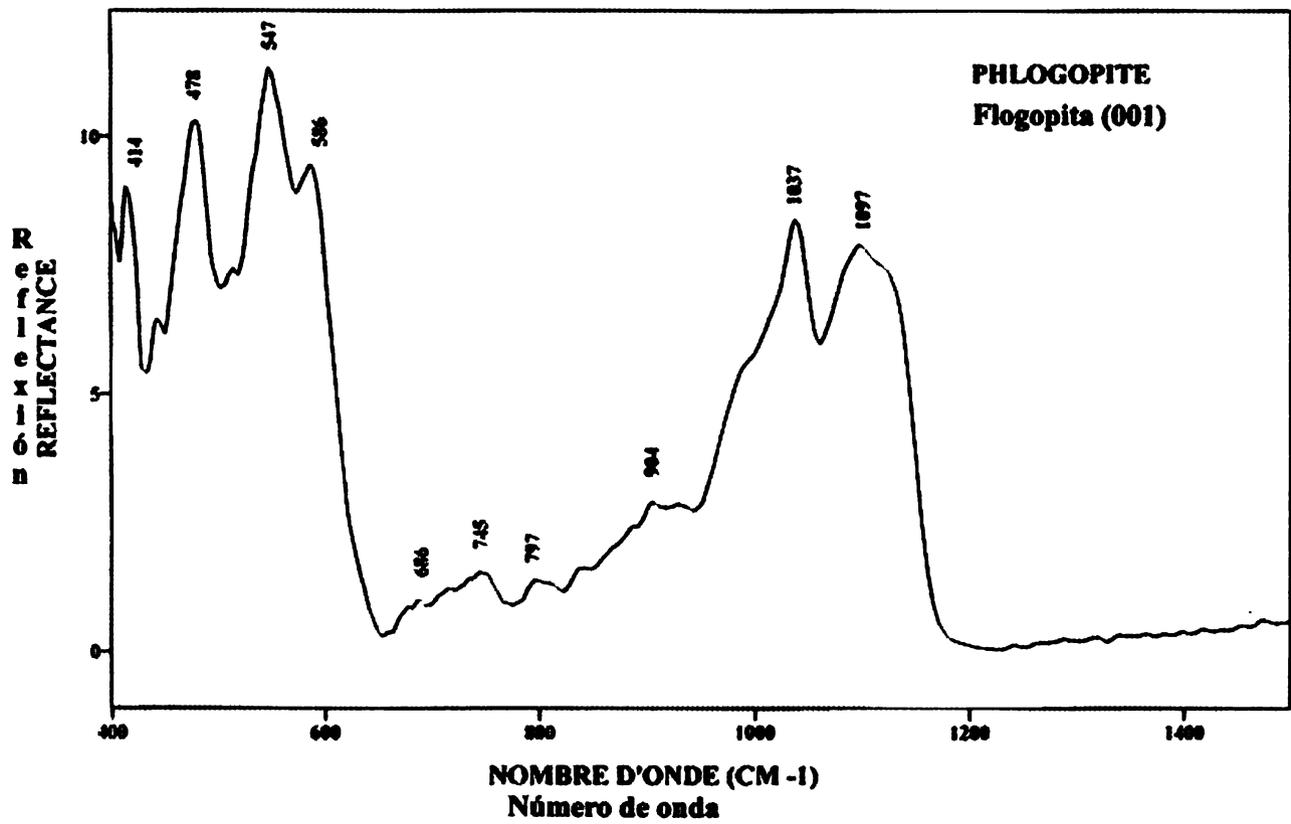


4.2.1.5 Filosilicatos.

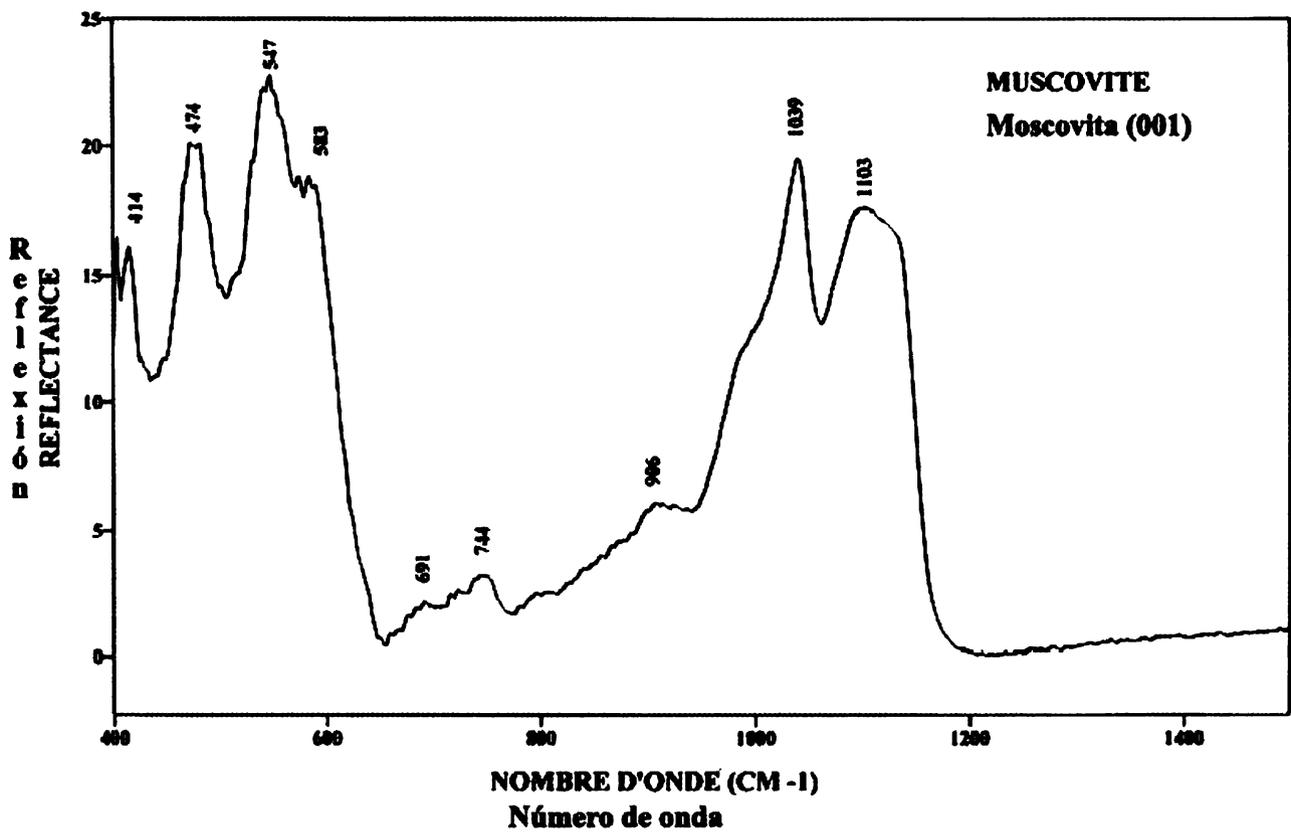


File # 1 = SERPEN*1

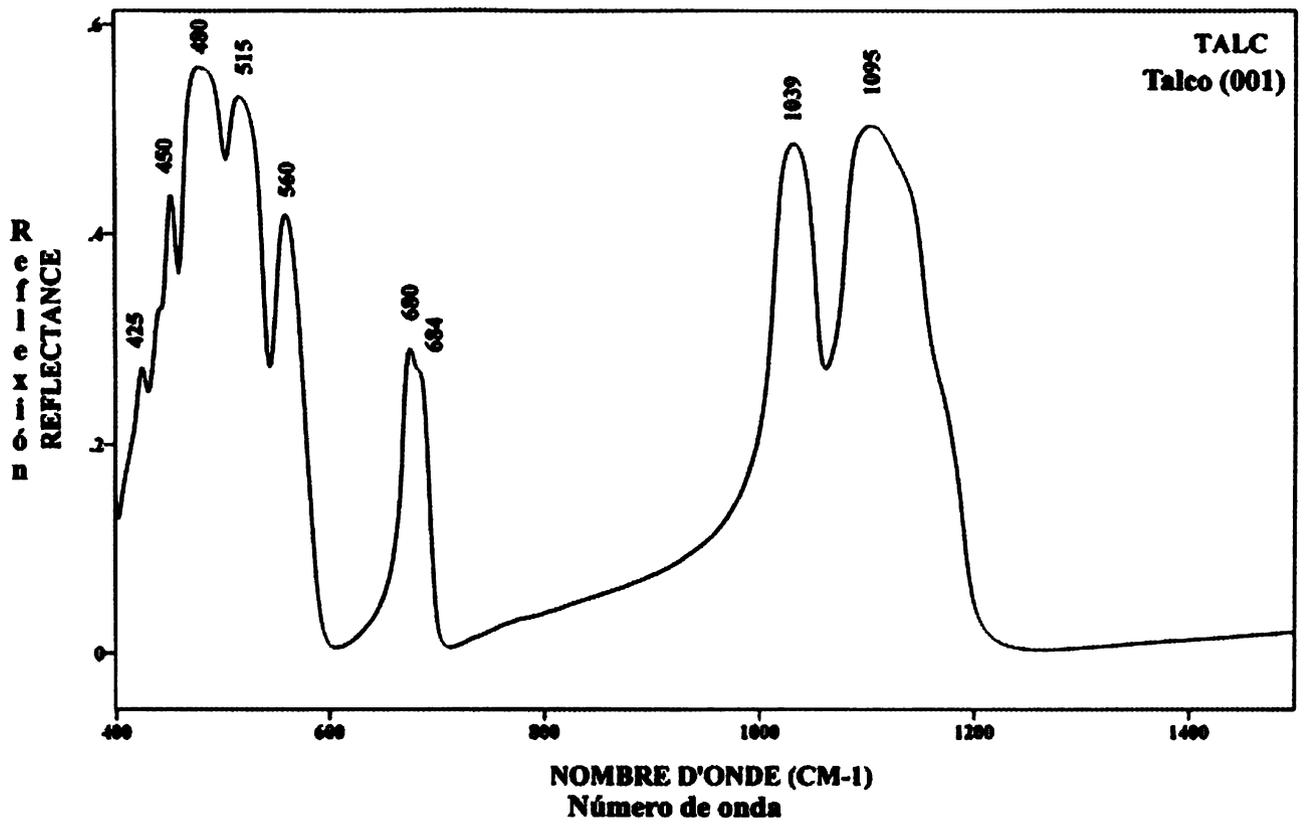
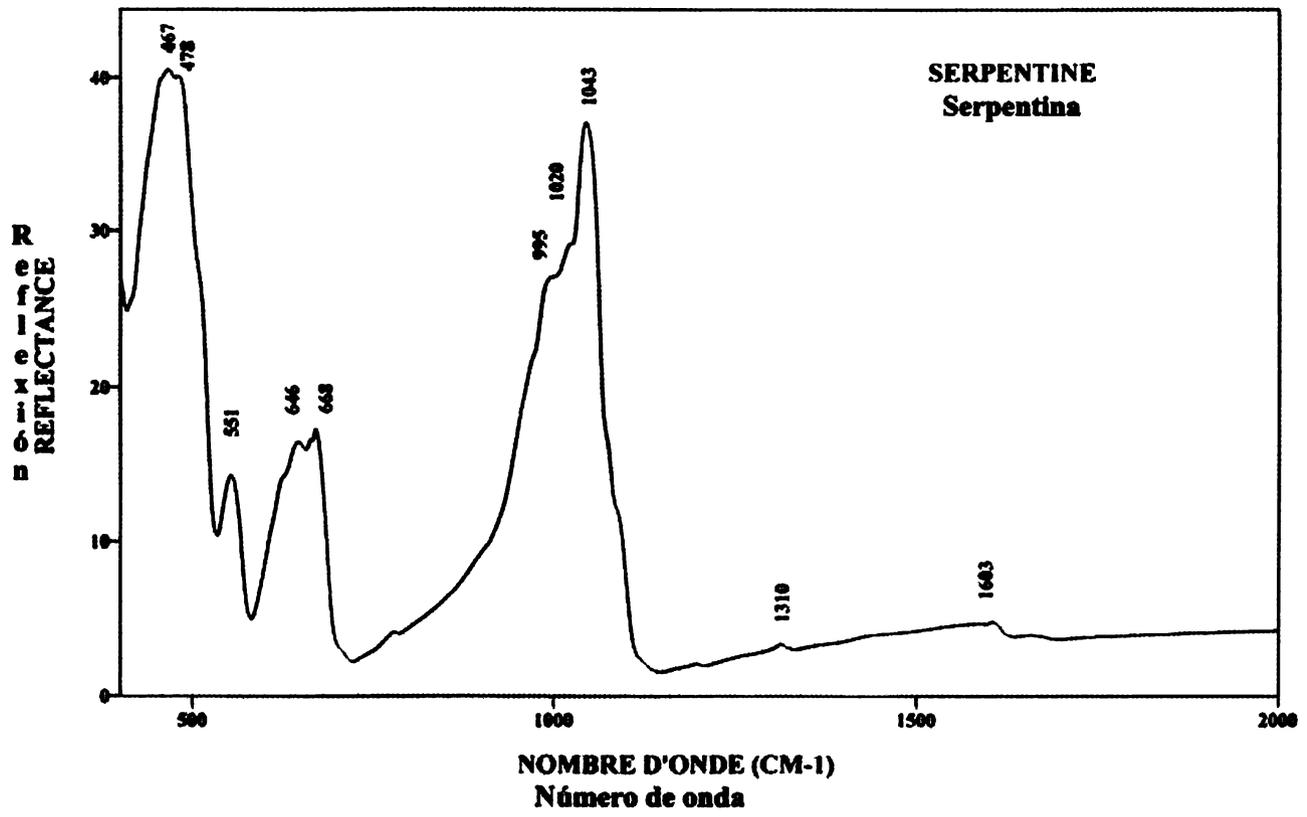




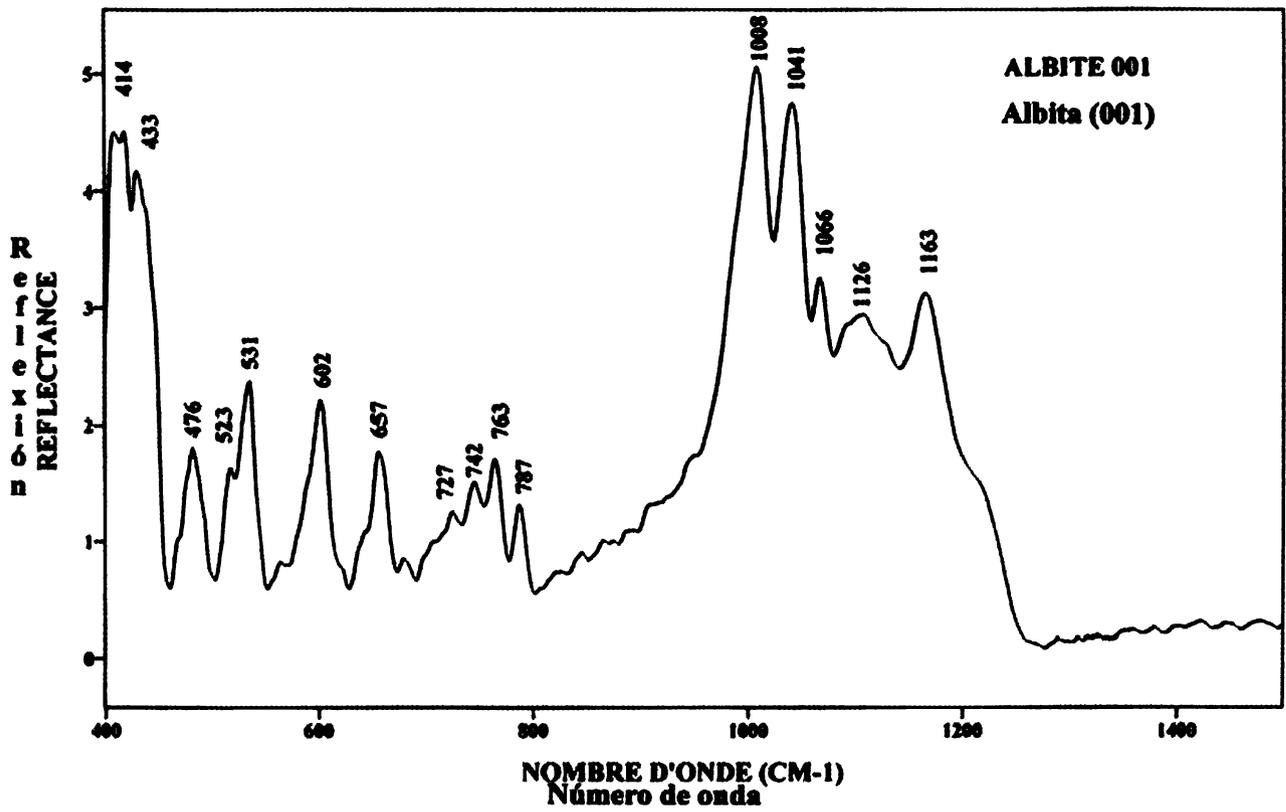
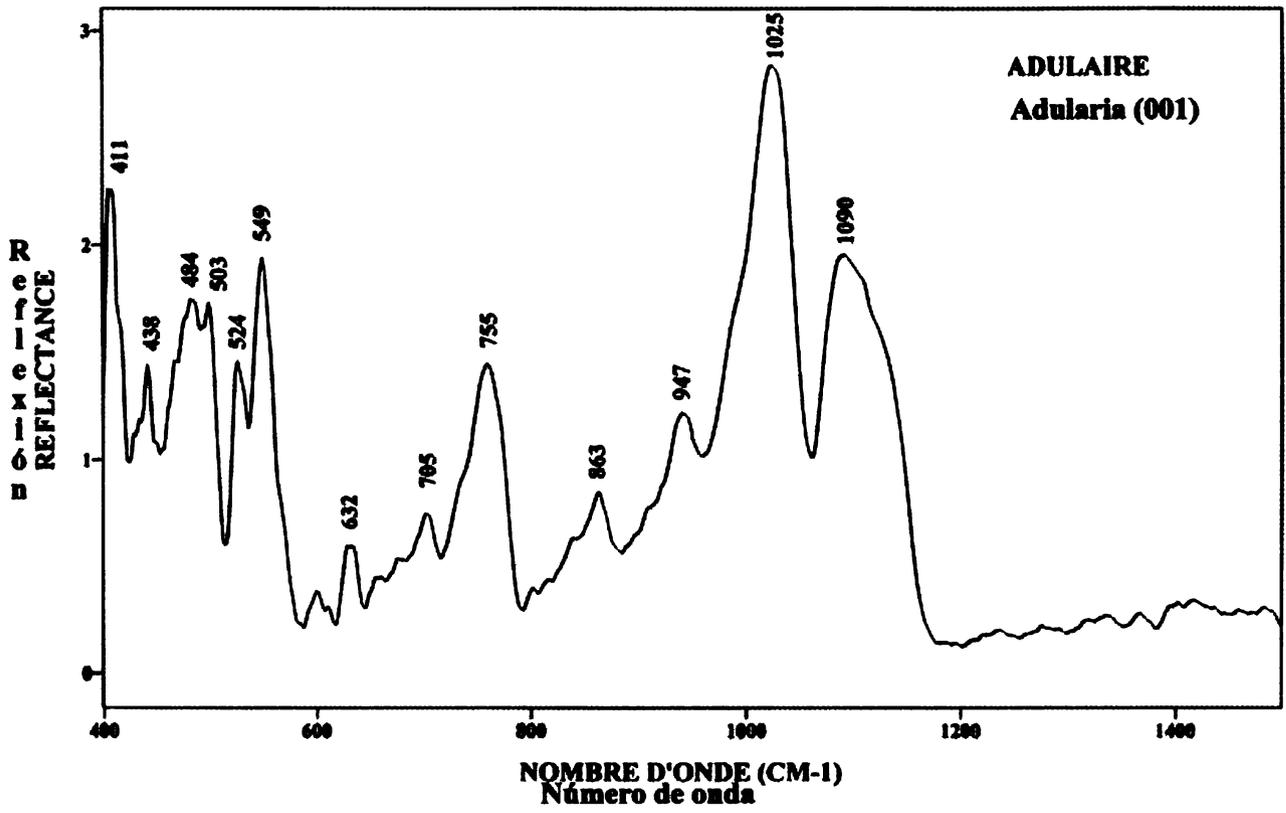
FLOGOPITE:

