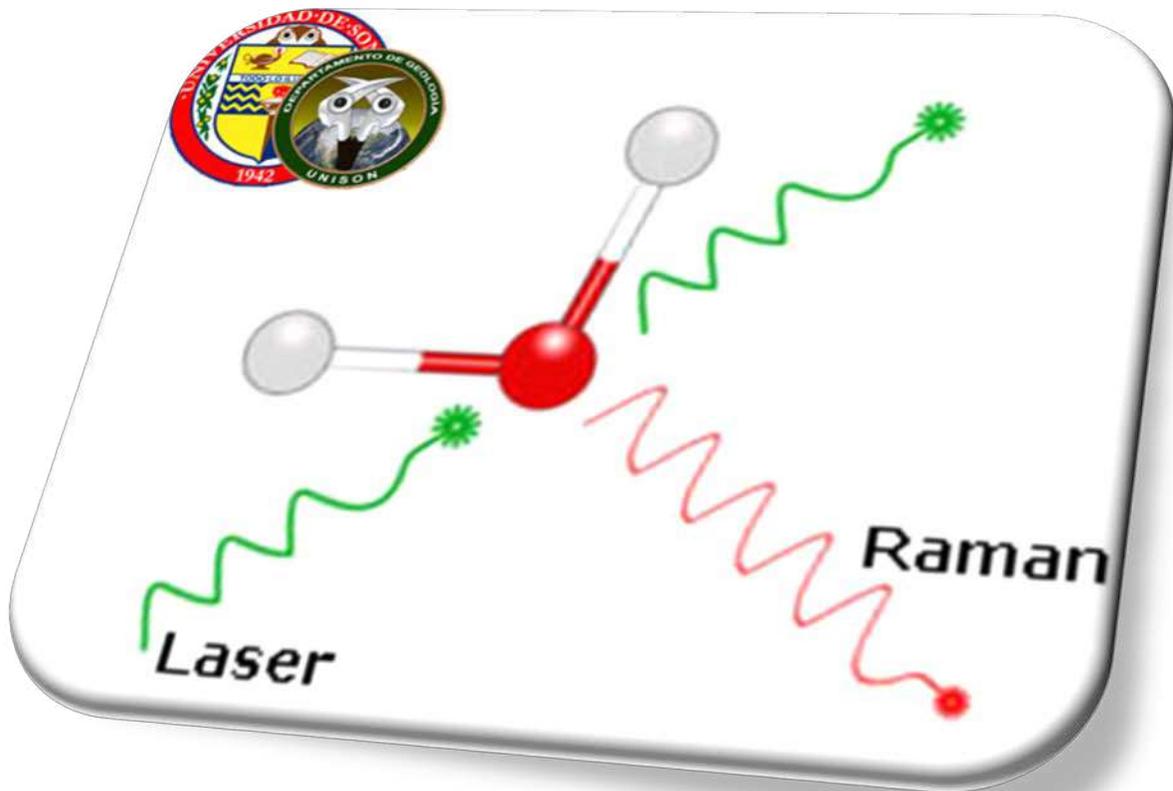


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA



"CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN DE SULFUROS
MINERALES"

Para obtener el grado de Geólogo

Presenta:

Raúl Alfredo Castillo Pinelli

Hermosillo, Sonora.

Enero, 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

Departamento de Geología
División de Ciencias Exactas y Naturales

18 de diciembre, 2013

DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO
DIRECTOR DE TESIS
P R E S E N T E.-

Por este conducto y de la manera más atenta, me permito someter a su consideración, para su aprobación el siguiente tema de tesis, intitulado:

**"CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN
DE SULFUROS MINERALES"**

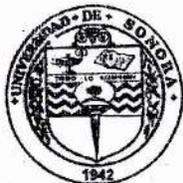
Esto es con el fin de que **RAUL ALFREDO CASTILLO PINELLI** con **Expediente No. 207202842**, pueda presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Licenciatura en Geología.

Sin otro en particular, quedo de Usted.

ATENTAMENTE
"EL SABER DE MIS HIJOS HARA MI GRANDEZA"


DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO
DIRECTOR


M.C. RAMON ANTONIO SILVA MOLINA
CO-DIRECTOR



El saber de mis hijos
hará mi grandeza
**DEPARTAMENTO
DE GEOLOGIA**

C.c.p. Interesado
C.c.p. Archivo



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

Departamento de Geología
División de Ciencias Exactas y Naturales

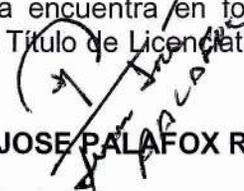
NOMBRE DE LA TESIS:

**"CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN
DE SULFUROS MINERALES"**

NOMBRE DEL SUSTENTANTE:

RAUL ALFREDO CASTILLO PINELLI

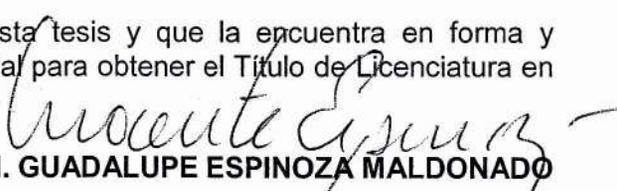
El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de Licenciatura en la Universidad de Sonora.


DR. JUAN JOSE PALAFOX REYES

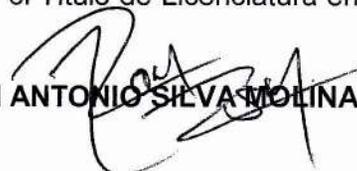
El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de Licenciatura en la Universidad de Sonora.


M.C. IVAN ROSARIO ESPINOZA ENCINAS

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de Licenciatura en la Universidad de Sonora.

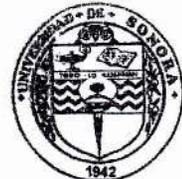

DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO

El que suscribe, certifica que ha revisado esta tesis y que la encuentra en forma y contenido adecuado, como requerimiento parcial para obtener el Título de Licenciatura en la Universidad de Sonora.


M.C. RAMON ANTONIO SILVA MOLINA

**ATENTAMENTE
"EL SABER DE MIS HIJOS HARÁ MI GRANDEZA"**


**DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA.**



El saber de mis hijos
hará mi grandeza
**DEPARTAMENTO
DE GEOLOGIA**

C.c.p. Archivo.



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

Departamento de Geología
División de Ciencias Exactas y Naturales

06 de enero, 2014

DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO
DIRECTOR DE TESIS
M.C. RAMON ANTONIO SILVA MOLINA
CO-DIRECTOR DE TESIS
P R E S E N T E.-

Por este conducto les comunico que ha sido aprobado el tema de tesis propuesto por Ustedes intitulado:

**"CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA MICRORAMAN
DE SULFUROS MINERALES"**

Esto es con el fin de que el alumno **RAUL ALFREDO CASTILLO PINELLI**, pueda presentar su examen profesional, para la obtención de su título de Licenciatura. Asimismo le comunico que han sido asignados los siguientes Sinodales:

DR. JUAN JOSE PALAFOX REYES	PRESIDENTE
M.C. IVAN ROSARIO ESPINOZA ENCINAS	SECRETARIO
DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO	VOCAL
M.C. RAMON ANTONIO SILVA MOLINA	VOCAL

Sin otro en particular, quedo de Ustedes.

A T E N T A M E N T E
"EL SABER DE MIS HIJOS HARA MI GRANDEZA"


DR. I. GUADALUPE ESPINOZA MALDONADO
JEFE DEL DEPARTAMENTO

C.c.p. Interesado
C.c.p. Archivo



El saber de mis hijos
hará mi grandeza
**DEPARTAMENTO
DE GEOLOGIA**

DEDICATORIA

A mis padres, especialmente a mi madre, que fue ella quien me dio el apoyo económico para culminar mis estudios.

RESUMEN

Se analizaron 15 muestras de minerales sulfuros por espectroscopia Raman (Arsenopirita, bornita, calcopirita, calcosita, cinabrio, covelita, esfalerita, estibinita, galena, marcasita, molibdenita, oropimente, pirita, pirrotita, rejalgar) y como resultado se obtuvieron los espectros Raman de dichos minerales. Los resultados fueron comparados con las bases de datos de minerales de USC-CalTech (RRUFF), Parma Italia y Rumania. Con esto, se pudo establecer un patrón y rutina de identificación de los minerales analizados en este trabajo. Además, se utilizaron herramientas teóricas computacionales para la resolución y desarrollo de los espectros teóricos Raman para tener un esquema de comparación con el obtenido experimentalmente. Todos los minerales estudiados generaron espectros Raman en rangos por debajo de los 500 cm^{-1} en relación al corrimiento Raman, lo cual es concordante con el grupo mineralógico de los sulfuros, esto confirma la validez de la aplicación de esta técnica. Los picos característicos que permiten la identificación de cada mineral, se muestran en todos los casos bien definidos y con alta resolución; por ejemplo: pirita ($340, 375$ y 425 cm^{-1}), bornita ($289, 315$ y 350 cm^{-1}), estibinita ($109, 146, 189$ y 252 cm^{-1}), entre otros (ver tabla 4 en pag. 68). Igualmente, las características secundarias de hombros y desdoblamientos se muestran claramente en todos los espectros. Tales características en los espectros aportan mayor información, que las bases de datos, lo cual facilita la identificación de la fase mineral. Los espectros teóricos y experimentales corresponden en un 98%, lo cual justifica y prueba la validez del método.

TABLA DE CONTENIDOS

	Pagina
PRESENTACIÓN	i
DEDICATORIA	ii
RESUMEN	iii
INDICE DE TABLAS	v
INDICE DE FIGURAS	v
AGRADECIMIENTOS	vii
1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- Objetivo general de este estudio.....	3
2.1.- Espectroscopia Raman	9
2.1.1.- Origen.....	9
2.2.- Características Fundamentales del efecto Raman	10
2.3.- Aplicaciones Geológicas	10
2.4.- Aplicaciones en mineralogía.	13
2.5.- Técnica Raman.....	13
3.- MATERIALES Y MÉTODOS	13
3.1.-. Materiales	13
3.1.1.- Microscopia RAMAN.....	13
3.1.2.-Herramientas Computacionales.....	14
3.1.3.- Bases de datos	15
3.2.-Metodología.	16
4.- RESULTADOS	18
4.1.- Análisis Raman	18
Pirita	18
Bornita	22
Estibinita.....	25
Galena.....	28
Marcasita	31
Molibdenita.....	34

Oropimente	37
Pirrotita	40
Rejalgar.....	43
Covelita.....	46
Cinabrio	49
Calcopirita	52
Calcosita	55
Esfalerita.....	58
Arsenopirita	61
5. - CONCLUSIONES	64
6. - BIBLIOGRAFIA.....	69

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Regiones de frecuencias características para varios grupos aniónicos. a) Elementos nativos, b) sulfuros, c) sales, d) óxidos e hidróxidos, carbonatos, nitratos, boratos, e) sulfatos, tungstos, cromatos y molibdatos f) Fosfatos, arsenatos y vanadatos, g) Silicatos (orto, cadena simple, cadena doble, hojas, tecto, neso).....	12
Tabla 2 Características de los sulfuros analizados y sus frecuencias principales.	16
Tabla 3 Condiciones con las con que se realizaron los corrimientos Raman para los minerales.....	17
Tabla 4 Minerales estudiados donde se muestran las intensidades de los principales picos observados. Todas las bandas caen por debajo de 500 cm^{-1} (con excepción de calcosita 617 cm^{-1}), la mayoría de las bandas características, ocurren entre 250 y 500 cm^{-1}	68

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibratorios y se muestran las transiciones entre los estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. (Modificado de Fundamentos de Espectroscopia Raman).....	10
Figura 2 Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon que consiste de una fuente de excitación laser y detector de 1024 pixeles con un CCD de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olympus BX41TF con resolución espacial $<1\mu\text{m}$	14
Figura 3 Se muestra la celda cristalina utilizada para el cálculo teórico del espectro Raman de la pirita.	15
Figura 4 Mineral de pirita.....	18
Figura 5 Espectro RAMAN del mineral de pirita obtenido en nuestro laboratorio.	19

Figura 6 Comparación del espectro teórico de la pirita y el espectro experimental de la misma.	20
Figura 7 Muestra los espectros de las bases de datos RUFF, Parma Italia en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.	21
Figura 8 Mineral de bornita.	22
Figura 9 Espectro RAMAN del mineral de bornita obtenido en nuestro laboratorio.	23
Figura 10 Muestra los espectros de la base de datos RRUFF en comparación con el resultado obtenido en nuestro laboratorio.	24
Figura 11 Mineral de estibinita.	25
Figura 12 Espectro RAMAN del mineral de estibinita obtenido en nuestro laboratorio.	26
Figura 13 Muestra los espectros de la base de datos RRUFF en comparación con el resultado obtenido en nuestro laboratorio.	27
Figura 14 Mineral de galena.	28
Figura 15 Espectro RAMAN del mineral de galena obtenido en nuestro laboratorio.	29
Figura 16 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, Rumania en comparación con el resultado obtenido en nuestro laboratorio.	30
Figura 17 Mineral de marcasita.	31
Figura 18 Espectro RAMAN del mineral de marcasita obtenido en nuestro laboratorio.	32
Figura 19 Muestra los espectros de las bases de datos RUFF, Parma Italia en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.	33
Figura 20 Mineral de molibdenita.	34
Figura 21 Espectro RAMAN del mineral de molibdenita obtenido en nuestro laboratorio.	35
Figura 22 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, Rumania en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.	36
Figura 23 Mineral de oropimente.	37
Figura 24 Espectro RAMAN del mineral de oropimente obtenido en nuestro laboratorio.	38
Figura 25 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, Parma Italia, Rumania en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.	39
Figura 26 Mineral de pirrotita.	40
Figura 27 Espectro RAMAN del mineral de pirrotita obtenido en nuestro laboratorio.	41
Figura 28 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.	42
Figura 29 Mineral de rejalgar.	43
Figura 30 Espectro RAMAN del mineral de rejalgar obtenido en nuestro laboratorio.	44
Figura 31 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, Rumania en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.	45
Figura 32 Mineral de covelita.	46
Figura 33 Espectro RAMAN del mineral de covelita obtenido en nuestro laboratorio.	47
Figura 34 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.	48
Figura 35 Mineral de cinabrio.	49

Figura 36 Espectro RAMAN del mineral de cinabrio obtenido en nuestro laboratorio.....	50
Figura 37 Muestra los espectros de las bases de datos de Parma Italia, RRUFF en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.....	51
Figura 38 Mineral de calcopirita.	52
Figura 39 Espectro RAMAN del mineral de calcopirita obtenido en nuestro laboratorio. ...	53
Figura 40 Muestra los espectros de las bases de datos de RRUFF en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.....	54
Figura 41 Mineral de calcosita.	55
Figura 42 Espectro RAMAN del mineral de calcosita obtenido en nuestro laboratorio.....	56
Figura 43 Muestra los espectros de las bases de datos de RRUFF en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.	57
Figura 44 Mineral de esfalerita.....	58
Figura 45 Espectro RAMAN del mineral de esfalerita obtenido en nuestro laboratorio.	59
Figura 46 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.....	60
Figura 47 Mineral de arsenopirita.	61
Figura 48 Espectro RAMAN del mineral de arsenopirita obtenido en nuestro laboratorio. 62	
Figura 49 Espectrograma de arsenopirita obtenido en nuestro laboratorio.	63

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que me ayudaron de alguna manera en la realización de esta tesis.

A mi director de tesis Dr. Inocente Guadalupe Espinoza Maldonado por aceptarme como tesista y llevar este trabajo a su culminación. A mi codirector Ramón Antonio Silva Molina, por enseñarme el método de laboratorio, revisar esta tesis y por sus sugerencias para mejorar la redacción de la misma. Al Dr. Rogelio Gámez Corrales por prestarme el equipo MicroRaman para analizar mis muestras. Al Dr. Juan José Palafox Reyes por proporcionarme los sulfuros minerales que son de la colección de minerales del departamento de Geología y apoyo en cuestiones de las características de los mismos. Al departamento de Geología, ya que gracias a ellos me estoy preparado para desarrollarme profesionalmente, en especial a los maestros: Inocente Guadalupe Espinoza Maldonado, Rogelio Monreal Saavedra, Francisco Grijalva Noriega, Luigi Radelli Rocco, José Alfredo Ochoa Granillo, Ismael Minjárez Sosa, Jesús Porfirio Sosa León, Mariano Morales

Montaño y Juan José Palafox Reyes. Quiero agradecerles por haberme enseñado todos sus conocimientos, experiencias y sobre todo ser mis amigos.

1.- INTRODUCCIÓN

Debido a la generación de riqueza y al potencial para la producción de materia prima, los minerales han sido importantes desde la antigüedad (Klein, 2002; Korbelt, 2001, Bishop, 1999). Los minerales han sido utilizados como fuentes de metales, de materiales para construcción, como aditivos, como lubricantes, en joyería, etc. (Klein, 2002; Korbelt, 2001, Bishop, 1999). Algunos minerales han sido usados como colorantes en manuscritos medievales y como cosméticos en el antiguo Egipto (Frost et. al., 2002; Dei et. al., 1998; Reider, 1974). La identificación de minerales es de suma importancia ya que la identificación, conocimiento e interpretación de la mineralogía secundaria aporta una indicación directa sobre la mineralogía primaria que es de gran interés en exploración de yacimientos minerales (Klein 2002). Los minerales son elementos o combinaciones de elementos en una forma cristalina que han sido producidos por un proceso geológico natural (Klein, 2002; Korbelt, 2001, Bishop, 1999), ya que cada diferente especie mineral debe ser diferente en composición y/o estructura cristalina. Por lo tanto, las substituciones menores en una estructura mineral no son clasificadas como minerales diferentes a menos que esta substitución ocurra en proporciones específicas constantes (Klein, 2002). La identificación de fases menores - presente como asociaciones - también puede dar una indicación de la historia geológica de las principales especies minerales principales (Klein, 2002; Korbelt, 2001, Bishop, 1999).

Entre las técnicas de identificación mineral comúnmente utilizadas incluyen:

XRD, Difracción de Rayos-X. La difracción de rayos-X actualmente la técnica más utilizada en la identificación de fases minerales. Sin embargo, es en algunos casos esta es inadecuada debido a la necesidad de pulverizar o moler las muestras, que causa el consecuente daño a muestras valiosas.

Mineralogía Óptica. La mineralogía óptica es usada como un procedimiento rutinario en la identificación mineral, pero se deben preparar secciones delgadas de roca de

1 μm de espesor. El procedimiento lleva mucho tiempo y la experiencia del usuario desempeña un papel principal en el análisis.

Microscopio electrónico de barrido (SEM), análisis de microsonda electrónica (EMPA), espectrometría de emisión con absorción atómica (AA/AE), espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), fluorescencia de rayos X (XRF). Este es un grupo de técnicas utilizadas para el análisis de la composición química de fases minerales. La cobertura con una capa de carbono es necesaria (SEM y EMPA) o la disolución de la muestra (AA/AE, ICP-MS, XRF) para el análisis de las fases minerales. Así mismo se requiere, tener que preparar de un juego de estándares de muy alta precisión para una calibración confiable del método.

Por tal motivo, es necesario un procedimiento de identificación de minerales que no sea destructivo, que sea rápido y eficaz (Brooke et. al., 1999; Burgio et. al., 1997; Hunt, 1971). La espectroscopia Raman ha probado ser una técnica no destructiva muy útil para la identificación de minerales y para determinar composición mineralógica de rocas y sedimentos (Lewis and Edwards, 2001). Mediante esta técnica, las muestras son exploradas con un láser sin necesidad de preparación, como corte, pulido, molienda o pulverización. Por lo tanto, este enfoque permite analizar muestras tal como son encontradas en el campo, sin modificarlas (Ishikawa and Gulick; 2013). La técnica se basa en que cada espectro RAMAN es una huella única del mineral, pero la interpretación de los espectros es difícil. La interpretación del espectro vibracional del mineral requiere el análisis de factor de grupo y la cuidadosa consideración de las estructuras cristalinas de los minerales. Este estudio fue realizado para adquirir los espectros RAMAN de un grupo selecto de minerales estrechamente relacionados por ser todos sulfuros e identificar y correlacionar sus diferencias.

Este estudio se apoya y utiliza otras técnicas analíticas como lo son SEM y XRD.

1.1.- Objetivo general de este estudio

El objetivo general y principal de este estudio, es en primer lugar ganar experiencia en el entendimiento de la espectroscopia de vibracional de minerales, específicamente en sulfuros.

En segundo lugar utilizar la espectroscopia Raman en la identificación de minerales (sulfuros), que se encuentran en el campo, ya que Sonora es un estado minero y alto productor de minerales (Pórfidos Cupríferos).

Los objetivos específicos de esta investigación de tesis son:

Adquirir los espectros vibracionales de minerales sulfuros y explicar las diferencias en los espectros debido a cambios de la estructura cristalina del mineral, iones diferentes y/o a la posición de la cara analizada.

Mostrar que la técnica es una opción en la exploración minera para un rápido análisis tanto en laboratorio como en campo.

2- ANTECEDENTES

La Espectroscopia Raman se ha aplicado a los minerales desde su descubrimiento en 1928 por (Raman and Krishnan, 1928; Landsberg and Mandelstam, 1928). Revisiones recientes plantean debates a fondo sobre la aplicación de la espectroscopia Raman en minerales y cristales (Nasdala et. al., 2004; Smith and Carabatos-Nedelec, 2001). Cabe señalar, que los espectros Raman de los cristales no son tan consistentes, como los espectros de gases y líquidos. Es decir, las posiciones de las bandas y las intensidades relativas de la banda pueden variar ligeramente de un espectro a otro, debido a la orientación de la red cristalina (y las propiedades ópticas del cristal) y / o la presencia de impurezas e irregularidades locales en la estructura cristalina. Normalmente, en la literatura, se reportan posiciones de las bandas, pero no la intensidad de banda.

