

Estudio mineralógico de la desestabilización de ópalos mexicanos

Bertha Oliva Aguilar-Reyes¹, Mikhail Ostrooumov^{2,*} y Emmanuel Fritsch¹

¹ Institut des Matériaux Jean Rouxel, Laboratoire de Physique Cristalline, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes Cedex 3, Francia.

² Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Departamento de Geología y Mineralogía, Ciudad Universitaria, Edificio "U", Apartado Postal 888, 58000 Morelia Michoacán, México.

*ostroum@zeus.umich.mx

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados del primer estudio mineralógico del fenómeno de desestabilización por blanqueamiento en ópalos mexicanos de origen volcánico. En los espectros Raman de las muestras de ópalo estudiadas se observan bandas características de grupos moleculares de H₂O en dos regiones diferentes: alrededor de 3,200 cm⁻¹ para la parte no afectada por la desestabilización (de color naranja) y alrededor de 2,900 cm⁻¹ para la parte desestabilizada (de color blanco). La forma e intensidad de las bandas presentes a 960 cm⁻¹ (grupos Si-OH) y 1,600 cm⁻¹ (grupos moleculares de H₂O) constatan esta modificación debida al agua. El análisis térmico diferencial (ATD/ATG) mostró que el contenido total de agua es de 6 a 85% menor en la parte desestabilizada que en la parte naranja inalterada; el agua presente en la parte de color blanco es también más móvil, ya que su eliminación comienza por debajo de los 100 °C. Asimismo, mediante la medición de la superficie específica (método BET) se pudo constatar que, sistemáticamente, la superficie específica es entre 2 y 30 veces más grande para la parte desestabilizada. La microscopía electrónica de barrido (MEB) ha permitido verificar diferencias microestructurales entre las dos partes del ópalo, observándose que en la parte desestabilizada ocurre una descompactación del material. Los resultados obtenidos muestran que la causa de la desestabilización está relacionada con una transformación estructural que involucra la formación de cristobalita de recristalización y la incorporación de grupos H₂O moleculares a la estructura de los ópalos volcánicos.

Palabras clave: ópalo, desestabilización, espectrometría Raman, agua molecular.

ABSTRACT

This paper presents the first mineralogical study of the destabilization phenomena by whitening in Mexican opals. The Raman spectra of the opal samples are characterized by the well-resolved bands assigned to molecular H₂O, at 3,200 cm⁻¹ and at 2,900 cm⁻¹ for the unaltered (orange) and for the destabilized (whitened) parts, respectively. The shape and intensity of the bands at 960 cm⁻¹ (groups Si-OH) and 1,600 cm⁻¹, confirm this modification due to molecular H₂O. Water contents, measured by thermal differential analyses (ATD/ATG) decrease in the whitened part (between 6 and 85%). Molecular H₂O present in the destabilized part is more mobile than in the unaltered areas, since its elimination begins below 100 °C. The specific surface (BET method) is always larger in the destabilized whitened part (up to 30 times). Scanning electronic microscopy (SEM) revealed microstructural differences between both parts of the opal: the unaltered (orange) part is more compacted than the destabilized (white) part. These results suggest that the opal instability is the result of structural changes that include the recrystallization to cristobalite and the incorporation of molecular H₂O in the structure of volcanic opals.

Key words: Opal, destabilization, Raman spectrometry, molecular water.

INTRODUCCIÓN

El fenómeno de desestabilización es muy común entre ciertas variedades de ópalo, sobre todo entre los ópalos de calidad gema. La desestabilización se presenta ya sea después de tratamientos mecánicos (como el pulido, por ejemplo), o bien de manera espontánea con el tiempo. De manera optimista, al menos 30–40% del ópalo de calidad gema producido se va a desestabilizar con el paso del tiempo (Fritsch *et al.*, 1999; Smith, 1990). Esto representa un gran problema para los especialistas en gemología así como también para los productores y vendedores de ópalo. Se trata de un problema conocido (Jones y Segnit, 1969; Darragh *et al.*, 1976; Heylman, 1983; O’Leary, 1984, Dabdoub, 1985; Pearson 1985, Smith, 1990; Scarratt, 1992; Fritsch *et al.*, 1999) pero poco estudiado tanto desde el punto de vista científico como práctico y gemológico. La información disponible en la bibliografía es solamente descriptiva, haciendo referencia a la forma, tipos y concurrencia de los fenómenos de desestabilización y relacionándolos con el contenido de agua en el ópalo (Jones y Segnit, 1969; Darragh *et al.*, 1976; Zeitner, 1979; O’Leary, 1984; Smith 1990, Scarratt 1992), pero ningún estudio científico muestra hasta hoy día datos cuantitativos que lo comprueben.

En la literatura mineralógica el término “ópalo” se utiliza para definir diversas formas de sílice hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) amorfa o con bajo grado de cristalinidad. Hasta ahora, la mayoría de los mineralogistas utilizan la clasificación estructural propuesta por Jones y Segnit (1971), la cual se basa en el estudio de los ópalos por difracción de rayos X, y que distingue tres tipos de ópalo: 1) ópalo C (α -cristobalita ordenada con cantidades subordinadas de tridimita); 2) ópalo CT (α -cristobalita desordenada y α -tridimita); y 3) ópalo A (extremadamente desordenado, casi amorfo).

En lo que respecta a la microestructura, es bien sabido que el ópalo A ha sido el más estudiado; su estructura se encuentra formada por esferas de tamaño adecuado a la difracción de la luz visible (150–350 nm), apiladas regularmente (Sanders, 1964; Cole y Monroe, 1966; Darragh y Sanders, 1969; Monroe *et al.*, 1969; Jones y Segnit, 1971; Sanders, 1974; Sanders y Murray, 1978). La estructura del ópalo CT, por el contrario, ha sido poco estudiada (Jones *et al.*, 1964; Segnit *et al.*, 1970) y hasta hace algunos años se sabía únicamente que está formado por granos relativamente finos de naturaleza incierta, habiendo una gran variedad de estructuras que se comportan de una manera diferente ante los tratamientos térmicos (Bustillo *et al.*, 2000). Las diferencias estructurales entre el ópalo A y el ópalo CT han permitido su caracterización por medio de espectrometría Raman (Ostrooumov *et al.*, 1999a) que es un método no destructivo y por lo tanto muy apropiado para las gemas opalinas.

Hace unos años se demostró que el ópalo CT está constituido por dominios ordenados y desordenados de α -cristobalita, dando una estructura tridimítica (Elzea y Rice, 1996). Recientemente se determinó, con ayuda de

microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, que el ópalo de fuego de tipo CT está constituido por nanogranos de aproximadamente 20 nm completamente desordenados, lo cual fue comprobado en ópalos de fuego de México y Etiopía (Fritsch *et al.*, 2002).

