

Capítulo 2 Implementación de un Sistema Láser para Microscopía Raman

Chapter 2 Laser System implementation for Raman Microscopy

FLORES-GIL, Aarón†*, BANDALA-GARCÉS, Magdalena, BENAVIDES, Olena y FLORES-TRUJILLO, Juan Gabriel

Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Facultad de Ingeniería, Avenida Central S/N, Esq. Con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Camp., Mex.

ID 1^{er} Autor: *Aarón, Flores-Gil* / **ORC ID:** 0000-0002-2302-2056, **CVU CONACYT ID:** 121166

ID 1^{er} Coautor: *Magdalena, Bandala-Garcés* / **ORC ID:** 0000-0002-3102-3630

ID 2^{do} Coautor: *Olena, Benavides* / **ORC ID:** 0000-0002-8124-0326, **CVU CONACYT ID:** 339830

ID 3^{er} Coautor: *Juan Gabriel, Flores-Trujillo* / **ORC ID:** 0000-0002-6221-216X, **CVU CONACYT ID:** 36684

DOI: 10.35429/H.2021.16.8.18

A. Flores, M. Bandala, O. Benavides y J. Flores

*aflores@pampano.unacar.mx

S. Figueroa (AA.). Aplicaciones Láser en la Ingeniería. Handbooks-TI-©ECORFAN-Mexico, 2021.

Resumen

En este capítulo se presentan resultados de obtención de espectros Raman de una muestra sedimentaria, por medio de un diseño óptico de microscopía Raman. En este caso, se acopla la sonda de un equipo Raman, al campo de visión del objetivo de microscopio petrográfico, con el propósito de obtener imagen óptica y espectro Raman de manera simultánea. En este diseño se utiliza un láser de 785 nm y un objetivo de microscopio de amplio campo de visión, y como objeto de estudio se utilizó una muestra sedimentaria de la región de Tupilco del Estado de Tabasco. Este sistema micro-Raman nos permiten distinguir la forma del espectro de las componentes del sedimento, permitiendo hacer una clasificación de espectro debido a material orgánico, y de material inorgánico, que en su caso resultan de feldespato, cuarzo, arenisca, magnetita, material carbonatado, y asfaltenos.

Espectroscopía Raman, Microscopio Petrográfico, muestra sedimentaria.

Abstract

In this chapter are presented results of Raman spectra of one sedimentary sample, through an optical design micro-Raman like. The design consists of two instrumental coupled modules. That is, a Raman probe and a petrographic microscope, in order of get out simultaneously optical image and Raman spectrum. The optical system includes a 785 nm laser, and a microscope objective of high aperture vision. The sedimentary sample is from Tabasco State, Mexico. The experimental system allows to get out a distinction of the spectral characteristics of the inhomogeneous sedimentary components, but also allow to make a spectral classification of organic and inorganic detected components, that results of feldespate, quartz, sand, magnetite, carbonaceous material, and asphaltene.

Raman Spectroscopy, Petrographic microscope, sedimentary sample.

Introducción

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material. Hoy en día la Tecnología por espectroscopía Raman se aplica para una diversidad de situaciones de la ciencia, la ingeniería y el área médica. Esta Tecnología requiere de radiación láser incidiendo sobre la superficie de muestras en cualquier estado de la materia; sólida, líquida o gaseosa. Pueden ser orgánica e inorgánica; o bien, una combinación de ellas. La radiación láser induce rotaciones y/o vibraciones de los estados moleculares, por medio del efecto de dispersión inelástica. Estas rotaciones y vibraciones dan lugar a una energía extra denominada emisión Raman que, si bien resulta ser hasta un millón de veces menor a la energía del láser, pueden registrarse bandas espectrales denominadas bandas Raman.

La espectroscopía Raman es un método no destructivo que, inclusive no requiere de preparación previa de las muestras, ni tampoco se requiere de la inclusión de reactivos extras para el registro de las bandas Raman, que puede proveer información sobre especies químicas, y simetría molecular. Sus aplicaciones son diversas, como: la identificación de piedras preciosas, de drogas ilícitas, de explosivos, de minerales carbonatados (N.K. Lünsdorf, J.O. Lünsdorf, 2016). Incluso, se aplica como método para la identificación de diferentes tipos de cáncer (D'Acunto, M., Gaeta, R., Capanna, R. et al. 2020).

