

## Aplicación de la función densidad electrónica para diferenciar la estructura de la corrensitita y de la clorita-clorita hinchable

M.M. REVENTÓS<sup>(1)</sup>, J. BASTIDA<sup>(1)</sup>, A. CANTARERO<sup>(2)</sup>, T. DEBAERDEMAEKER<sup>(3)</sup> y J.M. AMIGÓ<sup>(1)</sup>

(1) Secció de Cristal·lografia i Mineralogia, Departament de Geologia, Universitat de València, Campus de Burjassot, 46100-València, Espanya

(2) Departament de Física Aplicada, Universitat de València, Campus de Burjassot, 46100-València, Espanya

(3) Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung, Universität Ulm, D-79 Ulm, Bundesrepublik Deutschland

### RESUMEN

El estudio por difracción de rayos X de interestratificados de minerales de la arcilla es de gran utilidad en la investigación geológica de los materiales arcillosos.

El análisis de los espectros de difracción de interestratificados regulares utilizando los métodos de «tanteo» de determinación de estructuras cristalinas así como los basados en la transformada de Fourier, permite obtener una información más relacionada con el interestratificado que con la muestra arcillosa global en el caso de estudiar muestras no puras, mejor que los métodos químicos en los que se basan un gran número de conclusiones de tipo estructural.

La aplicación de la transformada de Fourier para la función de mezcla así como de la función densidad electrónica pone de manifiesto que las estructuras de los interestratificados regulares de clorita-clorita hinchable y de clorita-esmectita son distintas, a pesar de ser utilizada indistintamente por algunos autores la denominación de corrensitita para ambos interestratificados.

*Palabras clave:* Interestratificado clorita-clorita hinchable. Interestratificado clorita-esmectita (corrensitita). Transformada de Fourier para la función de mezcla. Función densidad electrónica, estructura.

### SUMMARY

X-ray study of mixed-layer clay minerals is a very useful tool in the investigation of clay minerals geology.

The regular mixed-layer diffraction patterns analysis, using the crystal structure determination by «trial and error» as the Fourier transform method, gives us, better than chemical methods, which several structural conclusions are based on, a more related with the whole clay sample information if we are studying no pure samples.

The Fourier transform for the mixing function so as the electron density application, show that the regular mixed-layer structures of chlorite-swelling chlorite and chlorite-smectite are different, although the mineral name «corrensitite» is used to denote boths mixed-layer by several authors.

*Key words:* Chlorite-swelling chlorite mixed-layer. Chlorite smectite mixed-layer. Fourier transform for the mixing function. Electron density function, structure.

### INTRODUCCIÓN

El nombre de corrensitita ha sido aplicado a diversos interestratificados regulares: clorita-vermiculita (Bradley y Weaver, 1956; Lippmann, 1956), clorita-esmectita (Early *et al.*, 1956; Lippmann, 1959) y clorita-clorita hinchable (Martín-Vivaldi & Mac Ewan, 1960).

En el presente trabajo se muestra que el mineral corrensitita es un interestratificado regular de clorita-esmectita. La aplicación de la transformada de Fourier para la función densidad electrónica pone de manifiesto que la distribución de los átomos de la celda unidad a lo largo de la dirección cristalográfica [001] para los interestratificados regulares de clorita-esmectita y de clorita-clorita hinchable es distinta; y que por tanto, es incorrecto denominar corrensitita al interestratificado clorita-clorita hinchable, aportando los métodos cristalográficos una información fundamental para la clasificación estructural de minerales cuya naturaleza es objeto, aún hoy día, de controversia.

### LOCALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

Se han considerado dos muestras indentificadas como 4961-A6 y 85-41 (Reventós, 1987). La primera ha sido localizada en basaltos alcalinos espilitizados de facies vesicular con clorita abundante en el área de Prat del Compte (Tarragona). La segunda se ha localizado

Tabla 1.- Datos de difracción correspondientes a las reflexiones basales de la muestra 4961-A6 + AON.

Table 1.- X-ray diffraction corresponding to the basal reflections of sample 4961-A6 + AON.

