

Caracterización de dos muestras incógnita mediante Difractometría de Rayos X y espectroscopía vibracional

Ginés González Guirado¹, Alberto Martínez Álvarez², and Ariandy Vargas Jaquez³

^{1,2,3} *Universidad de Valladolid*

13 de diciembre de 2023

Resumen

Este estudio aborda la caracterización de dos muestras incógnita mediante Difractometría de Rayos X (XRD) y espectroscopía vibracional (FTIR y Raman). Las muestras fueron analizadas para determinar su composición. El estudio de XRD reveló patrones distintivos de cristalinidad, mientras que la espectroscopía vibracional proporcionó detalles sobre los enlaces moleculares. Ambas técnicas brindan información sobre la composición química. Los resultados indican la presencia de diversos minerales como calcita, goetita, barita y hematita, para una de las muestras, y, la presencia de yeso, calcita, cuarzo y ortoclasa para la otra. Con lo que se concluye que la primera se podría corresponder con un pigmento y la segunda con un mortero.

1 Introducción

En este estudio, se va a realizar la identificación de dos muestras incógnita, de las cuales no se conoce su procedencia, mediante diversas técnicas de caracterización estructural estática y dinámica de materiales. Las técnicas utilizadas en este trabajo han sido **Difractometría de Rayos X (XRD)**, **Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)** y **Espectroscopía Raman**. Cada una de las técnicas usadas nos proporciona información complementaria acerca de la estructura atómica y la composición química de los materiales. Por tanto, para hallar la composición de un material de la forma más completa posible, se ha de combinar la información obtenida mediante cada una de las técnicas mencionadas anteriormente. A continuación, se resume la base de cada una de las técnicas y la información que podemos obtener a partir de ellas:

- **XRD:** La Difractometría de Rayos X ocurre cuando un haz de Rayos X interactúa con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz de Rayos X por la materia, mientras se mantiene la longitud de onda de la radiación, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Nos proporciona información de la estructura cristalina de los sólidos. En el caso de materiales amorfos, los difractogramas muestran anillos difusos como consecuencia de la disposición a corta distancia que existe entre sus átomos, por tanto, no es una técnica útil para materiales amorfos.
- **FTIR:** Es una técnica que se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja incidente provocando una variación en el momento dipolar eléctrico de las moléculas. Las frecuencias absorbidas se corresponden con la frecuencia de vibración de los enlaces moleculares. Este fenómeno proporciona información sobre los grupos funcionales de los materiales (gas, líquidos y sólidos), y se ilustra mediante patrones espectrales característicos de cada molécula.
- **Espectroscopía Raman:** Se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática incidente, la cual resulta de la excitación de los modos normales de vibración de las moléculas al provocar un cambio en su polarizabilidad. Esta técnica proporciona información variada acerca del material, en función de los picos que aparecen y su forma. La frecuencia donde aparece el pico nos da información sobre la estructura cristalina, la fuerza del enlace y su longitud. De la intensidad podemos inferir la concentración

de especies moleculares o iónicas, aunque depende de la sección de dispersión efectiva. De la anchura se puede obtener el tiempo de vida del fonón generado, información sobre el acoplamiento electrón-fonón y sobre la cristalinidad. Y a partir de la forma del pico o la asimetría podemos conocer las tensiones y relajaciones generadas [1].

2 Metodología e instrumentación

Con el objetivo de hallar la composición de las dos muestras problema proporcionadas, las técnicas utilizadas han sido: **XRD**, **FTIR** y **Espectroscopía Raman**. Todas ellas se han realizado con equipos del laboratorio del departamento de Física de la Materia Condensada y Cristalografía de la Universidad de Valladolid. A continuación, se detalla la metodología llevada a cabo para el análisis de las muestras con cada una de las técnicas mencionadas.

2.1. XRD

Se obtuvieron difractogramas con Difractómetro de Rayos X. Estos fueron suministrados por el personal docente y se realizaron en un intervalo de 2θ desde 5° a 70° y una longitud de onda $\lambda = 1,540560 \text{ \AA}$. Las muestras deben ser pulverizadas para evitar favorecer orientaciones de planos cristalográficos.

Los difractogramas fueron analizados con QualX2.0 [2], un software computacional utilizado para el análisis cualitativo de fases cristalográficas a partir de datos de difracción y con ayuda de la base de datos de libre acceso Crystallography Open Database.

2.2. FTIR

Los espectros FTIR se adquirieron mediante un espectrómetro de infrarrojos de la marca BRUKER modelo ALPHA Compact FT-IR Spectrometer. Estos se realizaron a una resolución de 4 cm^{-1} y 24 escaneos en el rango de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Los espectros obtenidos son una representación de la absorbancia en función del número de onda (cm^{-1}). Las muestras se deben posar sobre el cristal de diamante y presionarlas contra este con el tornillo de presión ajustable, con el fin de obtener una buena superficie de contacto. Previo a la medición de las muestras se realizó un *background*, de forma que se eliminan los residuos ambientales que pudieran aparecer en el espectro.

Para el análisis de los espectros FTIR se utilizó SpectraGryph 1.2 [3], un software para el análisis de espectroscopía óptica. Se cargaron las bases de datos, de la web de SpectraGryph [4], para minerales y arqueometría.

2.3. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman se obtuvieron en modo micro, es decir, la información en la muestra se toma de una zona cuasi-puntual. El equipo para esta configuración consta de un láser, una fuente de alimentación del láser, un microscopio óptico y una cámara. Se utilizó un haz láser con una longitud de onda, $\lambda = 785 \text{ nm}$, y una intensidad máxima de $0,95 \text{ A}$. La resolución de medición fue de 4 cm^{-1} , con un tiempo de escaneo de 30 s y dos ciclos para ambas muestras. Para realizar la medición de las muestras, se colocan en el portamuestras del microscopio y se enfoca el haz del láser sobre su superficie. Previo a las mediciones de las muestras, de la misma forma que para FTIR, se realizó un *background*.

Para el análisis de los espectros Raman se utilizó el mismo software que para los espectros de FTIR y se cargaron las bases de datos Raman para minerales y arqueometría. Para conseguir la identificación de los picos de forma óptima y lidiar con la luminiscencia del espectro, se ha realizado una corrección de la línea base.