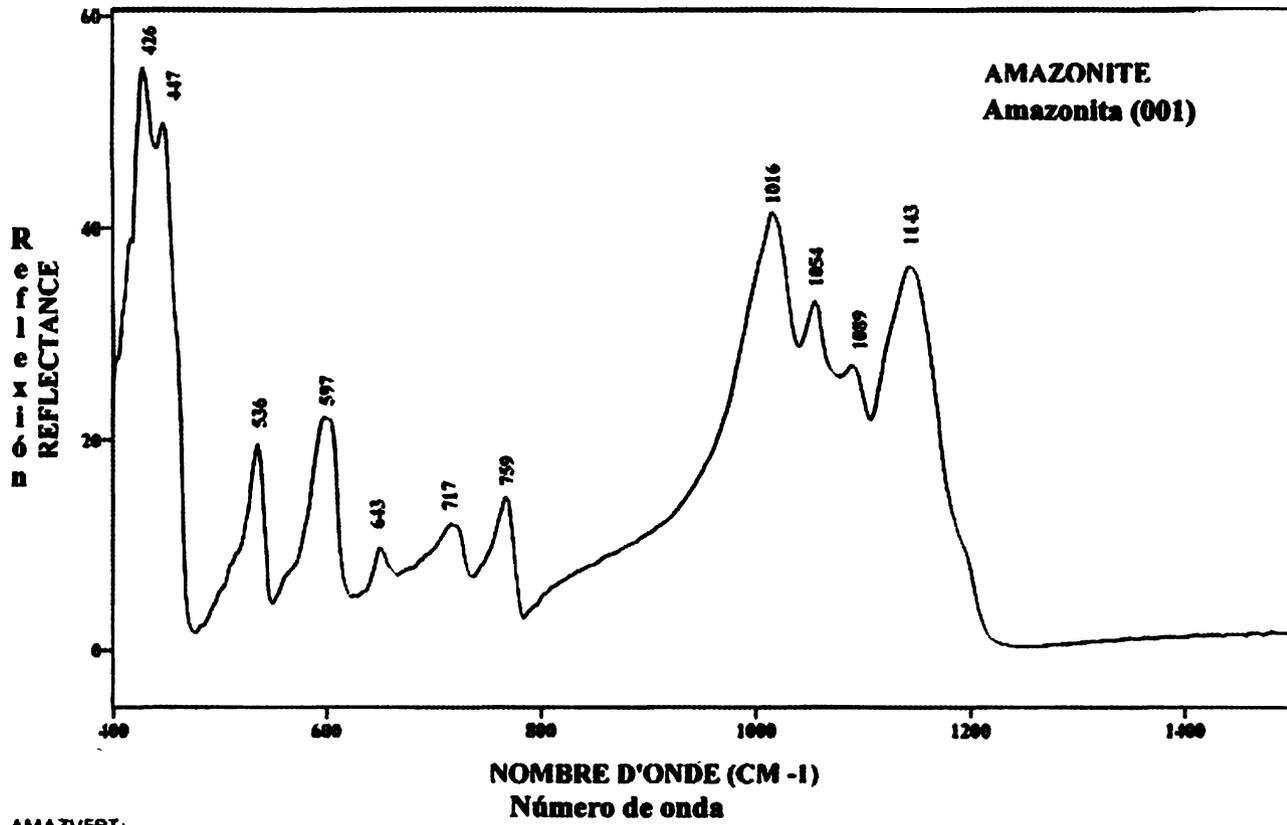


MUSCOVITE:

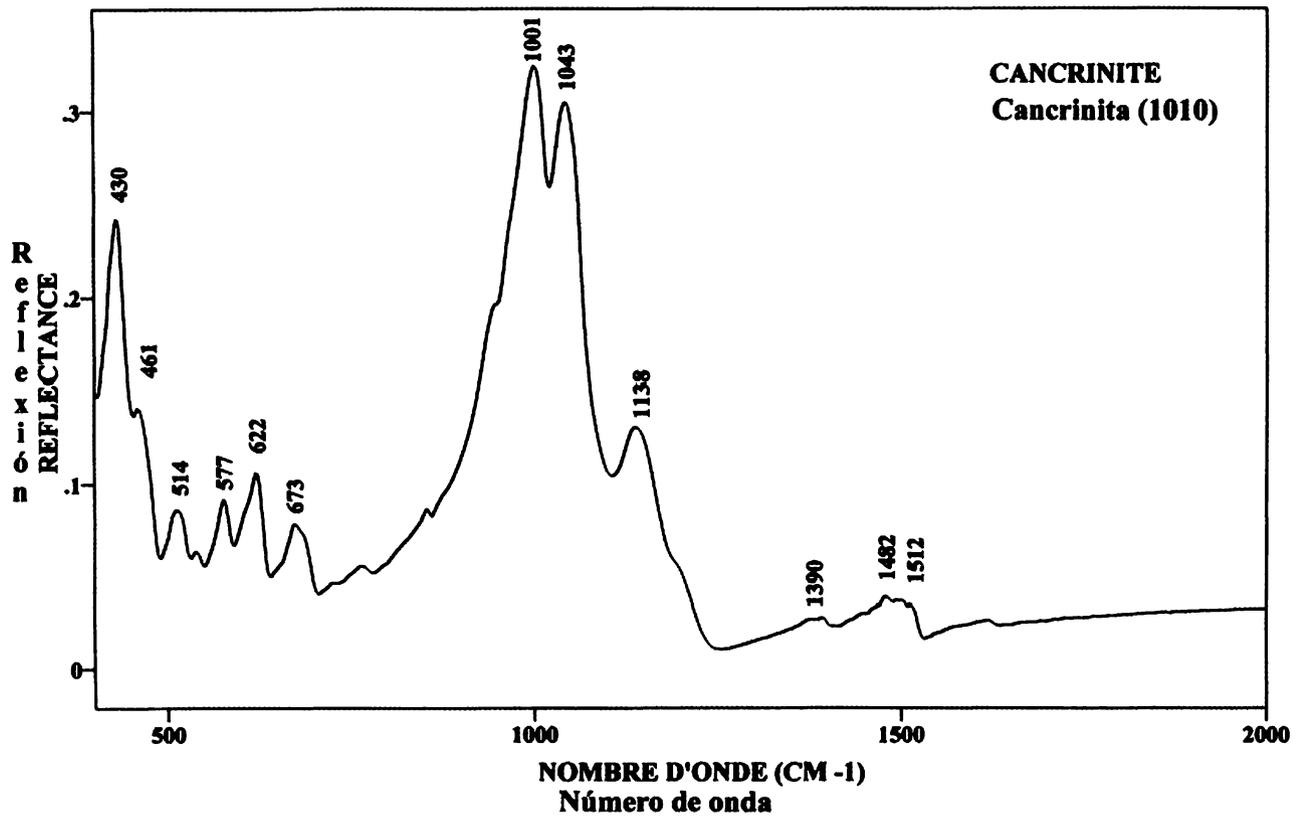


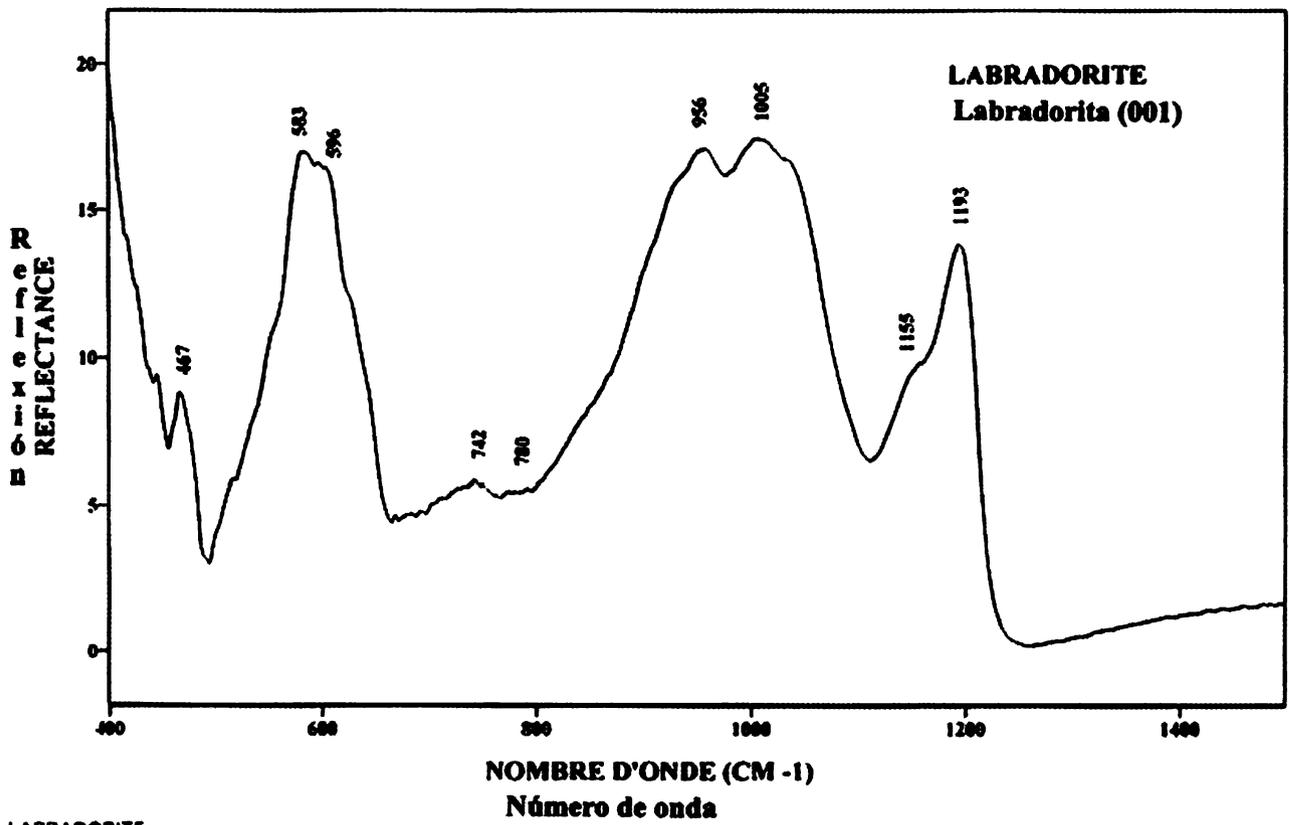
4.2.1.6 Tectosilicatos.



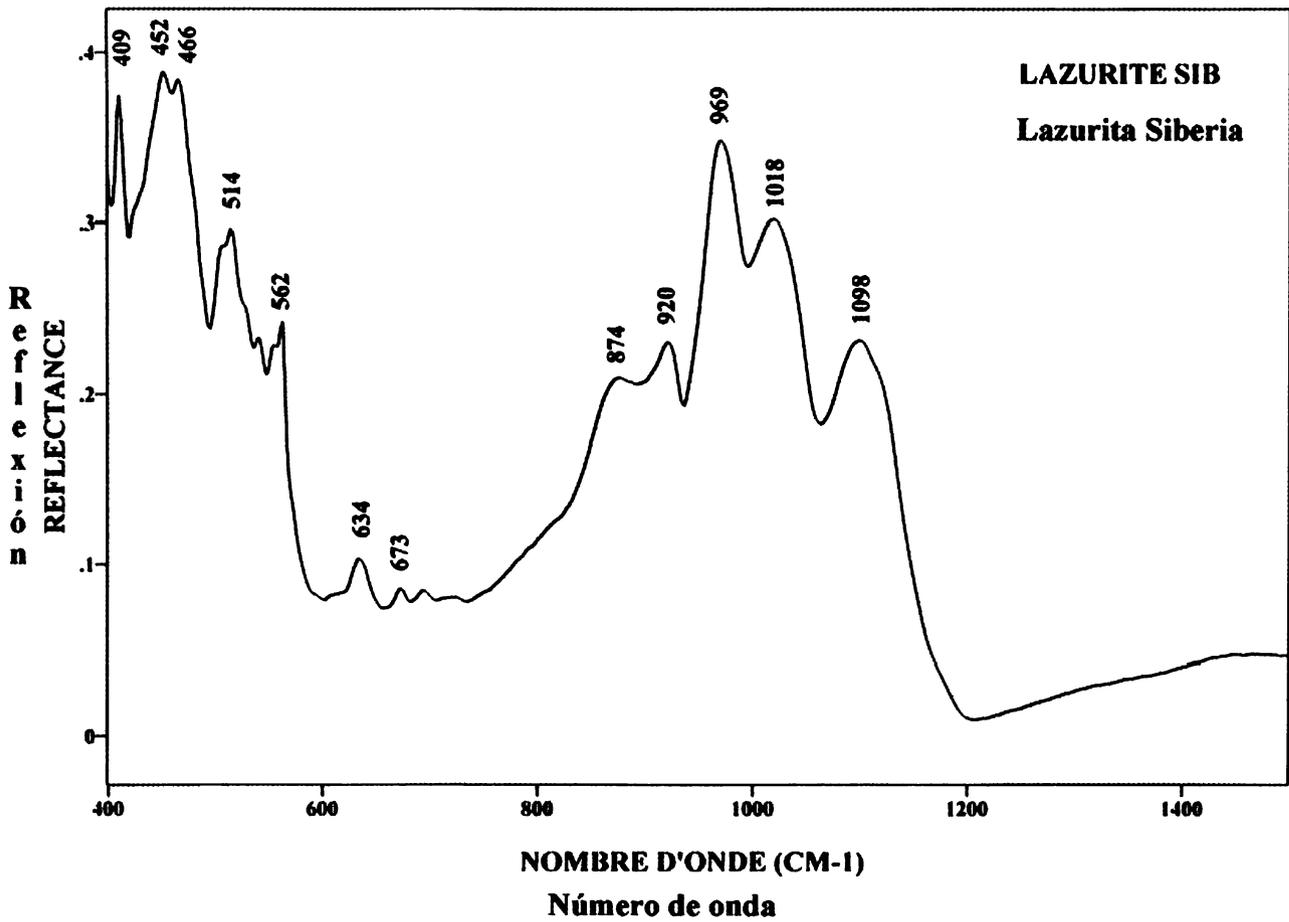


AMAZVERT:





LABRADORITE:



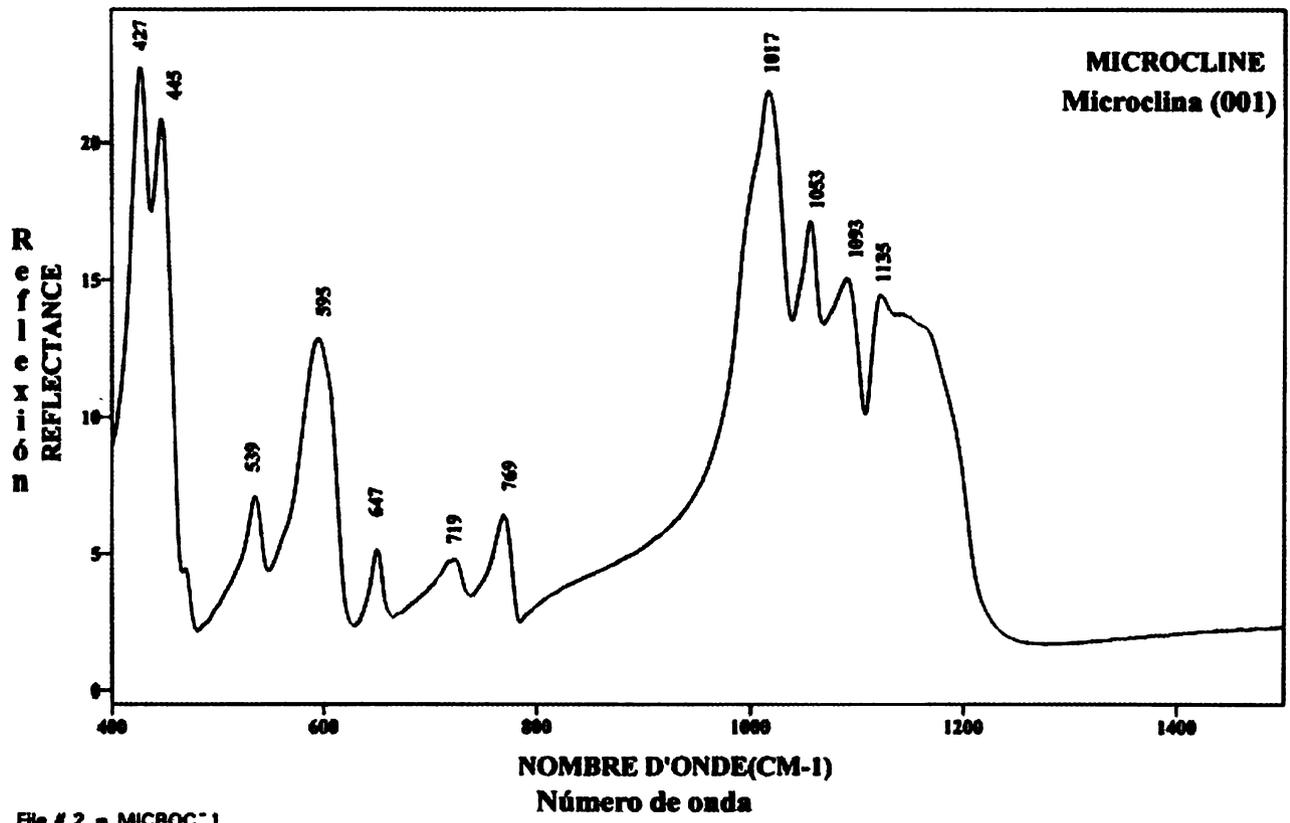
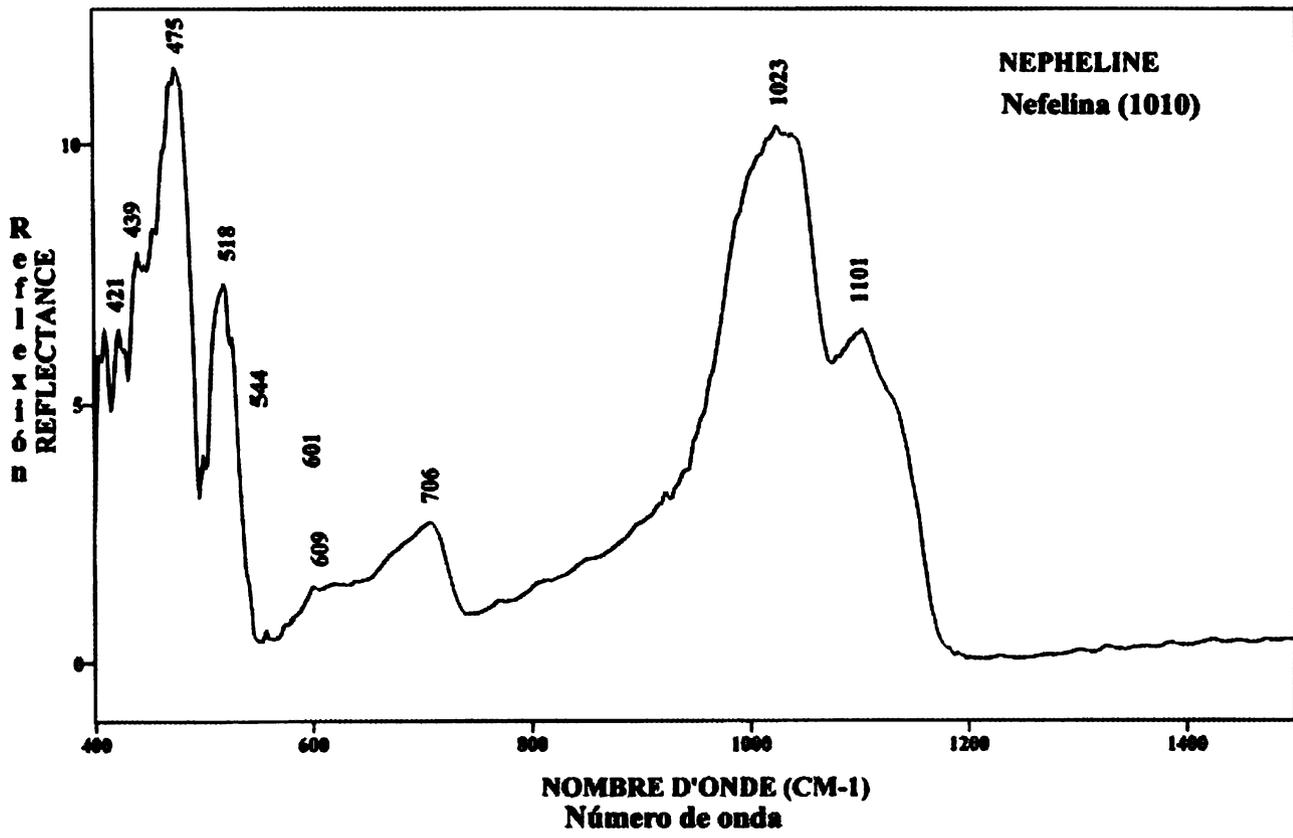
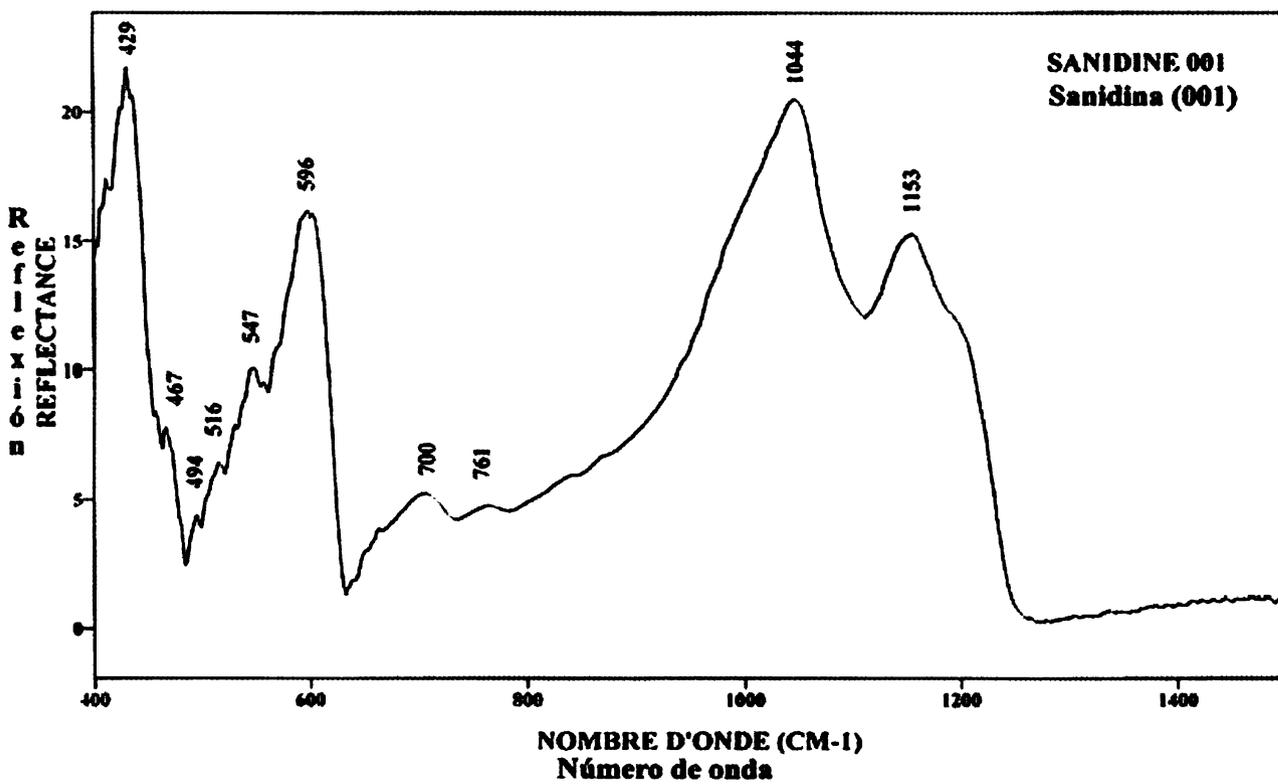
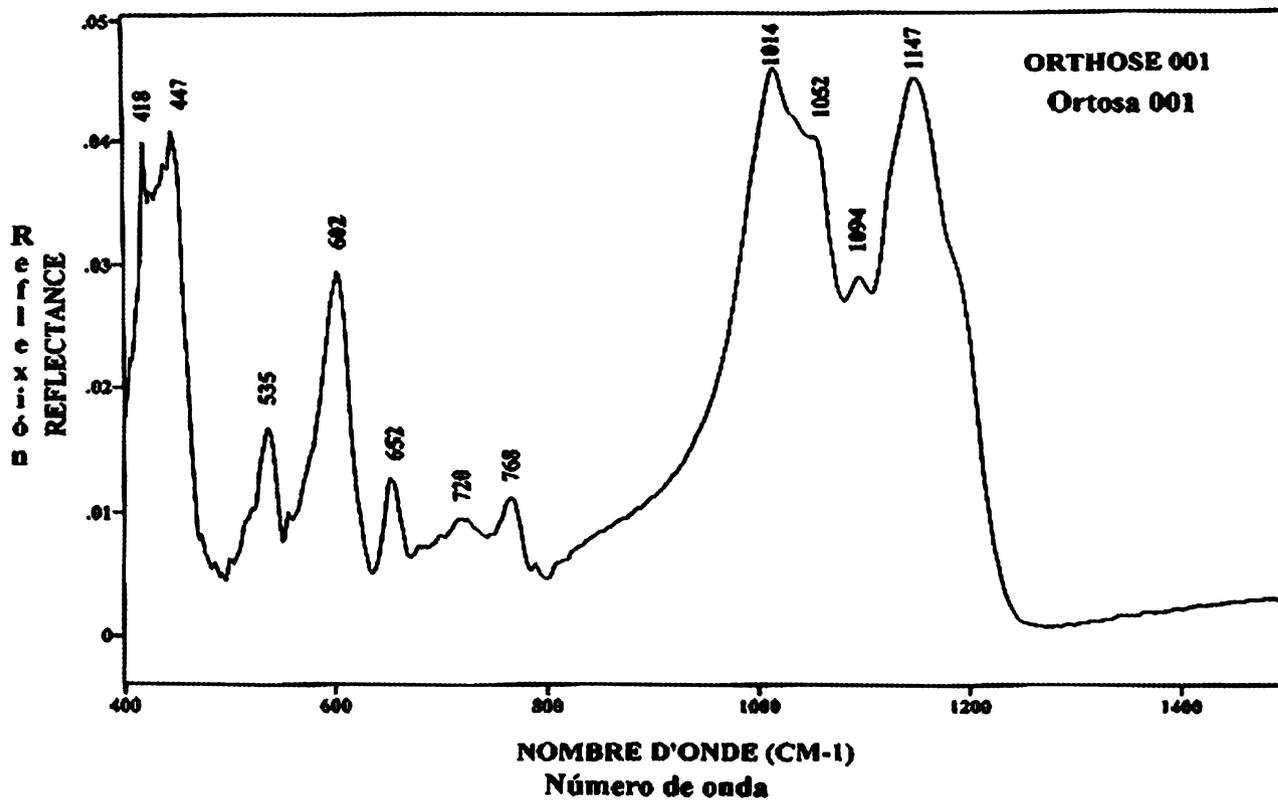
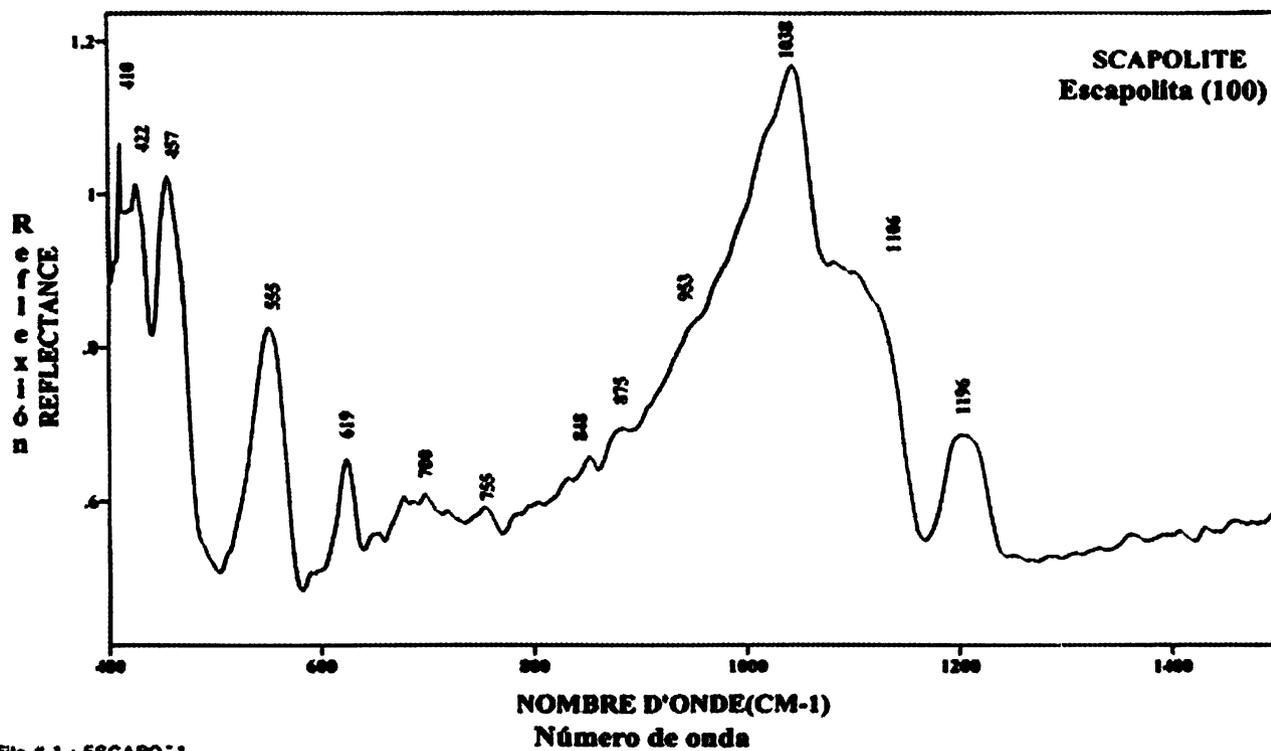


