

Espectros de infrarrojo en turmalinas

M. BLANCO

Departamento de Geología. Facultad de Geología. Universidad de Oviedo. 33005 Oviedo.

RESUMEN

Se han estudiado 27 turmalinas, chorlos y dravitas de color negro y marrón, con la técnica de infrarrojo. El espectro se ha realizado con muestras en pastillas utilizando KBr como patrón interno, dentro del rango de frecuencias de 4000 a 300 cm^{-1} .

Los espectros son similares en su configuración, apreciándose algunas diferencias en la posición de las bandas, variaciones que pueden estar relacionadas con el grado de sustitución de Si-Al y el distinto porcentaje de hierro y magnesio que presentan las muestras.

Palabras clave: Infrarrojo. Turmalina. Chorlo. Dravita.

ABSTRACT

Twenty seven tourmalines, schorl and dravites of black and brown colours, have been investigated with infrared spectroscopy. The samples have been prepared using KBr as internal standard and the spectra were measured at frequencies from 4000 to 300 cm^{-1} .

The configuration of spectra is very similar but some differences in the position of the bands were observed. These variations are related with the substitution degree of Si-Al and the different content of iron and magnesium in the samples.

Key words: Infrared. Turmaline. Schorl. Dravite.

INTRODUCCIÓN

Dentro del rango de frecuencias 4000-250 cm^{-1} se producen las vibraciones internas fundamentales, las producidas por los fuertes enlaces entre los grupos aislados o aniones complejos, (bandas de absorción predominantes), y las bandas de combinación, armónicas de las fundamentales y vibraciones externas de la red (bandas de absorción débiles).

Las frecuencias de las vibraciones, intensidad y forma de las bandas de absorción dependen de los átomos de la red (masa, radio, número de coordinación, etc.) y de su disposición espacial (Farmer, 1974; Farmer *et al.*, 1975; Estep-Barnes, 1977; Conley, 1979).

El espectro infrarrojo es a menudo, un indicador sensible del grado de orden de una estructura cristalina (Strens, 1966; Langer *et al.*, 1969; White, 1974; Barrer *et al.*, 1979) y es sensible a los reemplazamientos isomórficos. La sustitución de silicio por aluminio en las posiciones tetraédricas afecta a las frecuencias de las bandas de estiramiento (Langer *et al.*, 1969; Farmer *et al.*, 1974; Moenke, 1974 a y b) haciéndolas bajar y formando bandas anchas de escasa resolución.

Debido al alto grado de sustituciones que se pueden producir en las turmalinas, la interpretación de los espectros de infrarrojo de este tipo de muestras, presenta dificultades al tratar de relacionar los desplazamientos producidos en las bandas con la composición.

Para la interpretación de los espectros se han tenido en cuenta los trabajos de Plyusnina *et al.*, (1969-1974), Clarence, (1975), Liese (1975), Rosemberg *et al.*, (1979) y Kodama (1985), quienes observan que la posición de las bandas debidas a los grupos $(\text{OH})^-$ es distinta según se trate de chorlos, dravitas o elbaitas, del mismo modo, cada una de las variedades de la turmalina presenta una estructura específica para la banda de absorción principal en el rango de 1100-1000 cm^{-1} . En general la banda principal de la turmalina, es ancha y difusa ya que en esta región participan y se superponen las frecuencias de la banda del boro, del silicio y del aluminio en coordinación seis.

CONDICIONES DE TRABAJO

Los espectros de infrarrojo se han medido en el rango de 4000 a 250 cm^{-1} , con un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 577, utilizando muestras en polvo, formando pastillas con KBr y una resolución experimental para toda la región estudiada de 5 cm^{-1} .

La forma de reducción de las muestras mediante los procesos de molido pueden producir transformaciones polimórficas o deterioro de la estructura del mineral, a causa de los efectos térmicos durante la molienda. Autores como Hunt *et al.*, (1953), Baker (1957), Levit *et al.*, (1970), Farmer *et al.*, (1975) y Estep-Barnes (1977), entre otros, estudian con detalle este problema.

Para la preparación de las muestras, se tuvieron en cuenta todas las recomendaciones citadas en la bibliografía, así como la proporción de muestra y matriz. En la formación de las pastillas se utilizaron 0,5 mg del mineral con 200 mg de KBr. Una vez homogeneizada se sometió durante 5 minutos a vacío con una presión de 15 Toneladas por cm^2 .

Los análisis químicos se han obtenido con una Microsonda Cameca M BX, equipada con dos espectrómetros de dispersión de longitud de onda, utilizándose un voltaje de aceleración de 20 Kv y una corriente del ánodo de 40 mA. Los patrones utilizados coinciden con los propuestos por Sweatman *et al.*, (1969), utilizándose las correcciones de Bence & Albee (1968) para el cálculo de los porcentajes en óxidos.

En la Tabla 1, se da la relación de las muestras estudiadas, color, localidad y variedad de turmalina.

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En el rango de frecuencias características del infrarrojo medio cabe destacar, en primer lugar, la posición de las bandas debidas a los grupos $(\text{OH})^-$ o al agua. Como se puede deducir de Launer (1952), Ryskin (1974), Farmer *et al.*, (1975) y Conley (1979), las tres frecuencias básicas de la molécula del agua aparecen a V_3 : 3766 cm^{-1} ; V_1 : 3652 cm^{-1} y V_2 : 1595 cm^{-1} .