3 Resultados y Discusión

3.1. Muestra G1

3.1.1. XRD

El difractograma de la muestra aparece en la Figura 1, donde para mayor legibilidad de los datos se ha retirado la parte del espectro que no contenía picos de difracción. Como no se observa la presencia de bandas anchas podemos deducir un alto grado de cristalinidad en la muestra.

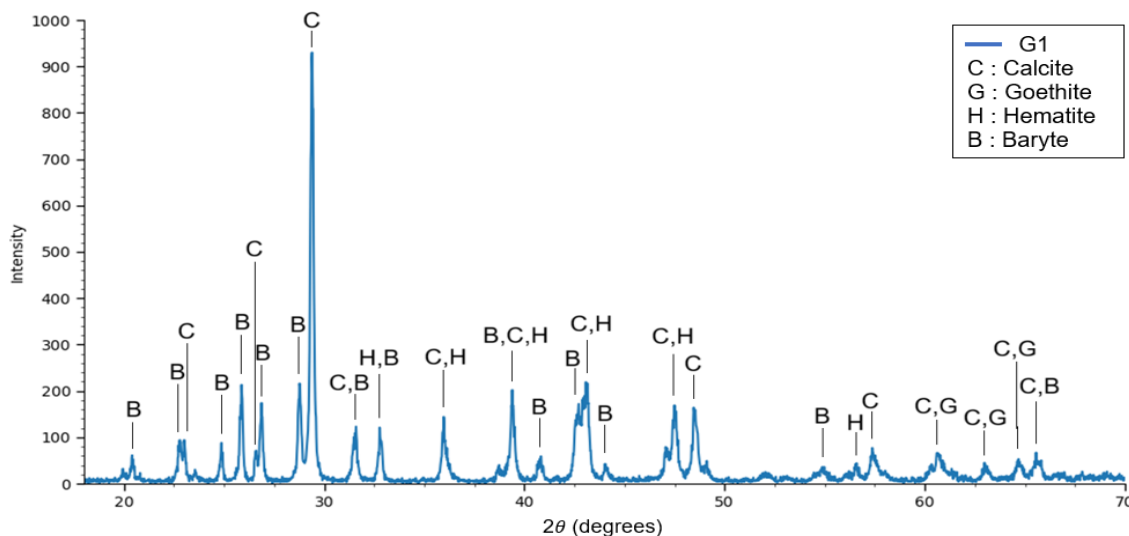


Figura 1: Difractograma de Rayos X de la muestra G1, con identificación de los picos.

El pico de mayor intensidad situado en $2\theta = 29,39^\circ$ corresponde con la calcita ($CaCO_3$), además si comparamos con el difractograma del mineral puro, observamos como todos sus picos aparecen en nuestra muestra, lo que señala a esta como el componente mayoritario. Como segundo elemento podemos identificar la barita ($BaSO_4$), la cual se corresponde con gran cantidad de picos, como el pico de gran intensidad situado en $2\theta = 28,77^\circ$. Aunque estos dos componentes pueden explicar los picos principales, podemos estudiar también la presencia de goethita ($\alpha - FeO(OH)$) y hematita (Fe_2O_3) cuya contribución fue encontrada más claramente con las otras técnicas.

3.1.2. FTIR

En la Figura 2, se presenta el espectro resultante de la media de dos mediciones realizadas a la muestra bajo las mismas condiciones. A partir de éste, podemos empezar a identificar las bandas y los picos característicos que permitan hallar la composición de la muestra.

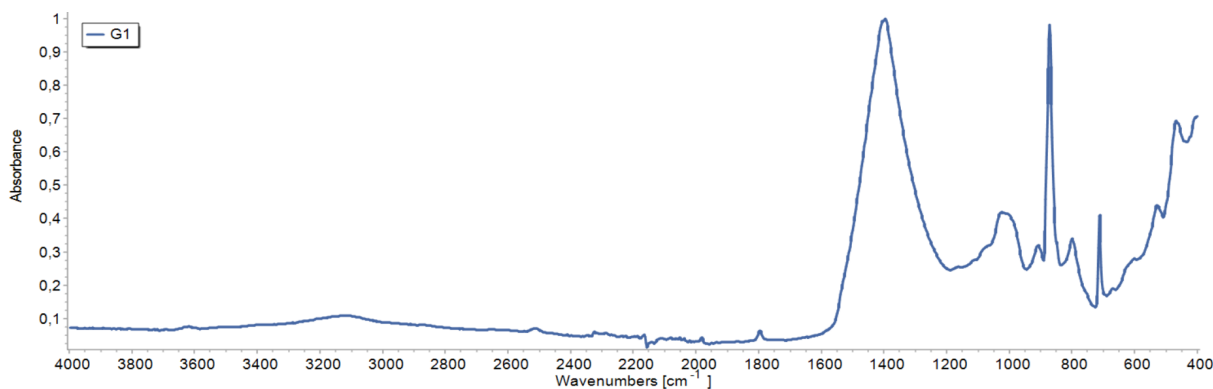


Figura 2: Espectro FTIR de la muestra G1.

Empezando por la identificación de las bandas se observa que por encima de 2000 cm^{-1} se tiene poca señal. Se puede apreciar la presencia de dos bandas poco intensas entre 3000 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , y un pico de poca intensidad en torno a 2500 cm^{-1} , los cuales se asocian a la molécula de agua (enlaces $O-H$) [5], lo que podría indicar el grado de hidratación de la muestra o la presencia de compuestos cuya estructura molecular puede contener este tipo de enlaces. A continuación, nos vamos a centrar en la región por debajo de los 1800 cm^{-1} , donde se obtienen las señales de mayor intensidad, como se ilustra en la Figura 3.

