

POLIMORFOS DE ALTA PRESIÓN DE SÍLICE EN LAS IMPACTITAS DE CHICXULUB, MÉXICO—RESULTADOS DE ESPECTROMETRÍA RAMAN

Elena Lounejeva^{1,*},
Mikjail Ostroumov², y
Gerardo Sánchez-Rubio¹

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de espectrometría Raman dirigido a la búsqueda de fases de alta presión de sílice por métodos no destructivos en la brecha proveniente del cráter Chicxulub, México. El estudio fue realizado directamente sobre una placa pulida de la roca entera. En algunos de los espectros fueron observadas líneas correspondientes a la coesita, una mayor, cercana a 520 cm^{-1} , y otras de menor intensidad, de alrededor de $119, 178, \text{ y } 272\text{ cm}^{-1}$, y también a la estishovita ($231, 587, 752\text{ cm}^{-1}$). La presencia de estas fases de alta presión de SiO_2 en las rocas del cráter fortalece la idea de su origen por impacto. En la parte metodológica se destaca la utilidad del método Raman como herramienta poderosa en el campo de la mineralogía contemporánea.

Palabras clave: Cráter Chicxulub, espectrometría Raman, polimorfos de SiO_2 , estishovita, coesita, brecha de impacto.

ABSTRACT

Preliminary results of Raman spectrometry applied in the search of high pressure silica polymorphs in the impact breccia of the Chicxulub crater, Mexico, are presented. The study was carried directly on a polished slab. The lines corresponding to coesite (one major near to 520 cm^{-1} and others of minor intensity, about $119, 178, 272\text{ cm}^{-1}$) and to stishovite ($231, 587, 752\text{ cm}^{-1}$) were observed in some of the spectra. These results allow us to infer the presence of high pressure SiO_2 polymorphs in the Chicxulub impactites. This evidence lends support to the origin by impact of the structure.

Key words: Chicxulub crater, Raman spectrometry, SiO_2 polymorphs, stishovite, coesite, impact breccia.

INTRODUCCIÓN

El gigantesco cráter de impacto Chicxulub ($> 200\text{ km}$), se encuentra sepultado por varios centenares de metros ($400\text{-}1,000\text{ m}$) (Pilkington et al., 1994) de depósitos marinos de plataforma en el borde septentrional de la península de Yucatán. La presencia de cuarzo de choque (Hildebrand et al., 1991, y otros posteriores), vidrio diaplético de cuarzo, textura ballen en SiO_2 y de colador en feldespatos en brechas de fusión (Sánchez-Rubio y Lounejeva, 1997), constituyen evidencias petrográfico-mineralógicas importantes del origen por impacto del cráter Chicxulub. Todos estos rasgos fueron determinados en láminas delgadas de rocas de Chicxulub, por medio del microscopio petrográfico. Los minerales polimorfos de alta presión, sin embargo, son considerados como la

evidencia más sólida de impacto, y son de esperar en un evento de la magnitud del ocurrido en Chicxulub. La sílice es uno de los componentes más comunes y durables de la corteza terrestre en forma de cuarzo alfa trigonal. Durante un gran impacto meteorítico dos polimorfos más densos de sílice, la coesita monoclinica y la estishovita tetragonal, pueden formarse a partir de cuarzo, a presiones mayores de $3\text{ a }10\text{ GPa}$ (Hemley et al., 1994). Si bien la coesita puede formarse en condiciones de metamorfismo extremo en las profundidades de la Tierra, éstas no son suficientes para producir estishovita. De tal modo que la formación de ésta, en la Tierra, solamente puede darse en los sitios de impactos meteoríticos (e.g., Chao et al., 1962), como consecuencia de las fuertes presiones producidas por las ondas de choque. Estos minerales son difíciles de detectar por métodos convencionales, en virtud de su escasa abundancia y desarrollo mínimo en tamaño. La identificación por el método de difracción de rayos X requiere, a su vez, de un preconcentrado de la muestra y, por lo tanto, la destrucción de gran cantidad de material (Fahey, 1964). La necesidad de usar métodos no destructivos se hace más obvia en el caso de Chicxulub, ya que se trata de material cuya

¹Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510, D.F.