Las vibraciones de valencia de los grupos $(\text{OH})^-$, V_1 y V_3 , experimentan una disminución en sus frecuencias (hacia 3500 cm^{-1}) cuando entran a formar parte de una estructura. Los grupos $(\text{OH})^-$ no presentan la banda de 1600 cm^{-1} , siendo su presencia, característica del agua molecular, además, las frecuencias de estiramiento del agua son mucho más sensibles al tipo de enlace del hidrógeno que las de plegamiento, apareciendo de 3620 a 2700 cm^{-1} para los cristales hidratados.

TABLA 1.- Relación de muestras estudiadas, color, variedad y localidades.

TABLE 1.- Samples studied (colour, variety and localities).

Muestra	Color	Variedad	Localidad
1	Negro	chorlo	MORILLE (Salamanca)
2	"	"	MORILLE (Mina la Alegría, Salamanca)
3	"	chorlo-elbaita	LA TORRE (Las Veguillas, Salamanca)
4	"	" "	ALDEHUELA DE LA BOVEDA (Salamanca)
6	"	chorlo	LUBIAN (Zamora)
8	"	chorlo-elbaita	FERMOSELLE (Zamora)
13	"	chorlo	FERMOSELLE (Río Tormes, Zamora)
17	"	"	PLAYA DE SANGENJO (Pontevedra)
18	"	chorlo-dravita	CONVARRO (Pontevedra)
19	"	" "	SANTA TECLA (La Guardia, Pontevedra)
20	"	chorlo	FRÍOL (Lugo)
21	"	"	LUGO
22	"	chorlo-elbaita	CABEZA DE CABALLO-LA PERA (Salamanca)
23	"	chorlo	CELANOVA (Pontevedra)
51	"	"	CABO DE CREUS (Gerona)
56	"	chorlo-elbaita	VIVERO (Lugo)
59	"	chorlo	FIGUEIRIDO (Pontevedra)
60	"	"	SIERRA DE GUADARRAMA (Salamanca)
61	"	"	BARIZO (La Coruña)
62	"	chorlo-elbaita	EL BARQUERO (La Coruña)
63	"	chorlo	ESTACA DE BARES (La Coruña)
65	"	"	CADAQUES (Gerona)
79	"	"	PORTUGAL
89	"	"	ALBURQUERQUE (Badajoz)
90	Marrón	dravita	YINIETHARA (Australia)
93	Negra	chorlo	LAS LAGUNILLAS (Puerto Navafría, Madrid)
94	"	chorlo-elbaita	EL ESCORIAL (Madrid)

El chorlos y dravitas (Plyusnina *et al.*, 1969, 1974), hay una sola banda a 3600-3562 cm^{-1} en dravita y 3560-3485 cm^{-1} en chorlo, debidas a las vibraciones de dilatación del $(\text{OH})^-$, diferenciándose de las elbaitas que presentan dos bandas. Considerando la presencia de estas dos bandas (Plyusnina *et al.*, 1974), se puede deducir, que una de las posiciones ocupadas por el aluminio lo está en su totalidad, mientras que la otra lo estará solo parcialmente.

En las muestras objeto de este estudio, N° 4, 6, 8, 17, 18, 19, 20, 51, 56, 60, 61, 62, 63, 79, 89 y 94, aparece una banda débil a 3610-3625 cm^{-1} , que según Strens (1966) y Burns *et al.* (1966), es debida al $(\text{OH})^-$ ligado a tres átomos de hierro ($\text{Fe-Fe-Fe} = 3625 \text{ cm}^{-1}$) cambiando la intensidad con la variación en la relación Fe/Mg, ya que de las cuatro bandas que citan en la región del $(\text{OH})^-$, las relacionadas con Fe-Fe-Mg, Mg-Mg-Fe, o Mg-Mg-Mg aparecen respectivamente a 3648, 3660, 3673 cm^{-1} . Existe otra banda más intensa a 3530-3540 cm^{-1} (Tabla 2, Figs. 1 y 2), presentando particularidades especiales las muestras, 56 al aparecer una doblete 3520-3530 cm^{-1} de gran intensidad, y la 89 en la que solo aparece una banda a 3620 cm^{-1} .

Además de las bandas anteriormente citadas, es de destacar la presencia de otras más débiles a 3410-3420

TABLA 2.- Posición de las bandas de absorción en el espectro de infrarrojo de las turmalinas.

TABLE 2.- Position of the absorption bands in the infrared spectra of tourmalines.

