

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE INGENIERÍA

Caracterización estructural de ópalo del estado de
Querétaro mediante técnicas analíticas

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Ingeniero Físico

Presenta:

Luis Fernando Vázquez Rosales

Directora de tesis:

Dra. Beatriz Marcela Millan Malo

Querétaro, México,
Marzo 2025

INGENIERÍA FÍSICA

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



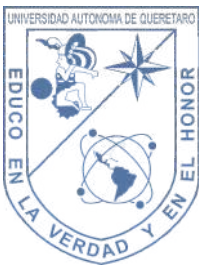
SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería Física



Caracterización estructural de ópalo del estado de Querétaro mediante técnicas analíticas

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
Ingeniero Físico

Presenta:

Luis Fernando Vázquez Rosales

Dirigido por:

Dra. Beatriz Marcela Millán Malo

SINODALES

Dra. Beatriz Marcela Millán Malo
Presidente

Firma

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz
Secretario

Firma

Dra. Margarita Contreras Padilla
Vocal 1

Firma

Dra. Carmen Leticia Peza Ledezma
Vocal 2

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Suplente

Firma

Dra. María de la Luz Pérez Rea
Directora de la facultad

Firma

Centro Universitario
Querétaro, QRO. México.
Marzo 2025

© 2025 - Luis Fernando Vázquez Rosales

All rights reserved.

Espero encontrar en este proyecto, un poco de mi, quiero dejar que mi propio trabajo refleje a mi persona, y en consecuencia de los anterior, este proyecto es una construcción de muchas personas que hicieron real la realización de mi propia obra.

Quiero empezar por los primeros autores de esta realidad, a Lilia Rosales y Fernando Vázquez, mis padres, no de la manera normal donde uno agradece su apoyo y esas cosas, si no, de la manera que realmente es para mí.

A mi madre: No tendría el corazón ni la motivación que me lleva a intentar ser lo mejor de mi. Te entrego mi mejor esfuerzo, mis energías y todas mis emociones. Gracias por darme el apoyo para seguir.

A mi padre: Nadie mejor que me hubiera enseñado a trabajar de la mejor manera, a siempre ser dar todo por lo que todo lo vale. A ti te entrego todos mis logros, mis sueños cumplidos y esperanzas. Gracias por darme la fuerza para seguir.

A mis hermanas, Daniela y Dariana, solo por ustedes dos, todos los días espero ser mejor, son el motor de mi existencia, espero un día encuentren en mi el refugio que quiero ser para ustedes. El tiempo que pase yo en esta tierra, siempre será el tiempo que estaré para ustedes. Espero un día sientan un poco de todo el orgullo que me da ser parte de sus vidas. Sigán inspirando a quienes están cerca.

A mi familia, que, a veces más cerca, a veces un poco más lejos, han sido el respaldo para nosotros.

A mi hermano mayor, Erick, a quien el universo decidió un día hacernos coincidir y hasta ahora nos ha llevado por senderos increíbles.

A quienes un día entraron a mi vida y con palabras adornadas y frases referenciadas me ofrecieron un refugio de la realidad y un hogar a donde estar bien. Que además me impulsaron a no tener miedo de ser. Infinito regocijo cruzar nuestros caminos.

A mis mentoras, Dra. Bety Millán quien me permitió aprender lo que puedo escribir ahora, Dra. Carmen Peza quien siempre tenía palabras de aliento, de apoyo y de sabiduría. Escucharlas siempre me llevó por el mejor camino.

Al sensei Roberto Avilés, quien no solo me enseñó a cuidar de mi forma terrenal, si no, que la disciplina y el esfuerzo siempre dan los mejores resultados.

Especialmente gracias infinitas a cada persona que ha logrado permear en mi, cada persona que por un momento confío en esta persona y que compartimos un momento. Son pocos en realidad, pero toda su persona vale por miles.

Finalmente, esto y todo lo que haga en el futuro, especialmente dedicado a aquellos tontos que sueñan. Para nosotros que imaginamos y creamos.

Agradecimientos

Especialmente al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada por permitirme desarrollar este proyecto, al laboratorio de espectroscopia óptica y especialmente al equipo del laboratorio de difracción y fluorescencia de rayos X, El Dr. Eric Rivera Muñoz y las Dras. Beatriz Millán y Carmen Peza, al M.C. Manuel Aguilar Franco del laboratorio de microscopía.

A los integrantes de mi comité, la Dra. Margarita Contreras y el Dr. Rufino Nava, por su tiempo y disposición para evaluar mi proyecto.

A mis compañeros en esta travesía en el camino sinuoso de la física, Erick Orduña, Dylan Moreno y Evelyn Zúniga, sin estas personas el camino habría parecido imposible.

A mi mentora, la Ing. Física Laura Aline Modesto Campa por siempre el apoyo técnico y anímico.

Al jefe de grupo de los grupos unificados Esteban Cervantes.

Resumen

El ópalo es un mineraloide conocido por su apariencia. Es un material con características estructurales que cumplen con especificaciones muy puntuales que hacen posible la existencia de las propiedades ópticas que pueden exhibir. Se encontró que las partes cristalinas del material son estructuras que no todos los ópalos a nivel mundial poseen, marcando una gran diferencia entre los ópalos mexicanos y los ópalos de otras naciones. Se presentaron los resultados de las técnicas analíticas con las que se analizaron los ópalos queretanos, las técnicas de difracción de rayos X (DRX), así como fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (FRXED) y espectroscopías Raman e infrarroja; se muestra la morfología de las nanoestructuras que permiten la interacción de la luz con los ópalos y producen la propiedad óptica de la opalescencia mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (MEB). Con base en los resultados analíticos se logró modelar los espectros mediante deconvoluciones por potenciales gaussianos y lorentzianos modificados. Con los resultados obtenidos, se pudieron inferir las estructuras cristalinas del material y se determinó la forma en que están contruidos los enlaces del silicio con los oxígenos del principal constituyente del ópalo; igualmente, se determinaron los elementos presentes en cada muestra, los cuales darían pigmentos o variaciones en el aspecto de las muestras. Finalmente, se relacionan los resultados experimentales con los datos encontrados en la bibliografía, permitiendo recopilar las características del material y proponer modelos del material que darían sentido a lo que se puede observar y lo que ha sido investigado.

Palabras clave— Ópalo, caracterización, difracción de rayos X, espectroscopías, deconvoluciones.

Abstract

Opal is a mineraloid known for its appearance. It is a material with structural characteristics with very specific requirements, making possible the existence of the optical properties that it can exhibit. It has been found crystalline regions in the material of structures that are not present in opals from other parts of the world, highlighting a significant difference between Mexican opals and those from other regions. The results of the analytical techniques used to study opals from Queretaro are presented, including X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), and Raman and infrared spectroscopy. The morphology of the nanostructures responsible for light interaction in opals, which make possible the optical phenomenon of opalescence, is demonstrated using scanning electron microscopy (SEM). Based on the analytical results, the spectra were modeled using deconvolutions with modified Gaussian and Lorentzian potentials. From the obtained data, the crystalline structures of the material were inferred, and the bonding configurations between silicon and oxygen in the primary constituent of opal were determined. Additionally, the elemental composition of each sample was identified, which contributes to the pigmentation or variations in the appearance of the specimens. Finally, the experimental results are correlated with data found in the literature, allowing for the compilation of the materials characteristics and the proposal of models that explain both the observed phenomena and previous research findings.

Keywords— Opal, characterization, x-ray diffraction, spectroscopy, deconvolutions.

Índice general

Agradecimientos	I
Resumen	II
Abstract	III
Lista de figuras	VII
Lista de tablas	VIII
1. Introducción	1
1.1. Minería mexicana	2
1.2. Minerales	3
1.3. Desarrollo tecnológico	3
2. Objetivos e Hipótesis	5
2.1. Objetivo general	5
2.2. Objetivos particulares	5
2.3. Hipótesis	5
3. Fundamentos teóricos	6
3.1. Ópalos	6
3.1.1. Polimorfos del SiO_2	8
3.2. Rayos X	8
3.3. Estado sólido	10
3.3.1. Cristales	11
3.3.2. Redes	11
3.4. Microestructura	15
3.5. Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva	16
3.6. Difracción de rayos X	17
3.6.1. Funcionamiento del equipo de DRX	21
3.7. Consideraciones sobre radiación	21
3.8. Espectroscopía Raman	22
3.9. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	25
3.10. Microscopía por escaneo electrónico	26
3.11. Modelado matemático	30
4. Metodología	31
4.1. Materiales	31
4.2. Caracterización	36
4.3. Modelado de resultados	40

5. Análisis de resultados	41
5.1. Fluorescencia de rayos X	41
5.2. Termogravimétrico (TGA)	49
5.3. Difracción de rayos X	50
5.3.1. DRX en altas temperaturas	54
5.4. Espectroscopia Raman	58
5.5. Modelado matemático	63
5.6. Espectroscopia de infrarrojos	73
5.7. Microscopía	74
6. Discusión	80
6.1. TGA	80
6.2. DRXHT	81
6.3. Composición	83
7. Conclusiones	86
Bibliografía	86

Índice de figuras

3.1. Espectro electromagnético (Hecht, 2017)	10
3.2. Red espacial en un plano (Cullity y Stock 2014)	12
3.3. Estructura en la base de la red: a) Red puntual. b) Base diatómica. c) Base sobre la red puntual. Elaboración propia	12
3.4. Catorce redes de Bravais (Cullity y Stock 2014)	13
3.5. Red tres dimensional (Cullity y Stock 2014)	13
3.6. Celda unitaria trasladada (Cullity y Stock 2014)	15
3.7. Difracción de luz visible (Hecht, 2017)	17
3.8. Frentes de onda circulares (Hecht, 2017)	18
3.9. Diagrama de Bragg. (Cullity y Stock 2014)	19
3.10. Goniómetro, (Bruker, 2024)	21
3.11. Transiciones energéticas de la molécula diatómica (Ferraro, Nakamoto y Brown, 2003)	23
3.12. Energía de cada tipo de espectroscopia (Ferraro, Nakamoto y Brown, 2003)	23
3.13. Cambio en la polarización del CO ₂ (Ferraro, Nakamoto y Brown, 2003)	24
3.14. Esquema de la dispersión de energías en el microscopio. Elaboración propia.	28
3.15. Esquema de volumen de energías en el microscopio. Elaboración propia.	28
4.1. Ópalo transparente	31
4.2. Ópalo blanco	32
4.3. Ópalo naranja	32
4.4. Ópalo doble	33
4.5. Ópalo doble, cara transparente	33
4.6. Segundo ópalo blanco	34
4.7. Ópalo <i>Pavorreal</i>	34
4.8. Ópalo de fuego	35
4.9. Segundo ópalo transparente	35
4.10. Tres ópalos de mayor interés	37
4.11. Polvos de los ópalos	39
5.1. Espectro ED-FRX ópalo transparente	42
5.2. Espectro ED-FRX ópalo blanco	42
5.3. Espectro ED-FRX ópalo naranja	43
5.4. Espectro ED-FRX ópalo doble, lado transparente	44
5.5. Espectro ED-FRX ópalo doble, lado rojo	44
5.6. Espectro ED-FRX del sustrato	45
5.7. Espectro ED-FRX del ópalo de fuego	46
5.8. Espectro ED-FRX del ópalo <i>pavorreal</i>	46
5.9. Espectro ED-FRX del ópalo blanco	47
5.10. Espectro ED-FRX del ópalo transparente grande	47
5.11. TGA del ópalo doble, valores de interés	49
5.12. TGA y velocidad de pérdida de masa	49

5.13. Difractogramas de las primeras muestras de ópalo	50
5.14. Difractogramas de las siguientes muestras de ópalo	50
5.15. Difractograma e interpretación del ópalo doble	52
5.16. Difractograma e interpretación del ópalo naranja	52
5.17. Difractograma e interpretación del ópalo blanco grande	53
5.18. Comparación del patrón del polvo seco y original para el OBG	54
5.19. Comparación del patrón del ópalo doble antes y después del TGA	55
5.20. Difractograma interpretado del ODC TGA	55
5.21. Comparación de los patrones a diferentes temperaturas en la muestra ODC	56
5.22. Espectro Raman para el lado transparente del ópalo doble	58
5.23. Espectro Raman para el ópalo naranja	58
5.24. Espectro Raman para el ópalo blanco grande	59
5.25. Mancha del ópalo blanco	60
5.26. Ópalo blanco al microscopio Raman	60
5.27. Espectro Raman para ópalo blanco, en una mancha	61
5.28. Espectro Raman para ópalo doble, con tratamiento térmico	62
5.29. Deconvolución del patrón para el ópalo doble	63
5.30. Deconvolución del patrón para el ópalo blanco grande	64
5.31. Deconvolución del patrón para el ópalo naranja	65
5.32. Cálculo del tamaño de cristalito para el OBG	66
5.33. Cálculo del tamaño de cristalito para el ON	66
5.34. Cálculo del tamaño de cristalito para el ODC	67
5.35. Deconvolución espectro Raman del ópalo doble	68
5.36. Deconvolución espectro Raman del ópalo Blanco G	68
5.37. Deconvolución espectro Raman del ópalo naranja	69
5.38. Deconvolución del espectro para el ópalo doble, modelado en GeoGebra	69
5.39. Deconvolución del espectro para el ópalo blanco grande, modelado en GeoGebra	70
5.40. Deconvolución del espectro para el ópalo naranja, modelado en GeoGebra	71
5.41. Espectros de Infrarrojos	73
5.42. Primera microscopía del ópalo doble x500	74
5.43. Microscopía del ópalo doble x10k	75
5.44. Microscopía del ópalo transparente x4.98k	75
5.45. Microscopía del ópalo naranja x500	76
5.46. Microscopía del ópalo blanco x30	76
5.47. Ópalo blanco	77
5.48. Ópalo blanco grande	77
5.49. Ópalo naranja	78
5.50. Ópalo doble	78
5.51. Microscopía del ópalo blanco x5k	79
6.1. Celda tetragonal de la Cristobalita	83
6.2. Celda cúbica de la Cristobalita alta	84
6.3. Celda monoclinica de la Tridimita baja	85
6.4. Celda hexagonal del cuarzo	85

Índice de cuadros

3.1. Sistemas tres dimensionales de las redes	14
5.1. Composición del ópalo transparente	41
5.2. Composición del ópalo blanco	42
5.3. Composición del ópalo naranja	43
5.4. Composición del ópalo doble, cara transparente	43
5.5. Composición del ópalo doble, cara roja	44
5.6. Composición del sustrato del ópalo	45
5.7. Composición del ópalo de fuego	45
5.8. Composición del ópalo <i>pavorreal</i>	46
5.9. Composición del ópalo blanco	47
5.10. Composición del ópalo transparente grande	47
5.11. Resumen de resultados para FRX	48
5.12. Resumen de resultados de difracción de rayos X	51
5.13. Análisis de los resultados de espectroscopía Raman	59
5.14. Análisis de los resultados Raman de la mancha del OB	61
5.15. Análisis de los resultados Raman del ODC con tratamiento	62
5.16. Datos obtenidos de cada señal para el ópalo doble	63
5.17. Datos obtenidos de cada señal para el ópalo blanco grande	64
5.18. Datos obtenidos de cada señal para el ópalo naranja	65
5.19. Datos obtenidos de Raman para el ópalo doble	70
5.20. Datos obtenidos de Raman para el ópalo doble	71
5.21. Datos obtenidos de Raman para el ópalo doble	72
6.1. Masas atómicas del ópalo	80
6.2. Rampa de temperatura para DRX HT	82

Introducción

¿Hay algún informe objetivo que no esté contaminado con literatura? – JL Borges.

A tempranos inicios de la conciencia humana, miles de preguntas que inundaron la mente de aquellas primeras personas que al observar el cielo de noche no podían dejar de traspasar los límites de conocimiento, formarían a aquellos que dedicarían su vida a describir un nuevo mundo, comprender y transmitir aquellos descubrimientos, observar el universo completo desde las bases que sus antecesores lograron sustentar.

Y así, solo con lo que podían observar al alcance de sus posibilidades, midieron el mundo, dieron sentido a la noche y al día, comprendieron su propia imagen y mostraron a los demás humanos hasta donde podía llevar la curiosidad de algunos, les llamaron filósofos, pensadores, científicos, académicos.

Por naturaleza, el humano se ha encontrado maravillado por aquellas escenas ofrecidas por la naturaleza, tan solo comenzar por la maravilla de la existencia de un rango de ondas electromagnéticas que nos permita encontrar tantos colores en el cielo, en las plantas, las flores, los animales, las rocas y los minerales.

Los ópalos son minerales conocidos por su alto valor estético.

Destouches describe la estética como la parte fácil del arte. Para la modernidad, la estética es discernir objetivamente entre lo que es bello y lo que no.

Por otro lado, el poeta y filósofo Francesco Petracca encontraba que el juicio estético se basa sobre el sujeto y no sobre el objeto, dando una visión subjetiva en aquello que es bello. Lo define en los parámetros de *la formae gratia* (la gracia de la forma), la cual venía acompañada de valores que le describían, como lo era la *optabile* (codicia) , capacidad de ser *non inamoenum visui* (agradable para la vista) y la capacidad de ser *ornamentum* (ornamental). La definición de la estética venía acompañada del desprecio por el objeto. Tatarkiewicz and Martín (2002).

En la actualidad, los ópalos siguen siendo vigentes obras de la tierra con caras hermosas y potenciales espectaculares.

Son una obra basada en un elemento tan abundante y un compuesto primordial, construido de tal manera para guardar la historia de la tierra en su interior, con la suficiente ironía como para llamar *ópalo de fuego* a una variedad cuyo interior es agua en un estado casi incomprendido.

1.1. Minería mexicana

La minería mexicana es de gran valor por los recursos que se pueden extraer, en múltiples estados de la república se pueden encontrar minas donde se han identificado minerales históricos, como ejemplo, en minas de Sonora se pueden encontrar minerales como la moctezucita (mineral radioactivo por su contenido de uranio y telurio), la quetzalcoalita o la tlalocita.

En múltiples regiones del estado podemos encontrar variedades sumamente importantes de silicatos, con aplicaciones diversas. En zonas turísticas, por ejemplo, uno de los principales atractivos son los minerales encontrados en estas regiones.

En todo el estado, principalmente en cercanías de las regiones de Tequisquiapan, Bernal, San Juan del Río, a orillas de Colón se pueden encontrar minas de ópalos.

El estado de Querétaro es parte del cinturón volcánico transversal mexicano, teniendo tan solo en la zona metropolitana del estado, compuesta por los municipios de Querétaro, El Marqués y Corregidora, cuatro volcanes inactivos, Ferrari et al. (2005).

Por el periodo de actividad volcánica se generaron minerales de diferentes tipos de formación, con necesidad de condiciones específicas.

Tomando en cuenta el tipo de suelo encontrado en la región montañosa de Querétaro, es de esperarse que se puedan encontrar minerales con propiedades sumamente importantes. Wilson et al. (1955) mencionan en un estudio realizado en el estado, la presencia de vestigios que podrían explicar la presencia de piedra caliza volcánica en las regiones mineras actuales, específicamente hacen mención del distrito minero El Doctor. Fitz-Díaz et al. (2018) retoman la investigación para confirmar la composición del suelo mexicano.

Se explica el origen de sedimentos generados desde el jurásico superior por cambios litológicos y deposición de rocas. Este tipo de minerales abunda en regiones de alta actividad volcánica y presencia de minerales metamórficos, así como sedimentos y areniscas con precursores de diversas silices, como aluminosilicatos, cuarzos, entre otros.

Es de conocimiento que el estado de Querétaro está dentro de uno de los sistemas montañosos más importantes de México y de América del norte, la Sierra Madre Occidental, Ferrari et al. (2005), lo cual data vestigios de actividad tectónica y de modificación morfológica y fisiológica del suelo, dando paso a minerales y formaciones que no tendrían lugar en otro tipo de mina, por lo cual, el estado de Querétaro es una región que más ha sido explotada por la minería desde siglos atrás. Los minerales explotados han sido principalmente cinabrio, granate, blendas o sulfuros de zinc, y particularmente de ópalos, como los son, las minas de la Trinidad en Tequisquiapan, las minas Iris y Guacamaya en Colón o Coremi en Cadereyta Cruz-Ocampo et al. (2007).

Igualmente, Aguirre et al. (2010) data la historia de la formación volcánica en territorio queretano, causando la formación de fallas estructurales en el suelo, vestigios de al menos tres volcanes en el área metropolitana del estado y el origen a depósitos de roca ignimbrita.

En el artículo que habla específicamente de la formación de la falla conocida como El Graben de

Querétaro, Aguirre et al. (2010) documentan las áreas que constituyen al Graben, incorporándolo en la faja volcánica transmexicana, mostrando además que esta sigue activa en movimientos telúricos casi imperceptibles, pero que han causado desplazamientos menores de tierra de poca estabilidad en construcciones a las fronteras de las fallas.

1.2. Minerales

Por la misma razón antes mencionada, considerando el hecho de la formación y desarrollo volcánico en eras prehistóricas, en los alrededores e interiores del estado se puede encontrar una gran diversidad de minerales característicos de formación ígnea, además de la presencia de cuerpos de agua bajo los mantos, propiciando así la formación de materiales con propiedades sumamente importantes.

El cuarzo y las diferentes fases del dióxido de silicio (SiO_2) son los minerales más abundantes en la corteza terrestre, encontrándolos en todo tipo de minas.

Sin embargo, muchas de las fases de este mismo compuesto dependen completamente de las condiciones de formación y el entorno que las precede. Por ejemplo, las fases de SiO_2 conocidas como Cuarzo alto, hacen referencia a un tipo de cuarzo que solo se da a condiciones de presión y temperatura que van en un rango de 867°C y hasta alrededor de 37Kbar. Cortes Escobedo (2005).

De una manera similar, el ópalo requiere de condiciones muy específicas para formar muchas de las variedades que presenta, además de requerir un cuerpo de agua cercano del cual pueda encapsular agua entre las moléculas de sílice para hacerlas parte de su misma formación molecular.

El ópalo es un tipo de sílice semicristalina que presenta una estructura $SiO_2 \cdot nH_2O$, haciendo referencia a la presencia de enlaces con moléculas de agua, en diferentes ordenamientos y redes estructurales.

Existen muchas variedades de ópalos que pueden ser encontrados a la cercanía del estado de Querétaro, de las cuales hay tres grandes conjuntos, y de cada uno salen más clasificaciones, dependientes de propiedades macroscópicas físicas, como lo puede ser el color, la presencia de iridiscencia y más aspectos que catalogan las piezas.

1.3. Desarrollo tecnológico

Existen pruebas que sustentan el potencial tecnológico que respalda el uso de ópalos en la instrumentación de aparatos con diferentes objetivos. Por ejemplo, Salas Juárez (2014) mostró la utilidad de uno de los efectos físicos del ópalo sintético como dosímetro de radiación.

Otro trabajo similar es el de Hernández Ortiz (2013) como un material biocompatible que presenta termoluminiscencia de alto desempeño, mostrando un gran interés en el uso de sílices en estructuras biológicas, abriendo nuevos panoramas en la biotecnología.

Morante (2018) hace un recubrimiento de cobalto en las esferas de sílice en ópalos, mostrando una innovación en el material compuesto con nuevas propiedades, mejorando la opalescencia con una implementación de un elemento metálico.

Tomando en cuenta investigaciones donde se requieren materiales opalescentes como precursores, como es el caso de Li et al. (2010), es notable que el ópalo es un material con funcionamientos específicos, con muchas utilidades que aún no se han determinado, como lo es, en este caso, fungir como base de otro material.

La importancia de estudiar estructuras y dispositivos semiconductores en la actualidad nos acerca a un avance acelerado a desarrollar tecnología que sea capaz de superar los retos y sobrepasar las expectativas, cubriendo más allá de la necesidad, en palabras de Deen and Pascal (2006), los dispositivos semiconductores continúan ocupando una posición tecnológica en la construcción de electrónicos para una amplia variedad de aplicaciones.

Igualmente, es bien conocido que el silicio es uno de los precursores más importantes para el desarrollo de semiconductores. Ling et al. (2008) menciona la importancia y conveniencia del silicio en las celdas solares, chips reducidos en tamaño, entre otras cosas. En el mismo artículo se desarrolla el uso de sílices amorfas, desmintiendo la necesidad de estructuras de alta cristalinidad en semiconductores.

Adler (1977) consta que los sólidos cristalinos simplifican los cálculos cuantitativos; sin embargo, no es de esencial importancia para explicar varias de sus propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas, desarrollando así un dispositivo semiconductor a base de sílices amorfas con diferentes impurezas.

Con base a lo anterior, parece importante mencionar que Cortes Escobedo (2005) deja un estudio precursor en el que expresa encontrar bandas ópticas prohibidas en regiones similares a las existentes en semiconductores.

Basado en el trabajo de Yablonovitch (2001), se plantea el uso de tecnología emergente: los cristales fotónicos, estructuras que permiten el control de la interacción de la radiación electromagnética dentro y fuera del espectro visible con la materia para el uso más óptimo de los materiales.

Objetivos e Hipótesis

Para un hombre, comprender el mundo es reducirlo a lo humano, marcarlo con su sello. El universo del gato no es el universo del oso hormiguero. – A Camus

2.1. Objetivo general

Estudiar las características estructurales, mediante técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica y espectroscopías Raman e Infrarroja, de diversos ópalos provenientes del estado de Querétaro para entender y correlacionar con sus propiedades ópticas.

2.2. Objetivos particulares

1. Dar seguimiento a los estudios que existen sobre la caracterización de ópalos en el estado de Querétaro, con el fin de explotar este recurso en todas las áreas posibles.
2. Analizar muestras de cuatro tipos de ópalos; el de fuego, el noble, el lechoso y la variedad pavorreal, por las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopías infrarroja y Raman, microscopía electrónica, entre otras, para la identificación de las fases cristalinas y amorfa y la determinación de su estructura.
3. Determinar la estructura y las impurezas presentes en la estructura para cada tipo de ópalo.
4. Estudiar el cambio de fase cristalina de los ópalos al variar la temperatura para ayudar en la comprensión de sus propiedades estructurales.

2.3. Hipótesis

La caracterización, mediante técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica y espectroscopías Raman e Infrarroja, arrojará información sobre las propiedades y las diferencias entre las fases cristalinas presentes en las variaciones de las formas de sílices, para diferentes tipos de ópalo mexicano, permitiendo considerar este mineral en innovaciones tecnológicas.

Fundamentos teóricos

El criminal (el crimen de la mente) no implica la muerte; el criminal es la muerte misma. – G Orwell.

3.1. Ópalos

Los ópalos son mineraloides conocidos por su aspecto multicolor. Tiene una fórmula química $SiO_2 \cdot nH_2O$, considerándose entonces una variación de una sílice hidratada.