* elenal@servidor.unam.mx

²Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Depto. De Geología y Mineralogía, Ciudad Universitaria, A.P. 52-B, C.P. 58000, Morelia, Michoacán, México

disponibilidad es sumamente limitada. Este trabajo representa la continuación de la búsqueda de polimorfos de alta presión de sílice por métodos espectroscópicos no destructivos (Gómez et al., 1997; Lounejeva et al., 1997). El método de espectrometría Raman ha sido aplicado antes al estudio de impactitas del cráter Vredefort, en África del Sur, y la coesita fue detectada en una muestra entera y prepulida (Halvorson y McHone, 1992). En el presente trabajo el método Raman se aplicó a la caracterización mineralógica de las brechas de impacto del cráter Chicxulub y se examinaron en general las posibilidades del método para el estudio de las impactitas. Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos en estudios anteriores de polimorfos de sílice por el método de Raman (Hemley, 1987; Gillet y Le Cléac'h, 1990).

METODOLOGÍA

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL MÉTODO SELECCIONADO

El método Raman se basa en la interacción de un haz de luz monocromática (de frecuencia bien definida), con la materia. Cuando la luz atraviesa un medio material, ocurren fenómenos llamados de esparcimiento o dispersión (scattering). En estos fenómenos, una pequeña fracción de luz se dispersa en todas las direcciones por interacción con el medio. Una fracción de la luz dispersada por la muestra conservará la frecuencia de la luz incidente (dispersión elástica o de Rayleigh), y el resto tendrá frecuencia diferente (dispersión Raman, inelástica). La dispersión Raman brinda información espectral sobre el medio material que la produce y su análisis constituye la espectrometría Raman, que se usa principalmente en el estudio de la vibración molecular. Un espectro Raman se caracteriza por la presencia de bandas, a cada una de las cuales corresponde un modo específico, o bien, uno de los grados de libertad de los movimientos vibracionales, y el conjunto de éstos refleja la geometría del entorno estructural. La intensidad en los espectros Raman es muy compleja; se compone de las intensidades dispersas en todas las direcciones y representa otra característica importante del espectro Raman. Los fundamentos del fenómeno y bases del método Raman pueden encontrarse con mayor detalle en varios compendios de física y de mineralogía avanzada (e.g., Bermejo, 1988; Marfunin, 1995).

En los últimos 20 años el método de la espectrometría Raman ha encontrado un amplio uso en las Ciencias de la Tierra, específicamente en investigaciones mineralógicas y petrográficas de diversa índole. Este método es no-destructivo, bastante rápido, económico (sin contar la adquisición del equipo), y no exige ninguna preparación especial de las muestras bajo análisis. En un principio, la espectrometría Raman se utilizó principalmente para la investigación y determinación del grado de orden-desorden estructural en sustancias poco ordenadas, como vidrios y fusiones tanto

artificiales como naturales (White, 1975; McMillan y Piriou, 1983; White y Minser, 1984; McMillan y Remmele, 1986). Cada vez se conocen mejor las posibilidades que presenta este método para el estudio cristaloquímico de sustancias cristalinas. En particular, existen algunos ejemplos concretos del uso de la espectrometría Raman en la mineralogía (Orlov y Guseva, 1989; Gacharova et al., 1997; Ostroumov et al., 1999). Dichos ejemplos incluyen:

- investigaciones cristaloquímicas (caracterización de centros de color de minerales, orden-desorden en las estructuras; estudio de los microcristales hasta 100 Å (Ishikawa et al., 1985), politipos, soluciones sólidas, transformaciones de fases, etc.),
- análisis de fases minerales (e.g., identificación de los miembros en series isomorfas),
- estudio de inclusiones (sólidas y de fluidos),
- identificación de minerales y sus variedades,
- cálculo de las constantes termodinámicas de los minerales.

Las principales ventajas de la espectroscopía Raman son las siguientes:

- alta resolución espectral (0.001 cm^{-1}), y espacial ($1 \mu\text{m}$),
- rapidez en la adquisición de espectros (10-12 seg),
- posibilidad de investigación de soluciones acuosas y fusiones producidas por temperaturas altas,
- capacidad de investigación de transiciones de baja frecuencia,
- diversidad de muestras: polvo microcristalino (10-12 g), cristal solo (hasta de $1 \mu\text{m}$), tableta prensada de una mezcla de polvos, formación natural en la superficie o en la profundidad de un cristal de diferente dimensión y naturaleza.