1	2	3	4	6	8	13	17	18	19	20	21	22	23	51	56	59	60	61	62	63	65	79	89	90	93	94		
----	----	----	3620	3620	3610	----	3620	3620	3620	3620	----	----	----	3620	3620	----	3620	3625	3620	3620	----	3620	3620	----	3610	3610		
3540	3540	----	3540	3540	3540	3540	3540	3540	3540	3540	3540	3540	3540	3540	3530	3540	3540	3540	3540	3540	3540	3540	----	3560	3540	3540		
----	----	3520	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	3520	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	
----	----	3420	3460	----	3480	----	----	----	----	----	----	3490	----	----	3410	----	----	----	3490	----	----	----	----	----	----	3460		
2920	2910	2920	2905	2910	2910	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2910	2920	2910	2910	2915	2920	2920	2920	2920	2915	2915		
----	----	2860	2840	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	2840	----	2840	----	----	----	2840	----	2840		
2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320	2320		
----	----	1535	1540	----	----	1520	----	1640	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	
----	----	1450	----	----	----	----	----	1415	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	
1350	1350	1350	1330	1345	1340	----	1350	1340	1350	1330	1340	1330	1330	1320	1360	----	1350	1350	----	----	1330	----	1340	1345	----	----		
1270	1260	1260	1260	1270	1260	1260	1260	1270	1265	1270	1270	1270	1270	1270	1260	1270	1260	1260	1265	1265	1265	1265	1260	1270	1250	1270	1270	
1095	1095	1090	1100	1095	1080	1095	1095	1095	1090	1100	1095	1095	1095	1110	1095	1095	1110	1100	1095	1095	1100	1110	1100	1100	1100	1100	1100	
----	----	1060	----	----	----	1040	1050	1050	----	----	----	1050	----	1050	----	----	----	----	----	----	----	----	1070	1050	1040	----	----	
1020	1020	1030	1020	1000	1020	1030	1020	----	----	1020	1020	1020	1030	1020	1030	1030	1020	1020	1030	1030	1020	1020	1020	1020	----	1020	1020	
980	980	975	980	980	980	965	980	975	980	980	980	975	980	980	975	980	980	980	980	980	980	980	985	980	985	980	980	
860	850	----	850	820	850	840	820	850	850	840	850	850	840	850	----	850	850	850	850	850	350	850	350	850	----	850	850	
780	780	775	760	780	770	760	780	760	775	760	730	780	780	780	775	780	780	780	780	780	780	780	780	780	780	780	770	
750	745	750	745	750	750	750	760	750	750	745	750	750	745	745	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	
710	695	720	695	710	690	710	720	710	710	710	710	710	710	710	710	710	700	710	710	710	710	700	700	720	720	710	710	
----	----	660	----	----	----	----	----	650	650	----	----	650	----	----	----	----	----	----	----	645	650	650	----	650	----	640	650	
----	----	----	----	----	----	----	----	630	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
----	----	----	----	----	----	----	540	510	----	540	----	510	520	----	----	----	----	----	----	----	----	----	540	----	540	----	----	
500	500	500	495	500	500	500	495	500	500	500	500	500	490	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	510		
475	475	----	470	----	----	----	----	----	480	470	----	470	----	----	480	480	----	----	----	----	----	----	470	470	460	----	----	
----	440	450	----	----	----	----	----	450	445	440	----	----	440	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	
420	420	420	420	420	415	420	420	420	415	420	425	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420	
360	355	350	350	350	350	350	350	350	350	365	350	370	350	350	370	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	350	

cm⁻¹ en las muestras 56 y 3 respectivamente; a 3460 cm⁻¹ en 4 y 94; y a 3480-3490 cm⁻¹ en 8, 22, y 62. En las elbaitas, aparece una banda característica a 3480 cm⁻¹ (Plyusnina *et al.*, 1969) lo que podría significar que estas muestras se corresponden con la serie chorlo-elbaita ya que la presencia de un mayor contenido en hierro (menor en aluminio), puede producir un desplazamiento en las bandas (Langer *et al.*, 1969; Farmer *et al.*, 1974; y Estep-Barnes, 1977). La aparición de una pequeña banda a 1520, 1535, 1540 cm⁻¹ en las muestras 13, 3, y 4 respectivamente y 1640 cm⁻¹ en 18, (Tabla 2), confirma la presencia de agua de cristalización, o

agua molecular, además de los grupos (OH), ya que este proceso hace descender a 3500 cm⁻¹ la banda de la molécula de agua V₃: 3700 cm⁻¹), apareciendo en el espectro la V₂: 1600 cm⁻¹.

Según Plyusnina *et al.*, (1969), las frecuencias de las bandas debidas a los grupos (OH), son mas bajas cuanto mayor es la concentración de hierro. En las muestras estudiadas, la concentración de dicho elemento, (Tabla 3) varia de 6 a 14 %, apareciendo en todas ellas una banda a 3540 cm⁻¹, excepto en la 3 y 56, (Tabla 2), por lo que no se puede afirmar que la variación

