

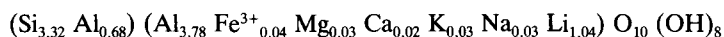
CLORITAS DIOCTAEDRICAS ASOCIADAS A PIRITAS EN METAPELITAS DE LA SIERRA DE LOS CAMEROS

M. P. Mata *, A. C. Prieto **, F. Rull **, J. M. Alia *** y F. López-Aguayo ****

RESUMEN

Se realiza la caracterización mineralógica y dinámico-vibracional de una clorita dioctaédrica, asociada a los yacimientos de piritita de Navajún en el Wealdense de la Sierra de Los Cameros (La Rioja).

Los datos de análisis químicos, combinados con los de carácter puntual (EDX) permiten establecer la siguiente fórmula promedio:



Del análisis por DRX se deduce como politipo más probable el Ia-6.

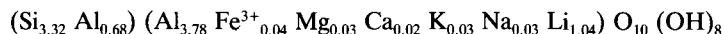
Las características más destacables de los espectros IR y Raman, comparados con los ya obtenidos en cloritas trioctaédricas, corresponden al desplazamiento de las frecuencias de vibración de las bandas de absorción y a la mayor complejidad de las mismas en la región de 1.000 cm^{-1} , relacionadas ambas por el elevado contenido en Al.

Palabras clave: *Clorita, Cordillera Ibérica, Drx, Jr (Alumínica).*

ABSTRACT

A mineralogical and dynamic-vibrational characterization of a dioctahedral chlorite associated with the Navajún pyrite in the Wealdian of Sierra de Los Cameros (La Rioja), was carried out.

The chemical analysis by A.A. and XRF combined with those of punctual character (EDX) allow us to establish the following mean structural formula:



from XRD analysis the Ia-2 polytype was deduced as the most probable one.

The most remarkable characteristics of the IR and Raman spectra, compared with those of the dioctahedral chlorites, correspond to the shift of the absorption band in the 1.000 cm^{-1} region and its greater complexity, both related with the Al content.

Key words: *Alum Chlorite, Iberian Range, Drx, Jr.*

Introducción

Las cloritas alumínicas están siendo descritas en la literatura cada vez con mayor frecuencia. Hay tres especies bien cristalizadas conocidas con los nombres de donbasita, cookeíta y sudoíta.

Estas especies pueden diferenciarse de las cloritas

trioctaédricas por sus composiciones químicas, valores más pequeños del parámetro b_0 y variaciones en las intensidades relativas de sus reflexiones basales. Cookeíta y sudoíta son cloritas di-trioctaédricas, mientras que la donbasita es estrictamente dioctaédrica. La diferencia básica entre cookeíta y donbasita radica en el contenido en Li (entre 3 y 4 % de

* Departamento de Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

** Departamento de Física Matemática Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid.

*** Laboratorio de Edafología y Mineralogía. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

**** Departamento de Estructura y propiedades de los materiales. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real. Cádiz.

Li₂O en la cookeíta). La composición ideal de estas dos cloritas según Bailey y Lister (1989) es respectivamente.

Donbasita: Al₂ (Si₃Al) O₁₀ (OH)₂ Al_{2,33} (OH)₆.

Cookeíta: Al₂ (Si₃Al) O₁₀ (OH)₂ (Al₂Li) (OH)₆.

Cerny (1970) indica que en la mayoría de las cookeítas el número de átomos de Si, por cuatro posiciones es bastante constante y próximo a tres. Normalmente los análisis químicos de estas cloritas incluyen pequeñas cantidades de Ca, Na y K, que según Peacor *et al.* (1988) están probablemente como impurezas.

La ocupación octaédrica total oscila entre 4,8 y 5,3 átomos por cada seis posiciones, pero si la suma de Ca, Na y K se excluye como impureza la ocupación total y los valores atómicos individuales requieren bastantes revisiones (Bailey y Lister, 1989).