El juego de colores visibles en un ópalo se manifiesta por la interacción de la luz visible con las nanoesferas presentes al interior de los ópalos, las cuales están en el orden de magnitud del rango de las ondas electromagnéticas visibles, de esta manera el material interactúa y muestra coloración física.

Existen múltiples variedades del ópalo, con diferentes grados de juego de color, diferentes colores generados por pigmentación química y aún más importante, diferentes orígenes, diferentes estructuras y diferentes propiedades físicas.

Se tiene registro de dos grandes grupos que componen a los ópalos naturales; aquellas especies que causan patrones de difracción de rayos X, indicando buenos índices de cristalinidad y especies que muestran picos de difracción muy difusos, indicando una primera clasificación de los grupos de ópalos, Jones et al. (1964).

En el mismo artículo se reporta haber encontrado la formación de ópalos naturales con estructuras que son casi iguales a la formación de alfa cristobalita, al contrario de las muestras que son materiales casi amorfos.

En complemento al anterior, Cai et al. (2021) exponen las tecnologías emergentes a base de deposición de coloides en cristales fotónicos a base de materiales estructurados como los ópalos de sílice amorfa.

Se tiene registro de ópalos mineraloides de cualidad amorfa, semicristalina y de una estructura muy cercana a un material altamente cristalino, además de los llamados ópalos biogénicos, los cuales se han encontrado inmersos en fósiles óseos en regiones australianas, presentando nuevas variedades de ópalo, Mustoe and Smith (2023).

Pewkliang et al. (2008) hace una investigación de los antes mencionados ópalos biogénicos de alta opalescencia y su síntesis natural dentro de huesos fosilizados.

En múltiples artículos donde se habla del origen geográfico de los ópalos, se hace una distinción estructural muy bien demarcada dependiendo de la zona de extracción, por ejemplo, los ópalos australianos no presentan una estructura cristalina, y al ser material muy amorfo, muestra un patrón de difracción sin picos definidos, a diferencia de algunos especímenes mexicanos que presentan estructuras similares a otros cristales constituyentes como lo es la cristobalita, mostrando patrones de difracción con picos mejor identificables, además de tener otros tipos de mineral, como la tridimita en ópalos mexicanos o algunos óxidos que dan colores a las rocas.

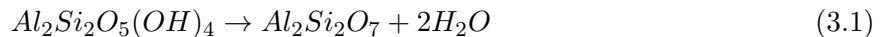
García and de Pablo Galán (2004) datan la cuenca extendida en el valle de México, comprendida por un área de $7,160 \text{ km}^2$ en la parte central del país, el cual fue formado en la época de actividad volcánica donde se generarían secuencias gruesas de basaltos y andesitas.

En dicho artículo se tiene el registro de los cambios abruptos generados por actividad volcánica intensa en el periodo del Plioceno que formaría depósitos complejos de diferentes compuestos a base de silicio.

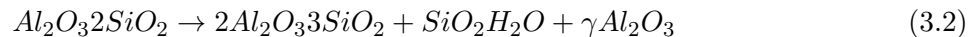
Los suelos analizados en las zonas más hacia el norte de la región de la cuenca se encontraron gravas de múltiples constituciones, entre las cuales se destaca la formación de caolines y feldespatos, donde las fases más representativas contienen vidrios volcánicos, cuarzos y ópalos, además de otros varios minerales hidratados, como la $2H_2O$ –esmectita entre las capas de caolinitas.

Igualmente en los resultados de García and de Pablo Galán (2004) se registra la presencia de óxidos de aluminio en forma Al_2O_3 , óxidos de hierro, magnesio, calcio, entre otros.

Deju et al. (2021) caracterizaron arcillas de caolín, principalmente constituidas por aluminosilicatos, donde reportan un cambio estructural y una pérdida de masa del 13.76 % en un rango de 530 a $590^\circ C$ por un proceso de deshidroxilación en kaolinita pura, pasando a la fase de metacaolinita amorfa hidratada, creando la reacción:



En el mismo artículo se menciona que al calentar hasta un rango de 900 a $1000^\circ C$ existe una transformación exotérmica en diferentes fases cristalinas y silicas amorfas:



En la reacción se observa que uno de los productos resultantes es una sílice hidratada amorfa, con la estructura de ópalo.

De lo anterior se puede inferir que existen fases dentro de los ópalos con múltiples estructuras, no solamente las formas de sílice, cambiando varias de las propiedades del ópalo, formando minerales no tan homogéneos como se esperaban originalmente, modificando algunas de las características.

Es importante mencionar que, junto con las arcillas precursoras, existe materia orgánica que pudiera encontrarse encapsulada dentro de diferentes materiales, cambiando las propiedades en ciertas regiones, Julca-Otiniano et al. (2006).

3.1.1. Polimorfos del SiO_2

Nombrado por su lugar de descubrimiento, la cristobalita es un cristal tradicionalmente tetragonal, formado a partir de cambios en las condiciones de humedad y temperatura, con precursores en los sulfatos ácidos o incluso por cambios de areniscas metamórficas.

Wagstaff (1969) reporta que existen cambios en la estructura por cristalinización de cristobalita entre los $1347^{\circ}C$ y los $1618^{\circ}C$ y presenta un comportamiento lineal de su expansión con respecto al tiempo transcurrido, en el artículo más reciente de Terrani et al. (2014) se retoma la experimentación para confirmar este resultado.

La cristobalita es un material policristalino, es decir, no se compone de un solo cristal orientado crecido a su misma forma; en su lugar, se generan microcristales que no siguen la construcción del monocristal.

Holmquist (1961) menciona que tanto el cuarzo como la cristobalita son las únicas fases de sílices puras completamente estables, a diferencia de la tridimita, que se considera como un material binario de fundición incongruente; esto significa que, de ser un sólido de cierta fase, al fundirse puede generar una fase diferente. Pabst and Gregorová (2013) explica el comportamiento de las diferentes fases de sílices respecto a sus propiedades elásticas.

Pryde and Dove (1998) exponen que algunas muestras estables de la tridimita pueden tomar una forma distinta, formando tetraedros de SiO_4 en fases más estables y capas más cercanas entre sí. Mejora la estabilidad del material por la forma en la que se acomodan y Yoo et al. (2011) muestran los diagramas de fase del material, junto con espectros Raman a diferentes condiciones termodinámicas.

3.2. Rayos X

Wilhem Röntgen descubre por accidente la emisión de rayos X desde una fuente de rayos catódicos en el año de 1895. Para 1901 recibiría el primer premio Nobel entregado en el campo de ciencias físicas por la producción de ondas electromagnéticas en la longitud de los ahora conocidos rayos X.

Röntgen estudiaba los efectos de la fluorescencia violeta producida por la aproximación de bobinas de Ruhmkorff con tubos de Hittorff-Crockes, causando los entonces considerados rayos catódicos. Para detener la luz visible, cubre el tubo con cartón oscuro y puede percibir un resplandor verde desde una placa de platino-cianuro de bario. Eventualmente utilizaría papel fotográfico para observar la diferencia de la interacción con diferentes materiales, por ejemplo, la diferencia que mostraba el tejido de la mano y los huesos que la constituyen, White (1999).

Los tubos de Crookes fueron producto de la investigación de los efectos de algunos gases en presencia de alta corriente por medio de electrodos, tenían la capacidad de causar interferencias e imágenes borrosas en las placas fotográficas.

La bobina de Ruhmkorff, ahora conocida como la bobina de inducción, es un elemento de función similar a un transformador, el cual podía generar pulsos de muy alta tensión desde una fuente de

corriente continua. Los cambios de flujo que fueron necesarios para causar una inducción eran causados por un interruptor mecánico oscilante, que periódicamente interrumpía la corriente directa de la bobina.

En la actualidad, es de conocimiento las características de los rayos X, se ha determinado el rango en el que estos son considerados, separando el espectro electromagnético entre longitudes de onda características entre luz ultravioleta y rayos gamma, dentro del orden de magnitud entre los 10^{-10} metros, igualando la unidad del Angstrom, unidad aceptada en el área de cristalografía por simplificar la medición de sistemas moleculares.

El funcionamiento primitivo de los tubos generadores de rayos X está basado en un circuito de funcionamiento simple:

El tubo de Coolidge está construido por un filamento de tungsteno al centro de un cátodo; este se calienta hasta la emisión de incandescencia por transformadores de bajo voltaje. Por consecuencia, emitirá un haz de electrones que impactarán con el blanco al otro lado del circuito.

Entonces, un metal con muy alto punto de fusión estará protegiendo al ánodo

Los rayos X son considerados radiación ionizante, ya que por el orden de magnitud de la onda, tiene la capacidad de interactuar con átomos, causando la equivalente ionización atómica, es decir, producir una emisión electrónica.

Las aportaciones de los Bragg causarían la apertura de una nueva rama muy importante para la electrónica moderna, el estudio de materiales y estudios estructurales desde la constitución molecular y atómica. Uno de los fenómenos más estudiados y que además darían pie a múltiples avances científicos fue la difracción de rayos X, interacción que daría cimiento a considerar a los cristales como materiales cristalinos, basando este comportamiento en el arreglo periódico con el cual se organizaran las moléculas que constituyen la materia, Kittel (2004).

Se considera que los rayos X tienen cuatro propiedades útiles:

Penetrar en la materia sólida, provocar fluorescencia de ciertos compuestos químicos, ionizar los átomos y afectar a placas fotográficas.

Es importante mencionar la diferencia que existe entre los rayos X blandos y duros, ya que los rayos blandos tienen poca capacidad de penetración en comparación de los rayos duros.

Uno de los experimentos que comprueba el poder ionizante que tienen los rayos X se puede observar cuando se carga una lámina de oro de un espectroscopio, al aproximar y encender el tubo que produce los rayos X, se puede apreciar como desciende la lámina, de esta forma se puede notar que se está descargando.

El experimento se explica de la siguiente manera: los rayos X generados ionizan el aire dentro del espectroscopio, retirando los primeros electrones de átomos de oxígeno y de nitrógeno, quedando así moléculas cargadas positivamente.

La ionización de los átomos de un medio es lo que posibilita detener el flujo de rayos X por medio de

un material espeso. Los elementos pesados poseen una mayor cantidad de electrones, por lo tanto, tienen la capacidad de causar una mayor desviación y pérdida de energía.

En la actualidad, se conocen las características de los rayos X como ondas electromagnéticas de muy alta frecuencia, por consiguiente, muy alta energía. Dentro del espectro electromagnético, los rayos X se encuentran mucho después del rango de luz visible, tomando en cuenta el orden se vería de la siguiente manera:

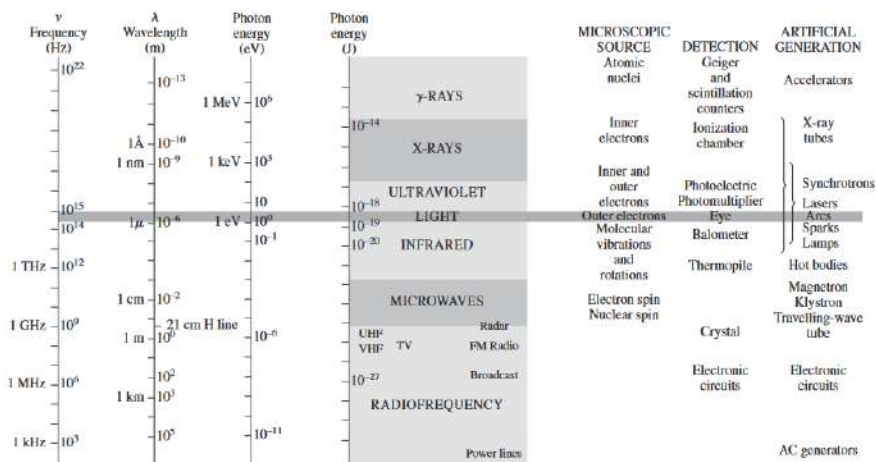


Figura 3.1: Espectro electromagnético (Hecht, 2017)

De la figura anterior, encontramos las ondas más largas, las ondas de radio (que pueden transmitir información), pasando a las microondas (responsables de aumentar la temperatura en los hornos), los infrarrojos (como los emitidos en relación a la radiación calorífica), a la fracción de luz visible, los ultravioletas (parte de la luz solar que puede afectar a la materia) y los rayos X, después de estos se encuentran otros tipos de radiación ionizante, la radiación beta y la radiación gamma.

3.3. Estado sólido

Para el año de 1912, von Laue mostraría que los rayos X pueden ser difractados: Con una lámina delgada de un cristal, suponiendo que la estructura ultramicroscópica tuviera un espaciado similar en un orden tridimensional, actuando como una rejilla de difracción similar a lo que sucede con las rejillas nanométricas que causan difracción de luz visible, comprobando así que los rayos X son ondas electromagnéticas de orden aún más pequeño que las de luz visible, para entonces ya se conocía el efecto en el rango visible con obstáculos ópticos de dimensiones similares.

Para estudiar la física de los materiales sólidos, se puede comenzar con una simplificación de los materiales: los sólidos cristalinos, Cullity and Stock (2001).

3.3.1. Cristales

Un sólido cristalino es una estructura que se compone por una repetición periódica de átomos o moléculas que se extiende en un volumen.

En palabras de Kittel (2004), el estudio riguroso de la física del estado sólido comienza con el descubrimiento del fenómeno de la difracción de rayos X.

El estudio de los rayos X y la difracción de los mismos, abriría un nuevo campo que permite conocer las estructuras de los sólidos. La cristalografía comienza con el estudio de las redes periódicas, la localización de los átomos en los sólidos y la idealización de las redes por las que se compone un cristal.

A grandes rasgos, las propiedades electrónicas de los cristales pueden ser calculadas de una manera más simple y están mejor expresados en términos de cristales.

Un cristal es un sólido que está formado por un arreglo atómico con una traslación constante. Este se forma mediante constituyentes idénticos que se pueden explicar como bloques de construcción.

A diferencia de los cristales, los amorfos y los materiales líquidos tienen una estructura muy similar, por lo que ambos se les suele conocer como líquidos subenfriados, por la disposición no periódica que ambos presentan.

Se puede decir que estos bloques son átomos y grupos de átomos, los cuales formarán réplicas a lo largo de un volumen, formando arreglos periódicos.

La primera observación que llevaría a darle sentido a la convención de los cristales se basa en la construcción de estructuras a simple vista: los cristales encontrados en la naturaleza y en los cristales crecidos en laboratorio muestran un desarrollo de repetición regular de bloques unitarios. Cuando un cristal se está construyendo, dependerá del medio de crecimiento si es que esta forma se verá modificada o no.

Para el siglo X se encuentra que la construcción de estos cristales se da por números enteros, Kittel (2004).

3.3.2. Redes

Los cristales se han definido como arreglos ordenados de átomos y moléculas, ordenados de manera que se pueda definir un patrón repetitivo a lo largo de un volumen. Los cristales tienen una propiedad específica que los separa de los gases y los líquidos, y es que a diferencia de los anteriores, los cristales si se componen de periodicidad y estructura definida.

Para definir las redes de los cristales, será conveniente definir a los motivos que la componen, ya que las redes puntuales están compuestas por la repetición de conjuntos; es decir, cuando se menciona un arreglo en una red puntual, se especifica que se repite una estructura molecular, por ejemplo, a lo largo de la red.

Es importante mencionar que un cristal se compone de redes puntuales, es decir, se toma un motivo de este grupo de átomos y a este se le considera como un punto en la red. La idealización de un cristal perfecto está construido por una representación infinita local de grupos atómicos.

El primer acercamiento con las redes puntuales se define en un plano dos dimensional, el cual es capaz de definir la red, la base y los puntos de cada compuesto:

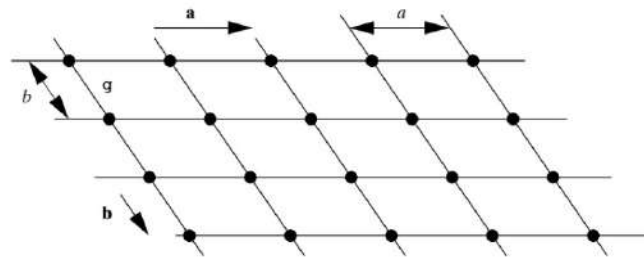


Figura 3.2: Red espacial en un plano (Cullity y Stock 2014)

A esta red se le integran las bases de las moléculas o los átomos que la constituyen, es decir, si tenemos un cristal compuesto solo por un tipo de átomo, este tomará el mismo lugar en el caso de tener un poliatómico:

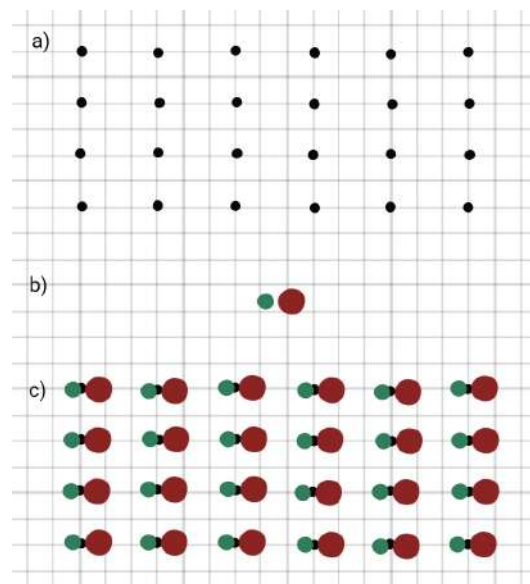


Figura 3.3: Estructura en la base de la red: a) Red puntual. b) Base diatómica. c) Base sobre la red puntual. Elaboración propia

Para comenzar a hablar sobre redes tridimensionales, los cristales se encuentran agrupados en 14 tipos de red, cada uno define la periodicidad del cristal en cuestión, son llamadas redes de Bravais:

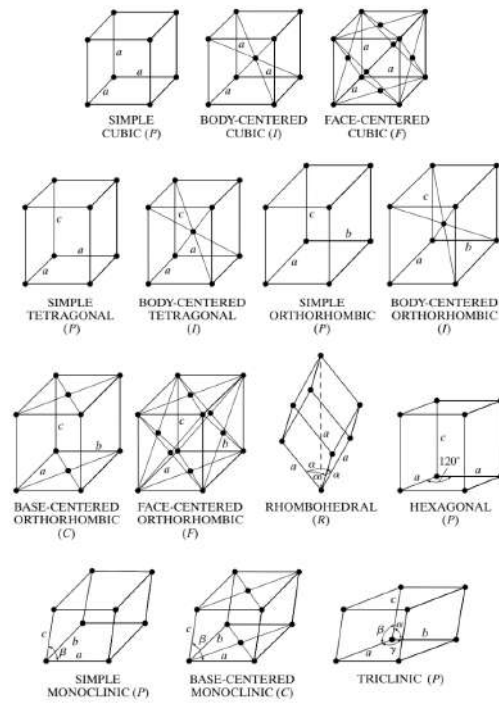


Figura 3.4: Catorce redes de Bravais (Cullity y Stock 2014)

Las bases tridimensionales ya contienen a las celdas unitarias, las cuales se van a mover mediante operaciones de traslación.

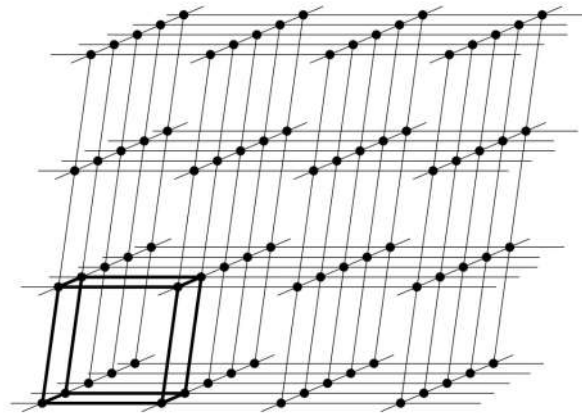


Figura 3.5: Red tres dimensional (Cullity y Stock 2014)

Cada uno de estos define una geometría diferente, construyendo estructuras con notables cambios morfológicos, estos los podemos definir de la siguiente manera:

Cuadro 3.1: Sistemas tres dimensionales de las redes

Sistema	Distancias	Ángulos	Red de Bravais	Símbolo
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
			Centrada en el cuerpo	I
			Centrada en la cara	F
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
			Centrada en el cuerpo	I
Ortorrímico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
			Centrada en el cuerpo	I
			Centrada en la base	C
			Centrada en la cara	F
Rombohedral/Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple	R
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple	P
			Centrada en la base	C
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P

El apartado con el título de *Símbolo de la red* expresa una de las letras con la cual podemos definir la clasificación de un cristal. Dependiendo la notación, será la letra correspondiente, por ejemplo, es posible notar que los grupos *P* denotan los símbolos para sistemas que no tienen elementos más que en los vértices de la red, o aquellas abreviaciones para los que tienen un punto al centro de cada cara (fcc), Cullity and Stock (2001).

A las anteriores se les conoce como celdas. Al momento de definir una celda será prudente diferenciar entre las celdas primitivas y las celdas convencionales.

Se le denomina celda unitaria a una unidad que, mediante desplazamientos traslaciones, tiene la capacidad de construir el cristal.

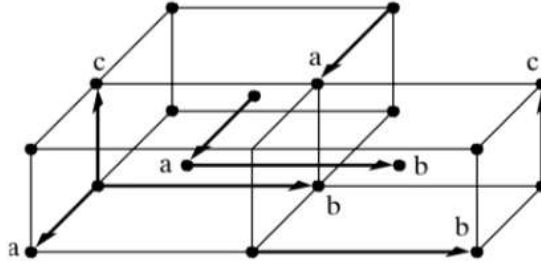


Figura 3.6: Celda unitaria trasladada (Cullity y Stock 2014)

Relacionamos los conceptos de celda con la red mediante la construcción de la red a partir de la repetición de la celda unitaria mediante líneas rectas a lo largo de las tres dimensiones, dicha celda unitaria se construye a partir de la optimización para que al repetir la forma en todo el volumen, exista máxima simetría ocupando el menor espacio posible.

3.4. Microestructura

El fenómeno de iridiscencia presente en varias estructuras de la naturaleza se ha estudiado previamente con la explicación de la presencia de estructuras que asemejan rejillas donde la luz difracta y se dispersa de una manera en la que aparenta colores que no existen como pigmento.

Uno de los ejemplos más conocidos de los pigmentos físicos que se pueden encontrar en la naturaleza son los colores brillantes en plumajes o escamas de diferentes animales, Greenewalt et al. (1960) hace un estudio de las propiedades ópticas de las plumas iridiscentes de algunas especies de colibríes. Fu et al. (2016) complementan el estudio y exploran las posibilidades de aplicaciones bioinspiradas de los colores estructurales.

Además del anterior, existe otra propiedad de los materiales que puede mostrar dispersión de luz de una manera similar; la opalescencia de los materiales se da por la interacción de la luz con las partículas coloidales suspendidas en un medio, haciendo que los haces de luz choquen con estas estructuras y causando desviaciones de los mismos.

Hay trabajos como el de Aguirre Vélez et al. (2008) que utilizan las propiedades de iridiscencia para formar nuevos pigmentos fotónicos, así como el de Luna (2013) quien da un enfoque a la microestructura.

Cortes Escobedo (2005) muestra las microesferas coloidales suspendidas en los ópalos, dando así una respuesta al fenómeno mencionado; sin embargo, también plantea la construcción de estructuras ordenadas de las mismas partículas, generando no solo el fenómeno de opalescencia, sino que, igualmente causando iridiscencia por difracción y refracción por el medio hidratado.

Al ser una estructura amorfa, poco se ha documentado sobre la manera en la que el agua se encuentra presente, Aguilar-Reyes et al. (2005) reporta grupos funcionales de silanoles y agua molecular dispersa en el medio. Igualmente habla sobre la importancia de tener en cuenta la desestabilización que presenta la estructura del ópalo cuando se somete a esfuerzos mecánicos o exposición a altas temperaturas por la pérdida o modificación de la estructura en la deshidratación, mostrando cambios de fase e incluso cambios en la morfología macroscópica de la roca.

3.5. Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva

Esta técnica nos permite conocer la composición química elemental de los materiales que se someten a este tipo de caracterización. Permite la preparación de sólidos, polvos, polvos comprimidos e incluso líquidos. Es útil también para conocer propiedades del material como lo es el espesor del mismo o la composición por capas.

Es una técnica de espectroscopía, sale del rango óptico por el uso de rayos X.

El método tiene dos grandes variables, existen los sistemas de FRX por energía dispersiva y por longitud de onda.

En el caso del equipo utilizado, se clasifica dentro de energía dispersiva, el cual tiene rango de medición desde el sodio ($Z=11$) hasta el uranio ($Z=92$).

El equipo utilizado genera radiación mediante un tubo de plata, irradiando con rayos X la muestra, para esta técnica se puede utilizar también material radioactivo o desde un sincrotrón.

La operación del equipo está basado en la emisión que efectúan los átomos del material al verse excitados por el haz de rayos X, existen tres tipos de interacción de este tipo de radiación con la materia: la fluorescencia, que será el fenómeno que el equipo toma para cuantificar, el efecto Rayleigh y el efecto Compton.

Una fracción de los fotones absorbidos por la muestra causarán fluorescencia, el resto causará radiación retrodispersada, en caso de perder energía, se dará el efecto Compton, el cual consiste en la pérdida de energía del fotón incidente por chocar con un electrón y ceder una parte de su energía al mismo, causando una perturbación al electrón, emitiendo un fotón dispersado y cambiando el estado electrónico. La pérdida de energía es dependiente del ángulo con el cual el electrón fue golpeado. Es conocido también como dispersión no coherente.

Al resto de la energía retrodispersada, el efecto Rayleigh se da cuando el fotón incidente choca con un electrón fuertemente ligado, por lo que este no tiene cambios de orbital pero comienza a oscilar con la misma frecuencia del fotón, de forma que causa una emisión de onda con la misma frecuencia, causando una reflexión del fotón incidente.

Para el caso de los instrumentos de energía dispersiva, se cuenta con un detector que permite medir las energías de radiación característica de la muestra, separando la radiación procedente desde cada elemento, utilizando la dispersión de los fotones.

Ahora, lo que sucede en el caso de la fluorescencia es la interacción del fotón incidente con un electrón de los orbitales más cercanos al núcleo, el fotón incide en el electrón de la capa K , causando una colisión que expulsa este electrón, dejando un hueco en la primera capa electrónica, lo que excita al átomo y lo desestabiliza, causando que otro de una capa superior tome este lugar, por la diferencia de energía, el átomo emite un fotón característico de cada elemento. El equipo tomará esta señal y la va a cuantificar, de forma que cada elemento tiene una energía específica que reporta en el espectro.

3.6. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más importantes en la caracterización de materiales, ya que describe, no solo los componentes, si no las fases en las que se encuentran estructurados los mismos, es decir, al poseer un material de fórmula química SiO_2 , será posible encontrar múltiples materiales, dependerá de como fue la formación del mineral, que va a provocar una formación estructural diferente en cada caso, no será estructuralmente igual tener un material compuesto de Cuarzo (SiO_2), crisobalita (SiO_2), tridimita (SiO_2) o simplemente dióxido de silicio (SiO_2).