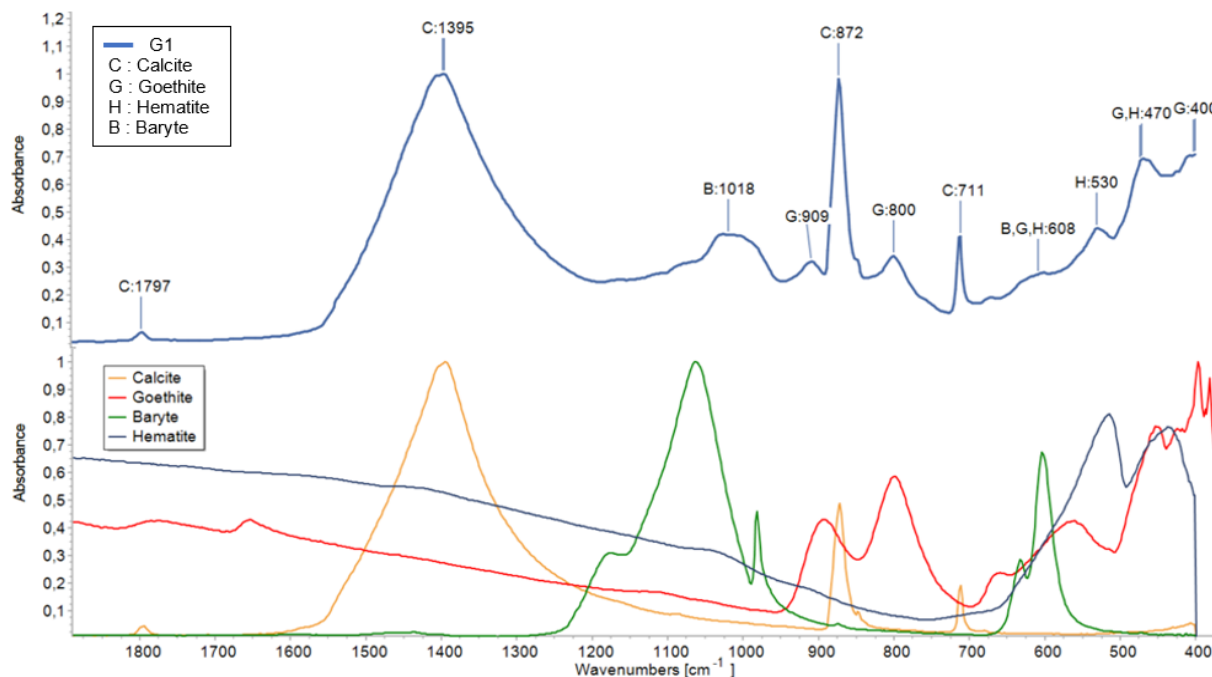


Figura 3: Comparación del espectro FTIR de la muestra G1 con sus componentes.

Como hemos visto en el análisis XRD que el componente principal es la calcita, vamos a relacionar sus picos con los obtenidos en el espectro de la muestra. Se observa un pico en 1797 cm^{-1} de baja intensidad correspondiente a un doble enlace $C=O$ de estiramiento, otro en torno a 1395 cm^{-1} que se puede asociar con la banda correspondiente a las vibraciones de tensión simétrica ν_3 del ión carbonato CO_3^{2-} , en 872 cm^{-1} debida a la flexión antisimétrica ν_2 del ión CO_3^{2-} . Y por último, se identifica un pico en 711 cm^{-1} que se corresponde con las vibraciones de flexión simétricas ν_4 del ión CO_3^{2-} [6].

En torno a 1018 cm^{-1} se observa una banda que se puede asociar con los picos de la barita en 1090 cm^{-1} , correspondiente con el estiramiento simétrico del ión SO_4^{2-} , y en 990 cm^{-1} correspondiente con el estiramiento simétrico del ión con estructura tetraédrico SO_4^{2-} . Se observa la contribución a un pico en 608 cm^{-1} que se corresponde con los grupos de doblamiento del grupo sulfato [7].

Se identifican varios picos en la muestra que pueden ser explicados por la presencia de goetita, la forma mineral del oxihidróxido de hierro (III), y hematita, la forma mineral del óxido de hierro. La hematita puede explicar la coloración rojiza de la muestra. De acuerdo con la bibliografía consultada, la goetita y la hematita suelen presentarse juntas debido a que la primera puede transformarse en la segunda a través de procesos térmicos o debido a variaciones en el pH [8] [9] [10]. Se observan dos picos en 909 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , característicos de la goetita, que se asocian a la forma de agujas de sus cristales $\alpha-FeOOH$ [9]. La presencia de la hematita contribuye a las bandas alrededor de 530 cm^{-1} y 470 cm^{-1} .

3.1.3. Raman

En la Figura 4, se muestra el espectro Raman obtenido al realizar el promedio de dos mediciones efectuadas en la muestra en condiciones idénticas.

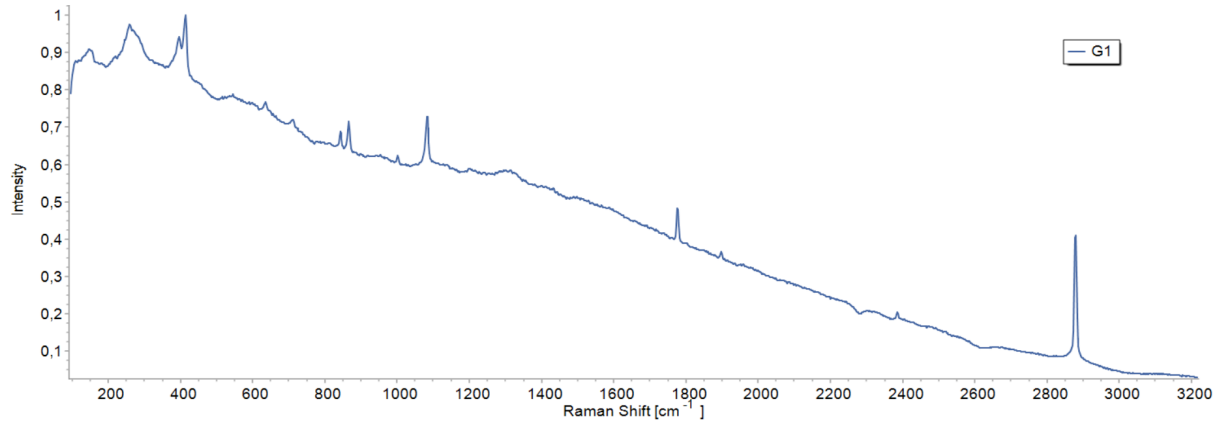


Figura 4: Espectro Raman de la muestra G1.