Los aspectos estructurales de este mineral han sido tratados por diferentes autores entre los que cabe destacar Vrublevskaia *et al.* (1975) y Guggenheim *et al.* (1983), quienes indican que la mayoría de los especímenes presentan el polítipo Ia-6 que corresponde a un deslizamiento de a/3 entre cada lámina 2:1 en la dirección de -X₁, de forma que los centros de los anillos exagonales se localizan alternativamente en los puntos 4 y 6 en los lugares opuestos por debajo del plano de simetría.

Un análisis bibliográfico previo pone de manifiesto que el estudio dinámico vibracional en cloritas está orientado especialmente hacia las trioctaédricas, en función de su abundancia relativa. Por otra parte, el mayor número de trabajos corresponde a la absorción en el infrarrojo (Bailey, 1988), destacando los

que analizan la correlación entre la posición de las distintas bandas y la composición química. Con carácter más reciente Prieto *et al.* (1990) han publicado varios trabajos sobre análisis vibracional por espectroscopía Raman en cloritas trioctaédricas, con especial atención a la orientación estructural de los grupos OH.

No obstante, también aparecen trabajos de absorción en el infrarrojo de cloritas dioctaédricas, destacando especialmente los de Hayashi y Oinuma (1965 y 1967), en los que se correlacionan distintas zonas del espectro con el contenido en Al en las capas de carácter octaédrico, especialmente en los casos de la cookeíta y de la sudoíta.

En este trabajo se trata de la caracterización mineralógica y dinámico-vibracional de una clorita dioctaédrica que se encuentra sistemáticamente asociada a pirita en yacimientos de facies Wealdense de la Sierra de Los Cameros (parte NW de la Cordillera Ibérica), en la localidad de Navajún (La Rioja) (Fig. 1). La pirita aparece cristalizada en cubos y piritoedros, con tamaño variable desde varios milímetros, hasta 15-20 cm de arista. La matriz corresponde a metapelitas afectadas por un metamorfismo de grado bajo (Guiraud, 1983 y Mata *et al.*, 1989), con presencia de cloritoide, clorita, moscovita y paragonita, en una sucesión monoclinas no deformada.

Caracterización de la clorita

Los cristales de clorita constituyen una película de hasta 1 mm de espesor, recubriendo la totalidad de

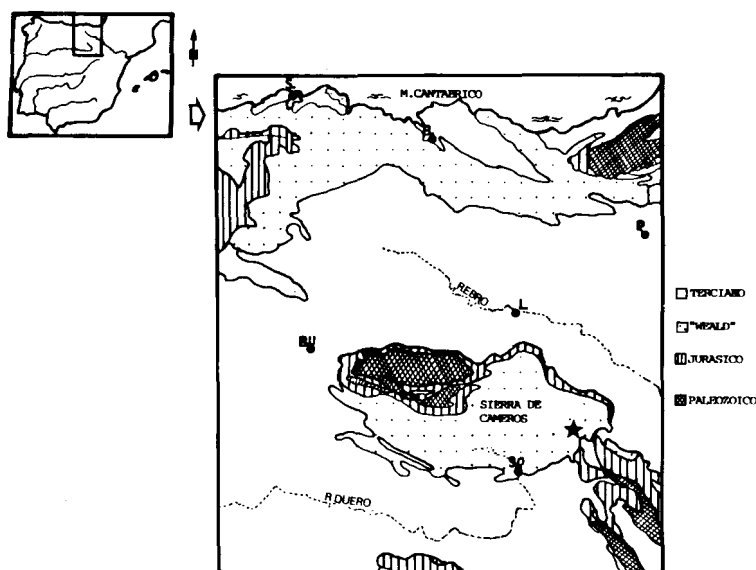


Fig. 1.—Situación geográfica y geológica. Localización de las muestras. B: Bilbao; BU: Burgos; L: Logroño; P: Pamplona; S: Santander; SO: Soria.

la piritita, si bien, en ocasiones aparecen también cristales de cuarzo que crecen en empalizada junto a la piritita. Se trata de cristales traslúcidos de aspecto nacarado y tacto suave. Los tamaños de estos cristales aislados son variables, de milímetros a algunos centímetros generalmente con secciones cuadradas o rectangulares.