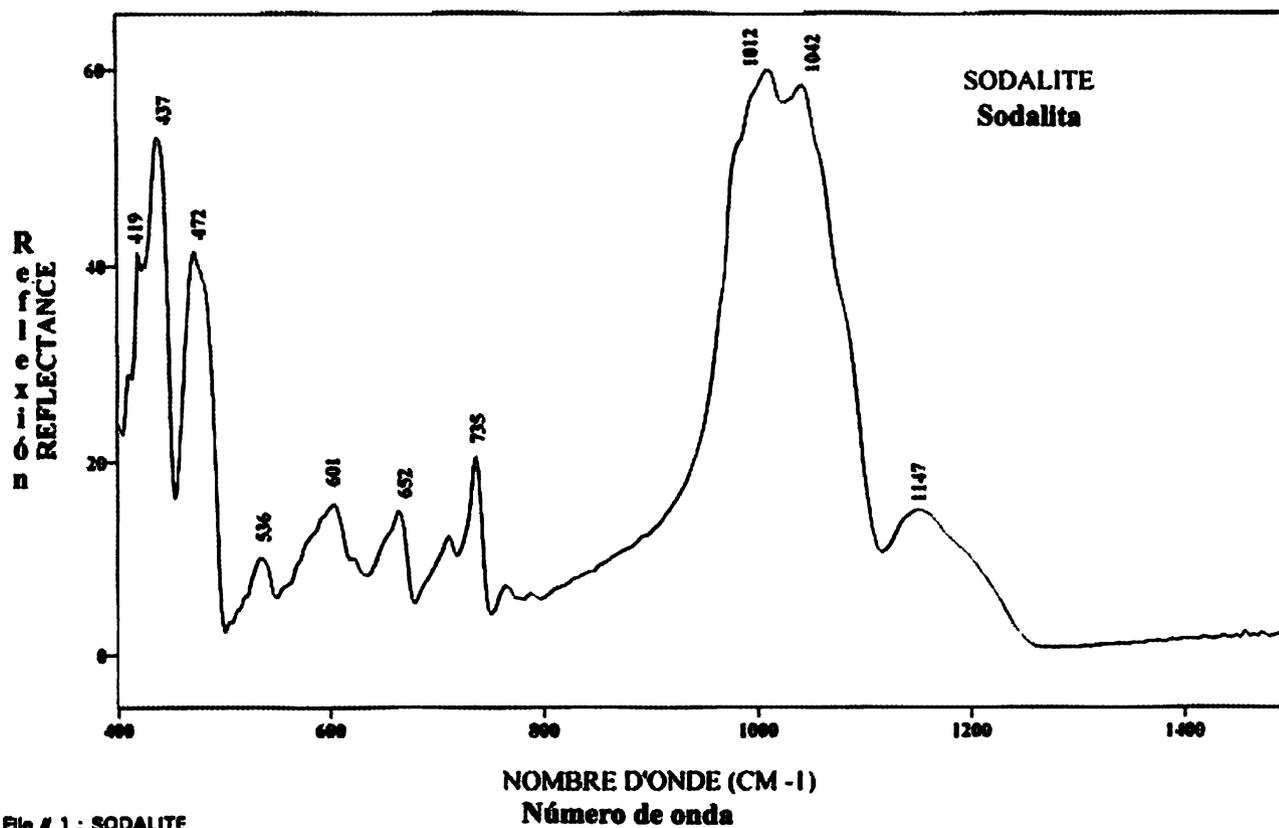
Fig # 2 = MICROC-1





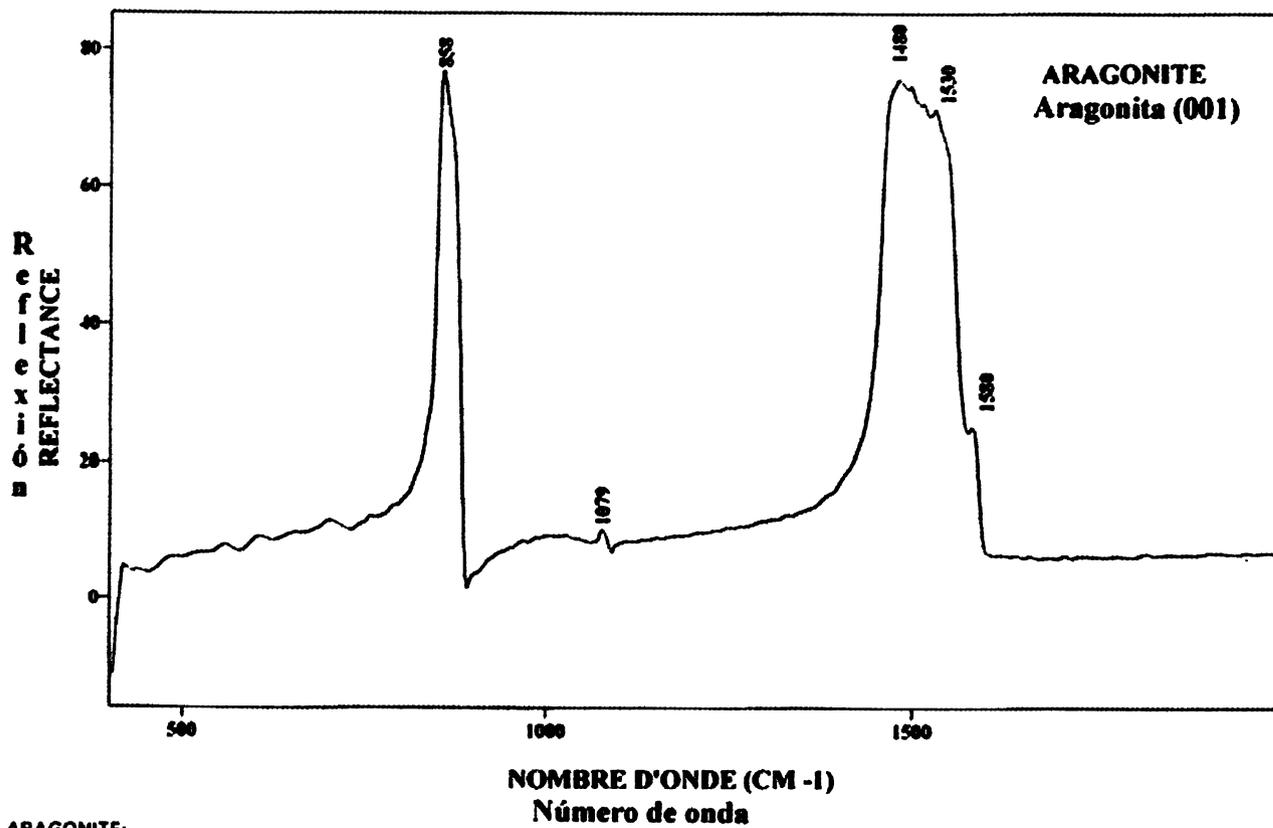


File # 1 : ESCAPO*1

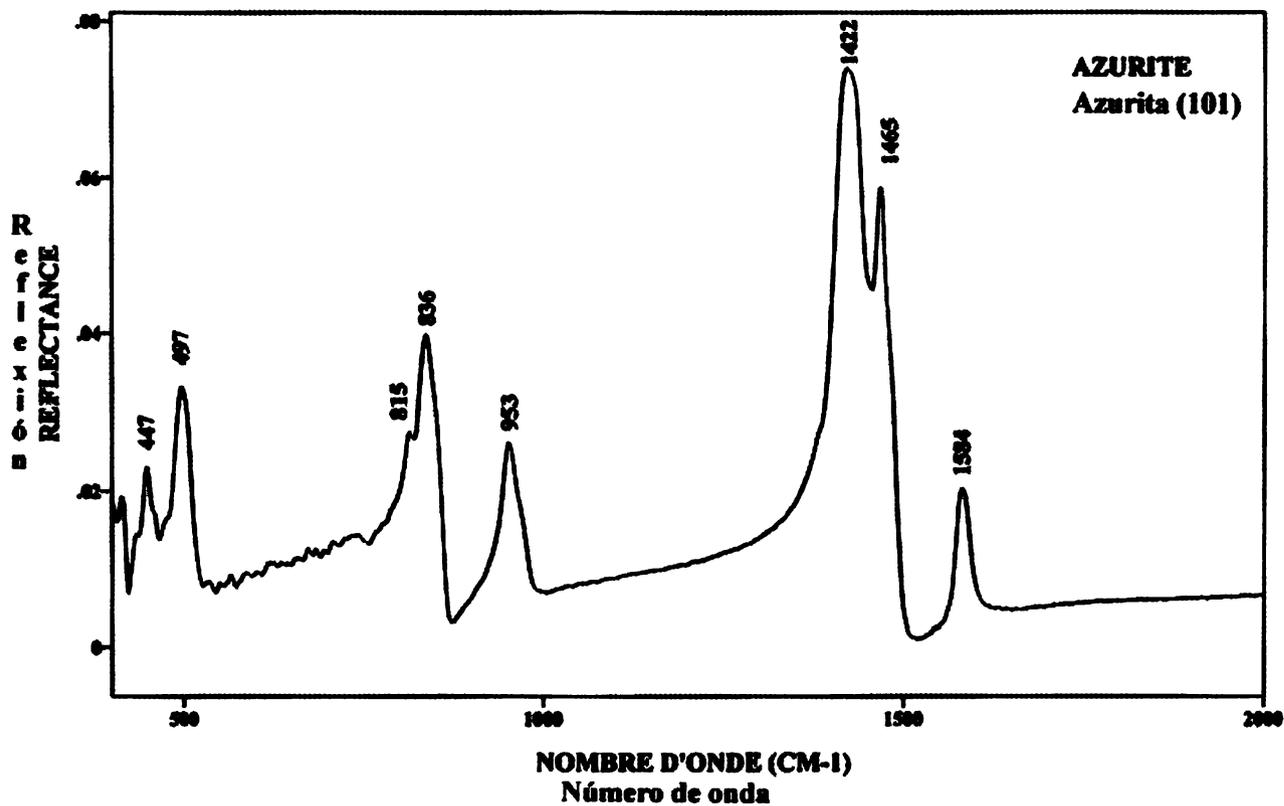


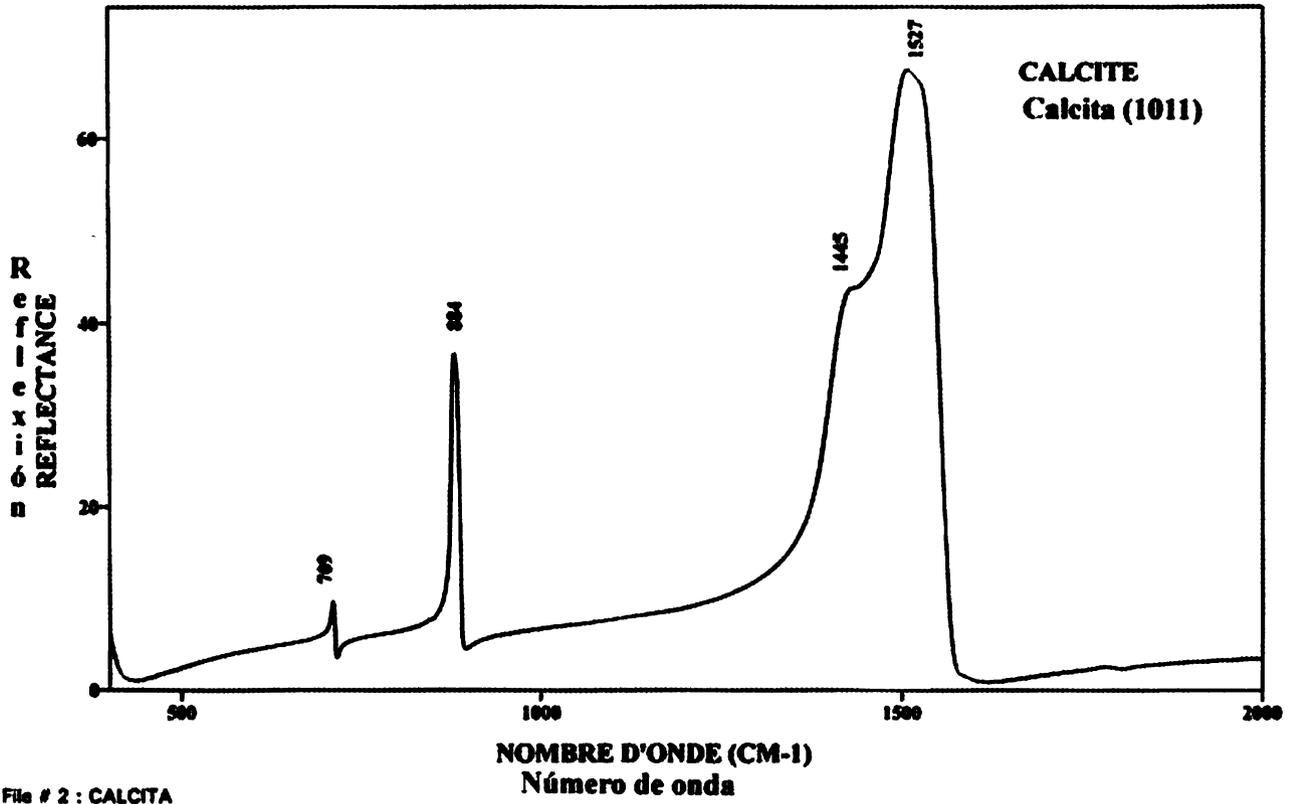
File # 1 : SODALITE

4.2.2 Carbonatos.

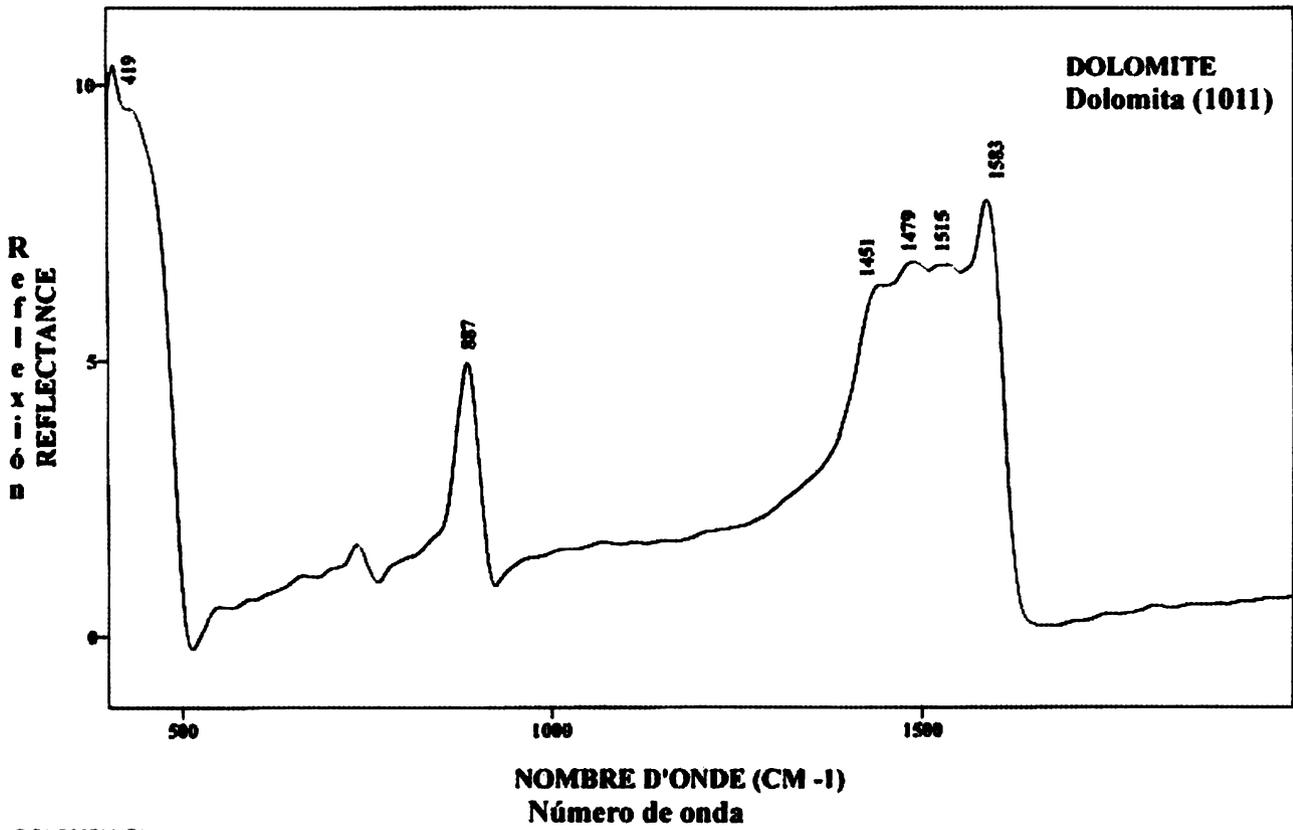


ARAGONITE:

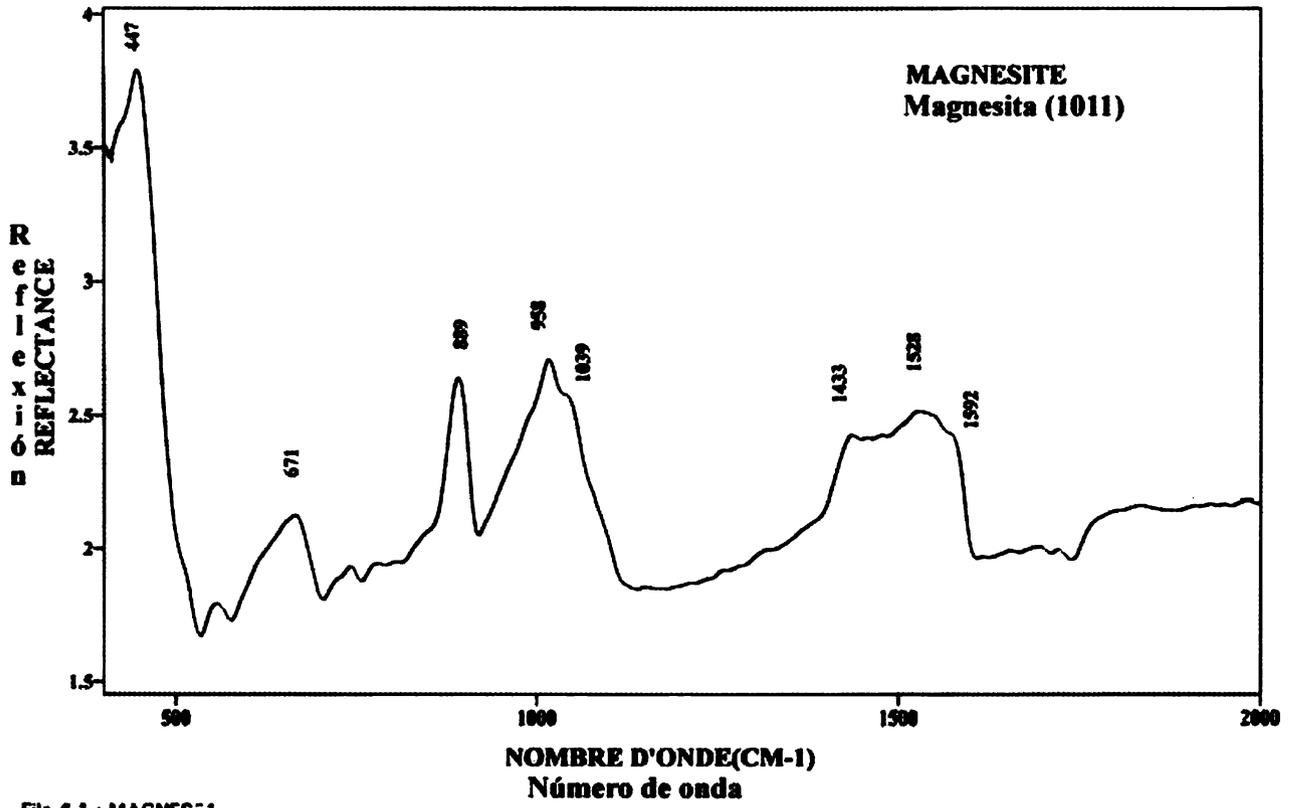




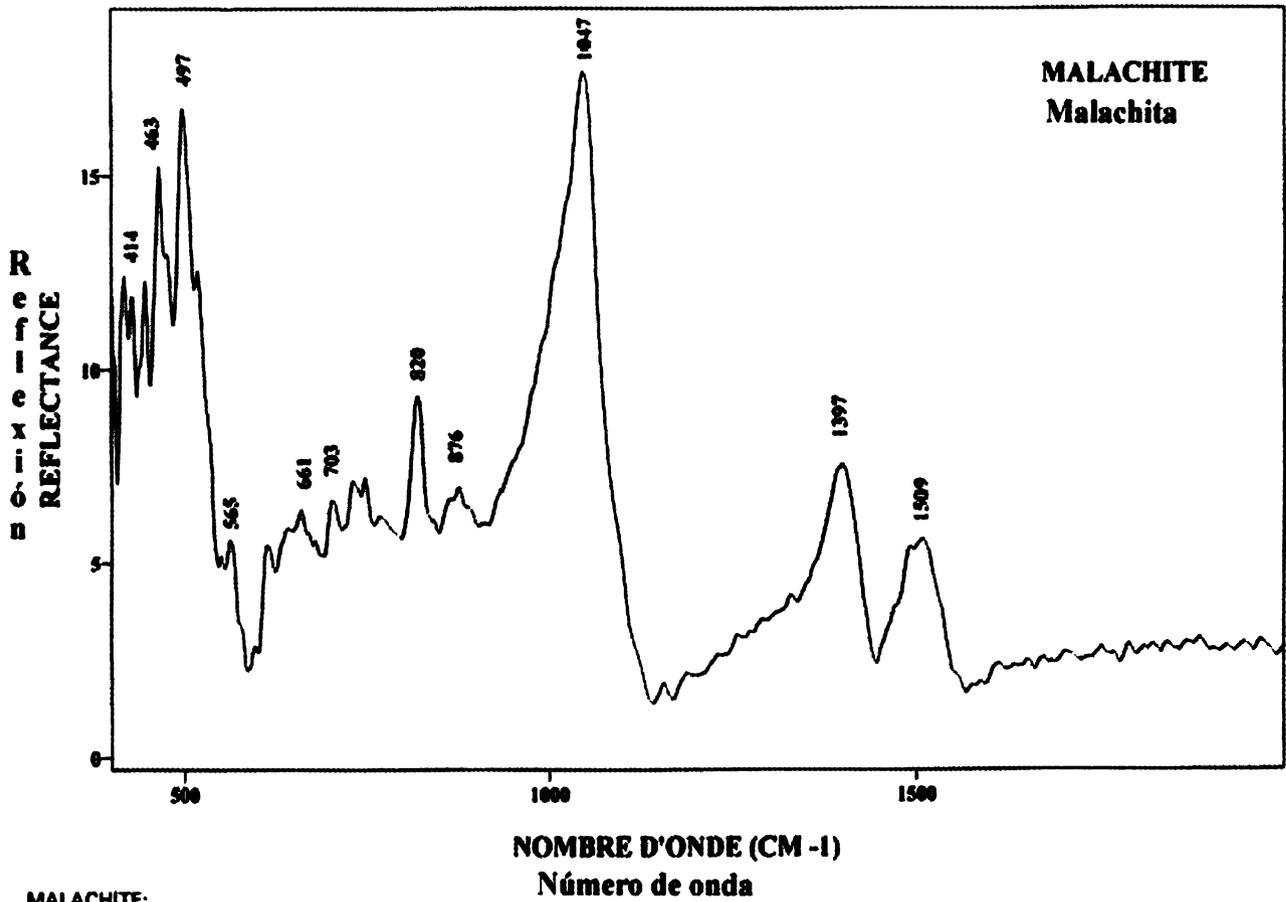
File # 2 : CALCITA



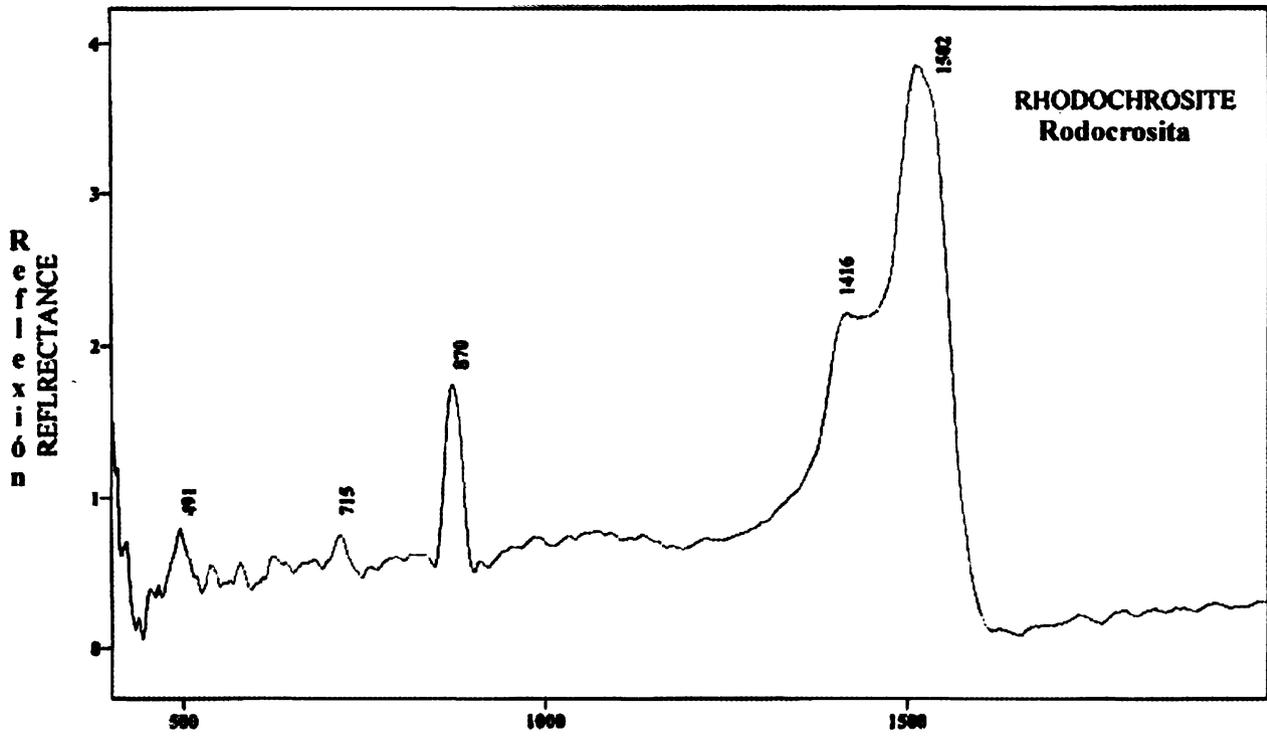
DOLOMBLUEI;