No obstante, existe una serie de factores que pueden obstaculizar la obtención de los espectros Raman. Entre ellos se encuentran la luminiscencia, opacidad del mineral para la radiación excitada y dispersión de la radiación monocromática por las heterogeneidades.

Algunas de estas desventajas fueron superadas en los últimos años, utilizando el método FT-Raman con fuente láser en la región del infrarrojo cercano.

Hay que subrayar que la espectrometría Raman se muestra mucho más sensible al estado del orden y desorden estructural de los materiales que la espectrometría infrarroja, la difracción de rayos X u otros métodos físicos habituales. Esta sensibilidad se debe, esencialmente, al hecho de que las bandas Raman son, por su naturaleza, más estrechas que las bandas de absorción infrarroja, de tal manera que un posible ensanchamiento de estas líneas indicaría un aumento en el desorden estructural del material en estudio. De este modo, los espectros Raman representan una valiosa información complementaria para la determinación de estructuras cristalinas de diferentes compuestos, tanto naturales como artificiales, y facilita la caracterización adecuada de las propiedades cristaloquímicas de minerales en muestras heterogéneas.

En particular, este método es muy adecuado para distinguir las variedades estructurales de los minerales, ya que la sensibilidad de los parámetros del espectro Raman

característico (frecuencias vibracionales e intensidades difusas de las bandas), permite determinar cambios muy débiles en la estructura cristalina.

INSTRUMENTO Y CONDICIONES DE ANÁLISIS

Para este estudio fue utilizado el espectrómetro Raman modelo Brüker RFS 100, con el láser Nd/YAG y potencia de 360 mW, con longitud de onda de 1,064 nm, del Laboratorio de Física Cristalina del Instituto de Materiales de la Universidad de Nantes (Francia). Los espectros fueron obtenidos bajo las siguientes condiciones de registro: intervalo espectral, 100-4,000 cm^{-1} ; acumulación, 1,000 espectros; resolución espectral de 2 a 4.0 cm^{-1} . Todos los espectros se obtuvieron en condiciones analíticas semejantes, razón por la cual las intensidades de las bandas pueden ser directamente comparadas entre un espectro y otro. Todas las medidas fueron hechas a temperatura ambiente. Algunas muestras fueron analizadas con un espectrómetro Raman T64000 Jobin Yvon equipado con un láser de argón con longitud de onda en la región visible ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$). El montaje de las muestras permitió registrar los espectros tanto en la configuración macroscópica como en la microscópica. La superficie estudiada varía entonces de 1 mm^2 en la configuración macroscópica, a 10 μm^2 bajo el microscopio. Los espectros fueron comparados y presentados usando el programa GRAMS 386c.

MATERIAL DE ESTUDIO

Una placa de 10 x 6 cm de la brecha de impacto proveniente del núcleo 14 (1,208-1,211 m b.n.m.), correspondiente al pozo de exploración Yucatán 6 de PEMEX, fue seleccionada como muestra de estudio (Figura 1). La roca es una brecha polimíctica. La matriz de la brecha ocupa cerca del 50% en volumen, y se compone principalmente de calcita micrítica, de acuerdo con estudios de catodoluminiscencia realizados con anterioridad. Los clastos llegan a medir hasta un centímetro. Entre los clastos predominan fragmentos del basamento cristalino (ígneo y metamórfico), notablemente transformados por el impacto, y fragmentos arcillosos de forma subredondeada, los cuales representan, probablemente, material fundido por el impacto y posteriormente alterado por procesos hidrotermales. Una proporción menor de los clastos está constituida por material sedimentario, prevaleciendo los clastos ricos en calcita y anhidrita sobre los de sílice. Cabe señalar que la proporción entre los clastos de diferente litología varía significativamente de un lugar a otro en el espacio reducido comprendido por el núcleo. Cristales de cuarzo chocado con rasgos planos de deformación se encuentran esporádicamente en la roca. La inspección mineralógica preliminar de la muestra permite concluir que la roca sufrió alteración hidrotermal de baja temperatura.