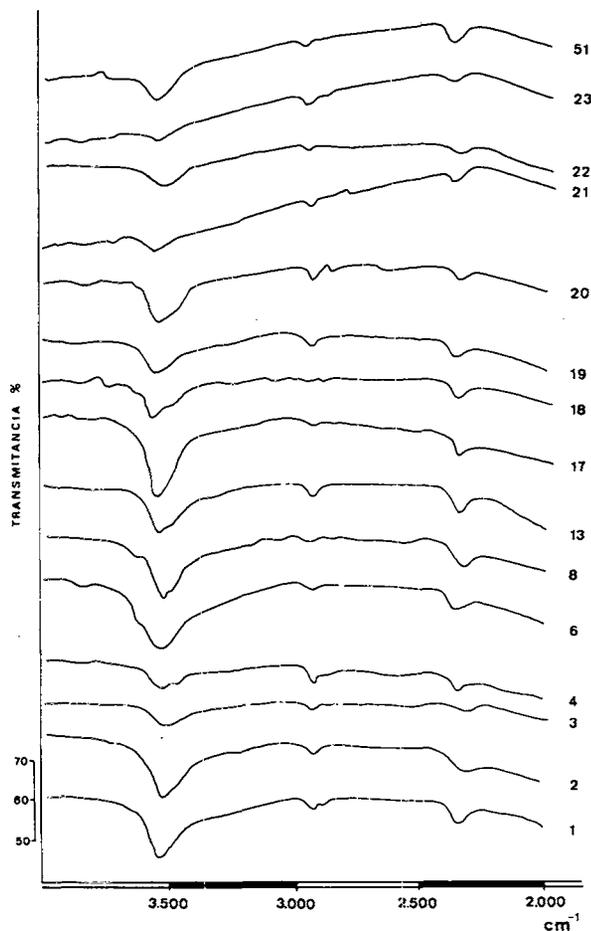


Figure 1.- Espectros de infrarrojo de las turmalinas (4000-2000 cm^{-1}). En el margen derecho se indica el número de registro de las muestras estudiadas.

Figure 1.- Infrared spectra of tourmalines (4000-2000 cm^{-1}). In the right margin the control number of the studied samples are indicated.

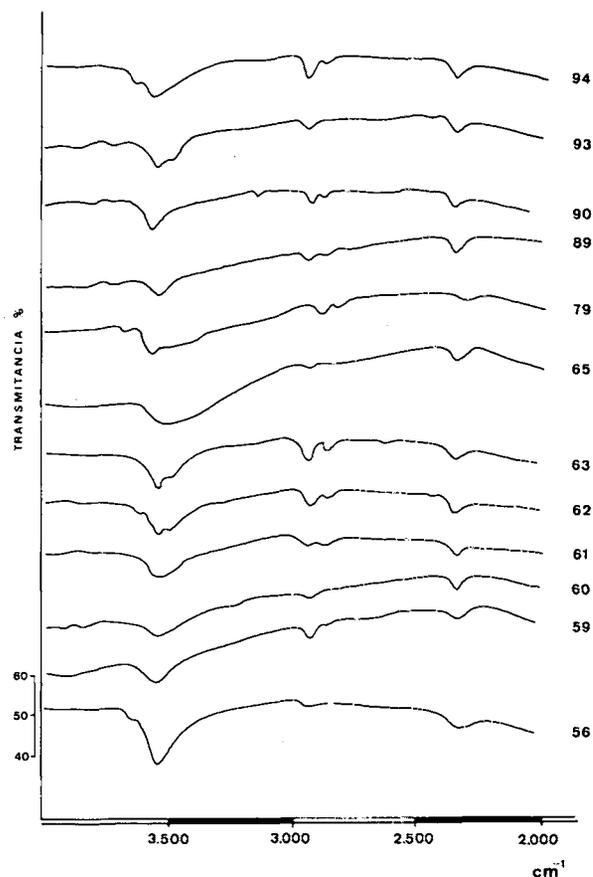


Figura 2.- Espectros de infrarrojo de las turmalinas (4000-2000 cm^{-1}). En el margen derecho se indica el número de registro de las muestras estudiadas.

Figure 2.- Infrared spectra of tourmalines (4000-2000 cm^{-1}). In the right margin the control number of the studied samples are indicated.

en la concentración de hierro entre 6 y 14% influya de forma evidente en la posición de dicha banda. Sin embargo, considerando la muestra 90, (la dravita más típica del presente trabajo), cuyo contenido en hierro es de 0,6%, se puede asumir la propuesta de Plyusnina *et al.* (1969) ya que en esta muestra, la única banda que aparece en la región del (OH), lo hace a un valor mayor, 3560 cm^{-1} (Tabla 2).

Cuando el chorlo presenta pequeños hombros asociados a la banda principal a 3620 cm^{-1} , como es el caso de las muestras citadas en un principio, significa que sus posiciones octaédricas están ocupadas por aluminio de forma similar a la elbaita.

Otro hecho a resaltar en estos espectros, es la aparición de unas bandas débiles entre 2920-2320 cm^{-1} , existentes en todas las muestras, que junto con la de 3620 cm^{-1} , nos indica que los minerales son hidratados. Según Farmer *et al.* (1975), cuando los tetraedros de los silicatos contienen grupos $\text{O}=\text{SiOH}$ pueden presentar dos o tres bandas en la región de 2400 a 2800 cm^{-1} , indicando los fuertes enlaces del grupo (OH). La distorsión correspondiente al estiramiento puede dar bandas alrededor de 2400 cm^{-1} , así como una banda difusa a 1600 cm^{-1} y otra por debajo de 600 cm^{-1} .

El agua coordinada con cationes altamente polarizados como el aluminio, pueden producir una banda

TABLA 3.- Composición química de las turmalinas.