Para muestras con una composición heterogéneas; como es el caso de los sedimentos, la espectroscopía Raman puede ser útil para caracterizar la composición molecular de los granos, minerales, y areniscas presentes en este tipo de muestras. En el presente trabajo, se muestra el arreglo experimental para obtener imagen óptica por medio de un microscopio petrográfico de una muestra sedimentaria, y simultáneamente el registro de espectros Raman de algunos componentes del sedimento, y se presenta la clasificación de las componentes de una muestra sedimentaria de la playa Tupilco del Estado de Tabasco, México. Se encontró una diversidad de estructuras espectrales, de tal forma que se pudo reconocer espectros Raman característicos de materiales orgánicos e inorgánicos.

Los sedimentos se consideran como protagonistas importantes en ciclos biogeoquímicos del planeta, colaboran en filtrar, coleccionar, almacenar y conservar elementos minerales y orgánicos de gran relevancia para la vida. En la planeación del manejo de los recursos naturales es de importancia considerar los problemas globales y tener en cuenta las actividades a nivel parcela (Bautista, 2005; 2021).

El estudio de su composición y de la estructura del perfil del suelo son de gran relevancia en conocer los procesos y ciclos biogeoquímicos involucrados, además, de apoyar a conocer la clasificación en su contexto de uso sustentable (IUSS Grupo de Trabajo WRB, 2007).

Diseño del sistema láser de microscopía Raman

En la Facultad de Ingeniería de la Unacar, se cuenta con un equipo de espectroscopía Raman QE65000, equipo que se utiliza para investigación en el laboratorio de óptica y visión. Incluye un láser en el infrarrojo cercano, a 785 nm de potencia variable, y con un espectrógrafo con una ventana espectral efectiva de 0 a 2000 cm^{-1} , y resolución espectral de 4 cm^{-1} .

En la Figura 1. Se muestra una fotografía del equipo QE 65000 de la marca Ocean Optics, cuyas componentes se pueden apreciar. El módulo láser a 785 nm, la sonda RPB 785 de fibras ópticas, el porta muestras, y el espectrógrafo QE 65000.