Métodos: Aparatos y Técnicas

Las técnicas utilizadas en la caracterización de la clorita han sido: microscopía de luz transmitida, difracción de rayos X, análisis químicos por fluorescencia de rayos X y absorción atómica, microscopía electrónica de transmisión y barrido con analizador de energía dispersiva y espectroscopía Raman e infrarrojo.

Los equipos empleados para cada tipo de análisis fueron:

1. Microscopio de polarización Zeiss-Jenapol.
2. Difractómetro de rayos X Phillips, PW1729 equipado con un microprocesador PW1710, monocromador de grafito y software analítico APD versión 3.0. Las condiciones experimentales de exploración incluyen radiación Cu K α , rendija automática de divergencia, rendija de recepción de 0,1° y velocidad de barrido de 2°/mn.
3. Los análisis químicos de la muestra se realizaron en los laboratorios XRAL (X-Ray Assay Laboratories) de Ontario (Canadá), combinando los métodos de fluorescencia de rayos X con la absorción atómica.
4. Microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 2000 FX y microscopio electrónico de barrido DSM 960 (Zeiss), equipados ambos con sistema de microanálisis de energía dispersiva de rayos X, Link analytical modelo EXL-10.
5. Microespectrómetro Raman DILOR-XY con iluminación láser de Ar⁺ Spectra Physic con λ excitatriz = 514,5 nanómetros y sistema de detección multicanal por red de diodos y espectrómetro de infrarrojos Phillips PYE-UNICAM 9512 controlado por el software Bird. En Raman se barrió la región 50-4.000 cm⁻¹, mientras que en el infrarrojo se obtuvo la correspondiente a 200-4.000 cm⁻¹.

Microscopía luz transmitida

El estudio óptico pone de manifiesto que los cristales de cookeíta son incoloros, no pleocroicos, con relieve moderado y exfoliación basal perfecta. La birrefringencia media varía entre 0,031 y 0,036, lo que corresponde a colores de interferencia verde amarillentos de segundo orden. Presenta extinción recta y elongación negativa (fig. 2a). Las caracterís-

ticas ópticas de estos ejemplares son similares a las descritas por Orliac *et al.* (1971).

DRX

La dificultad de conseguir un monocristal ha hecho imposible su correcta caracterización estructural. No obstante, aplicando el método del polvo se han podido establecer algunas precisiones. Así el espaciado de la reflexión d(060) es de 1,49 ± 0,002 Å, lo que indica que se trata de una clorita dioctaédrica, cuyo espaciado basal es de 14.039 ± 0,0206 Å. La relación de intensidades de las cinco primeras reflexiones basales es:

d(Å)	Ir(%)
13,84 (002).....	42
6,98 (004).....	37
4,67 (006).....	100
3,50 (008).....	63
2,81 (00,10).....	26

similar a la encontrada por Bailey y Lister (1989) para una cookeíta. Los tratamientos habituales con líquidos polares no producen ninguna modificación de estas reflexiones.

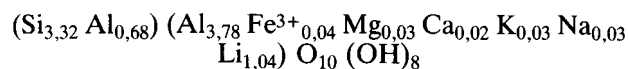
La asignación del politipo si bien no puede ser exacta a partir del diafragma del polvo, se ha realizado por comparación con las reflexiones diagnóstico de Bailey y Lister (*op. cit.*). Se trata de una clorita Ia-6, apareciendo las reflexiones d(204), próxima a 2,30 Å y d(021) a 4,26 Å, como características.

Análisis químico

Los resultados del análisis químico realizado en los laboratorios XRAL de Ontario (Canadá) se recogen en la siguiente tabla:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺
38,95	0,05	44,38	0,64	0,26	0,21	0,20	0,29	3,14	0,01	12,31

Estos resultados están de acuerdo con los recogidos por Cerny (1970). Hay que resaltar que el contenido en Li se corresponde con el de una cookeíta. La fórmula estructural derivada de estos análisis es la siguiente:



No obstante, de acuerdo con Peacort *et al.* (1988), Ca, Na y K probablemente tengan carácter de impurezas. El Fe presente en la estructura se ha considerado como Fe³⁺ de acuerdo con la mayoría de los análisis existentes de cookeíta, si bien actualmente se está procediendo a un análisis del Fe por espectroscopía Mossbauer para la determinación de su estado de oxidación.