1	d (001)	d(001)	I/Io	I/Ic	d1-d̄
1	29.42	29.42	3	5	0.08
2	14.71	29.42	100	1	0.08
3	-----	-----	---	---	---
4	7.33	29.32	10	100	-0.02
5	-----	-----	---	---	---
6	4.88	29.28	6	67	-0.06
7	-----	-----	---	---	---
8	3.65	29.20	4	19	-0.14
9	3.24	29.16	1	1	-0.18
10	2.93	29.30	1	1	-0.04
11	2.70	29.57	1	1	0.23
12	2.45	29.40	1	1	0.06

$$\bar{d}(001) = 29.3 \quad CV = 0.43$$

$$\Delta \bar{d} = 0.10$$

Tabla 2.- Datos de difracción correspondientes a las reflexiones basales de la muestra 85-41 + AON

Table 2.- X-ray diffraction data corresponding to the basal reflections of samples 85-41 + AON

1	d(001)	d(001)	I/Io	I/Ic	d1-d̄
1	29.00	29.00	10	100	0.04
2	14.47	28.94	100	11	-0.02
3	-----	-----	---	---	---
4	7.19	28.76	10	26	-0.02
5	-----	-----	---	---	---
6	4.83	28.98	4	1	0.01
7	4.12	28.84	2	1	-0.12
8	3.62	28.96	5	2	0.00
9	3.23	29.07	1	1	0.11
10	2.91	29.10	5	1	0.14
11	2.63	28.93	1	111	-0.03
12	2.42	29.04	1	1	0.08

$$\bar{d}(001) = 28.96 \quad CV = 0.35$$

$$\Delta d = 0.08$$

en afloramientos triásicos del área de Estopiñan (Lago y Pocoví, 1982; Amigó *et al.*, 1986) en Caserras del Castillo (Huesca).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Difracción de rayos X

El estudio por difracción de rayos X se ha realizado sobre agregados orientados con un difractómetro SIEMENS  $\theta$ - $2\theta$ , modelo D-500. Las condiciones experimentales han sido las siguientes: radiación  $\text{CuK}\alpha$ ; filtro Ni; 40KV, 20mA; velocidad del contador (centelleo)  $1^\circ$  (20)/min; velocidad del papel 1 cm/min; intervalo angular  $2-32^\circ 2\theta$ ; RM variable; TC variable.

Las muestras han sido molidas mecánicamente para obtener la fracción arcilla de acuerdo con los procedimientos de sedimentación y preparación de muestras descritos por Jackson, Whitting & Pennington (1949), los agregados orientados han sido preparados por el procedimiento de Warsaw & Roy (1961) y glicolados por contacto con papel de filtro impregnado durante 6 horas con etilenglicol (Bastida, 1980). Los agregados orientados, tratados térmicamente, se han calentado en un horno a  $550^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

### Determinación del modelo estructural

Para el cálculo de los coeficientes de probabilidad de las láminas que constituyen los interestratificados se ha aplicado el método de la transformada de Fourier para la función de mezcla (Ruíz-Amil, Ramírez-García & MacEwan, 1976) por medio de la expresión:

$$\Phi(r^*) = \text{cte} \sum_0^n \sigma(R_n) \cos 2\pi r^* R_n$$

donde  $R_n$  son los espaciados elementales de las láminas A y B y  $\sigma$  es un coeficiente que da la probabilidad relativa de encontrar esta combinación. Estos coeficientes son siempre los mismos para cualquier pareja de espaciados y fueron tabulados por los autores citados para una distribución de Gauss de tamaño de partículas entre 3 y 7 láminas. Esta distribución elimina las irregularidades que se deben a un sólo tamaño de partícula.

En este caso se han utilizado las parejas de espaciados elementales de 14 y  $17\text{\AA}$  para las muestras tratadas con etilenglicol, y para la muestra 4961-A6, tratada térmicamente, la pareja de 10 y  $14\text{\AA}$ .