Figura 1 Equipo de espectroscopía Raman QE 65000

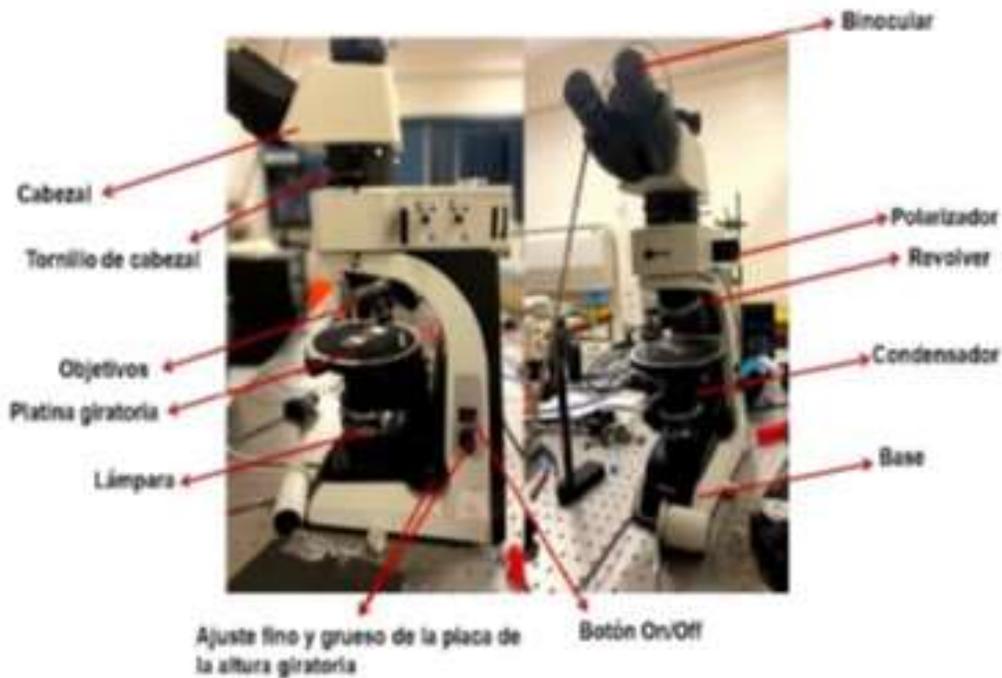


Fuente. Elaboración Propia

La sonda RPB 785 es un arreglo óptico de espejos, desdoblador de haz, y filtro rechaza banda que, permite actuar de forma simultánea como fuente de excitación láser, y además de receptor por reflexión de radiación Raman y Raleigh. Contiene en su externo una punta con una lente con una distancia focal de 7 mm, y según las especificaciones técnicas, la distancia entre la punta y la muestra debe estar en una distancia nominal entre 7 y 10 mm.

En la misma Facultad de Ingeniería, se cuenta con un equipo de microscopio petrográfico trinocular BS-5070TTR, de la marca Best Scope. Equipo que se utiliza para investigación y docencia de la carrera de Geofísica. Este equipo es especial para visualizar muestras sedimentarias, para hacer una clasificación de los granos y minerales, en base a su color y tamaño, pero todo conforme a la imagen óptica del microscopio. En la Figura 2. Se muestra una fotografía del microscopio petrográfico, en la indican cada una de las componentes, destacando la platina circular, el revolver con sus correspondientes lentes objetivos infinitos, unos binoculares, y un ocular independiente, polarizadores, etc.

Figura 2 Equipo de microscopía petrográfica BS-5070TTR



Fuente. Elaboración Propia

Por lo que se planteó la hipótesis de que si al conjugar ambos equipos, a través de un arreglo o sistema óptico, se pudiera obtener de manera simultánea tanto imagen óptica, como espectro Raman, resaltando el reto importante de la distancia nominal de la sonda-muestra que debe estar entre 7 y 10 mm. Por tanto, se plantearon diversos diseños con el objetivo de acoplar los equipos y obtener espectros de buena calidad en su relación señal a ruido.

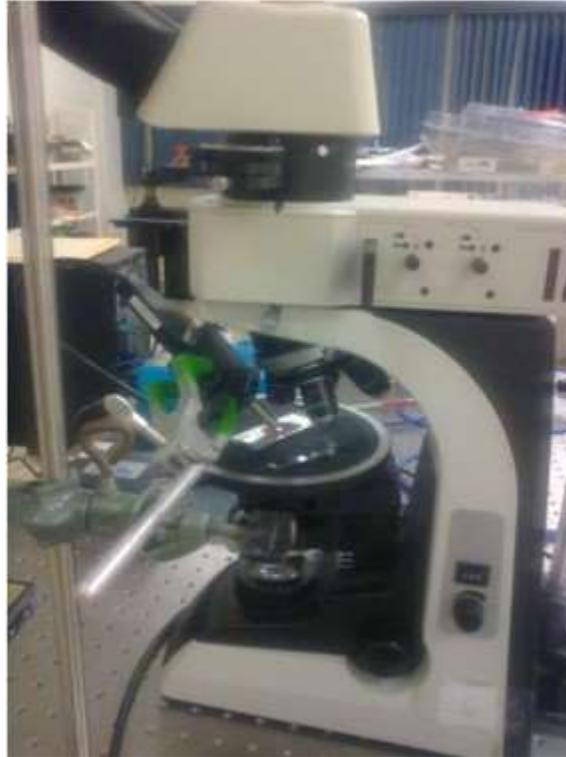
Vale la pena comentar que existen equipos en el mercado denominados micro-Raman, con los cuales se proyectan en una pantalla de computadora, la imagen óptica de la muestra a analizar, para luego a través de un sistema de control seleccionar la ubicación del “punto” del láser para obtener el espectro Raman de algún granulo en particular. Pero estos equipos suelen ser costosos, por su manufactura y mantenimiento especial.

En consecuencia, al lograr el acoplamiento entre los equipos que se tienen en la Facultad de Ingeniería, también representa un ahorro en compra de equipo, de mantenimiento y, sobre todo, se pueden plantear proyectos alternativos con diferente tipo de muestras. Además de que, permita acoplar/desacoplar los equipos, de manera ágil para situaciones en las que no sea indispensable el equipo micro-Raman.