TABLE 3.- Chemical composition of tourmalines.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
1	36.26	32.53	7.64	5.15	0.36	0.84	----	2.19	0.05	85.02
2	37.14	33.58	9.58	4.19	0.09	1.03	----	2.24	----	87.85
3	36.03	33.21	9.23	5.13	0.27	0.72	0.17	2.04	----	86.80
4	35.36	32.88	11.08	1.62	----	0.16	0.17	1.60	----	83.07
6	36.51	33.80	9.00	4.35	0.32	0.62	0.08	2.09	----	86.77
8	36.17	34.76	10.37	3.21	0.32	0.68	----	1.87	----	87.38
13	37.59	33.67	8.25	4.49	0.15	0.33	----	1.52	----	86.00
17	36.62	33.28	6.17	6.79	0.20	0.97	----	2.29	----	86.32
18	37.70	34.48	11.26	4.07	----	0.70	----	2.45	----	90.66
19	37.81	33.99	8.51	5.30	0.17	0.46	----	2.26	----	88.50
20	36.94	34.71	13.82	0.97	0.06	0.16	0.19	1.88	----	88.73
21	37.01	34.31	11.39	3.50	0.08	0.54	0.22	2.21	----	89.26
22	36.53	34.56	10.54	2.51	0.12	0.25	0.15	1.46	0.03	86.15
23	34.67	34.52	10.33	3.61	0.08	1.08	----	2.24	----	86.53
51	36.91	31.40	7.73	5.19	0.20	0.74	----	2.03	----	84.20
56	35.81	30.76	7.86	5.73	0.31	0.27	0.13	2.27	----	83.14
59	36.83	34.04	9.57	4.63	0.47	1.07	----	1.99	----	88.60
60	34.65	31.55	9.45	3.11	0.23	0.84	0.12	1.81	----	81.76
61	37.38	33.89	9.58	4.24	0.09	0.52	0.08	2.09	----	87.86
62	38.72	35.82	12.69	2.46	0.11	0.33	----	1.93	----	92.06
63	35.45	32.09	9.89	3.24	0.16	0.18	----	1.89	----	82.90
65	36.36	30.79	9.36	5.71	0.34	----	0.23	2.36	----	85.15
79	35.14	33.52	13.18	0.17	----	0.30	0.25	1.81	----	94.37
89	34.07	32.45	12.57	1.44	0.11	0.62	----	1.52	----	82.78
90	38.56	31.73	0.60	11.38	0.57	1.26	----	2.57	----	86.67
93	36.48	34.25	10.22	3.33	0.25	0.85	----	1.85	0.06	87.29
94	33.93	30.55	9.34	4.35	0.11	0.11	0.12	1.56	----	80.07

intensa o bien un hombro a bajas frecuencias, 2490 cm⁻¹ (Farmer *et al.*, 1975). Además de las vibraciones de los grupos (OH)⁻, localizados en los ápices de los octaedros de aluminio, los espectros de la turmalina pueden presentar bandas correspondientes a moléculas de agua localizadas en los anillos estructurales Si₆O₁₈.

Al describir el espectro de infrarrojo de las turmalinas en la región de 1420 a 1220 cm⁻¹, se pueden observar variaciones en la configuración, estando siempre presente el mismo grupo BO₃. Esto es debido a que el ión borato presenta simetría distinta según se trate de la serie chorlo-dravita o chorlo-elbaita, siendo menor en la primera (Plyusnina *et al.*, 1974).

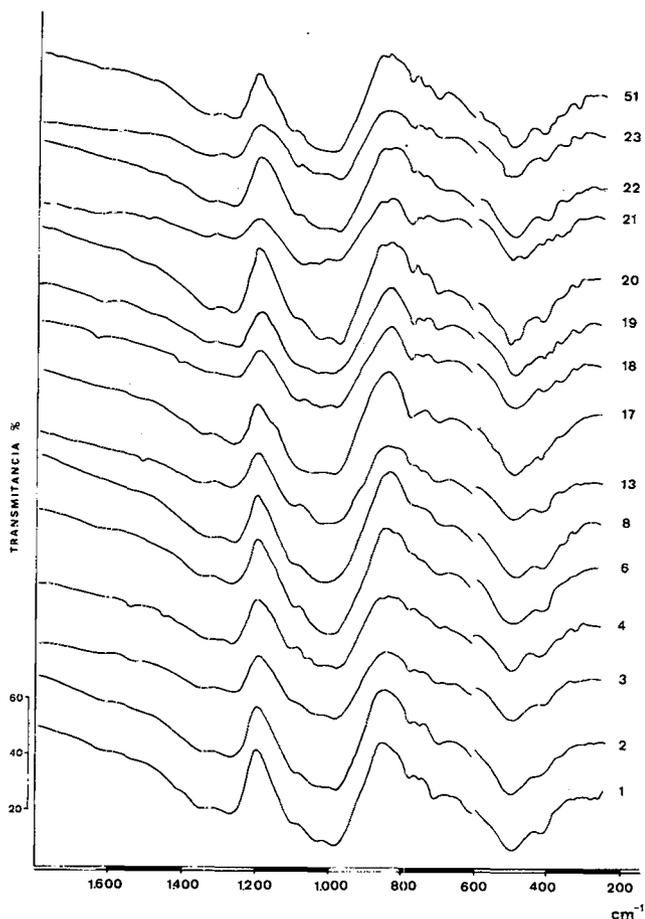


Figura 3.- Espectros de infrarrojo de las turmalinas (1800-200 cm^{-1}). En el margen derecho se indica el número de registro de las muestras estudiadas.