El contenido de agua en el ópalo se encuentra comprendido entre 2 y 20% (Barnes *et al.*, 1992), variando según el tipo de ópalo (Segnit *et al.*, 1965, Jones y Segnit, 1969, Langer y Flörke 1974, Smith *et al.*, 1998). Los valores promedio para el ópalo CT se encuentran entre 3 y 10% (Langer y Flörke, 1974; Holzhey, 1997) y, concretamente, el contenido de agua en el ópalo de fuego mexicano varía normalmente entre 8 y 10% (Langer y Flörke, 1974; Graetsch *et al.*, 1985; Graetsch *et al.*, 1994; Smith *et al.*, 1998).

Existen varios estudios que tratan de explicar la incorporación de agua en la estructura del ópalo y su comportamiento térmico (Jones *et al.*, 1963; Segnit *et al.*, 1965; Jones y Segnit, 1969; Buerguer y Shoemaker, 1972; Langer y Flörke, 1974; Holzhey, 1997; Sosnowska *et al.*, 1997; Smith, 1998). Evidentemente, el comportamiento térmico del agua en el ópalo depende directamente de su estructura; en el caso del ópalo CT el agua se elimina por difusión a través de la red de sílice (Segnit *et al.*, 1965).

La incorporación de agua en la estructura del ópalo no ha sido aún del todo explicada. Hasta ahora, se admite que en el ópalo hay dos formas de agua: grupos moleculares de H_2O y los grupos silanol, SiOH (Segnit *et al.*, 1965; Jones y Segnit, 1969; Langer y Flörke, 1974). Para el ópalo de tipo A, existe un modelo de incorporación de los dos tipos de agua (Langer y Flörke, 1974). Por el contrario, para el ópalo de tipo CT no existen todavía modelos propuestos que expliquen la incorporación del agua en la estructura (Graetsch, 1994).

Al respecto de la desestabilización del ópalo, se conoce bien (Fritsch *et al.*, 1999) que este fenómeno ocurre de dos maneras: a) por fisuración, al formarse una red de fracturas que es muy común en los ópalos de tipo A, por ejemplo los “ópalos sedimentarios” de Australia; y b) por blanqueamiento, que es muy común en los ópalos de tipo CT, por ejemplo en los ópalos volcánicos de México y Etiopía (Figura 1). El grado de desestabilización se puede evaluar cualitativamente por la intensidad del blanqueamiento.

El objetivo del presente trabajo es estudiar, desde el punto de vista mineralógico y con la ayuda de las técnicas analíticas modernas, el fenómeno de la desestabilización por blanqueamiento en el ópalo mexicano, con el fin de describirla correctamente y tratar de comprender sus causas.

CARACTERIZACIÓN BREVE DE LOS ÓPALOS MEXICANOS

Los ópalos preciosos de México fueron mencionados por geólogos mexicanos al principio del siglo XIX, indicando su presencia en varios estados de la República Mexicana: Querétaro, Guerrero, Guanajuato, Chihuahua, San Luis

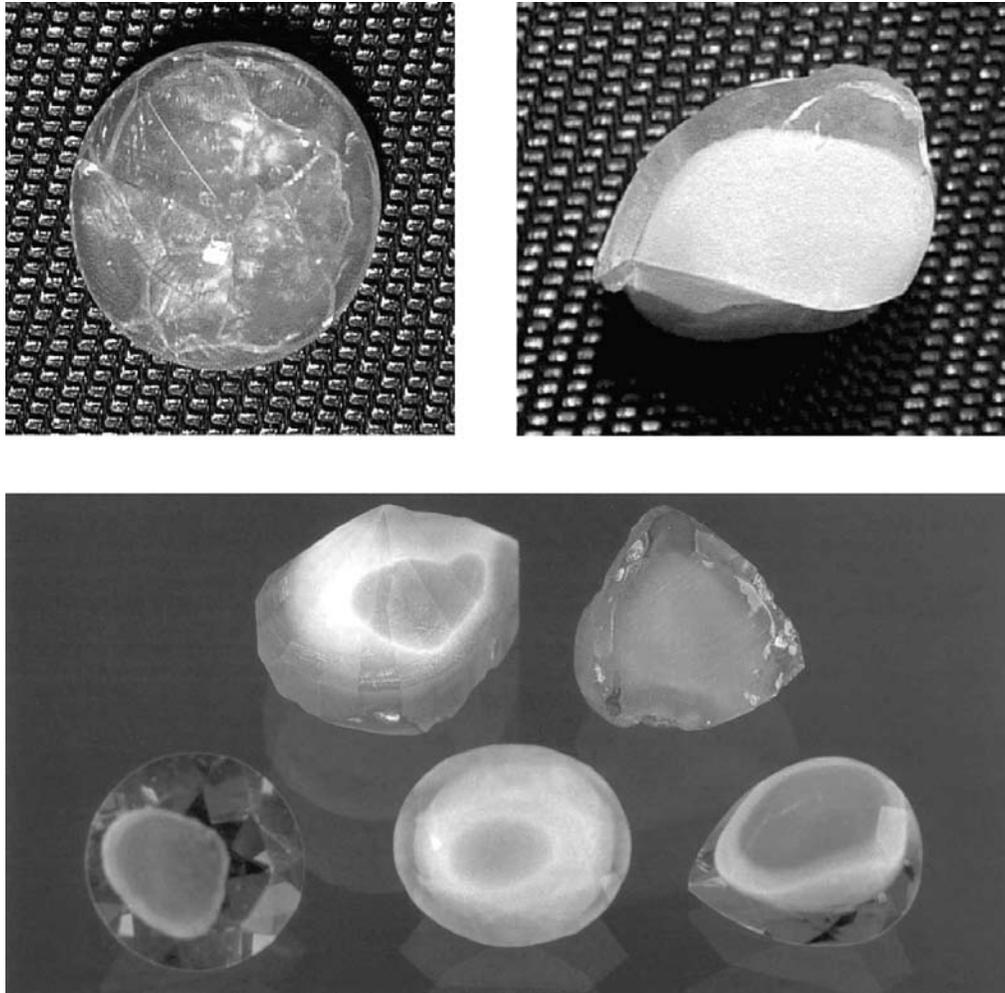


Figura 1. Desestabilización de ópalos mexicanos caracterizada por la formación de una zona blanca en el centro (llamados ópalos con *crazing*, *oeuf* o “huevo”).

Potosí e Hidalgo (Ramírez, 1884). Más tarde, Salinas (1923) mencionaba prácticamente los mismos yacimientos de los ópalos en México y distinguió unas variedades de este mineral: ópalo noble, ópalo común, hidrófano, ópalo de leña, hialita. Se conoce bien que los yacimientos más importantes de los ópalos mexicanos se ubican principalmente en dos estados: Querétaro y Jalisco (Ostrooumov, 2004).