La espectroscopia RAMAN, es muy útil en la identificación cualitativa de especies minerales. Sin embargo, para los análisis cuantitativos, la altura de la banda en los espectros Raman, no pueden ser utilizados para inferir la concentración de forma directa o abundancia de la especie mineral. Esto es debido, a que especies distintas tienen diferente eficiencia de dispersión Raman debido al sistema cristalino. Además, para las muestras heterogéneas, la abundancia de las especies en la zona de la muestra iluminada por el haz del láser, puede no ser representativa de toda la muestra. Se utilizaron técnicas de punto de conteo, para las especies sólidas, las cuales pueden utilizarse para determinar la abundancia relativa de los minerales en una muestra (Wopenka and Pasteris, 1987). Se plantearon unas series de condiciones a tener en cuenta, cuando se utiliza una técnica de puntos de conteo en las muestras de minerales (Haskin et. al., 1997). Los espectros obtenidos en cada punto en una cuadrícula se verán afectados por el tamaño del punto en relación al tamaño de granos del mineral, la orientación del grano, la transparencia a la longitud de onda de excitación. Se realizaron por primera vez la identificación y el análisis estructural de minerales y realizaron estudios de inclusiones microscópicas en los minerales identificados, información difícil de obtener mediante otras técnicas como la microsonda de electrones y microsonda de iones (Griffith and White, 1975).

A través de estudios por espectroscopia RAMAN, se confirmó que la molibdenita tiene cuatro modos activos Raman. E1G (286 cm^{-1}), E2G 1 (383 cm^{-1}), A1G (408 cm^{-1}), y E2G 2 (32 cm^{-1}). Las bandas de primer orden son el resultado de los modos de vibración dentro de la capa S-Mo-S, a excepción de E2G 2 (32 cm^{-1}) (Chen and Wang, 1974). El modo a 32 cm^{-1} no coincide con el resultado obtenido en el laboratorio, ya que no aparece ese pico. Se demostró que las líneas de segundo orden adicionales que surgen por resonancia del efecto Raman, donde las frecuencias de excitación con energías cercanas a bandas de absorción causan que la estructura cristalina se comporte de forma diferente, lo que resulta en un desplazamiento desde los modos de primer orden Stacy et. al., 1985; Sekine et. al., 1984). Frey et. al., (1998), demostraron este efecto mediante el uso de frecuencias de excitación que hacían juego con las bandas de absorción electrónicos previamente determinados.

Los picos que se observan en el espectrograma de la arsenopirita, coinciden con estudios publicados anteriormente para la pirita oxidada (Costa et. al., 2002; Vreugde, 1983; McIntyre and Zeratuk, 1977), sin embargo la arsenopirita de este estudio coincide en todo, menos en la pirita oxidada. En el caso de los enlaces de azufre-azufre en la arsenopirita, que corresponderían modo de estiramiento S-S, y que se ubican a 474 cm^{-1} , y los modos de cadena S-S-S que se muestran en picos a 154 y 216 cm^{-1} , coinciden con los resultados de este trabajo.

Se ha propuesto que la pirrotita tiene composición variable en sus dos formas estructurales: hexagonales-monoclínica (Kroumova et. al., 2003; Mernagh and Trudu, 1993); Estos autores reportan varias bandas en los espectros de pirrotita. Sin embargo, las derivaciones teóricas muestran que ninguno de los modos de vibración de las formas de pirrotita es Raman activo. Algunas de las bandas observadas parecen ser debido a las impurezas de azufre; es probable que las bandas restantes sean el resultado de fluorescencia de banda estrecha y son muy variables. La pirrotita muestra picos agudos entre 300 y 450 cm^{-1} y el más fuerte esta en 351 cm^{-1} , pertenece a la vibración Fe-S, a 430 cm^{-1} esta otra banda fuerte y amplia. La irregularidad de la Fe-S produce una amplia distribución de frecuencias de vibración (Scott et. al., 1974).

El espectro Raman del mineral rejalgar se caracteriza por un par de picos fuertes cerca de 230 cm^{-1} y una agrupación de cuatro picos distinguibles centrados a los 340 cm^{-1} . El espectro de rejalgar en polvo muestra dos vibraciones en los picos 189 cm^{-1} y 204 cm^{-1} (As-As), dos más a 350 cm^{-1} y 362 cm^{-1} y una característica del enlace As-S-As a 274 cm^{-1} . El rejalgar residual después de la biolixiviación muestra la intensidad relativa del As-As, que se extiende hacia el pico de vibración. A 189 cm^{-1} se incrementa la intensidad, además, hay dos modos de vibración As-S que pertenecen a los picos a 270 cm^{-1} y 351 cm^{-1} . Una característica de la vibración de flexión As-S-As es que se encuentra a 234 cm^{-1} (Kyono et. al., 2010).

El sulfuro de cobre (calcosita) tiene 23 modos de vibracionales y ocho de ellos son modos activos Raman, es decir: $2A_{1g}$ $2E_{1g}$ $4E_{2g}$. (Motohiko et. al., 1993). Se argumenta que el enlace S-S no se produjo hasta la estructura covelítica, por lo tanto, concluye que las bandas Raman observadas en números de onda inferiores a los de la

calcosita eran de una fase rica en cobre. En todos los ambientes las bandas de 471 y 464 cm^{-1} corresponden al estiramiento S-S, las otras bandas que se observan a 200, 267 y 921 cm^{-1} podría atribuirse a enlaces Cu-S. Esta observación sugirió que el comportamiento anómalo de este pico a esta frecuencia más baja se relaciona con la transición de fase a fase en Cu_2S de naturaleza amorfa con un desplazamiento del pico principal a 464 cm^{-1} . Este mismo autor establece que la banda a 464 cm^{-1} , que está relacionado con enlaces S-S intermedio entre calcosita y covelita (Globe, 1985). Por otro lado proponen en su teoría que ningún espectro Raman de primer orden es esperado en la galena, con picos amplios y débiles alrededor de 265 cm^{-1} (Soong and Farmer, 1978).

Se determino que las bandas Raman del cinabrio a 253.57 cm^{-1} y 343.56 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de tensión Hg-S (Vandenabeele et. al., 2005). Se ha concluido que el espectro Raman de extracto de cinabrio en solución de sulfuro de sodio, da un pico fuerte a los 458.38 cm^{-1} , el cual corresponde al pico característico del modo de estiramiento S_2^{2-} y los débiles picos a 253.99 cm^{-1} y 343.24 cm^{-1} son asignados a la vibración de estiramiento Hg-S (Jaroudi et. al., 1999, 2000).

Se identifican y proponen que las bandas diagnóstico de la calcopirita son: 268 cm^{-1} , 294 cm^{-1} , 322 cm^{-1} , 356 cm^{-1} y 378 cm^{-1} (Ruff Project, 2010; Parker, 2008; Mernagh and Trudu, 1993). Se determino que la intensidad de un modo de resonancia Raman de la calcopirita que está influenciada por el borde de la absorción, y de la densidad electrónica de los estados cerca del borde. Un modo de fonones fuerte de otro modo débil, como el modo E_1 a 277 cm^{-1} que puede ser más intenso que el modo A_1 a 187 cm^{-1} que por lo general, el modo de fonones con la intensidad más alta entre todos los modos de la red cristalina de la calcopirita. (Xue et. al., 2004; Xue et. al., 2004; Wakita et. al., 1998). Definieron los modos Raman a 20° Kelvin, los cuales son: 187 cm^{-1}A_1 , 127.5 $\text{cm}^{-1}\text{B}_1^1$, 99 $\text{cm}^{-1}\text{B}_2^3$, 82 cm^{-1} , 199 cm^{-1} , 62.5 cm^{-1} , 73 cm^{-1} , 83.5 cm^{-1}E^5 , 80.5 cm^{-1} , 120 cm^{-1} , 157.5 cm^{-1}E^3 , 183 cm^{-1} , 193 cm^{-1} , 222 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 277 cm^{-1}E^1 , 252 cm^{-1} . (Xue et. al., 2003).

Establecieron que el espectro de la calcopirita se caracteriza por una banda proveniente que surge de la interacción de la radiación incidente con la simetría A_1 en la zona centro de los fonones, esta banda principal se produce a 293 cm^{-1} y dos bandas más

débiles visibles a 320 y 353 cm^{-1} que se atribuyen a los modos B_2 y E. (Izquierdo-Roca et. al., 2011; Parker et. al., 2008b; Rincón et. al., 1999; Mernagh and Trudu et. al., 1993).

Se ha observado en la marcasita que las energías de los modos de estiramientos S-S se ubican a 388 cm^{-1} , 448 cm^{-1} , los valores intermedios de las longitudes de enlace S-S difieren significativamente a 217.1, 222.3 y 418 cm^{-1} (Stingl, 1991; Müller, 1990; Brostigen and Kjekshus, 1970).

Se ha estudio el sulfuro de arsénico (Oropimente) y definido cuatro frecuencias observadas a la simetría T_d . El modo As-S a 419 cm^{-1} asociado a la clase F_2 y el modo 386 cm^{-1} a la clase A_1 , el ángulo de formación 216 cm^{-1} a la F_2 y 171 cm^{-1} a la E. los modos de tención As-S se ubica en el intervalo 300 a 400 cm^{-1} , mientras que el ángulo de Flexión S-As-S en el rango de 100 a 200 cm^{-1} (Siebert, 1966).

Estudiaron la estibinita y observaron que la banda a 110 cm^{-1} tiene la vibración de Bi-Bi, en 152 cm^{-1} encontraron para la comparación de frecuencia de tensión simétrica Bi_4 (Bürger, 1983; Breunig, 1982). Definieron que la banda 179 cm^{-1} corresponde al estiramiento Sb-Sb de tetrametilestibina del cual 271 y 455 cm^{-1} corresponde al estiramiento As-As (Thompson, 1972; Durig 1971).

Se determinaron que la muestra sintética de la esfalerita varia significativamente con relación al contenido de Fe, el modo LO tiene seis picos prominentes y hombros que aparecen en la región espectral entre 273 cm^{-1} y 351 cm^{-1} (Sandoval et. al., 2003). Los cambios de bandas de muestras naturales de esfalerita en comparación con las muestras sintéticas, se deben a tres bandas en modos de resonancia a 298, 309 y 328 cm^{-1} . Un pico muy grande revelo seis modos que aparecen entre A y los modos LO (287, 298, 309, 321, 328, 337 cm^{-1}) (Sandoval et. al., 2003; Zigone, 1981). Concluyeron que las bandas elásticas de la esfalerita S-S se superponen por lo que son distinguidas las bandas del modo S-S-S y encontró una relación de intensidad del pico Raman coherente en 474 y 216 cm^{-1} (Turcotte et. al., 1993). Determinaron que el aumento de hierro en un 2-10% en los modos de la esfalerita a 298 cm^{-1} y 330 cm^{-1} aumentan cada vez más fuerte en el modo (LO) en el 10% (Hope et. al., 2001). Establecieron que el espectro de primer orden de la esfalerita consta solo del modo F_2 y la banda Raman se divide en un modo óptico trasversal (TO). A 275 cm^{-1}

¹ un modo óptico longitudinal (LO) a 350 cm^{-1} (Mernagh and Trudu, 1993). Comprobaron que las bandas de la esfalerita en la región de 100 a 300 cm^{-1} se atribuyen a la flexión S-S-S las líneas altamente polarizadas están en 152.2 cm^{-1} y 218.5 cm^{-1} . Mientras que la banda resultante del estiramiento S-S se observa en 474 cm^{-1} (Eckert et. al., 2003; Harvey et. al., 1986).

Reportaron dos bandas que corresponden a la covelita a 265 y 470 cm^{-1} (Bouchard et. al., 2003).

Definieron que la estructura de la bornita cae en el grupo de la digenita y que está relacionada con las estructuras de la esfalerita y calcopirita, solo $\frac{3}{4}$ partes de los sitios Td en el anión de la subred están llenos. (Biegler et. al., 1985; Holloway et. al., 1982; Vaughan et. al., 1978) definieron que la bornita, en base al carácter metálico y la sensibilidad térmica, es una fase de alteración de la calcopirita. Trataron de reunir a un espectro Raman de la bornita pero fueron incapaces de obtener una, que se atribuyera a su carácter metálico y la sensibilidad térmica (Mernagh and Trudu, 1993). Intentaron generar espectros en este estudio y obtuvieron una banda ancha mal definida alrededor de los 300 cm^{-1} que consiste con la deficiencia de átomos de azufre unidos covalentemente (Goble et. al., 1985).

Pasteris et., al. (2001) mediante espectroscopia RAMAN identificaron azufre en la configuración S_8 en la bacteria *Thioploca* y *Beggiatoa*. Detectaron en las mediciones espectroscópicas Raman del láser, esteras bacterianas en el sitio de canto hidratado (mats at the hydrate) la presencia de S_8 (White et. al., 2006b). Determinaron que el S_8 tiene la estructura cristalina ortorrómbica y es fuerte dispersor Raman. Las bandas Raman dominantes son: 219 y 472 cm^{-1} , las bandas menores adicionales son: 153 , 187 , 246 y 437 cm^{-1} . Las bandas en la región de 100 a 300 cm^{-1} se deben a la flexión S-S-S y las bandas en la región 400 - 500 cm^{-1} se deben al estiramiento S-S (Harvey et. al., 1986; Ozin et. al., 1969).

Realizaron estudios espectroscópicos Raman de calcosita (Cu_2S) en el cual obtuvo una fuerte señal a 290 cm^{-1} en tiempos muy cortos, mientras observaron picos correspondientes de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ a 600 - 650 cm^{-1} (Kudelski et. al., 2001; Schwartz et. al., 1991).

2.1.- Espectroscopia Raman

2.1.1.- Origen

El efecto Raman fue descrito por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, por tal motivo este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz, que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Los estudios realizados sobre este fenómeno, se inspiraron anteriormente por Rayleigh, quien afirmaba que el color azul del mar era por el reflejo del cielo. C.V. Raman realizó un sencillo experimento en el cual pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, explicando así, como la dispersión de la luz interactúa con las moléculas de agua.

En el año 1923, C.V. Raman estaba estudiando la dispersión de la luz en el agua y alcoholes purificados. Uno de sus alumnos observó un pequeño cambio en el color de un rayo de luz solar al ser filtrado. El y su equipo no fueron capaces de eliminar ese efecto generado, por lo que sospecharon que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia. En varios estudios que realizaron en un periodo de cinco años, Raman y su estudiante Krishnan, publicaron un artículo en la revista Nature en 1928 en el que se describe este tipo de radiación secundaria.

El análisis de la espectroscopia Raman, consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia V_0 sobre la muestra cuyas características moleculares se determinaran. La luz que mantiene la misma frecuencia V_0 que la luz incidente se le conoce como dispersión Rayleigh y que no aporta información sobre la composición de la muestra analizada.

La luz dispersada presenta frecuencias diferentes de la radiación incidente, la cual, da información sobre la composición molecular de la muestra, que es la denominada dispersión Raman. Las nuevas frecuencias Raman $+V_r$ y $-V_r$, son características de la naturaleza química y el estado físico de las muestras.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos analizados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, que son sometidas a movimientos y rotaciones. A cada uno de los

movimientos de las moléculas les corresponden un valor determinado de la energía molecular. El diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal (Figura 1).

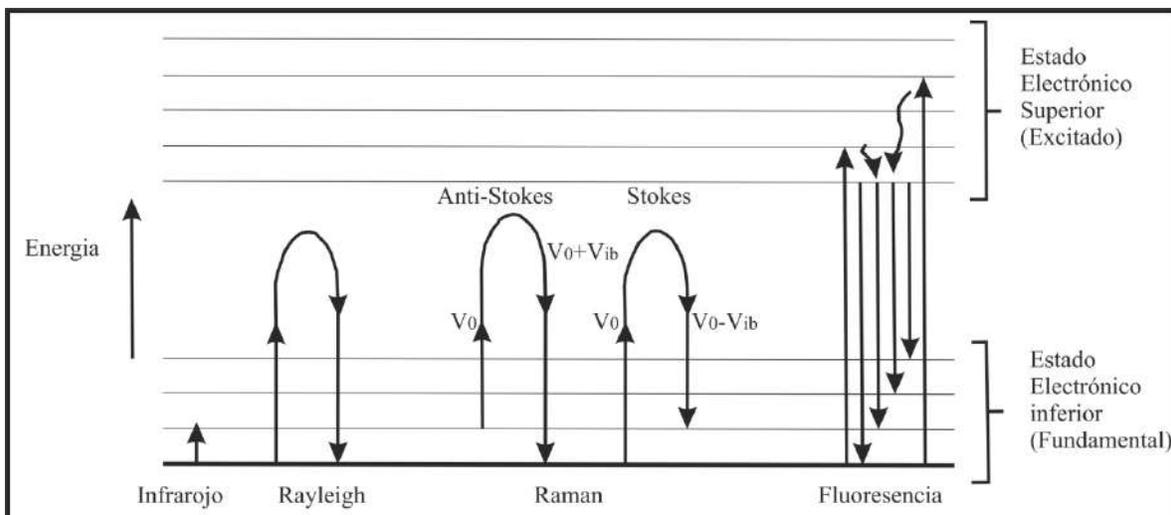


Figura 1 Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibratorios y se muestran las transiciones entre los estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. (Modificado de Fundamentos de Espectroscopia Raman)

2.2.- Características Fundamentales del efecto Raman

1. La radiación incidente es absorbida por la molécula, desde su estado fundamental hasta un estado virtual.
2. La molécula es polarizada por la radiación incidente y genera una radiación a una frecuencia diferente de la radiación incidente.
3. La radiación baja (anti-Stokes) y el alta (Stokes), la emisión Stokes es la más intensa por tener una probabilidad más alta.

2.3.- Aplicaciones Geológicas

La espectroscopia Raman ha probado ser particularmente valiosa en la caracterización química de inclusiones fluidas en minerales transparentes. Además, puesto

que en la microsonda electrónica Raman se utiliza un microscopio petrográfico convencional, ha probado ser útil en el análisis e identificación de minerales en cortes de rocas, secciones delgadas y en minerales individuales. En comparación con otras técnicas analíticas como el microscopio petrográfico convencional, el tamaño pequeño de minerales accesorios y raros presenta una dificultad adicional en su identificación. Por otro lado, la difracción de rayos-X en monocristales es impráctica debido a su tamaño microscópico, la difracción en polvos se enfrenta con el problema de la separación mineral y la mayor desventaja es que el mineral tiene que ser pulverizado. La mayoría de los sulfuros se presentan como minerales opacos y su identificación puede ser muy difícil, particularmente cuando ocurren como inclusiones microscópicas, como lo es en la textura “chalcopyrite disease”. Por lo tanto, la espectroscopia Raman es un método alternativo y rápido para identificar minerales en muestras de mano, muestras pulidas y/o secciones delgadas, con una resolución espacial aproximada de hasta 1 μm . En sulfuros esta técnica también puede ser utilizada para distinguir entre polimorfos como pirita y marcasita, debido a que ambos presentan modos vibracionales diferentes.

En la Actualidad la espectroscopia Raman es una herramienta de gran alcance en la identificación de minerales, en especial los tratados en esta tesis, como son los minerales sulfuros. Estos, se analizan a escala micrométrica y ofrece las siguientes ventajas en su identificación y estudio:

El tamaño de grano del mineral analizado puede ser tan pequeño como 1 μm .

La técnica es rápida y no destructiva.

La preparación de la muestra es mínima, ya que cualquier superficie (pulida o sin pulir) es sondeada con el rayo laser.

La técnica se puede utilizar para distinguir entre polimorfos de la misma especie mineral.

Debido a la capacidad del rayo laser de penetrar a través de los minerales transparentes, también se pueden identificar minerales sulfuros hospedados en fases minerales transparentes (como cristales hijo en inclusiones fluidas en cuarzo). Mernagh and

Trudu, (1993) Identificaron con éxito cristales hijos de calcopirita dentro de inclusiones fluidas saturadas de halita del pórfido de Cu-Au Tirad (Guinaoang, Luzon, Filipinas).

Los distintos grupos mineralógicos se distinguen por enlaces químicos característicos. Los patrones espectrales Raman (número de picos y sus intensidades relativas) y la posición de los principales picos Raman, se determinan por los modos vibracionales fundamentales de los enlaces químicos covalentes (SiO_4 , SO_4 , PO_4 , CO_3) en las estructuras cristalinas. Por ejemplo, los silicatos polimerizados presentan picos que resultan de estiramiento simétrico de Si-O-Si en puentes de oxígeno. Los picos ligados a estas estructuras cubren todo el espectro electromagnético sin importar la orientación del cristal, los cuales se pueden utilizar como “firmas” para identificar minerales. Las regiones espectrales características de estos picos para cada grupo mineral, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Regiones de frecuencias características para varios grupos aniónicos. a) Elementos nativos, b) sulfuros, c) sales, d) óxidos e hidróxidos, carbonatos, nitratos, boratos, e) sulfatos, tungstatos, cromatos y molibdatos f) Fosfatos, arsenatos y vanadatos, g) Silicatos (orto, cadena simple, cadena doble, hojas, tecto, neso).

Grupo Anión	Región de frecuencias características para varios grupos de aniones			
Sulfuros				< 500 cm^{-1}
Hidróxidos	3000-4000 cm^{-1}	600-1200 cm^{-1}		
Óxidos		< 1200 cm^{-1}		
Carbonatos		1300-1550 cm^{-1}	800-890 cm^{-1}	670-700 cm^{-1}
Nitratos		~1050 cm^{-1}	800-890 cm^{-1}	670-770 cm^{-1}
Boratos		1250-1350 cm^{-1}	600-900 cm^{-1}	
Sulfatos		900-1250 cm^{-1}		570-680 cm^{-1}
Tungstatos			750-950 cm^{-1}	250-450 cm^{-1}
Cromatos			800-950 cm^{-1}	350-500 cm^{-1}
Molibdatos			750-950 cm^{-1}	250-450 cm^{-1}
Fosfatos		900-1150 cm^{-1}		400-600 cm^{-1}
Arsenatos			700-900 cm^{-1}	350-400 cm^{-1}
Vanadatos			700-900 cm^{-1}	300-400 cm^{-1}
Silicatos		800-1200 cm^{-1}		

Los sulfuros son caracterizados por enlaces metal-azufre generalmente iónico, que dan bandas características en la región de frecuencia por debajo de 500 cm^{-1} . Aunque todos los minerales de este estudio muestran los picos pronosticados en la región por debajo de

500 cm^{-1} , todos los minerales muestran su propio patrón característico útil para su identificación.

2.4.- Aplicaciones en mineralogía.

La identificación de fases y/o inclusiones fluidas en cristales, así como la determinación de temperatura mínima de atrapamiento de inclusiones fluidas. (Mernagh and Trudu, 1993). Se realizan mediciones del contenido de agua en el mineral, otra aplicación es el estudio de transición de fases relacionado al desplazamiento del pico en el espectro Raman (Globe, 1985).