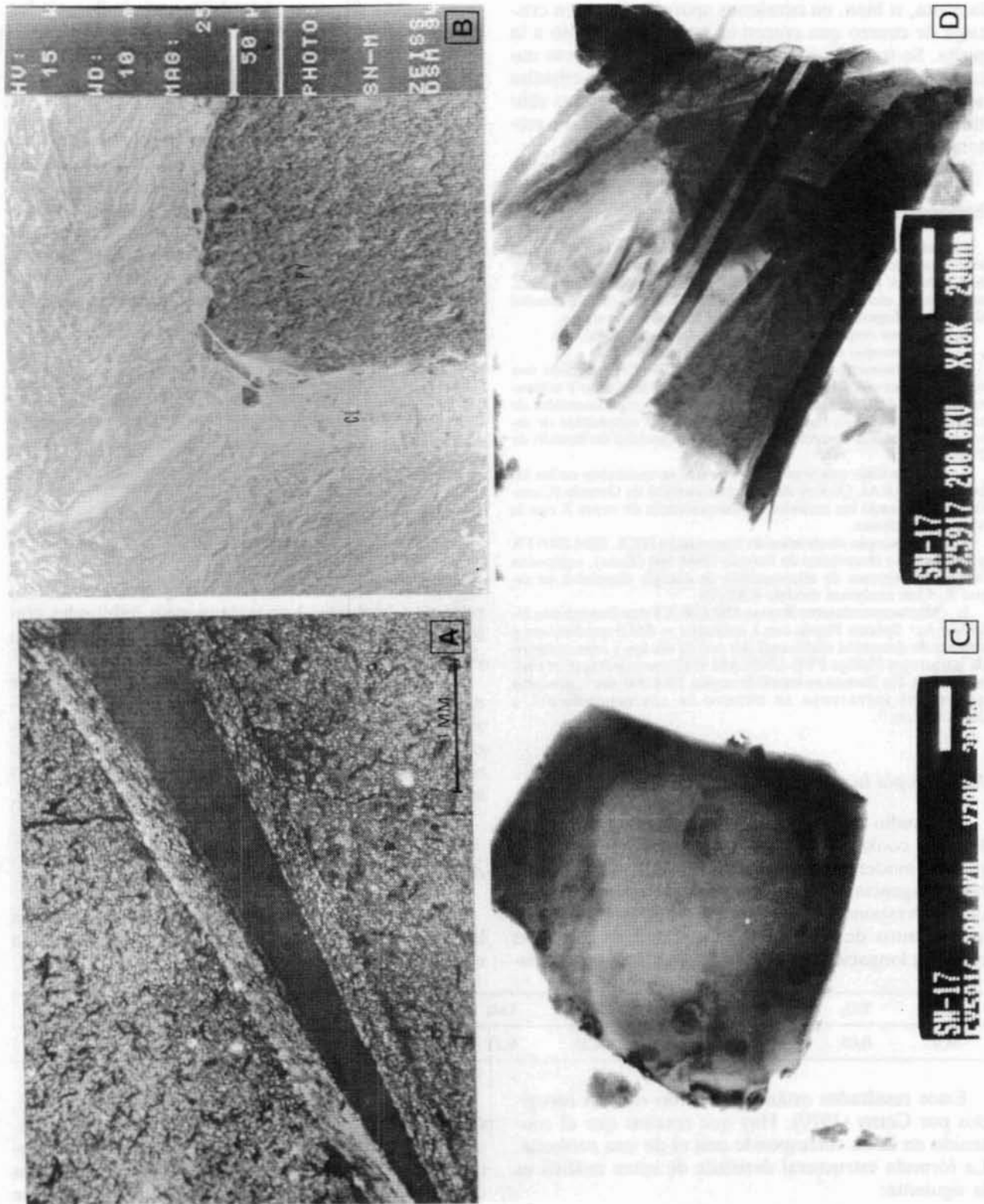


Fig. 2.—Microfotografías de cristales de cookeíta. a) cristal de pirita rodeado de cookeíta (microscopio óptico, nicóles cruzados). b) Microfotografía de MEB. Py-Pirita. Cl-Clorita (cookeíta). c) y d) Cristales de cookeíta.