Para la verificación de la estructura de ambas muestras se han construido unos modelos a partir de los datos cristalográficos existentes (Maegdefrau & Hof-

Tabla 3.- Espaciados (Å) observados y calculados correspondientes a la muestra 4961-A6 + EG.

Table 3.- Observed and calculated spacings (Å) corresponding to the sample 4961-A6 + EG.

do	dc	
16.35	16.00	
6.53	6.35	
4.57	4.52	Ch = 17.0 Å Pc = 0.5 Pch = 0.5
3.44	3.52	C = 14.7 Pcc = 0.0 Pchch = 0.0
2.88	2.88	Pchc = 1.0 Pech = 1.0

mann, 1937; Steinfink, 1958, 1961; Mejsner, 1977) utilizando el método clásico de «tanteo», ya que los datos de difracción provenían de muestras policristalinas. Esto es, una vez elaborada una hipótesis, se ha probado ésta por medio de los programas BONDLA (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970) y LAZY-PULVERIX (Yvon, Jeitschko & Parthé, 1977) hasta encontrar una distribución hexagonal de tetraedros SiO<sub>4</sub> y octaedros (Al, Mg) (O,OH)<sub>6</sub> compatible con unas distancias interatómicas Si-O = 1.6- 1.8 y (Al,Mg)-O,OH = 1.8-2.2 Å para una celda unidad de dimensiones a = 5.30, b = 9.16 Å y c variable.

Los modelos aproximados construidos han permitido el cálculo de los módulos y las fases de los factores de estructuras de las reflexiones 001, y a partir de estos valores determinar la función densidad electrónica a lo largo del eje c. Programas para el cálculo de la función de mezcla, del módulo y fase del factor de estructura y de la función densidad electrónica escritos en BASIC para PC DOS pueden ser suministrados por la Sección de Cristalografía y Mineralogía del Departamento de Geología de la Universitat de València si se nos remite un diskette formateado de 1.2 MB.

## RESULTADOS

### Difracción de rayos X

El agregado orientado de la muestra 4961-A6 sin tratar, muestra 9 reflexiones basales, la de segundo orden corresponde a 14.47Å, una vez saturado con etilenglicol expande hasta 15.49 Å y calentado a 550°C colapsa situándose la reflexión a 12 Å, lo cual justifica que se trata de un interestratificado clorita-esmectita.

Los diagramas de rayos X de los agregados orientados de las muestras sin tratar presentan una serie de

Tabla 4.- Espaciados (Å) observados y calculados correspondientes a la muestra 85-41 + EG.

Table 4.- Observed and calculated spacings (Å) corresponding to the sample 85-41 + EG.

do	dc	
15.49	15.68	
7.69	7.84	
5.17	5.23	
4.23	4.47	S = 17.0 Å Pc = 0.5 Ps = 0.5
3.44	3.48	C = 14.3 Pcc = 0.0 Pss = 0.0
2.83	2.85	Psc = 1.0 Psc = 1.0

reflexiones 001 que se dan en las Tablas 1 y 2. En ellas se pone de manifiesto también que el coeficiente de variación ( $CV = [\sum_n (d_i - \bar{d})^2] \times 100 / \bar{d}$ ) (Bailey, 1982; Brindley, Zalba & Bethke, 1983) para los espaciados basales es menor de 0.75; donde n = número de términos del sumatorio,  $\bar{d}$  = media aritmética de los espaciados y  $\Delta d = (\sum_n |d_i - \bar{d}|) / n$ . Por lo que dichos interestratificados que como veremos a continuación son regulares pueden recibir nombres específicos.

### Método de la transformada de Fourier para la función de mezcla.

Para el cálculo de la proporción en que se encuentran las láminas en los interestratificados binarios hemos aplicado el método de la transformada de Fourier para la función de mezcla (Ruíz-Amil, Ramírez-García & MacEwan, 1967).

Los resultados utilizados para la muestra 4961-A6 son los obtenidos a partir de una muestra tratada con etilenglicol (Tabla 3), los cuales nos indican que se trata de un interestratificado regular con alternancia de láminas de clorita y clorita hinchable.