La muestra fue inspeccionada cuidadosamente con el microscopio estereoscópico, a fin de localizar los fragmentos del

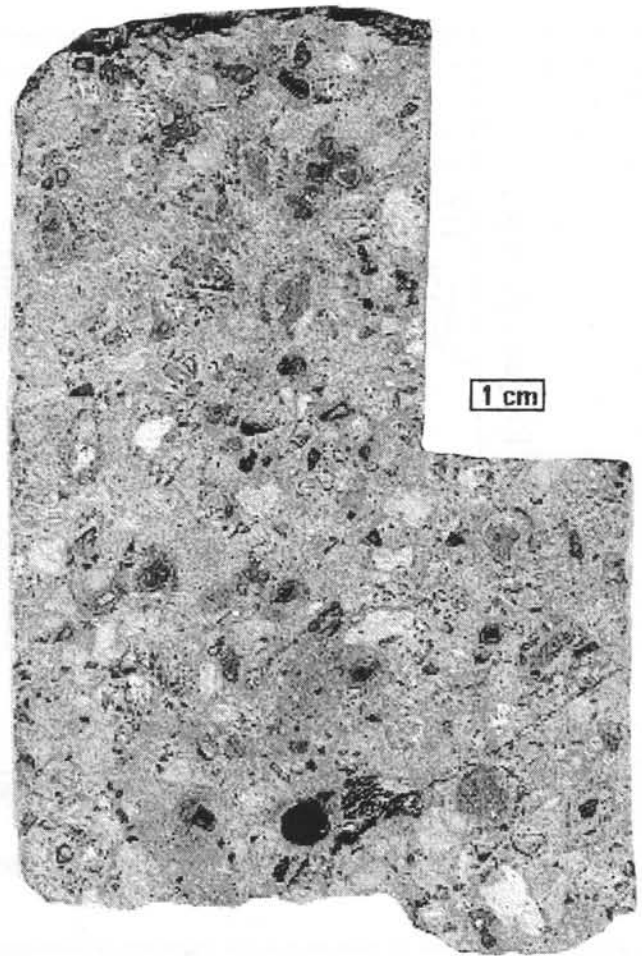


Figura 1. Muestra de la brecha de impacto proveniente del núcleo 14 del pozo Yucatán 6, de PEMEX.

basamento cristalino en los cuales era probable la presencia de polimorfos de alta presión. En consecuencia, más de 30 sitios fueron seleccionados para el análisis por espectrometría Raman.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros fueron obtenidos por medio de un barrido detallado en cada uno de los fragmentos de interés. En la mitad de los fragmentos analizados de esta manera fue identificada calcita como fase principal, con líneas características cercanas a 152, 278, 710 y 1,084 cm^{-1} . Las fases dominantes identificadas en otros fragmentos son albita (479, 508 cm^{-1}) y cuarzo (464 cm^{-1}). En cuatro fragmentos fueron detectadas otras modificaciones de sílice: coesita y estishovita (Figura 2), además de albita, cuarzo y calcita. La coesita natural se caracteriza por una línea más intensa, cercana a 521 cm^{-1} , y otras de menor intensidad, alrededor de 117, 177 y 270 cm^{-1} (Boyer *et al.*, 1985). Todas estas líneas se observan en los espectros (Figura 2a) de dos fragmentos de naturaleza petrográfica semejante. La estishovita, tanto natural como sintética, se caracteriza por las líneas cercanas a 230, 590 y 750 cm^{-1} (Hemley *et al.*, 1986), detectadas en los espectros