Microscopía electrónica

Los cristales de cookeíta, tanto en MET como en MEB, presentan tamaños y composiciones bastante constantes. En MEB (fig. 2b) se observan sistemáticamente asociados a la pirita presentando espesores variables perpendiculares a la exfoliación. Por su parte en el MET los cristales tienden a aparecer con morfologías rectangulares a cuadradas (fig. 2c y 2d).

Los análisis químicos puntuales realizados con ambos microscopios arrojan como valores promedios los recogidos en la siguiente tabla:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
45,76	51,46	0,92	1,16	0,70

Estos valores son el resultado del análisis de 5 muestras diferentes a los que se realizaron entre 3 y 5 tomas de datos. El problema básico de estos análisis radica en la imposibilidad de determinar el contenido en Li por lo que se realizó el análisis complementario de la muestra ya descrita en el apartado anterior.

Si se tiene en cuenta el contenido en Li deducido por absorción atómica, la fórmula estructural obtenida a partir de los resultados de los análisis puntuales, es muy parecida a la ya obtenida a partir del análisis químico especialmente si se consideran de nuevo el Ca y el K como impurezas.

Espectroscopía Raman e infrarroja

Una aproximación complementaria al estudio estructural de esta clorita consiste en el estudio vibracional por espectroscopía Raman e infrarroja. Para ello se ha supuesto que la estructura de partida corresponde al politipo indicado (1a-6), teniendo en cuenta la sustitución de Si por Al en las capas tetraédricas y la ocupación de posiciones octaédricas por Li en la región interlaminar.

De acuerdo con esta estructura el acoplamiento entre las capas tetraédricas y la región interlaminar permite que las distancias oxígenos basales-grupos OH sean variables. Sin embargo, los grupos OH situados en la capa octaédrica de la unidad 2:1 no varían la distancia de enlace.

Los espectros de IR y Raman presentan claramente tres zonas:

a) Zona hasta 350 cm⁻¹ correspondiente a los movimientos internos de coordinación metal-oxígeno.

b) Zona hasta 1.500 cm⁻¹ en la que aparecen mo-

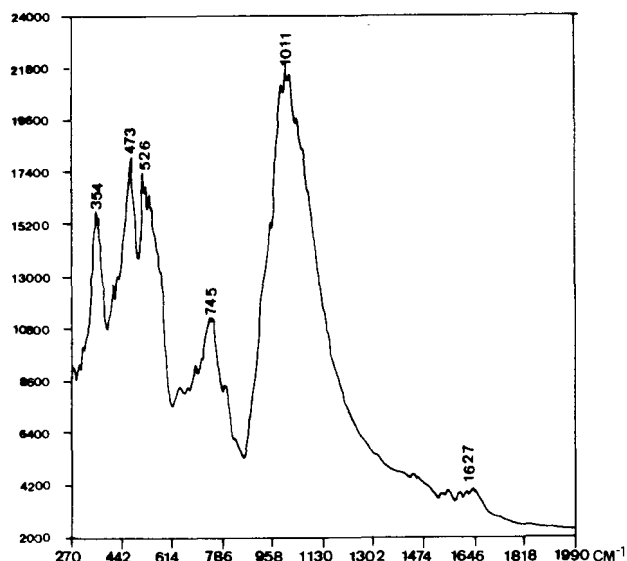


Fig. 3.—Espectro IR. Región de 270-1.990 cm⁻¹.

vimientos internos del grupo (Si₂O₅)₃ y los de libración δ(OH).

c) Zona entre 3.500-3.700 cm⁻¹ asignada a movimientos internos ν(OH).