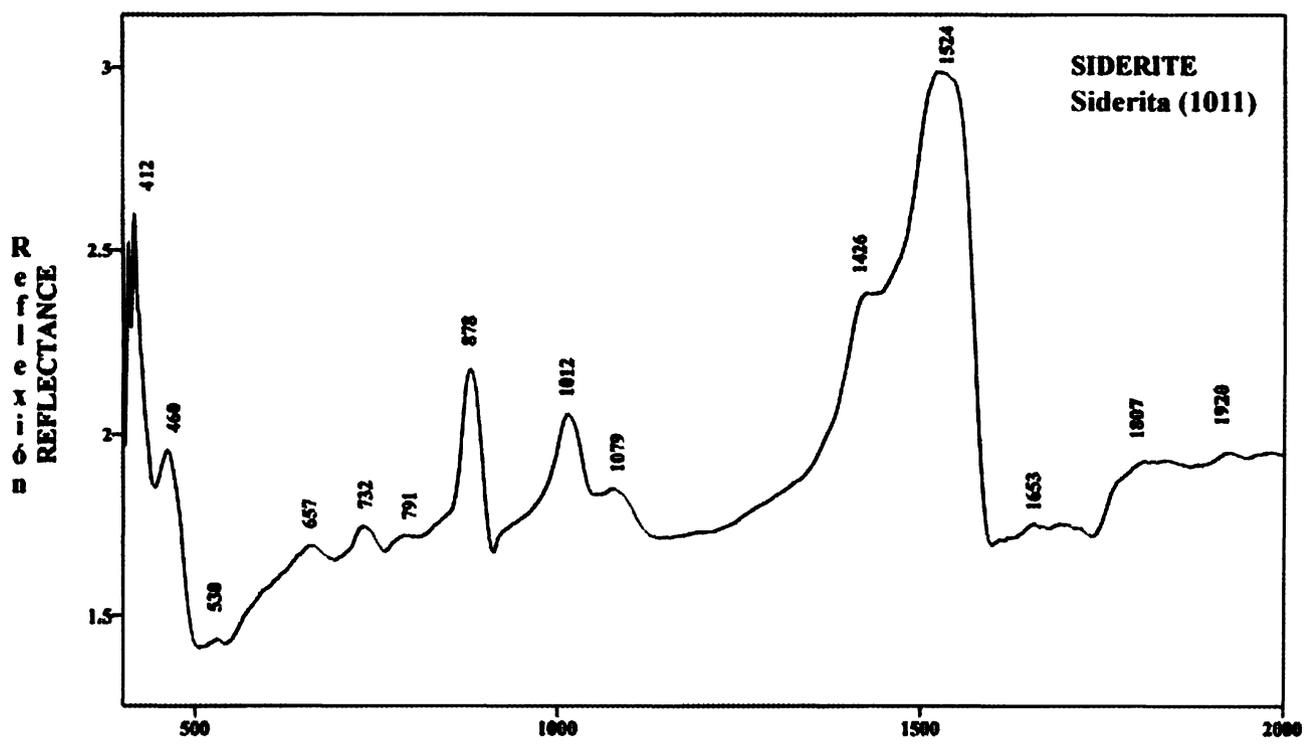
File # 1 : MAGNES-1



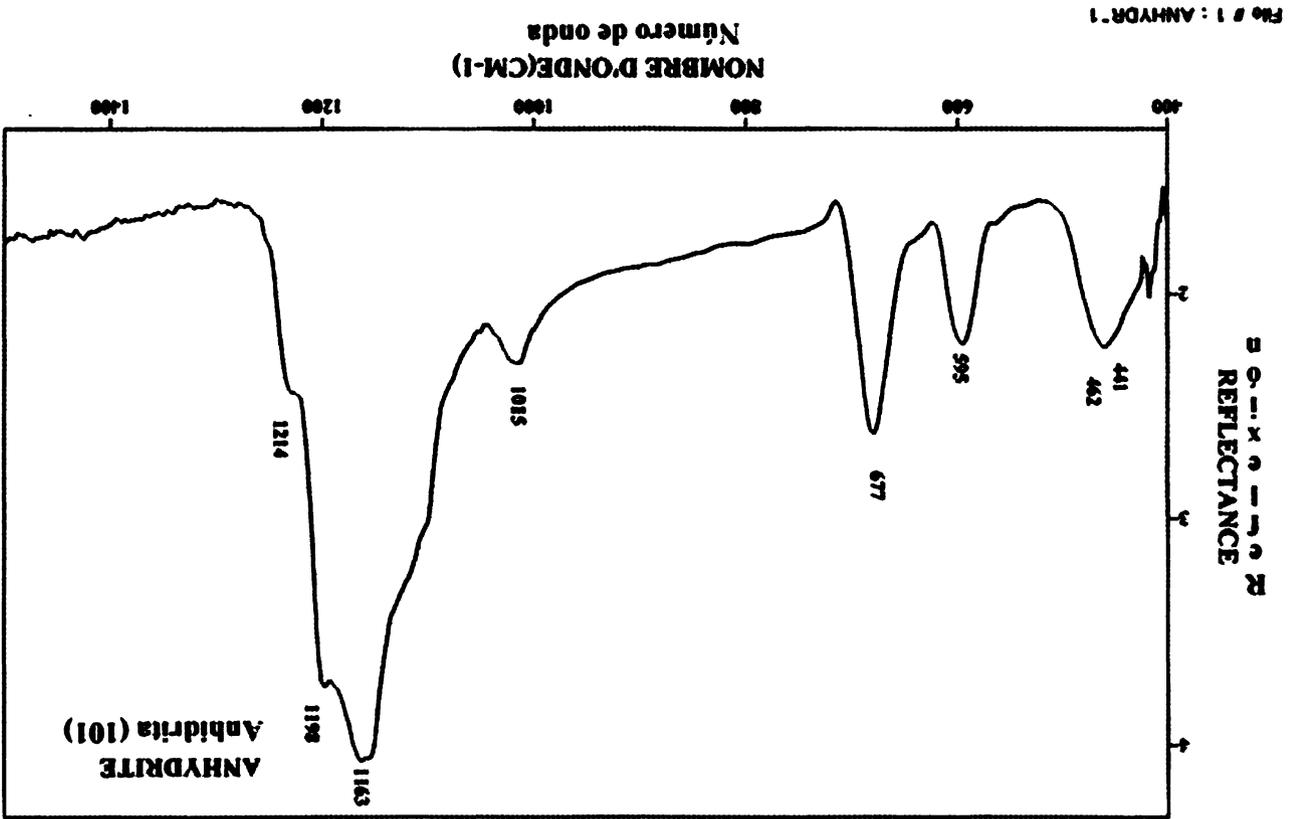
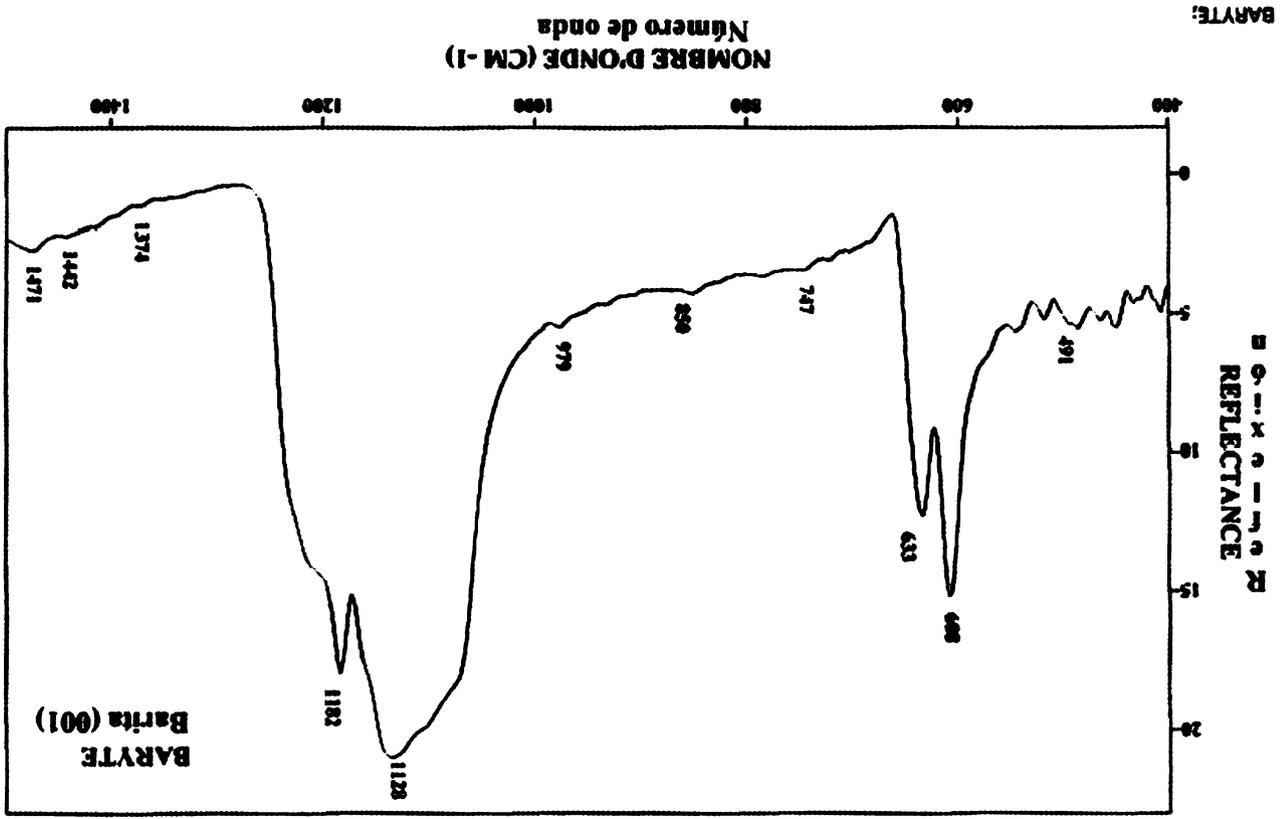
MALACHITE:



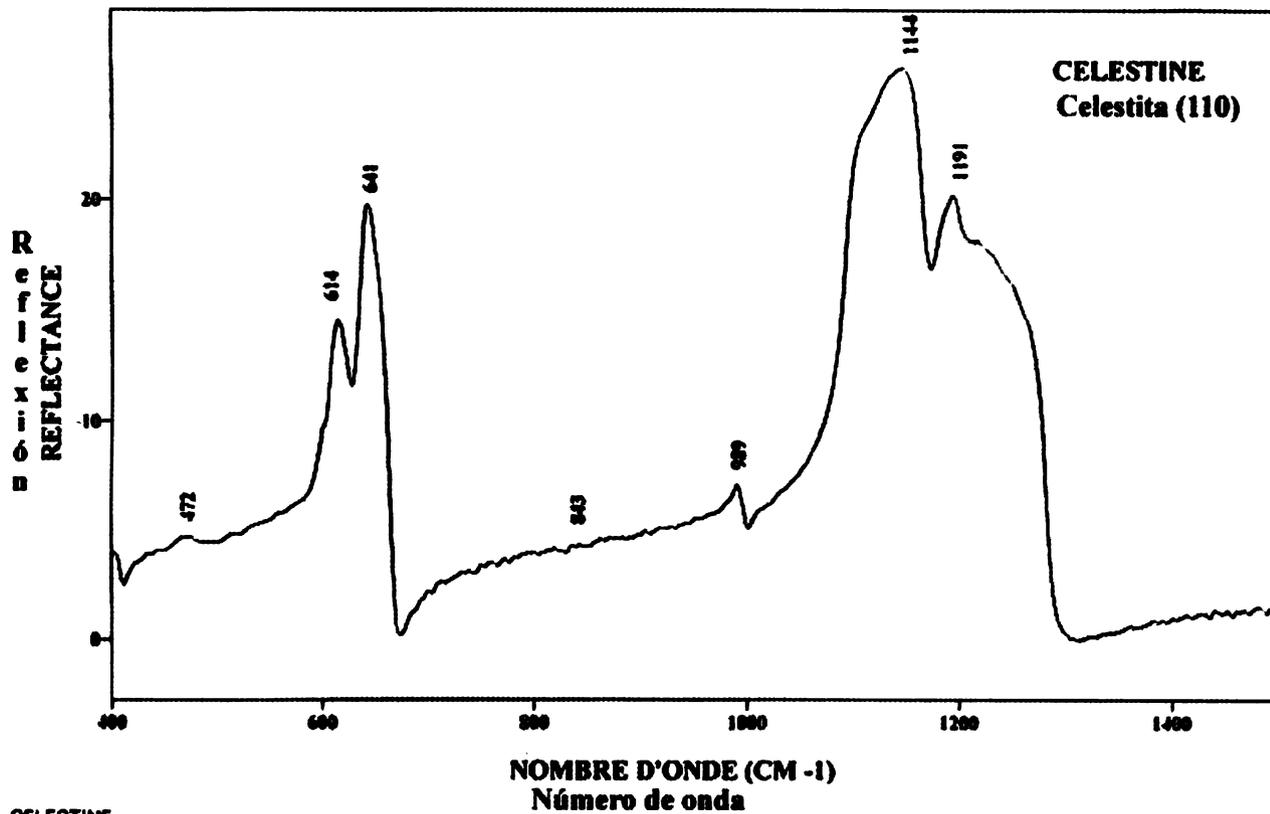
File # 1 : RODOCROS
 NOMBRE D'ONDE (CM -1)
 Número de onda