En el caso de la muestra 85-41 el agregado orientado tratado con etilenglicol (Tabla 4) nos indica que se trata de un interestratificado regular formado por la alternancia de láminas de clorita y esmectita.

### Función densidad electrónica

Del apartado anterior deducimos que las muestras 4961-A6 y 85-41 corresponden a interestratificados regulares del tipo clorita-clorita hinchable y clorita-esmectita, respectivamente. Como muestran los espectros de difracción los datos experimentales para la muestra 4961-A6 no eran compatibles con los de un interestratificado clorita-esmectita. Para verificar nues-

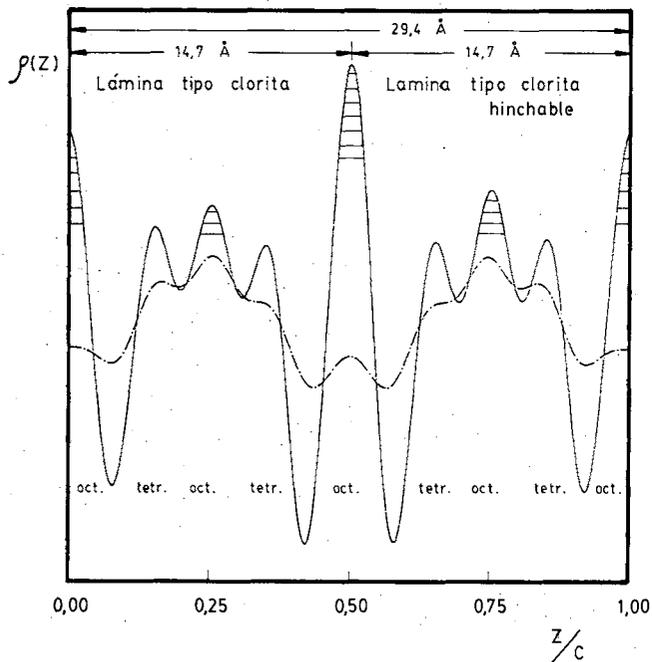


Figura 1.- Representación de la función densidad electrónica a lo largo del eje [001] en el interstratificado regular clorita-clorita hinchable: a) curva continua (datos calculados), b) curva punto y guión (datos observados).

Figure 1.- Electron-density function along [001] direction in the chlorite-swelling chlorite: a) continuous curve (calculated data), b) discontinuous curve (observed data).

tra hipótesis estructural, basada en los trabajos de Steinfink (1958, 1961) y Mejsner (1977), se ha llevado a cabo la proyección del contenido de la celda unidad a lo largo de la dirección [001] aplicando una serie de Fourier monodimensional del tipo

$$\rho(z) = 1/L \sum F(L) \exp-i2 \pi Lz$$

donde L = traslación fundamental. La función densidad electrónica muestra una estructura formada por una distribución de 8 capas (OTOTOTOT) (Fig. 1), compatible con el espaciado  $d_{001}$  experimental de 29.4 Å (Fig. 2).

De un modo similar se han analizado los datos correspondientes al modelo estructural elaborado para la muestra 85-41, basado en los trabajos de Maegdefrau and Hofmann (1937) y de Steinfink (1958-1961). La