En la Figura 5, tras realizar la corrección de la línea base para corregir la luminiscencia, se presenta la parte del espectro Raman donde tenemos una mayor concentración de picos y nos es de interés, ya que para números de onda superiores a 1200 cm^{-1} no tenemos espectros con los que comparar nuestra muestra. Con la ayuda de la información obtenida del análisis de Rayos X y el espectro de FTIR, vamos a proceder a la identificación de sus picos característicos. Para ello, hemos representado el espectro de la misma y debajo los espectros de los materiales identificados mediante las otras técnicas. Dichos espectros se han obtenido de la base de datos RRUFF, escogiendo los espectros con un láser con una longitud de onda como la que hemos utilizado.

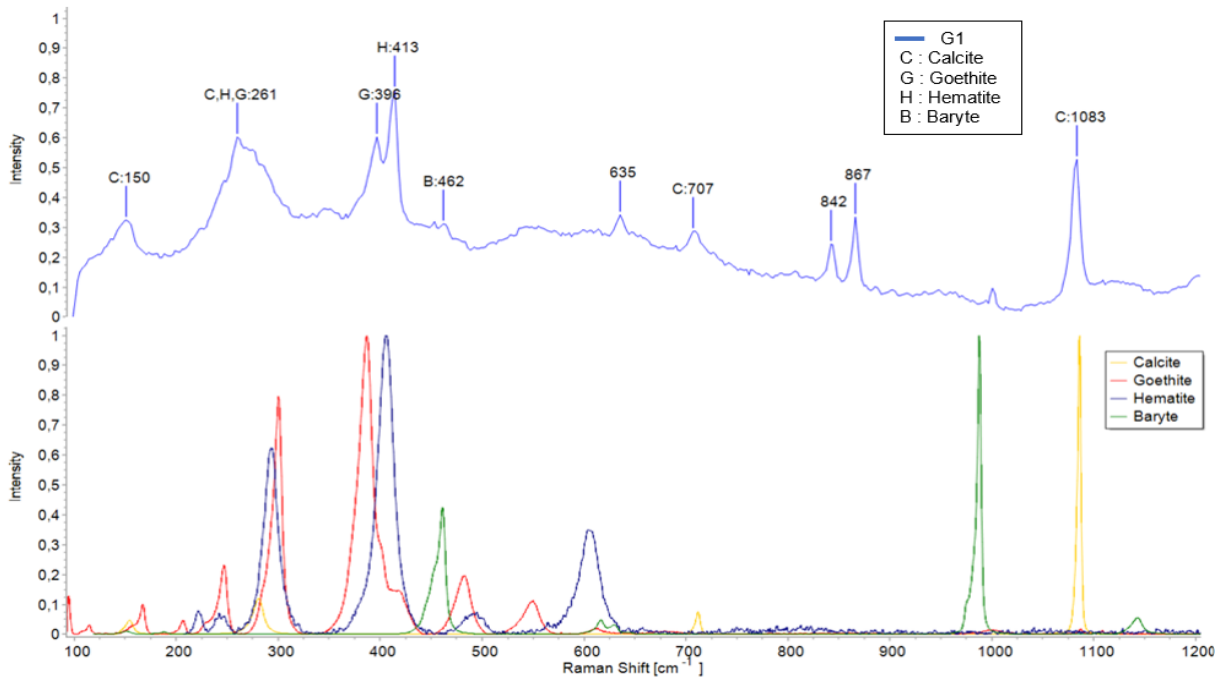


Figura 5: Comparación del espectro Raman de la muestra G1 con sus componentes.

En primer lugar, vamos a identificar los picos de la calcita. El pico principal de la misma se encuentran en la posición 1086 cm^{-1} , el cual se corresponde con el modo de vibración ν_1 asociado al estiramiento simétrico del ión CO_3^{2-} . El resto de picos asociados a la calcita, en orden de intensidad, son 280 cm^{-1} , 154 cm^{-1} y 712 cm^{-1} , donde los dos primeros se corresponden con el modo traslacional de la red $\text{T}(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ y el último se corresponde con el modo ν_4 de deformación simétrica del ión CO_3^{2-} [6].

La goetita, la cual también ha sido identificada mediante las otras técnicas, presenta sus picos Raman principales en las posiciones 300 cm^{-1} y 387 cm^{-1} . La primera de dichas posiciones se corresponde con la simetría $A_g(3)$ y la segunda con $B_{3g}(3)$, según los resultados encontrados en [11]. Además, prácticamente solapado con el pico

en 387 cm^{-1} , aparece otro pico en 419 cm^{-1} que se corresponde con la simetría $B_{2g}(4)$ y puede contribuir en el pico asociado a la hematita.

Otro compuesto que hemos identificado, mediante las otras técnicas, ha sido la hematita. Sus picos principales se encuentran en 406 cm^{-1} y 293 cm^{-1} , los cuáles se asocian con la simetría E_g [12].

Además, hemos encontrado la barita mediante las otras técnicas. Sin embargo, no nos ha sido posible apreciar con claridad sus picos en el espectro de nuestra muestra. Por tanto, solo hemos podido asociar el pico correspondiente a la posición 462 cm^{-1} , el cual se corresponde con el modo de vibración ν_2 del ión SO_4^{2-} [13].

Por último, no hemos podido asignar algunos picos como los que se encuentran en 842 cm^{-1} , 867 cm^{-1} y 635 cm^{-1} . Después de una comparación exhaustiva en las bases de datos y la bibliografía, una posible explicación sería la identificación del primer pico con algún posible feldespato como la ortoclasa o la microclina, de acuerdo con [14]. Sin embargo, al cargar los espectros desde la base de datos RRUFF de Spectragryph, no hemos observado la presencia de este pico en ninguno de ellos.