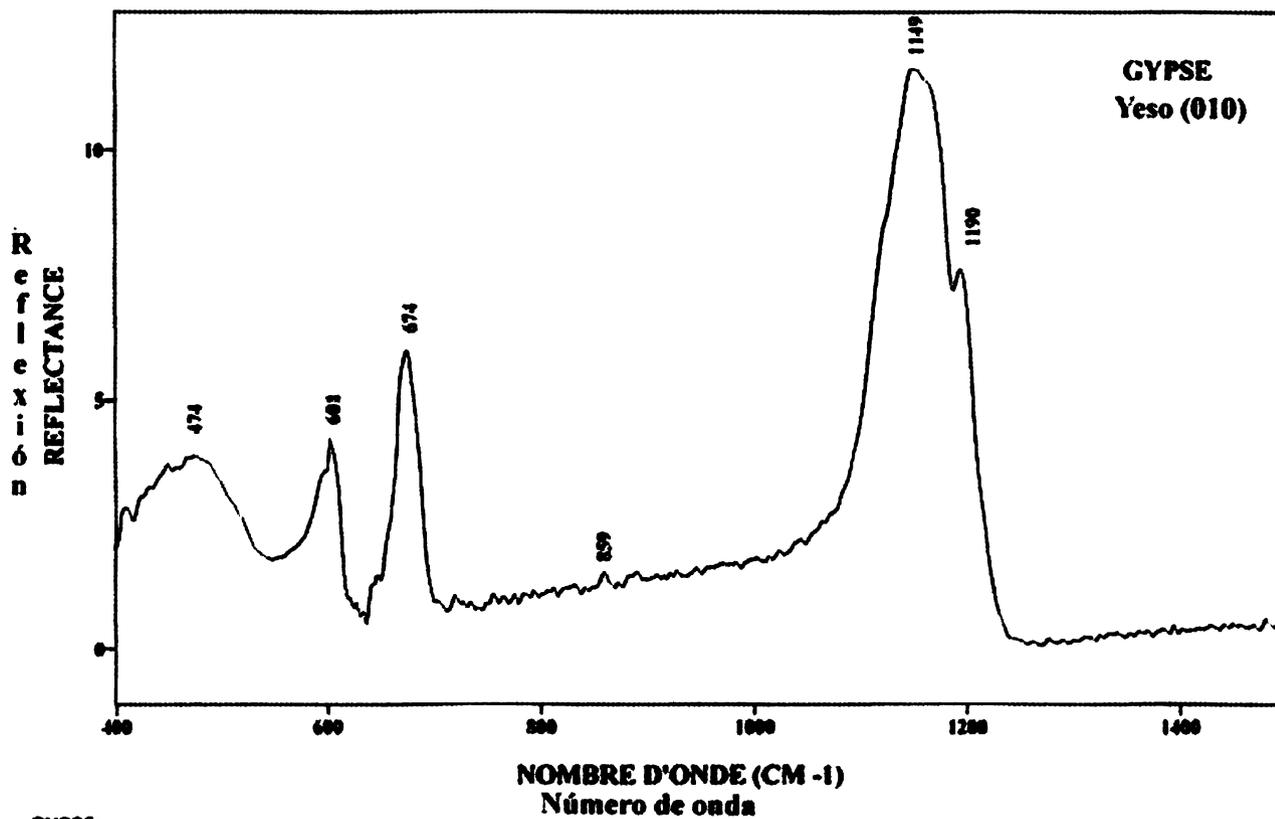
NOMBRE D'ONDE (CM-1)
 Número de onda



4.2.3 Sulfatos.

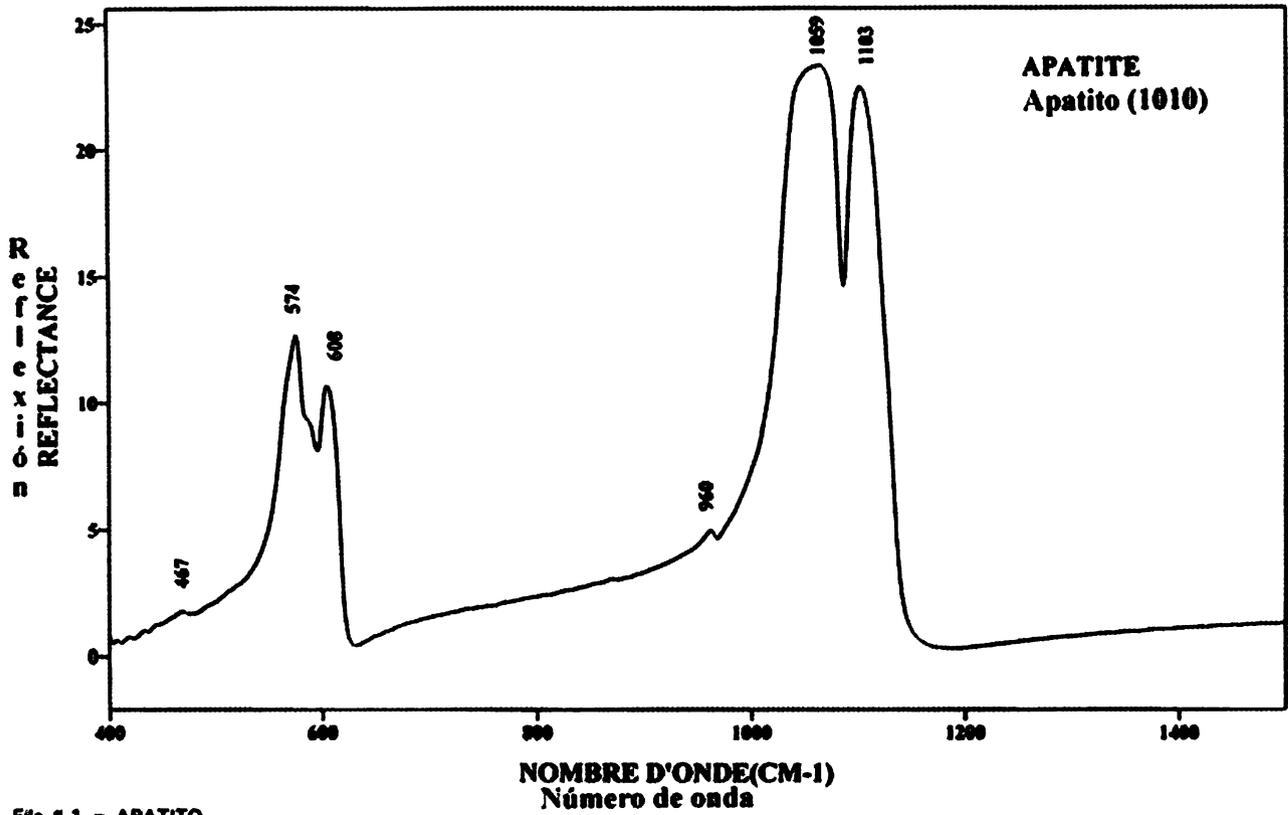


CELESTINE:

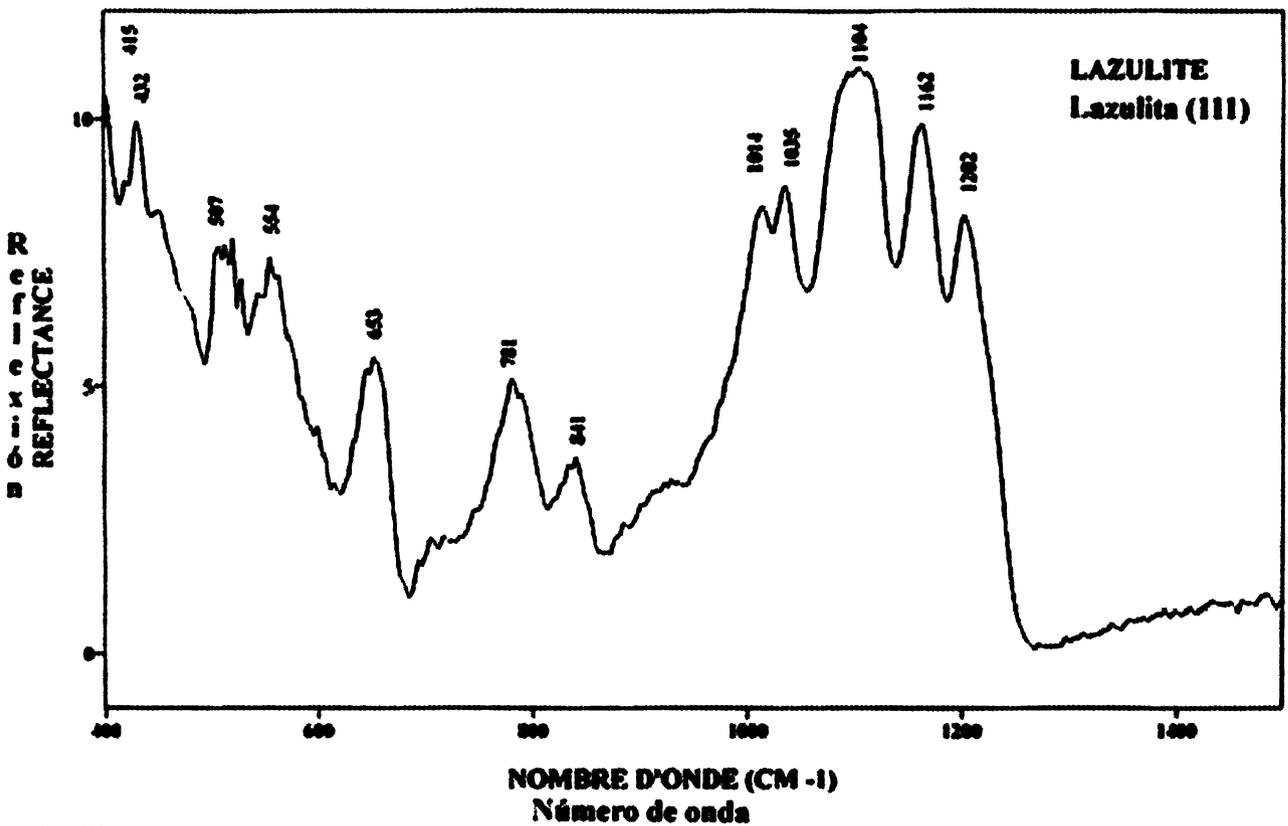


GYPSE:

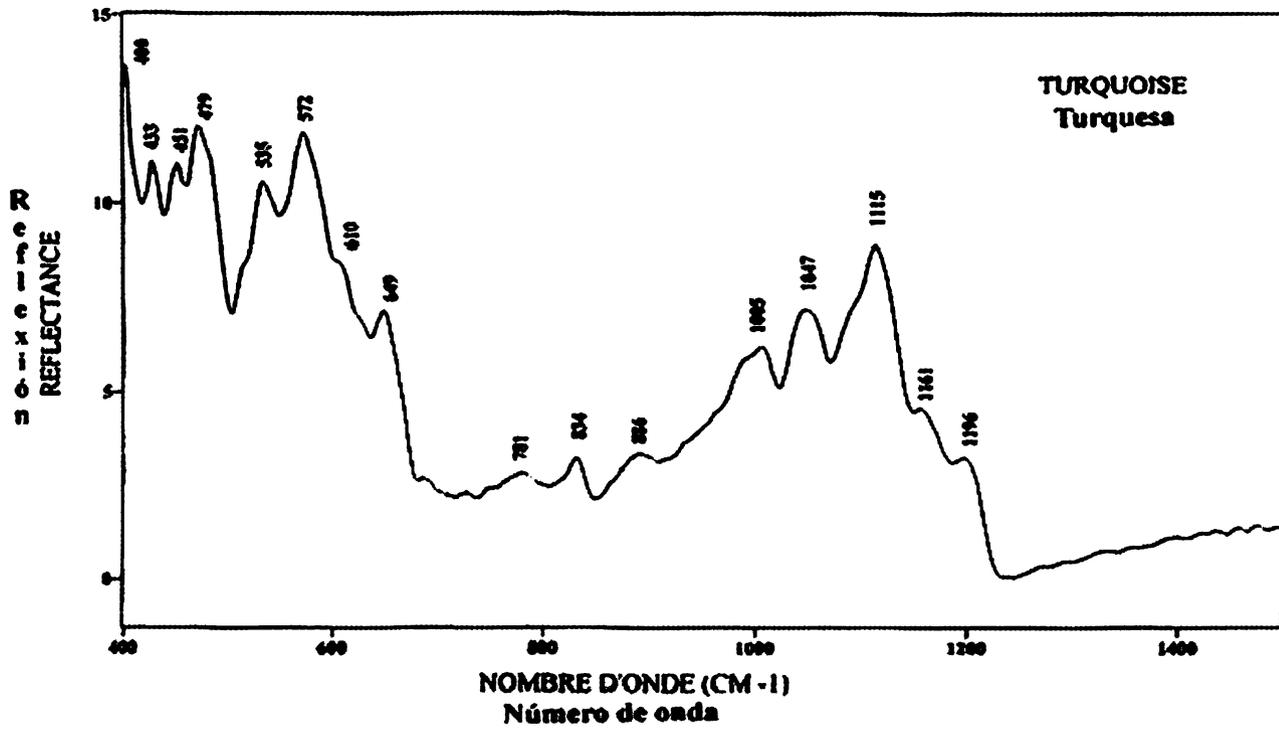
4.2.4 Fosfatos, Arseniatos, Vanadatos.



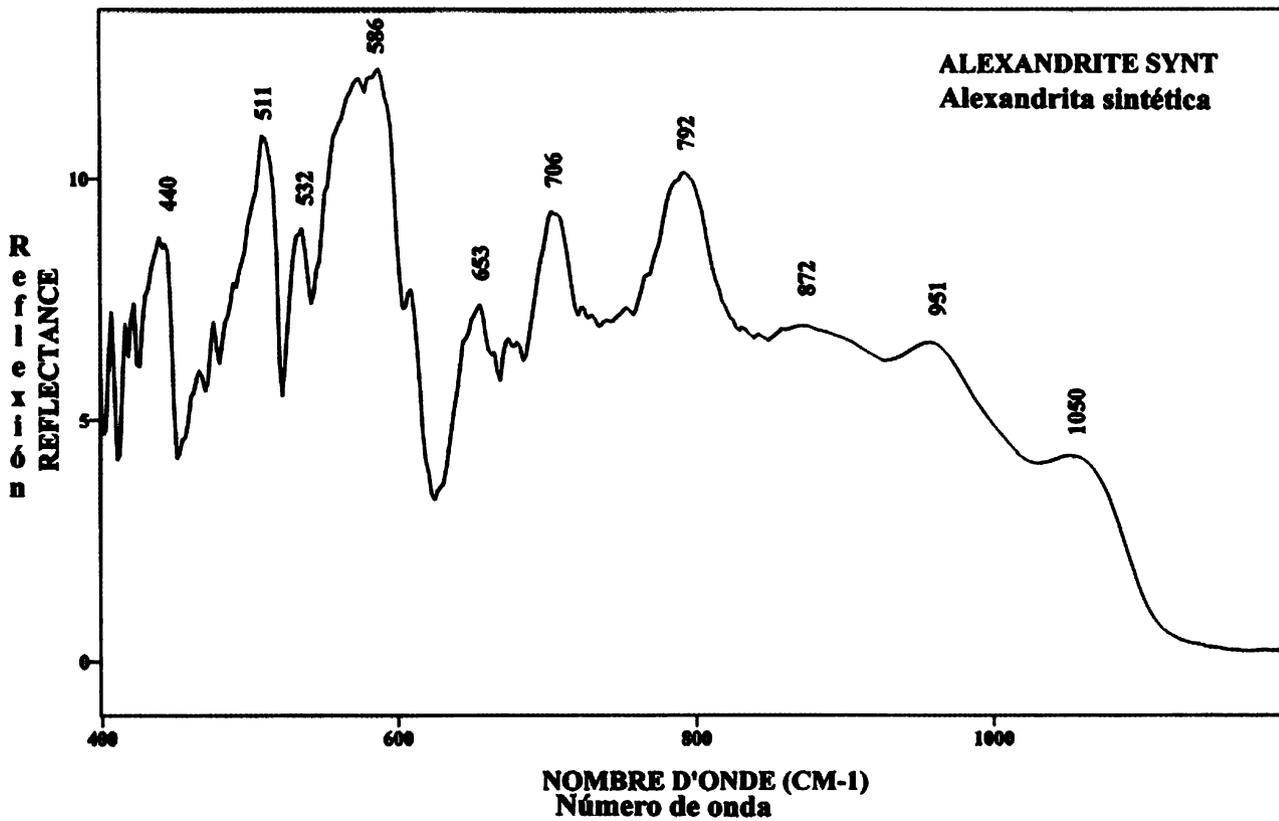
Fila # 1 = APATITO

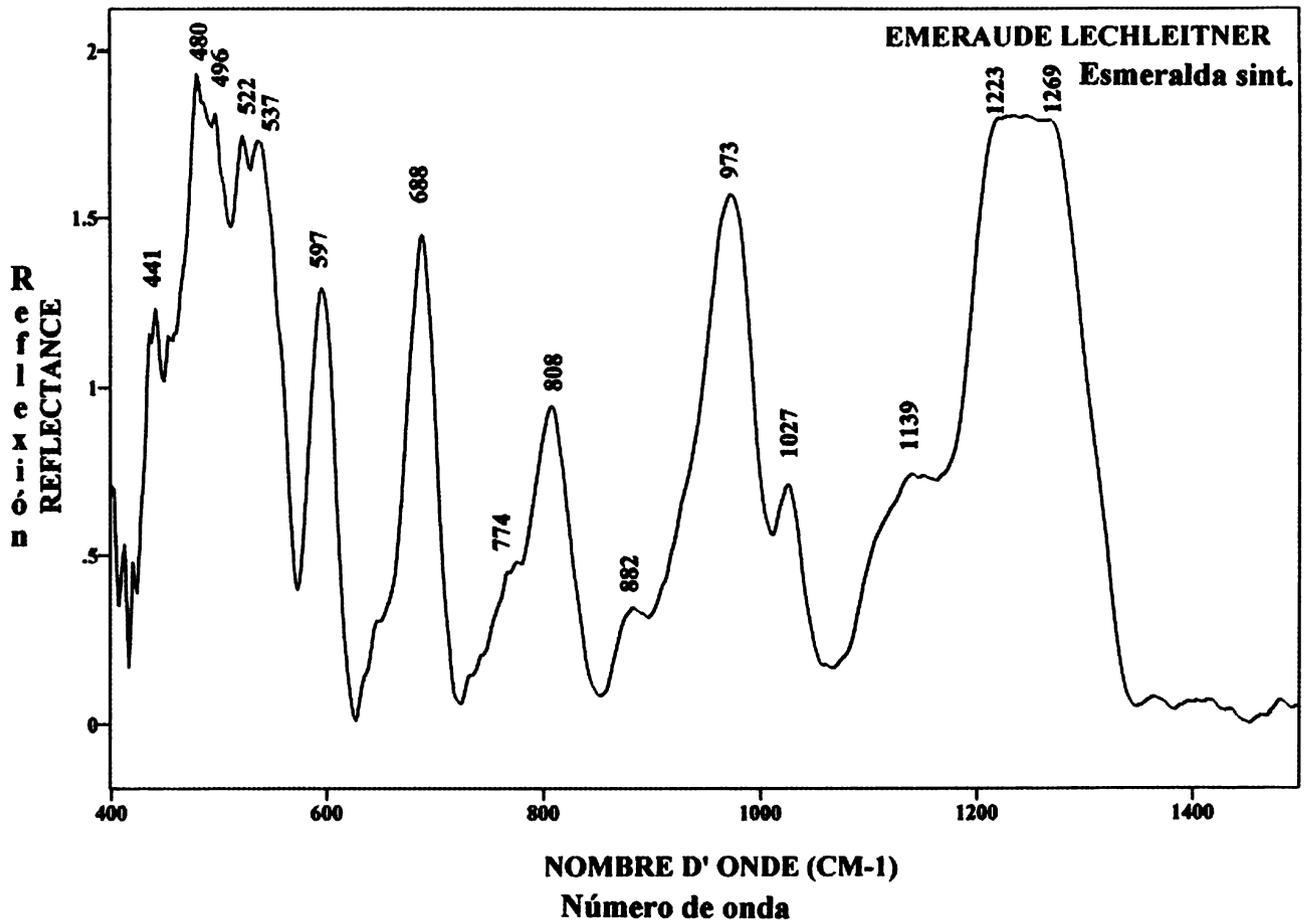
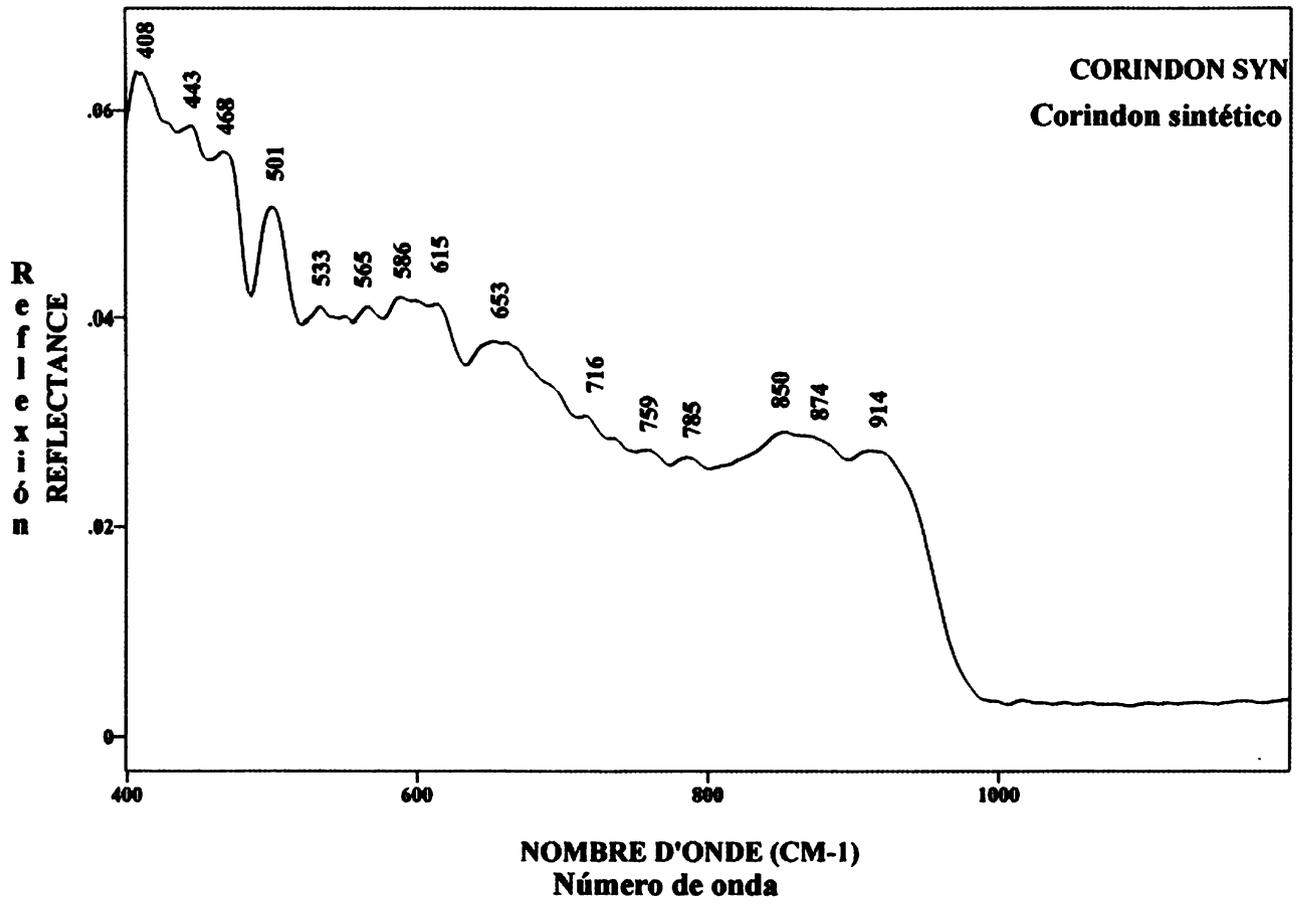