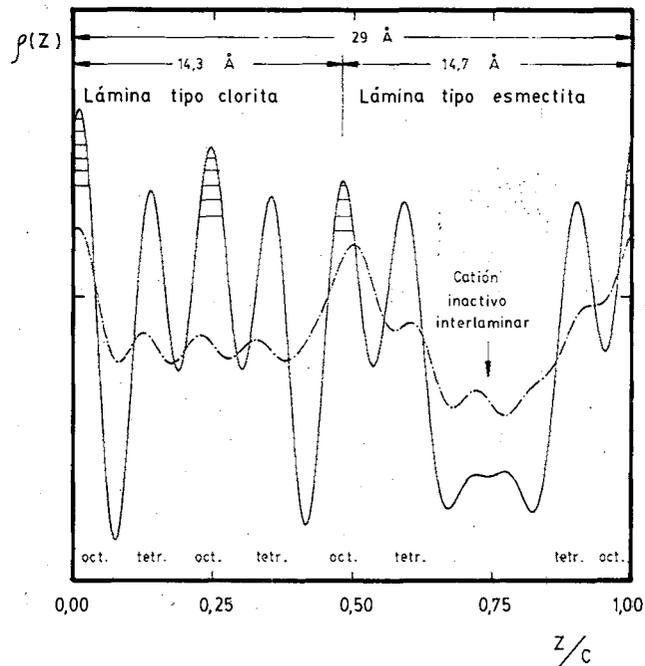


Figura 3.- Representación de la función densidad electrónica a lo largo del eje [001] en el interstratificado regular clorita-clorita esmectita: a) curva continua (datos calculados), b) curva punto y guión (datos observados).

Figure 3.- Electron-density function along [001] direction in the chlorite-smectite: a) continuous curve (calculated data), b) discontinuous curve (observed data).

función densidad electrónica muestra una estructura formada por 8 capas (OTOTOTIT) (Fig. 3) (donde I = cation inactivo interlaminaar), compatible con el espaciado  $d_{001}$  experimental de 29 Å (Fig. 4).

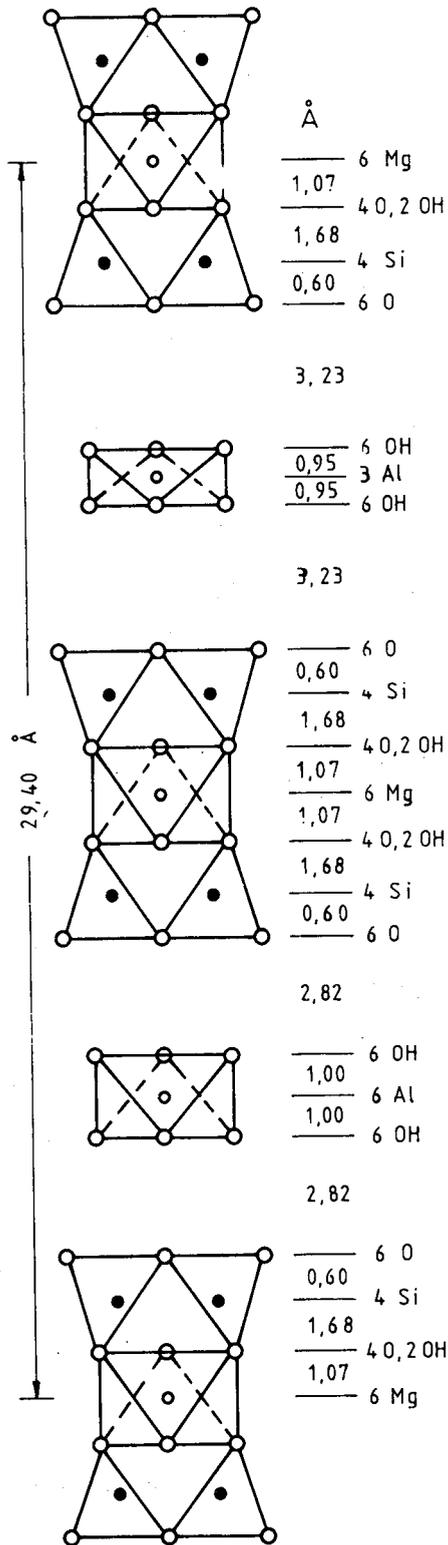
## CONCLUSIÓN

El presente trabajo muestra que a partir de conclusiones de tipo estructural es incorrecto el utilizar indiscriminadamente el término corrensita (Bailey, 1982) para describir dos interstratificados regulares cristalográficamente diferentes como ponen de manifiesto las series de Fourier monodimensional.