El Estado de Querétaro es cuna de ópalo y pionero en la minería de esta mundialmente conocida gema mexicana. En esta región, los yacimientos de ópalo se localizan principalmente en la sierra de La Llave, constituida por derrames riolíticos terciarios, y se ubican en tres municipios: Colón, Tequisquiapan y Ezequiel Montes. Las minas más conocidas son las siguientes: El Iris, El Milagro, José, Guacamaya, Buey, La Reyna, Guadalupe (Colón), La Carbonera, La Trinidad, La Yerbabuena, El Venado, Cerro Viejo, La Porfía (Tequisquiapan).

Los depósitos importantes de Jalisco no fueron conocidos hasta finales de la década de 1950. En el año de 1957, un queretano llamado Alfonso Ramírez por accidente

descubrió la primera mina de ópalo en Jalisco, La Única, ubicada en las faldas del volcán de Tequila, cerca del rancho Huitzicilapan, municipio de Magdalena. En la década de 1960 eran ya conocidas alrededor de 500 minas de ópalo en esta región, que hasta hoy en día se caracteriza por la alta producción de este mineral gema.

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

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

los dos primeros grupos. La mayoría absoluta de los ópalos mexicanos en rocas volcánicas pertenece al tipo CT.

En los ópalos mexicanos muy a menudo se observa el proceso de desestabilización por blanqueamiento total o por la formación de una zona de color blanco en el centro de las muestras estudiadas (Figura 1). Generalmente, para describir la zona blanca que se forma en el interior del ópalo se utiliza el término inglés *crazing* (a veces, en la bibliografía se encuentra el término *oeuf* en francés que significa “huevo”). La formación del “huevo” ha sido descrita como una gran inclusión, centrada, de material blanco opaco (Smith, 1990; Fritsch *et al.*, 1999). Este “huevo” se forma cuando los ópalos son sometidos a una acción mecánica, en unos minutos o después de algunos días. Estas zonas blancas han sido también observadas en ópalos en estado bruto que no han sufrido acciones mecánicas por el hombre, pero que posiblemente las han sufrido a causa de movimientos tectónicos antes de ser extraídos de las minas. El blanqueamiento es normalmente irreversible, pero a veces es posible hacer que un ópalo desestabilizado recupere su color saturando su porosidad abierta con agua (Fritsch *et al.*, 1999). El resultado después de la hidratación es la desaparición de la opacidad/zona blanca, pero siempre queda una zona turbia o bien, el contorno del “huevo” (Scarratt, 1992).

En México, los mineros atribuyen la desestabilización por blanqueamiento a una extracción temprana del ópalo; se dice entonces que el ópalo está “tierno” (comunicación directa de los mineros de Querétaro y Jalisco). Sin embargo, es imposible predecir si un ópalo se desestabilizará o no en un tiempo determinado después de la extracción, ya que esto depende de las particularidades cristalocómicas concretas de cada muestra.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestreo y preparación de muestras

Los ejemplares de ópalo estudiados provienen principalmente de yacimientos en rocas volcánicas de México, en particular de las minas siguientes: San Martín, La Persa, La Falda, Las Crucitas, en el Estado de Jalisco; minas La Yerbabuena y La Carbonera en el Estado de Querétaro y de la mina La Guadalupana en el estado de Nayarit. En total, se estudiaron 38 pares (inalterado–desestabilizado) de muestras: 36 ópalos de fuego y 2 ópalos incoloros (Tabla 1).

El color de los ópalos de fuego analizados varía del naranja claro al naranja-café en la parte inalterada. El color de la parte desestabilizada varía entre el blanco y el naranja lechoso. En la mayoría de casos, la parte desestabilizada tiene la forma de un huevo dentro del ópalo, pero también se identificaron formas irregulares como manchas. Los ópalos analizados no sobrepasan las dimensiones siguientes: 1.5 cm × 1.5 cm × 1 cm; la parte desestabilizada midiendo menos de 1 cm × 1 cm × 0.5 cm. Las características de

brillo, transparencia y textura son muy diferentes de una muestra a otra. Entre las muestras había ópalos comunes y nobles. Una parte de las muestras (12) habían sido pulidas y el resto fue analizado en bruto. Las muestras no sufrieron ninguna preparación antes de ser analizadas por espectrometría Raman por Transformada de Fourier. La parte desestabilizada de cada ópalo fue analizada separadamente de la parte inalterada.

Para el análisis de la microestructura por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), las muestras fueron preparadas de dos maneras: corte fresco y superficie atacada por una solución de HF al 10% vol. durante 30 segundos. En el caso de las muestras atacadas químicamente, éstas se enjuagaron con agua destilada después del ataque. El ataque químico tiene por objetivo revelar la estructura, ya que el HF disuelve preferencialmente la sílice más soluble y hace evidentes los granos de sílice. Este método ha sido utilizado anteriormente por Sanders (1964) y Segnit *et al.* (1971). Las muestras se montaron en pequeños portamuestras metálicos de 1 cm de diámetro por 1 cm de espesor; para ello se utilizó pegamento de plata. Después fueron metalizadas con una capa de Au-Pd, por pulverización catódica, siendo el espesor de la capa metálica de 50 Å, aproximadamente.

Las mediciones de superficie específica por medio del instrumento de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y las de pérdida de peso por Análisis Térmico Diferencial/Análisis Termogravimétrico (ATD/ATG) se realizaron en las muestras separadas. Los pedazos de muestra utilizados para el análisis eran homogéneos en cuanto al material, pero de forma y tamaño irregular, debido a la difícil separación de la parte desestabilizada. Se utilizaron 100 mg aproximadamente tanto para el BET como para el ATD/ATG.

Métodos experimentales

Para las mediciones por espectrometría Raman usamos un espectrómetro Raman por transformada de Fourier Brüker RFS 100. Las condiciones experimentales son las siguientes: $\lambda=1,064$ nm, 250 mW de potencia láser Nd/YAG, intervalo de registro entre 50 y 4,000 cm^{-1} , resolución espectral de 4 cm^{-1} y 1,000 espectros acumulados. Las muestras fueron analizadas a temperatura ambiente. Estas mismas condiciones fueron utilizadas anteriormente por Ostrooumov *et al.* (1999a) para la clasificación estructural de los ópalos por la espectrometría Raman.

El estudio de la microestructura se realizó utilizando el microscopio electrónico de barrido JEOL 6400 con cañón a efecto de campo. La tensión de aceleración de los electrones utilizada fue 7 kV y la intensidad del rayo entre 10 y 15 pA.

Las mediciones de superficie específica se hicieron en un aparato Micromeritics ASAP 2010. Antes del análisis, las muestras fueron tratadas para eliminar los contaminantes adsorbidos. Enseguida, las muestras fueron enfriadas y se hizo pasar una cantidad conocida de N_2 en dosis controladas.

La cantidad de nitrógeno adsorbido nos permitió obtener la superficie de los poros abiertos de la muestra.

Para las mediciones del contenido de agua, utilizamos un termoanalizador SETARAM TG-DSC111, bajo una atmósfera de argón. Las muestras fueron calentadas de 20 °C hasta 700 °C, a una velocidad de 5 °C·min⁻¹.