Figure 3.- Infrared spectra of tourmalines (1800-200 cm^{-1}). In the right margin the control number of the studied samples are indicated.

En minerales como la turmalina, donde el ión borato está aislado como BO_3^{3-} , su espectro puede ser simplemente aditivo junto al del anión silicato. Según Plyusnina *et al.*, (1974), debido a la distinta simetría del grupo BO_3 , pueden aparecer tres o cinco bandas en la región 1400-1200 cm^{-1} , indicando la presencia de por lo menos, dos o mas iones BO_3 no equivalentes.

En la dravita, 90, se dibujan los bandas a 1345 y 1250 cm^{-1} y en el resto de las muestras, chorlo-dravitas, los valores oscilan entre 1360-1320 cm^{-1} y 1270-1260 cm^{-1} (Tabla 2, Figs. 3 y 4). Hay que destacar la presencia de una banda a 1450 cm^{-1} en la muestra 4 y 1415 cm^{-1} en la 18. En algunos ejemplares estudiados, como: 13, 59, 62, 63, 79, 93 y 94 se observa unicamente una banda entre 1260-1270 cm^{-1} .

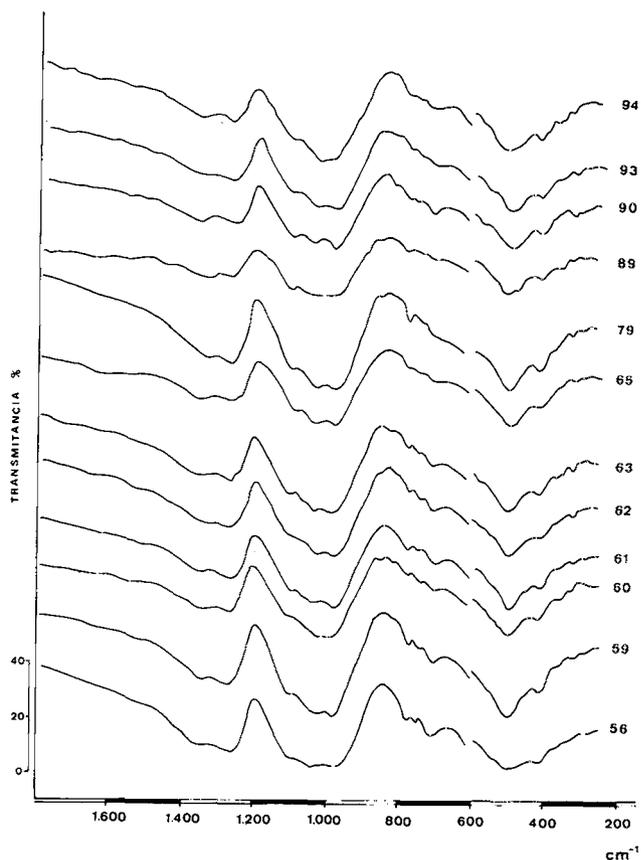


Figura 4.- Espectros de infrarrojo de las turmalinas (1800-200 cm^{-1}). En el margen derecho se indica el número de registro de las muestras estudiadas.

Figure 4.- Infrared spectra of tourmalines (1800-200 cm^{-1}). In the right margin the control number of the studied samples are indicated.

Según Plyusnina *et al.* (1969), la banda asignada a las vibraciones B-O a 1350-1240 cm^{-1} podría utilizarse para dividir los chorlos en dos series: chorlo-elbaita y chorlo-dravita. Esta banda se desplaza hacia menores longitudes de onda desde dravita a elbaita, indicando una disminución en la distancia B-O y produciendose hacia el extremo de la serie de las elbaitas, una disminución en la intensidad.

En el rango de 1200-800 cm^{-1} aparecen las bandas intensas de la vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O de los tetraedros (Langer *et al.*, 1969). Las frecuencias debidas a estas bandas decrecen cuando disminuye el contenido de SiO_2 en la estructura del silicato.

Según propone Plyusnina *et al.*, (1969), las distintas variedades de turmalina se caracterizan a partir de su banda de absorción principal, en esta región, de la manera siguiente: Chorlo: 1077-983 cm^{-1} , Dravita: 1095-995 cm^{-1} ; y Elbaita: 1100-1015 cm^{-1} . La frecuencia de las vibraciones de estiramiento de las bandas Si-O, decrece linealmente con el incremento del porcentaje de iones aluminio en las posiciones tetraédricas. Por el contrario, los momentos de plegamiento Si-O-Si (500 cm^{-1}) no quedan afectados por dichas sustituciones.