Además, con el procesamiento de los datos obtenidos por difracción de rayos X (DRX), será posible encontrar propiedades físicas sumamente importantes por la forma que esboza el patrón de la red de cada material, el tamaño de los cristalitos, la forma de los cristalitos, el índice de cristalinidad (que porcentaje del material es un cristal y que porcentaje del material es un amorfo), entre otras propiedades que serán de muy gran importancia en el estudio de materiales.

La técnica está fundamentada en el fenómeno de la difracción, de manera muy similar a como se produce la difracción de luz visible que podemos observar al incidir haces de luz en obstáculos ópticos, mostrando el comportamiento ondulatorio de los fotones.

Una manera de comprobar que efectivamente los rayos X eran parte del espectro electromagnético, fue comparar el fenómeno, de forma que se confirma su comportamiento ondulatorio al existir difracción.

La difracción de luz visible está basada en lo que se observa cuando un cuerpo opaco se dispone como obstáculo entre una fuente de luz y la pantalla donde se proyecta, en esta proyección se pueden apreciar líneas de oscuridad alternadas con líneas iluminadas:

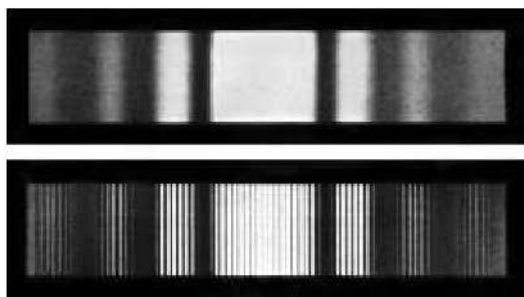


Figura 3.7: Difracción de luz visible (Hecht, 2017)

Para la década de los años 1600 se publica un artículo que estudia los efectos de la desviación de la luz en propagación rectilínea por Francesco Grimaldi, denotando que “El efecto es una característica general del fenómeno ondulatorio que ocurre cuando un frente de onda, [...] la luz se obstruye de alguna manera”. (Hecht, 2017).

Al chocar con un obstáculo óptico, los frentes de onda causan interferencia, lo que a su vez causa una distribución de densidades energéticas particulares, estas serán consideradas los patrones de difracción.

El principio de Huygens - Fresnel sustenta que los puntos no obstaculizados producen ondas esféricas secundarios desde los frentes de onda que inciden en esta rejilla.

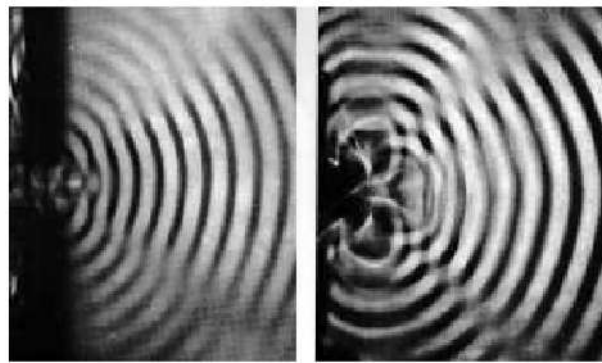


Figura 3.8: Frentes de onda circulares (Hecht, 2017)

La amplitud de estos campos ópticos en cualquier punto es la superposición de las ondas, considerando sus propias amplitudes y las fases relativas.

En la generación de estas ondas circulares, existirá interferencia, lo que hace posible observar esta densidad energética, las regiones oscuras se dan en secciones donde existió interferencia destructiva. La difracción de rayos X se basa en el fenómeno físico descubierto en los obstáculos ópticos por los cuales pasan los frentes de onda de la luz visible:

Cuando un haz de luz visible con una longitud de onda entre los 400 y 700 nanómetros choca con un obstáculo con el mismo orden de magnitud, sucede lo que se conoce como difracción, que es cuando el obstáculo óptico produce diferentes frentes de onda explicados en el experimento de Young, causando interferencias destructivas y constructivas en la proyección obtenida, donde podemos observar un patrón de puntos de luz, Hecht (2002).

Dichos patrones obtenidos por la difracción de luz visible han de servir para calcular, mediante identidades trigonométricas, las longitudes de los obstáculos o aperturas, de esta manera se puede encontrar el grosor de un cabello humano, una rejilla de difracción o un elemento en este rango de

magnitud.

Ahora, en el caso de los rayos X, no se observaba el fenómeno de la difracción hasta que se encontró un obstáculo con órdenes de magnitud similares a la longitud de onda de los rayos X que permitió construir los patrones de difracción como se habían observado con la luz visible, Hammond (2015).

Esta técnica está basada en la superposición de ondas, las cuales se encuentran en condiciones para interferir por el haz monocromático, será posible calcular la distancia interplanar mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

Donde la n representa un número entero, el cual será una de las zonas iluminadas, λ es la longitud de la onda emitida, en caso de los emisores con tubo generador de cobre, esta toma el valor $\lambda = 1.54\text{\AA}$, d será entonces la distancia interplanar del material y θ el ángulo donde se detecta una señal, dado por el goniómetro. Es importante mencionar que esta ecuación solo es válida cuando $\lambda \leq 2d$

De una manera similar a los frentes de onda circulares, al interactuar con la muestra se crearán frentes de onda circulares que pueden interferir entre si, causando claros y oscuros a lo largo del cono de difracción por la interferencia constructiva y destructiva respectivamente de los varios frentes de onda producidos.

La importancia de entender el principio de la cristalografía para entender los resultados de la técnica de DRX radica en la dependencia que existe entre la estructura cristalina del material y su interacción con la radiación. Es posible visualizar la distancia interplanar como grupos de planos paralelos, los cuales van a producir una interacción similar a la que ocurre en la reflexión simple, de forma que los haces reflejan con la condición del ángulo de apertura igual al ángulo con el que llega el haz, y al encontrarse en un grupo de planos, las ondas electromagnéticas de los haces van a interferir, causando así la difracción.

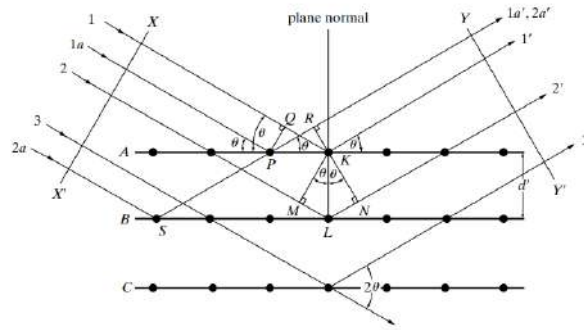


Figura 3.9: Diagrama de Bragg. (Cullity y Stock 2014)

El resultado de realizar este tipo de pruebas de caracterización es un gráfico que muestra la intensidad del haz emitido por la muestra contra la posición angular en la que fue detectado. Al

ser una onda electromagnética, existirá un intercambio energético del haz con los átomos de la muestra. Los electrones que se encuentran en el material van a interactuar con el campo eléctrico del haz, permitiendo la absorción de esta energía, de tal forma que el átomo ahora va a emitir un haz dispersado con la misma longitud de onda que el de la fuente de rayos X, pero con intensidades variables dadas por las zonas de interferencia y el ángulo de incidencia con el cual hubieran llegado.

Además, existen tres factores principales, además de la recombinación electrónica antes mencionada, que pueden variar la intensidad de los haces, como lo son el factor de Lorentz, el de estructura y el de multiplicidad;

El factor de Lorentz está basado en la geometría, con dependencia directa del ángulo θ , siendo un factor el tamaño y la distribución de los puntos de la red recíproca y la esfera de Edwal, causando una densidad de puntos variable en todo el espacio. Además también existe variación de los radios de los anillos de Debye, ya que este es proporcional al seno de dos veces el ángulo, ya que solo es posible detectar una longitud fija, entonces la intensidad que encuentran los detectores será inversamente proporcional a una magnitud relacionada con esta cantidad, específicamente será dada por $(\sin 2\theta)^{-1}$.

El factor de estructura describe la posición de los átomos en una celda unitaria, definiendo una relación entre la intensidad del haz y los átomos en la muestra, tomando en cuenta las coordenadas de la celda.

El factor de multiplicidad está definido como las direcciones equivalentes que pueden tomar los momentos magnéticos de los átomos del material, con esta información es posible encontrar propiedades como la disposición magnética del sólido y la forma de la simetría estructural. Por ejemplo, al decir que tenemos un factor de multiplicidad 1, estamos mostrando que la celda es una cúbica, o que todos sus ejes son equivalentes. Este factor está en función de la combinación de los índices de Miller.

Además de los antes mencionados, igualmente existe un factor de absorción, que debe tomar en cuenta la energía que pueda ser absorbida por el material, esto igualmente dependerá de la densidad y el grosor de las muestras, así como la configuración que se esté utilizando para realizar el análisis, Cullity and Stock (2001).

3.6.1. Funcionamiento del equipo de DRX

Los equipos de difracción de rayos X se componen por tres partes principales: la fuente de rayos X, el goniómetro y el detector:



Figura 3.10: Goniómetro, (Bruker, 2024)

El emisor de rayos X está compuesto por un tubo, con un blanco metálico (en este caso y comúnmente de cobre), de forma que los electrones emitidos por el filamento de tungsteno chocan con esta placa y al frenar causan radiación característica (de longitud $\lambda = 1.54\text{\AA}$), además, se asegura la longitud de onda de la fuente con un monocromador de haces.

Dependiendo del tipo de muestra y los requerimientos del análisis, se establece una configuración para la cual el equipo tendrá un movimiento diferente:

La geometría para la difracción de polvos se conoce como Bragg-Brentano: La muestra quedará fija a la mitad del camino óptico, donde la fuente de emisión de radiación va a rotar a ángulo θ , mientras al mismo tiempo el detector va a rotar en 2θ , de tal forma que, independientemente de la velocidad a la cual se realiza la medición, el emisor del haz irá a la mitad del detector.

3.7. Consideraciones sobre radiación

Si bien es de conocimiento que la técnica de DRX no es un tipo de caracterización considerada como destructiva, es importante saber que existen interacciones que pueden modificar ciertos parámetros estructurales a causa de la interacción que tiene la radiación con diferentes materiales.

Es muy diferente la interacción dependiendo de cada tipo de radiación, tales como son radiación por partículas como protones, núcleos ligeros, rayos gamma, entre otros tipos de energías ionizantes.

Por ejemplo, la adición de impurezas químicas por bombardeo de partículas que se pueden encontrar localizadas en la red, incluso ocasionando reacciones nucleares que modificaran el elemento en cuestión.

Se ha mostrado, por ejemplo, que en el uso de sincrotrones con largas exposiciones, los objetivos pueden mostrar una cantidad considerable de fracciones de deuterio, teniendo un efecto físico apreciable en la red.

Otra de las interacciones que puede quitar estabilidad en el material se puede notar cuando se producen daños en la red por el uso de partículas rápidas.

Por ejemplo, en el trayecto de partículas con suficiente masa, existe la probabilidad de generar defectos de Frenkel, los cuales se definen por sitios con pares vacantes y la existencia de átomos en regiones intersticiales.

Al pasar a través de la red, las partículas sufren un proceso de desaceleración, que lo conlleva a una pérdida de energía. Una de las maneras más comunes de encontrar esta pérdida se da con las colisiones elásticas con átomos de la red, causando un desplazamiento de su lugar natural dentro de la red. Este efecto va a crear una vacancia en el punto de la red, lo que va a desestabilizar la región y causar espacios intersticiales.

Es importante denotar que los efectos antes descritos, se logran observar con un tipo de radiación masiva (de partículas o núcleos) o más energéticas en el rango electromagnético (rayos gamma).

Uno de los tipos de radiación que tiene mayor interacción es la térmica, ya que, como se ha mencionado con anterioridad, específicamente los ópalos están constituidos con agua en forma molecular, la cual se puede perder en un proceso que incluya interacción calorífica con suficiente intensidad para evaporar las trazas de agua en el material y modificar la estructura, Billington (1999).

3.8. Espectroscopía Raman

Está basado en el efecto que produce una dispersión inelástica de fotones en la muestra que se está trabajando. Al ser disparado un haz de fotones, la gran mayoría de los fotones dispersados en la muestra presentan dispersión Rayleigh, la cual describe la colisión elástica de los fotones al encontrarse con el objetivo, lo que causará que la energía de los fotones producidos por este choque no tenga variación respecto de los fotones emitidos por el láser fuente.

En cambio, el efecto Raman si causará un cambio en la energía de los fotones emitidos por la interacción del láser con la materia.

Este efecto fue descubierto por Chandrasekhara Venkata Raman, físico hindú que describe la dispersión generada cuando una fracción de los fotones emitidos chocan de forma no elástica con átomos o moléculas, cambiando su frecuencia, y por tanto, la energía con la que salen de la muestra.

Al disparar un haz de fotones a la muestra, una mínima fracción de los mismos que colisionan, cambian de energía, mediante dos efectos diferentes, los cuales se pueden medir para identificar el cambio generado en las vibraciones de las moléculas.

El efecto Raman-Stokes se da cuando la frecuencia del fotón emitido es menor por la transferencia de energía al átomo o molécula, causando un decremento en la frecuencia del fotón resultante, entonces el detector puede cuantificar el desplazamiento hacia el rojo causado por esta pérdida.

Al contrario, el efecto Raman-anti Stokes, se detecta cuando la molécula le cede energía al fotón, causando un corrimiento hacia el azul por la mayor energía del fotón resultante.

Para explicar el fenómeno de dispersión Raman, se puede iniciar desde una molécula diatómica, tomando en cuenta la energía requerida para causar transiciones energéticas:

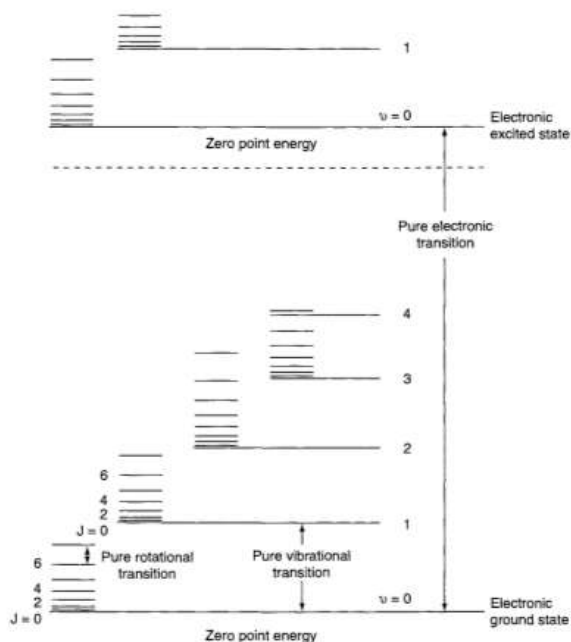


Figura 3.11: Transiciones energéticas de la molécula diatómica (Ferraro, Nakamoto y Brown, 2003)

Y tomando en cuenta la capacidad energética que posee los láseres de los instrumentos, se puede hacer una comparativa de la energía de cada tipo de espectroscopia:

Spectroscopy	Range ($\bar{\nu}$, cm^{-1})	Origin
γ -ray	$10^{10} - 10^8$	Rearrangement of elementary particles in the nucleus
X-ray (ESCA, PES)	$10^8 - 10^6$	Transitions between energy levels of inner electrons of atoms and molecules
UV-Visible	$10^6 - 10^4$	Transitions between energy levels of valence electrons of atoms and molecules
Raman and infrared	$10^4 - 10^2$	Transitions between vibrational levels (change of configuration)
Microwave	$10^2 - 1$	Transitions between rotational levels (change of orientation)
Electron spin resonance (ESR)	$1 - 10^{-2}$	Transitions between electron spin levels in magnetic field
Nuclear magnetic resonance (NMR)	$10^{-2} - 10^{-4}$	Transitions between nuclear spin levels in magnetic fields

Figura 3.12: Energía de cada tipo de espectroscopia (Ferraro, Nakamoto y Brown, 2003)

Por lo tanto, se puede apreciar que el rango de energía de los instrumentos Raman, pueden causar las transiciones rotacionales y de vibración.

Ahora, este cambio energético va a causar modificaciones en la estructura electrónica de las moléculas, que será lo que permita medir el desplazamiento Raman:

Para que las bandas energéticas sean activas en Raman, se requiere inducir una polarización en la molécula que se está analizando. El campo E induce un momento dipolar:

$$P = \alpha E \quad (3.4)$$

Donde:

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.5)$$

En moléculas triatómicas, el estiramiento de las mismas va a provocar cambios en la polarización, por lo tanto, estos estiramientos causarán fuerte dispersión Raman, dada la polarización como un tensor:

$$P = \alpha E = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{xy} & a_{xz} \\ a_{yx} & a_{yy} & a_{yz} \\ a_{zx} & a_{zy} & a_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Al observar el cambio en la forma resultante del Δq , notamos que para ciertas frecuencias existe una simetría que dejaría igual la forma de la molécula si existe un desplazamiento q positivo o negativo, por lo tanto no existiría un $\partial_q \alpha$ que permita inducir una polarización visible en Raman.

Se puede tomar el caso de una molécula D_h , como lo es el CO_2 , si vemos las deformaciones:

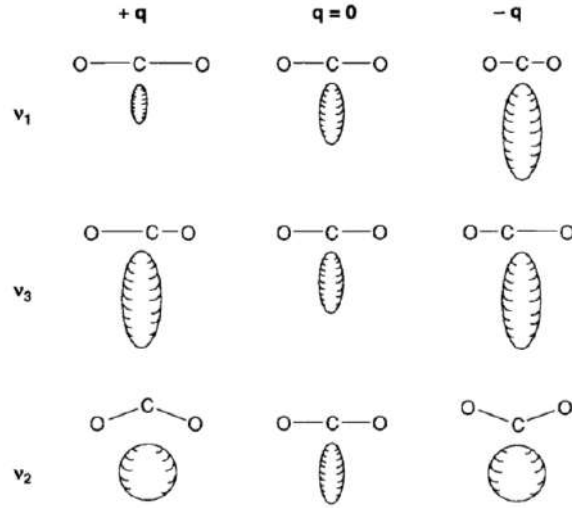


Figura 3.13: Cambio en la polarización del CO_2 (Ferraro, Nakamoto y Brown, 2003)

Notese que solamente en el primer caso, para una $\nu = \nu_1$ será visible en espectro Raman, por que existe una variación de $-q$ a $+q$, diferente a los siguientes dos casos donde se conserva la simetría.

El espectro que podemos interpretar es un gráfico que muestra el corrimiento producido por este cambio de energía en el eje x del plano, contra la intensidad del haz.

Se toma en cuenta solamente la parte positiva del espectro obtenido, ya que es donde se ve la dispersión Raman-Stokes y los picos están bien definidos y con mayor intensidad.

Para poder percibir las bandas que nos son visibles en Raman, se puede utilizar otro tipo de espectroscopia, como lo es la espectroscopia de Infrarrojos por transformada de Fourier, la FTIR, la cual al tener un principio muy similar, puede ser el mejor complemento al observar las vibraciones moleculares, Ferraro and Nakamoto (1997).

3.9. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Es principalmente utilizado para conocer el espectro de absorción o de emisión en el rango de los infrarrojos.

Esta información está relacionada con los enlaces moleculares, los modos de vibración de los mismos y la dispersión de fotones por interacción materia y energía.

Funciona de una manera similar a un interferómetro de Michelson, con un divisor de haces, espejos móviles y fijos para preservar la información de frecuencia e intensidad.

Es importante mencionar que este tipo de espectroscopia dará como resultado un interferograma, el cual tendrá que pasar por una transformada de Fourier para poder interpretarse como un espectro de absorción o de transmisión.

Al igual que espectroscopia Raman, FTIR permite conocer los enlaces por los modos de vibración particulares de cada molécula, los espectros resultantes muestran las transiciones cuantizadas de cada estado vibracional.

Hay que recordar que las moléculas tienen tres grados de libertad traslacional, ahora, con las representaciones rotacionales, existen $3N - 6$ grados de libertad para N átomos de forma que puedan vibrar de manera no lineal.

Cada uno de los modos se puede aproximar en desplazamientos armónicos en sus puntos de equilibrio, de manera que cada átomo vibra en sus frecuencias características.

Existen diferentes modos de vibración para moléculas poliatómicas, las cuales tienen frecuencias cercanas al infrarrojo, lo cual hará posible que se puedan detectar e interpretar a partir de este tipo de radiación.

Ahora, las espectroscopias FTIR y Raman se caracterizan por utilizar la interacción de radiación electromagnética con las vibraciones de los enlaces interatómicos, la gran diferencia es la manera en la que se pueden observar estos enlaces: se mencionó que Raman utiliza el desplazamiento causado por el cambio de polarización y morfología de las moléculas, mientras que infrarrojo utiliza el cambio en el momento dipolar electrónico de las moléculas: El campo inducido E va a crear un vector hacia el átomo menos electronegativo de la molécula.

Si nuevamente se toma como ejemplo la molécula de CO_2 será evidente que la suma de los momentos dipolares presentes en esta molécula resultará en cero, por lo tanto, no será posible percibir en FTIR esta vibración.

Por este motivo es que existen bandas que son activas en Raman, pero no en infrarrojos, de igual forma en el caso contrario o incluso hay bandas que se puedan detectar en ambos casos.

Ahora, mientras que en Raman el espectro muestra el desplazamiento por la pérdida o ganancia de energía de los haces en la muestra, mientras que en infrarrojo obtenemos la relación que existe sobre absorbancia y transmitancia, es decir, la luz que absorbe el material y la que pasa a través del mismo.

Mediante la ley de Beer-Lambert, se obtiene el espectro de la intensidad:

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd} \quad (3.7)$$

Esta relación representa la intensidad transmitida, donde I_0 es la intensidad inicial del haz, ϵ la constante de absorción, c la composición y d el espesor de la muestra.

A partir de esta ley, se pueden obtener los valores de porcentaje de transmitancia:

$$\%T = \frac{I}{I_0} 100 \quad (3.8)$$

Y de absorbancia:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (3.9)$$

Para realizar un análisis cuantitativo, será más adecuado utilizar la absorbancia, ya que contiene información sobre el material.

3.10. Microscopía por escaneo electrónico

Es un tipo de caracterización que permite observar la morfología superficial de forma tridimensional. El primer instrumento de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en Inglés)

se desarrolla en 1965, con los fundamentos teóricos propuestos en 1935 por Knoll, este primer microscopio fue desarrollado por Cambridge Instruments Co.

Los electrones utilizados son emitidos por un cátodo de tungsteno, en un ambiente controlado de alto vacío al rededor de los 10^{-7} Torr.

El haz se condensa por medio de lentes electromagnéticos hasta llegar a un grosor aproximado de 10nm. La intensidad de la corriente disminuye hasta los 10^{-10} a 10^{-12} A. Esta disminución de intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios emitidos, que supone una intensidad inicial de 10^{-14} A, causa una emisión de aproximadamente 1015 electrones por segundo, mientras que para una corriente de 10^{-12} A será de 6.106 electrones por segundo.

Los electrones pueden ser reflejados, a este efecto se le conoce como retrodispersión, generalmente hay una mayor probabilidad de encontrar electrones de la fuente, llamados primarios, los cuales darán energía a los electrones externos de los átomos en las muestras, energía que será liberada en forma de electrones secundarios.

Estos electrones son emitidos por diferentes tipos de fuentes, siendo las más comunes filamentos de tungsteno o emisores Schottky o de LaB_6 , por los cuales pasa una corriente de hasta 30 kV.

Aunque la emisión de electrones secundarios es la que se suele utilizar para el procesamiento topológico de imágenes, igualmente se utilizan las señales detectadas por electrones retrodispersados, los cuales inciden y son dispersados a mas de 90 grados, cada señal es detectada por un sensor diferente.

Este haz puntual de electrones se desplaza por toda la superficie. La interacción de este haz produce electrones secundarios en la muestra, los cuales serán captados por un detector de tipo centelleo, cada electrón dará origen a varios fotones.

Los fotones producidos se dirigen a un fotomultiplicador, donde cada fotón da origen a un fotoelectrón, los cuales eventualmente pasarán a traves de una serie de dínodos, los cuales básicamente son estructuras de fotomultiplicadores por diferencias de potenciales crecientes, produciendo más electrones secundarios por efecto cascada.

Los electrones secundarios pasarán por un videoamplificador, el cual se dirige a un tubo similar a un osciloscopio de rayos catódicos.

Las señales emitidas por las muestras que darán la formación de imágenes se clasifican en tres grupos:

Electromagnéticas, como los rayos X y la catodoluminiscencia.

Electrónicas, como los electrones reflejados, secundarios y transmitidos.

Fuerza electromotriz, en algunas muestras semiconductoras.

Para este tipo de análisis es de interés las señales electrónicas obtenidas, especialmente los electrones secundarios y reflejados.

La procedencia de los electrones varía por la distribución de los diferentes ángulos de dispersión.

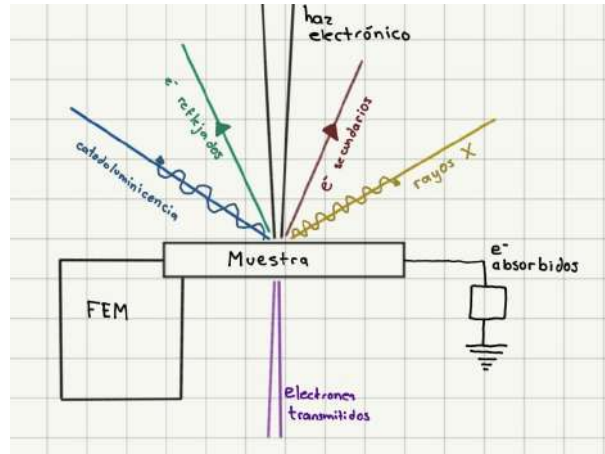


Figura 3.14: Esquema de la dispersión de energías en el microscopio. Elaboración propia.

Los electrones reflejados emergen en dirección relativamente opuesta al haz, algunos electrones primarios pueden bombardear los orbitales de los átomos de la muestra, liberando electrones secundarios del primer tipo, que tendrán menor energía a los electrones reflejados. Algunos de los electrones reflejados pueden incidir en la muestra, causando emisión del segundo tipo de electrones secundarios.

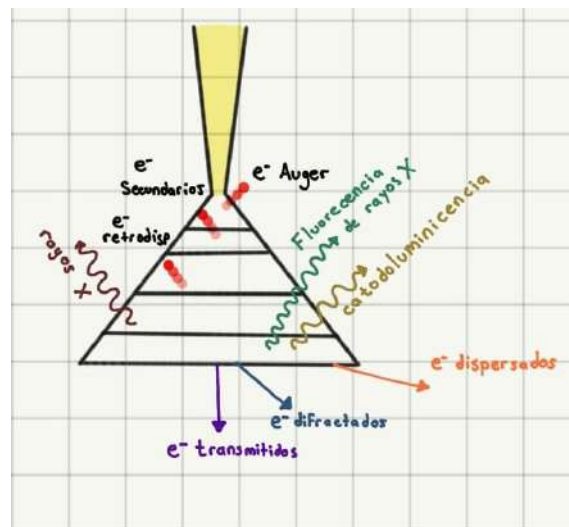


Figura 3.15: Esquema de volumen de energías en el microscopio. Elaboración propia.