Todos los equipos analíticos que se utilizaron en esta investigación se ubican en el Instituto de Materiales Jean Rouxel de la Universidad de Nantes, Francia.

RESULTADOS

Espectrometría Raman

Los espectros correspondientes a la parte inalterada de cada ópalo muestran las bandas características que están

relacionadas con las vibraciones de valencia y de deformación Si–O y Si–O–Si en la estructura de la cristobalita y de la tridimita de bajas temperaturas (Ostrooumov *et al.*, 1999a): la banda principal, localizada a 325 cm⁻¹, y las bandas restantes a 780; 1,080; y 1,230 cm⁻¹ (Figuras 2a, 2c). En las Figuras 2 b y 2d, se pueden observar los espectros Raman de ópalo con diferente grado de desestabilización. Este último se evalúa fácilmente por las intensidades de las bandas 2,880 y 2,940 cm⁻¹ que siempre son más intensas en la parte desestabilizada del ópalo con la mayor intensidad del blanqueamiento. Se observa que las bandas de vibración fundamentales de la sílice permanecen igual para la parte inalterada y para la parte desestabilizada.

Las bandas características del agua están posicionadas normalmente a 970, 1,600–1,630 y 3,000–3,300 cm⁻¹. La banda a 970 cm⁻¹ es característica de los grupos silanol, Si–OH (McMillan y Remmele, 1986). Del mismo modo,

Tabla 1. Origen y descripción de las muestras de ópalo mexicano estudiadas.

Muestra	Tipo	Origen	Descripción
Jal2	Común, «huevo»	Jalisco	Nr oscuro opaco; Bl opaco
Jal5	Común	Jalisco	Incoloro; Bl opaco
Jal9	Común, «huevo»	Jalisco	Incoloro; Bl opaco
M4	Común, «huevo»	Querétaro	Nr transparente; Nr–Bl transparente
M6	Común, «huevo»	Querétaro	Nr oscuro transparente; Nr lechoso opaco
M13	Noble, «huevo»	Querétaro	Nr claro transparente; Bl transparente
STC2	Común	Jalisco	Incoloro; Bl
STC3	Común	Jalisco	Nr transparente; Bl transparente
STC4	Común, «huevo»	Jalisco	Nr claro opaco; Bl opaco
STC5	Común, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Bl opaco
STC7	Común, «huevo»	Jalisco	Bl
439	Noble, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Bl semiopaco
440	Noble, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Bl transparente
441	Común, «huevo»	Nayarit	Nr opaco; Bl
454	Noble	Jalisco	Nr transparente; Bl transparente
455	Común, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Nr lechoso
456	Común, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Bl opaco
469	Común	Querétaro	Nr transparente; Nr lechoso
470	Común	Jalisco	Nr transparente; Bl semitransparente
471	Común	Jalisco	Nr transparente; Bl transparente
481	Común	Jalisco	Nr–Am transparente; Am–Bl transparente
483	Común, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Nr lechoso
484	Común, «huevo»	Jalisco	Nr oscuro transparente; Nr lechoso
485	Común	Jalisco	Nr oscuro transparente; Nr lechoso
487	Noble	Jalisco	Nr transparente; Bl
488	Noble, «huevo»	Jalisco	Incoloro; Bl, Am en los extremos del huevo
489	Noble, «huevo»	Jalisco	Nr claro transparente; Bl transparente
490	Común	Jalisco	Nr transparente; Nr lechoso
491	Noble	Jalisco	Nr claro transparente; Bl
492	Común, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Nr–lechoso
493	Noble	Jalisco	Nr transparente; Nr lechoso
501	Común	Jalisco	Nr oscuro transparente; Bl–Nr semitransparente
502	Común, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Bl opaco
503	Común, «huevo»	Jalisco	Nr transparente; Nr lechoso
504	Común	Jalisco	Nr transparente; Bl
505	Común, «huevo»	Nayarit	Nr transparente.; Bl opaco
506	Noble, «huevo»	Jalisco	Incoloro; Bl con mancha amarilla
508	Común	Jalisco	Nr transparente; Bl

Nota: En la segunda columna se indica el tipo noble o común y la forma de la parte desestabilizada, en los casos en que fue posible determinarlo. Se indican los colores como sigue: Nr: naranja, Am: amarillo, Bl: blanco.

es posible observar las vibraciones H–O–H que dan la línea cerca de $1,600\text{--}1,630\text{ cm}^{-1}$. Finalmente, es típica la presencia de una intensa banda cerca de $3,000\text{--}3,300\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los grupos H_2O moleculares (Ostroumov *et al.*, 1999a). Esta región del espectro está muy extendida para los ópalos a causa del desorden estructural. Según Yamagishi y Nakashima (1997), los números de onda más altos en esta región son característicos de los grupos Si–OH aislados, mientras que los más cortos se atribuyen a los grupos Si–OH enlazados.

En el espectro Raman de la parte desestabilizada de los ópalos (Figuras 2b y 2d) se observa que el cambio más importante tiene lugar entre $2,700$ y $3,300\text{ cm}^{-1}$. Este cambio fue indicado por primera vez hace unos años (Ostroumov *et al.*, 1999b) y luego se confirmó por microespectrometría