De los diseños que se realizaron para acoplar ambos equipos, para lograr el objetivo a alcanzar, el que mejor resultados proporcionó es como sigue:

En la Figura 3, se muestra el diseño óptico que, muestra el acoplamiento de la sonda RPB-785, en un ángulo oblicuo de 35 grados con respecto al eje del microscopio petrográfico BS-5070TTR. La facilidad de este diseño reside en la flexibilidad de las fibras ópticas del equipo Raman. Además, para evitar ver directamente con el ojo, se adaptó una cámara web a la salida de una lente ocular. La cámara web, permite visualizar la región de interés, y la imagen puntual del láser.

Figura 3 Fotografía del diseño experimental del acoplamiento del equipo Raman QE6500, y el microscopio petrográfico trinocular BS-5070TTR



Fuente. Elaboración Propia

En la Figura 4, se muestra una fotografía tomada con la cámara web adaptada en uno de los oculares del microscopio, en la cual se puede apreciar la imagen puntual del láser incidiendo sobre el sedimento que se encuentra en el porta-muestras de microscopio. La punta de la sonda RPB se encuentra ubicado a la distancia nominal, a un ángulo de 35 grados con respecto al eje del tubo del objetivo de microscopio. Se utilizó el objetivo de microscopio rojo, plan plano 4/0.1, con el propósito de visualizar un campo amplio de la muestra sedimentaria.

Figura 4 Fotografía tomada por la cámara web colocada en uno de los oculares, en la cual se puede apreciar la imagen puntual del láser (en rojo), incidiendo en una sección del sedimento muestra



Fuente. Elaboración Propia

Con este objetivo de microscopio se logra un aumento de 40, y con una cámara web con zoom óptico de 10X, se obtiene un aumento de 400. Por supuesto que el aumento de la muestra será más alto dependiendo del zoom óptico de la cámara web. En la Figura 4, se puede apreciar que la imagen de puntal del láser incide sobre al menos 7 gránulos de diferente morfología y color, mientras que en el fondo se pueden también gránulos amorfos, de diferente color y tamaño.

Escaneo en dirección longitudinal del portamuestras

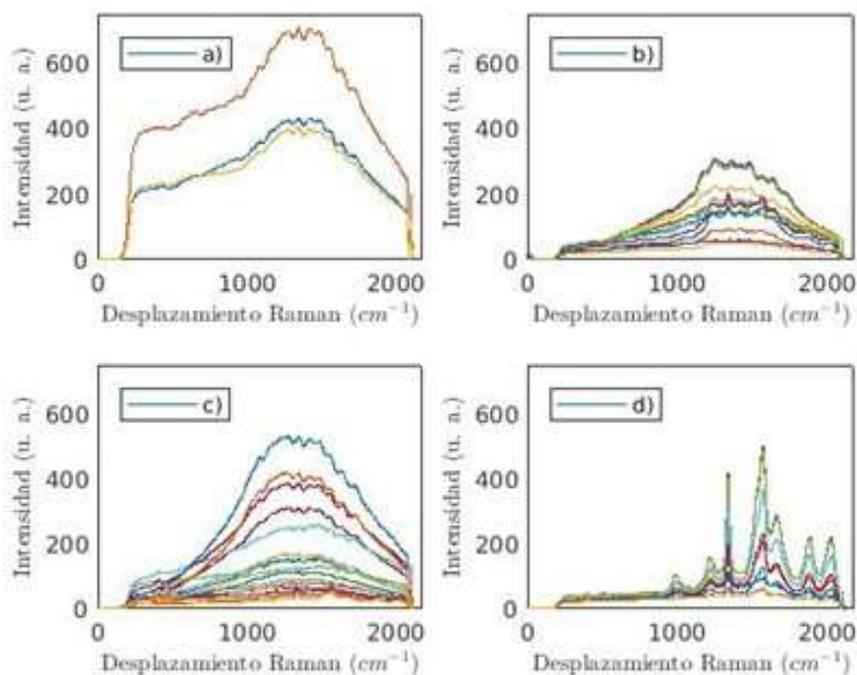
Una vez logrado el objetivo de la captura de la imagen óptica, tanto de las componentes sedimentarias, como del punto del láser. El microscopio petrográfico tiene una platina giratoria que, finalmente al realizar el giro prácticamente se tendrá la misma imagen a cualquier ángulo de giro.