3.1.4. Discusión de los resultados

Se ha identificado a la calcita como elemento principal en la muestra analizada. Otros componentes detectados incluyen barita, hematita y goetita. Además, basándonos en el aspecto de la muestra, que presentaba un color marrón/rojizo y se encontraba en polvo, se puede suponer que se trata de un pigmento. Según [15], se observa que la mayoría de los pigmentos marrones contienen calcita, goetita y hematita como componentes principales. Por ejemplo, el pigmento siena natural consta únicamente de estos tres elementos, mientras que otros pigmentos, como la siena calcinada y la sombra tostada, incluyen adicionalmente magnetita y cuarzo, respectivamente. No se ha identificado un pigmento específico que esté compuesto por los cuatro elementos mencionados. En nuestro caso, se ha podido añadir barita, un compuesto utilizado como pigmento blanco a partir del siglo XVII, debido a sus excelentes propiedades pictóricas, que incluyen el aumento de la opacidad y una alta estabilidad química.

3.2. Muestra 24

3.2.1. XRD

El difractograma de nuestra muestra aparece en la Figura 6, donde se representa la parte del espectro que presenta picos de difracción. Como todos los picos están bien definidos y no se observa la presencia de bandas anchas podemos deducir un alto grado de cristalinidad en la muestra.

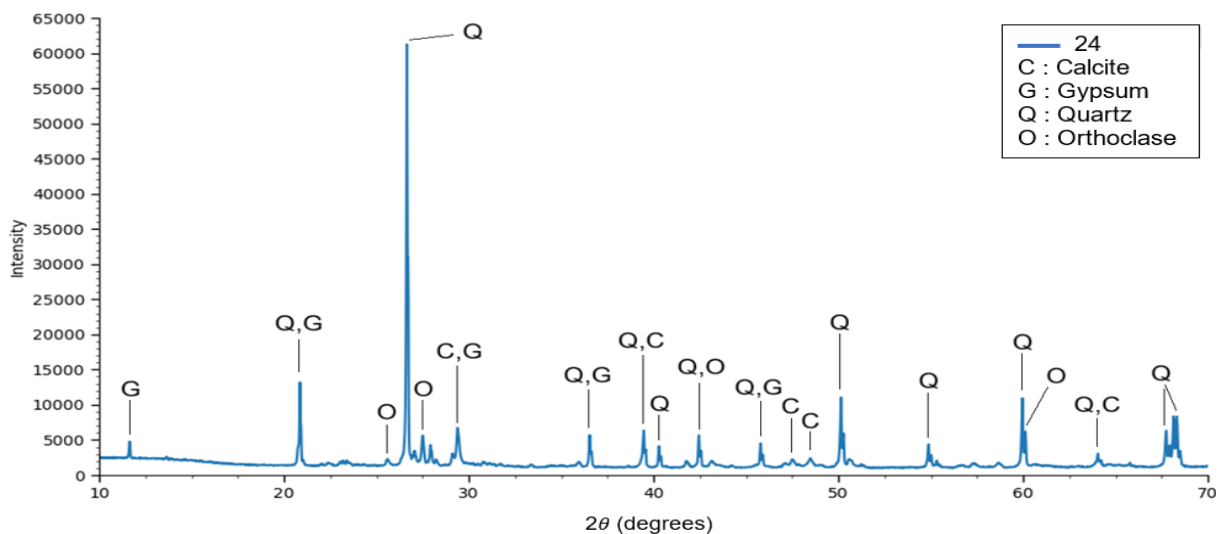


Figura 6: Difractograma de Rayos X de la muestra 24, con identificación de los picos.

El pico con mayor intensidad situado en un ángulo $2\theta = 26,65^\circ$ corresponde al pico principal del cuarzo (SiO_2), por lo que se puede deducir que este corresponde al componente mayoritario. Además, si estudiamos el resto

de picos del difractograma podemos observar como la mayoría corresponde a este compuesto. Haciendo uso de la base de datos y de los resultados obtenidos mediante las otras técnicas podemos demostrar la presencia de la calcita ($CaCO_3$), la cual queda de manifiesto con el pico situado en $2\theta = 29,39^\circ$. Además, se puede correlacionar la presencia del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) con el pico $2\theta = 11,65^\circ$ en el que no contribuye ningún otro componente. Como último elemento, se encuentra la ortoclasa ($KAlSi_3O_8$), mineral perteneciente a los feldespatos, el cual explica el pico $2\theta = 27,51^\circ$.

3.2.2. FTIR

En la Figura 7, se presenta el espectro infrarrojo de la muestra, donde se puede observar que la mayoría de picos de absorción se encuentran en longitudes de onda menores a 1800 cm^{-1} . En la zona por encima de los 1800 cm^{-1} aparecen bandas poco intensas. En este caso, se puede diferenciar la presencia de tres picos de absorción situados en 3239 cm^{-1} , 3406 cm^{-1} y 3552 cm^{-1} vinculados al modo de tensión ν_1 ν_3 del agua, esto delata la presencia del yeso cuya estructura cristalina presenta dos moléculas de agua [16].

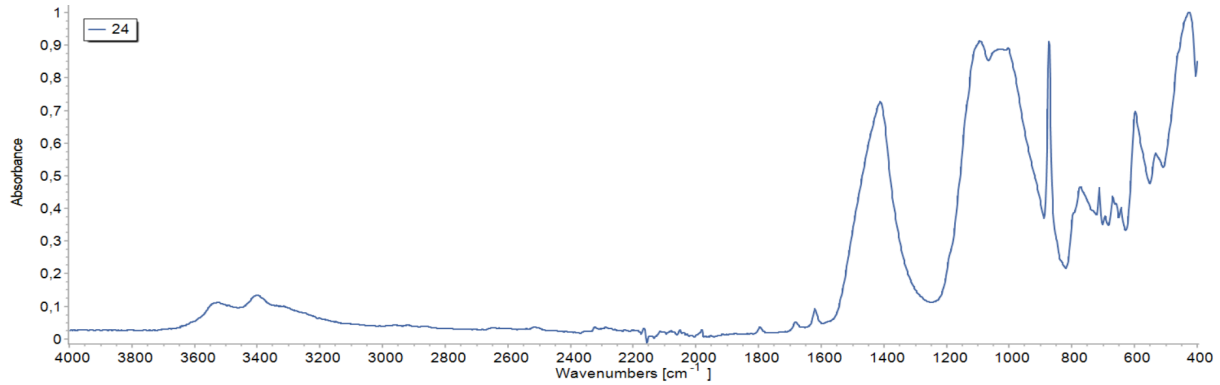


Figura 7: Espectro FTIR de la muestra 24.