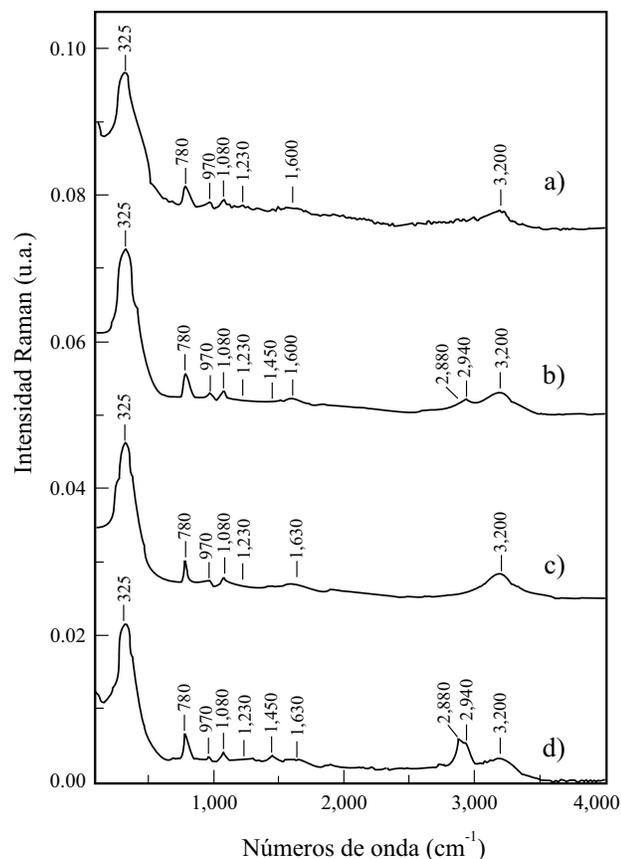


Figura 2. Comparación entre los espectros Raman de la parte inalterada y desestabilizada de dos ópalos de fuego típicos, muestras M13 (curvas a, b) y 503 (curvas c,d). Las curvas a y c corresponden a la parte inalterada de ambos ópalos; se observan las bandas de vibración fundamental de la estructura del ópalo en 325 ; 780 ; 970 ; $1,080$; $1,230$; $1,600/1,630$; y $3,200\text{ cm}^{-1}$. La curva b, muestra el espectro de la parte desestabilizada del ópalo M13; se observa una banda compleja poco intensa alrededor de los $2,940\text{ cm}^{-1}$. Las bandas a $1,600$ y $3,200\text{ cm}^{-1}$ permanecen inalteradas. La curva d muestra el espectro de la parte desestabilizada del ópalo 503; se observan dos bandas, a $1,450$ y la banda compuesta a aproximadamente $2,900\text{ cm}^{-1}$, más intensas que las bandas a $1,630$ y $3,200\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. A su vez, éstas últimas son menos intensas con respecto a la parte no afectada por la desestabilización.

Raman. La banda típica de los grupos H_2O moleculares, centrado normalmente a aproximadamente $3,200\text{ cm}^{-1}$, tiende a desaparecer, mientras que una nueva banda aparece alrededor de $2,900\text{ cm}^{-1}$. Esta banda es ancha y asimétrica, con dos componentes a aproximadamente $2,880$ y $2,940\text{ cm}^{-1}$ (Figura 2 b, d). La banda situada entre $1,600$ y $1,630\text{ cm}^{-1}$ cambia ligeramente en intensidad.

Se observa también una banda alrededor de $1,450\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de la parte desestabilizada (Figuras 2b, 2d). Esta nueva banda es normalmente de baja intensidad. Cuando la banda centrada a $2,900\text{ cm}^{-1}$ es más intensa, la banda a $1,450\text{ cm}^{-1}$ presenta también mayor intensidad (Figuras 2 b, 2d). En la mayoría absoluta de espectros (95%) no hay cambios importantes en la banda a 970 cm^{-1} . Se nota solamente una pequeña disminución en intensidad (Figura 2d) en el espectro de las muestras donde la banda a $2,900\text{ cm}^{-1}$ es también más intensa.

Con el fin de interpretar los resultados obtenidos por la espectrometría Raman, se analizaron varias fases de sílice (cuarzo, tridimita, cristobalita natural de recristalización de vidrio, vidrio líbico y suprasil) para comparar sus espectros característicos. De acuerdo con los espectros Raman de estas fases, las bandas a $2,900$ y $1,450\text{ cm}^{-1}$ fueron observadas solamente en el espectro de la cristobalita formada por recristalización de vidrio (Figura 3).

Perdida de peso por ATD/ATG

En general, la pérdida de peso durante el análisis es más importante para la parte inalterada que para la parte desestabilizada del ópalo, es decir, hay generalmente menos agua en la parte desestabilizada (Tabla 2).

La parte no afectada por la desestabilización de la mayor parte de los ópalos analizados pierde muy poca agua antes de los 250 °C (menos de 1%). Entre 250 y 700 °C , el resto del agua es eliminada. Por el contrario, para la parte desestabilizada de todas las muestras analizadas, la pérdida de peso comienza antes de los 100 °C . El resto del agua es eliminada antes de los 250 °C .

Hubo muestras (M6, 439, 506) para las cuales el ATG fue complicado ya que la parte desestabilizada se descomponía durante el calentamiento, por lo tanto, los valores de contenido de agua no corresponden a los valores normales entre 2 y 20% (valores de acuerdo con Barnes *et al.*, 1992).

Superficie específica (caracterización por BET)

Las partes no afectadas por la desestabilización se caracterizan por valores de superficie específica típicos de ópalo CT (Bustillo *et al.*, 1993), y alguna de la α -cristobalita ($\sim 2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Todas las muestras analizadas muestran una diferencia remarcable de superficie específica entre la parte inalterada y la parte desestabilizada, aumentando desde un

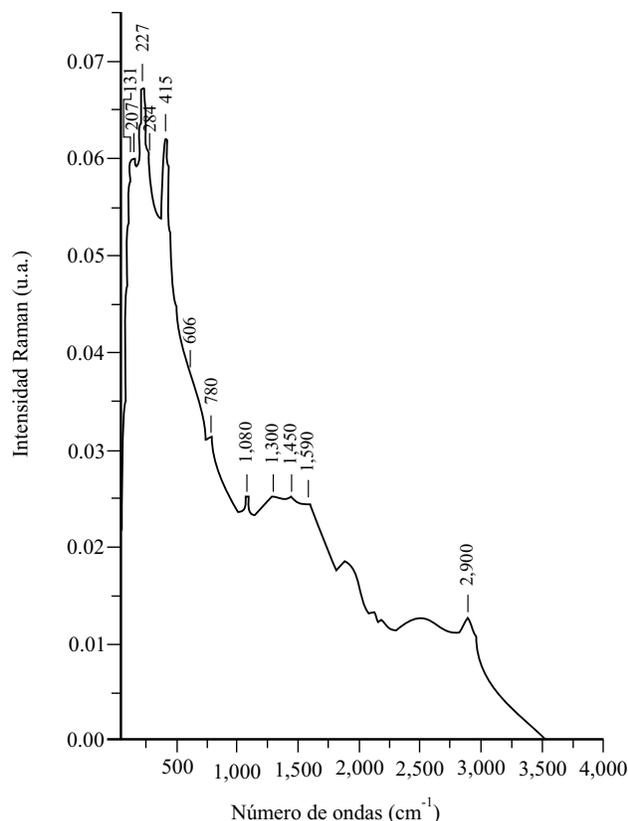


Figura 3. Espectro Raman de cristobalita de recristalización de vidrio. Se observan claramente las bandas a 2,900 cm^{-1} y 1,450 cm^{-1} .

12% a más del 3,000% (Tabla 3, Figura 4). En otras palabras, la superficie específica de la parte desestabilizada es siempre mayor con respecto a la parte inalterada.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La estructura general observada en cortes frescos de la parte inalterada de las muestras es una superficie muy poco rugosa, ya que su nanoestructura únicamente se puede observar después del ataque con HF. Sobre las superficies atacadas con HF de la parte no alterada de la mayoría de las muestras, es posible observar los nanogranos en aparente desorden (Figura 5a). En otras palabras, las muestras del ópalo estudiadas están constituidas por nanogranos de la matriz de aproximadamente 20 nm completamente desordenados. Por otro lado, se observó que al mismo tiempo estos nanogranos pueden asociarse en formaciones radiales de forma esférica en la nanoestructura de los ópalos mexicanos (Fritsch *et al.*, 2002). De acuerdo con nuestras observaciones, tales formaciones esféricas llamadas lepisferas (Flörke *et al.*, 1976) se caracterizan, en primer lugar, por diferentes diámetros (250–490 nm) y, en segundo lugar, pueden formar las nanoestructuras ordenadas o desordenadas en esta escala. Los nanogranos de sílice en la matriz y

las lepisferas de nanogranos son dos arreglos diferentes por su solubilidad e índice de refracción. Después del ataque con HF, la nanoestructura muestra la misma matriz de nanogranos con la red de agujeros dejados por las lepisferas disueltas (Figura 5b).