El interés es obtener el espectro de la mayor cantidad de gránulos que se encuentran en la muestra sedimentaria, por lo que, el objetivo del presente trabajo es hacer un recorrido a lo largo de una dirección preferencial; en particular, en dirección longitudinal del porta muestras de microscopio. Por lo que se tuvo que realizar una adaptación de una platina cuadrada XY, en lugar de la platina giratoria en el microscopio petrográfico.

A lo largo de un recorrido de 22, se obtuvieron un total de 44 espectros, con pasos de 0.5 mm. En la Figura 5, se pueden apreciar la diversidad de espectros con diferentes características de intensidad y estructura espectral, indicativo de espectros dominados por fluorescencia, y espectros que son característicos de material orgánico.

Durante el proceso de adquisición de datos, se hicieron tomas de 5 secuencias de espectros de 5 segundos de tiempo de exposición, y de los 44 espectros que se presentan en este capítulo, corresponden al promedio de las 5 secuencias. La potencia seleccionada fue de 30 mW.

Figura 5 Tipo de espectros detectados durante el recorrido de la sonda láser en la dirección longitudinal del portamuestras. En los paneles a) y c) se tienen espectros con contribución de fluorescencia, característicos de material orgánico. En el panel b) con moderada contribución de fluorescencia, pero con bandas Raman definidas. En el panel c) se tienen espectros con baja contribución de fluorescencia, y bandas Raman bien definidas



Fuente. Elaboración Propia

Resultados

Clasificación de espectros Raman registrados en la muestra sedimentaria

Se pudieron detectar al menos tres tipos de espectros Raman. Los cuales, se clasificaron en las siguientes categorías: 1. Espectros con alta intensidad por arriba de las 500 unidades, con respecto a su base, pero con bandas Raman poco pronunciadas o de baja intensidad, 2. Espectros con moderada intensidad de 100 a 350 unidades con respecto a su base, y bandas Raman de moderada intensidad, y 3. Espectros con baja intensidad con respecto a su base, menor a 50 unidades con respecto a su base, pero con bandas Raman pronunciadas, con intensidad y anchura bastante apreciables a la vista.

En la Figura 5, se muestran secuencias de espectros que ejemplifican que en los paneles a) y c) se tienen espectros que corresponden a la categoría 1, los espectros b) corresponden a la categoría 2, mientras que los espectros d) corresponden a la categoría 3.

Por otro lado, los espectros de la categoría 1, con alta intensidad con respecto a su base, se generan típicamente por alto contenido de material fluorescente, característico de material orgánico. Se considera que puedan corresponder a material carbonatado. Los espectros de material orgánico se caracterizan por una contribución importante de la fluorescencia, su base (denominada baseline), alcanza niveles muy altos de intensidad que, en ocasiones enmascaran la emisión Raman, y dificulta la localización de las bandas Raman, o bien estas bandas son de baja intensidad (Xiaoqin Zhu et al. 2014), (Delanano et al. 2019).

Bandas Raman registradas en sedimento de Tupilco, Tabasco.

En la presente sección se describe las bandas Raman principales detectadas en la muestra sedimentaria. Se puede consultar base de datos para la identificación de las bandas Raman de minerales, como la Search RRUFT, y de (Bouchard, M., & Smith, D. C. 2003), y de (Bowden et al., 2010), fueron de utilidad para asociarlas con las bandas Raman registradas en nuestros espectros.

Las bandas Raman de 1085 cm^{-1} ; 1274 cm^{-1} ; 1345 cm^{-1} , corresponden a las areniscas Rull. F, (2006).

Las bandas Raman de 1215 cm^{-1} ; 1333 cm^{-1} ; 1562 cm^{-1} , corresponden al material carbonatado Hope et al., (2002), (Lünsdorf, N.K. Lünsdorf J.O, 2016), Dufresne, W. J. B., Ruffledt, C. J., & Marshall, C. P. (2018).

Las bandas Raman de 1354 cm^{-1} ; 1426 cm^{-1} ; 1551 cm^{-1} , corresponden al Oxido de Hierro, o bien a la Magnetita (Galeas et al., 2017).

Las bandas Raman de 464 cm^{-1} ; 795 cm^{-1} ; 807 cm^{-1} , corresponden al cuarzo (Ostrooumov et al., 2002).