2.5.- Técnica Raman

Los espectros que se obtienen mediante este estudio consisten en bandas Raman que se manifiestan como picos dentro del espectro electromagnético. Un espectro Raman es un diagrama de intensidad de radiación dispersada Raman, en función de su diferencia de frecuencia con respecto a la radiación incidente (cm^{-1}). A esta diferencia se le llama corrimiento Raman; hay que tener en cuenta que debido a que este es un valor numérico, resultado de una diferencia, éste es independiente de la frecuencia de la radiación incidente.

3.- MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.-. Materiales

Se seleccionaron 15 sulfuros de la colección de minerales del departamento de Geología, caracterizados por tener un alto grado de pureza. Se seleccionaron estos minerales debido a que son muy comunes en yacimientos minerales.

3.1.1.- Microscopia RAMAN

El análisis fue realizado mediante un equipo MicroRAMAN de la marca Horiba Jobin Yvon modelo BX41TF como se muestra en la Figura 2. Las condiciones de medición

para el análisis de los minerales fueron: una fuente de excitación laser de 532 nm de longitud de onda, un filtro de atenuación de 50% con una potencia de 15.4 mW y una rejilla perforada de 300 mm y una rejilla monocromadora de 100 μ m.

Se generaron los espectros Raman de 15 sulfuros; Arsenopirita, bornita, calcopirita, calcosita, cinabrio, covelita, esfalerita, estibinita, galena, marcasita, molibdenita, oropimente, pirita, pirrotita, rejalgar.

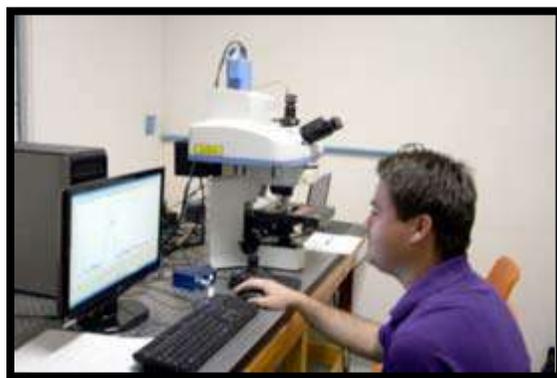


Figura 2 Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon que consiste de una fuente de excitación laser y detector de 1024 pixeles con un CCD de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olympus BX41TF con resolución espacial <math><1\mu\text{m}</math>.

3.1.2-Herramientas Computacionales.

Para este análisis fue utilizada la paquetería de MATERIALS STUDIO 5.0, empleando así el módulo CASTEP para el análisis de las propiedades vibracionales del mineral y la obtención del espectro RAMAN teórico de la estructura cristalina de la PIRITA. Como se muestra en la figura 3. La optimización geométrica de la celda cristalina se llevó a cabo mediante la teoría de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) con un funcional de aproximación de gradiente generalizado (AGG) y una base Perdew Wang 91 (PW91), el espectro RAMAN se obtuvo con una resolución instrumental de 5 cm^{-1} .

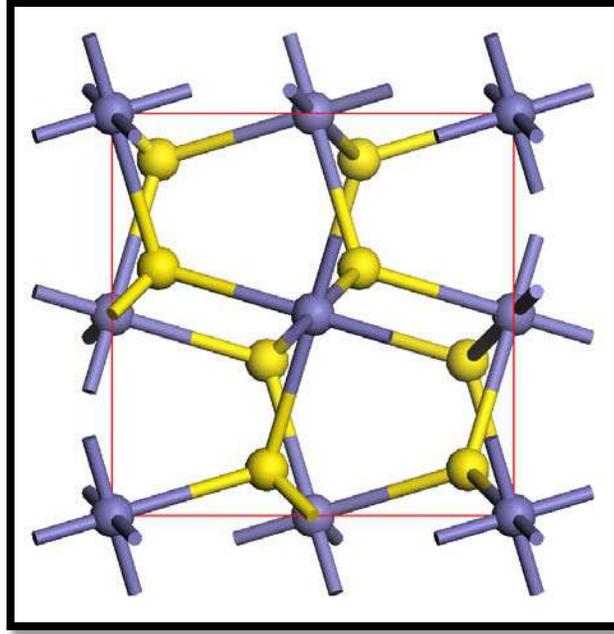


Figura 3 Se muestra la celda cristalina utilizada para el cálculo teórico del espectro Raman de la pirita.

3.1.3- Bases de datos

Se utilizaron bases de datos (RRUFF, Parma Italia y Rumania) para la comparación de nuestros resultados, los cuales fueron 15 sulfuros: Arsenopirita, bornita, calcopirita, calcosita, cinabrio, covelita, esfalerita, estibinita, galena, marcasita, molibdenita, oropimente, pirita, pirrotita, rejalgar. Todos los espectros están publicados en las bases de datos disponibles en (<http://rruff.info/>), (<http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.html>), (<http://rdrs.uaic.ro/index.html>) en los cuales se proponen asignaciones a las bandas principales Raman, las cuales están basadas en análisis y comparaciones con otros espectros de sulfuros minerales. Las bandas principales se pueden ver en la tabla 2, la cual muestra las características de los minerales sulfuros analizados.

Tabla 2 Características de los sulfuros analizados y sus frecuencias principales.

Sulfuros Minerales	Formula química	Sistema cristalino	Grupo espacial	Densidad	Frec. Bandas
Arsenopirita	FeAsS	Monoclínico	P 2 ₁ /c; a = 5.74, b = 5.68, c = 5.79, Z = 4	5,07	117, 131, 156, 171, 204, 243, 287, 310, 334, 404, 428, 465, 484
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	Tetragonal; 4 ₂ m o Isométrico	P4 ₂ c o Fm3m; a = 10.94 Å, c = 21.88 Å; Z = 16	5.07	260, 289, 315, 350, 370
Calcopirita	CuFeS ₂	Tetragonal	I4 ₂ d; a = 5.28, c = 10.41, Z = 4	4,19	269, 289, 316, 348, 375
Calcosita	Cu ₂ S	Monoclínico	P 2 ₁ /c; a = 11.881, b = 27.323, c = 13.491, Z = 96	5,5 - 5,8	170, 280, 325, 400, 486, 617
Cinabrio	HgS	Trigonal - Trapezoédricos	P 3 ₁ 21,P 3 ₂ 21; a = 4.149, c = 9.495, Z = 3	2-2,5	141, 252, 284, 341
Covelita	CuS	Hexagonal	P 6 ₃ /mmc; a = 3.792, c = 16.344, Z = 6	4.68	142, 267, 356, 402, 475, 482
Esfalerita	ZnS	Isométrico - Hextetrahdral	F4 ₃ m; a = 5.406, Z = 4	3,9 - 4,2	140, 170, 218, 297, 228, 349, 486
Estibinita	Sb ₂ S ₃	Ortorróbico	Pbnm; a = 11.229, b = 11.31, c = 3.893, Z = 4	4.56	109, 117, 146, 189, 252, 278, 299, 372, 450
Galena	PbS	Isométrico - Hexoctahedral	F m3m M; a = 5.936, Z = 4	7.6	171, 218, 238, 288, 350, 368, 485
Marcasita	FeS ₂	Ortorróbico	Pmnm; a = 4.45 Å, b = 5.42 Å, c = 3.39 Å; Z = 2	4.9	336, 371, 418, 421, 484
Molibdenita	MoS ₂	Hexagonal	P 6 ₃ /mmc; a = 3.16, c = 12.3, Z = 2	5	381, 406, 450
Oropimente	As ₂ S ₃	Monoclínico	P 2 ₁ /n; a = 11.49, b = 9.59, c = 4.25, Z = 4	3.49	106, 137, 155, 179, 202, 230, 292, 310, 354, 382
Pirita	FeS ₂	Cubico	Pa3; a = 5.42 Å; Z = 4.	5.01	342, 377, 428
Pirrotita	Fe ₁₁ S ₁₂	Monoclínico (<250° C) 6/m o hexagonal (> 250°C)	a = 12.78 Å, b = 6.86 Å, c = 11.90 Å, b = 117°17'; Z = 4	4.6	221, 240, 287, 320, 337, 402, 495
Rejalgar	AsS	Monoclínico - prismático	P 2 ₁ /n; a = 9.29, b = 13.53, c = 6.57, β = 106.883°, Z = 16	3.6	132, 150, 184, 198, 218, 232, 271, 307, 342, 360

3.2.-Metodología.

Se selecciono una pequeña cantidad de cada mineral, estas fueron higienizadas con acetona. Cada muestra se enfoco con un lente de 40X en una zona plana, para que no hubiese dispersión del laser y así obtener mejores resultados. Las mediciones de generaron con el laser de 532 nm con el cual se desarrollan mejores espectros. Una vez obtenido el espectro del mineral, se baja a la base para que este en cero y así poder hacer una comparación más sencilla, por las variaciones de la intensidad. En la tabla 3 se muestran las condiciones que se le dieron al equipo para generar cada espectrograma.

Tabla 3 Condiciones con las con que se realizaron los corrimientos Raman para los minerales.

Condiciones de análisis				
Mineral	Laser (nm)	Filtro (%)	Rejilla Confocal	Rejilla
Arsenopirita	532	25	300	100
Bornita	532	50	300	100
Calcopirita	532	25	300	100
Calcosita	532	100	300	100
Cinabrio	532	50	300	100
Covelita	532	25	300	100
Esfalerita	532	25	300	100
Estibinita	532	50	300	100
Galena	532	50	300	100
Marcasita	532	50	300	100
Molibdenita	532	50	300	100
Oropimente	532	50	300	100
Pirita	532	50	300	100
Pirrotita	532	10	300	100
Rejalgar	532	10	300	100

4.- RESULTADOS.

4.1.- Análisis Raman

Pirita

Química ideal: FeS_2

Sistema cristalino: Cubico

Densidad: 5.1

Grupo espacial: $\text{Pa}3$; $a = 5.42 \text{ \AA}$; $Z = 4$.



Figura 4 Mineral de pirita.

Se observan tres modos vibracionales característicos en el rango de 342 a 428 cm^{-1} . A 342 cm^{-1} se observa la primera frecuencia que pertenece al tipo de enlace S-Fe-S el cual, este es simétrico, a 377 cm^{-1} se muestra el segundo modo vibracional, que pertenece al estiramiento asimétrico de enlace S-Fe-S. A 428 cm^{-1} está relacionada al enlace disulfuro S-S de la red cristalina, esta es de menor intensidad y presenta un corrimiento a mayores frecuencias, como se muestra en la figura 5.

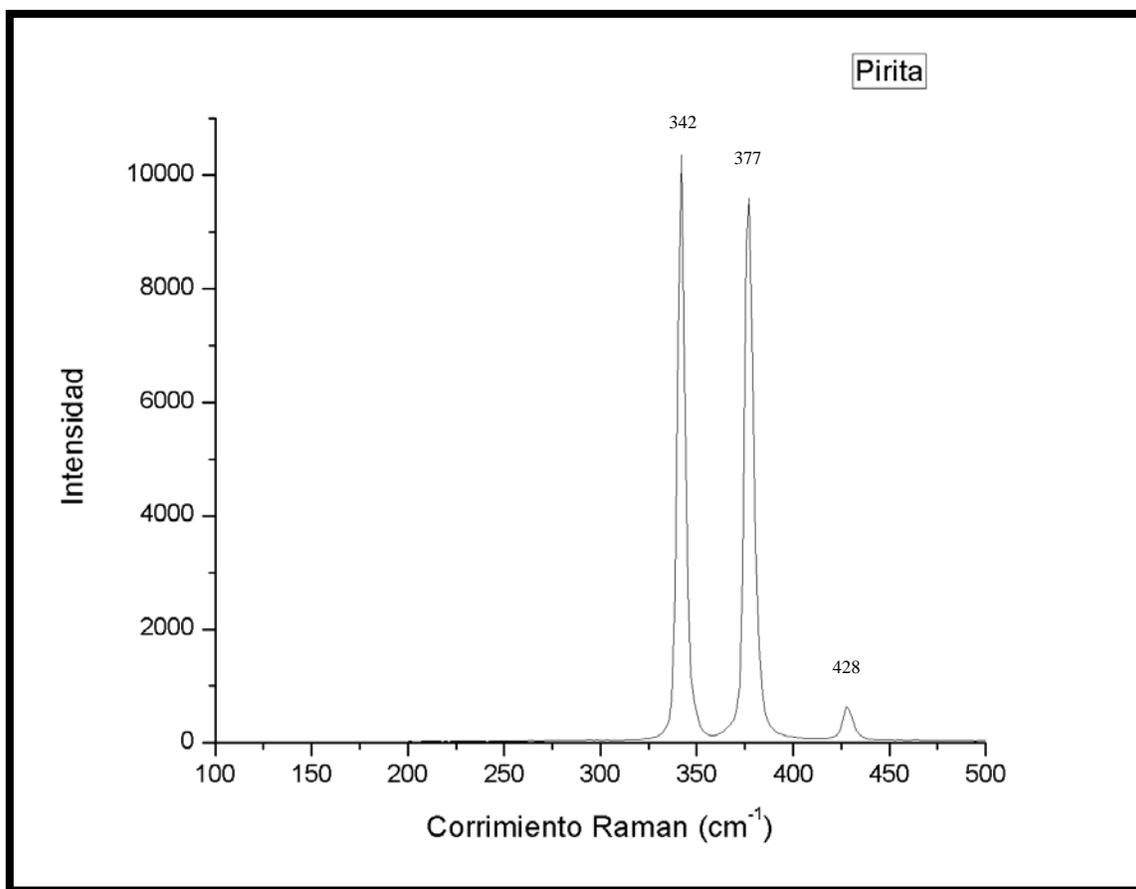


Figura 5 Espectro RAMAN del mineral de pirita obtenido en nuestro laboratorio.

El espectro teórico RAMAN de la pirita muestra un desdoblamiento a 332 y 347 cm^{-1} que pertenece al enlace de Fe-S, en 377 cm^{-1} se muestra la señal que pertenece estiramiento S-Fe-S. Por último, en 428 cm^{-1} aparece la señal, la cual pertenece al enlace disulfuro S-S, por otro parte, la comparación del espectro Teórico-Experimental, como se muestra en la figura 6, presenta una alta correlación con el espectro experimental. El espectro experimental presenta un pico en 342 cm^{-1} , el cual, para el espectro teórico muestra un desdoblamiento del pico en dos frecuencias 332 y 347 cm^{-1} , estas pertenecen a la señal de Fe-S del modo vibracional A_g . El pico en 377 cm^{-1} del espectro teórico muestra un corrimiento número de onda de 18 cm^{-1} con respecto del experimental, es decir, que existe una oriental relativa preferencial del cristal en análisis a diferencia del espectro teórico. La señal del enlace disulfuro S-S aparece en 428 cm^{-1} en el espectro teórico pertenece al modo vibracional A_u , la cual, se muestra en 432 cm^{-1} en espectro experimental.

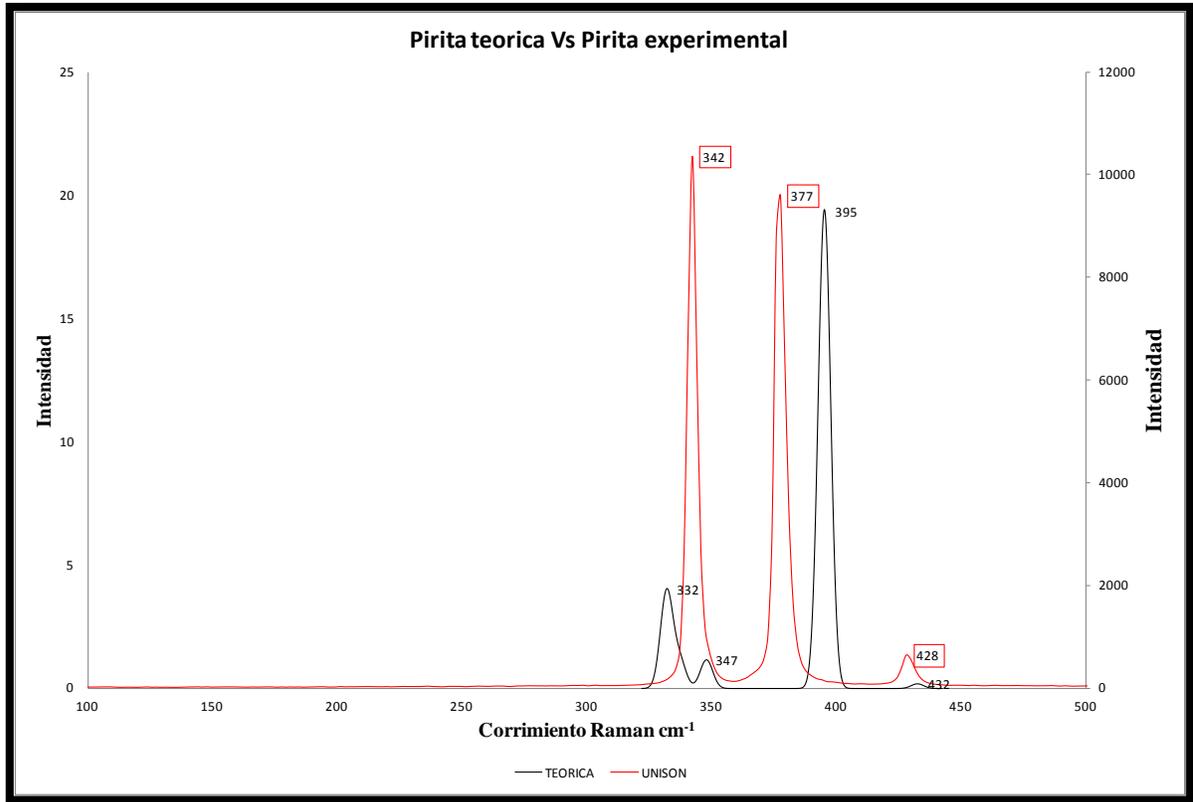


Figura 6 Comparación del espectro teórico de la pirita y el espectro experimental de la misma.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de Parma Italia y RUFF, los cuales se comparan con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la pirita comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente, muestran un alto patrón de coincidencia, en el cual hay un mínimo desplazamiento con los resultados obtenidos, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que los de las bases de datos, como se observa en la figura 7.

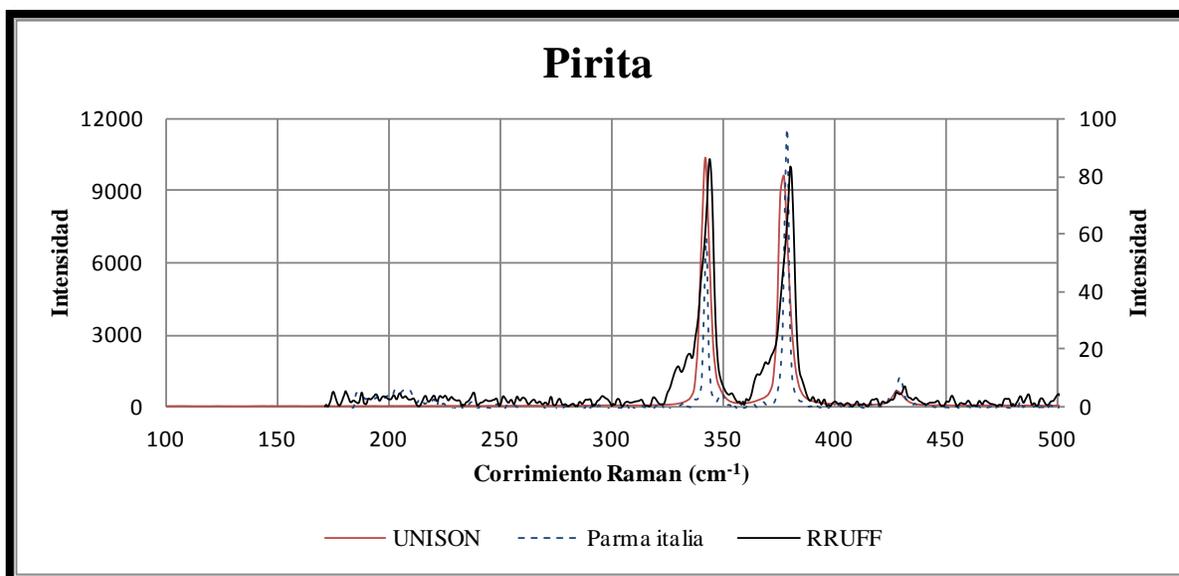


Figura 7 Muestra los espectros de las bases de datos RUFF, Parma Italia en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Bornita

Química ideal: Cu_5FeS_4

Sistema cristalino: Tetragonal o Isométrico

Densidad: 5.07

Grupo espacial: P421c o Fm3m; $a = 10.94 \text{ \AA}$, $c = 21.88 \text{ \AA}$; $Z = 16$



Figura 8 Mineral de bornita.

Se observan cinco modos vibracionales característicos en el rango de 260 a 370 cm^{-1} . A 260 y 289 cm^{-1} se observan las primeras frecuencias que pertenecen al tipo de enlace S-Cu-S. A 315 , 350 y 370 cm^{-1} se muestra el modo vibracional que pertenece al estiramiento S-S, como se muestra en la figura 9.