En este estudio espectroscópico preliminar se analizan las zonas b y c, haciendo especial hincapié en el espectro IR. En la primera de estas dos zonas (Fig. 3), entre 350 y 1.500 cm⁻¹, destacan la región de 700-800 cm⁻¹ correspondiente a los movimientos de libración δ(OH) y los asignados al grupo exagonal silicatado. A falta de un modelo teórico adecuado que permita una mayor profundización, se observa que la correlación indicada por Hayashi y Oinuma (1967) entre la banda a 1.000 cm⁻¹ y contenido en Al de las capas octaédricas se ajusta también a la cookeíta (Fig. 4).

Por otra parte, al analizar detalladamente la forma de la banda a 1.000 cm⁻¹ del IR mediante un mé-

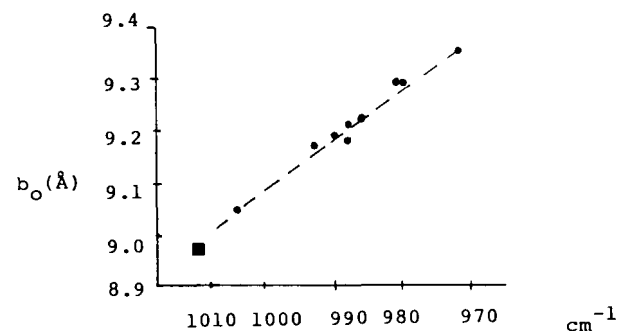


Fig. 4.—Relación entre la banda de absorción y el parámetro b_0 de las cloritas (Hayaschi y Oinuma, 1967). ■ Muestras estudiadas en este trabajo.

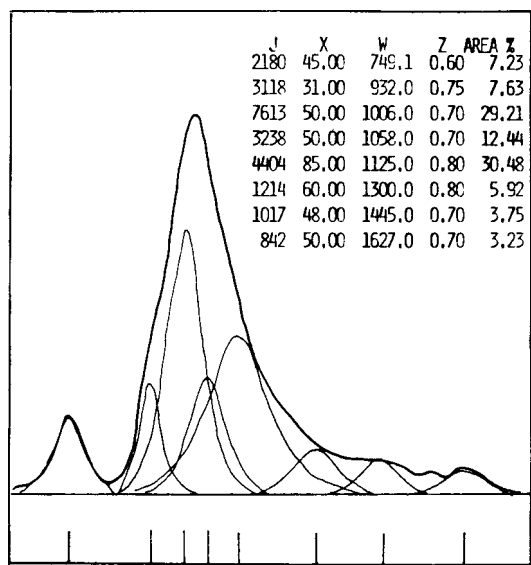


Fig. 5.—Espectro IR. Región 618-1.776 cm^{-1} , se incluyen las bandas obtenidas por resolución espectral aplicando la transformada de Fourier.

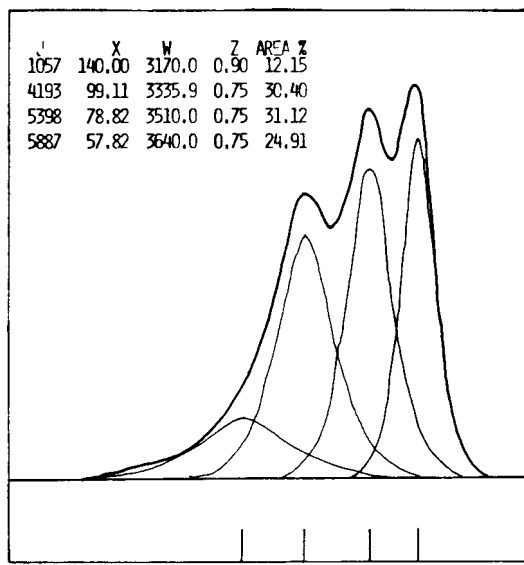


Fig. 6.—Espectro IR. Región 2.541-3.900 cm^{-1} , se incluyen las bandas obtenidas por resolución espectral aplicando la transformada de Fourier.

todo de resolución espectral basado en la transformada por Fourier y un posterior ajuste por mínimos cuadrados de los componentes encontrados, se comprueba que presenta mayor complejidad que las correspondientes a talco y cloritas trioctaédricas (Prieto *et al.*, 1990) probablemente debido al mayor grado de sustitución de Si por Al existente a la coquita (Fig. 5).