La parte desestabilizada del ópalo de fuego mexicano muestra asimismo la unidad estructural, el nanograno de 20 nm. No hay cambios en la nanoestructura a corta distancia, pero a una escala superior, se presentan los siguientes dos cambios: 1) La presencia de agujeros; entre las muestras estudiadas con MEB, 5 mostraron agujeros de 200–1000 nm (Figura 5c); 2) La nanoestructura parecida, pero con diferente grado de compactidad. En el segundo caso, la parte desestabilizada se caracteriza por una nanoestructura menos compacta y más abierta en comparación con la misma de la parte inalterada (Figura 5d). Es obvio que esta última observación explica las diferencias en la superficie específica de las partes alteradas e inalteradas y la facilidad con que es eliminada el agua estructural en los ópalos desestabilizados.

Se observa también (Figura 5e) que, después del ataque con HF, la estructura de la parte desestabilizada muestra

Tabla 2. Resultados del análisis térmico diferencial (ATD).

Muestra	Pérdida de peso % (20–700 °C)*
M13 estable	9.1
M13 desestabilizado	10.5
503 estable	10.0
503 desestabilizado	9.4
490 estable	15.2
490 desestabilizado	11.8
441 estable	10.9
441 desestabilizado	6.8
553 estable	8.8
553 desestabilizado	4.8
JAL2 estable	10.8
JAL2 desestabilizado	4.7
491 estable	8.3
491 desestabilizado	1.7
STC5 estable	7.4
STC5 desestabilizado	1.1
471 estable	13.3
471 desestabilizado	2.2
505 estable	8.3
505 desestabilizado	1.2
504 estable	9.3
504 desestabilizado	?
M6 estable	10.4
M6 desestabilizado	27 ?
439 estable	16.5
439 desestabilizado	37 ?

*Se observa una diferencia remarkable de pérdida de peso entre la parte estable y la parte desestabilizada de las muestras. Los resultados indicados con signo ? corresponden a valores fuera de lo normal, originados por problemas con la muestra (debido a su alta porosidad daba la impresión de que explotaban durante el análisis).

Tabla 3. Resultados obtenidos mediante el método BET.

Muestra	Superficie específica (m ² ·g ⁻¹)	Factor multiplicativo
506 estable	27.62	1.12
506 desestabilizado	31.03	
553 estable	2.05	1.47
553 desestabilizado	3.02	
490 estable	8.14	1.55
490 desestabilizado	12.64	
503 estable	1.61	1.87
503 desestabilizado	3.03	
M6 estable	12.14	2.83
M6 desestabilizado	34.35	
Jal2 estable	2.43	4.38
Jal2 desestabilizado	10.63	
STC5 estable	7.07	5.32
STC5 desestabilizado	37.62	
441 estable	6.09	5.88
441 desestabilizado	35.79	
439 estable	3.10	7.65
439 desestabilizado	23.71	
491 estable	5.90	13.01
491 desestabilizado	76.77	
471 estable	6.79	13.16
471 desestabilizado	89.34	
505 estable	9.30	30.39
505 desestabilizado	282.60	

espacios vacíos más pequeños que los de la parte inalterada. Estos espacios vacíos corresponden a la sílice de las lepisferas soluble durante el ataque. Esto significa que la cantidad de sílice soluble en HF es menor en la parte desestabilizada que en la parte no afectada por la desestabilización.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos con la ayuda de diversas técnicas analíticas permiten concluir que el proceso de desestabilización en los ópalos mexicanos está relacionado con una transformación estructural que involucra la formación de cristobalita de recristalización y la incorporación de grupos H₂O moleculares a la estructura de los ópalos volcánicos. Como consecuencia de esta transformación que ocurre en escala atómica y nanométrica, megascópicamente aparece el fenómeno de blanqueamiento del ópalo. Se supone que en la escala visual, el color blanco del ópalo desestabilizado es el resultado de la difusión de la luz visible. Esta difusión es provocada por diferencias en los índices de refracción en su interior, las cuales pueden deberse a que hay sílice (η_1) + aire (η_2 , porosidad abierta), o bien, dos arreglos diferentes de sílice (η_1 y η_2), uno más atacable por una solución de HF. En ese caso, existe un cambio estructural durante la desestabilización.

En este cambio estructural, el agua juega el papel más

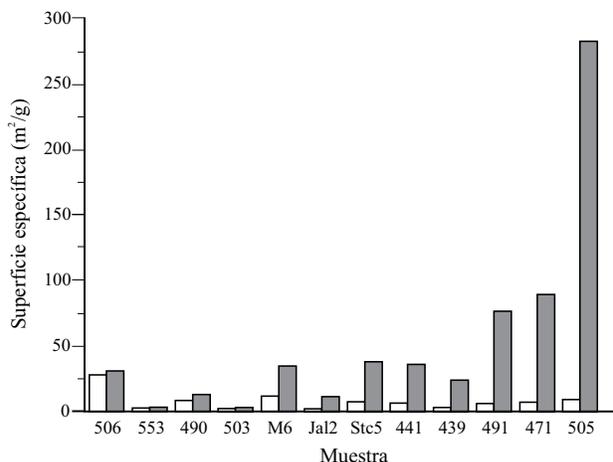


Figura 4. Gráfica comparativa de los valores de superficie específica obtenidos mediante el método BET. La barra izquierda indica el resultado obtenido para la parte estable, y la barra derecha, para la parte desestabilizada.

importante, según lo muestran los resultados obtenidos por ATD/ATG. Estos resultados también nos permiten establecer que hay un cambio en la naturaleza de los enlaces del agua dentro de la estructura, pues el agua se elimina más fácilmente en la parte desestabilizada (iniciando la pérdida alrededor de los 100 °C), lo que confirma que el agua se encuentra ligada débilmente.

El hecho de que la superficie específica sea siempre mayor en la parte desestabilizada del ópalo indica una disgregación de la estructura (ocurre una separación de los nanogranos). Esto es muy claro en la mayoría de las muestras, que son ópalos comunes, donde los nanogranos se encuentran ensamblados de manera más desordenada. La desconsolidación de estos nanogranos desarrolla una mayor superficie específica, que en la mayoría de los casos es notoria en MEB por la mayor rugosidad y la nanoestructura menos compacta y más abierta; además se observa la presencia de agujeros en algunas muestras (caso extremo de disgregación de los granos).