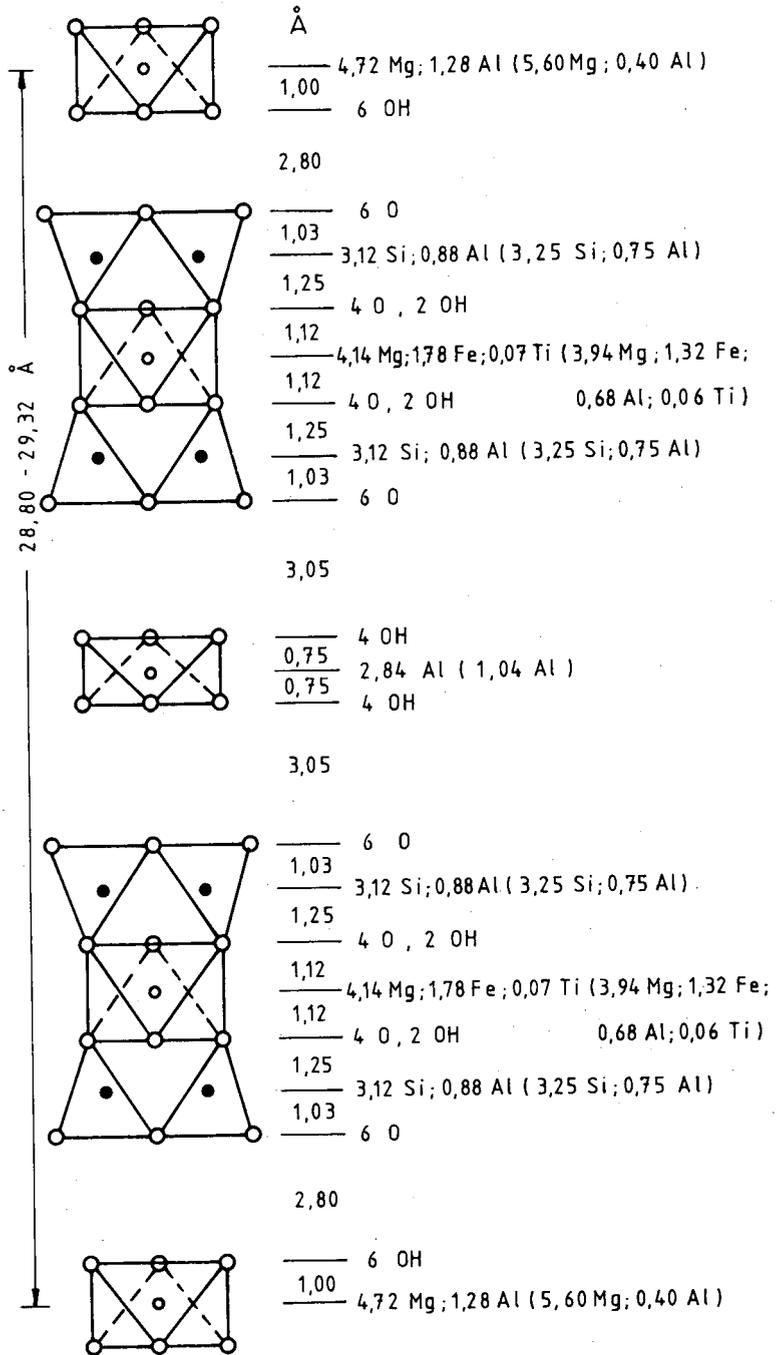
La función densidad electrónica muestra que la distribución atómica es centrosimétrica (grupos espaciales compatibles  $C\bar{1}$  y  $C2/m$  para una celda unidad de

Figura 2.- Modelo estructural adaptado a los datos experimentales del interstratificado clorita-clorita hinchable: a) Presente trabajo, b) Según Mejsner (1977).

Figure 2.- Diagrammatic sketch of the chlorite-swelling chlorite structure: a) This work, b) After Mejsner (1977).