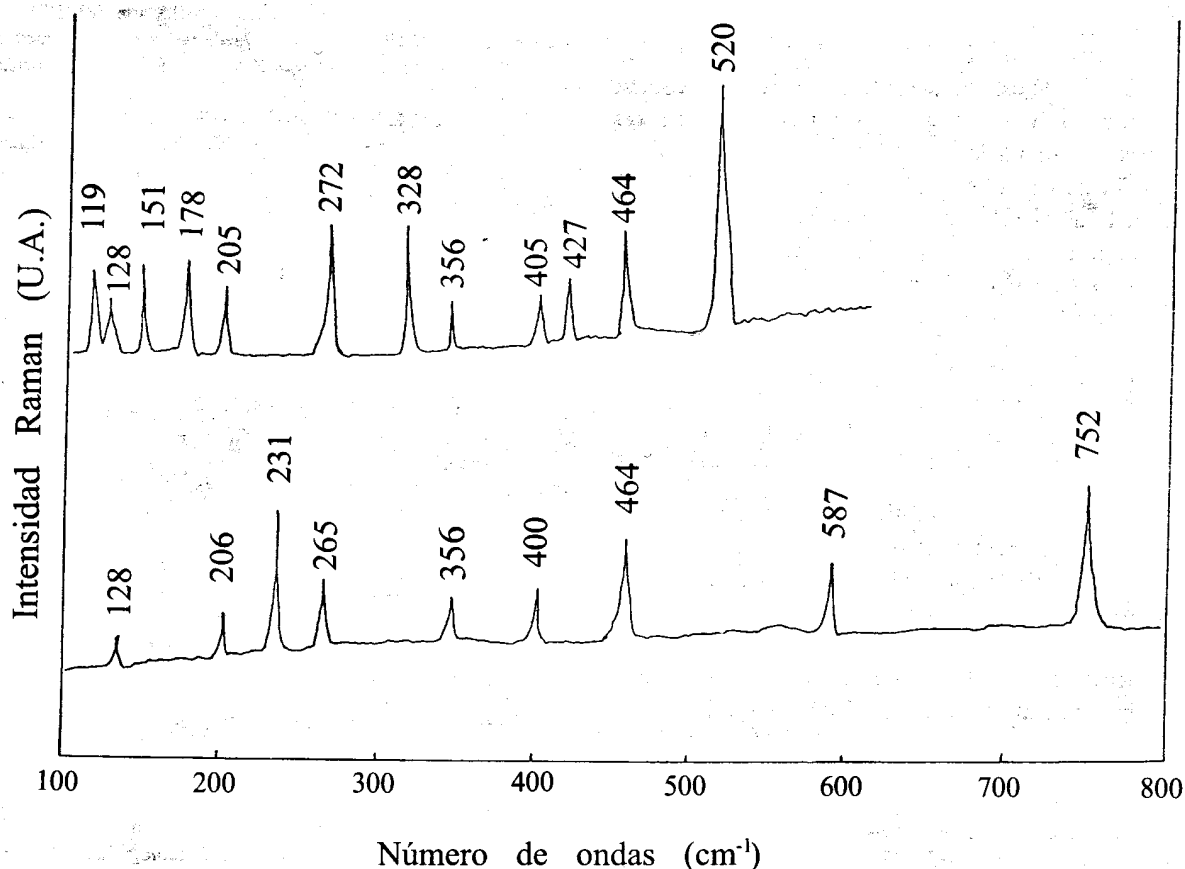


Figura 2. Espectros Raman obtenidos de los cuatro fragmentos de basamento. La línea 464 cm^{-1} es la más típica de cuarzo. Las líneas 520 , 119 , 178 y 272 cm^{-1} se atribuyen a la coesita (a) y las líneas 231 , 587 , y 752 cm^{-1} , a la estishovita (b).

Raman (Figura 2b) de otros dos fragmentos. Basándose en la identificación detallada de los modos vibracionales para diferentes modificaciones de sílice (Bates, 1972; Etchepare *et al.*, 1974, 1978; Sharma *et al.*, 1981), estas bandas fueron asignadas a los modos vibracionales conocidos bajo abreviaciones B_{1g} , E_g , A_{1g} . Los siguientes razonamientos de carácter teórico general contribuyen a nuestra interpretación de los espectros: los espectros Raman reflejan movimientos de los átomos en su entorno químico-estructural, en este caso, de Si y O en coordinación tetraédrica en la estructura de armazón (*framework*) de diferentes fases de sílice. Las líneas superiores a 600 cm^{-1} se encuentran en correlación con los modos de las uniones Si-O intratetraédricas (modos de valencia), mientras que la aparición de las bandas por debajo de 400 cm^{-1} se debe a los modos de los ángulos Si-O-Si intertetraédricos (modos de torsión y deformación de las cadenas). Las vibraciones responsables de una banda en la región $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a las vibraciones más potentes, relacionadas con el número de miembros en los anillos formados por los tetraedros SiO_4 en estructuras cíclicas con base en sílice. Por ejemplo, fue establecido que las estructuras con cuatro tetraedros SiO_4 (como en coesita o feldespato), tienen varios modos T-O-T* por arriba de 500 cm^{-1} , mientras que las

estructuras cíclicas con seis miembros (cuarzo, cristobalita, tridimita) presentan un solo modo del mismo tipo por debajo de 400 cm^{-1} (Sharma *et al.*, 1981). De acuerdo con estos datos, los fragmentos estudiados contienen tanto las fases con unidades cíclicas de seis miembros (cuarzo), como de cuatro (coesita). El espectro Raman de la estishovita se distingue esencialmente de las demás fases de sílice por la coordinación octaédrica de sílice (SiO_6).