En la dravita 90, aparecen bandas a 1100, 1040 y 985 cm^{-1} coincidiendo con los datos de Kodama (1985, 1093, 1039 y 990 cm^{-1}), para esta variedad. En las muestras 51, 60 y 79 las encontramos a 1110 cm^{-1} apareciendo en la muestra 79 otra banda a 1070 cm^{-1} (Tabla 2, Figs. 3 y 4). En 4, 17, 23, 56, y 89 se aprecian tres bandas, entre 1100-1095 cm^{-1} y 1060-1040 cm^{-1} ; y 1030-1020 cm^{-1} . Otro grupo de muestras como 18 y 19, se asemeja a la dravita con la presencia de dos bandas a 1090-1095 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} y la desaparición de la banda de 1020 cm^{-1} . Por último, quedan por citar el resto de las muestras que presentan bandas de 1080-1100 cm^{-1} y 1000-1030 cm^{-1} , (Tabla 2, Figs. 3 y 4).

La aparición de bandas en el rango de 800-850 cm^{-1} , en todas las muestras, excepto en 3, 56, 79 y 90, indica la existencia de reemplazamientos de silicio por aluminio (Plyusnina *et al.*, 1969), cambiando las intensidades con el incremento en el grado de reemplazamiento.

Las bandas que aparecen en el espectro por debajo de 780 cm^{-1} , Tabla 2, varían poco con el contenido en hierro, apreciándose, sin embargo, algunas diferencias en la intensidad, siendo análogas tanto para el chorlo como para la dravita (Plyusnina *et al.*, 1969).

En el rango de 800-500 cm^{-1} (Stubican *et al.*, 1961), pueden aparecer las bandas de combinación Me (III)-O y Me (II)-O, a las que se describe como Si-O-Me³⁺. Las frecuencias de las bandas de este tipo en las que el metal es el hierro (III) no pueden determinarse de forma exacta, entre 650-850 cm^{-1} , a causa de la presencia dentro de esta región de las bandas H-O-Fe (III).

La similitud de los espectros en esta zona es debida, a las sustituciones dentro de las capas octaédricas de iones divalentes por trivalentes o viceversa, que afectan mínimamente a las frecuencias de las bandas, y a la intensidad de las mismas. Estas variaciones son consecuencia del cambio que se produce, al ser sustituido el ión trivalente por el divalente, en la distancia Me(O-Si) y la distinta fuerza del enlace.

Las bandas entre 500-680 cm^{-1} (Tabla 2, Figs. 3 y 4), corresponden al aluminio en coordinación seis, siendo sus intensidades comparables con las de la banda principal. Cuando se produce un incremento gradual en el porcentaje de reemplazamiento de silicio por aluminio en las posiciones tetraédricas, aparecen bandas débiles en el rango de 800-850 cm^{-1} , llegando a ser más difusas las de 400-500 cm^{-1} (Figs. 3 y 4).

En el espectro de las dravitas se puede observar la presencia de bandas con menor intensidad y frecuencia que en las elbaitas (Plyusnina *et al.*, 1969), que son asignadas a las vibraciones Si-O-Al⁶ a 580 cm^{-1} y en los chorlos a 560 cm^{-1} . Esta banda puede aparecer con un hombro dando un máximo adicional a 600-610 cm^{-1} en dravita y chorlo respectivamente, indicando la existencia de dos tipos de octaedros AlO₆ en la estructura de la turmalina.

Para dravitas y chorlos, la banda a 515 cm^{-1} es de mayor intensidad que en las elbaitas, puesto que al aumentar en estas últimas, el grado de reemplazamiento de silicio por aluminio, tienden a igualarse las intensidades de las bandas de 520-470 cm^{-1} .

Cuando aparece una banda fuerte a 470-550 cm^{-1} significa que los iones trivalentes están en posiciones octaédricas y su frecuencia depende principalmente de las distancias Me (III)-(O-Si). Esta banda fue descrita por Stubican *et al.*, (1961) como Si-O-Me (III). La correspondiente a Me(II)-O-Si, aparece a menores frecuencias por tener una mayor distancia Me(II)-(O-Si) y un carácter más iónico del enlace que la correspondiente al ión trivalente.

CONCLUSIONES

Se confirma que todas las muestras estudiadas son hidratadas por la presencia de bandas a 3620, 2920-2320 cm^{-1} , indicando además los fuertes enlaces del grupo (OH)⁻. La aparición de una banda entre 1520-1640 cm^{-1} en las muestras 13, 3, 4, y 18 confirma la presencia de agua molecular o de cristalización, además de los grupos (OH)⁻.

La presencia de la banda 3620 cm^{-1} significa que las posiciones octaédricas están ocupadas por aluminio de forma similar a la elbaita, una de las posiciones lo está en su totalidad mientras que la otra lo está solo parcialmente.

Para el grupo borato en la dravita se aprecian dos bandas a 1345 y 1260 cm^{-1} , y en el chorlo los valores oscilan entre 1360-1320 cm^{-1} en la muestra 4 y 1415 cm^{-1} en la 18, lo que indica la existencia de boro en

posiciones no equivalentes. En las muestras 51, 60 y 79, aparece una banda a 1110 cm^{-1} , similar a las elabitas, por lo que se podrían considerar chorlo-elbaitas.