En la Figura 8 podemos observar la zona correspondiente a longitudes de onda menores de 1800 cm^{-1} , además en la parte inferior de la figura se muestran los espectros de los componentes puros localizados en la muestra.

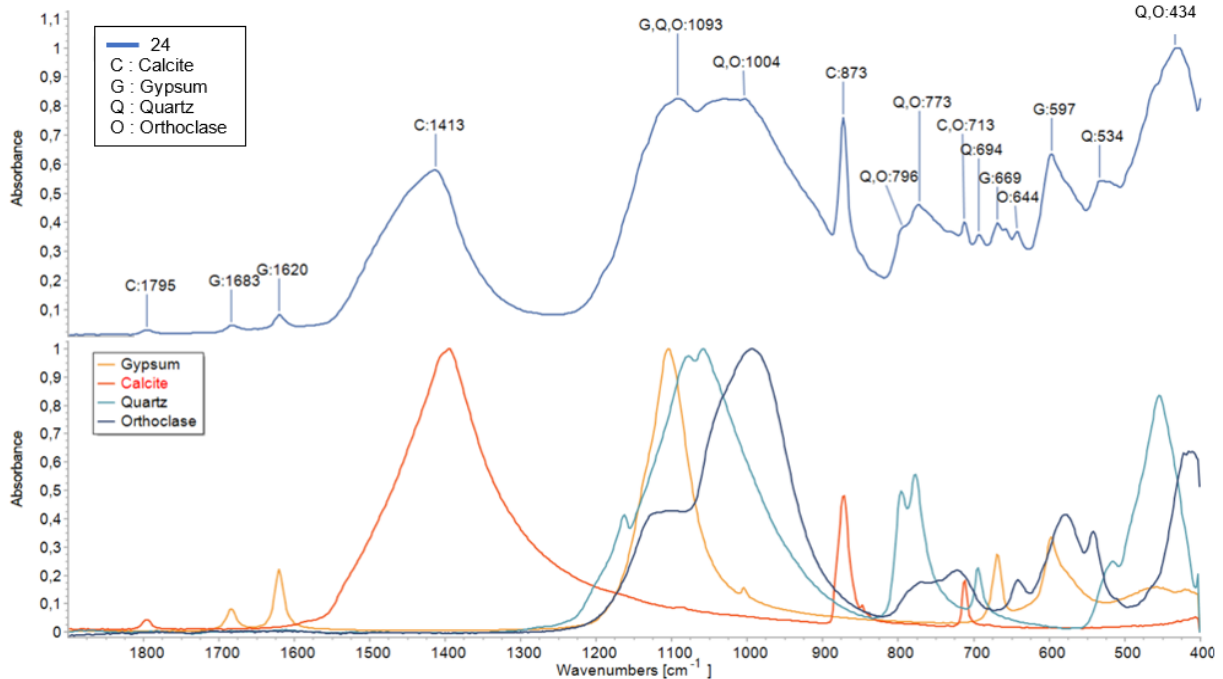


Figura 8: Comparación del espectro FTIR de la muestra 24 con sus componentes.

La presencia del cuarzo queda de manifiesto en la banda localizada entre 1100 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , debida a los modos de tensión antisimétricos del grupo $\text{Si} - \text{O}$. Además, el doblete correspondiente a los modos de tensión simétricos del grupo Si-O aparecen en 773 cm^{-1} y 796 cm^{-1} , los cuales no se aprecian claramente, debido a la presencia de ortoclasa y yeso. En nuestro espectro aparece un pico de absorción en 694 cm^{-1} vinculado al modo de deformación angular simétrico del Si-O del cuarzo y una banda en torno a 434 cm^{-1} , pudiendo tener una contribución del modo de deformación angular antisimétrico del Si-O del cuarzo[17]. La presencia de la calcita es estudiada mediante los mismos picos de absorción que en la muestra G1, los cuales se diferencian con claridad.

La identificación del yeso se puede estudiar claramente con los picos vinculados a las moléculas de agua presentes en su estructura, donde además de los picos mencionados anteriormente, para longitudes de onda altas, se puede diferenciar un doblete localizado en 1683 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} , vinculados a los modos de deformación de la molécula de agua, ligados al ión de calcio y al ión sulfato respectivamente. Como se mencionó anteriormente, la banda localizada entre 1100 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} se ensancha debido a la presencia de yeso, vinculado con el modo de tensión antisimétrico SO_4^{2-} . Además, en nuestro espectro aparecen dos pequeños picos debidos al modo de tensión de deformación antisimétrico localizados en 669 cm^{-1} y 597 cm^{-1} [16].

El último componente encontrado en nuestra muestra es la ortoclasa, cuya diferenciación mediante infrarrojos es complicada, ya que la mayoría de sus picos de absorción se encuentran solapados con los de otros elementos. De todas formas, se puede apreciar una contribución a la banda $1100\text{ cm}^{-1} - 1000\text{ cm}^{-1}$, la cual se debe a los modos de tensión Si-O y Si(Al)-O , y un pequeño pico situado en 644 cm^{-1} , el cual se debe al modo de deformación angular del O-Si(Al)-O [18].

3.2.3. Raman

En la Figura 9, se presenta el espectro resultante de la medición de la muestra. A partir de éste, podemos empezar a identificar las bandas y los picos característicos que permitan caracterizar la muestra con esta técnica.

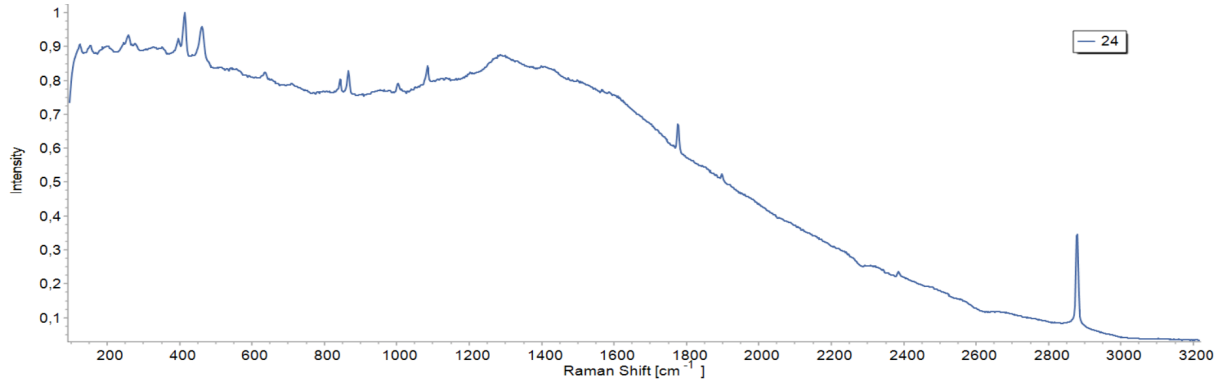


Figura 9: Espectro Raman de la muestra 24.