Al momento que los electrones entran en un sólido, estos tendrán dispersiones de ambos tipos, elásticas e inelásticas, las colisiones elásticas serán generadas por la interacción electrostática con los núcleos atómicos y la dispersión inelástica será causada por la interacción con los electrones de los átomos del sólido.

Existe una pequeña fracción de electrones primarios que son elásticamente retrodispersados, los cuales presentan un ángulo mayor a 90 grados, de los cuales solo existe una pérdida menor de energía, estos tienen una probabilidad muy notable para salir del sólido y regresar a la cámara de vacío, por lo que podrán ser recolectados como señales de electrones retrodispersados.

La dispersión inelástica generalmente suele verse en ángulos muy bajos y contribuye casi nulumente en las señales de los retrodispersados, sin embargo, es capaz de reducir la energía cinética de los electrones primarios hasta el punto de regresar al estado basal y ser absorbidos por la muestra, por ejemplo, en muestras metálicas estos electrones se pueden convertir en electrones de conducción en los átomos del material. El punto donde este fenómeno ocurre se le conoce como profundidad de penetración, mientras el volumen que contiene a la mayoría de los electrones dispersados se le conoce como volumen de interacción.

El rango de electrones o profundidad de penetración se puede aproximar por la fórmula:

$$\rho R \approx aE_0^r \quad (3.10)$$

Donde ρ es la densidad de la muestra y $a \approx 10\mu g/cm^2$ si se expresa la energía E_0 en keV. Nótese entonces que esta distancia R decrece respecto al número atómico Z .

Ahora, basado en la conservación de la energía, la pérdida energética de uno de los electrones primarios se transfiere a átomos del sólido, la cual será responsable de la dispersión inelástica.

Si los electrones más superficiales de la muestra absorben esta energía, al estar débilmente enlazados, la mayor parte de esta energía será liberada como energía cinética, de forma que van a salir de las capas de valencia o conducción en forma de electrones secundarios. Estos a su vez van a interactuar con más átomos de la muestra, perdiendo la energía adquirida y resultando dispersados.

La gran mayoría de electrones secundarios comienzan con una energía cinética menor a los 100 eV, y ya que la probabilidad de la dispersión inelástica depende inversamente de la energía, la distancia que recorren estos electrones dentro del sólido se puede reducir hasta aproximadamente dos nanómetros.

La mayoría de electrones secundarios se quedan en el volumen de interacción, mientras que algunos que se generaron cercanos a la superficie pueden dirigirse a las cámaras de vacío, aún más si tienden a esa dirección desde su dispersión. Estos electrones que escapan suelen salir de una profundidad muy breve, aproximadamente antes de los dos nanómetros de la superficie, esta brecha es conocida como la profundidad de escape. La imagen derivada de los electrones secundarios son propiedades de las estructuras de superficie del material, y se utiliza para proyectar el contraste topográfico, Egerton (2011).

3.11. Modelado matemático

Para realizar la deconvolución de espectros de Raman y de los patrones de difracción de rayos X se utilizaron potenciales que, dependiendo de la forma de las distribuciones en cada señal darían mejores resultados:

El potencial Pearson VII es una de las funciones más utilizadas para realizar el modelado y deconvolución de patrones de difracción de rayos X y modelar bandas independientes en espectros de infrarrojos, desarrollado en 1895 por Karl Pearson, a diferencia de un modelo gaussiano, este forma distribuciones de colas pesadas, ensanchando las campanas. El potencial tiene la forma:

$$f(x) = \frac{H}{\left[1 + \left(\frac{2(x-x_0)\sqrt{2^{1/\omega}-1}}{\sigma}\right)^2\right]^\omega} \quad (3.11)$$

Donde H es la altura del pico o banda en el centro x_0 y los parámetros σ y ω son los controles de ancho, llamados ancho de Pearson Üstün et al. (2005).

Existe una versión de este potencial que fue utilizado desde el programa OriginPro 2018, el cual utiliza la siguiente fórmula para modelar el potencial Pearson VII, tomándolo como una función de Lorentz elevada a cierta potencia:

$$f(x) = y_0 + A \frac{2\Gamma(\mu)\sqrt{2^{1/\mu}-1}}{\sqrt{\pi}\Gamma(\mu-\frac{1}{2})\omega} \left[1 + 4\frac{2^{1/\mu}-1}{\omega^2}(x-x_0)^2\right]^{-\mu} \quad (3.12)$$

Donde μ es el factor de forma.

El potencial PseudoVoigt2 es una combinación lineal de los potenciales gaussiano y lorentziano, utilizado en múltiples técnicas de espectroscopía, tiene la forma:

$$f(x) = y_0 + A \left(\mu \frac{2}{\pi} \frac{wL}{4(x-x_0)^2 + wL^2} + (1-\mu) \frac{\sqrt{4\ln(2)}}{\sqrt{\pi}wG} e^{-\left(4\frac{\ln(2)}{wG^2}\right)(x-x_0)^2} \right) \quad (3.13)$$

Donde wL y wG son los parámetros lorentziano y gaussiano referentes a la cantidad FWHM para modelado de la forma, μ es el factor de perfilación de forma y y_0 la altura de la señal.

La función Gaussiana presenta la forma:

$$f(x) = y_0 + \frac{Ae^{\frac{-4\ln(2)(x-x_0)^2}{\omega^2}}}{\omega\sqrt{\frac{\pi}{4\ln(2)}}} \quad (3.14)$$

Con estos potenciales se modelaron los espectros Raman y los patrones de difracción de rayos X, esperando obtener mayor y mejor información de cada una de las señales por separado, de forma que sea posible identificar cada una y dar un sentido a cada banda o pico de difracción.

Metodología

La ignorancia es la clave de la ciencia. Si no sabemos algo, podemos investigarlo. – R Feynman.

4.1. Materiales

El primer ópalo utilizado es de apariencia completamente vítrea y transparente, con destellos visibles en colores predominantemente morados, azules y verdes, con muy pocos puntos que muestran tonalidades rojizas:

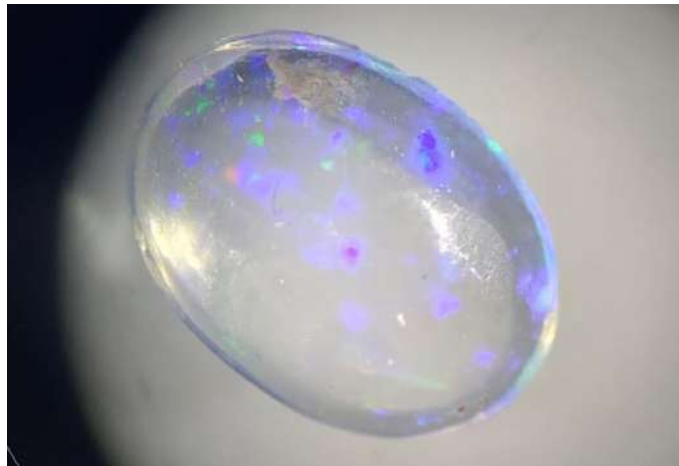


Figura 4.1: Ópalo transparente

La segunda muestra es un ópalo opaco de color blanco, con notables manchas de la caliza donde fue extraído, dando una textura lechosa con apariencia metálica, exhibiendo colores azules intensos y verdes metálicos.



Figura 4.2: Ópalo blanco

El siguiente es un ópalo vítreo de apariencia anaranjada, con destellos verdes y amarillentos.



Figura 4.3: Ópalo naranja

El cuarto espécimen es un ópalo que presenta una cara roja, sin muchos colores aparentes causados por opalecencia.



Figura 4.4: Ópalo doble

Del otro lado, en su parte transparente, muestra colores rojizos y verdes, algunos azules débiles a la exposición de luz directa.



Figura 4.5: Ópalo doble, cara transparente

Se tiene un roca de color blanco, que en ciertas zonas delimitadas por fracturas naturales muestra un ligero comportamiento opalecente, además de haber sido extraído de una mina de ópalo, por lo que se considera para la experimentación como un ópalo con menor juego de colores, y por lo tanto, una estructura diferente a la que podría presentar uno que tenga esta propiedad óptica más clara.



Figura 4.6: Segundo ópalo blanco

Una de las muestras del mineral tiene en buena medida el clasificado como ópalo *Pavorreal*, el cual se caracteriza por tener puntos focalizados de destellos de diferentes colores propios del ópalo, en el utilizado los más evidentes serían los azules, rojos y verdes.



Figura 4.7: Ópalo *Pavorreal*

De la misma mena del anterior, se obtienen pedazos de ópalo de fuego, sin muchos colores aparentes:



Figura 4.8: Ópalo de fuego

Finalmente, se cuenta con un ópalo transparente de mayor tamaño con buen juego de colores:



Figura 4.9: Segundo ópalo transparente

4.2. Caracterización

Mediante la deshidratación de los minerales por calor directo, se mide el índice de humedad del mineral. Además, al retirar el agua del material, se espera observar la formación de nuevas fases de sílices o silicatos, dando así características más parecidas a cuarzos con formaciones que no son completamente naturales. Para determinar esta propiedad se utiliza la termogravimetría (TGA) que muestra una curva de cambio en la composición, con énfasis donde se pierde la hidratación de las fases coloidales.

Un estudio TGA servirá para conocer las fases del mineral y el comportamiento de la hidratación en temperaturas elevadas, esperando la disociación del material en nuevas formas de óxidos de silicio, mostrando además datos térmicos del material, diagramas de fases e incluso se espera encontrar una variación en la cristalinidad del material.

En las pruebas realizadas por difracción de rayos X (DRX), se obtienen los patrones con picos pocos definidos característicos del ópalo, dando resultados de diferentes variedades, después de las primeras interpretaciones, se puede hacer una primera aproximación a la variedad de ópalo con el cual se está trabajando, por ejemplo, se observa que la mayoría de los ópalos que se trabajaron son de la variedad Opal-CT, el cual está compuesto por sílices semi ordenadas de crisobalita y tridimita, cuyas fases se obtienen por condiciones de crecimiento muy específicas.

Es de interés encontrar la estructura cristalina, igualmente se espera encontrar trazas de tridimita, con el objetivo de hacer la identificación completa,

A pesar de que varios autores, como Fröhlich (2020) datan que el ópalo es un material amorfo, al realizar pruebas de difracción de rayos X (DRX) se pueden obtener datos muy específicos, encontrar las fases de las sílices presentes en el mismo, calcular la concentración de cada fase, la cristalinidad total del material y encontrar medidas características de las partículas.

Se realizaron las pruebas de FRX y DRX utilizando las primeras cuatro muestras de ópalos extraídos de minas queretanas, los cuales fueron elegidos con diferencias notables para caracterizar cada uno de ellos y notar la diferencia estructural de cada uno:

Mediante fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (ED-FRX) se comprueba la existencia de contaminantes que pudieran contribuir a la pigmentación de ciertos colores aparentes, así como una comparativa en los valores porcentuales de componentes respecto de la técnica de DRX.

Para la técnica de FRX se utilizó un equipo Bruker, modelo S2 PUMA de energía dispersiva, el cual cuenta con un tubo generador de rayos X de plata.

Se miden como óxidos las piezas, creando un entorno de vacío para los sólidos, de forma que los fotones de rayos X no tengan mayor interacción con moléculas de aire y puedan mandar señales erróneas.

El equipo utilizado para las pruebas de DRX fue un Rigaku, modelo Ultima IV, con tubo generador de rayos X de cobre con longitud de onda de 1.54 \AA .

Las muestras fueron preparadas para la primera prueba de DRX en pieza completa, para tener una prueba rápida de que se estaría trabajando con ópalos verdaderos; además, para dar una primera

aproximación de la variedad de ópalo con la que se cuenta para estas primeras pruebas.

Bajo estas primeras pruebas, se confirma que los minerales son ópalos y se preparan para las siguientes técnicas.

Con base a los siguientes factores, se habría decidido enfocar los estudios de caracterización para tres especímenes: el ópalo doble, el ópalo blanco grande y el ópalo naranja:



Figura 4.10: Tres ópalos de mayor interés

Se elige el ópalo doble ya que al cortar este espécimen se obtuvieron piezas de tamaño y forma muy adecuadas para las siguientes mediciones, dando una buena cantidad de muestra para las pruebas faltantes. Igualmente se eligió este ópalo por su doble color, lo cual permite estudiar una variación de color, además de presentar un juego de colores opalescentes muy notorio.

El segundo muestra trazas importantes de los componentes CT (cristobalita y tridimita), además, a diferencia de los demás, este no presenta juego de colores tan evidente.

Finalmente, con los resultados de DRX se puede inferir que se trata del único ópalo tipo Opal-C, ya que no presenta tridimita y una pigmentación química diferente.

Igualmente, y tomando como base los resultados obtenidos en el TGA, se realizan pruebas de DRX a temperaturas controladas, es decir, con el uso de la cámara de temperatura y los controladores del Riguaku Ultima IV se observan los cambios de fase en función del incremento de temperatura, con el objetivo de reducir la hidratación del mineral y observar cambios en la estructura, como lo podría ser la formación de polimorfos del dióxido de silicio, esperando fases de cuarzo, cristobalita y en algunos casos se espera obtener tridimita.

Otro de los puntos más importantes para destacar está presente en la caracterización por espectroscopia de Raman, la cual será útil para obtener las bandas características de los grupos de enlace Si-OH, Si-O, e incluso los grupos de H-O característicos del agua, propia de los ópalos, por lo tanto, es importante tomar en cuenta los espectros para comprobar la composición, Aguilar-Reyes et al. (2005).

Las pruebas fueron realizadas en un equipo Edimburg Intruments, modelo RM500, con láser verde de longitud de onda de 530nm,

En complemento para las medidas de espectro, se utiliza el método de infrarrojos (IR) para medir el mismo parámetro que en Raman, pero en un rango más lejano, donde el método IR tiene mejores definiciones.

Las pruebas de FTIR se realizan en un equipo Thermo Fisher de modelo Nicolet.

El refinamiento Rietveld funcionará para determinar de manera óptima las propiedades de la roca con la cual se trabajará, desde porcentajes en fases, presentación de los átomos en la red del cristal de las zonas cristalinas, etc. Modesto Campa (2022) menciona el método de autoescala como una herramienta de cuantificación útil en la presencia de fases amorfas y picos irregulares, se puede utilizar como complemento el método RIR, basado en referencias e intensidades reportadas.

Para la correcta realización del procesamiento de los patrones de difracción, se pulverizan tres muestras de ópalo distintos, las variedades comunes de ópalo blanco, ópalo de fuego y ópalo *Pavo real*, siguiendo los pasos para eliminar direcciones preferenciales y cuidar la estabilidad del mineral, ya que, como se ha mencionado antes, el ópalo puede sufrir desestabilización estructural por calor directo y por golpes mecánicos, por lo tanto:

Se cubre el ópalo con un papel y se envuelve con cartón, para que el golpe del martillo no sea focalizado y no desestabilice el agua del mineral. A continuación se muele en el mortero de ágata, teniendo este un número de Mohs superior al reportado para el ópalo, mientras se realiza la molienda, el material está en continua irrigación de alcohol etílico absoluto (CH_3CH_2OH), haciendo uso del reactivo marca J.T. Baker del laboratorio Avantor. La molienda igualmente se realiza en un ambiente de temperatura controlada, manteniendo una temperatura de 20°C, previniendo la desestabilización de los ópalo.



(a) Polvo de ópalo blanco



(b) Polvo de ópalo de fuego



(c) Polvo de ópalo pavorreal

Figura 4.11: Polvos de los ópalos

Se analizan los polvos obtenidos y la última pieza del ópalo transparente por DRX y FRX, obteniendo los porcentajes de cada elemento encontrado y las fases presentes.

Utilizando microscopía de escaneo electrónico (SEM) se espera observar la estructura coloidal que diferencia a los ópalos de otros minerales, se espera observar una mayor concentración de microesferas suspendidas en las regiones donde existe más dispersión de luz visible. Igualmente se espera observar las direcciones preferenciales y la formación de rejillas o películas multicapa que denoten iridiscente además de la opalescencia causada por la dispersión coloidal.

Se realizaron micrografías con el microscopio de escaneo electrónico, la primera prueba se realiza con las piezas pulidas mecánicamente, ya encapsuladas.

Para revelar las esferas de sílice, los ópalos deben ser atacados químicamente, de forma que con un ácido o un solvente se pueda disolver la capa superficial de sílice y revele la estructura interna del material.

Como método comparativo de los resultados y para hacer evidente la desestabilización del ópalo, se toma una parte de la muestra del ópalo blanco grande (OBG) y se deja secar por 48 horas en la estufa a 30°C , después se conserva en un desecador, para mostrar los cambios estructurales al perder hidratación.

Se realizaron dos pruebas en el equipo de FTIR, las cuales servirán para evidenciar las posibles bandas de agua en el espectro, siendo estas en un polvo recién molido, extracto del ópalo naranja (ON) y el polvo secado del ópalo blanco grande (OBG).

Se tomó el patrón de difracción del polvo seco para mostrar las diferencias encontradas con respecto al material estable y al polvo seco.

4.3. Modelado de resultados

Para la interpretación de los patrones de difracción de rayos X se utilizó el programa JADE 6 de Materials Data, donde también se realizaron las deconvoluciones de los patrones haciendo uso del potencial Pearson VII. Para obtener las señales por separado, se realizaron los siguientes pasos:

Se modela la línea base para eliminar el fondo del patrón y la fluorescencia en bajos ángulos, para esto se utiliza una regresión polinomial con 8 puntos en el método Spline.

Se eligieron los picos de difracción donde se definían mejor.

Se realiza el ajuste con el potencial. Finalmente se ajustan las curvas obtenidas para tener un mejor resultado que se aproxime mejor al patrón original.

En el caso de los espectros Raman se utilizó el programa Origin Pro 2018, donde se siguen los pasos anteriores, modelar la línea base, eliminar el fondo de los espectros con regresión polinomial a 8 puntos y extraer los datos. Para los espectros se dividieron en dos partes cada resultado, con el motivo que se podían definir mucho mejor los resultados con mayor desplazamiento si estos se manejaban por separado a las bandas con menor número de onda, utilizando potenciales gaussianos o de Pearson VII para las primeras y más altas bandas y solamente el potencial Pearson VII para la otra parte del espectro.

Eventualmente, las funciones obtenidas por las deconvoluciones Raman se graficaron en el software GeoGebra, modelando con los parámetros obtenidos y teniendo en cuenta las incertidumbres asociadas a cada banda.

Análisis de resultados

[...] se morían con los ojos abiertos, cada vez más abiertos y cada vez más asombrados de la realidad inacabable del mundo – F del Paso.

5.1. Fluorescencia de rayos X

La prueba realizada por FRX muestra las diferentes concentraciones de elementos en las muestras, además muestra los elementos que están presentes en el mineral, proporcionando información de los colores presentes:

Para el ópalo transparente, haciendo la medición del lado más plano se obtienen las siguientes concentraciones:

Cuadro 5.1: Composición del ópalo transparente

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
12	MgO	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.72 %
13	Al2O3	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.95 %
14	SiO2	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	96.82 %
16	SO3	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.14 %
17	Cl	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.08 %
19	K2O	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.22 %
20	CaO	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.07 %

Y el espectro correspondiente a la tabla 5.1 corresponde al siguiente:

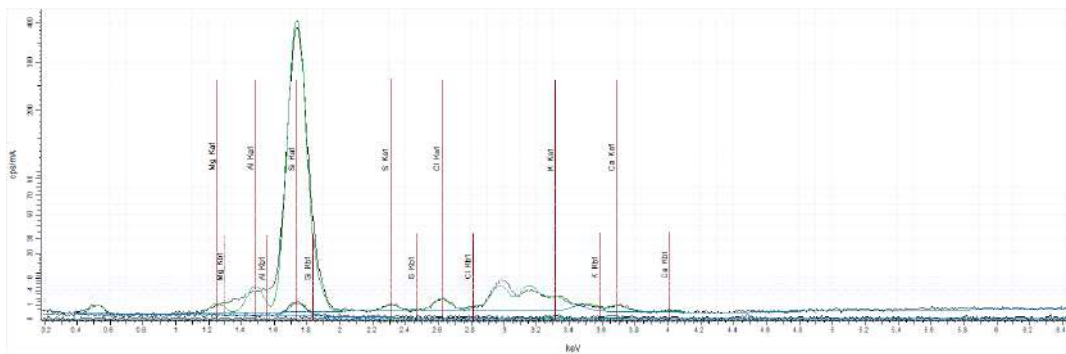


Figura 5.1: Espectro ED-FRX ópalo transparente

La composición elemental del ópalo blanco (figura 4.2)

Cuadro 5.2: Composición del ópalo blanco

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
12	MgO	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.70 %
13	Al ₂ O ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.71 %
14	SiO₂	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	97.34 %
19	K ₂ O	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.25 %

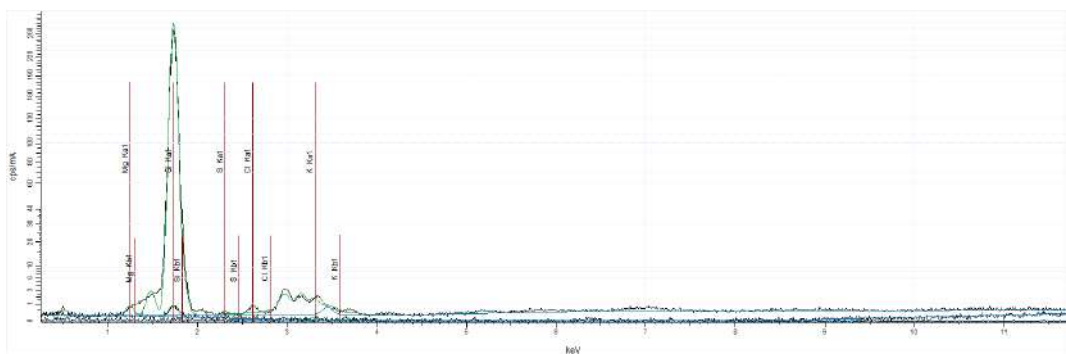


Figura 5.2: Espectro ED-FRX ópalo blanco

La Composición elemental del ópalo naranja (figura 4.3)

Cuadro 5.3: Composición del ópalo naranja

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
12	MgO	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.15 %
13	Al ₂ O ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	2.72 %
14	SiO ₂	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	86.04 %
16	SO ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	6.38 %
17	Cl	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	2.75 %
19	K ₂ O	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.59 %
20	CaO	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.38 %

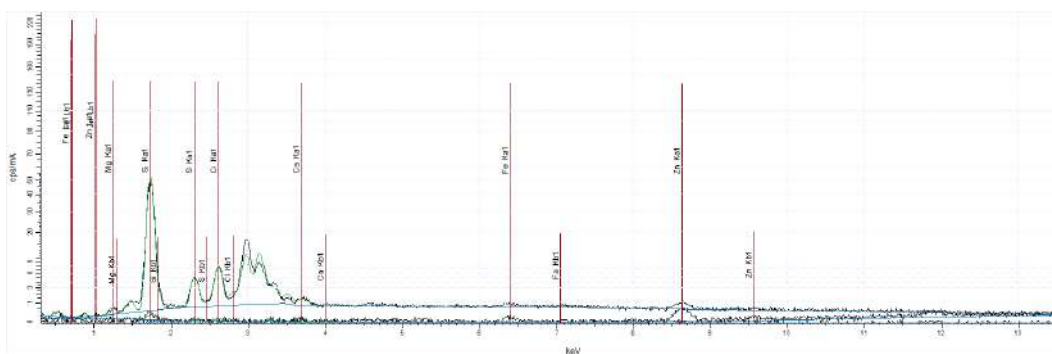


Figura 5.3: Espectro ED-FRX ópalo naranja

Para el ópalo doble se realiza una prueba en ambas caras, en el caso del lado transparente se obtiene:

Cuadro 5.4: Composición del ópalo doble, cara transparente

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
12	MgO	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.75 %
13	Al ₂ O ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.95 %
14	SiO ₂	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	97.19 %
16	SO ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.11 %

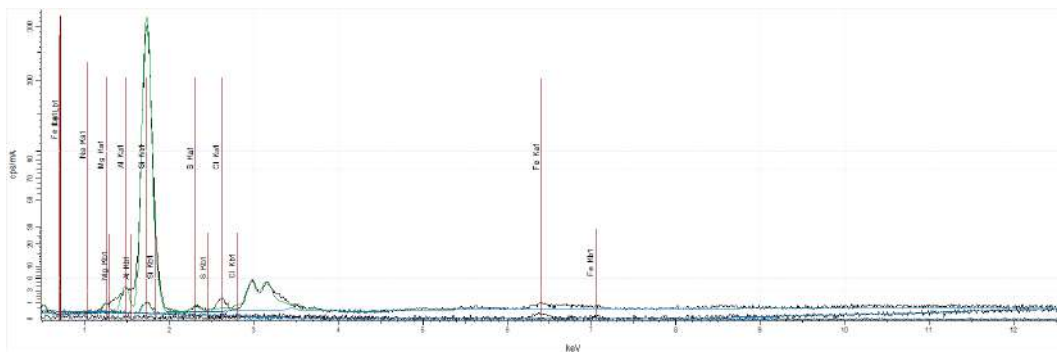


Figura 5.4: Espectro ED-FRX ópalo doble, lado transparente

Y del lado rojizo se obtiene:

Cuadro 5.5: Composición del ópalo doble, cara roja

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
12	MgO	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.20 %
14	SiO2	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	92.52 %
16	SO3	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	4.54 %
17	Cl	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.39 %
26	Fe2O3	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.36 %

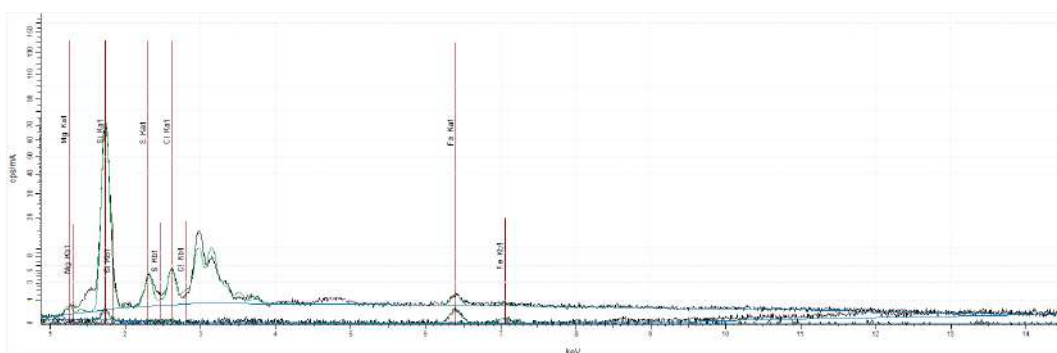


Figura 5.5: Espectro ED-FRX ópalo doble, lado rojo

Como prueba adicional, se realizó la medida en una de las áreas rocosas de donde nace la parte vítrea del ópalo, obteniendo:

Cuadro 5.6: Composición del sustrato del ópalo

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
12	MgO	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.91 %
13	Al ₂ O ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	11.87 %
14	SiO ₂	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	79.10 %
16	SO ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.23 %
17	Cl	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.35 %
26	Fe ₂ O ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	6.55 %

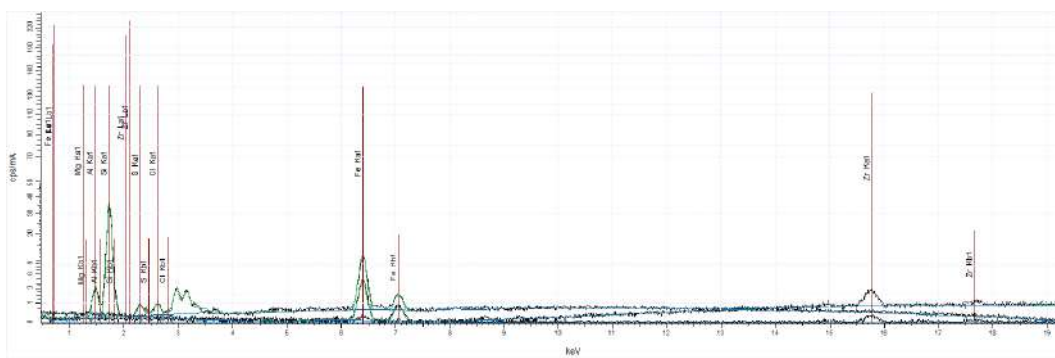


Figura 5.6: Espectro ED-FRX del sustrato

Los resultados de las siguientes muestras, de los cuatro especímenes siguientes:

Cuadro 5.7: Composición del ópalo de fuego

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
13	Al ₂ O ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.91 %
14	SiO ₂	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	97.15 %
15	P ₂ O ₅	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.16 %
17	Cl	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.78 %

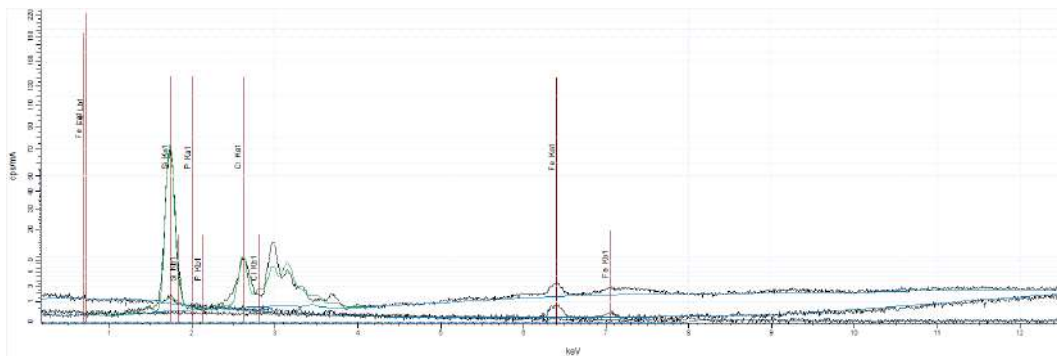


Figura 5.7: Espectro ED-FRX del ópalo de fuego

Los resultado de la variedad *pavorreal*:

Cuadro 5.8: Composición del ópalo *pavorreal*

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
13	Al ₂ O ₃	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	2.56 %
14	SiO ₂	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	96.48 %
15	P ₂ O ₅	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.20 %
17	Cl	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.76 %

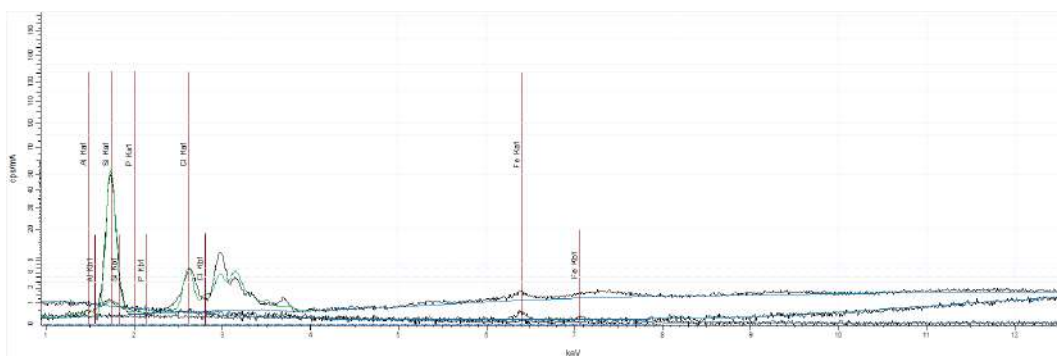


Figura 5.8: Espectro ED-FRX del ópalo *pavorreal*

Espectro y tabla de los resultados del ópalo blanco:

Cuadro 5.9: Composición del ópalo blanco

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
14	SiO2	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	98.79 %
15	P2O5	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.29 %
17	Cl	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.93 %

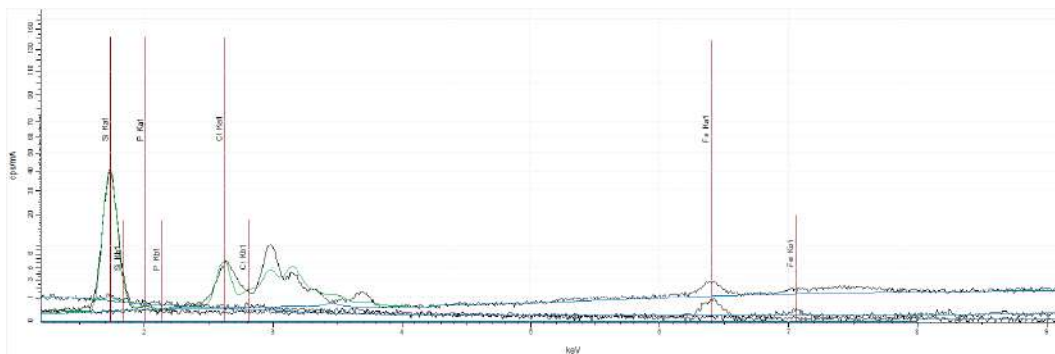


Figura 5.9: Espectro ED-FRX del ópalo blanco

Del ópalo transparente más grande:

Cuadro 5.10: Composición del ópalo transparente grande

Z	Formula	Range Name	Evaluation Mode	Quantified by	Concentration
13	Al2O3	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	1.82 %
14	SiO2	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	98.01 %
19	K2O	20 kV, Range 3	Stdless	Auto	0.17 %

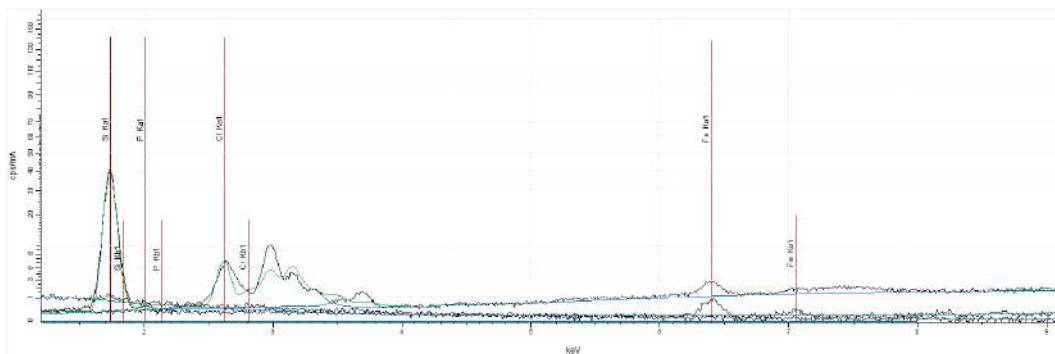


Figura 5.10: Espectro ED-FRX del ópalo transparente grande

Cuadro 5.11: Resumen de resultados para FRX

	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	K	CaO	Fe_2O_3	P
OT	0.72	1.95	96.82	0.14	0.08	0.22	0.07		
OB	0.7	1.71	97.34			0.25			
ON	1.15	2.72	86.04	6.38	2.75	0.59	0.38		
ODC	1.20		92.52	4.54	1.39			0.36	
OTG		1.82	98.01			0.17			
OdF		1.91	97.15		0.78				0.16
OPR		2.56	96.48		0.76				0.20
OBG			98.79		0.93				0.29
Sustrato	0.91	11.87	79.10	1.23	0.35			6.55	

Se realiza la evaluación como óxidos o como elementos, dependiendo de como se obtenga un resultado con un coeficiente de error menor, en cada una de las muestras.

5.2. Termogravimétrico (TGA)

Con una rampa de temperatura que llegaría hasta los 1000°C , la pérdida de masa se grafica contra la temperatura.

Lo primero que se puede apreciar es la pérdida de masa que sufrió el espécimen, siendo este de menos del 10 % una vez llegados los 1000°C , se señalan los puntos más significativos a continuación:

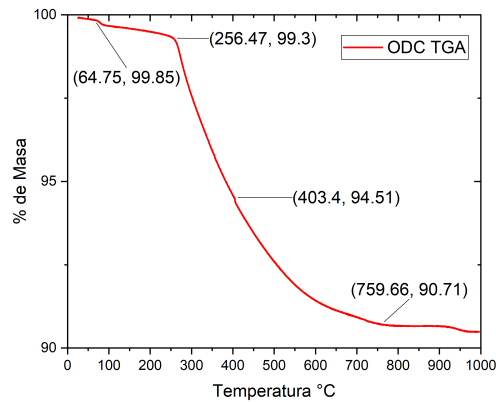


Figura 5.11: TGA del ópalo doble, valores de interés

La primera derivada del TGA permite visualizar de mejor manera los cambios realizados en función a la temperatura, observando las temperaturas de cambio y la velocidad de pérdida de masa:

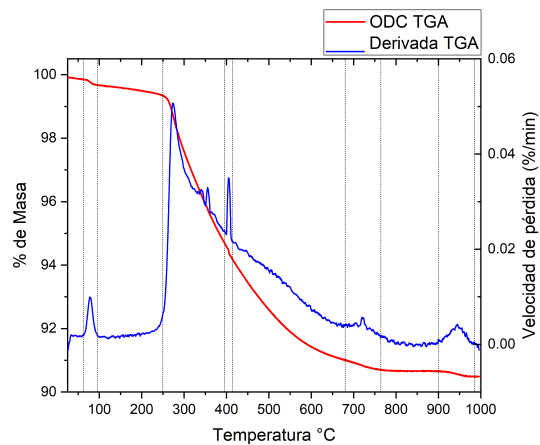


Figura 5.12: TGA y velocidad de pérdida de masa

5.3. Difracción de rayos X

La primera prueba realizada en DRX, donde se realizaron en pieza completa, daría una aproximación de la variedad de ópalos; esta prueba se realizó en los primeros cuatro especímenes disponibles con muestreo cada 0.02 segundo y velocidad de $2^\circ/min$, se obtiene:

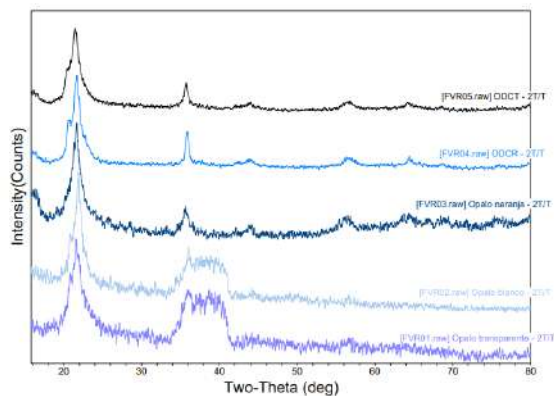


Figura 5.13: Difractogramas de las primeras muestras de ópalos

Tomando en cuenta la posible presencia de dióxido de silicio (SiO_2) en fase de crisobalita y en fase de tridimita, se realiza la primera aproximación sobre el mineral en cuestión:

La primera prueba muestra que se trabaja con la variedad conocida como *Opal-CT*.

Para las muestras de ópalo de fuego, ópalo *pavorreal*, el segundo ópalo blanco, a los cuales se les realizó la preparación en polvo, se puede observar que los patrones tienen mejor definición y no hay señales de ruido tan amplias como en los primeros:

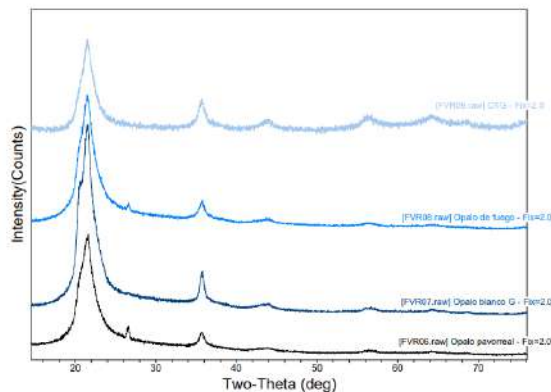


Figura 5.14: Difractogramas de las siguientes muestras de ópalos

Para la primera interpretación se utiliza el programa JADE 6.0, en el cual se grafica el patrón y se obtienen los picos de difracción característicos de cada material de la base de datos de la ICDD PDF 4. Los patrones identificados con sus tarjetas PDF se muestran en los anexos.

Se muestran los resultados obtenidos en la siguiente tabla comparativa, para interpretar a qué variedad corresponde muestra:

Cuadro 5.12: Resumen de resultados de difracción de rayos X

Ópalo	Clave	Cuarzo	Cristobalita	Tridimita	Dióxido de silicio	Variedad estimada
Transparente	OT	No	Si	Si	Si	Opal - CT
Blanco	OB	No	Si	Si	Si	Opal - CT
Naranja	ON	Si	Si (High)	No	No	Opal - C
Doble cara roja	ODCR	No	Si	Si (Low)	No	Opal - CT
Doble cara transparente	ODCT	No	Si	Si (Low)	No	Opal - CT
Transparente grande	OTG	No	Si (High)	Si (Low)	No	Opal - CT
De fuego	OdF	Si	Si (High)	Si (Low)	No	Opal - CT
Pavorreal	OPR	Si	Si	Si	No	Opal - CT
Blanco grande	OBG	No	Si (High)	Si (Low)	No	Opal - CT

Para trabajar con las tres muestras a las que se les dará un mayor enfoque, se realizaron pruebas lentas para tener una mejor definición, disminuyendo el ruido y la fluorescencia de bajos ángulos. Los siguientes patrones se realizan con una velocidad de $0.1^\circ/min$, con muestreo cada 0.02 segundos.

Las interpretaciones igualmente fueron realizadas con la base de datos de la ICDD, donde las siglas representan lo siguiente: TL para tridimita Low, O para ópalo, CH para cristobalita High y C para cristobalita.

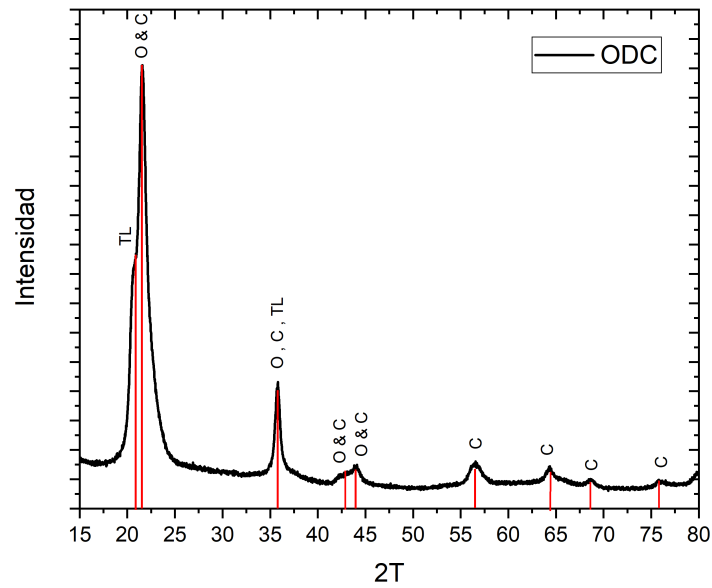


Figura 5.15: Difractograma e interpretación del ópalo doble

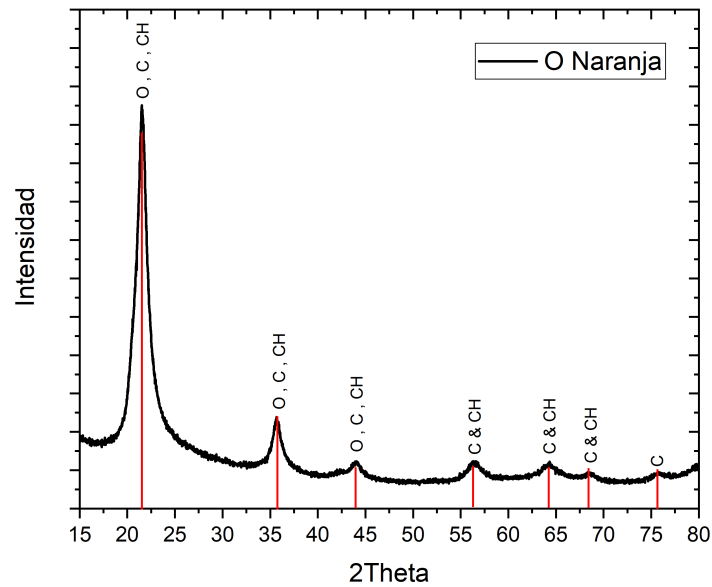


Figura 5.16: Difractograma e interpretación del ópalo naranja

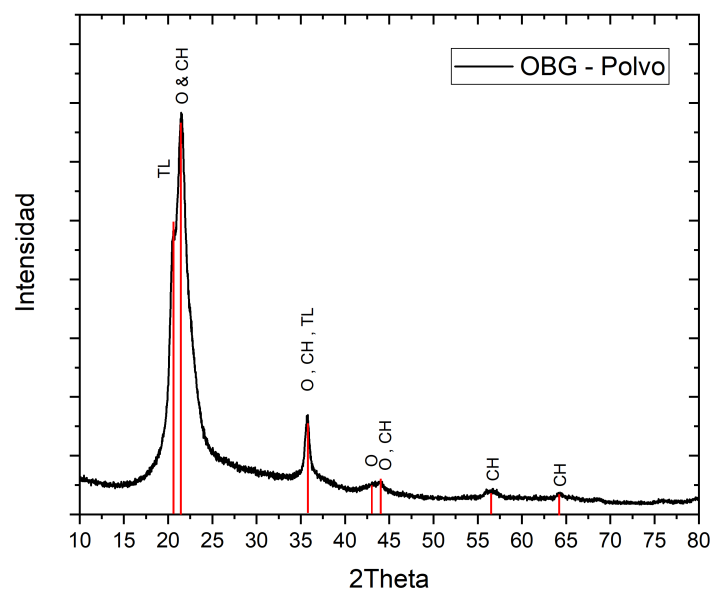


Figura 5.17: Difractograma e interpretación del ópalo blanco grande

Con los anteriores, se puede afirmar que el ópalo naranja es una variedad *Opal-C* los otros dos ópalos, el doble y OBG son *Opal-CT*.

La comparación del polvo seco con el polvo estable de la muestra OBG se muestra a continuación:

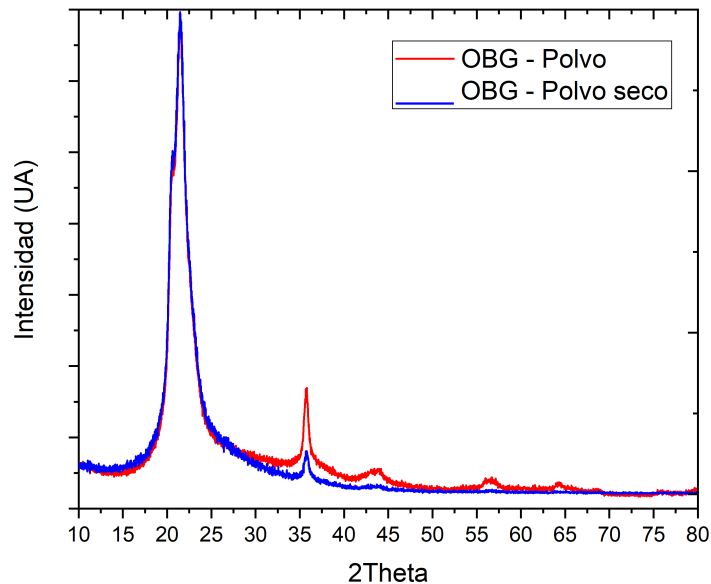


Figura 5.18: Comparación del patrón del polvo seco y original para el OBG

Se puede notar la pérdida de la gran mayoría de picos de difracción a altos ángulos, ya no se detectaron señales después de los 50 grados (2θ) y se encuentra una disminución significativa en la señal ubicada en 35° .

5.3.1. DRX en altas temperaturas

El diseño del experimento de difracción de rayos X en altas temperaturas se determinó en relación a los resultados del estudio TGA, las temperaturas de interés se obtienen a partir de los puntos de cambio del mismo.

Se realiza una comparación entre el ópalo antes y después del tratamiento dado por el TGA:

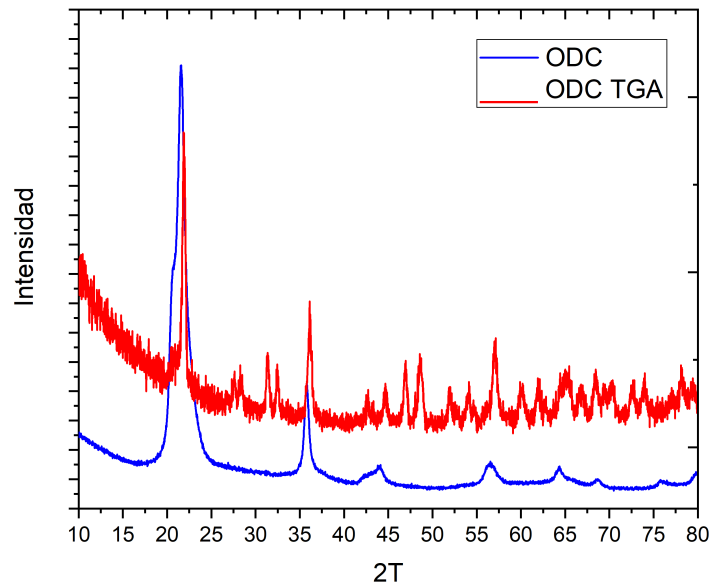


Figura 5.19: Comparación del patrón del ópalo doble antes y después del TGA

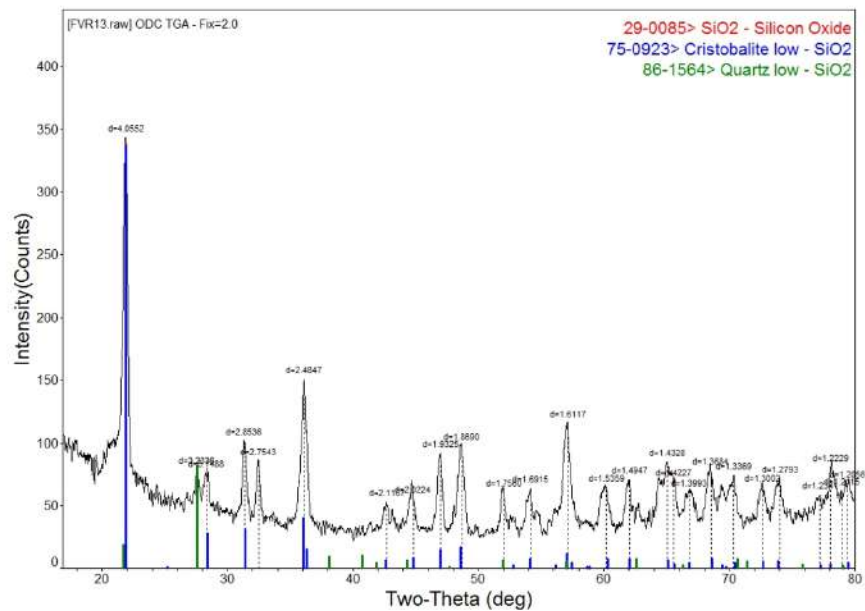


Figura 5.20: Difractograma interpretado del ODC TGA

Con la base de datos de la ICDD y graficado en JADE, es evidente que se ha perdido casi por completo el ópalo, teniendo como resultado cristobalita con algunas fracciones de cuarzo, dando como primera aproximación que al calentar hasta 1000°C se pierde la hidratación del ópalo y el material recrystaliza en cristobalita.

Tiene sentido encontrar esta fase del óxido de silicio, ya que, después del cuarzo, es el único polimorfo completamente estable, descartando la permanencia en la formación de la tridimita y la ausencia de la fase del cuarzo por los requerimientos mecánicos (de presión) requeridos para formarlo.

Se tenía esperado tener un patrón muy similar en el experimento de DRX por altas temperaturas (HT por sus siglas en inglés) se obtiene un patrón diferente, siendo parte de la misma muestra, tanto para el estudio TGA como para el DRX HT, ambos estudios se realizaron sobre piezas del ópalo doble.

El resultado de la medida a diferentes temperaturas se muestra a continuación:

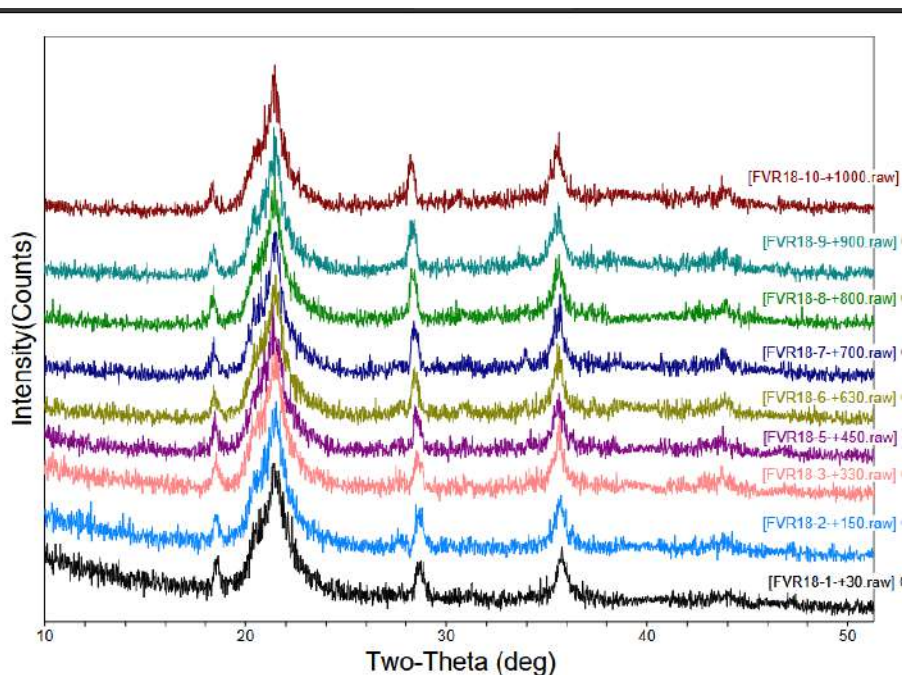


Figura 5.21: Comparación de los patrones a diferentes temperaturas en la muestra ODC

El nombre a la derecha de cada patrón indica la temperatura a la que se realizó la medición en $^{\circ}\text{C}$.