(a)



(b)

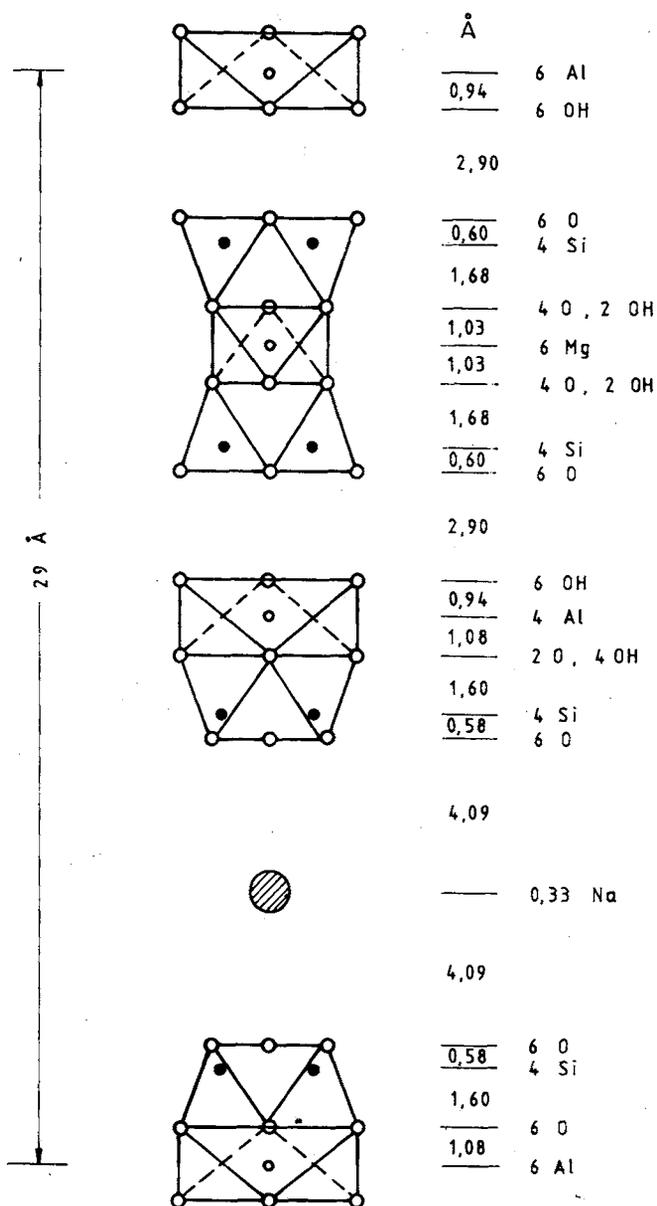


Figura 4.- Modelo estructural adaptado a los datos experimentales del interestratificado clorita-esmectita (corrensite).

Figure 4.- Diagrammatic sketch of the chlorite-smectite structure (corrensite).

dimensiones  $a = 5.30$ ,  $b = 9.16$ ,  $c = 29.18$  Å,  $\beta = 97^\circ$ ) en el caso de la estructura de la clorita-clorita hinchable, de fórmula aproximada  $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}\text{Al}_6\text{Mg}_6$ ; mientras que la distribución atómica es no centrosimétrica (grupos espaciales compatibles C1, C2 y Cm para una celda de dimensiones  $a = 5.30$ ,  $b = 9.16$ ,  $c = 28.78$ ,  $\beta = 97^\circ$ ) en el caso de la estructura de la

clorita-esmectita, de fórmula aproximada  $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{10}\text{Al}_5\text{Mg}_3$ .

El valor  $R_F = \sum |(I_o)_{1/2} - (I_o)_{1/2}| / \sum (I_o)_{1/2} \leq 0.30$ , dada la pobre calidad de las intensidades experimentales en el caso de estos interestratificados, nos muestra que la distribución del contenido atómico a lo largo de la dirección cristalográfica [001] se aproxima bastante bien a la calculada (Amigó et al., 1987); lo que nos indica que ambas estructuras son diferentes. Por tanto, de acuerdo con Bailey (1982) la corrensite es un interestratificado regular clorita-esmectita y no tiene nada que ver con el interestratificado regular clorita-clorita hinchable con el que se identifica inadecuadamente por algunos autores.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en parte gracias a una ayuda económica con cargo a los Proyectos nos. 1435-82 y 824-84 de la CAICYT y forma parte de la Tesis doctoral del primero de los que subscriben.