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Nuestros resultados apoyan los obtenidos previamente obtenidos por Gómez y colaboradores (1997), quienes realizaron un estudio similar pero con FTIR (infrarojo con transformada de Fourier) en el laboratorio de física atómica y molecular (FAM) de la Facultad de Ciencias (UNAM). Estos estudios dan la base para creer que las fases de alta presión de sílice (coesita y estishovita) se encuentran presentes en la brecha poliméctica de la estructura Chicxulub, con lo cual la

* El ángulo T-O-T en modificaciones de sílice fue definido en varios trabajos de investigaciones estructurales (Hemley *et al.*, 1994).

hipótesis de su origen por impacto meteorítico se ve favorecida.

Las alternativas que ofrece el método Raman son cada vez más amplias, y este estudio permite afirmar que se dispone de una herramienta adicional muy poderosa en las investigaciones mineralógicas.

Con el fin de consolidar este resultado preliminar, se tiene programado un estudio más amplio sobre mayor cantidad de material, complementado por un estudio petrográfico de fragmentos en los cuales la presencia de coesita fue detectada por espectrometría Raman, así como un estudio comparativo de los espectros Raman del material de Chicxulub y los de muestras patrón de coesita y estishovita sintéticos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su sincero agradecimiento a Fernando Ortega Gutiérrez y otro árbitro anónimo por sus comentarios constructivos sobre el trabajo, así como a Juan Tomás Vásquez Ramírez por su valiosa ayuda en la preparación del material de estudio en el taller de laminado del Instituto de Geología (UNAM), también a Ofelia Barrientos y Soledad Medina por realizar las búsquedas bibliográficas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bates, J.B., 1972, Raman spectra of α - and β - cristobalite: *Journal of Chemical Physics*, v. 57, p. 4,042-4,047.
- Bermejo, D., 1988, Introducción a la Espectrometría Raman: Washington, D.C. 78 p.
- Boyer H., Smith D., Chopin C., y Lasnier B., 1985, Raman Microprobe Determinations of Natural and Synthetic Coesite: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 12, p. 45-48.
- Chao, E.C.T., Fahey, J.J., Littler, J., y Milton, D.J., 1962, Stishovite, SiO_2 , a very high-pressure new mineral from Meteor crater, Arizona: *Journal of Geophysical Research*, v. 67, p. 419-421.
- Etchepare, J., Merian, M., y Smetankine, L., 1974, Vibrational normal modes of SiO_2 —I. α - and β - quartz: *Journal of Chemical Physics*, v. 60, p. 1,874-1,876.
- Etchepare, J., Merian, M., y Kaplan, P., 1978, Vibrational normal modes of SiO_2 —II. Cristobalite and Tridymite: *Journal of Chemical Physics*, v. 68, p. 1,531-1,537.
- Fahey, J.J., 1964, Recovery of coesite and stishovite from Coconino sandstone Meteor crater, Arizona: *American Mineralogist*, v. 49, p. 1,643-1,647.
- Gillet, Ph., y Le Cléac'h, A., 1990, High-temperature Raman spectroscopy of SiO_2 and GeO_2 polymorphs—anharmonicity and thermodynamic properties at high temperatures: *Journal of Geophysical Research*, v. 95, B13, p. 21,635-21,655.
- Gacharova, B., Mikailova, B. y Konstantinov, L., 1997, Raman spectra of various types of tourmaline: *European Journal of Mineralogy*, v. 9, p. 935-940.