Es importante mencionar que existieron muchas variaciones en cuanto a las condiciones en las que se realizaron los estudios de TGA y DRX HT, lo cual pudo permitir que no se tuvieran los mismos resultados a pesar de llegar a la misma temperatura final. Por ejemplo, para evitar la formación de óxidos, el equipo de TGA crea un ambiente con gas nitrógeno como gas de desplazamiento en

lugar de aire, mientras que la cámara de DRX HT no tiene una atmósfera artificial, permitiendo la formación de óxidos e incluso la adición de nuevos elementos contaminantes en la recristalinización.

Lo más evidente en los patrones es el corrimiento hacia ángulos menores de los picos de difracción, lo cual indica una expansión térmica del material, variando ligeramente el tamaño de los cristales.

5.4. Espectroscopia Raman

Los espectros de Raman muestran señales en las bandas reportadas en los siguientes valores de desplazamiento; se muestran los resultados de los de mayor interés: el ópalo doble, en su cara transparente, el ópalo naranja y el ópalo blanco grande, además de una zona de interés en el ópalo blanco más pequeño y la muestra de ópalo doble calentada por el análisis TGA.

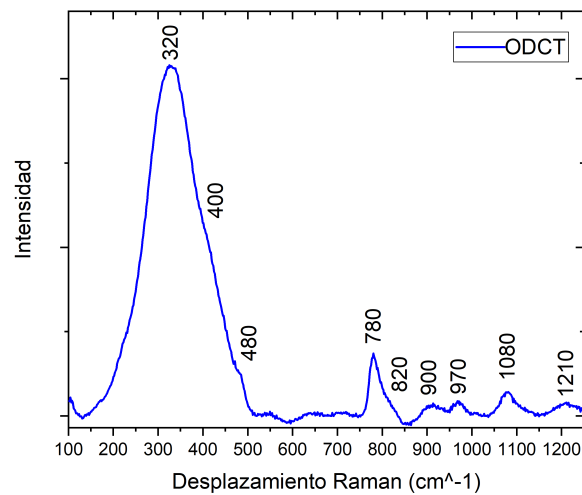


Figura 5.22: Espectro Raman para el lado transparente del ópalo doble

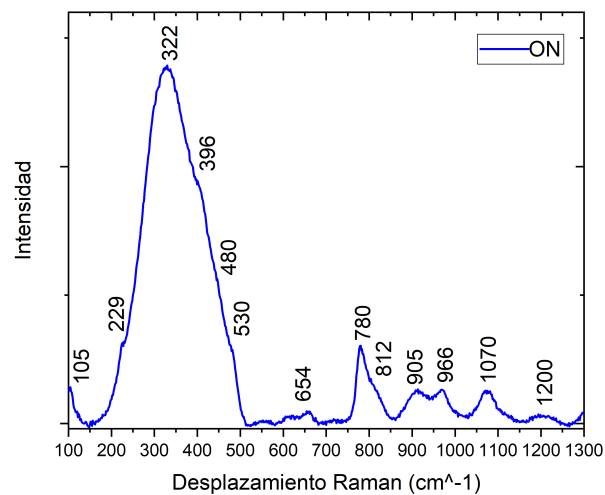


Figura 5.23: Espectro Raman para el ópalo naranja

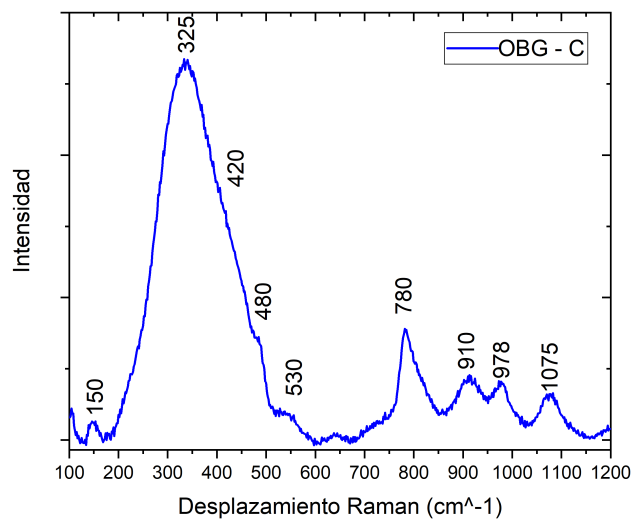


Figura 5.24: Espectro Raman para el ópalo blanco grande

Para los resultados obtenidos de los gráficos de los tres ópalos, sin incluir las dos últimas medidas especiales, se encuentran las siguientes bandas, asociadas a los siguientes compuestos y enlaces:

Cuadro 5.13: Análisis de los resultados de espectroscopía Raman

Banda de vibración	Enlace asociado	Grupo	Compuesto
324-336			alfa Tridimita
400-410			Opalo
420			Cristobalita
460-480			Opalo
450-460			Cristobalita / Tridimita
475-484	Si - O - Si	Disiloxanos	
779-782			alfa T / Cristobalita
965-974	Si - OH	Silanoles	
1072-1075	(SiO) _n	Siloxanes	
1000-1100	Si - OH	Silanoles	
1010-1090	Si - O - Si	Vibración antisimétrica	Cristobalita / Dióxido de Si

En el microscopio de Raman, se detectó una zona de color diferente al resto del cuerpo del ópalo:

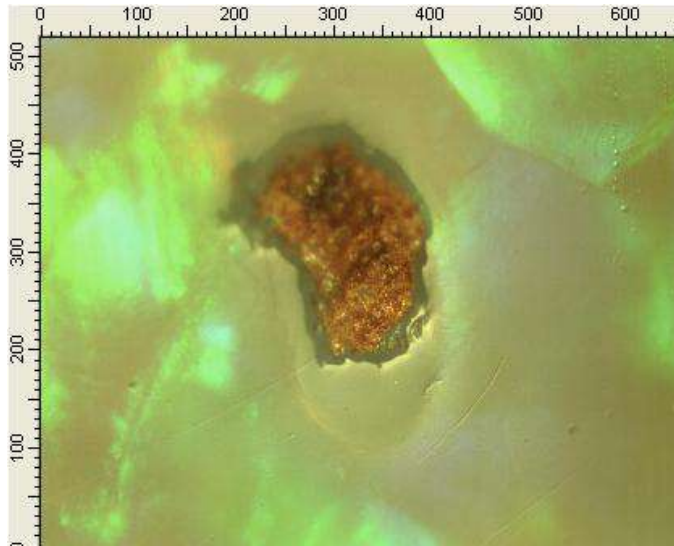


Figura 5.25: Mancha del ópalo blanco

Muy diferente al resto del ópalo:

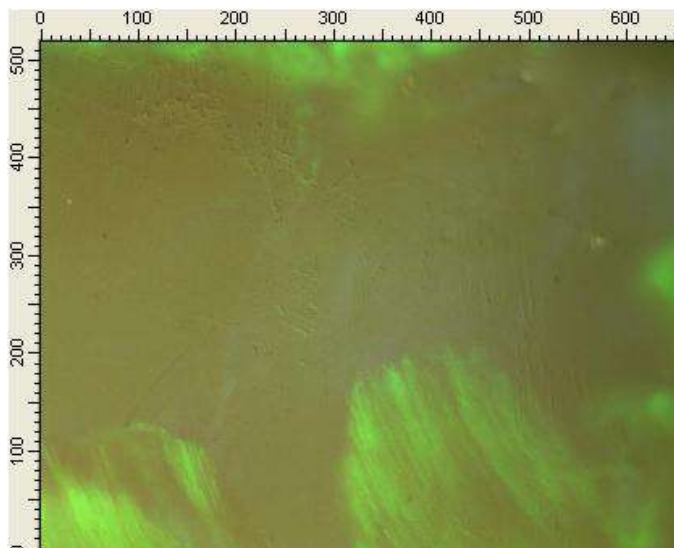


Figura 5.26: Ópalo blanco al microscopio Raman

Se hace el enfoque en la zona roja, se obtiene un espectro muy diferente a los anteriores:

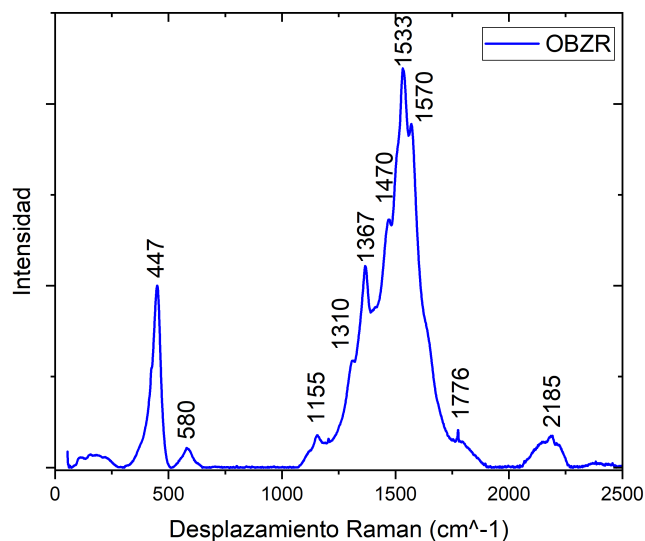


Figura 5.27: Espectro Raman para ópalo blanco, en una mancha

Cuadro 5.14: Análisis de los resultados Raman de la mancha del OB

Banda de vibración	Enlace asociado	Grupo	Compuesto
447	Si - O - Si		
580	Si - O - Si		
1155	Si - O	Tetraedral	
1310	C - H		
1367			
1470	C - H	Asimétrico	
1533	C - C	Doble enlace	
1570	Si - NH_3	Amonio	
1776	C - O		
2185	Si - H		

Las bandas se identificaron con base a los datos de Socrates (2004).

Finalmente, el siguiente gráfico es del ópalo doble con el tratamiento térmico realizado por el análisis de TGA, el cual llegó hasta los $1000^{\circ}C$:

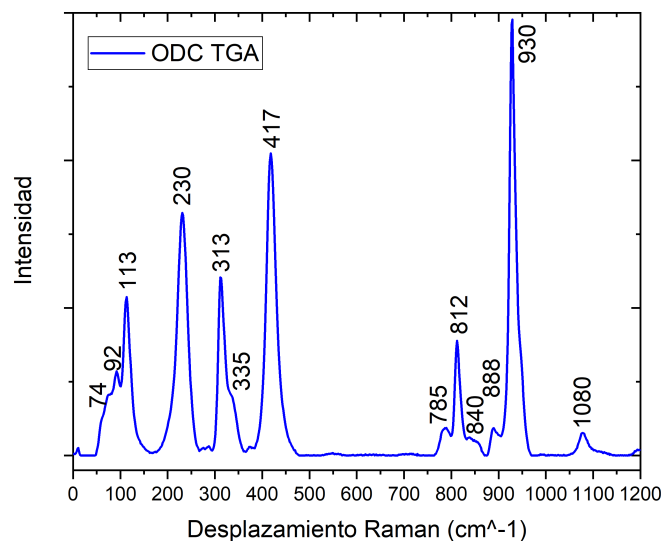


Figura 5.28: Espectro Raman para ópalo doble, con tratamiento térmico

Cuadro 5.15: Análisis de los resultados Raman del ODC con tratamiento

Banda de vibración	Enlace asociado	Grupo	Compuesto
92		Metales	
113	Traslación Si		
230			alfa Cristobalita
313			Cristobalita
335			alfa Tridimita
417			Cuarzo / Morolonita
785			alfa Cristobalita
812	Si - O - Si		
888	SO_4	Sulfatos	
930			Ópalo
1080	Estiramiento simétrico		Calcita

Para la identificación de las bandas de los polimorfos del óxido de silicio se tomó en cuenta lo reportado por Bates (1972), Liu et al. (2022) y Rodgers and Hampton (2003), la vibración de los sulfatos se encuentra documentado por Nakamoto (2009).

5.5. Modelado matemático

Se muestran a continuación los resultados obtenidos para las deconvoluciones de los patrones de difracción obtenidos por el programa Jade:

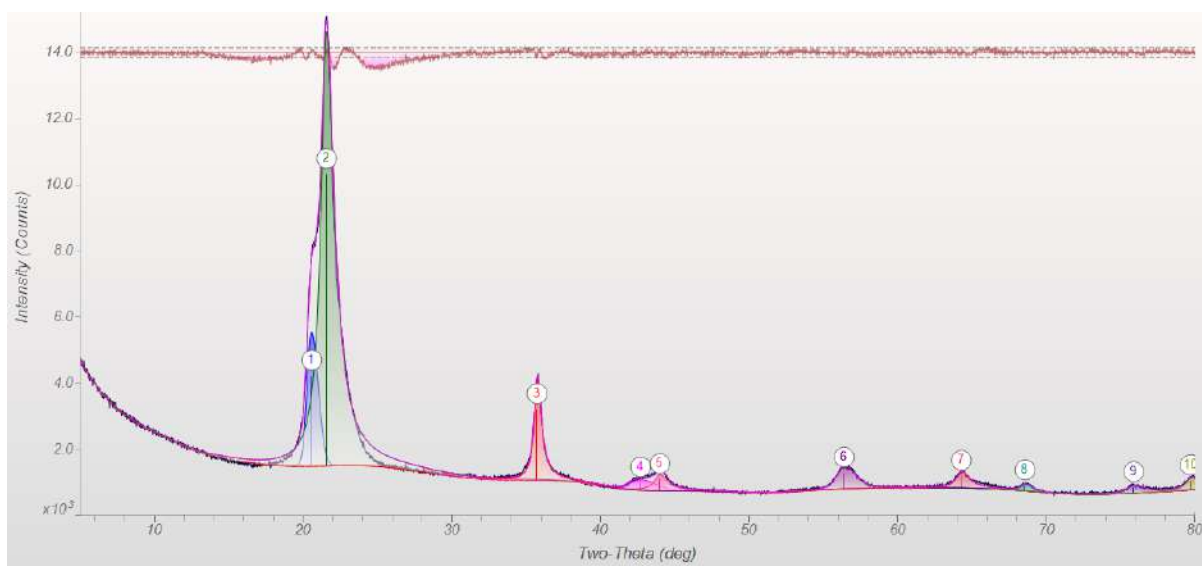


Figura 5.29: Deconvolución del patrón para el ópalo doble

Cuadro 5.16: Datos obtenidos de cada señal para el ópalo doble

Pico de difracción	2θ (°)	distancia (Å)	Altura (UA)
1	20.5368	4.3212	2,719.8
2	21.5387	4.1224	8,805.5
3	35.7031	2.5127	2,123.3
4	42.6530	2.1180	221.0
5	43.9546	2.0583	339.5
6	56.3548	1.6312	471.8
7	64.2370	1.4488	348.8
8	68.5297	1.3861	147.0
9	75.8308	1.2535	165.1
10	79.7253	1.2018	271.1

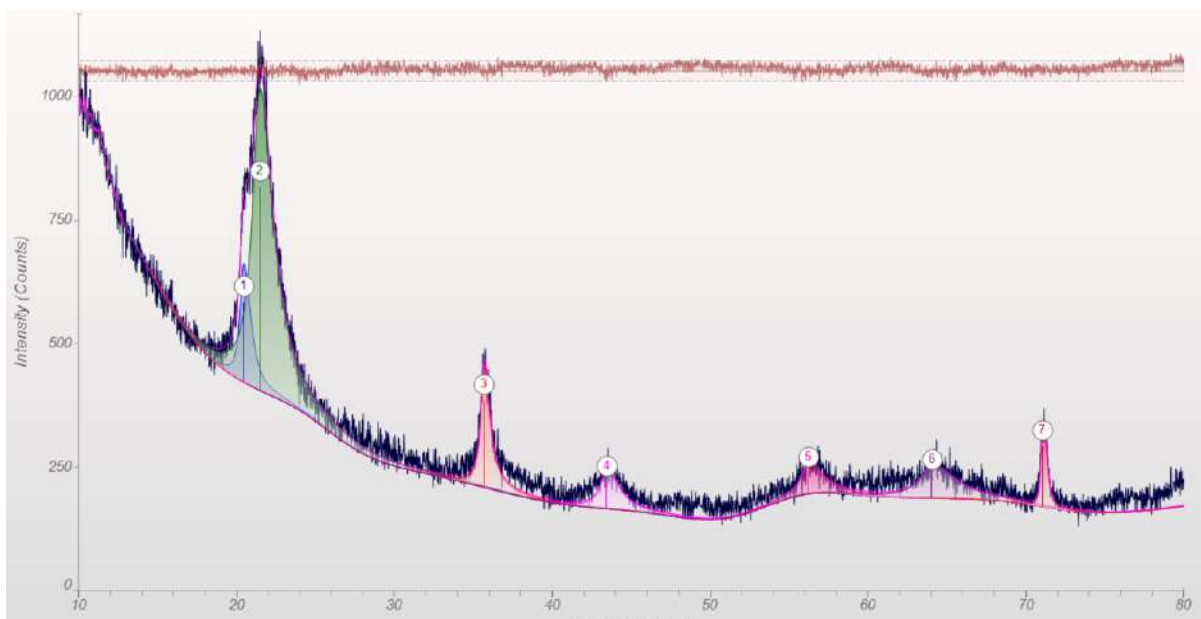


Figura 5.30: Deconvolución del patrón para el ópalo blanco grande

Cuadro 5.17: Datos obtenidos de cada señal para el ópalo blanco grande

Pico de difracción	2θ (°)	distancia (Å)	Altura (UA)
1	20.441	4.3413	161.3
2	21.458	4.1378	410.6
3	35.639	2.5172	175.1
4	43.431	2.0819	53.2
5	56.207	1.6352	41.7
6	64.039	1.4528	44.9
7	71.027	1.3261	121.4

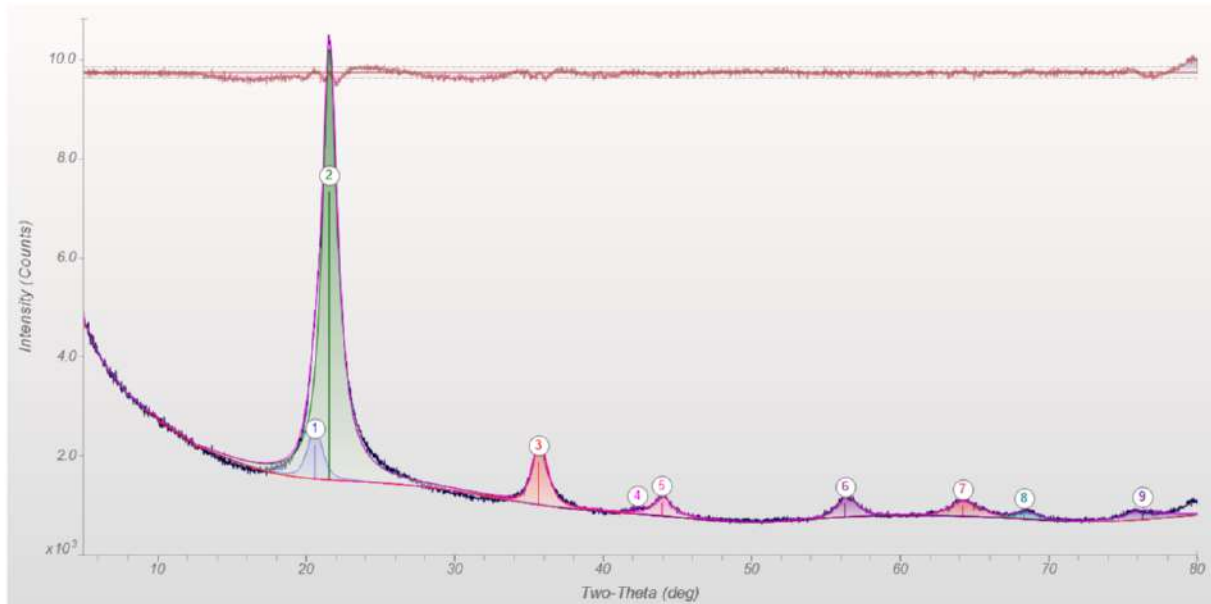


Figura 5.31: Deconvolución del patrón para el ópalo naranja

Cuadro 5.18: Datos obtenidos de cada señal para el ópalo naranja

Pico de difracción	2θ (°)	distancia (Å)	Altura (UA)
1	20.5712	4.3140	685.1
2	21.5323	4.1236	5,813.0
3	35.6438	2.5168	869.4
4	42.2830	2.1357	42.4
5	43.9205	2.0598	282.5
6	56.2936	1.6329	283.6
7	64.1945	1.4496	216.4
8	68.3256	1.3717	95.5
9	76.2919	1.2471	129.6

Se presentan tablas con valores importantes, como lo son las intensidades, así como las posiciones de cada pico de difracción.

Otro de los objetivos de realizar este procesado fue determinar el tamaño promedio aproximado del cristalito, con la información brindada por el mismo y la ecuación de Scherrer, considerando los esfuerzos a los que se puede someter el cristal:

En el caso del OBG, se calcula un tamaño promedio 78Å con una tensión del 0.05 %.

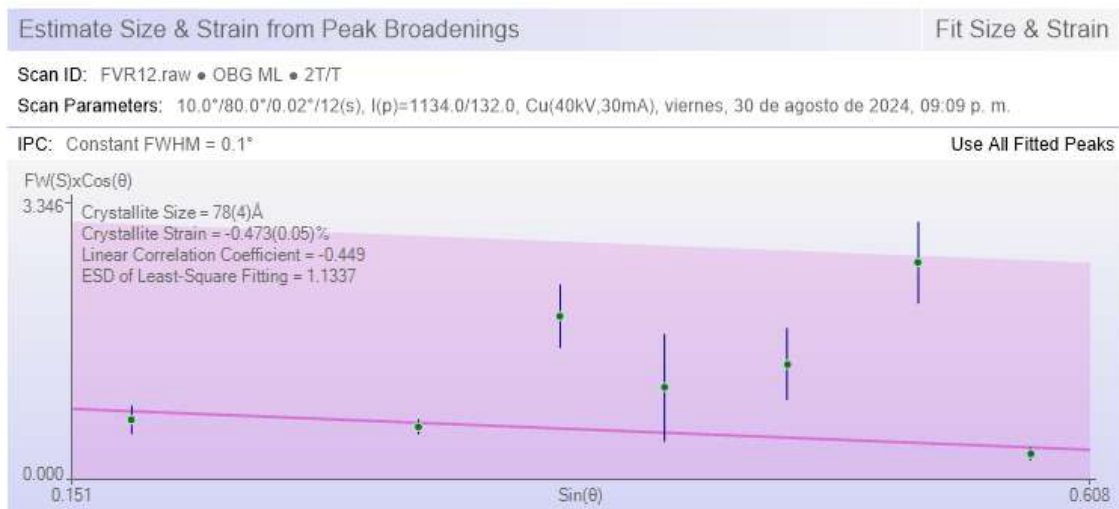


Figura 5.32: Cálculo del tamaño de cristalito para el OBG

Para el ópalo naranja, se calcula un tamaño promedio 58Å con una tensión del 0.03 %.

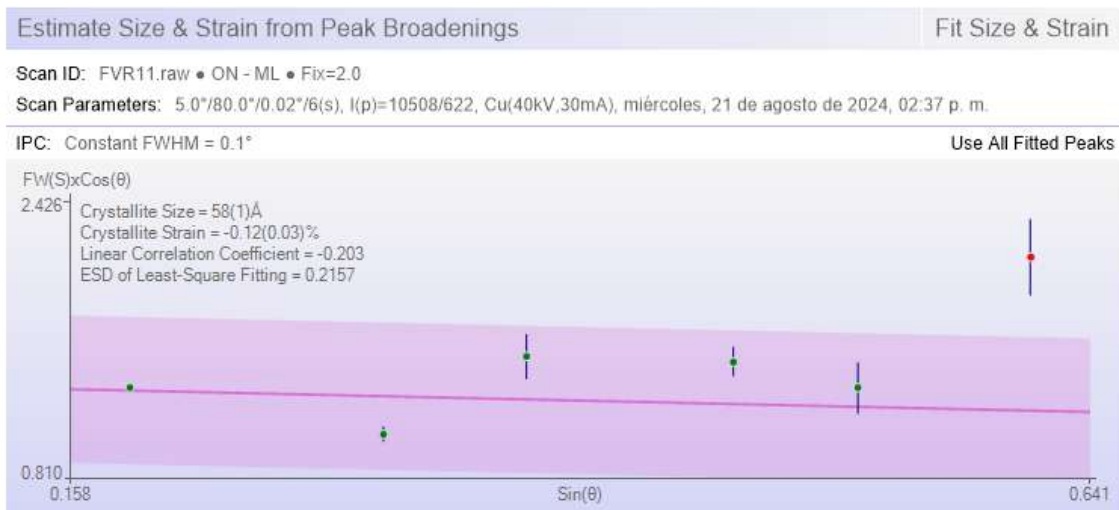


Figura 5.33: Cálculo del tamaño de cristalito para el ON

En el caso del ópalo doble, se calcula un tamaño promedio 99Å con una tensión del 0.0226 %.