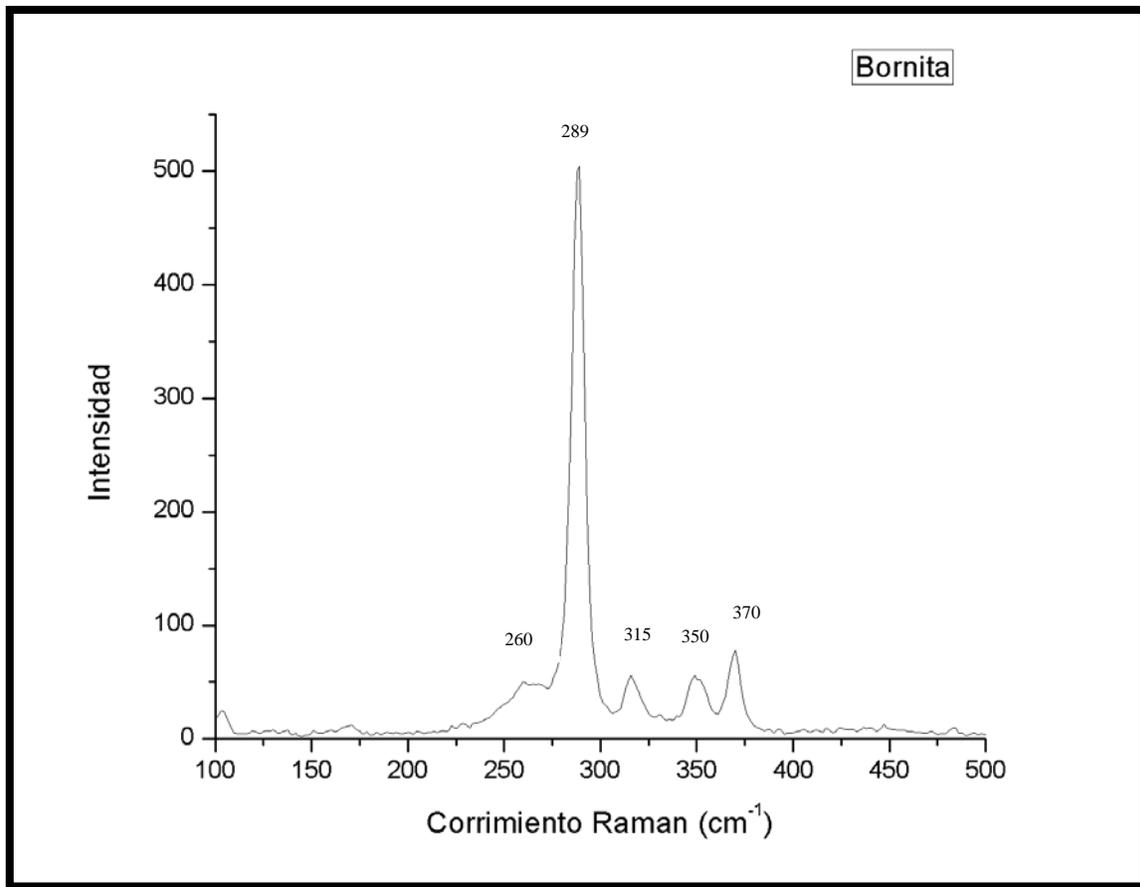


Figura 9 Espectro RAMAN del mineral de bornita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF, el cual se compara con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la bornita comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente, muestran un alto patrón de coincidencia, en el cual hay el espectro de la base de datos tiene una resolución muy mala, pero los modos Raman coinciden con los resultados obtenidos, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que los de las bases de datos, como se observa en la figura 10.

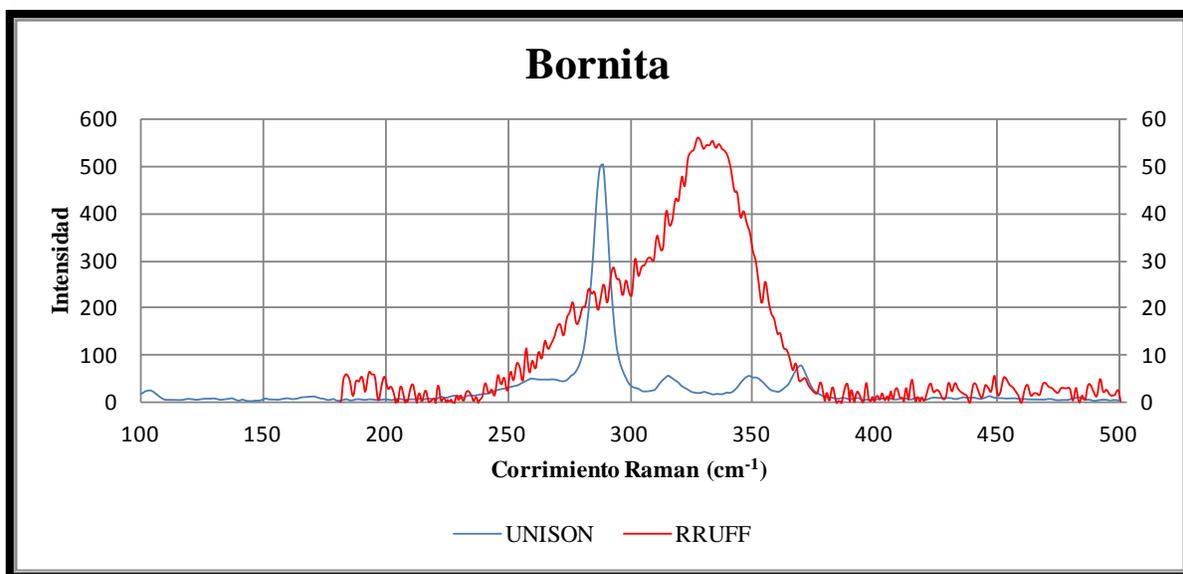


Figura 10 Muestra los espectros de la base de datos RRUFF en comparación con el resultado obtenido en nuestro laboratorio.

Estibinita

Química ideal: Sb_2S_3

Sistema cristalino: Ortorrómbico

Densidad: 4.56

Grupo espacial: Pbnm; $a = 11.229$, $b = 11.31$, $c = 3.893$, $Z = 4$

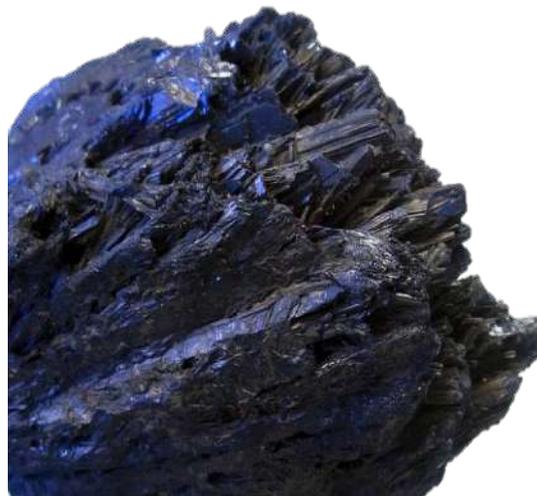


Figura 11 Mineral de estibinita.

Se observan nueve modos vibracionales característicos en el rango de 109 a 450 cm^{-1} . A 109 y 117 cm^{-1} se observan las bandas insensibles a la naturaleza de los sustituyentes, estas son gran parte debido a las vibraciones localizadas en Bi-Bi. A 152 cm^{-1} se encontró la separación de frecuencia de Bi_4 . A 179 y 252 cm^{-1} corresponden a la banda de estiramiento Sb-Sb. A 278 , 299 , 372 , 450 cm^{-1} corresponden al modo de estiramiento As-As, como se muestra en la figura 12.

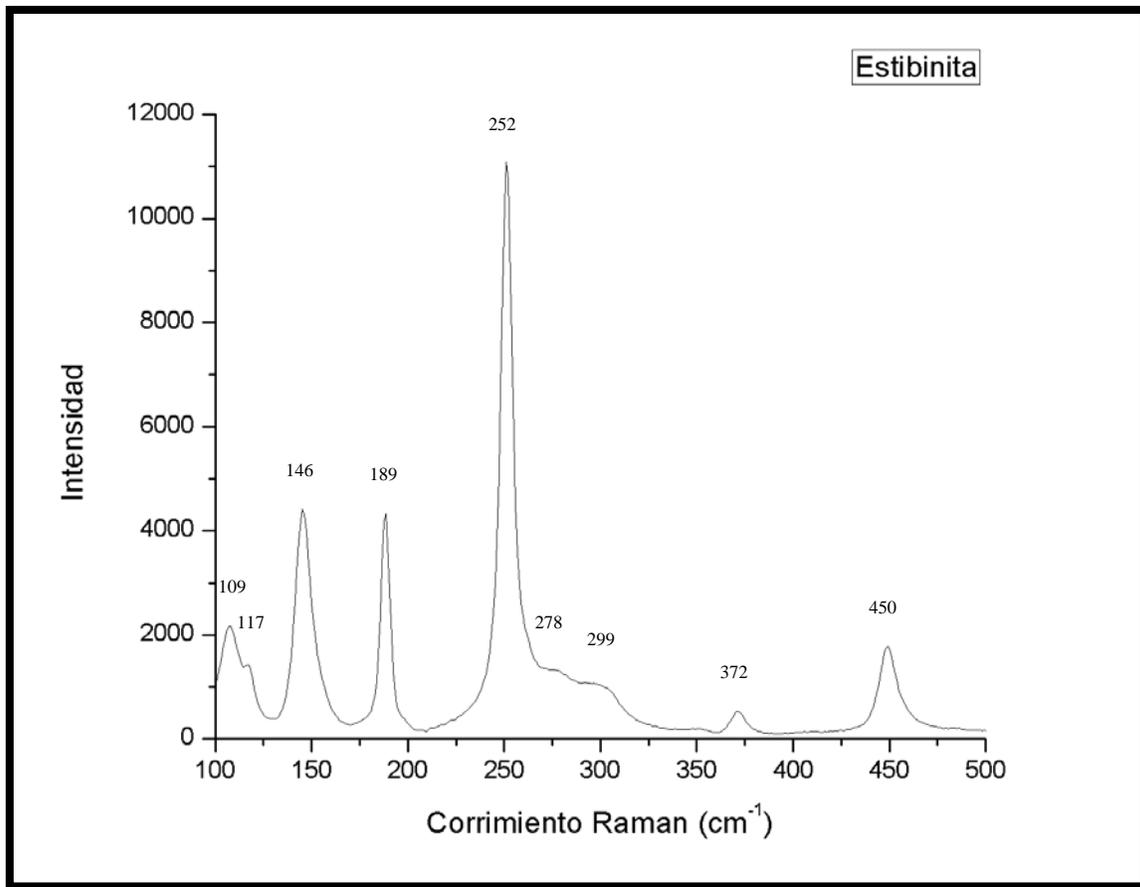


Figura 12 Espectro RAMAN del mineral de estibinita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF, el cual se compara con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la estibinita comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente, muestran un alto patrón de coincidencia, en el cual hay un mínimo desplazamiento con los resultados obtenidos como se puede ver de 100 a 125 cm^{-1} , el espectrograma obtenido y el de RRUFF, tienen una resolución muy buena, como se observa en la figura 13.

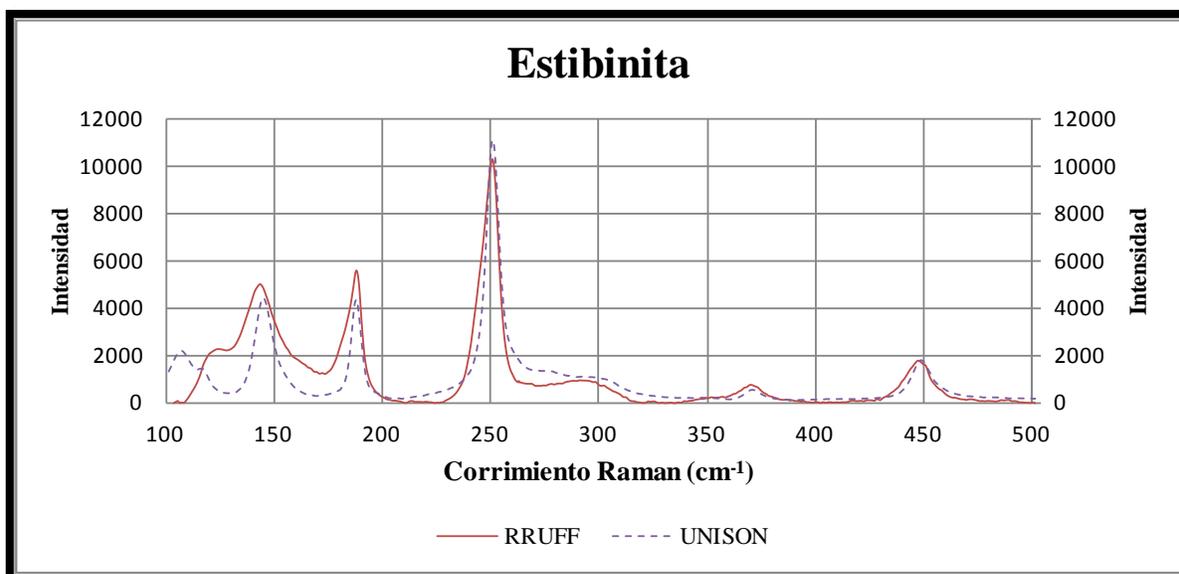


Figura 13 Muestra los espectros de la base de datos RRUFF en comparación con el resultado obtenido en nuestro laboratorio.

Galena

Química ideal: PbS

Sistema cristalino: Isométrico

Densidad: 7.60

Grupo espacial: F m3m M; a = 5,936, Z = 4



Figura 14 Mineral de galena.

Se observan siete modos vibracionales característicos en el rango de 171 a 485 cm^{-1} . El modo a 171 y 288 cm^{-1} corresponden al estiramiento de óxido de plomo (PbO), se observa un desdoblamiento en los modos 350 y 368 cm^{-1} el cual, pertenece al estiramiento Pb-O.

Las bandas 218 y 238 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento Pb-S al modo óptico longitudinal (LO). La banda 485 cm^{-1} se debe al primer modo óptico longitudinal (2LO) que corresponde al enlace disulfuro S-S, el cual, es el modo más definido, como se muestra en la figura 15.

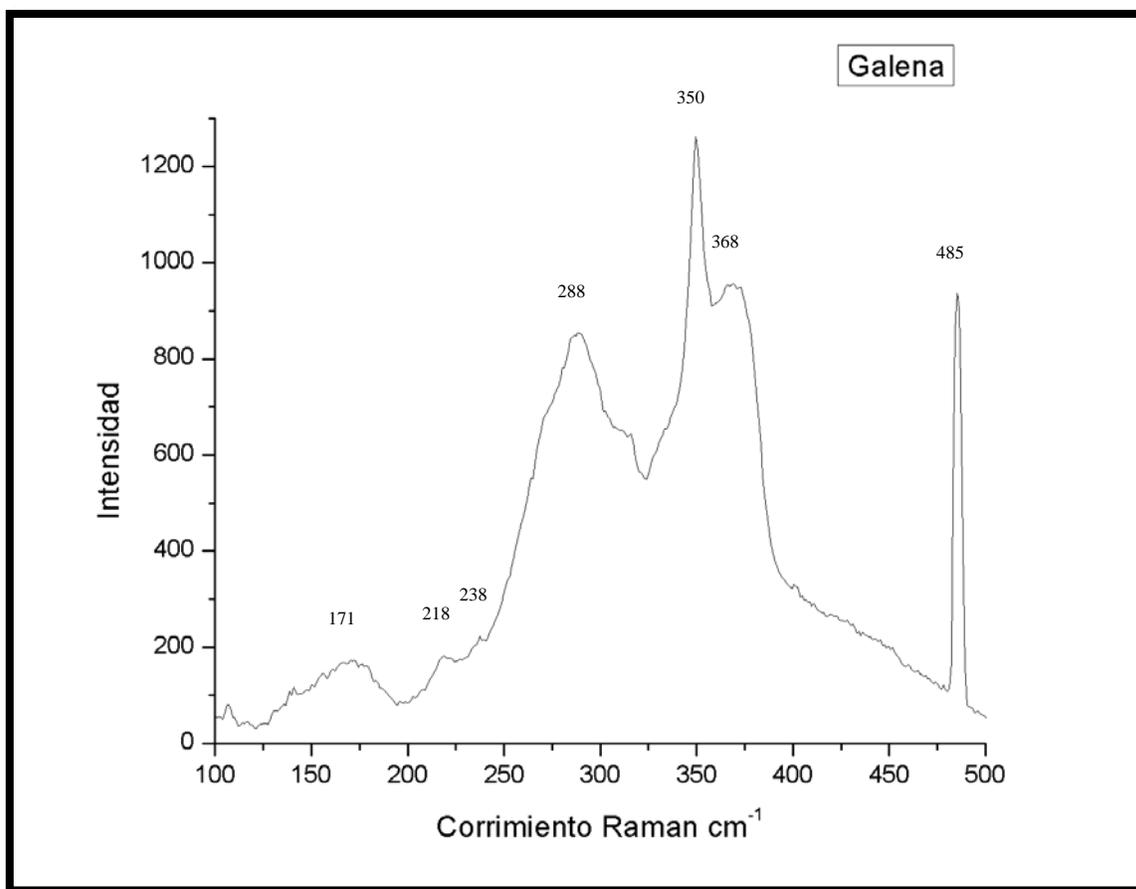


Figura 15 Espectro RAMAN del mineral de galena obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF y Rumania, los cuales se comparan con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la galena comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente muestran un bajo patrón de coincidencia, ya que de RRUFF muestra una parte del espectro en el modo 171 cm^{-1} , por parte, Rumania solo un modo a 275 cm^{-1} en el que coincide. El espectro obtenido muestra una mayor resolución y desarrollo todos los modos por su orientación al hacer la medición, como se observa en la figura 16.

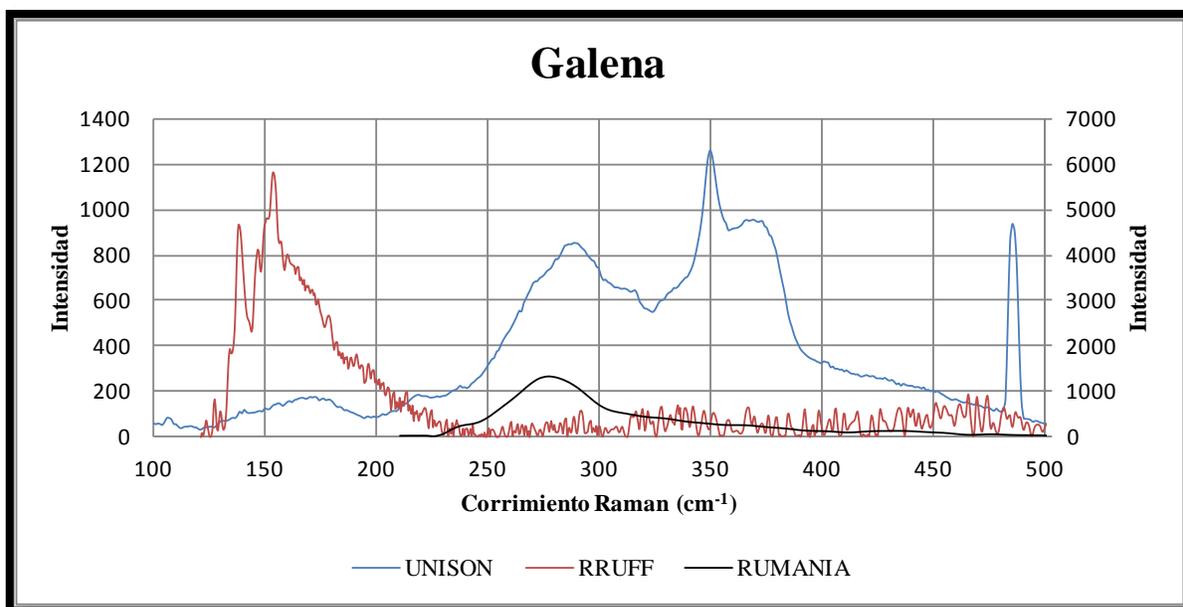


Figura 16 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, Rumania en comparación con el resultado obtenido en nuestro laboratorio.

Marcasita

Química ideal: FeS_2

Sistema cristalino: Ortorrómbico

Densidad: 4.9

Grupo espacial: Pmm ; $a = 4.45 \text{ \AA}$, $b = 5.42 \text{ \AA}$,
 $c = 3.39 \text{ \AA}$; $Z = 2$



Figura 17 Mineral de marcasita.

Se observan cinco modos vibracionales característicos en el rango de 336 a 484 cm^{-1} . A 336 cm^{-1} se observa la primera frecuencia la cual pertenece al modo de estiramiento S-Fe-S. A 371 , 418 , 421 y 484 cm^{-1} donde pertenecen a las longitudes de enlace S-S, estas presentan un mayor corrimiento como se observa en la figura 18.

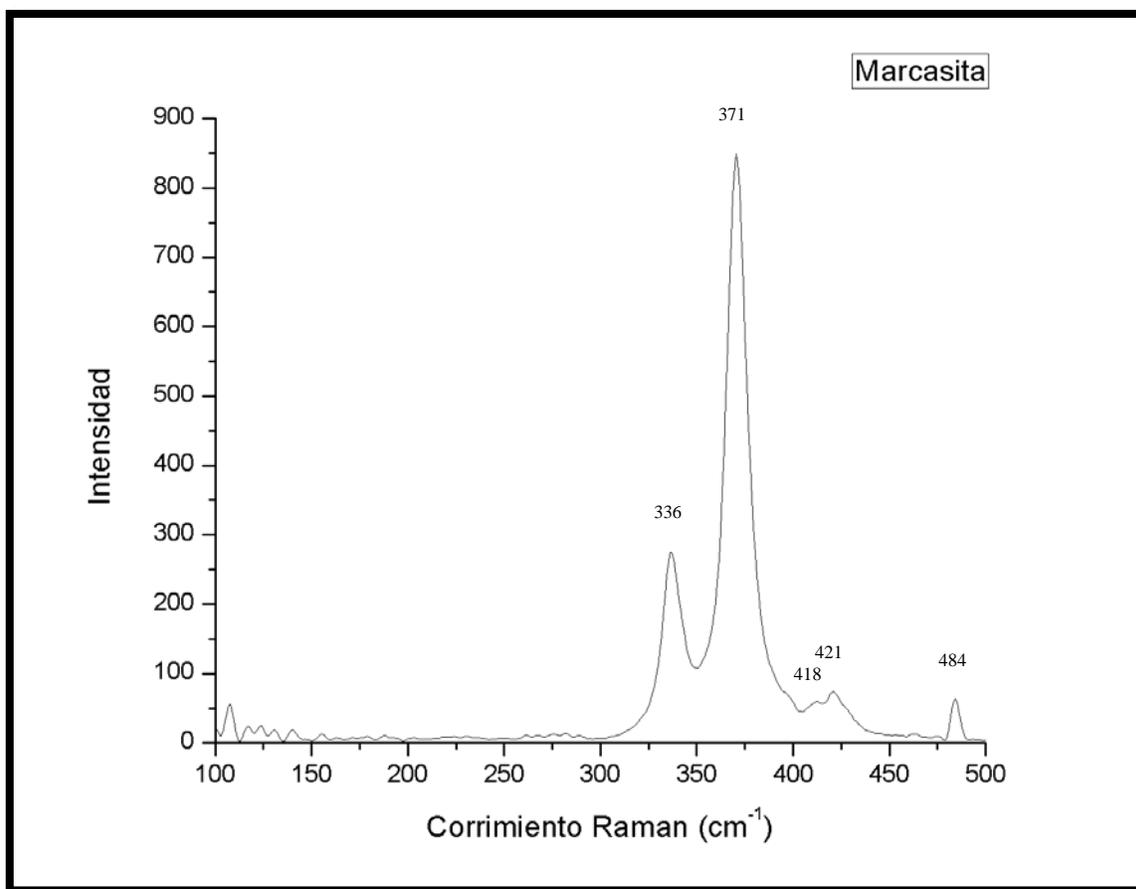


Figura 18 Espectro RAMAN del mineral de marcasita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF y Parma Italia, el cual se compara con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la marcasita comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente, no muestran un patrón de coincidencia, en el cual hay el espectro de la base de datos tiene una resolución muy buena, pero los modos Raman no coinciden con los resultados obtenidos, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que los de las bases de datos, como se observa en la figura 19.