Nos vamos a concentrar en la parte del espectro en la que se obtiene mejor señal, es decir, de 0 hasta 1200 cm^{-1} , como se puede apreciar en la Figura 10. Partiendo de la información obtenida en el análisis de Rayos X y FTIR, podemos realizar consultas en las bases de datos para la identificación de los picos característicos de la muestra.

Como se observa en la Figura 10, mediante la comparación de los espectros Raman con los componentes identificados en las técnicas anteriores, el pico observado en 1084 cm^{-1} se asocia al pico de mayor intensidad de la Calcita correspondiente al modo ν_1 de estiramiento simétrico del CO_3 . Otros picos asociados a la Calcita son 277 cm^{-1} y el 153 cm^{-1} , ambos del modo traslacional de la red $T(\text{Ca}, \text{CO}_3)$ y el 710 cm^{-1} correspondiente al modo simétrico ν_4 de deformación del ión CO_3^{2-} [6].

El pico en 1003 cm^{-1} se corresponde al pico principal del yeso debido a la simetría A_g del modo $\nu_1(\text{SO}_4)$, el de 413 cm^{-1} también de la simetría A_g del modo $\nu_2(\text{SO}_4)$. Las contribuciones a los picos en 198 cm^{-1} y 153 cm^{-1} corresponden a la simetría A_g de las vibraciones reticulares y la contribución al pico en 636 cm^{-1} correspondiente a la simetría A_g del modo $\nu_4(\text{SO}_4)$ [19] [20].

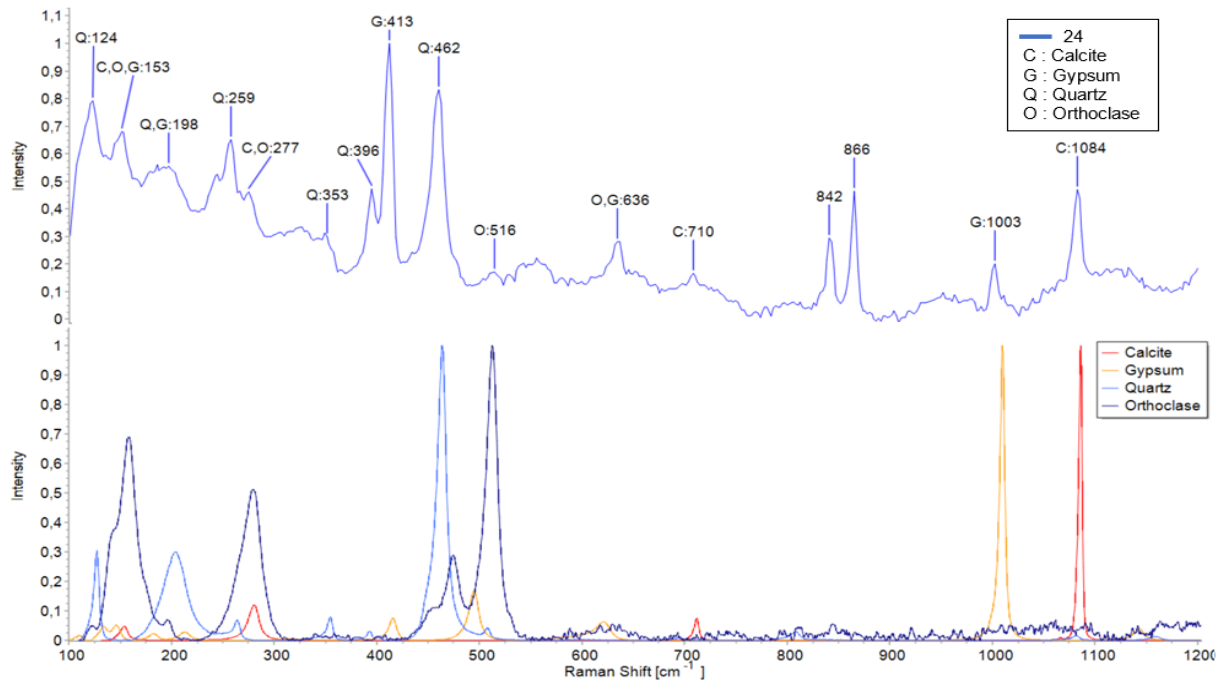


Figura 10: Comparación del espectro Raman de la muestra 24 con sus componentes.

Los picos correspondientes al cuarzo son el que está en la posición 462 cm^{-1} que pertenece a la simetría A_g asociado a los movimientos radiales de los átomos de oxígeno, 124 cm^{-1} y 259 cm^{-1} pertenecientes a la clase E_1 y E_2 respectivamente, la contribución al pico en 198 cm^{-1} perteneciente a la simetría A_1 asociado al movimiento radial de los átomos de silicio, el pico en 353 cm^{-1} correspondiente al modo simétrico A_2 asociados al movimiento de los átomos de oxígeno a lo largo del eje óptico, el pico en 396 cm^{-1} pertenecientes a las clases $E_1 + E_2$ [21] [22].

Los picos pertenecientes a ortoclasa están en 516 cm^{-1} y contribuciones a los picos 153 cm^{-1} , 277 cm^{-1} , 636 cm^{-1} [14], [23].

Para concluir, en esta muestra tampoco hemos podido identificar los picos que se encuentran en las posiciones 842 cm^{-1} y 867 cm^{-1} , los cuales coinciden con los picos sin identificar en la muestra anterior. Por tanto, inferimos que es uno o varios componentes comunes a ambas. En este caso, sería más factible la identificación de alguno de estos picos como debidos a la presencia de algún feldespato [14], ya que en esta muestra hemos encontrado un feldespato como la ortoclasa.