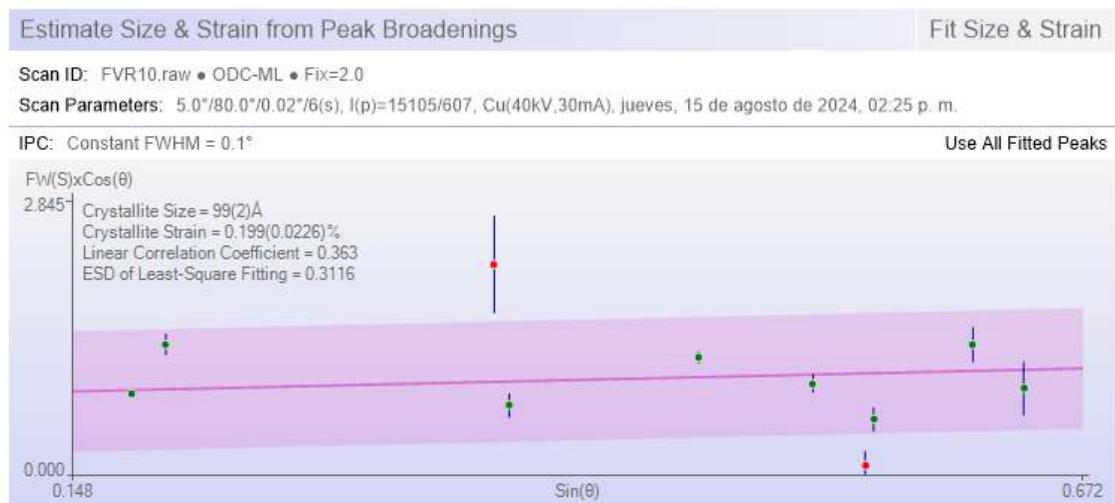
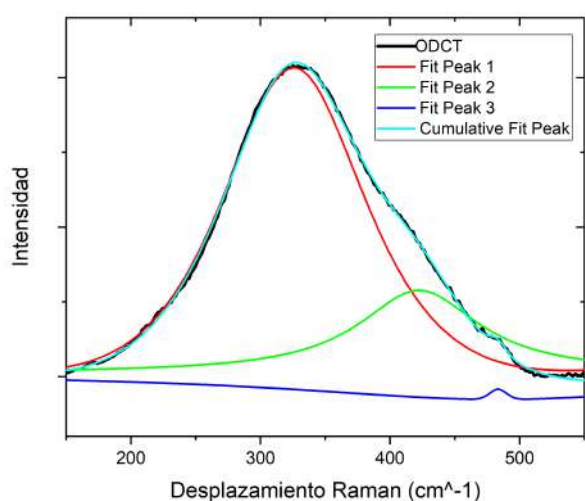
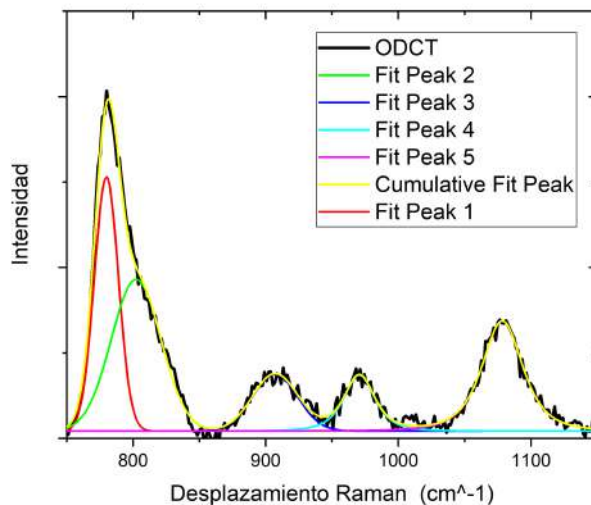


Figura 5.34: Cálculo del tamaño de cristalito para el ODC

Para los espectros Raman se muestran las deconvoluciones realizadas en Origin:

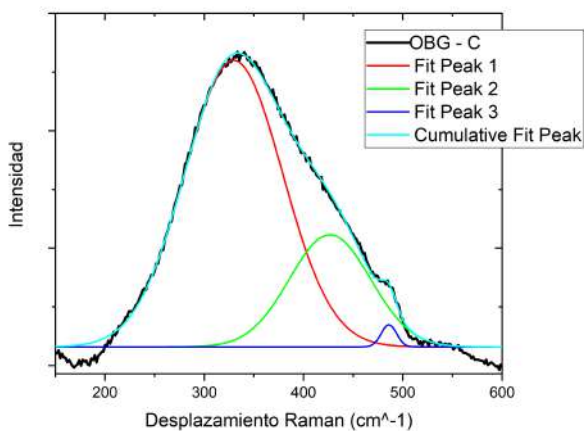


(a) Deconvolución del espectro para el ópalo doble, primera sección

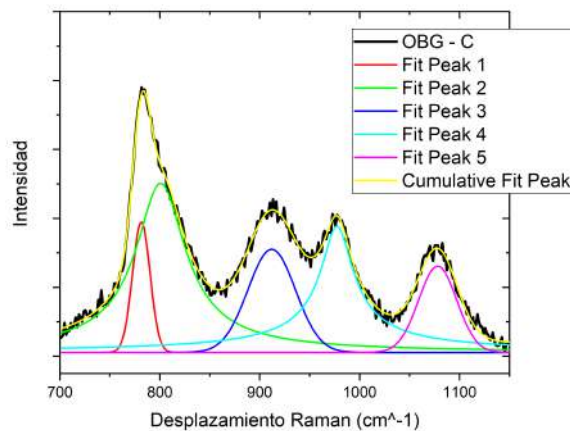


(b) Deconvolución del espectro para el ópalo doble, segunda sección

Figura 5.35: Deconvolución espectro Raman del ópalo doble

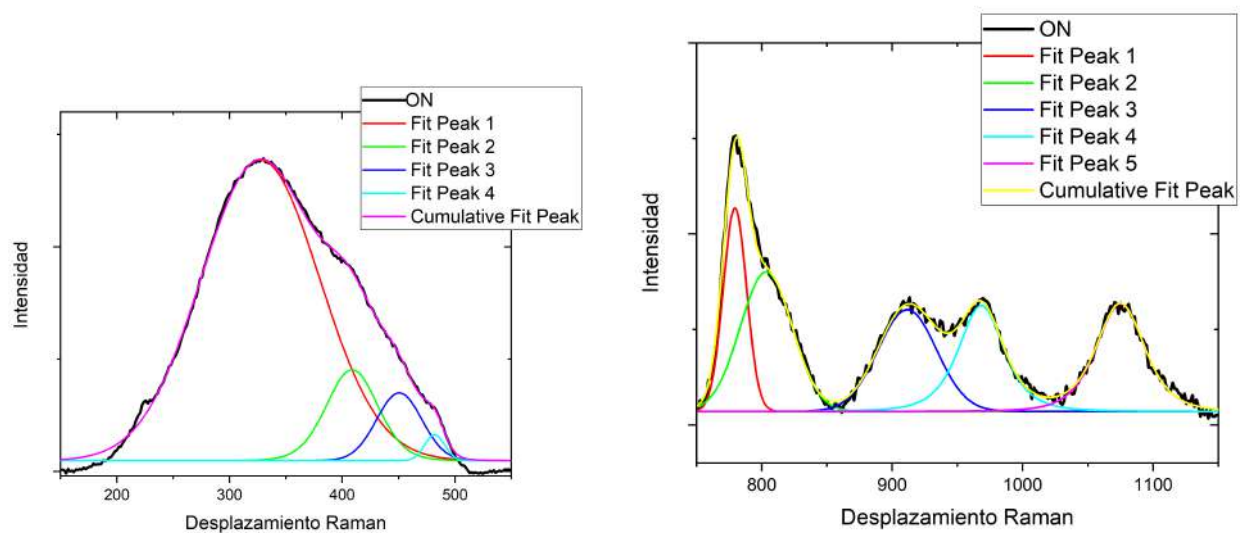


(a) Deconvolución del espectro para el ópalo blanco grande, primera sección



(b) Deconvolución del espectro para el ópalo blanco grande, segunda sección

Figura 5.36: Deconvolución espectro Raman del ópalo Blanco G



(a) Deconvolución del espectro para el ópalo naranja, primera sección

(b) Deconvolución del espectro para el ópalo naranja, segunda sección

Figura 5.37: Deconvolución espectro Raman del ópalo naranja

Con base a los anteriores, los modelados a partir de los potenciales se muestran:

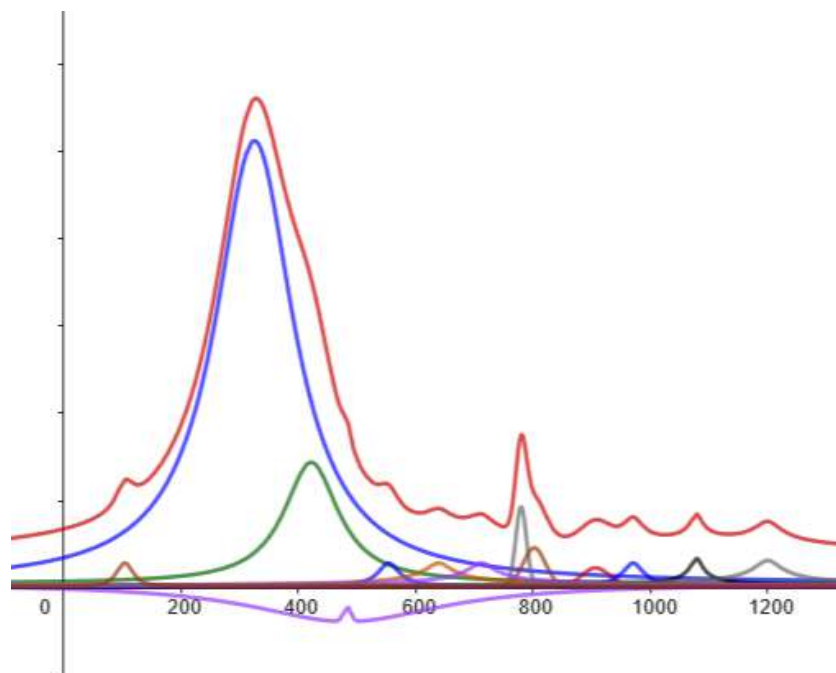


Figura 5.38: Deconvolución del espectro para el ópalo doble, modelado en GeoGebra

Cuadro 5.19: Datos obtenidos de Raman para el ópalo doble

Banda	Número de onda	Intensidad
1	105.43	5782.77
2	325.7	102400.04
3	422.37	28817.68
4	483.45	4237.79
5	554.33	5782.77
6	639.56	5782.77
7	712.57	5782.77
8	779.95	18665.89
9	802.37	9255.1
10	907.11	4667.02
11	970.67	5782.77
12	1078.31	6876.36

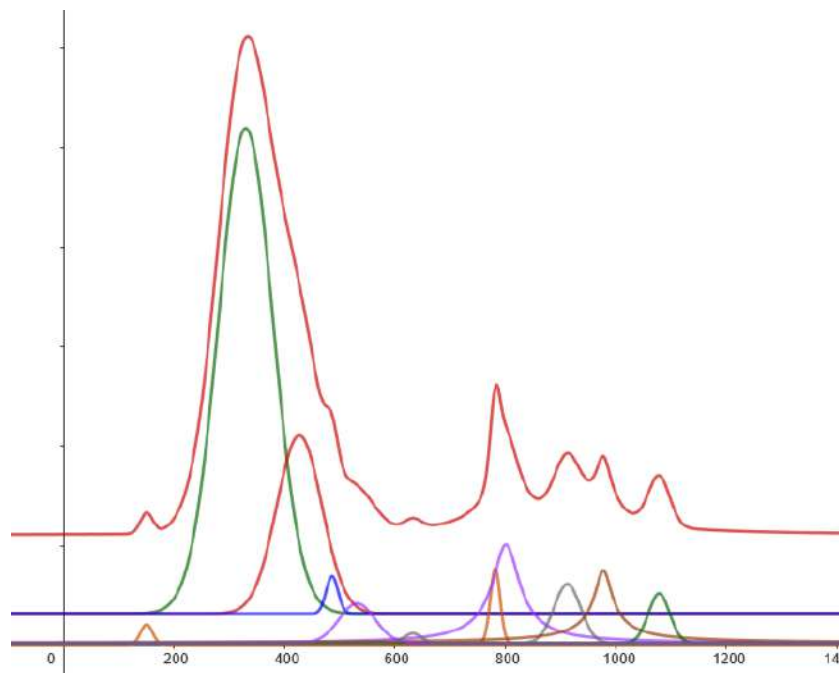


Figura 5.39: Deconvolución del espectro para el ópalo blanco grande, modelado en GeoGebra

Cuadro 5.20: Datos obtenidos de Raman para el ópalo doble

Banda	Número de onda	Intensidad
1	150.31	1032.48
2	329.63	25991.38
3	426.69	10544.74
4	486	3468.45
5	531.22	2097.08
6	631.95	597.27
7	781.46	3870.15
8	800.9	5049.36
9	911.97	3083.18
10	977.29	3767.86
11	1078.12	2596.89

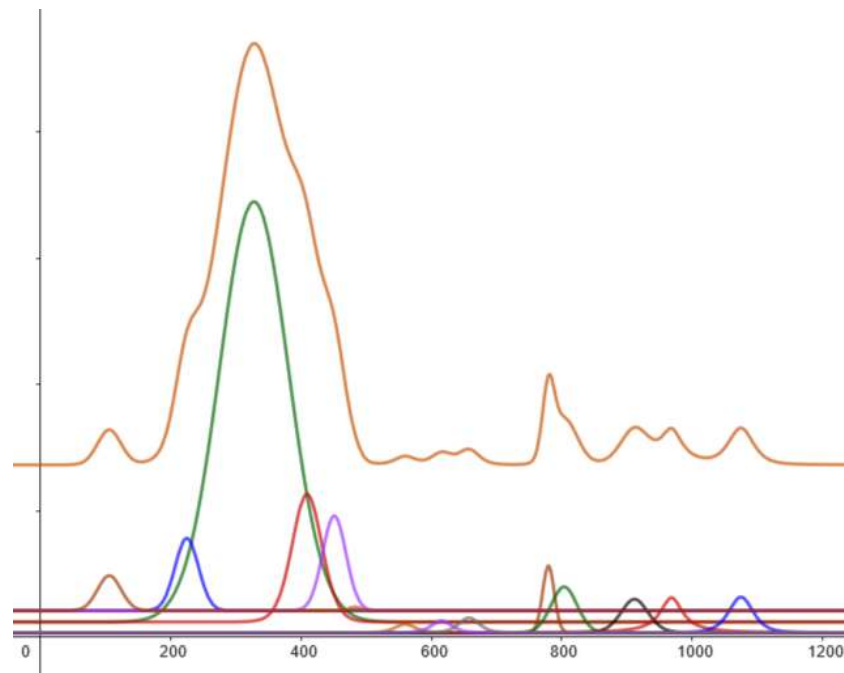


Figura 5.40: Deconvolución del espectro para el ópalo naranja, modelado en GeoGebra

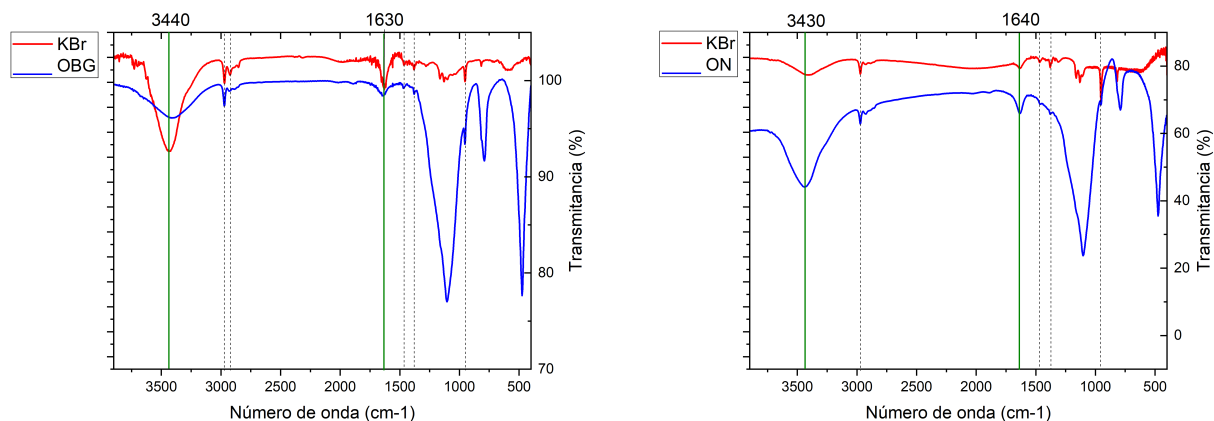
Cuadro 5.21: Datos obtenidos de Raman para el ópalo doble

Banda	Número de onda	Intensidad
1	150.19	9738.03
2	224.19	15647.26
3	327.37	68936.43
4	408.79	22637.38
5	450.67	19192.79
6	559.29	2042.14
7	615.42	2573.02
8	657.48	3060.59
9	779.44	11299.71
10	803.47	7959.39
11	911.65	6000.77
12	968.39	6238.83
13	1075.04	6339.06

5.6. Espectroscopia de infrarrojos

Las bandas características de los enlaces OH se encuentran alrededor de los 3350cm^{-1} y 1645cm^{-1} .

El espécimen de ópalo naranja (ON) se mantiene completo, consecuentemente estable, hasta el momento de realizar las mediciones, que requieren que se haga molienda del mismo; se muestra el resultado obtenido por reflectancia, incluyendo una medición del bromuro de potasio para descartar señales espurias:



(a) Espectro FTIR del ópalo blanco seco

(b) Espectro FTIR del ópalo naranja

Figura 5.41: Espectros de Infrarrojos

En este caso es evidente que, a pesar de que el KBr se ve hidratado, las bandas características están presentes en la muestra, dando así evidencia de los enlaces OH que se encuentran en el ópalo.

5.7. Microscopía

Las primeras imágenes obtenidas por microscopía electrónica no muestran más que la superficie y las grietas presentes en el mineral.

No fue posible encontrar las esferas de sílice, de forma que estas micrografías muestran las superficies. De esta manera se confirma la necesidad de realizar el ataque químico, no sería suficiente con el pulido mecánico que se realizó con polvo de diamante.

Los primeros resultados se muestran a continuación:

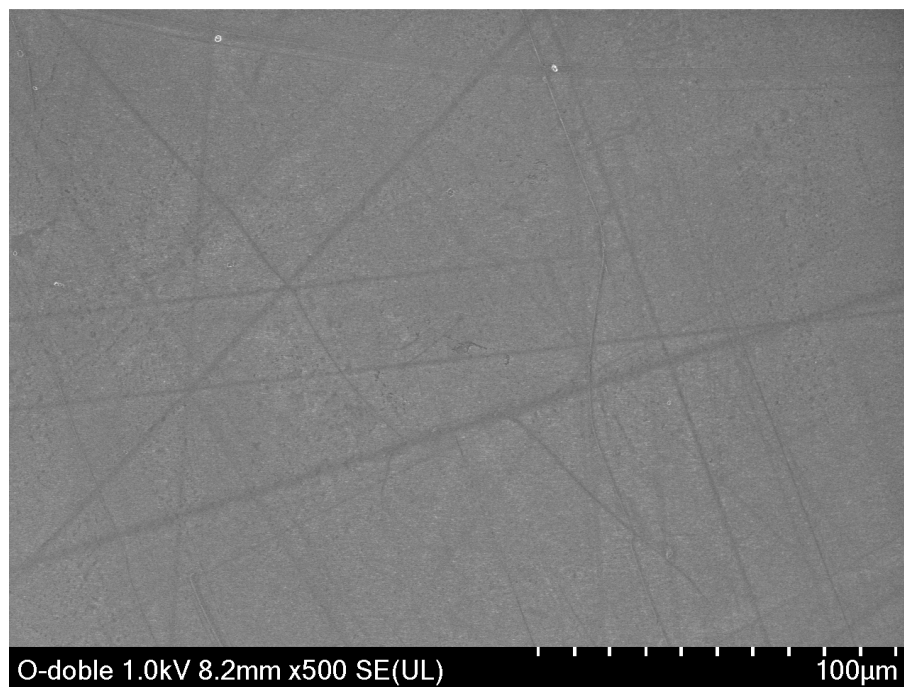


Figura 5.42: Primera microscopía del ópalo doble x500

En el primer aumento de x500 se pueden observar las líneas de pulido, sugiriendo que no se logró traspasar la capa superficial de sílice, para la cual la bibliografía (Cortéz Escobedo, 2005) propone un tratamiento químico que pueda disolver esta capa.

Al seguir realizando aumento, se pueden observar lo que se consideran poros en el material, igualmente para el ópalo doble en aumento x10k:

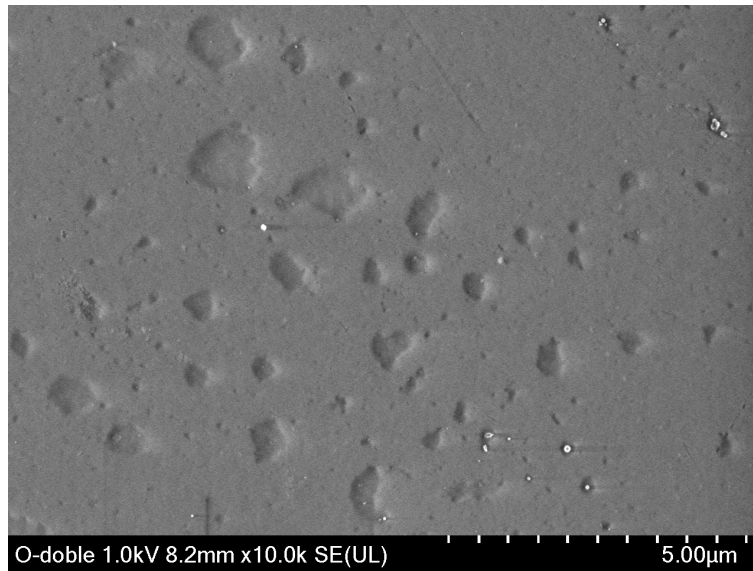


Figura 5.43: Microscopía del ópalo doble x10k

Para el ópalo transparente, se pueden apreciar solo la superficie.

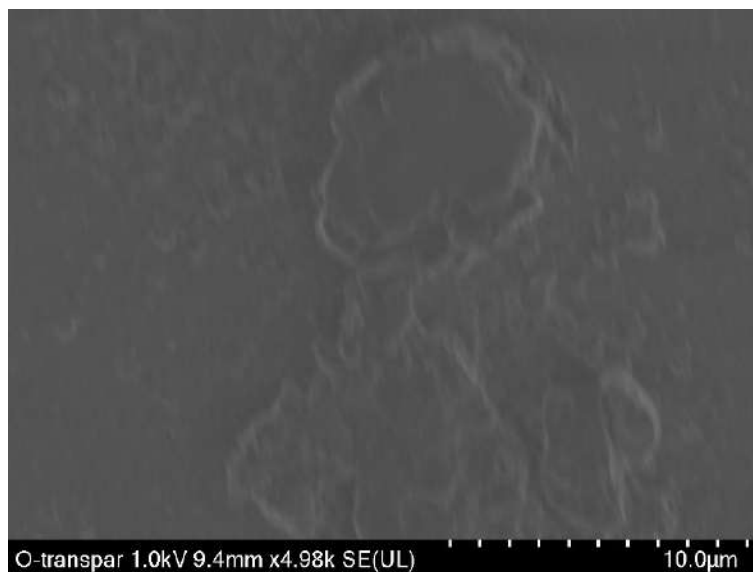


Figura 5.44: Microscopía del ópalo transparente x4.98k

Para el ópalo naranja, se encuentran defectos superficiales, se especula que algunas de estas formaciones sean las esferas de sílice.

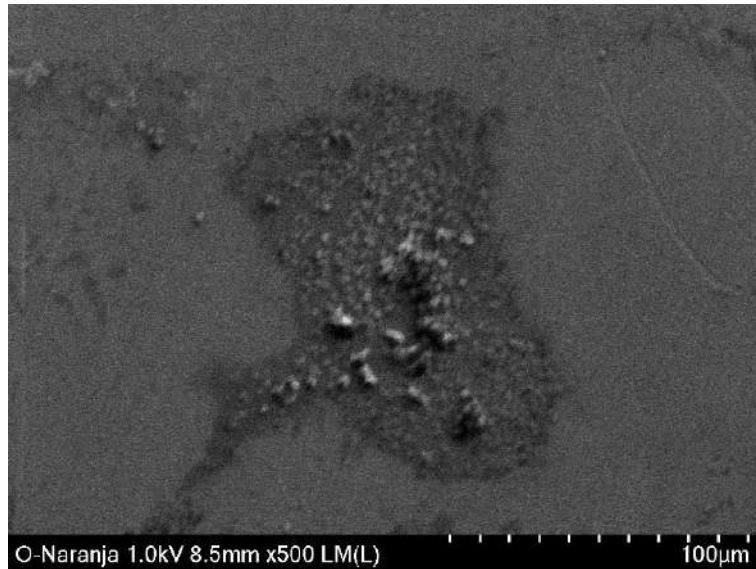


Figura 5.45: Microscopía del ópalo naranja x500

Como ejemplo de la capa de sílice que guarda las esferas, se puede notar en el ópalo blanco una superficie lisa:

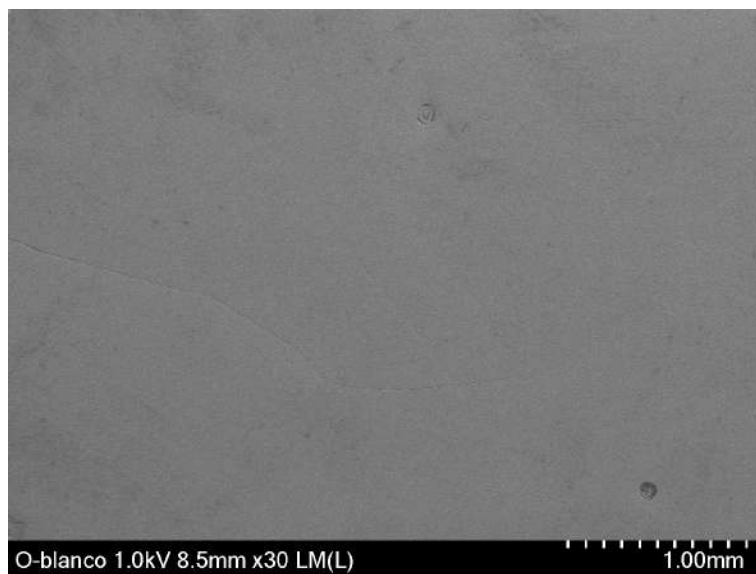


Figura 5.46: Microscopía del ópalo blanco x30

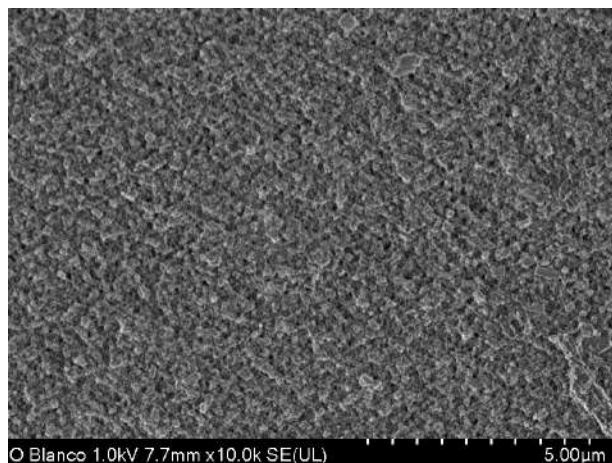
Ahora, para obtener las imágenes que muestran la morfología de las esferas de sílice, se muestran las micrografías de los ópalos tratados con ácido fluorhídrico al 48 %, las piezas fueron expuestas a

10 minutos y cada muestra reaccionó diferente:

La primera comparativa está entre un ópalo de baja opalescencia (la muestra del OBG) y el de mayor juego de colores, (el ópalo blanco):



(a) Foto del microscopio óptico

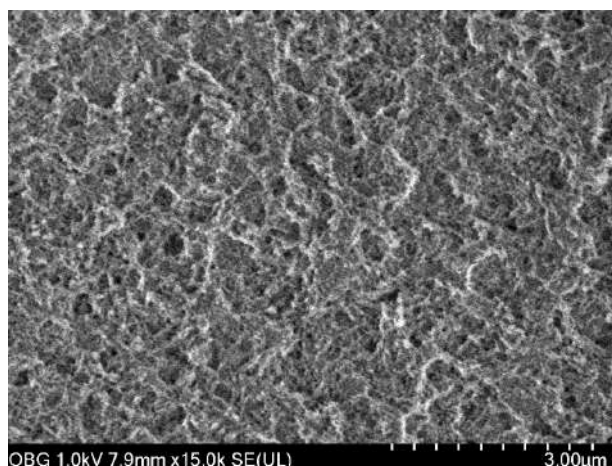


(b) Micrografía x10k

Figura 5.47: Ópalo blanco



(a) Foto del microscopio óptico



(b) Micrografía x15k

Figura 5.48: Ópalo blanco grande

En la primera micrografía se observa un medio más difuso, sin un patrón específico, de aspecto entramado y con huecos irregulares.