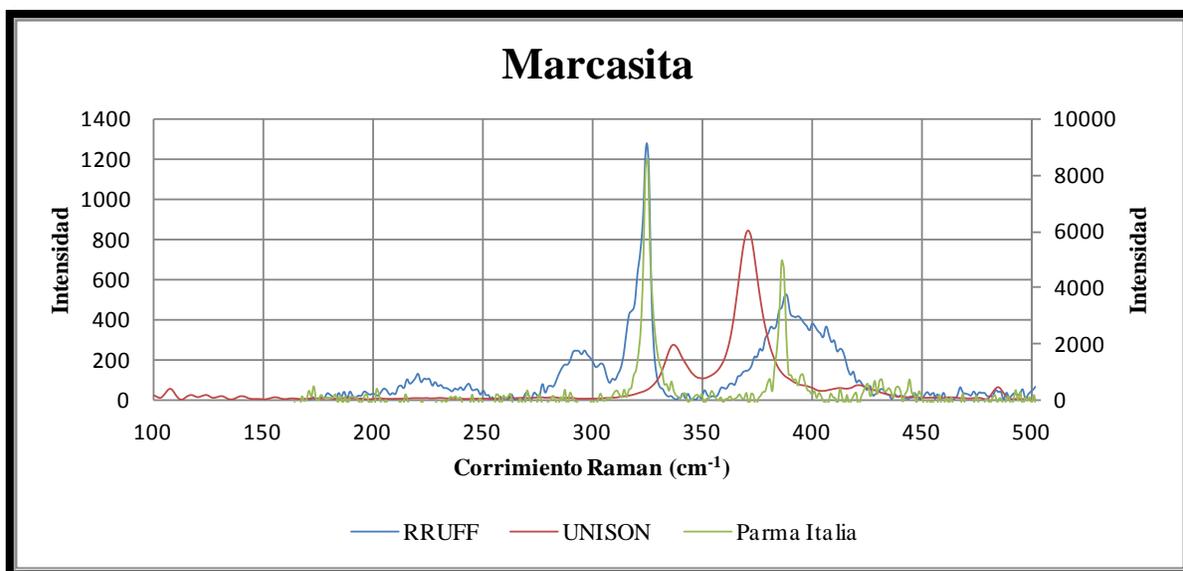


Figura 19 Muestra los espectros de las bases de datos RUFF, Parma Italia en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Molibdenita

Química ideal: MoS_2

Sistema cristalino: Hexagonal

Densidad: 5.00

Grupo espacial: P 63/mmc; $a = 3.16$, $c = 12.3$,

$Z = 2$



Figura 20 Mineral de molibdenita.

Se observan tres modos vibracionales característicos en el rango de 381 a 450 cm^{-1} . A 381 cm^{-1} se observa la primera frecuencia, pertenece al tipo de enlace S-Mo-S el cual, este es simétrico y su modo Raman E_2G , a 406 cm^{-1} se muestra el segundo modo vibracional pertenece al tipo de enlace S-Mo-S, este es un estiramiento simétrico y su modo Raman A_1G , a 450 cm^{-1} la tercera intensidad está relacionada al enlace disulfuro S-S de la red cristalina, esta es de menor intensidad y presenta un comportamiento a mayores frecuencias de la figura 21.

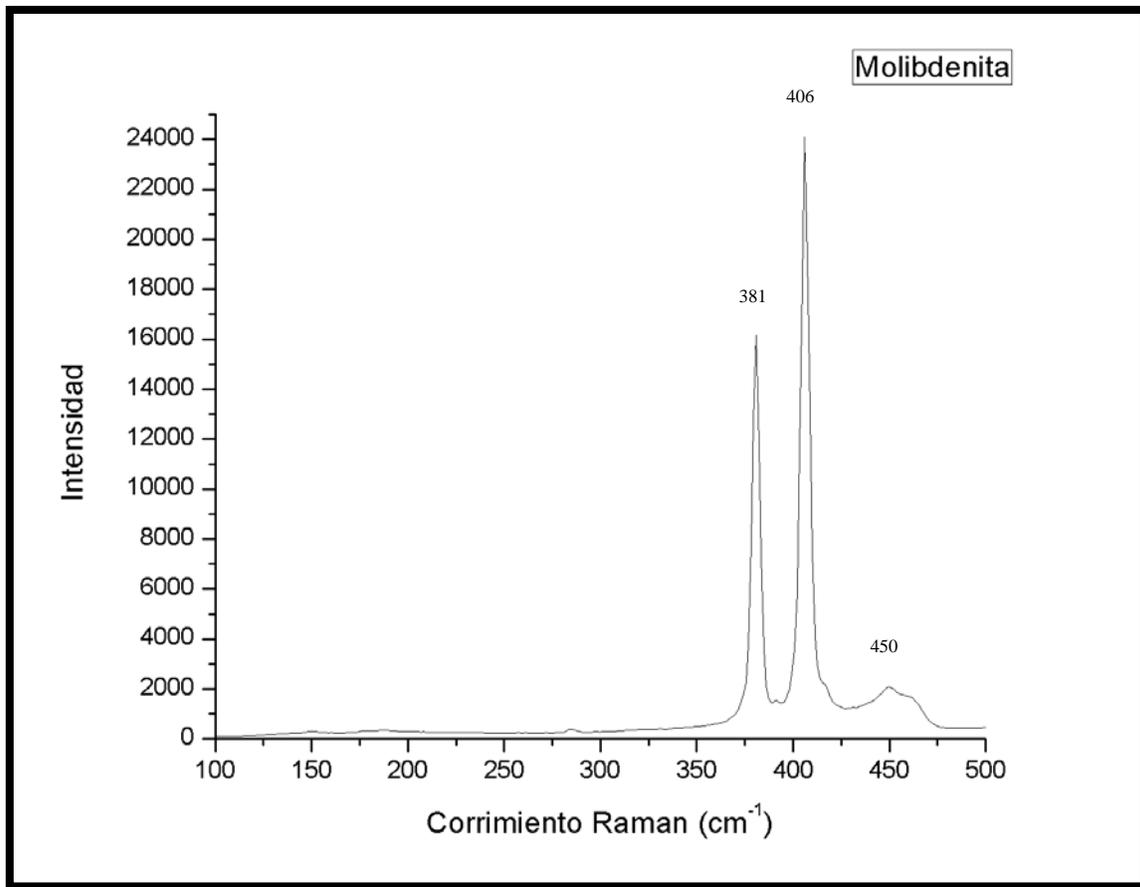


Figura 21 Espectro RAMAN del mineral de molibdenita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestran los espectros de las base de datos de RRUFF y Rumania, los cuales se comparan con los resultados obtenidos en nuestro laboratorio. El análisis espectral de la molibdenita comparados con las base de datos mencionados anteriormente muestran un alto patrón de coincidencia, solo que en el espectrograma de Rumania tiene una vibración en 280 cm⁻¹, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que los de las bases de datos, como se observa en la figura 22.

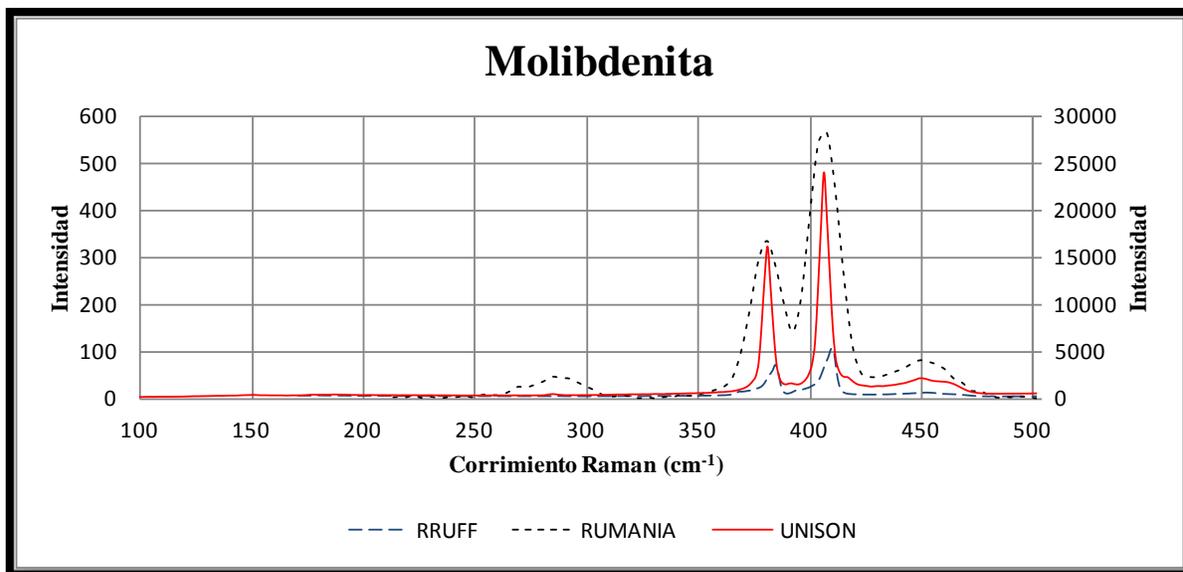


Figura 22 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, Rumania en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Oropimente

Química ideal: As_2S_3

Sistema cristalino: Monoclínico

Densidad: 3.49

Grupo espacial: P 21/n; a = 11.49, b = 9.59, c = 4.25, Z = 4



Figura 23 Mineral de oropimente.

Se observan diez modos vibracionales característicos en el rango de 106 a 382 cm^{-1} . A 106, 137, 155, 179, 202, 230 y 292 cm^{-1} se observan las primeras frecuencias que pertenecen al tipo de enlace S-As-S (ángulo de Flexión) a 310, 354 y 382 cm^{-1} se muestran los segundos modos vibracionales, que pertenece al estiramiento As-S, como se muestra en la figura 24.

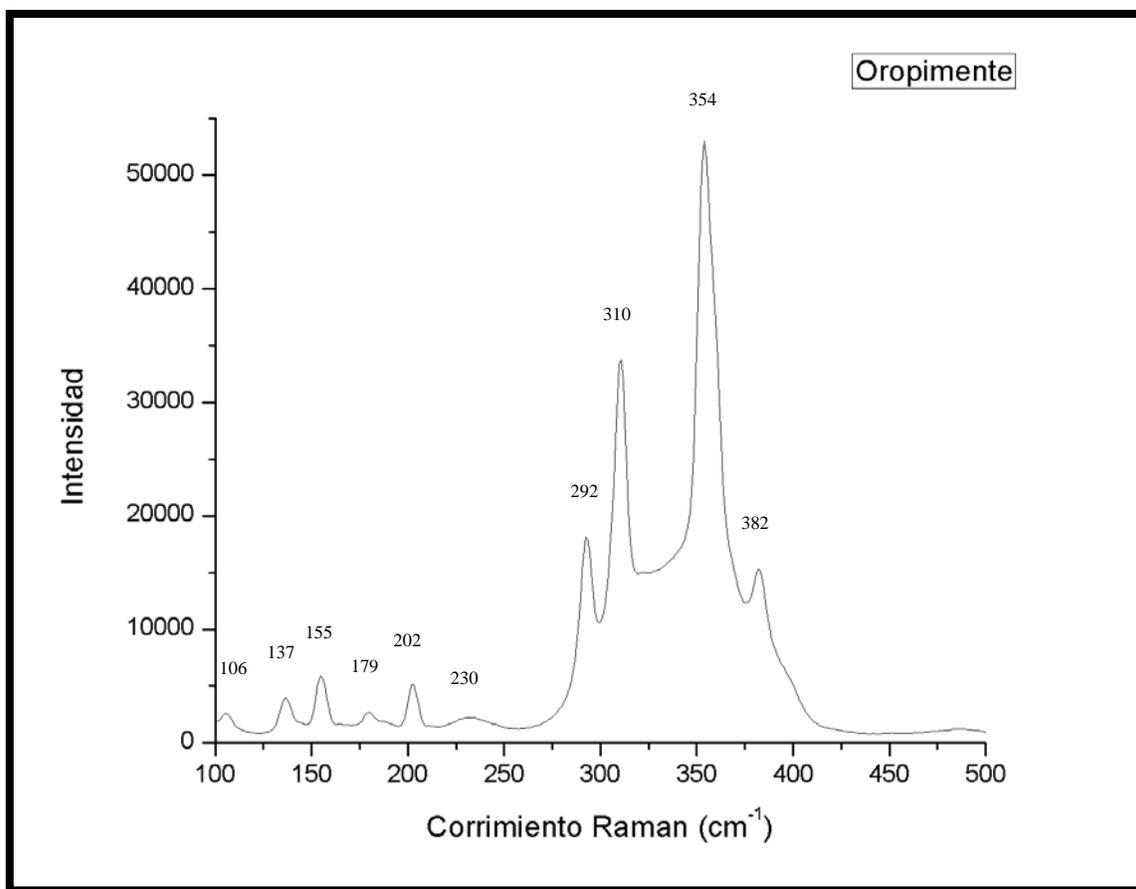


Figura 24 Espectro RAMAN del mineral de oropimente obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF, Parma Italia y Rumania los cuales se comparan con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral del oropimente comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente, muestran un alto patrón de coincidencia, en el cual los espectros de la base de datos tienen una resolución muy alta, los modos Raman coinciden con los resultados obtenidos, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que los de las bases de datos el cual aporta dos modo Raman mas a 106 y 230 cm^{-1} , como se observa en la figura 25.

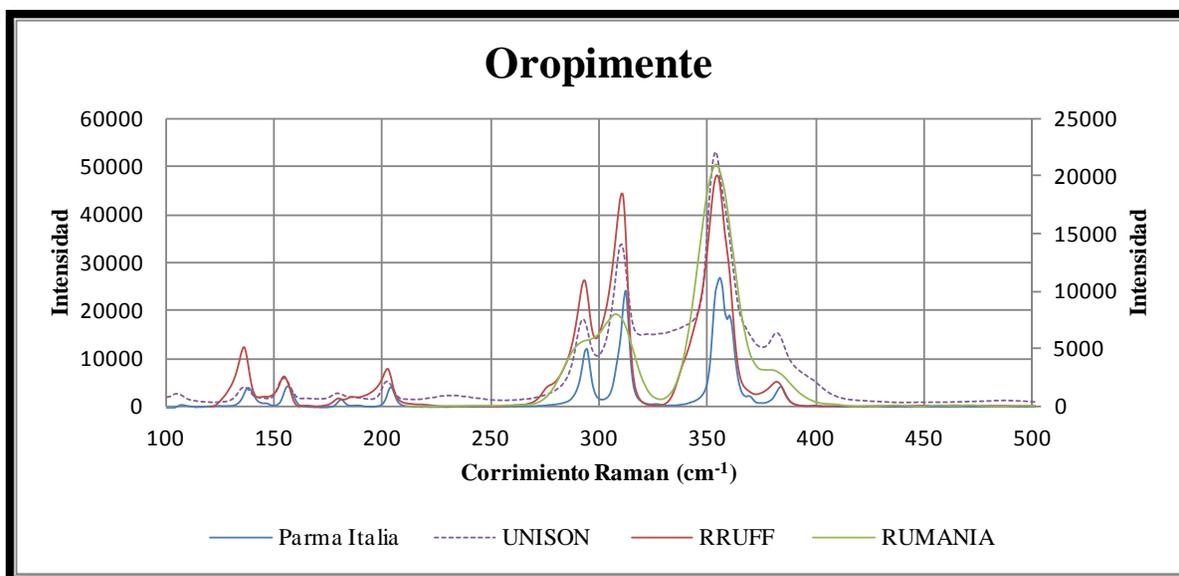


Figura 25 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, Parma Italia, Rumania en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Pirrotita

Química ideal: $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$

Sistema cristalino: Monoclínico o Hexagonal

Densidad: 4.6

Grupo espacial: no presenta; $a = 12.78 \text{ \AA}$, $b = 6.86 \text{ \AA}$, $c = 11.90 \text{ \AA}$, $\beta = 117^\circ 17'$; $Z = 4$



Figura 26 Mineral de pirrotita.

Se observan siete modos vibracionales característicos en el rango de 221 a 495 cm^{-1} . A 221 , 240 y 287 cm^{-1} se observan las primeras frecuencias que pertenecen al tipo de enlace S-Fe-S el cual, este es simétrico. A 320 y 337 cm^{-1} se muestra el modo vibracional, que pertenece al estiramiento de enlace Fe-S. A 402 y 495 cm^{-1} están relacionada al enlace disulfuro S-S de la red cristalina, esta es de menor intensidad y presenta un corrimiento a mayores frecuencias, como se muestra en la figura 27.

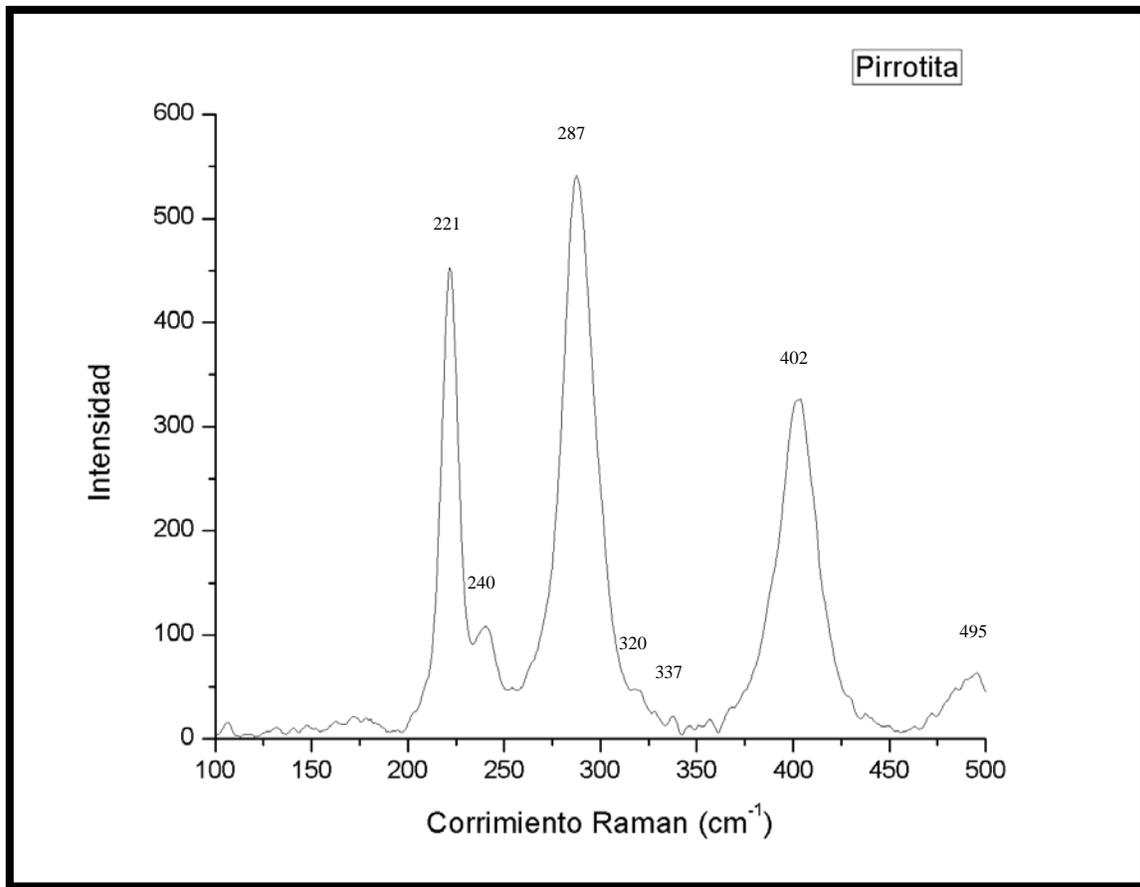


Figura 27 Espectro RAMAN del mineral de pirrotita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF, el cuales se compara con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la pirrotita comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente no muestra un patrón de coincidencia, siendo que solo un modo a 337 cm^{-1} es el que coincide, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que él las base de datos. Los modos obtenidos coinciden con trabajos previos, lo cual, determina que las mediciones están correctas, como se observa en la figura 28.

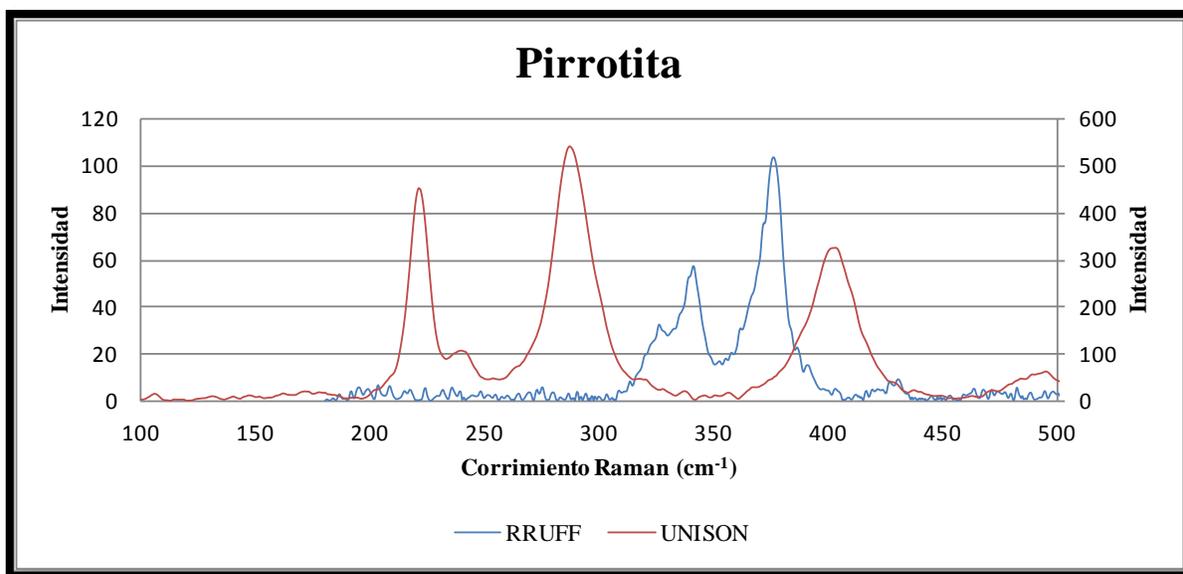


Figura 28 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Rejalgar

Química ideal: AsS

Sistema cristalino: Monoclínico

Densidad: 3.60

Grupo espacial: P 21/n; a = 9.29, b = 13.53, c = 6.57, $\beta = 106.883^\circ$, Z = 16



Figura 29 Mineral de rejalgar.