Las bandas Raman de 1332 cm^{-1} ; 1570 cm^{-1} ; 1657 cm^{-1} ; y 1872 cm^{-1} , corresponden a los asfaltenos, que resultan ser derivados de hidrocarburos (Andrews et al., 2015, Theo Klopogge, J. 2017).

En la Tabla 1, se listan estas bandas Raman detectadas. En la columna 1, muestra secuencialmente el número de muestra; la columna 2, el mineral correspondiente, la columna 3, la banda Raman centradas en la frecuencia correspondiente, y en la columna 4 el tipo de material ya sea del tipo orgánico, o bien inorgánico.

Es de destacar que las bandas correspondientes al asfaltenos, en principio se pudieran confundir con microplásticos debido a la contaminación de las playas, ya que en principio ambos tienen enlaces de Carbono-Hidrogeno (Dahl et al. 2019), pero difieren en sus señales o bandas características, sobre todo en regiones entre 1600 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} (Andrews et al. 2015). Sin embargo, se requiere de un estudio con mayor profundidad sobre el tema.

Tabla 1 Bandas Raman registradas de los gránulos encontrados en la muestra sedimentaria de Tupilco Tabasco

No.	Mineral o Compuesto	Bandas Raman centrada en: (cm^{-1})	Tipo de Material
1	Arcillas	1333.46; 1562.03; 1873.75	Inorgánico
2	Arenisca (Feldespatos)	1085.15; 1274.55; 1345.22	Inorgánico
3	Carbonato	1215.18; 1333.46; 1562.03	Inorgánico
4	Óxido de Hierro (Magnetita)	1354.92; 1426.09; 1551.08	Inorgánico
5	Apatita Carbonatada	1228.05; 1335.42; 1412.75	Orgánico
6	Cuarzo	464; 795; 807	Inorgánico
7	Asfalteno	1332; 1570; 1657; 1872	Orgánico

Fuente. Elaboración Propia

Imagen Raman

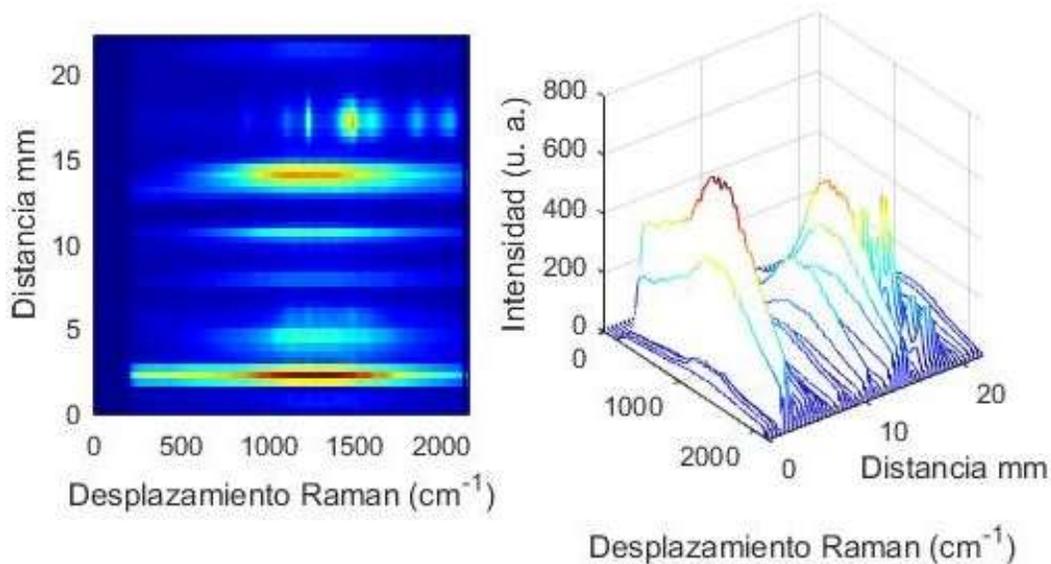
El avance tecnológico de la última década ha permitido el desarrollo de cámaras de Dispositivos de Carga Acoplada (CCD, por sus siglas en inglés), que permiten la obtención de espectros Raman en escalas de tiempo del orden de segundo, y para algunos casos de milisegundos, esto a su vez permite el desarrollo de nuevas aplicaciones, en particular el de mapeo Raman con tiempos de integración relativamente cortos. Esta técnica consiste en el escaneo de una muestra con el láser, y de manera simultánea se adquiere el espectro por lo que se tendrá información espacial de la muestra, además de la información estructural de la misma.