#### BIBLIOGRAFÍA

- AMIGÓ, J.M., BASTIDA, J., LAGO, M., POCOVI, A., SANZ, A. & SORIANO, J., 1987, Estudio de la influencia térmica del emplazamiento de doleritas del área de Estopiñan (Huesca y Lérida) en sedimentos triásicos encajantes. *Cuadernos de Geología Ibérica*: 11: 83-96.
- AMIGÓ, J.M., REVENTOS, M.M., SANCHO, A., SOTO-TUERO, L. & CANTARERO, A., 1987, Metal coordination in niquel cimetidine tetrafluoroborate by powder X-ray diffraction. *Z. Kristallogr.* 180: 123-129.
- BAILEY, S.W., 1982: Nomenclature for regular interstratifications. *Amer. Min.* 67: 394-398.
- BASTIDA, J., 1980: *Mineralogía aplicada de arcillas cerámica de la provincia de Castellón*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona, 314 p.
- BRADLEY, W.F. & WEAVER, C.E., 1956: A regularly interstratified chlorite-vermiculite clay mineral. *Amer. Min.* 41: 497-504.
- BRINDLEY, G.W., ZALBA, P.E. & BETHKE, G.M., 1983: Hydrobiotite, a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers. *Amer. Min.*, 68: 420-425.
- EARLEY, J.W., BRINDLEY, G.W., MCVEAGH, W.J. & VANDEN HEUVEL, R.C., 1956: A regularly interstratified montmorillonite-chlorite. *Amer. Min.* 41: 258-267.
- JACKSON, W.W., WHITTING, L.D. & PENNINGTON, R.P., 1949: Segregation procedure for mineralogical analysis of soils. *Proc. Soil Sci. Soc. America* 14: 77-81.
- LAGO, M. & POCOVI, A., 1982: Nota preliminar sobre la presencia de estructuras fluidales en las ofitas del área de Estopiñan (provincia de Huesca). *Acta Geol. Hisp.* 17: 227-233.
- LIPPMANN, F., 1956: Clay minerals of Trias. *J. Sedim. Petrol.* 26: 125-139.
- LIPPMANN, F., 1959: Corrensit in Hintze-Chudoba, Hand. der Mineralogie, de Gruyter, Berlin, 2: 688-691.

- MAEGDEFRAU, E. & HOFMANN, V., 1937: Kristallstruktur des Montmorillonits. *Z. Kristallogr.* 98: 299-323.
- MARTÍN-VIVALDI, J.L. & MACEWAN, D.M.C., 1960: Corrensite and swelling chlorite. *Clay Miner. Bull.* 4: 173-181.
- MEJSNER, J., 1977: Regularly interstratified chlorite-swelling chlorite (corrensite) varieties from the Taro Valley, Italy. *Archiwum Mineralogiczne* 33: 13-28.
- REVENTÓS, M.M., 1987: *Estudio de la estructura de algunos interstratificados de minerales de la arcilla*. Universidad del País Vasco, 206 p.
- RUIZ-AMIL, A., RAMÍREZ-GARCÍA, A. & MACEWAN, D.M.C., 1967: Curvas de difracción de rayos X para el análisis de estructuras interstratigráficas. Volturna Press.
- STEINFINK, H., 1958: The crystal structure of chlorite. I. A monoclinic polymorph. *Acta Cryst.* 11: 191-195.
- STEINFINK, H., 1961: Accuracy in structure analysis of layer silicates: Some further comments on the structure of prochlorite. *Acta Cryst.* 14: 198-199.
- STEWART, J.M., KUNDELL, F.A. & BALDWIN, J.C. (eds.), 1970: *The X Ray System*. Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland.
- WARSHAW, C. & ROY, R., 1961: Classification and scheme for the identification of layer silicates. *Geol. Soc. of America Bull.*, 72: 1455-1492.
- YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHE, E.: LAZY PULVERIX a computer program, for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 10: 73-74.

Recibido, Septiembre 1987