Se observan diez modos vibracionales característicos en el rango de 132 a 360 cm^{-1} . A 184, 198, 218, 232, 307, 342 cm^{-1} se observan las frecuencias que pertenecen al tipo de enlace As-As. A 271 cm^{-1} esta la flexión vibracional As-S-As. A 271 y 360 cm^{-1} al estiramiento As-S. A 132 y 150 cm^{-1} pertenecen al enlace S-S por tener muy baja intensidad, pero tiene poco desplazamiento, como se muestra en el espectro de la figura 30.

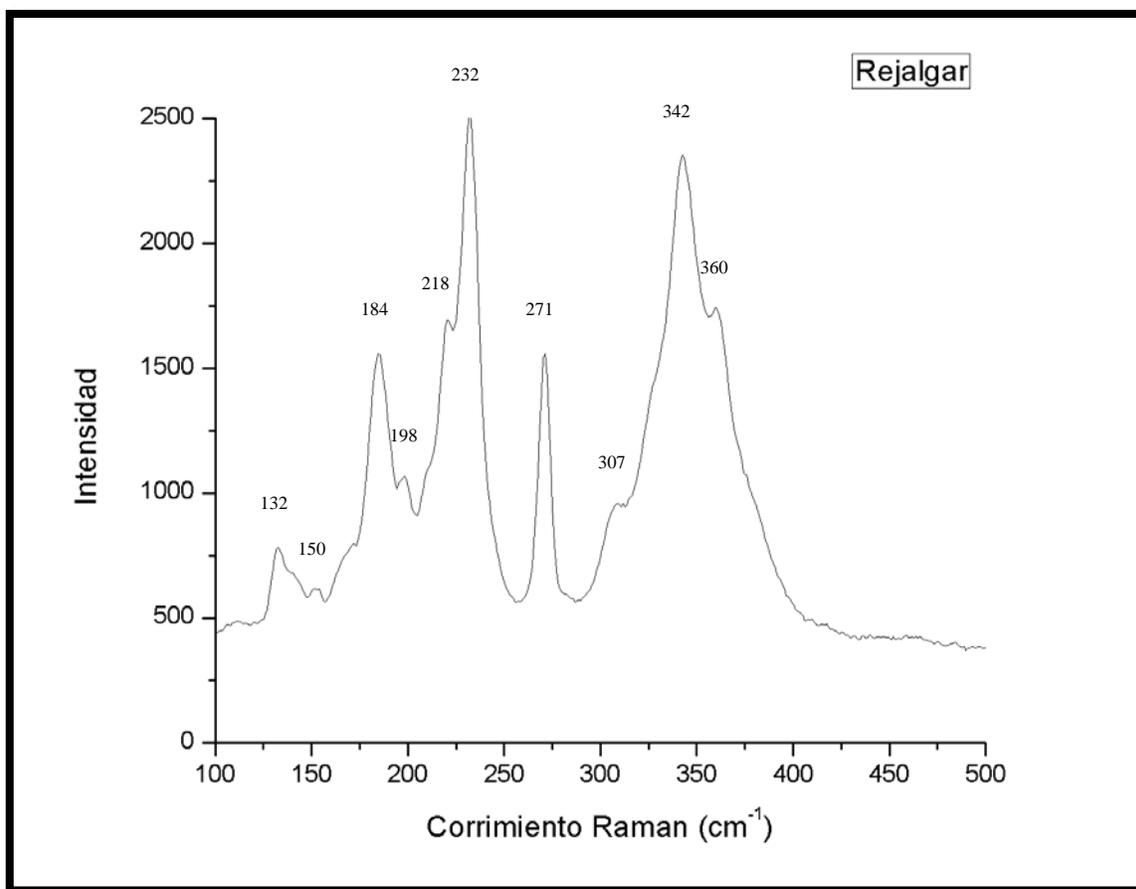


Figura 30 Espectro RAMAN del mineral de rejalgar obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestran los espectros de las base de datos de RRUFF y Rumania, los cuales se comparan con los resultados obtenidos en nuestro laboratorio. El análisis espectral de rejalgar comparado con las base de datos mencionadas anteriormente, muestran un alto patrón de coincidencia con un mínimo de desplazamiento, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que los de las bases de datos y da otro modo Raman a 132 cm^{-1} , como se observa en la figura 31.

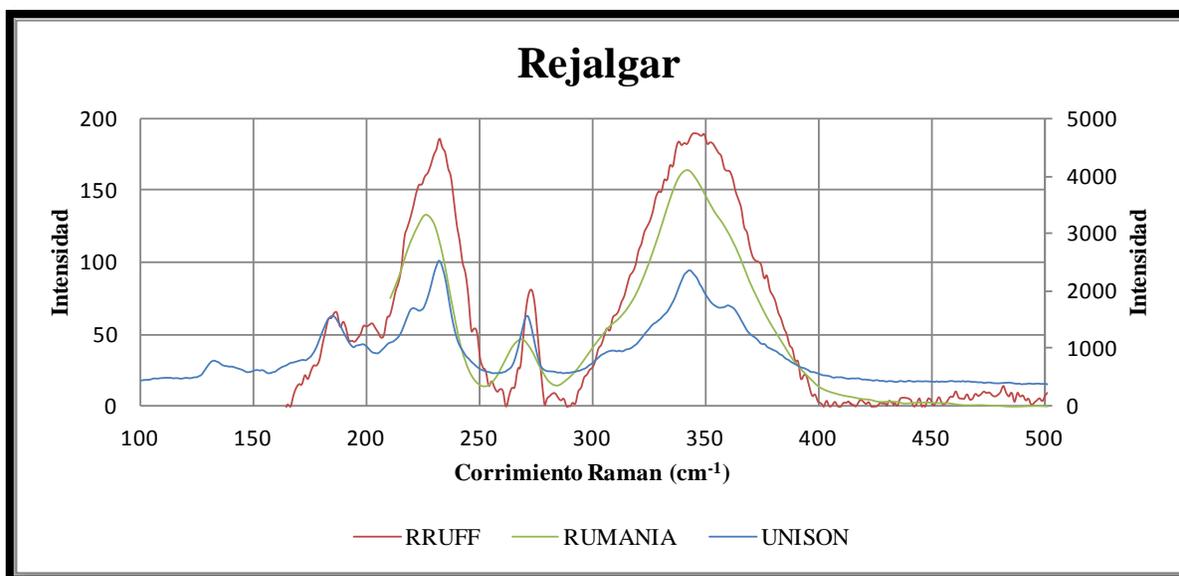


Figura 31 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, Rumania en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Covelita

Química ideal: CuS

Sistema cristalino Hexagonal

Densidad: 4.6 - 4.76

Grupo espacial: P 63/mmc; $a = 3.792$, $c = 16.344$, $Z = 6$



Figura 32 Mineral de covelita.

Se observan seis modos vibracionales característicos en el rango de 142 a 482 cm^{-1} . A 142 cm^{-1} se encuentra el tipo de enlace Cu-S-Cu, A 267 cm^{-1} se observa la frecuencia, pertenece al tipo de enlace Cu-S. A 475 y 482 cm^{-1} se observa el modo vibracional pertenece al tipo de enlace S-S. La banda $475 - 482\text{ cm}^{-1}$ está relacionada a la vibración S-S que se extiende en un intermedio calcosita - covelita., como se observa en la figura 33. Los modos 356 y 402 cm^{-1} están asociados a la orientación del cristal, estos modos son atribuidos por los efectos de polarización de la red cristalina.

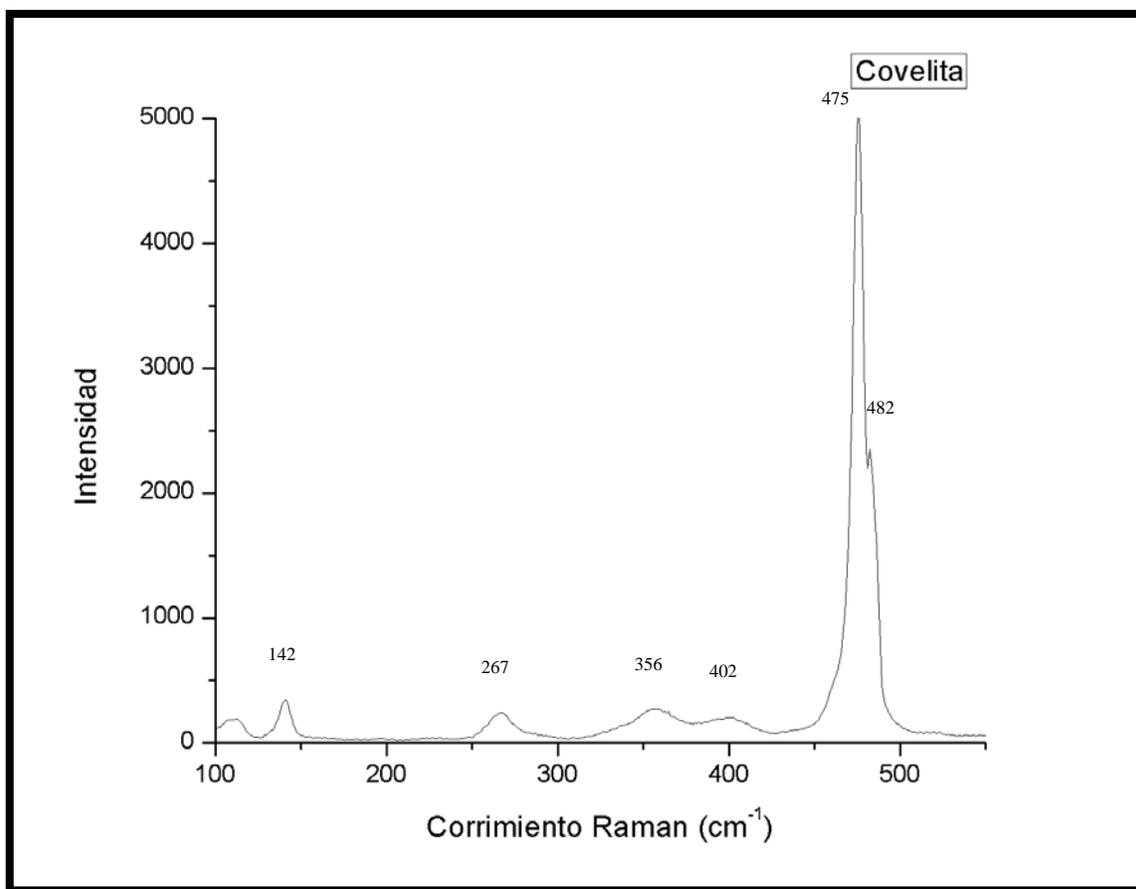


Figura 33 Espectro RAMAN del mineral de covelita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestran los espectros de las base de datos de RRUFF, el cual se compara con los resultados obtenidos en nuestro laboratorio. El análisis espectral de covelita comparado con las base de datos mencionada anteriormente, muestra un alto patrón de coincidencia con un mínimo de desplazamiento, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que la muestra que los de las bases de datos y da otros tres modos Raman a 356, 402 y 482 cm⁻¹, como se observa en la figura 34.

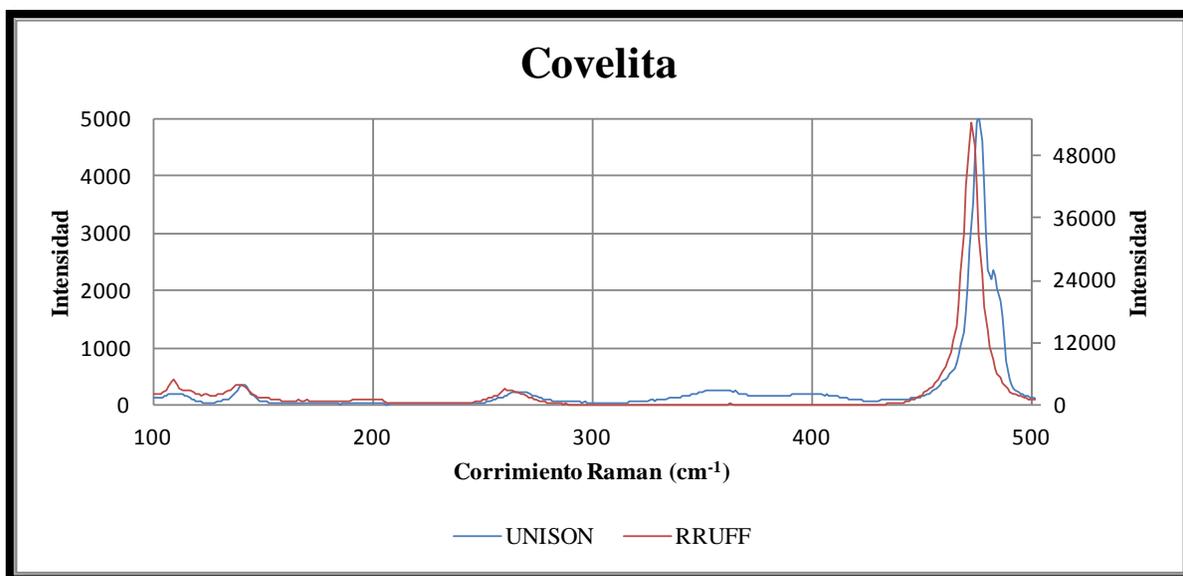


Figura 34 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF, en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Cinabrio

Química ideal: HgS

Sistema cristalino: Hexagonal

Densidad: 2-2,5

Grupo espacial: P 3121, P 3221; $a = 4.149$, $c = 9.495$, $Z = 3$



Figura 35 Mineral de cinabrio.

Se observan cuatro modos vibracionales característicos en el rango de 141 a 341 cm^{-1} . A 141 cm^{-1} se observa la primera frecuencia que pertenece al tipo de enlace S-Hg-S el cual este es simétrico. A 252 cm^{-1} , 284 cm^{-1} y 341 cm^{-1} se muestra el segundo, tercer y cuarto modo vibracional que pertenecen al estiramiento de tensión Hg-S. Como se muestra en la figura 36.

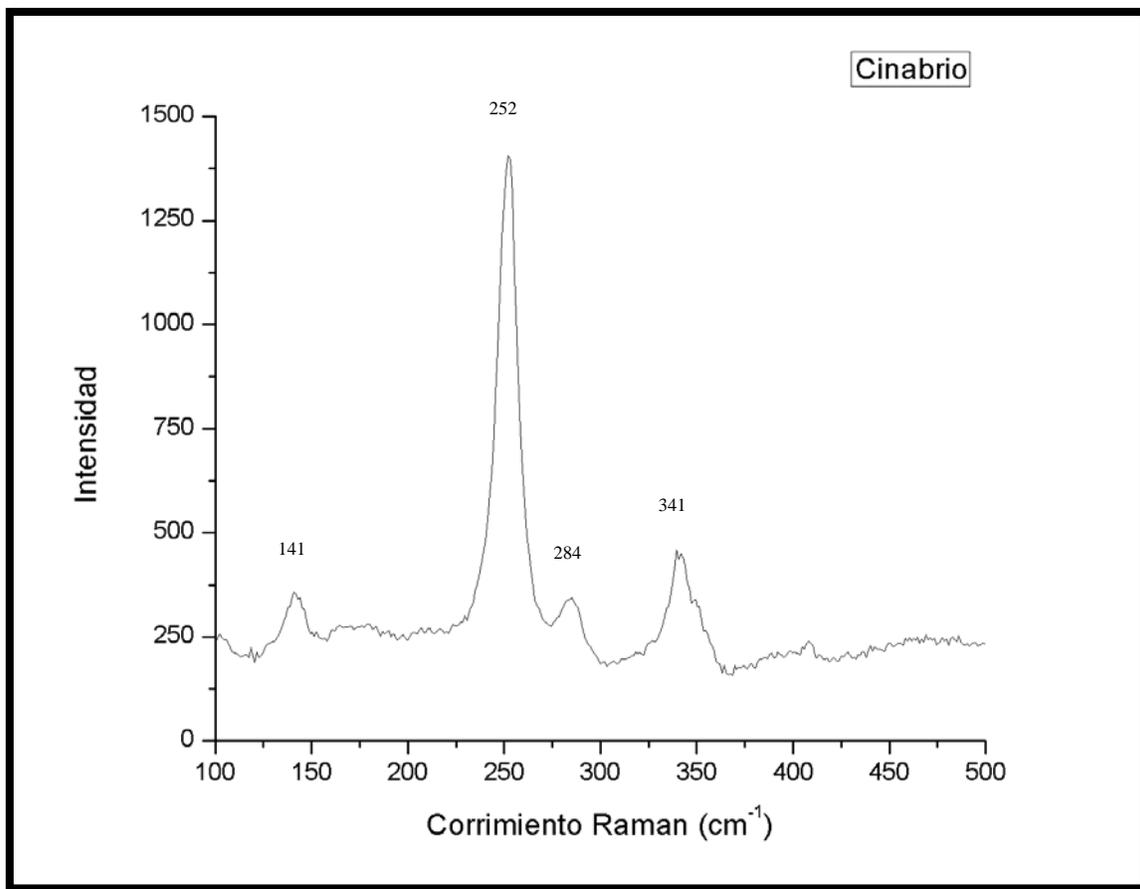


Figura 36 Espectro RAMAN del mineral de cinabrio obtenido en nuestro laboratorio.

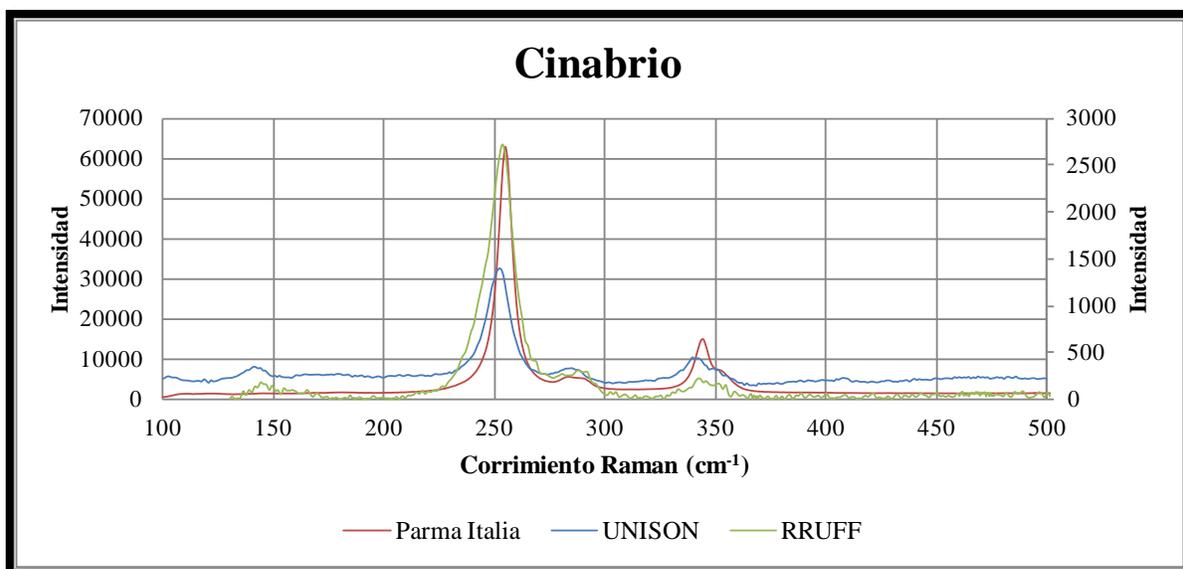


Figura 37 Muestra los espectros de las bases de datos de Parma Italia, RRUFF en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Calcopirita

Química ideal: CuFeS_2

Sistema cristalino: Tetragonal

Densidad: 4,19

Grupo espacial: $I 42d$; $a = 5.28$, $c = 10.41$, $Z = 4$



Figura 38 Mineral de calcopirita.

Se observan cinco modos vibracionales característicos en el rango de 269 a 375 cm^{-1} . A 269 , 289 , 316 cm^{-1} se observan las frecuencias que pertenecen al tipo de enlace S-Cu-S. A 348 y 375 cm^{-1} se muestran los modos vibracionales, que pertenece al estiramiento asimétrico de enlace S-Fe-S, como se muestra en la figura 39. En 269 cm^{-1} se encuentra el modo E_1 , a 289 cm^{-1} se encuentra el modo A_1 , a 316 cm^{-1} se encuentra el modo B_2 y a 348 cm^{-1} se encuentra el modo E.