- Gómez, R., Quintana, M., Ridaura, R., Marquina, V., Aburto, S., Marquina, M.L., Jiménez, M., Sánchez-Rubio, G., y Lounejeva, E., 1997, Microscope reflectance IR characterization of materials extracted from the Chicxulub impact crater. Evidence of the presence of coesite and stishovite: *Material Research Society Fall Meeting, Boston, U.S.A.*, p. 583 (DD3.48) (abstract).
- Halvorson, K., y McHone J., 1992, Vredefort coesite confirmed with Raman Spectroscopy: *Lunar and Planetary Science, Conference XXIII*, p. 477-478.
- Hemley R.J., Mao, H.K. y Chao, C.T., 1986, Raman spectrum of natural and synthetic stishovite: *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 13, p. 285-290.
- Hemley, R.J., 1987, Pressure dependence of Raman spectra of SiO_2 polymorphs—alfa-quartz, coesite and stishovite, in Manghnani and Syono, eds.: *High Pressure Research in Mineral Physics*, p. 347-359.
- Hemley, R.J., Prewitt, C.T., y Kingma, K., 1994, High-pressure behaviour of silica, in Heaney, P.J., Prewitt, C.T., y Gibbs, G.V., eds., *Silica—physical behaviour, geochemistry and materials applications: Reviews in Mineralogy*, v. 29, 606 p.
- Hilderbrand, A.R., Penfield, G.T., Kring, D.A., Pilkington, M., Camargo, A., Jacobsen, S.B., y Boynton, W.V., 1991, Chicxulub Crater—A possible K/T boundary impact crater on the Yucatán peninsula, Mexico: *Geology*, v. 19, p. 867-871.
- Ishikawa K., Fujima K., y Komura H., 1985, First order Raman scattering in MgO microcrystals: *Journal of Applied Physics*, v. 57, no.8, p. 2,752-2,756.
- Lounejeva, E., Sánchez-Rubio, G., y Ortega-Gutiérrez, F., 1997, La catodoluminiscencia de impactitas de Chicxulub: *Sociedad Mexicana de Mineralogía, Memorias del IV Coloquio Nacional* p. 7 (resumen).
- Marfunin, A.S., 1995, *Advanced Mineralogy. Methods and Instruments*, v. 2: Springer-Verlag, Berlin.
- McMillan, P.F., y Piriou, B., 1983, Raman spectroscopic studies of silicates and related glass structure: *Bulletin de Mineralogie*, v. 106, 1-2, p. 57-75.
- McMillan, P.F., y Remmele, R.L., 1986, Hydroxyl sites in SiO_2 glass—A note on infrared and Raman spectra: *American Mineralogist*, v. 71, p. 772-778.
- Orlov, A.N., y Guseva, P.K., 1989, Spectrometry Raman in Mineralogy: *Izvestia Akad. Nauk USSR, seria geologicheskaya*, no. 4, p.84-95 (en Ruso).
- Ostromov, M., Fritsch, E., Lasnier, B. y Lefrant, S., 1999, Raman spectrometry of opals: *European Journal of Mineralogy*, v. 11, no. 5, p. 899-908.
- Pilkington, M., Hidebrand, A.R., y Ortiz-Alemán, C., 1994, Gravity and magnetic field modeling and structure of the Chicxulub crater, Mexico: *Journal of Geophysical Research*, v. 99, E6, p. 147 - 162.
- Sánchez Rubio, G., y Lounejeva, E., 1997, Evidencias de impacto meteorítico en las fases cristalinas de Chicxulub, México: *San Luis Potosí, S.L.P., Primer Congreso Nacional de Cristalografía*, p. 183 (resumen).
- Schneider, H., 1978, Infrared spectroscopic studies of experimentally shock-loaded quartz: *Meteoritics*, v. 13, no.2, p-227-234.
- Sharma, S.K., Mammone, J.F., y Nicol M.F., 1981, Raman investigation of ring configuration in vitreous silica: *Nature*, v. 292, p. 140-141.
- White, W.B., 1975, Structural interpretation of lunar and terrestrial minerals by Raman Spectroscopy, in: *Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals*, New York, Academic Press, p. 325-358.
- White, W.B., y Minser, D.G., 1984, Raman spectra and structure of natural glasses: *Journal of Non Crystalline Solids*, v. 67, no. 1-3, p. 45-59.

Manuscrito recibido: Diciembre 1, 1998

Manuscrito revisado recibido: Octubre 5, 1999

Manuscrito aceptado: Octubre 12, 1999