En la segunda zona (3.500-3.700 cm^{-1}) (Fig. 6), aparecen una serie de bandas correspondientes a los movimientos $\nu(\text{OH})$ (Fig. 6). La banda a 3.640 cm^{-1} puede atribuirse a estos movimientos en la lámina 2:1. Comparando la posición de esta banda en otros filosilicatos, Prieto *et al.* (*op. cit.*), se observa un desplazamiento respecto del talco, donde la misma banda aparece a 3.678 cm^{-1} , justificable por la ocupación de la capa octaédrica por Al. Con relación a cloritas ferromagnesianas, el comportamiento es bastante similar a aquellas en las que existe una importante sustitución de Mg por Al y Fe.

Las bandas a 3.510 y 3.336 cm^{-1} , ausentes en el talco, son asignables a los OH de la capa interlamina, y pueden ser comparadas con las correspondientes a la misma capa en cloritas trioctaédricas.

La diferencia más importante de esta clorita con respecto a talco y cloritas trioctaédricas, está en las posiciones de estas bandas a más bajas frecuencias, lo que en este caso, parece indicar la existencia de fuertes enlaces por puentes de hidrógeno cuya energía de enlace sería del orden de la de las moléculas

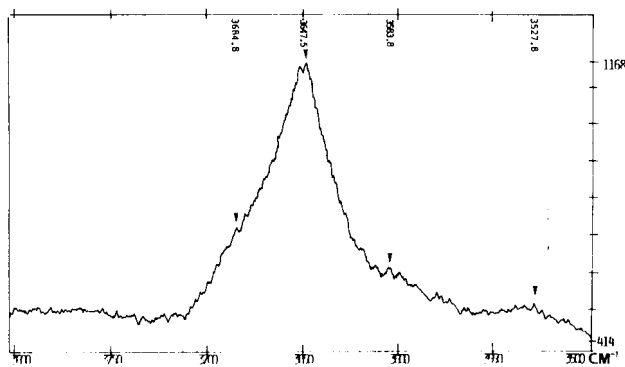


Fig. 7.—Espectro Raman. Región 3.600-3.500 cm^{-1} .

de agua en el hielo (4-5 Kcal/mol) (Schuster, 1976 y Scherrer *et al.*, 1974).

Utilizando las curvas de correlación entre frecuencias $\nu(\text{OH})$ y distancias OH-O en enlaces por puentes de hidrógeno lineales se pueden establecer los siguientes valores:

Bandas observadas según deconvolución	d(OH...O)/Å calculada
3.170 cm^{-1}	2,77
3.336 cm^{-1}	2,81
3.510 cm^{-1}	2,91
3.640 cm^{-1}	>3,0

En los espectros Raman sólo es visible un intenso pico a 3.647 cm^{-1} (Fig. 7) que está asociado a los movimientos $\nu(\text{OH})$ de la capa 2:1 aunque parece presentarse un hombro a 3.684 cm^{-1} . Este hombro correspondería a un OH en el caso de la capa 2:1 del talco y su presencia se justifica posiblemente por la presencia de Li y algo de Fe.

En la zona de vibración de los enlaces por puentes de hidrógeno, sólo se observan unas débiles bandas a $3.600\text{--}3.525\text{ cm}^{-1}$. Ello se debe a que la intensidad Raman disminuye con la fuerza del enlace OH-O según se tome el espectro normal o paralelo a las capas y debido a que existen fuertes efectos de polarización.