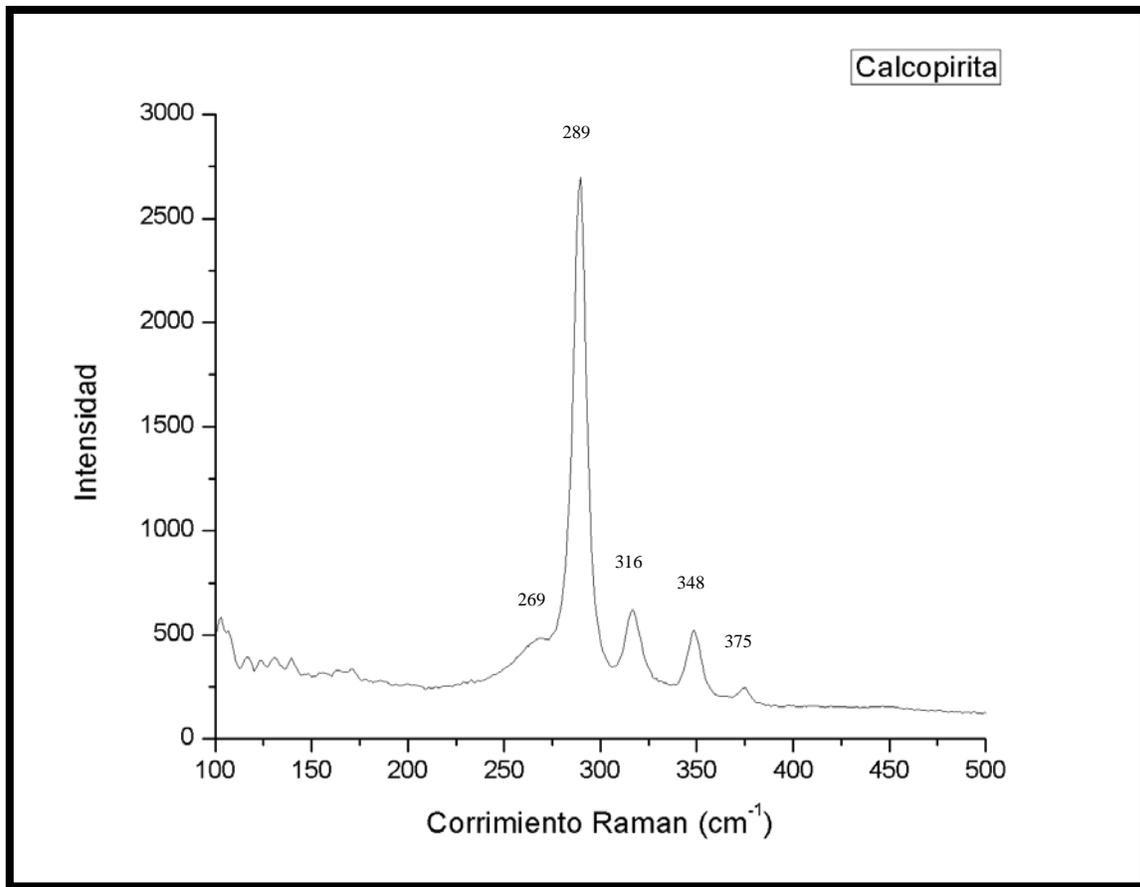


Figura 39 Espectro RAMAN del mineral de calcopirita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF, Parma Italia, los cuales se comparan con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la calcopirita comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente, muestran un alto patrón de coincidencia, en el cual hay un mínimo desplazamiento con los resultados obtenidos, el espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que los de las bases de datos, como se observa en la figura 40.

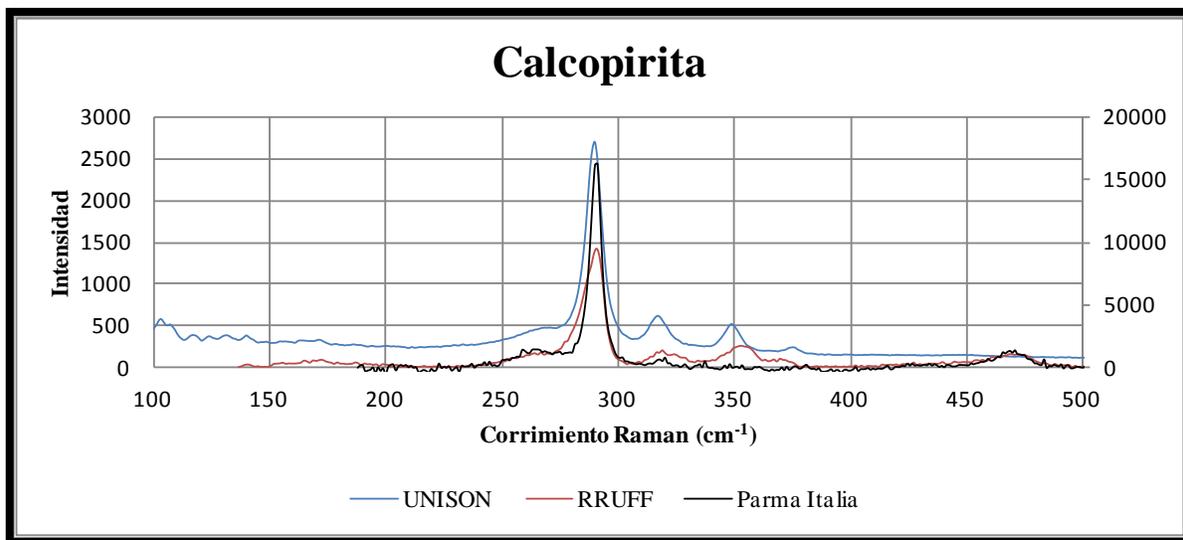


Figura 40 Muestra los espectros de las bases de datos de RRUFF en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Calcosita

Química ideal: Cu_2S

Sistema cristalino: Ortorrómbico

Densidad: 5,5 - 5,8

Grupo espacial: P 21/c; a = 11.881, b = 27.323,
c = 13.491, Z = 96



Figura 41 Mineral de calcosita.

Se observan seis modos vibracionales característicos en el rango de 170 a 617 cm^{-1} . A 170, 280, y 325 cm^{-1} se observan las primeras frecuencias que pertenecen al tipo de enlace de flexión S-Cu-S. A 400, 486 cm^{-1} se muestran los modos vibracionales, que pertenece al estiramiento S-S. El modo a 617 cm^{-1} corresponde a él oxido de cobre Cu_2O , como se muestra en el espectro de la figura 42.

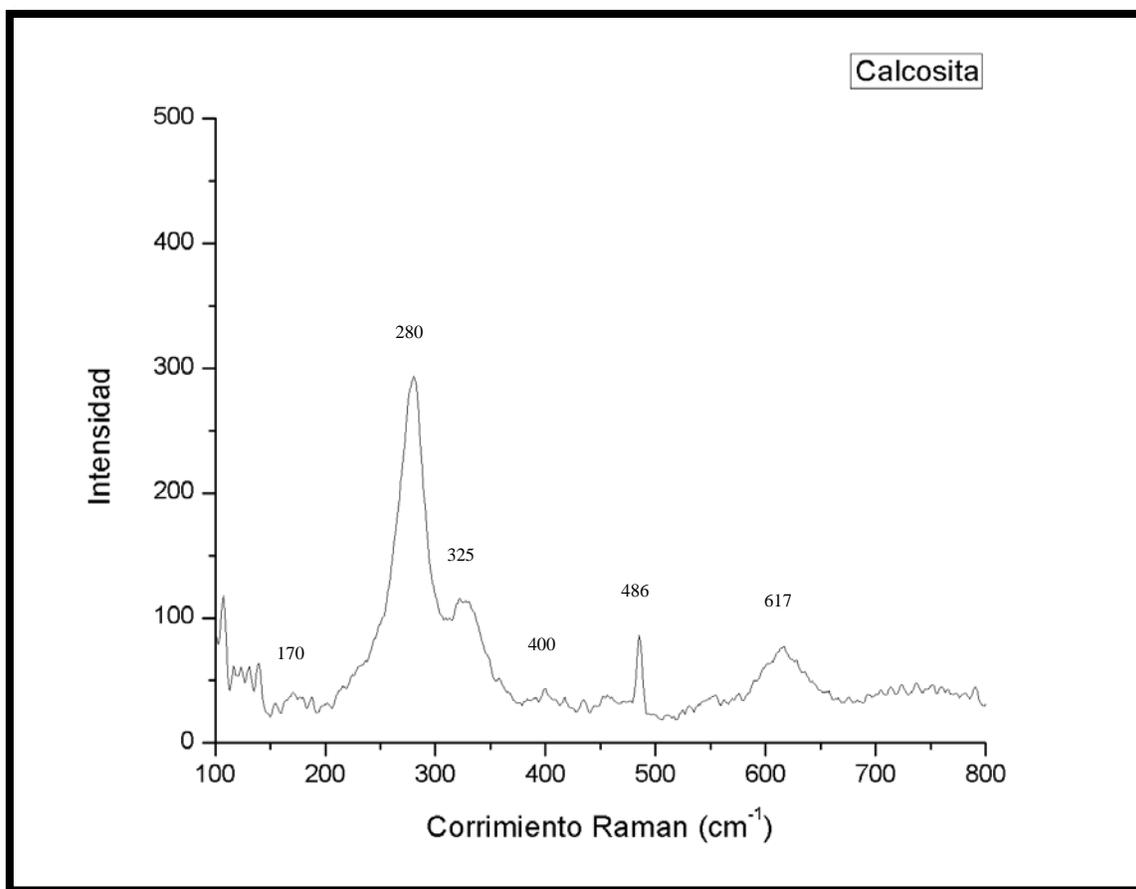


Figura 42 Espectro RAMAN del mineral de calcosita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF, el cual se compara con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la calcosita comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente, muestran cuatro (280, 400, 486 y 617 cm⁻¹) patrones de coincidencia, en el cual hay un mínimo desplazamiento con los resultados obtenidos, el espectrograma obtenido, tiene una buena resolución como el de la base de datos, como se observa en la figura 43.

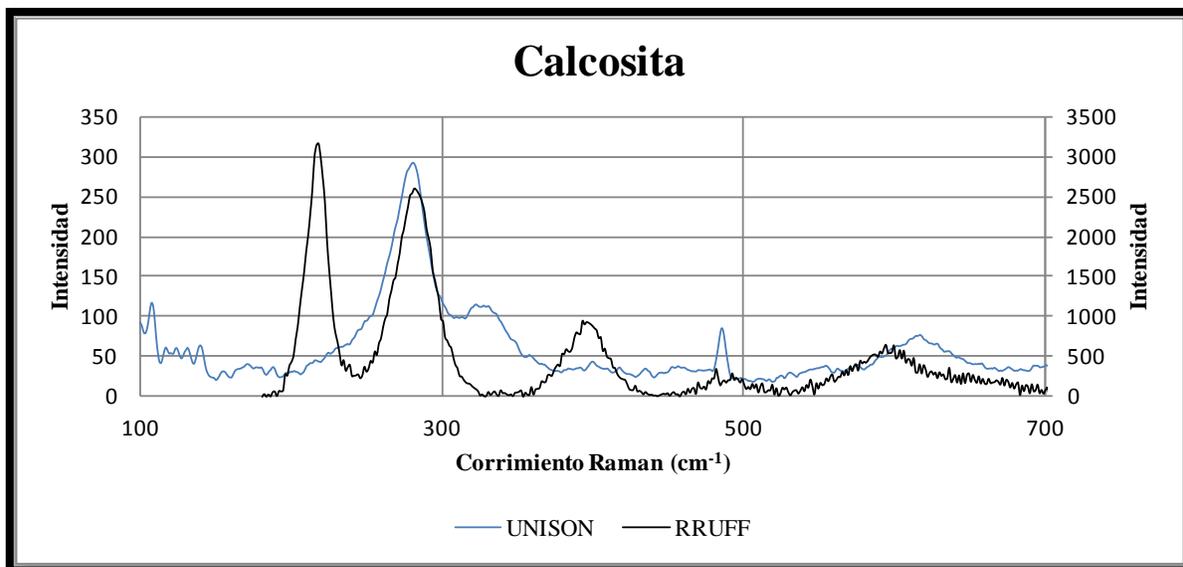


Figura 43 Muestra los espectros de las bases de datos de RRUFF en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Esfalerita

Química ideal: ZnS

Sistema cristalino: Cubico

Densidad: 3,9 a 4,2

Grupo espacial: F43m $a = 5.406$, $Z = 4$



Figura 44 Mineral de esfalerita.

Se observan siete modos vibracionales característicos en el rango de 140 a 486 cm^{-1} . A 140 , 170 , 210 y 297 cm^{-1} se observan las primeras frecuencias que pertenecen al tipo de enlace S-S-S el cual, a 297 , 328 y 349 cm^{-1} se muestra el aumento de hierro en el modo óptico longitudinal en un 10%, a 486 cm^{-1} está la banda de estiramiento S-S de la red cristalina, esta es de menor intensidad y presenta un corrimiento a mayores frecuencias, como se muestra en la figura 45.

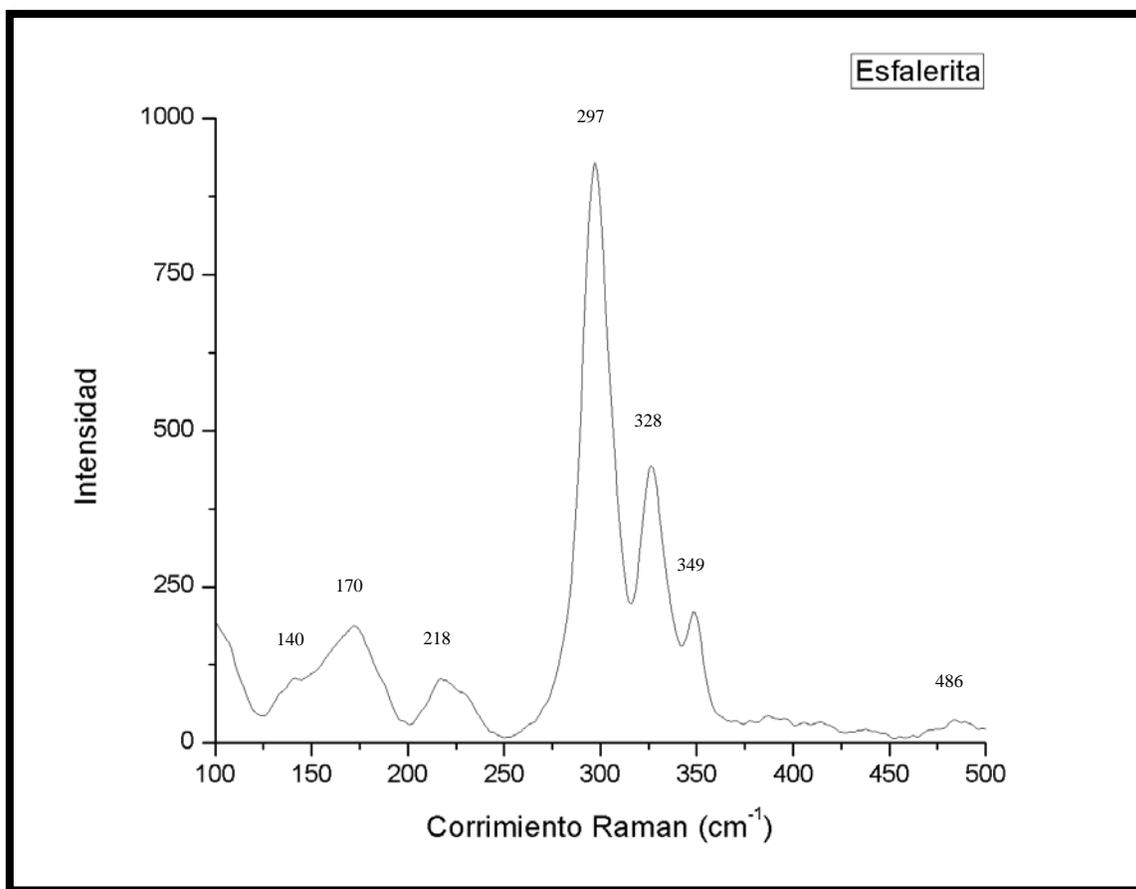


Figura 45 Espectro RAMAN del mineral de esfalerita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestra los espectros tomados de la base de datos de RUFF, Parma Italia y, los cuales se comparan con nuestros resultados obtenidos. El análisis espectral de la esfalerita comparado con las bases de datos mencionadas anteriormente, muestran un alto patrón de coincidencia, en el cual hay un mínimo desplazamiento con los resultados obtenidos, el espectrograma obtenido, y los de las bases de datos tiene una resolución muy buena, como se observa en la figura 46.

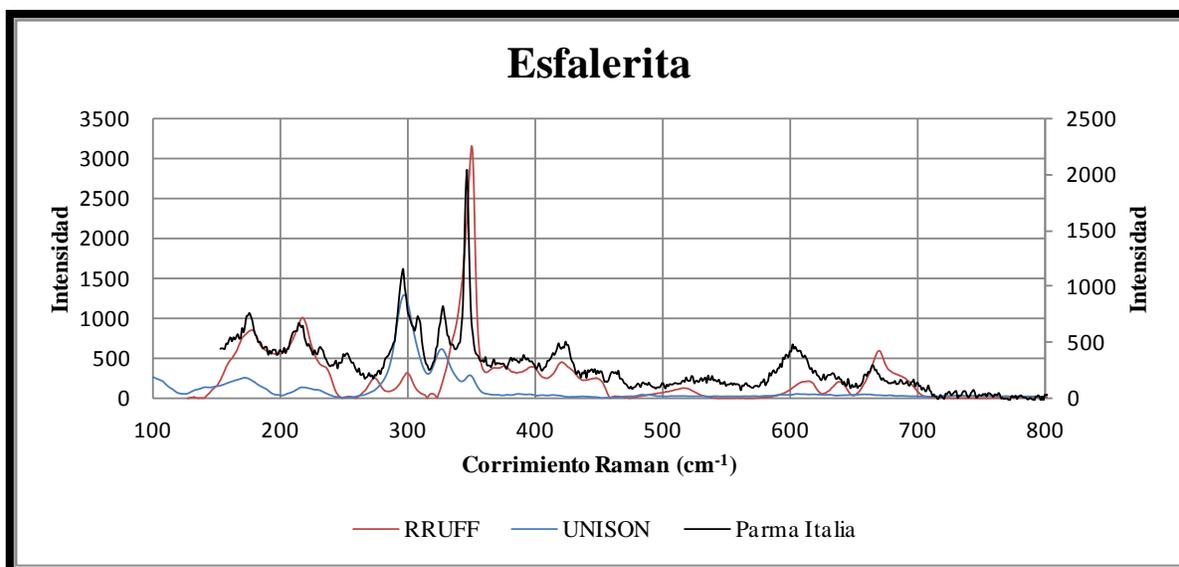


Figura 46 Muestra los espectros de las bases de datos RRUFF en comparación con el resultado obtenido por nuestro laboratorio.

Arsenopirita

Química ideal: FeAsS

Sistema cristalino: Tetragonal

Densidad: 5,07

Grupo espacial: P 21/c; a = 5.74, b = 5.68, c = 5.79, Z = 4



Figura 47 Mineral de arsenopirita.

Se observan trece modos vibracionales característicos en el rango de 117 a 484 cm^{-1} . Las primeras frecuencias que se observan a 117,131, 156,171, 204, 243 cm^{-1} , pertenecen al tipo de enlace S-S-S, los cuales, son simétricos. Las bandas que observadas 287, 310, 334, 404, 428, 465, 484 cm^{-1} pertenecen al enlace disulfuro S-S de la red cristalina, estas son de intensidad intermedia a baja con un mayor corrimiento a mayores frecuencias como se muestra los espectros de la figura 48.

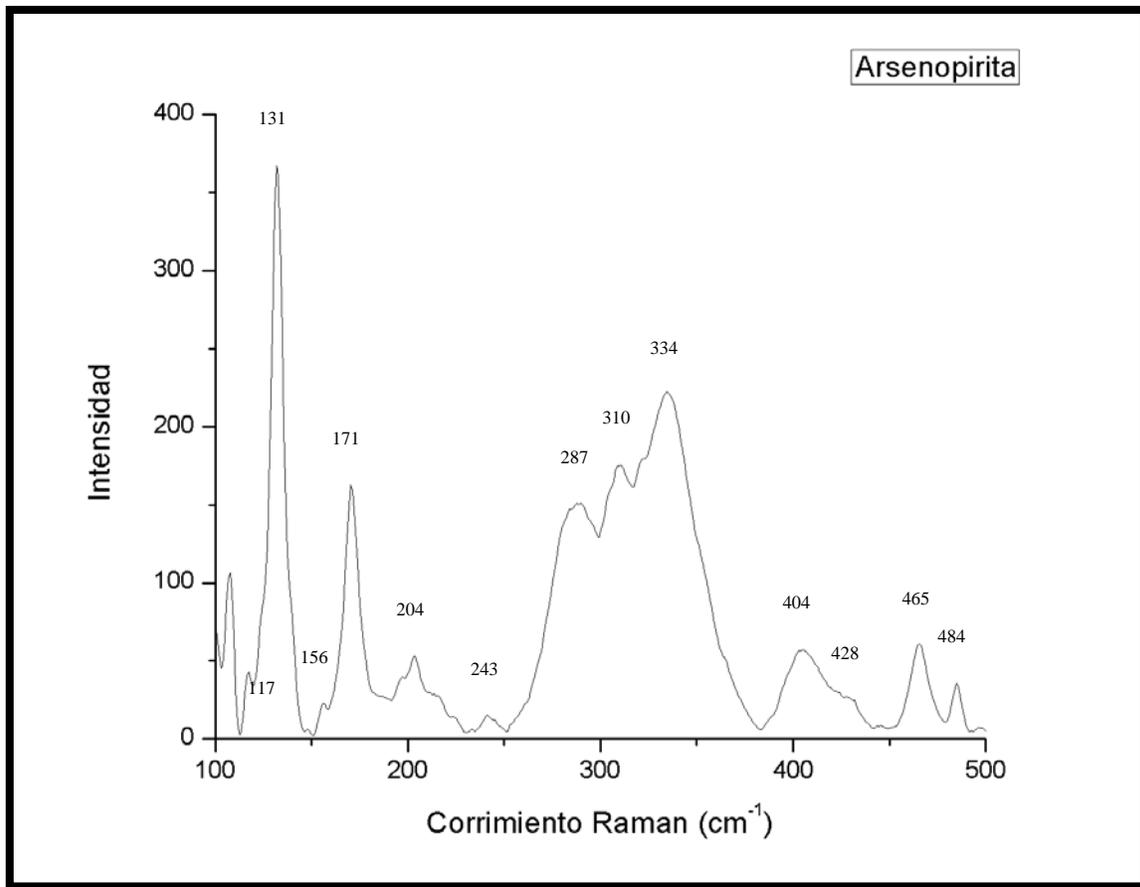


Figura 48 Espectro RAMAN del mineral de arsenopirita obtenido en nuestro laboratorio.

A continuación se muestran espectros tomados de la base de dato de RRUFF, el cual, se compara con nuestro resultado obtenido. El análisis espectral de la arsenopirita comparado con la base de datos mencionada anteriormente, muestra un alto patrón de coincidencia, solo que el espectro obtenido lanza un pico a 107 131 cm⁻¹ que en la comparación no aparece. El espectrograma obtenido, tiene una mayor resolución que el de la base de datos, como se observa en la figura 49.