El diseño de microscopio Raman que se presenta en este capítulo, permite también la construcción de imágenes Raman 2D. Aunque vale la pena comentar que para la construcción de estas imágenes se requiere de un sistema de control automatizado, de la platina XY, de tal forma que el láser se requiere una plataforma móvil para que la sonda RBP realice escaneos en un plano XY, y la muestra se mantenga fija. O bien, caso contrario la sonda Raman se mantiene fija, mientras que la muestra se coloca en una platina móvil, con un sistema motorizado que permita desplazamientos de la platina en el plano XY. (Foucher, et al., 2015), describe detalladamente los procedimientos y equipos comerciales especializados en construcción de imágenes 2D, y 3D para la generación de imágenes volumétricas.

En nuestro caso, como ya se mencionó en la sección anterior, el láser se mantiene fijo, y el escaneo de la muestra sedimentaria se realiza a través del desplazamiento de la platina a lo largo de una dirección, con pasos de 0.5 mm, y con una longitud de 20 cm, y el procedimiento fue manual, pero se muestra como antecedente que el diseño que se presenta en este capítulo sirve de base para la generación de imágenes 2D. En la Figura 6, en el panel izquierdo se tiene la imagen 2D que se genera por el escaneo de la muestra a lo largo de los 22 mm.

Claramente se pueden apreciar la diferencia entre grupos de espectros (tal y como se discutió en la sección anterior. Pero también se puede apreciar el paso del láser a través de una sección de granulo o mineral. Por ejemplo, del intervalo de 18 a 22 mm, el láser paso por una sección del asfalteno. En la Figura 6, en el panel derecho se tiene un grafico 3D que muestra la diferencia de intensidad de los espectros descritos del panel izquierdo.

Figura 6 Panel izquierdo, imagen Raman 2D generado por el paso del láser por la muestra sedimentaria a lo largo de un intervalo de 22 mm. En el panel derecho, se tiene una grafica 3D de los 22 espectros registrados, en donde se puede apreciar la diferencia en intensidad de los espectros.



Fuente. Elaboración Propia

Conclusiones

La implementación de un equipo micro-Raman construido por el acoplamiento de equipo Raman, y microscopio Petrográfico, permite visualizar imagen óptica, de una muestra sedimentaria compuesta por diversidad de componentes de distintos tamaños, textura y color. De igual forma, permite visualizar la imagen puntual de incidencia láser. Por tanto, se puede realizar un barrido espacial, seleccionando las componentes granulares que aparecen en la imagen. Además, permite obtener simultáneamente espectro Raman de dichas componentes, permitiendo caracterizar las bandas Raman según su composición molecular.

El sistema de microscopía Raman permitió identificar de igual forma, la heterogeneidad de las bandas Raman, con la contribución de fluorescencia de parte de algunas componentes, característico de material orgánico, y de baja contribución de fluorescencia y bandas Raman intensas, característico de material inorgánico.

Con este sistema de microscopía Raman se logró el objetivo de obtener imagen óptica y espectro Raman de forma simultánea. Sin embargo, este diseño óptico, puede servir como base para plantear proyectos para la construcción de las denominadas imágenes volumétricas Raman (Kallepitis, C. et al. 2017), realizando escaneos a lo largo de una columna, o bien toda el área que cubra el material sedimentario.

La imagen Raman construida por el escaneo a lo largo de una columna del sedimento, permite definir la separación entre los gránulos, pero además de definir las dimensiones de la sección del granulo por donde pasa el punto del láser. Por lo cual se pudiera utilizar como una alternativa para definir el tamaño de los gránulos.

Se determinó que la región de la playa Tupilco del Estado de Tabasco, está compuesta por cuarzo, arenisca, arcilla, magnetita, material carbonatado, y asfáltenos.

En este capítulo se presentó un primer diseño de acoplamiento del microscopio Petrográfico al equipo de espectroscopia Raman, logrando la caracterización de las componentes pétreas de una muestra sedimentaria, pero se está trabajando en otro diseño alternativo con los mismos equipos, para realizar proyectos utilizando ahora los polarizadores del microscopio petrográfico.