En el ópalo noble se tiene, desde antes de la desestabilización, la presencia de sílice en dos posibles arreglos con solubilidad e índice de refracción diferentes. Lo que ocurre es que probablemente esta diferencia aumenta con la alteración, provocando la desestabilización. Por otro lado, al comparar los espectros Raman obtenidos de la parte desestabilizada de las muestras con el de la cristobalita de recristalización de vidrio de sílice, se distinguen en este último, las mismas bandas del agua, posicionadas a 1,450 y 2,900 cm⁻¹. Sin embargo, en la región de la sílice, el espectro de la cristobalita muestra sus bandas características a 145, 210, 290, 335 y 465 cm⁻¹, las cuales no están presentes en los espectros de la parte desestabilizada. Cabe remarcar que la cristobalita ha sido siempre considerada como una fase no hidratada, pero el espectro Raman muestra siempre las dos bandas mencionadas, que corresponden al agua. Ello indica

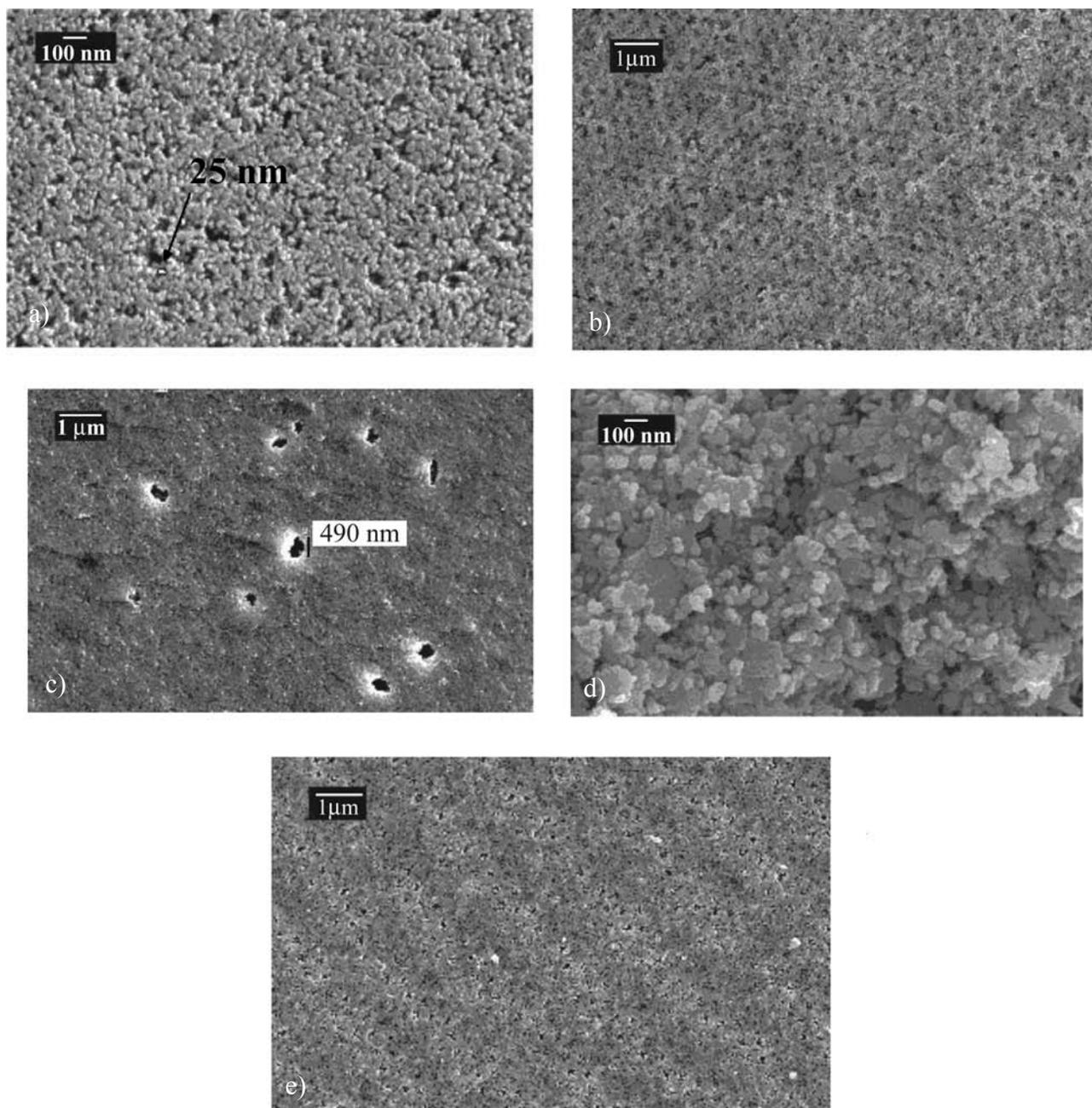


Figura 5. a: Superficie de la parte inalterada del ópalo de fuego (muestra 503) atacada con HF al 10% vol., durante 30 segundos. Se observa una nanoestructura que está constituida por los nanogranos de matriz de aproximadamente 20 nm completamente desordenados. b: Superficie de la parte inalterada del ópalo noble (muestra M13). Después del ataque al HF, la nanoestructura muestra la matriz de nanogranos con la red de agujeros dejados por las lepisferas de nanogranos de sílice disueltas. c: Superficie de la parte desestabilizada del ópalo de fuego (muestra 503). En corte fresco se observan agujeros de diferentes tamaños (200–1000 nm). d: Superficie atacada (HF 10% vol., 30 segundos) que muestra la estructura de la parte desestabilizada del ópalo noble (Muestra M491). Se observa la nanoestructura menos compacta y más abierta en comparación con la misma de la parte inalterada. e: Se observa que la estructura de la parte desestabilizada (muestra M13), después del ataque con HF, muestra espacios vacíos más pequeños que los de la parte inalterada de la fotografía b.

que parte del agua puede haber cambiado su posición en la estructura del ópalo (Ostroumov *et al.*, 1999b).

En suma, se comprobó que la desestabilización de los ópalos mexicanos por blanqueamiento está directamente relacionada tanto a la pérdida de agua como al cambio es-

tructural consecuente. El papel estructural del agua cambia entre una parte del ópalo y la otra.

La espectrometría Raman, las técnicas analíticas de ATD/ATG, BET y MEB permiten estudiar y caracterizar la desestabilización en el ópalo mexicano.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su sincero agradecimiento a Dra. María Ángeles Bustillo Revuelta, Dr. Carles Canet Miquel y a un árbitro anónimo por sus valiosos y constructivos comentarios sobre el trabajo y por sus recomendaciones que fueron tomadas en cuenta por los autores.