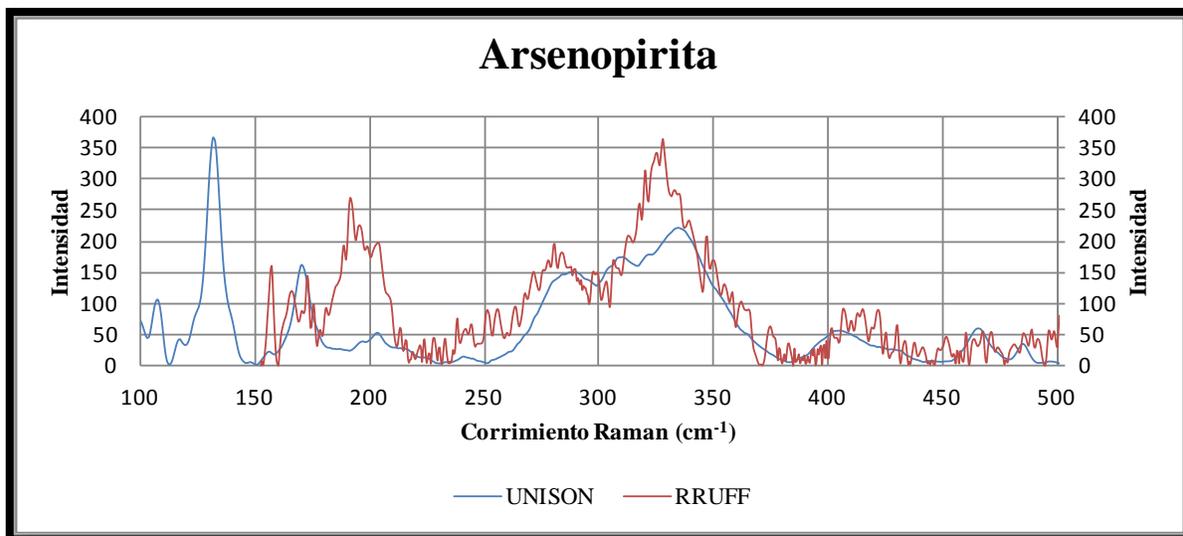


Figura 49 Espectrograma de arsenopirita obtenido en nuestro laboratorio.

5. - CONCLUSIONES

Pirita.

El espectro esta caracterizado por tres picos, los cuales van en orden descendente en la intensidad con respecto al corrimiento Raman. El de mayor intensidad está ubicado en 342 cm^{-1} que es simétrico, el segundo está ubicado en 377 cm^{-1} con menor intensidad y es asimétrico, el tercero está ubicado en 428 cm^{-1} el cual, es que presenta menor intensidad debido al enlace disulfuro.

Bornita.

El espectro esta caracterizado por cinco picos, en los cuales la intensidad es casi igual con excepción de uno, que tiene una alta intensidad y se ubica a 289 cm^{-1} , los otros picos se ubican en, 260 cm^{-1} , 315 cm^{-1} , 350 cm^{-1} y 370 cm^{-1} . Estos picos son los que identifican ala bornita, los cuales están bien definidos.

Estibinita.

El espectro esta caracterizado por nueve picos, el pico principal y con mayor intensidad está ubicado en 252 cm^{-1} el cual, está acompañado de dos hombros en 278 cm^{-1} y 299 cm^{-1} . El primer pico está ubicado en 109 cm^{-1} y tiene un desdoblamiento en 117 cm^{-1} . El tercer y cuarto pico está ubicado en 146 cm^{-1} y 189 cm^{-1} , los cuales tienen la misma intensidad. El octavo pico está ubicado en 372 cm^{-1} y es de muy baja intensidad, por último, a 450 cm^{-1} se ubica el enlace disulfuro.

Galena.

El espectro esta caracterizado por siete picos, los primero a 171 cm^{-1} , está bien definido pero con poca resolución. Los picos 218 cm^{-1} y 238 cm^{-1} pertenecen al desdoblamiento del pico ubicado en 288 cm^{-1} . El pico 350 cm^{-1} está muy bien definido y con una muy buena resolución, está acompañado de un hombro, el cual, está ubicado en 368 cm^{-1} , por ultimo esta el pico con mas resolución que se encuentra en 485 cm^{-1}

Marcasita.

El espectro esta caracterizado por cinco picos, a 336 cm^{-1} y 371 cm^{-1} se encuentran los picos más definidos. el pico 418 cm^{-1} es una desdoblamiento del pico 421 cm^{-1} , los cuales son de baja intensidad, por último se encuentra el 484 cm^{-1} el cual es otro pico bien definido pero con baja intensidad.

Molibdenita.

El espectro esta caracterizado por tres picos, los primeros dos están bien definidos, en el cual, 381 cm^{-1} y 406 cm^{-1} son simétricos y con alta intensidad, por ultimo tenemos al pico 450 cm^{-1} el cual pertenece al enlace disulfuro y tiene muy baja intensidad.

Oropimente.

El espectro esta caracterizado por diez picos. Las primeras frecuencias son de baja intensidad y están bien definidas, las cuales, se ubican en 106 cm^{-1} , 137 cm^{-1} , 155 cm^{-1} , 179 cm^{-1} , 207 cm^{-1} y 230 cm^{-1} . En 292 cm^{-1} en la parte final del espectro se agrupan cuatro picos, los cuales están ubicados en 292 cm^{-1} con baja intensidad, a 310 cm^{-1} con alta intensidad, a 354 cm^{-1} se encuentra el pico con la mayor intensidad y por ultimo tenemos a 382 cm^{-1} con baja intensidad.

Pirrotita.

El espectro esta caracterizado por siete picos. Cuenta con tres picos los cuales son los de mayor intensidad, el primero está ubicado en 221 cm^{-1} y está acompañado por un desdoblamiento a 240 cm^{-1} . El segundo se encuentra en 287 cm^{-1} , el cual, está acompañado por dos hombros que se encuentran en 320 cm^{-1} y 337 cm^{-1} . El tercer pico esta en 402 cm^{-1} , por ultimo tenemos el último pico que esta en 495 cm^{-1} y tiene poca intensidad.

Rejalgar.

El espectro esta caracterizado por diez picos. Tiene cinco picos bien definidos con alta intensidad. El primero se encuentra en 132 cm^{-1} , el cual, está acompañado por un hombro en 150 cm^{-1} . El segundo se encuentra en 184 cm^{-1} , el cual, tiene un desdoblamiento en 198 cm^{-1} . el tercero esta en 232 cm^{-1} y tiene un desdoblamiento en 218 cm^{-1} , el cuarto

está ubicado en 271 cm^{-1} , por ultimo tenemos a 342 cm^{-1} el cual presenta un hombro a 307 cm^{-1} y un desdoblamiento a 360 cm^{-1} .

Covelita.

El espectro esta caracterizado por seis picos. A 142 cm^{-1} se encuentra el primer pico que está bien definido, pero es de baja intensidad. El segundo está ubicado a 287 cm^{-1} con baja intensidad, el tercero y cuarto están ubicados en 356 cm^{-1} y 402 cm^{-1} son de baja intensidad y son picos amplios en el corrimiento, por ultimo esta el pico más definido y con una alta intensidad, el cual, se localiza en 475 cm^{-1} y tiene un pequeño desdoblamiento a 482 cm^{-1} .

Cinabrio.

El espectro esta caracterizado por cuatro picos. En 141 cm^{-1} se encuentra el primer pico que es de baja intensidad. El segundo es el más definido con mayor intensidad y está ubicado en 252 cm^{-1} , está acompañado por otro pico de menor intensidad pero bien definido que se ubica en 284 cm^{-1} , por ultimo esta en 341 cm^{-1} un pico con baja intensidad pero representa el enlace disulfuro.

Calcopirita.

El espectro esta caracterizado por cinco picos los cuales van en orden descendente de la intensidad con respecto al corrimiento. El primero se ubica en 289 cm^{-1} el cual es el de mayor intensidad y está acompañado de un hombro en 269 cm^{-1} . El segundo y tercero ser pico se encuentran en 316 cm^{-1} y 348 cm^{-1} , están bien definidos. Por último tenemos el pico con menor intensidad que se localiza en 375 cm^{-1} .

Calcosita.

El espectro esta caracterizado por seis picos. El primero se localiza en 170 cm^{-1} y es de muy baja intensidad, el segundo el segundo pico de encuentra en 280 cm^{-1} y es de mayor intensidad el cual está acompañado por otro pico de menor intensidad en 325 cm^{-1} . A 400 cm^{-1} se encuentra el segundo pico con baja intensidad, a 486 cm^{-1} está el pico más definido

y se ubica en 486 cm^{-1} , por ultimo tenemos un pico con un amplio corrimiento que se localiza en 617 cm^{-1} .

Esfalerita.

El espectro esta caracterizado por siete picos. Los primeros tres se encuentran en 140 cm^{-1} , 170 cm^{-1} y 218 cm^{-1} , son picos amplios en el corrimiento. El pico más definido y con mayor intensidad está ubicado en 297 cm^{-1} , el cual, está acompañado por otros dos picos mas, en 328 cm^{-1} y 349 cm^{-1} , por ultimo tenemos el pico con menor intensidad ubicado en 486 cm^{-1} .

Arsenopirita.

El espectro esta caracterizado por trece picos. El primero está ubicado en 131 cm^{-1} , el cual, es el de mayor intensidad y está acompañado de un desdoblamiento en 117 cm^{-1} , el segundo se localiza en 171 cm^{-1} está bien definido y está acompañado por un pequeño desdoblamiento en 156 cm^{-1} . A 204 cm^{-1} se ubica un pico con baja intensidad, lo acompaña el pico que se encuentra en 243 cm^{-1} el cual es el que tiene menor intensidad. En la parte central se encuentran tres espectros en forma ascendente y se ubican en 287 cm^{-1} , 310 cm^{-1} y 334 cm^{-1} . En 404 cm^{-1} está ubicado un pico, el cual, está acompañado de un hombro en 248 cm^{-1} , por ultimo tenemos dos picos bien definidos los cuales se ubican en 465 cm^{-1} y 484 cm^{-1} .

La tabla 4 muestra que los sulfuros pueden ser distinguidos fácilmente usando sus espectros Raman, ya que no hay dos sulfuros con el mismo sistema de bandas Raman. Los resultados obtenidos se compararon cualitativamente con espectros Raman de minerales sulfuros disponibles en bases de datos en internet. Todos los sulfuros muestran las bandas por debajo de los 500 cm^{-1} , todos tienen su propio patrón característico útil para su identificación.

Tabla 4 Minerales estudiados donde se muestran las intensidades de los principales picos observados. Todas las bandas caen por debajo de 500 cm^{-1} (con excepción de calcosita 617 cm^{-1}), la mayoría de las bandas características, ocurren entre 250 y 500 cm^{-1} .

Mineral	Frecuencias Raman observadas (cm^{-1}) experimentalmente para quince Sulfuros													
Arsenopirita	117	131	156	171	204	243	287	310	334	404	428	465	484	
Bornita	260	289	315	350	370									
Calcopirita	269	289	316	348	375									
Calcosita	170	280	325	400	486	617								
Cinabrio	141	252	284	341										
Covelita	142	267	356	402	475	482								
Esfalerita	140	170	218	297	228	349	486							
Estibinita	109	117	146	189	252	278	299	372	450					
Galena	171	218	238	288	350	368	485							
Marcasita	336	371	418	421	484									
Molibdenita	381	406	450											
Oropimente	106	137	155	179	202	230	292	310	354	382				
Pirita	342	377	428											
Pirrotita	221	240	287	320	337	402	495							
Rejalgar	132	150	184	198	218	232	271	307	342	360				

6. - BIBLIOGRAFIA

- Biegler and M. D. Horne, J. Electrochem. Soc. 132:1363 (1985).
- Bishop, A.C., A.R. Woolley, and W.R. Hamilton, *Philip's Minerals, Rocks and Fossils*. 3rd ed. 1999, London: Octopus Publishing Proup.
- Bouchard and D.C. Smith. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta Part A*, 59:2247–2266, 2003.
- Breunig, H. J.; Breunig-Lyriti, V.; Fichtner, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1982, 487, 111.
- Brooke, C., H. Edwards, and J. Tait, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1999(30): p. 429.
- Brostigen G, Kjekshus A (1970) Compounds with the marcasite type crystal structure V. The Crystal Structures of FeS₂, FeTe₂, and CoTe₂. *Acta Chem Scand* 24:1925-1940
- Bürger, H.; Eujen, R.; Becker, G.; Mundt, O.; Westerhausen, M.; Whitthauer, C. J. *Mol. Struct.* 1983, 98, 265. Chen, J.M., Wang, C.S.: Second order Raman spectrum of MoS₂. *Solid State Commun.* 14, 857–860 (1974)
- Burgio, L., Ciomartan, and R. Clark, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997(29): p. 79.
- Chen, J.M., Wang, C.S.: Second order Raman spectrum of MoS₂. *Solid State Commun.* 14, 857–860 (1974)
- Dei, L., A. Ahle, P. Baglioni, and D.F. Dini, E., *Stud. Conserv.*, 1998. **43**: p. 80.
- Durig, J. R.; Casper, J. M. *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 198.
- Eckert and R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* 231:31 (2003).
- Ferraro, et. al. (2003) y Nakamoto (1997) Vaughan D.J. and Craig J.R., 1978. *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. Cambridge University Press, New York, 493 pp.
- Frey, G.L., Ilani, S., Homyonfer, M., Feldman, Y., Tenne, R.: Optical absorption spectra of inorganic fullerenelike MS₂ (M = Mo, W). *Phys. Rev. B* 57, 6666–6671 (1998)
- Frost, R.L., J. Klopogge, and J. Schmidt, *Non-destructive identification of minerals by Raman microscopy*. *The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy*. **3** (4).
- Frost, R.L., W. Martens, J.T. Klopogge, and P.A. Williams, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002. **33**(10): p. 801-806.

- Globe R. J., 1985 The relationship between crystal structure, bonding and cell dimensions in the copper sulfides. *Canadian Mineralogist*, 23.
- Goble, Can. Mineral. 23:61 (1985).
- Griffith, W.P., White, W.B., 1975. In: Karr, C. (Ed.), *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*. Academic Press, New York, pp. 229 – 324.
- Harvey and I. Butler, *J. Raman Spectrosc.* 17:329 (1986).
- Haskin, L.A., et al., 1997. Raman spectroscopy for mineral identification and quantification for in situ planetary surface analysis: a point count method. *J. Geophys. Res.* 102 (E8), 19,293–19,306.]
- Holloway, G. Reymond, and W. E. Schwartz Jr, in *Interfacial phenomena in mineral processing* (B. Yarar and D. J. Spottiswood, eds.), Engineering Foundation, New York, 1982, p. 93.
- Hope, R. Woods, and C. G. Munce, *Miner. Eng.* 14:1565 (2001).
- Hunt, G., *Salisbury. Mod. Geol.*, 1971(2): p. 23.
- Ishikawa, Sascha T. C. Gulik, Virginia (2013) An automated mineral classifier using Raman spectra. *Computer and Geosciences*, vol. 54, pp. 259-268
- Izquierdo-Roca, V. et al., 2011. Process monitoring of chalcopyrite photovoltaic technologies by Raman spectroscopy: an application to low cost electrodeposition based processes. *New Journal of Chemistry*, 35(2): 453-460.
- Jaroudi, O.E., Picquenard, E., Demortier, A., Lelieur, J., Corset, J., 2000. Polysulfide anions II: structure and vibrational spectra of the S_4^{2-} and S_5^{2-} anions, influence of cations and bond length, valence, and torsion angle. *Inorganic Chemistry* 39, 2593–2603. [Jaroudi, O.E., Picquenard, E., Gobelta, N., Demortier, A., Corset, J., 1999. Raman spectroscopy study of the reaction between sodium sulfide or disulfide and sulfur: identity of the species formed in solid and liquid phase. *Inorganic Chemistry* 38, 2917–2923.
- Klein, C., *Mineral Science*. 22 ed. 2002, New York: Wiley.
- Korbel, P. and M. Novak, *The Complete Encyclopedia Of Minerals*. 2001, U.K.: Grange Books.

- Kroumova, E., et al., 2003] Bilbao crystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies. *Phase Transit. Multinatl. J.* 76, 155–170.
- Kudelski et al 2003 *J. Raman Spec.*, **34**, 853.
- Kyono A (2010) Growth and Raman spectroscopic characterization of As₄S₄ (II) single crystals. *J Cryst Growth* 312:3490-3492
- Landsberg, G., Mandelstam, L., 1928. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwissenschaften* 16, 557–558
- Lewis, I.R., Edwards, H.G.M., 2001. *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line.* Marcel Dekker, Inc., New York, NY 10016, USA 1080 pp.
- McIntyre, N.S., Zetaruk, D.G., 1977] *Anal. Chem.* 49 (11), 1521– 1529.
- Mernagh, T.P., Trudu, A.G., 1993. A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals. *Chem. Geol.* 103, 113–127.
- Motohiko I, Kenji S, Hiroshi N., J. 1993 *Solid State Chem.* **105**, 504-511.
- Müller B (1990) Präparative, ramanspektroskopische und gitterdynamische Untersuchungen an Übergangsmetall-dichalkogeniden und -pnictiden mit Pyritstruktur. Thesis Universität Siegen
- Ozin, G.A., 1969. The single-crystal Raman spectrum of rhombic sulphur. *J. Chem. Soc., A* 116–118.
- Parker, G.K., Woods, R. and Hope, G.A., 2008b. Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318(1-3): 160-168.
- Parker, G.K., Woods, R., And Hope, G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 318: pp. 160-168.
- Pasteris, J.D., Freeman, J.J., Goffredi, S.K., Buck, K.R., 2001. Raman spectroscopic and laser scanning confocal microscopic analysis of sulfur in living sulfur-precipitating marine bacteria. *Chem. Geol.* 180, 3–18.
- Raman, C.V., Krishnan, K.S., 1928. A new type of secondary radiation. *Nature* 121, 501–502

- Reiderer, J., *Archaeometry*, 1974. **16**: p. 102.
- Rincón, C. et al., 1999. Raman spectra of the chalcopyrite compound CuGaTe₂. *Materials Letters*, 38(4): 305-307.
- RRUFF PROJECT (2010) Integrated data base of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. RRUFF ID: aschamalmite (R060690), chalcopyrite (R050559), covellite (R060129), diopside (X050060), elemental sulfur (R040135), galenobismutite (R060988), pyrite (R050190), and wurtzite (R060181). Available at <http://rruff.info>. Accessed on 4, 2011
- Sandoval SJ, Rivera AL, Irwin JC (2003) Influence of reduced mass differences on the Raman spectra of ternary mixed compounds: Zn_{1-x}Fe_xS and Zn_{1-x}Mn_xS. *Phys Rev B* 68:3031–3039
- Schwartz, R. Muller et al 1991. *Surface Science*, **248**, 349
- Scott, S. D. et al 1974, *Sulfide phase equilibria in Sulfide Mineralogy*, Short Course Notes, vol. I, edited by P. H. Ribbe, Mineral. Soc. Am., Washington, D.C.
- Sekine, T., Uchinokura, K., Nakashizu, T., Matsuura, E., Yoshizaki, R.: Dispersive Raman mode of layered compound 2H-MoS₂ under the resonant condition. *J. Phys. Soc. Jpn.* 53, 811–818 (1984)
- Siebert, H. (1966) *Schwingenspektroskopie in der anorganischen chemie*, Springer Verlag, Berlin, p. 68.
- Smith y Carabatos-NEDELEC (2001) y Nasdala et al. (2004)
- Sobron Grañon P., Sanz Arranz A., Garcia de La Santa T.A., Rull Perez F., (2008) *Laser Raman Spectroscopic Technique: A Tool for the Characterization of Acid Mine Drainage*. *Macla*, V. 10, p. 140-141]
- Soond R., Farmer V.C., 1978 The identification of sulfide minerals by infra-red Spectroscopy, *Miner. Mag.*, 42, 277-28
- Stacy, A.H., Hodul, D.T.] Raman spectra of IVB and VIB transition metal disulfides using laser energies near the absorption edges. *J. Phys. Chem. Solids* 46, 405–409 (1985)
- Stingl T (1991) *Phasenanalytische und röntgenographische Untersuchungen an Chalkogeniden*. Thesis Universität Siegen
- Susana M^a Timón Sánchez (*), M^a Candelas Moro Benito 2008 *Estudio de Inclusiones Fluidas en el Skarn de Scheelita de Los Santos (Salamanca, NO España)*

- Thompson, J. W.; Witt, J. D.; Durig, J. R. *Inorg. Chem.* 1972,12, 2124
- Turcotte, R. E. Benner, A. M. Riley, J. Li, M. E. Wadsworth, and D. M. Bodily, J. *Electroanal. Chem.* 347:195 (1993).
- Vandenabeele, P., Bodé, S., Alonso, A., Moens, L., 2005. Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek'Balam, Mexico. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61, 2349–2356.
- Vaughan and J. R. Craig, *Mineral chemistry of metal sulfides*, Cambridge University Press, New York, 1978, 493 pp.
- Vreugde, M.J., 1983. *Flotation Characteristics of Arsenopyrite*, PhD Thesis, University of British Columbia, Canada.
- Wakita, H. Hirooka, S. Yasuda, F. Fujita, and N. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 83, 443 (1998).
- White, S.N., Dunk, R.M., Brewer, P.G., Peltzer, E.T., Freeman, J.J., 2006b. In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge & Hydrate Ridge). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7 (5), Q05023. doi: 10.1029/2005GC001204.
- Wopenka and J. D. Pasteris (1987) Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a laser Raman microprobe. *Analytical Chemistry* 59, 2165–2170.
- Xue, D. Papadimitriou, and N. Esser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, 1 (2004).
- Xue, D. Papadimitriou, and N. Esser, *Proc. 5th International Symposium on Test and Measurement* 5, 3514 (2003).
- Xue, D. Papadimitriou, Y. S. Raptis, W. Richter, N. Esser, S. Siebentritt, and M. Ch. Lux-Steiner, *J. Appl. Phys.* 96, 1963 (2004).
- Zigone M, Vandevyver M, Talwar DN (1981) Raman scattering and local force variations due to transition-element impurities in zincsulfide crystals: Effect of pressure application. *Phys Rev B*24:5763–5778.