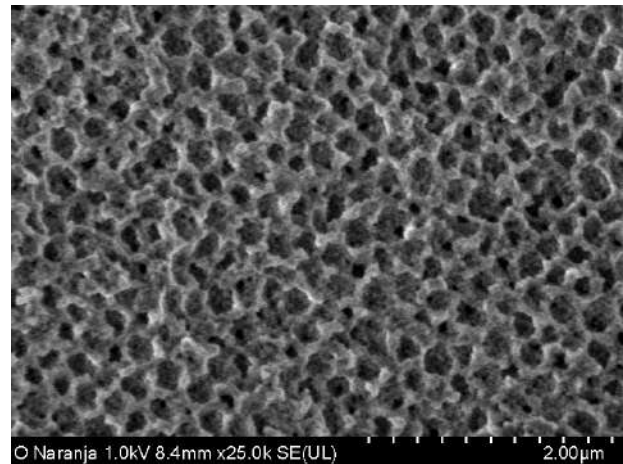
La formación visible de esferas o espacios esféricos, mientras la imagen amplificada por 10,000 veces muestra lo que parecen la formación de aglomerados esféricos de mejor definición, lo cual podría dar una respuesta clara al hecho de que uno de estos especímenes mostrara una mejor interacción

con la luz visible.

En donde se logró apreciar mejor la formación de las esferas fue en la muestra del ópalo naranja:



(a) Foto del microscopio óptico



(b) Micrografía x25k

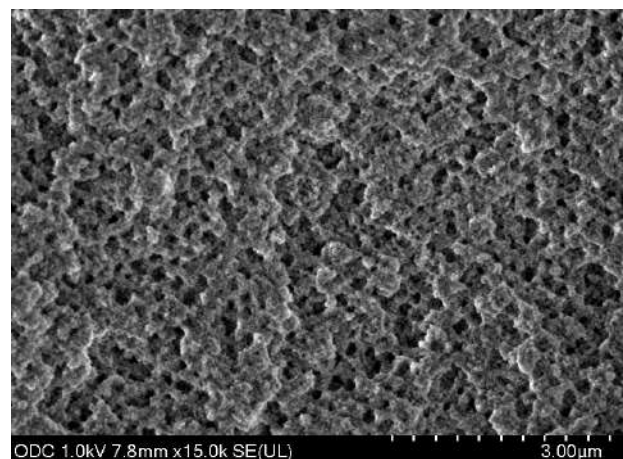
Figura 5.49: Ópalo naranja

Lo más notable de la figura anterior es la visualización de poros muy similares, es decir, de tamaños muy parecidos. Esto se debe a la exposición al HF tiempo suficiente para que las esferas se pudieran diluir, lo cual deja con los remanentes que muestran dónde y cómo estaban distribuidas las mismas, dejando solamente lo que se le conoce como *template* o la base donde están depositadas.

Pasó algo similar al observar la muestra ODC:



(a) Foto del microscopio óptico



(b) Micrografía x15k

Figura 5.50: Ópalo doble

Es importante resaltar que en el ópalo blanco se pudo notar lo que parece el crecimiento de cristales:

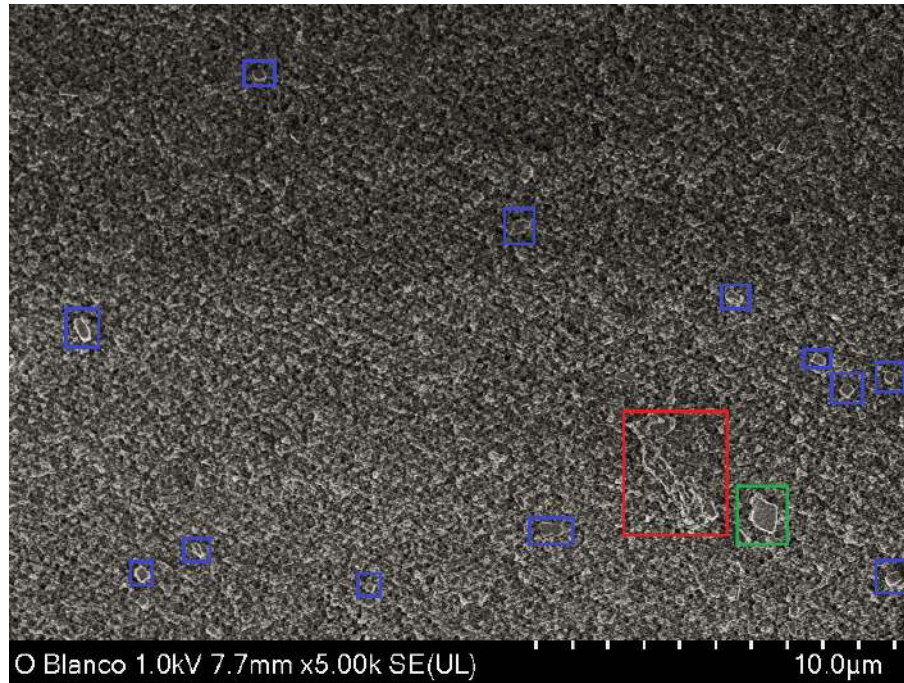


Figura 5.51: Microscopía del ópalo blanco x5k

En cuadros azules se muestran los cristales más pequeños, $< 2\mu m$, en verde $< 4\mu m$ y en rojo uno de $\approx 5\mu m$ de longitud.

Discusión

ACTA EST FABULA

6.1. TGA

Se pueden apreciar cambios abruptos en la velocidad en la que se está perdiendo cierto porcentaje de la masa total.

El primer objetivo de esta prueba está en dar un valor a la cantidad de agua presente en este mineral. Para el caso específico del ópalo doble, se podrá realizar un cálculo considerando la masa perdida con respecto a la temperatura de evaporación del agua.

Tomando como referencia que el punto de ebullición del agua en el municipio de Querétaro es de alrededor de $94^{\circ}C$, se toma la pérdida de masa hasta este punto: Desde la temperatura inicial a $25^{\circ}C$ hasta $96^{\circ}C$ se registró una pérdida del 0.24 %, por lo cual se puede hacer una relación con la hidratación superficial, que sería la hidratación perdida en este intervalo de temperatura:

Se toma a consideración que toda la superficie del material sea completamente ópalo en la forma $SiO_2 \cdot nH_2O$. Teniendo en cuenta los pesos atómicos, se puede aproximar un valor para el agua:

Cuadro 6.1: Masas atómicas del ópalo

	Si	O	H
Z	14	8	1
Masa atómica (g/mol)	28.085	15.99	1.008

Por lo tanto, una molécula de ópalo que cuenta con un 0.24 % de agua, tendría una masa total de 60.2241 g/mol de acuerdo a la siguiente relación:

La masa atómica del agua es de 18.016 g/mol , mientras la del SiO_2 es de 60.08 g/mol . Se obtienen los moles del agua con la siguiente fórmula, considerando 100 g de ópalo, donde 0.24 g son de agua

$$moles H_2O = \frac{masa}{M} = \frac{0.24g}{18.016g/mol} = 0.01332mol \quad (6.1)$$

Y se calculan los moles del SiO_2 :

$$moles SiO_2 = \frac{masa}{M} = \frac{99.76g}{60.08g/mol} = 1.66mol \quad (6.2)$$

Finalmente, con la relación se calcula n :

$$n = \frac{\text{moles } H_2O}{\text{moles } SiO_2} = \frac{0.01332 \text{ mol}}{1.66 \text{ mol}} = 0.008 \quad (6.3)$$

Teniendo así una fórmula del ópalo para la superficie de este espécimen de la forma:

$$SiO_2 8 \times 10^{-3} H_2O \quad (6.4)$$

Ahora, tomando los resultados de FRX, se reportan elementos además de los propios del ópalo, los cuales inevitablemente sufrieron cambios o pérdidas en el tratamiento.

Existen óxidos que se presentan como micro nutrientes de los suelos, en la minería es sumamente común encontrarlos encapsulados en los minerales y en los alrededores de los suelos, en el caso del ópalo igualmente es posible encontrar este tipo de micro nutrientes en los cuerpos de agua necesarios para su formación. Entre los ejemplos de este tipo de óxidos se encuentran los de nitrógeno, azufre y fósforo, además de los nutrientes metálicos como los son los óxidos de potasio, sodio, magnesio, calcio y de hierro Julca-Otiniano et al. (2006).

En base a los resultados de las pruebas de FRX del sustrato del ópalo, es posible decir que existe la presencia de feldespatos, arcillas y óxidos metálicos. Entre los feldespatos identificados se puede destacar que son precursores de arcillas como el caolín, y además son compuestos de aluminio.

Mustoe and Smith (2023) dan sentido a algunos de los pigmentos químicos presentes en los ópalos, por ejemplo los pigmentos resultantes por bacterias reductoras de sulfatos durante la precipitación del ópalo, igualmente se tiene registro de los microbios y ácidos carbónicos añadidos a las arcillas y feldespatos en sílices solubles.

Tomando en cuenta los constituyentes orgánicos, precursores biológicos y arcillas, es posible dar una buena interpretación a la caída importante en temperaturas desde los $250^\circ C$, además del comportamiento relativamente constante de la misma.

La literatura expresa el resultado de los TGA de la arcilla de la caolinita, se encuentran rangos similares de degradación y pérdida de masa en los rangos desde $400^\circ C$ hasta $700^\circ C$, con un pico importante en $531.2^\circ C$, rango en el cual para la muestra analizada en este proyecto existen pérdidas de masa, las cuales se pueden visualizar en la derivada.

Otro ejemplo son los compuestos de azufre, principalmente el trióxido de azufre identificado en FRX, se puede disociar a una temperatura de entre los $650^\circ C$ a $700^\circ C$ (Takeshima et al., 2012), dándole sentido al cambio abrupto observado en la derivada del TGA cercano a $700^\circ C$.

6.2. DRXHT

El pico de difracción propio de la tridimita, el cual se puede encontrar a los 20.730 grados (2θ) en la muestra a temperatura ambiente se define mejor a más altas temperaturas, así como el de cristobalita en 21.58 y en 35.74 el cual parece tener mayor intensidad, nótese que el pico ubicado

en 42.643 se define mejor en la medida tomada en 700°C .

Además, existe una variación en la rampa de temperatura seguida por ambos equipos; mientras que en el TGA se hizo un aumento de temperatura de 10°C por minuto, la cámara de DRX HT tiene la siguiente rampa de temperatura:

Cuadro 6.2: Rampa de temperatura para DRX HT

Medida	Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
1	1	30
2	10	150
3	10	330
4	5	380
5	5	450
6	10	630
7	10	700
8	10	800
9	10	900
10	10	1000

Donde existen tiempos de estabilización de 5 minutos cada uno y una ventana de 38 minutos donde se toma el patrón de difracción, haciendo el proceso de manera más lenta.

Wagstaff (1969) reporta que el SiO_2 debería tener un crecimiento continuo y uniforme, por el carácter de entropía de fusión más baja que $2R$, donde R es la constante de gas que expresa la propiedad de entropía de fusión. Esto daría pie a un crecimiento lineal que responde a la relación $\mu_n/\Delta T vs T$.

Por lo anterior, se puede inferir que la transformación de la cristobalita se dio mejor en el TGA por el aumento de temperatura más uniforme, fase de cristobalita que se obtiene debido al reordenamiento de la fase amorfa del material.

6.3. Composición

Se tiene registro de componentes orgánicos presentes tanto en la formación del ópalo, Julca-Otiniano et al. (2006), como la presencia de otros precursores, por lo cual tendrá sentido encontrar dos grandes conjuntos de componentes distintos de las sílices, ambos dentro de la clasificación de materiales basados en carbono: minerales y material orgánico, como nutrientes del suelo.

Se puede observar que para la caracterización por FTIR las bandas de los enlaces OH y de agua son mucho más notorias en la medición del *KBr* que las de la muestra, de esta manera podemos hacer una comparación de un ópalo estable, que tiene un buen porcentaje de agua en su estructura, y el que ya fue desestabilizado por pérdida de agua.

En ambos casos se encuentran las bandas características de las sílices, entre 780 y 790 cm^{-1} y en 1080 cm^{-1} , Pérez-Villar et al. (2008), y se descartan las bandas que se encontraron en las muestras de *KBr*.

La parte importante en esta técnica se centró en evidenciar la existencia de las bandas de posible agua y cómo disminuyen al hacer un tratamiento térmico.

Otro de los puntos más importantes del espectro es la banda encontrada cercana a los 490 cm^{-1} , ya que esta banda suele estar asociada a compuestos en la forma SiO_4 , dando una posibilidad de encontrar una estructura diferente a las ya encontradas.

Aunado a los resultados y complementando todas las técnicas, se proponen las estructuras cristalinas presentes en los ópalos, además de la parte amorfa de las sílices, las estructuras tienen las siguientes celdas:

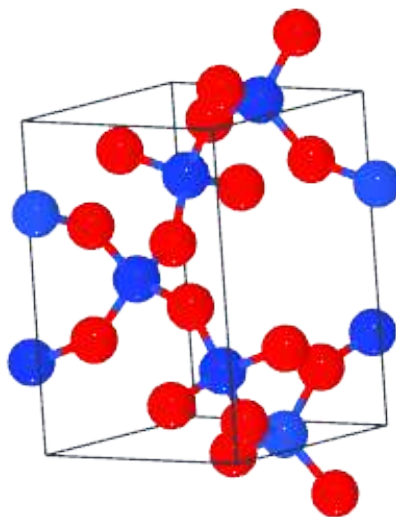


Figura 6.1: Celda tetragonal de la Cristobalita

La estructura de cristobalita cúbica está presente en las muestras:

- Transparente
- Blanco
- Naranja
- Doble
- Pavorreal

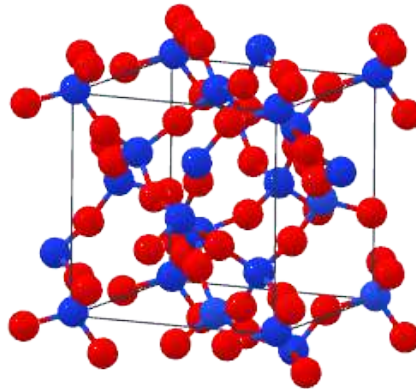


Figura 6.2: Celda cúbica de la Cristobalita alta

La estructura de la cristobalita alta en forma monoclinica, similar a la anterior, está presente en las muestras de:

- Naranja
- Blanco grande
- de Fuego
- Transparente grande

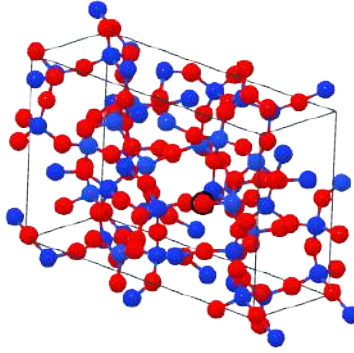


Figura 6.3: Celda monoclnica de la Tridimita baja

Se encontraron coincidencias con la celda monoclnica de la tridimita baja en las muestras:

- Doble
- Blanco grande
- de Fuego
- Transparente grande

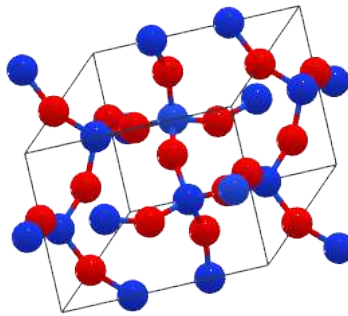


Figura 6.4: Celda hexagonal del cuarzo

Adem1s de los anteriores, se encontr1 cuarzo hexagonal en algunas de las muestras:

- Naranja
- Pavorreal
- de Fuego

Conclusiones

En mi trabajo siempre traté de unir lo bello con lo verdadero; pero cuando tuve que elegir entre uno y otro, siempre elegí lo bello. – H Weyl.

Se puede concluir que la morfología que presentan los ópalos que poseen un juego de colores notable a simple vista es uno de los puntos clave para entender las propiedades ópticas del mineral; fue posible notar esta diferencia al analizar las micrografías obtenidas en algunas muestras.

Las minas de Querétaro son una muestra de suelos ricos en sílices hidratadas que se presentan en diversas formas, teniendo una tendencia hacia los ópalos clasificados como Opal-CT, mineraloides con fracciones importantes de dos polimorfos del cuarzo de formación ígnea que difícilmente se pueden encontrar fuera de México: la Cristobalita y la Tridimita. Los pigmentos químicos de los ópalos se debe a los contaminantes presentes en el material, siendo uno de los más importantes el azufre que produce colores rojizos y naranjas, comunmente encontrados en las variedades locales más populares, el ópalo de fuego, así como los posibles átomos sustitucionales de aluminio en las redes ordenadas, que por su tamaño atómico y concentración en el material se considera de esta manera.

La gran diferencia que guardan los ópalos mexicanos con los ópalos más populares a nivel mundial, los australianos, radica principalmente en la formación de los mismos, siendo los mexicanos materiales con estructuras más cristalinas, propiedad que se puede apreciar en este proyecto desde la forma de todos los patrones de difracción mostrados.

El suelo queretano tiene el potencial para ser explotado no solo por el valor comercial y estético de los ópalos de ornamento, las minas locales están llenas de minerales que dan un panorama de la historia del estado, manifestándose con la formación de rocas específicas que datan las condiciones y cambios por los cuales se ha transformado el suelo.

Conociendo los materiales presentes en la naturaleza no solo se cuenta la historia de la región, además será posible entender el comportamiento de los minerales y la formación de materiales especiales, como lo son en este caso la sílice hidratada (el ópalo) y los polimorfos como la tridimita y la cristobalita, mostrando los requerimientos presentes en el suelo que hicieran posible una tan abundante como la que se ha encontrado.

Bibliografía

- Adler, D. (1977). Amorphous-semiconductor devices. *Scientific American*, 236(5):36–49.
- Aguilar-Reyes, B. O., Ostrooumov, M., and Fritsch, E. (2005). Estudio mineralógico de la desestabilización de ópalos mexicanos. *Revista mexicana de ciencias geológicas*, 22(3):391–400.
- Aguirre, C. I., Reguera, E., and Stein, A. (2010). Tunable colors in opals and inverse opal photonic crystals. *Advanced Functional Materials*, 20(16):2565–2578.
- Aguirre Vélez, C., Reguera, E., and Calderón, A. (2008). Pigmentos basados en cristales fotónicos tipo opalo inverso. *Simposio de Memoria*.
- Bates, J. B. (1972). Raman spectra of α and β cristobalite. *The Journal Of Chemical Physics*, 57(9):4042–4047.
- Billington, D. (1999). *Radiation Damage in Solids*. Springer, 1st edition.
- Cai, Z., Li, Z., Ravaine, S., He, M., Song, Y., Yin, Y., Zheng, H., Teng, J., and Zhang, A. (2021). From colloidal particles to photonic crystals: advances in self-assembly and their emerging applications. *Chemical Society Reviews*, 50(10):5898–5951.
- Cortes Escobedo, C. A. (2005). Caracterización de ópalos naturales, reproducción del fenómeno de opalescencia a partir del proceso sol-gel y diseño de un sistema de medición de opalescencia.
- Cruz-Ocampo, J. C., Canet, C., and Peña-García, D. (2007). Las gemas de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 59(1):9–18.
- Cullity, B. D. and Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice Hall, 3rd edition.
- Deen, M. and Pascal, F. (2006). Electrical characterization of semiconductor materials and devices—review. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 17(8):549–575.
- Deju, R., Cucos, A., Mincu, M., and Tuca, C. (2021). Thermal characterization of kaolinitic clay. *Romanian Journal of Physics*, 66(1-2):904.
- Egerton, R. F. (2011). *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer, 1st edition.
- Ferrari, L., Valencia-Moreno, M., and Bryan, S. (2005). Magmatismo y tectónica en la sierra madre occidental y su relación con la evolución de la margen occidental de Norteamérica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 57(3):343–378.
- Ferraro, J. R. and Nakamoto, K. (1997). *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, 1st edition.
- Fitz-Díaz, E., Lawton, T. F., Juárez-Arriaga, E., and Chávez-Cabello, G. (2018). The Cretaceous-paleogene Mexican orogen: Structure, basin development, magmatism and tectonics. *Earth-Science Reviews*, 183:211–228.

- Fröhlich, F. (2020). The opal-ct nanostructure. *Journal of Non-crystalline Solids*, 533:119938.
- Fu, Y., Tippetts, C. A., Donev, E. U., and Lopez, R. (2016). Structural colors: from natural to artificial systems. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 8(5):758–775.
- García, M. D. L. C. and de Pablo Galán, L. (2004). Clay mineralogy and diagenesis of the recent-pleistocene volcanogenic sedimentary sequence of the mexican basin. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(1):14–27.
- Greenewalt, C. H., Brandt, W., and Friel, D. D. (1960). The iridescent colors of hummingbird feathers. *Proceedings of the American Philosophical Society*, 104(3):249–253.
- Hammond, C. (2015). *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press.
- Hecht, E. (2002). *Optics*. Addison-Wesley, 4th edition.
- Hernández Ortiz, M. (2013). Nuevos dosímetros termoluminiscentes de nanomateriales biocompatibles con gran desempeño a dosis altas: diamante y ópalo.
- Holmquist, S. B. (1961). Conversion of quartz to tridymite. *Journal Of The American Ceramic Society*, 44(2):82–86.
- Jones, J. B., Sanders, J. V., and Segnit, E. R. (1964). Structure of opal. *Nature*, 204(4962):990–991.
- Julca-Otiniano, A., Meneses-Florián, L., Blas-Sevillano, R., and Bello-Amez, S. (2006). La materia orgánica, importancia y experiencia de su uso en la agricultura. *Idesia*, 24(1).
- Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8th edition.
- Li, Y., Piret, F., Léonard, T., and Su, B. (2010). Rutile tio₂ inverse opal with photonic bandgap in the uv–visible range. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 348(1):43–48.
- Ling, Q.-D., Liaw, D.-J., Zhu, C., Chan, D. S.-H., Kang, E.-T., and Neoh, K.-G. (2008). Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Progress in Polymer Science*, 33(10):917–978.
- Liu, H., Kaya, H., Lin, Y.-T., Ogrinc, A., and Kim, S. H. (2022). Vibrational spectroscopy analysis of silica and silicate glass networks. *Journal of the American Ceramic Society*, 105(4):2355–2384.
- Luna, A. E. (2013). Producción de colores en materiales microestructurados naturales y artificiales.
- Modesto Campa, L. A. (2022). Determinación del contenido de zinc mediante refinamiento rietveld del patrón de difracción de rayos x de la hemimorfita.
- Morante, J. L. (2018). Estudio de las propiedades ópticas de ópalos de dióxido de silicio con inclusiones de nano-partículas de cobalto. Master’s thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Mustoe, G. E. and Smith, E. T. (2023). Timing of opalization at lightning ridge, australia: New evidence from opalized fossils. *Minerals*, 13(12):1471.
- Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, volume Part A and Part B. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 6th edition.

- Pabst, W. and Gregorová, E. (2013). Elastic properties of silica polymorphs – a review. *Ceramics – Silikáty*, 57(3):167–184.
- Pérez-Villar, S., Tamayo, A., Mazo, M. A., Rubio, F., and Rubio, J. (2008). Aplicación de las espectroscopias IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a molturación. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 47(2):89–94.
- Pewklian, B., Pring, A., and Brugger, J. (2008). The formation of precious opal: Clues from the opalization of bone. *The Canadian Mineralogist*, 46(1):139–149.
- Pryde, A. K. A. and Dove, M. T. (1998). On the sequence of phase transitions in tridymite. *Physics And Chemistry Of Minerals*, 26(2):171–179.
- Rodgers, K. A. and Hampton, W. A. (2003). Laser raman identification of silica phases comprising microtextural components of sinters. *Mineralogical Magazine*, 67(1):1–13.
- Salas Juárez, C. J. (2014). Nuevos nano-Ópalos biocompatibles sintetizados por el método de stöber para el desarrollo de dosímetros de radiación.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. Wiley, Chichester, UK, 3rd edition.
- Tatarkiewicz, W. and Martín, F. R. (2002). *Historia de seis ideas: Arte, belleza, forma, creatividad, mimesis, experiencia estética*.
- Terrani, K. A., Pint, B. A., Parish, C. M., Silva, C. M., Snead, L. L., and Katoh, Y. (2014). Silicon carbide oxidation in steam up to 2 mpa. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(8):2331–2352.
- Wagstaff, F. E. (1969). Crystallization and melting kinetics of cristobalite. *Journal Of The American Ceramic Society*, 52(12):650–654.
- White, R. (1999). *Modern Physics*. McGraw-Hill, 3rd edition.
- Wilson, W. B., Hernández, J. P. M., and Meave, E. T. (1955). Un banco calizo del cretácico en la parte oriental del estado de querétaro, méxico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*.
- Yablonovitch, E. (2001). Photonic crystals: Semiconductors of light. *Scientific American*, 285(6):46–55.
- Yoo, C.-S., Sengupta, A., and Kim, M. (2011). Phase diagram of carbon dioxide: update and challenges. *High Pressure Research*, 31(1):68–74.
- Üstün, B., Melssen, W., and Buydens, L. (2005). Facilitating the application of support vector regression by using a universal pearson vii function based kernel. *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, 81(1):29–40.