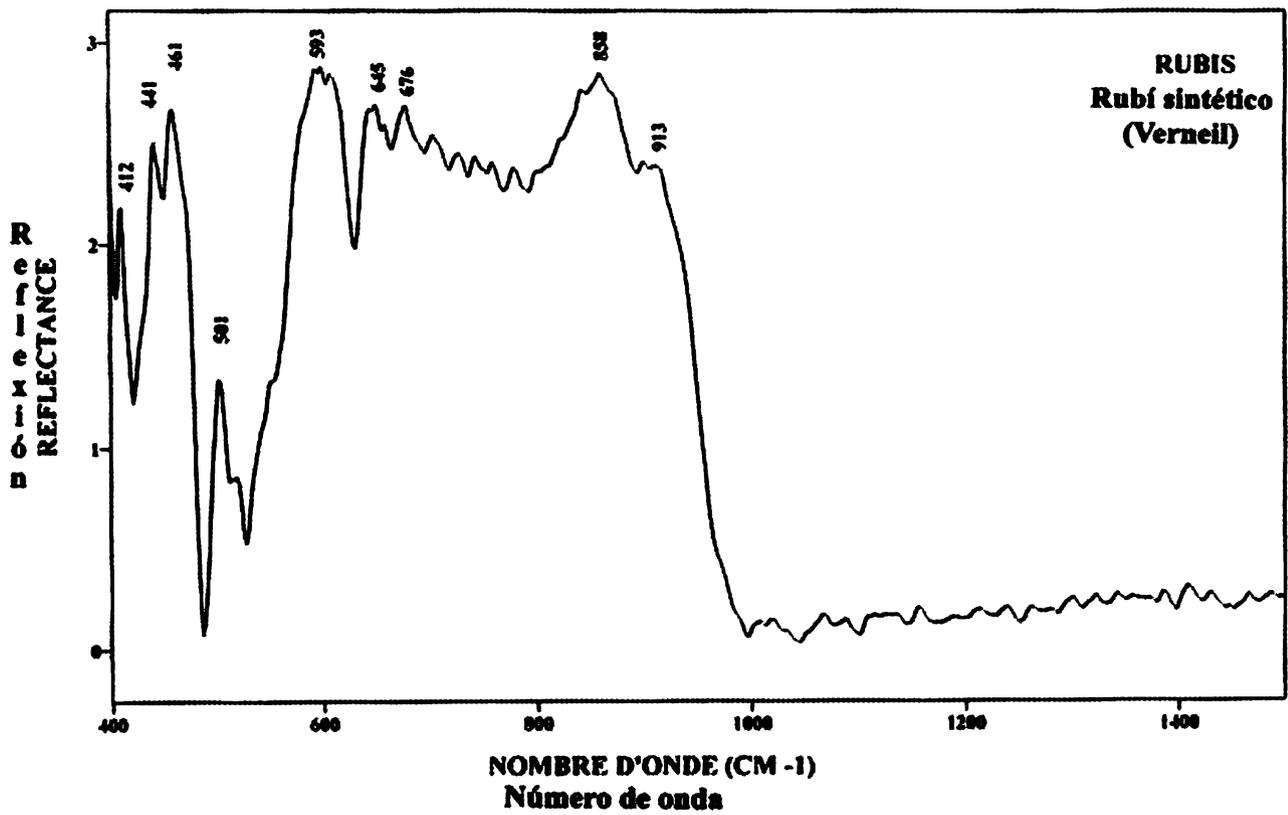
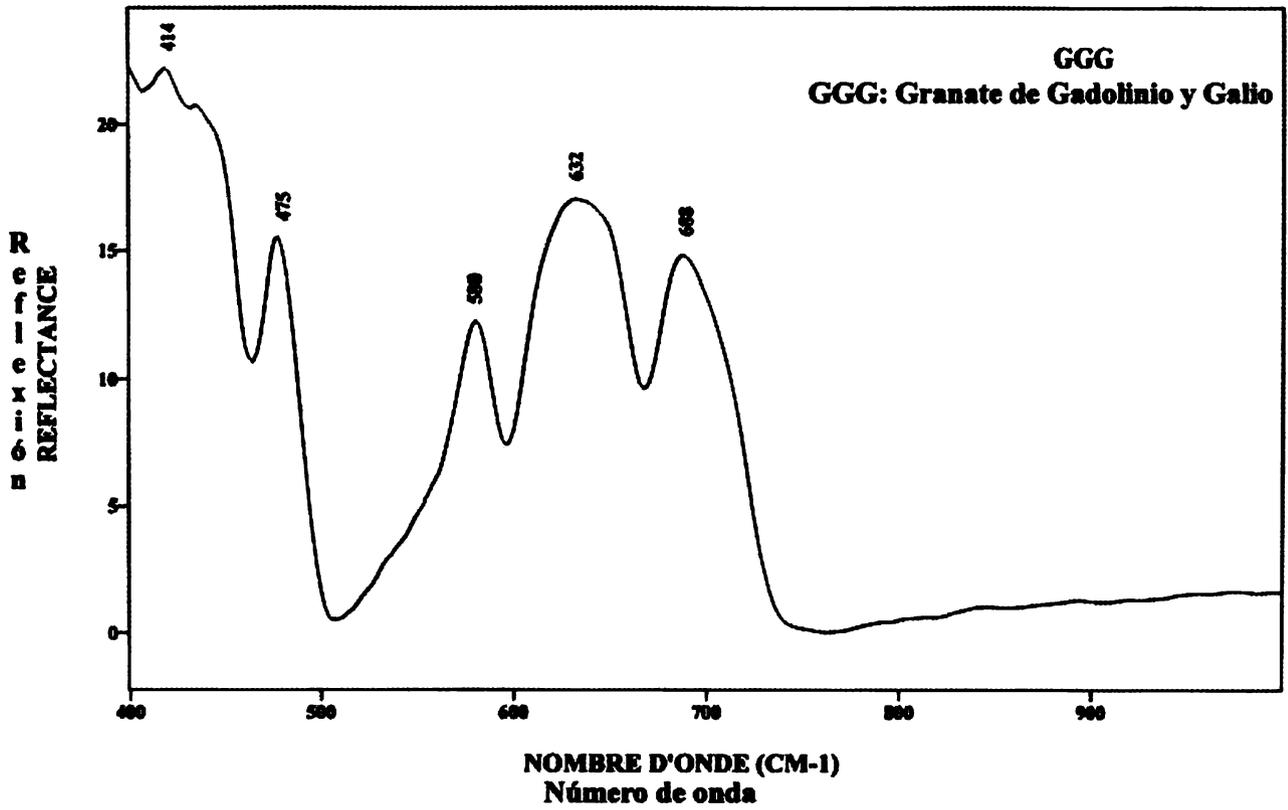
LAZULITE:



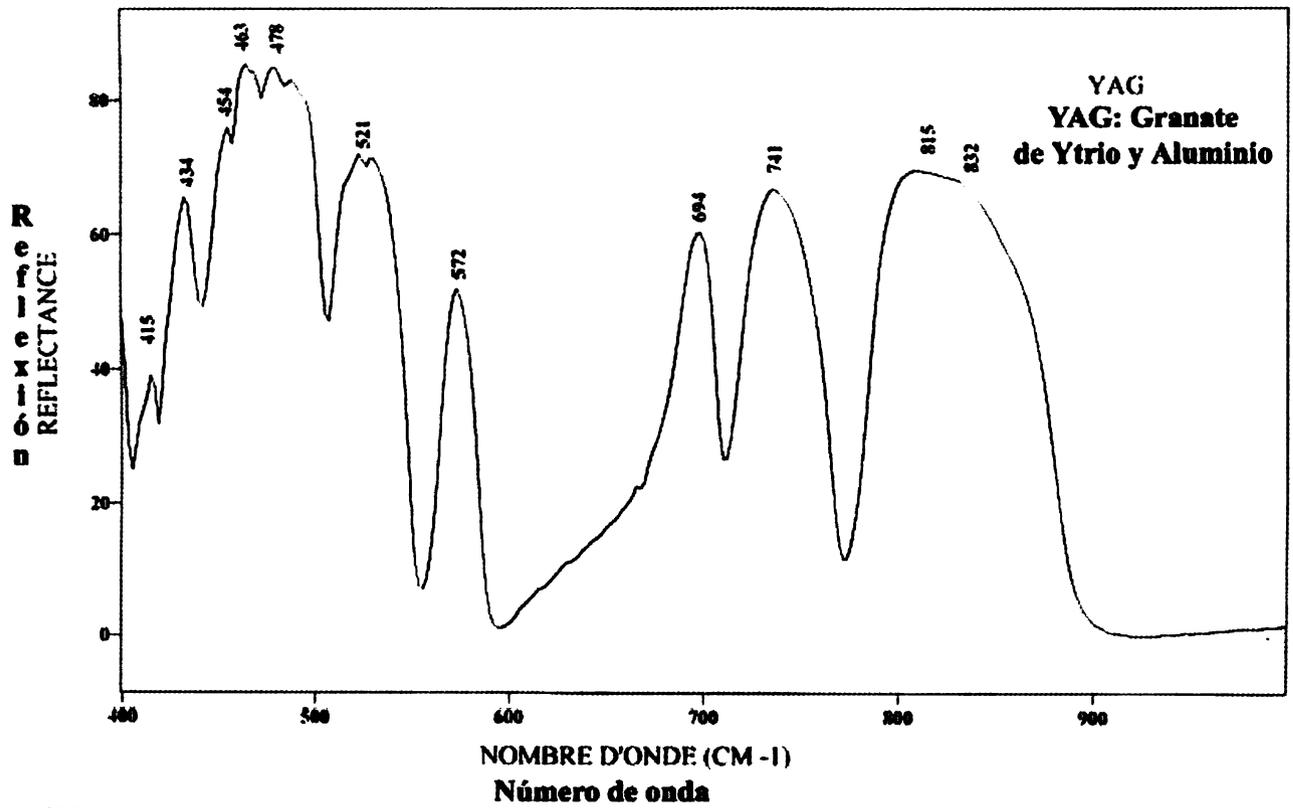
TURQUOISE2:



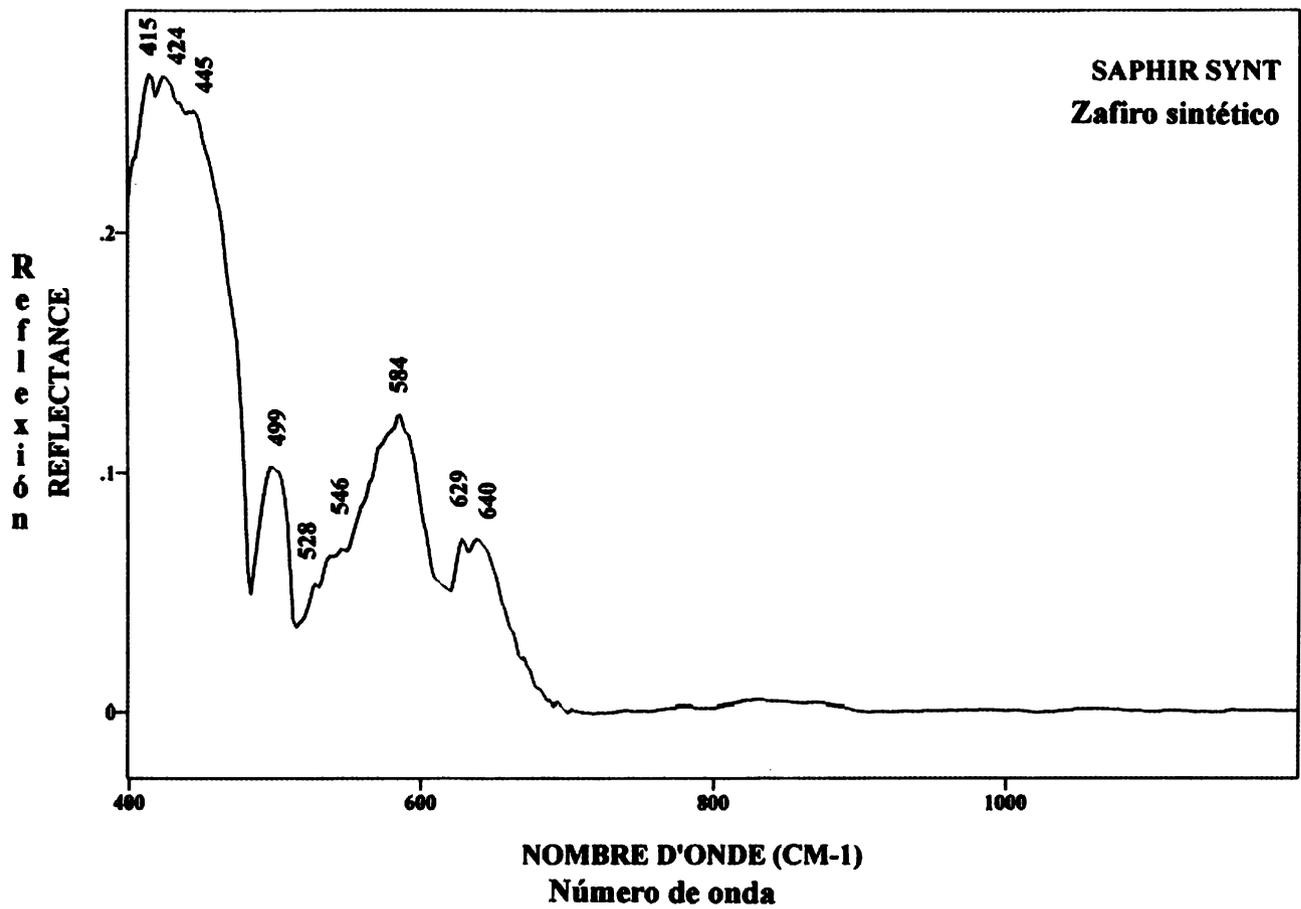


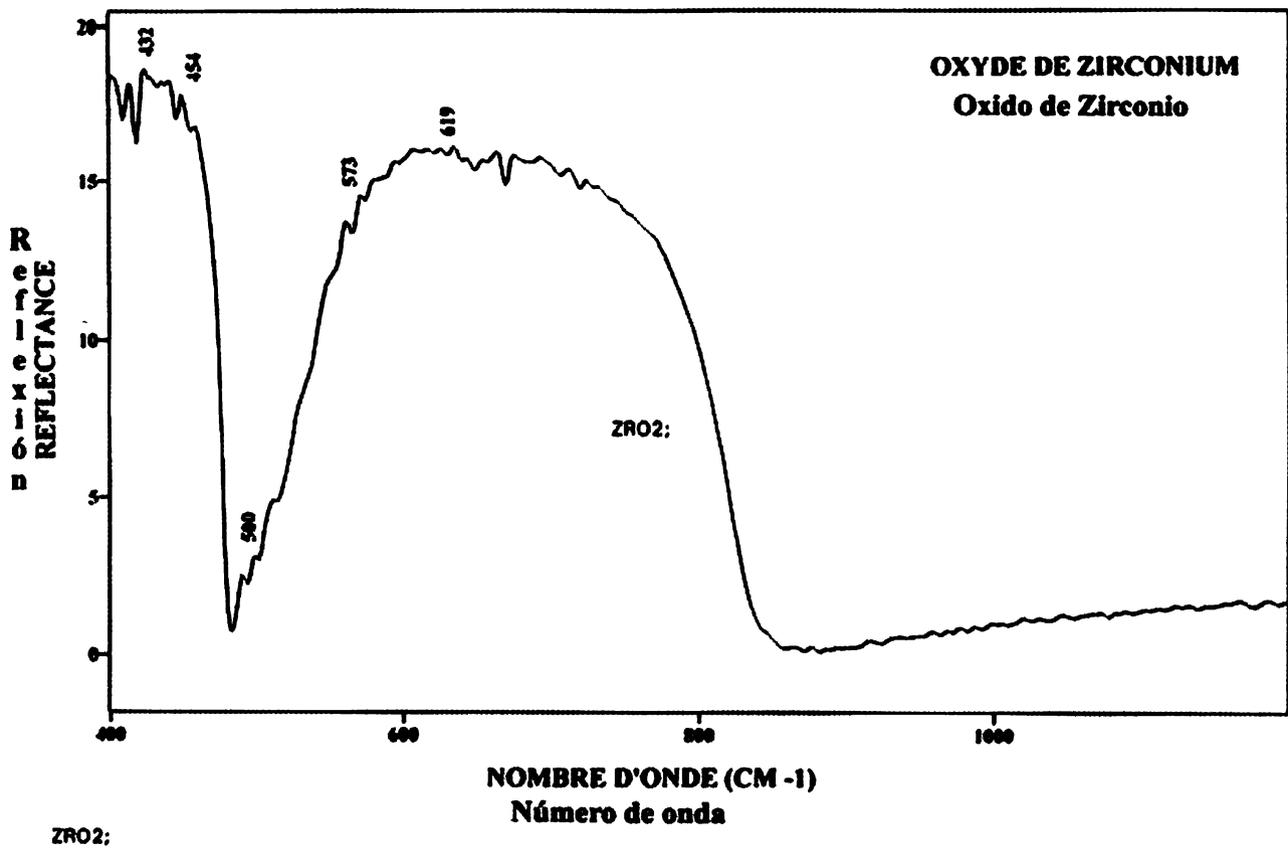


RUBI SIN:

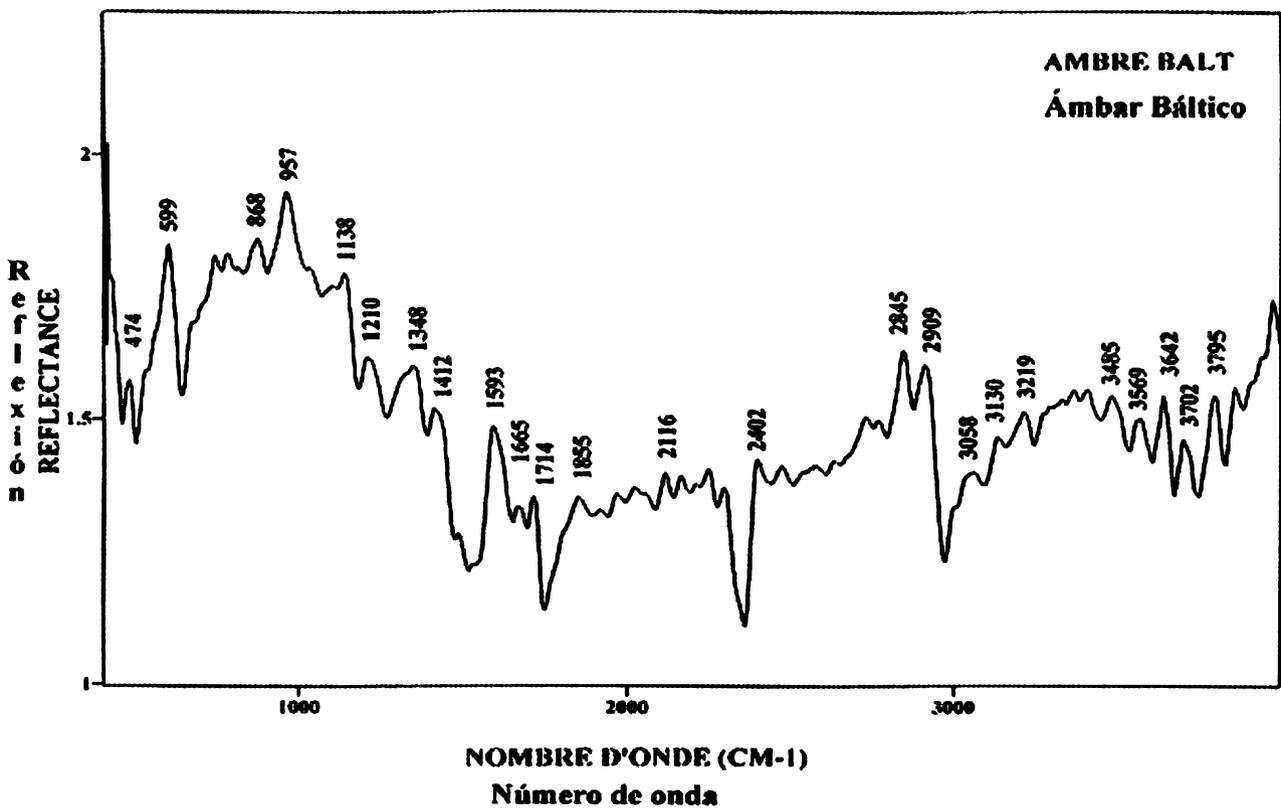


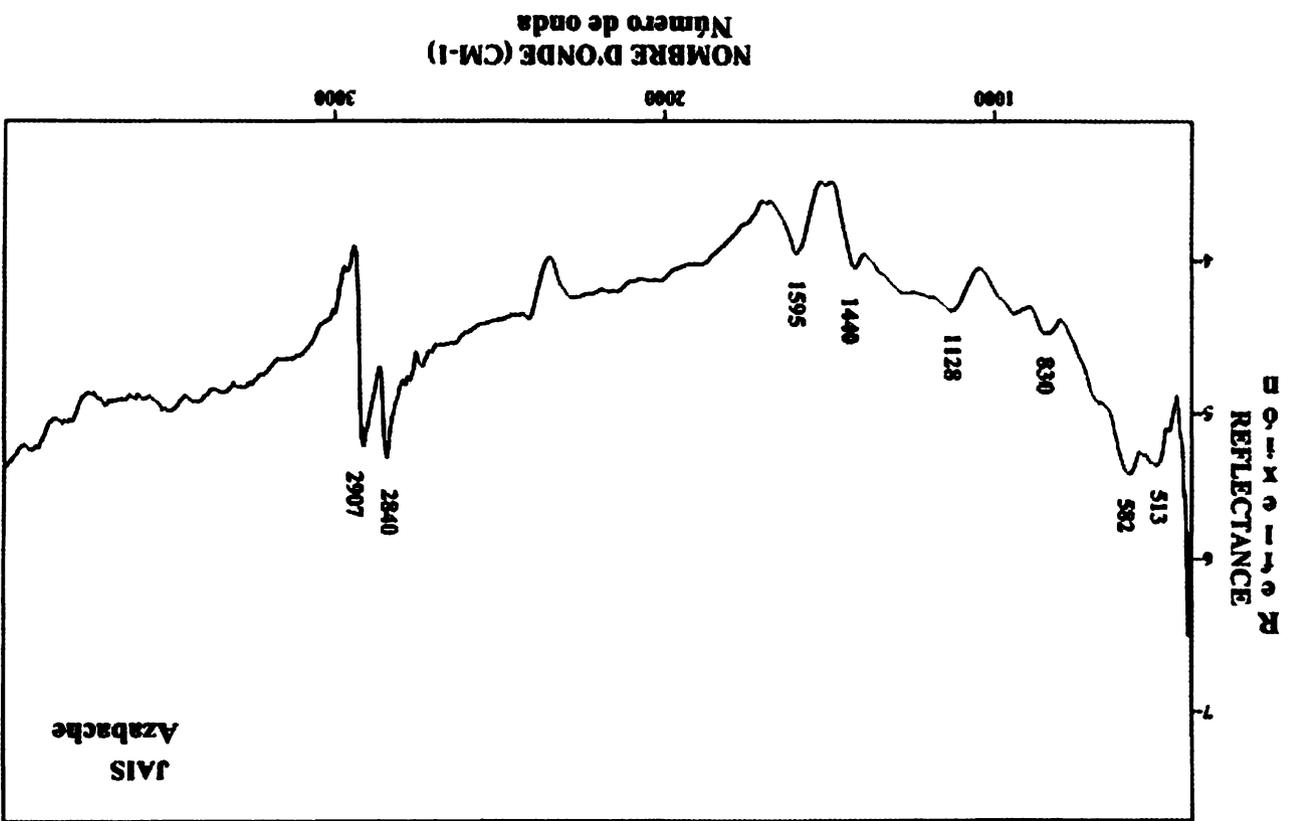
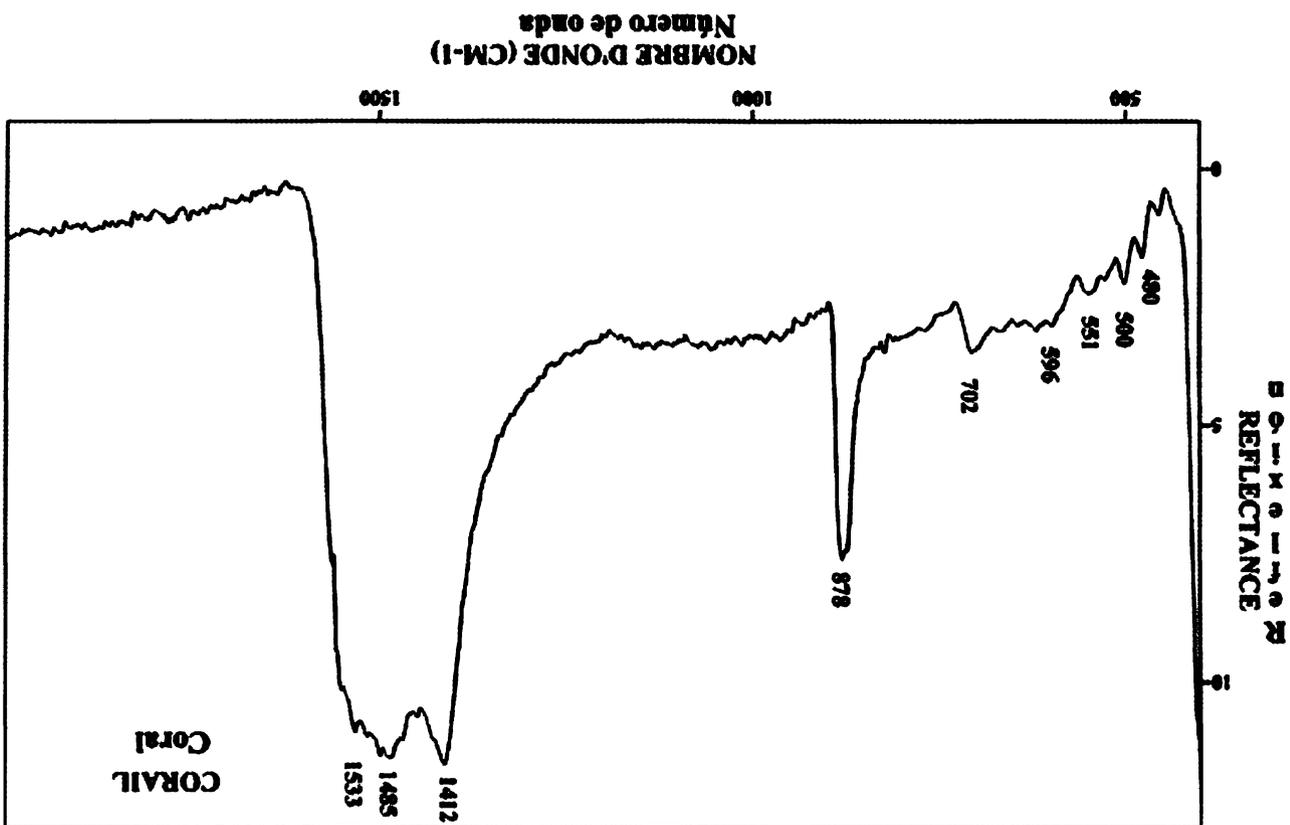
YAG:

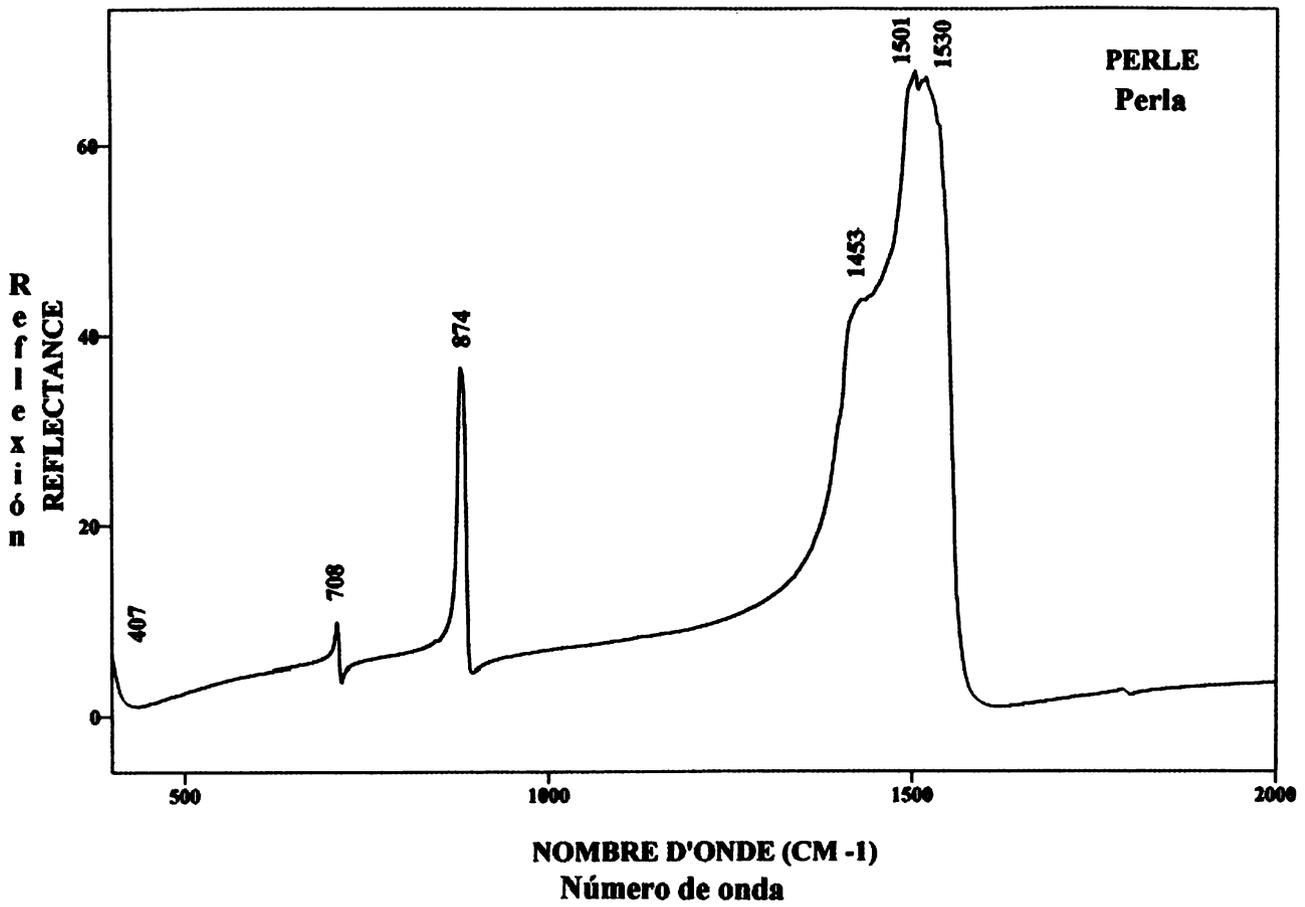
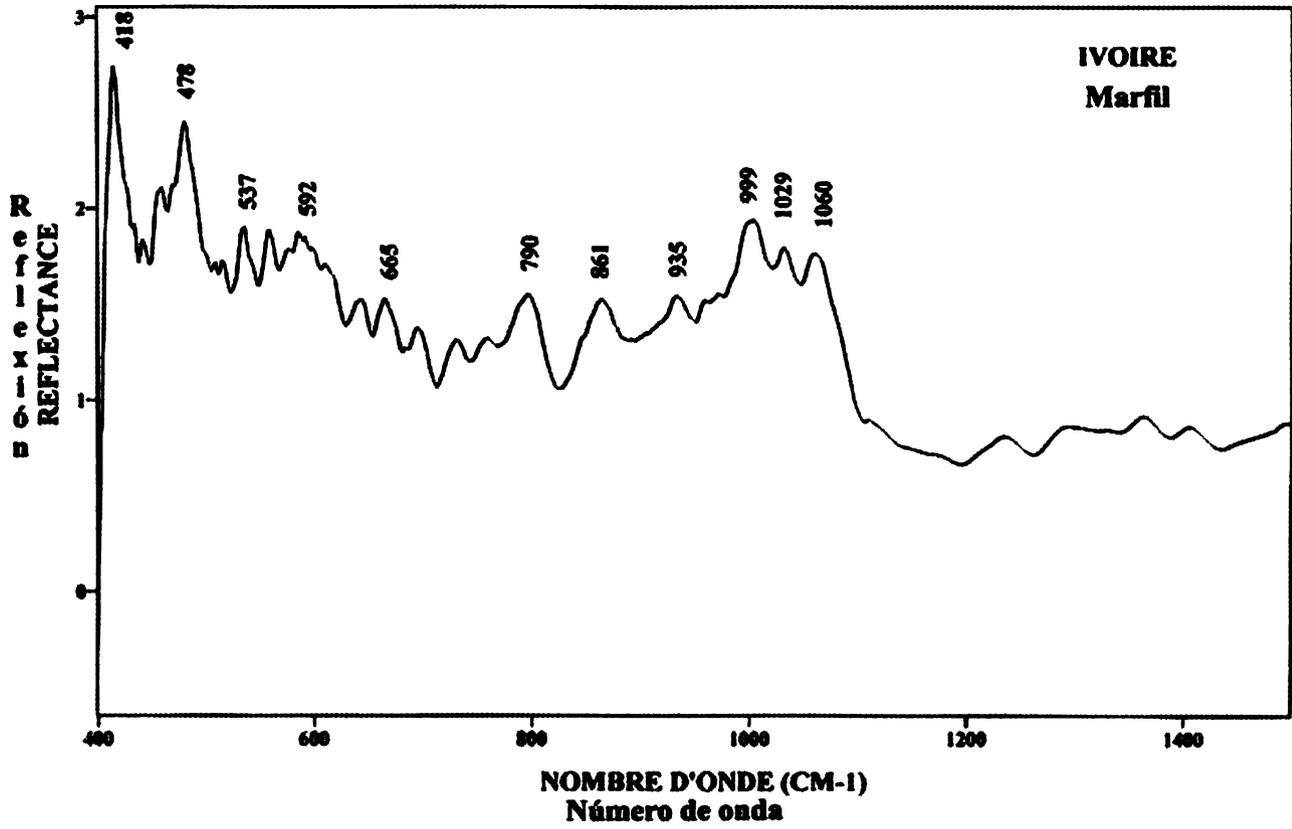




6. Compuestos orgánicos.







7. Agregados minerales, rocas y materiales pétreos.