3.2.4. Discusión de los resultados

La caracterización de la Muestra 24 revela un mortero de cal, donde cada componente juega un rol específico en su composición y propiedades. La calcita, identificada como el material ligante principal es fundamental para la cohesión y durabilidad del material. El cuarzo funciona como un agregado proporcionando consistencia al mortero. La ortoclasa es otro agregado, el cual podría indicar la inclusión de materiales locales en la fabricación del mortero. Este hallazgo abre la posibilidad de que otros minerales de composición similar estén presentes, aunque no hayan sido detectados de manera específica en este análisis. El yeso podría haber sido añadido intencionadamente para modificar las propiedades del mortero, como mejorar la trabajabilidad o el tiempo de fraguado. Alternativamente, su presencia podría ser el resultado de procesos de degradación o contaminación externa a lo largo del tiempo [12].

4 Conclusión

Con este trabajo se ha conseguido realizar un análisis prácticamente completo de dos muestras desconocidas, a través de la combinación de técnicas fundamentales de caracterización como son Difractometría de Rayos X y espectroscopía vibracional FTIR y Raman. Las técnicas de XRD, FTIR y Raman han resultado ser herramientas complementarias y poderosas para la identificación de minerales en las muestras estudiadas. Sin embargo, en Espectroscopía Raman se han obtenidos picos en 842 cm^{-1} y 866 cm^{-1} para ambas muestras, lo que resulta bastante extraño, aún cuando son de naturaleza distinta. Esto podría sugerir que tienen uno o varios elementos en común. Quizás, mediante el uso de esta técnica para el análisis de muestras heterogéneas como éstas, podría ser más óptimo el uso de la técnica de Espectroscopía Raman en modo macro, ya que con Espectroscopía Raman en modo micro solo se analiza la muestra para una región prácticamente puntual. De forma que hay compuestos que no se pueden analizar correctamente, debido a que no se presentan con notoriedad en el área de muestreo o incluso que haya trazas de compuestos muy minoritarios en la muestra. En la muestra G1 se ha hallado la presencia de calcita, goetita, hematita y barita, por tanto, se podría corresponder con un pigmento. Mientras que, en la muestra 24 se ha encontrado que está compuesta por yeso, calcita, cuarzo y ortoclasa, por lo que, se podría corresponder con un mortero de cal.

Referencias

- [1] Y. Peter and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] “www.ba.ic.cnr.it/softwareic/qualxweb/.”
- [3] “www.effemm2.de/spectragryph/index.html.”
- [4] “www.effemm2.de/spectragryph/down_databases.html.”
- [5] M. Falk and T. Ford, “Infrared spectrum and structure of liquid water,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 44, no. 14, pp. 1699–1707, 1966.
- [6] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, and S. Pandi, “Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure,” *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, vol. 37, no. 9, pp. 892–899, 2006.
- [7] U. Aroke, A. Abdulkarim, and R. Ogubunka, “Fourier-transform infrared characterization of kaolin, granite, bentonite and barite,” *ATBU journal of environmental technology*, vol. 6, no. 1, pp. 42–53, 2013.
- [8] S. Gialanella, F. Girardi, G. Ischia, I. Lonardelli, M. Mattarelli, and M. Montagna, “On the goethite to hematite phase transformation,” *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 102, no. 3, pp. 867–873, 2010.
- [9] D. Walter, G. Buxbaum, and W. Laqua, “The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 63, pp. 733–748, 2001.
- [10] U. Schwertmann and E. Murad, “Effect of ph on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 31, pp. 277–284, 1983.
- [11] M. Abrashev, V. Ivanov, B. Stefanov, N. Todorov, J. Rosell, and V. Skumryev, “Raman spectroscopy of alpha-FeOOH (goethite) near antiferromagnetic to paramagnetic phase transition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 127, no. 20, 2020.
- [12] I. M. Martínez, “Análisis y caracterización de morteros de construcción del castillo de coca (coca, segovia),”
- [13] R. Krishnan, “Raman spectra of the second order in crystals: Part iv. barytes,” in *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*, vol. 23, pp. 288–295, Springer, 1946.
- [14] T. Mernagh, “Use of the laser raman microprobe for discrimination amongst feldspar minerals,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 22, no. 8, pp. 453–457, 1991.
- [15] V. Hurtado García *et al.*, “Desarrollo de una base de datos de pigmentos históricos mediante espectroscopía infrarroja y colorimetría,” 2021.
- [16] G. Anbalagan, S. Mukundakumari, K. S. Murugesan, and S. Gunasekaran, “Infrared, optical absorption, and epr spectroscopic studies on natural gypsum,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 50, no. 2, pp. 226–230, 2009.
- [17] J. Hlavay, K. Jonas, S. Elek, and J. Inczedy, “Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by ir spectrophotometry and other instrumental methods—ii. investigations on quartz and feldspar,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 26, pp. 139–143, 1978.
- [18] K. Iishi, T. Tomisaka, T. Katô, and Y. Umegaki, “The force field of k feldspar,” *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 134, no. 1-6, pp. 213–229, 1971.
- [19] N. Krishnamurthy and V. Soots, “Raman spectrum of gypsum,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 49, no. 7, pp. 885–896, 1971.
- [20] B. Berenblut, P. Dawson, and G. Wilkinson, “The raman spectrum of gypsum,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 27, no. 9, pp. 1849–1863, 1971.

- [21] R. S. Krishnan, “Raman spectrum of quartz,” *Nature*, vol. 155, no. 3937, pp. 452–452, 1945.
- [22] B. D. Saksena, “Analysis of the raman and infra-red spectra of α -quartz,” in *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*, vol. 12, pp. 93–139, Springer India New Delhi, 1940.
- [23] J. J. Freeman, A. Wang, K. E. Kuebler, B. L. Jolliff, and L. A. Haskin, “Characterization of natural feldspars by raman spectroscopy for future planetary exploration,” *The Canadian Mineralogist*, vol. 46, no. 6, pp. 1477–1500, 2008.