Agradecimientos

Agradecemos a la UNACAR por el apoyo brindado para la realización de este trabajo, a través del proyecto 069/DGIP/2019. Los autores declaramos que no hay conflicto de interés acerca de la publicación de este artículo.

Referencias

- Andrews, A. B., Wang, D., Marzec, K. M., Mullins, O. C., & Crozier, K. B. (2015). Surface enhanced Raman spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular asphaltenes. *Chemical Physics Letters*, 620, 139–143.
- Bautista, F. 2021. Los territorios kársticos de la península de Yucatán: caracterización, manejo y riesgos. Asociación Mexicana de Estudios sobre el Karst. Ciudad de México. 196 pp.
- Bautista, F., 2005. Información edafológica para el manejo de recursos naturales, p. 1- 8. En: F. Bautista y G. Palacio (Eds.) *Caracterización y Manejo de los Suelos de la Península de Yucatán: Implicaciones Agropecuarias, Forestales y Ambientales*. Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Autónoma de Yucatán. 282 p.
- Bouchard, M., & Smith, D. C. (2003). Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(10), 2247–2266.
- Bowden, S. A., Wilson, R., Cooper, J. M., & Parnell, J. (2010). The Use of Surface-Enhanced Raman Scattering for Detecting Molecular Evidence of Life in Rocks, Sediments, and Sedimentary Deposits. *Astrobiology*, 10(6), 629–641.
- D'Acunto, M., Gaeta, R., Capanna, R. et al. Contribution of Raman Spectroscopy to Diagnosis and Grading of Chondrogenic Tumors. *Sci Rep* 10, 2155 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58848-0>
- Dahl, E. M. H., Stien, A. O. R., Sorensen, A. J., & Davies, E. J. (2019). Identification of Marine Plastics using Raman Spectroscopy. *OCEANS 2019 MTS/IEEE SEATTLE*. doi:10.23919/oceans40490.2019.8962613
- Delano G. Henry, Ian Jarvis, Gavin Gillmore, Michael Stephenson, Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology, *Earth-Science Reviews*, Volume 198, 2019,
- Dufresne, W. J. B., Ruffledt, C. J., & Marshall, C. P. (2018). Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*.
- Foucher, Frédéric, Guimbretière, Guillaume, Bost, Nicolas, and Westall Frances (2017). *Petrographical and Mineralogical Applications of Raman Mapping, Raman Spectroscopy and Applications*, Khan Maaz, IntechOpen, DOI: 10.5772/65112.
- Hope, G. A., Woods, R., & Munce, C. G. (2001). Raman microprobe mineral identification. *Minerals Engineering*, 14(12), 1565–1577.
- Kallepitis, C. et al. Quantitative volumetric Raman imaging of three-dimensional cell cultures. *Nat. Commun.* 8, 14843 doi: 10.1038/ncomms14843 (2017).
- IUSS Grupo de Trabajo WRB. 2007. Base Referencial Mundial del Recurso Suelo. Primera actualización 2007. *Informes sobre Recursos Mundiales de Suelos No. 103*. FAO, Roma.
- Lünsdorf, N.K. Lünsdorf J.O, Evaluating Raman spectra of carbonaceous matter by automated, iterative curve-fitting, *International Journal of Coal Geology*, Volumes 160–161, 2016,

Ostroumov, M., Faulques, E., & Lounejeva, E. (2002). Raman spectroscopy of natural silica in Chicxulub impactite, Mexico. *Comptes Rendus Geoscience*, 334(1), 21–26. doi:10.1016/s1631-0713(02)01700-5.

Rull F., Venegas Del Valle G., Martinez Frias J., Medina García J., Sanz Arranz A. (2006). Caracterización Mineralógica de la Alteración Supergénica de El Jaroso Mediante Espectroscopía Raman, Valladolid, España, 223-225.

Search RRUFF Sample Data: <https://rruff.info/>

Theo Kloprogge, J. (2017). Infrared and Raman Spectroscopy of Minerals and Inorganic Materials. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 267–281.

Xiaoqin Zhu, Tao Xu, Qingyu Lin & Yixiang Duan (2014) Technical Development of Raman Spectroscopy: From Instrumental to Advanced Combined Technologies, *Applied Spectroscopy Reviews*, 49:1, 64-82