REFERENCIAS

- Barnes, L.C., Townsend, I.J., Robertson, R.S., Scott, D.C., 1992, Opal – South Australia's gemstone: Geological Survey of South Australia, Department of Mines and Energy, Handbook 5, 176 p.
- Buerger, M.J., Shoemaker G.L., 1972, Thermal effect in opal below room temperature: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 69(11), 3225-3227.
- Bustillo, M.A., Fort, R., Bustillo, M., 1993, Specific surface area and ultramicroporosity in polymorphs of silica: European Journal of Mineralogy, 5, 1195-1204.
- Bustillo, M.A., García, R., García Pérez, M.V., 2000, Caracterización y respuesta al tratamiento térmico de rocas silíceas opalinas: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 39, 741-746.
- Cole, S.H., Monroe E.A., 1966, Electron microscope studies of the structure of opal: Journal of Applied Physics, 38, 1872-1873.
- Dabdoub, T., 1985, "The fire still burns"; Opal report from Honduras: Metairie, Louisiana, Tropical Gem Explorations, 61 p.
- Darragh, P.J., Sanders, J.V., 1969, Volcanic gem opals. The results of an examination by electron microscopy: Australian Gemmologist, 10(8), 5-8.
- Darragh, P.J., Gaskin, A.J., Sanders, J.V., 1976, Opals: Scientific American, 234(4), 84-95.
- Elzea, J. M., Rice, S. B., 1996, TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal: Clays and Clay Minerals, 44(4), 492-500.
- Flörke, O.W., Hollman, R., von Rad U., Roesch, H., 1976, Intergrowth and twinning in opal-CT lepispheres: Contributions to Mineralogy and Petrology, 58(3), 235-242.
- Fritsch, E., Rondeau, B., Ostrooumov, M., Lasnier, B., Marie, A-M., Barreau, A., Wery, J., Connoué, J., Lefrant, S., 1999, Découvertes récentes sur l'opale: Revue de Gemmologie, 138-139, 34-39.
- Fritsch, E., Ostrooumov, M., Rondeau, B., Barreau, A., Albertini, D., Marie, A-M., Lasnier, B., Wery, J., 2002, Mexican gem opals nano- and micro-structure, origin of colour, comparison with other common opals of gemmological significance: Australian Gemmologist, 21(6), 230-233.
- Graetsch, H., 1994, Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals: Reviews in Mineralogy, 29, 209-232.
- Graetsch, H., Flörke, O.W., Miede, G., 1985, Wachstum, Struktur und Gefüge von Opal-C bis CT: Zeitschrift für Kristallographie, 170, 56-58.
- Graetsch, H., Gies, H., Topalovic, I., 1994, NMR, XRD, and IR study on microcrystalline opals: Physics and Chemistry of Minerals, 21(6), 166-175.
- Heylman, E.B., 1983, Opal localities in west central Mexico: Lapidary Journal, 7, 598-602.
- Holzhey, G., 1997, Feueropal von Opal Butte, Oregon, USA: Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft, 46(3), 161-167.
- Jones, J.B., Segnit, E.R., 1969, Water in sphere-type opal: Mineralogical magazine, 37(287), 357-361.
- Jones, J.B., Segnit, E.R., 1971, The nature of opal; Part I: Nomenclature and constituent phases: Journal of the Geological Society of Australia, 18(1), 57-68.
- Jones, J.B., Segnit, E.R., Nickson, N.M., 1963, Differential thermal and X-ray analysis of opal: Nature, 198(4886), 1191.
- Jones, J.B., Sanders, J.V., Segnit, E.R., 1964, Structure of opal: Nature, 204(4962), 990-991.
- Langer, K., Flörke, O.W., 1974, Near infrared absorption spectra (4000-9000 cm⁻¹) of opals and the role of "water" in these SiO₂ n H₂O minerals: Fortschritte der Mineralogie, 52, 17-51.
- McMillan, P.F., Remmele, R.L., 1986, Hydroxyl sites in SiO₂ glass; A note on infrared and Raman spectra: American Mineralogist, 71, 772-778.
- Monroe, E.A., Sass, D.B., Cole, S.H., 1969, Stacking faults and polytypism in opal, SiO₂ nH₂O: Acta Crystallographica, 25, 578-580.
- O'Leary, B., 1984, Field Guide to Australian opals: East Malvern, Victoria, Australia, Gemcraft Publications, 2nd ed., 159 p.
- Ostrooumov, M., 2004, Ópalo mexicano: localización y breve descripción (en línea): Sociedad Mexicana de Mineralogía, <<http://www.geocities.com/smexmineralogia/opalo.htm>>
- Ostrooumov, M., Fritsch, E., Lasnier, B., Lefrant, S., 1999a, Spectres Raman des opales: aspect diagnostique et aide à la classification. European Journal of Mineralogy, 11, 899-908.
- Ostrooumov, M., Fritsch, E., Lefrant, S., 1999b, Primeros datos sobre la espectrometría Raman de los ópalos: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 16(1), 73-80.
- Pearson, G., 1985, Role of water in cracking of opal: Australian Gemmologist, 15(12), 435.
- Ramírez, S., 1884, Noticia Histórica de la Riqueza Minera de México: México, Secretaría de Fomento, Oficina Topográfica, 768 p.
- Salinas, L.S., 1923, Catálogo sistemático de especies minerales de México y sus aplicaciones industriales: Instituto Geológico de México, Boletín, 40, 204-207.
- Sanders, J.V., 1964, Colour of precious opal: Nature, 204(4964), 1151-1153.
- Sanders, J.V., 1974, Microstructure of silica in gem opals, en International Congress on Electron Microscopy, Philadelphia, Proceedings, 8, 512-513.
- Sanders, J.V., Murray, M.J., 1978, Ordered arrangements of spheres of two different sizes in opal: Nature, 275(5677), 201-203.
- Scarratt, K., 1992, Notes from de laboratory: Journal de Gemmologie, 23, 131.
- Segnit, E.R., Stevens, T.J., Jones, J.B., 1965, The role of water in opal: Journal of the Geological Society of Australia, 12, 211-226.
- Segnit, E.R., Anderson, C.A., Jones, J.B., 1970, A scanning microscope study of morphology of opal: Search (Sydney), 1(6), 349-351.
- Segnit, E.R., Anderson, C.A., Jones, J.B., 1971, A scanning microscope study of the morphology of opal: Australian Gemmologist, 11(3), 21-25.
- Smith, C., 1990, Opal with an unusual inclusion: Gems & Gemmologie, 26(3), p. 222.
- Smith, D.K., Tomaino G.P., Wright A.C., 1998, On the paracrystallinity of opal, en XVII Conference on Applied Crystallography, Proceedings, Wisla Poland: Singapore, World Scientific, 135-40.
- Sosnowska, I., Buchenau, U., Reichenauer, G., Graetsch, H., Ibel, K., Frick, B., 1997, Structure and dynamics of the opal silica-water system: Physica-B: Condensed Matter, 234-236, 455-457.

Manuscrito recibido: Agosto 3, 2004

Manuscrito corregido recibido: Julio 17, 2005

Manuscrito aceptado: Julio 17, 2005