Conclusiones

Los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización, aplicadas a la cookeíta de Navajún, se complementan de forma satisfactoria. Así, a partir del análisis químico se muestra el alto contenido en Li, por difracción de rayos X se pone de manifiesto que se trata de una clorita de carácter dioctaédrico, con un valor $d(060)$ de $1,49 \pm 0,002\text{ \AA}$, este carácter es también observable por espectroscopía Raman e Infrarroja, ya que la correlación entre el contenido de Al octaédrico y el desplazamiento de la frecuencia de vibración de las bandas a 1.000 cm^{-1} propuesta por Hayashi y Oinuma (1967) (Fig. 4), se cumple perfectamente.

Referencias

- Bailey, S. W. (1988). Structures and crystal chemistry. In: *Hydrous phyllosilicates* (S. W. Bailey, ed.). *Min. Soc. Amer.*, Michigan, 347-403.
- Bailey, S. W. y Lister, J. S. (1989). Structures, compositions, and X-ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. *Clays Clay Miner.*, 37, 193-202.
- Cerny (1970). Compositional variations in cookeite. *Can. Mineral.*, 10, 636-547.
- Guggenheim, S.; Schulze, W. A.; Harris, G. A. y Lin, J. C. (1983). Noncentric layer silicates: An Optical second harmonic generation, chemical, and x-ray study. *Clays Clay Min.*, 31, 251-260.
- Guiraud, M. (1983). *Evolution tectono-sédimentaire du bassin Wealdien (Cretace inferieur) en relais de décrochements of Logroño-Soria (NW Espagne)*. These 3ème cycle, Univ. Languedoc, Montpellier.
- Hayashi, H. y Oinuma, K. (1965). Relationship between infrared absorption spectral in the region of $450\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ and chemistry composition of chlorite. *Amer. Mineral.*, 50, 476-483.
- Hayashi, H. y Oinuma, K. (1967). Si-O absorption band near 1.000 cm^{-1} and OH absorption bands of chlorite. *Amer. Mineral.*, 52, 1206-1210.
- Mata, M. P.; Pérez-Lorente, F.; Soriano, J. y López-Aguayo, F. (1989). Caracterización de cloritoides de la Sierra de Los Cameros (Soria-La Rioja): primeros datos analíticos. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 13, 35-41.
- Orliac, M.; Permingeat, F.; Tollon, F. y Passaqui, B. (1971). Cookeite dans des filons de quartz des Pyrénées centrales (Ariège et Haute-Garonne). *Bull. Soc. Minéral. Cristallogr.*, 94, 396-401.
- Peacor, D. R.; Rouse, R. C. y Bailey, S. W. (1988). Crystal structure of franklinfurnaceite: a tri-dioctahedral zincosilicate intermediate. *Amer. Mineral.*, 73, 876-887.
- Prieto, A. C.; Dubessy, J. y Cathelineau, M. (1990a). Spectroscopie vibrationnelle des chlorites trioctaedriques. Resultats preliminaires. *Bull. Lies. Soc. Franc. Min. et Crisall.*, 2/1, 36.
- Prieto, A. C.; Dubessy, J. y Cathelineau, M. (1990b). Vibrational spectroscopy of trioctahedral chlorites. *Clays and Clay Min.* (en prensa).
- Prieto, A. C.; Dubessy, J.; Cathelineau, M. y Rull, F. (1990c). Estudio y caracterización de cloritas trioctaédricas por espectroscopía Raman e infrarroja. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 13, 25-34.
- Scherrer, J. R.; Go, M. K. y Kint, S. (1974). Raman spectra and structure of water front -10° to 90° C . *J. Phys. Chem.*, 78, 13, 1304-1313.
- Schuster, P. (1976). The hydrogen bond. Vol. II, cap. 8, 13, Northolland.
- Vrublevskaja, Z. V.; Delitsin, J. S.; Zvyagin, B. B. y Soboleva, S. V. (1975). Cookeite with a perfect regular structure, formed by bauxite alteration. *Amer. Min.*, 60, 1041-1046.

Recibido el 4 de marzo de 1991
Aceptado el 19 de noviembre de 1991