Las bandas de absorción principales debidas al silicio aparecen entre 1100 y 1000 cm^{-1} , las vibraciones correspondientes al aluminio en coordinación octaédrica presentan un máximo en el rango de $800-950\text{ cm}^{-1}$. Las sustituciones de silicio por aluminio en las posiciones tetraédricas producen desplazamientos en las bandas, apareciendo a 1085 cm^{-1} la correspondiente a SiO_4 y a 960 cm^{-1} la del AlO_4 . La presencia de bandas en el rango $800-850\text{ cm}^{-1}$ indica la existencia de reemplazamientos de silicio por aluminio. Estas bandas están presentes en todas las muestras excepto en 3, 17, 56, 79 y 90.

En dravitas y chorlos se detecta la presencia de bandas de gran intensidad asignadas a las vibraciones Si-O-Al a 580 y 560 cm^{-1} respectivamente. Además puede reconocerse en esta banda, un hombro que produce un máximo adicional a 600 a 610 cm^{-1} en dravitas y chorlos, lo que indica la existencia de dos tipos de octaedros AlO_6 en la estructura de la turmalina.

AGRADECIMIENTOS

Quiero mostrar mi agradecimiento al Profesor D. Ramón Coy, (Catedrático de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid), por haber discutido y revisado el manuscrito; al Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Oviedo que puso a mi disposición el equipo de Espectroscopia Infrarroja; a los Laboratorios de Investigación de Cristalería Española de Avilés, en donde fue posible realizar los análisis químicos y especialmente al Sr. Sierra, que me ayudó a resolver todos los problemas que surgieron.

BIBLIOGRAFÍA

- BAKER, A.W., 1957: Solid state anomalies in infrared spectroscopy. *Jour. Phys. Chem.*, 61, 450-458.
- BARRER, R.M. y KLINOWSKI, J., 1979: Order-disorder model of cation exchange in silicates. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 43, 755-766.
- BENCE, A.E. y ALBEE, A.L., 1968: Empirical correction factors of the electromicroanalysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.*, 76, 830-864.
- BURNS, R.G. y STRENS, R.G.J., 1966: Infrared study of the hydroxyl bands in clinopyroxenes. *Science*, 153, 890-892.
- CLARENCE, K., 1975: *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, New York, Academic Press, 375 p.
- CONLEY, R.T., 1979: *Espectroscopia de Infrarrojo*. Madrid, Ed. Alhambra, 346 p.
- ESTEP-BARNES, P.A., 1977: Infrared Spectroscopy in J. Zusman, ed. *Physical Methods in Determinative Mineralogy*, pp. 529-604, London, Academic Press.
- FARMER, V.C., 1974: Vibrational spectroscopy in mineral chemistry in V.C. Farmer, ed. *The Infrared Spectra of Minerals*, pp. 1-10, London, Mineralogical Society.
- FARMER, V.C. y LAZAREV, A., 1974: Symmetry and crystal vibrations in V.C. Farmer, ed. *The Infrared Spectra of Minerals*, pp. 51-68, London, Mineralogical Society.
- FARMER, V.C. y PALMIERI, F., 1975: The characterization of soil minerals by infrared spectroscopy. In J.E. Gieseking, ed. *Soil Components. II. Inorganic Components*, pp. 537-670, New York, Springer Verlag.
- HUNT, J.M. y TURNER, D.S., 1953: Determination of mineral constituents of rocks by infrared spectroscopy. *Anal. Chem.*, 25, 1169-1174.
- KODAMA, H., 1985: Infrared Spectra of Minerals. Reference guide to identification and characterization of minerals for the study of soils. Research Branch Agriculture, Canada. *Technical Bull.*, 1-197.
- LANGER, K. y SCHREYER, W., 1969: Infrared and power X-Ray diffraction studies on the polymorphism of cordierite, $\text{Mg}_2(\text{Al}_{45}\text{O}_{18})$. *Am. Min.*, 54, 1442-1459.
- LAUNER, P.J., 1952: Regularities in the infrared absorption spectra of silicate minerals. *Am. Min.*, 37, 764-770.
- LEVIT, S.R. y CONDRADE, R.A., 1970: The preparation of fine minerals powders of infrared spectroscopy. *Am. Min.*, 55, 522-524.
- LIESE, H.C., 1975: Selected terrestrial minerals and their infrared absorption spectral data ($4000-300\text{ cm}^{-1}$). In K. Clarence ed. *Infrared and Raman Spectroscopy of Lunar and Terrestrial Minerals*, pp. 187-229, New York, Academic Press.
- MOENKE, H., 1974 a: Vibrational spectra and crystal-chemical classification of minerals. In V.C. Farmer, ed. *The Infrared Spectra of Minerals*, pp. 111-118, London, Mineralogical Society.
- MOENKE, H., 1974 b: Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. In V.C. Farmer, ed. *The Infrared Spectra of Minerals*, pp. 365-382, London, Mineralogical Society.
- PLYUSNINA, I.I., GRANADCHICOVA, B.G. y VOSKRENSKAYA, I.E., 1969: An infrared spectroscopy study of tourmaline. *Soviet Phys. Crystall.*, 14, 52-57.
- PLYUSNINA, I.I. y VOSKRENSKAYA, I.E., 1974: A more exact definition of certain crystal structure position in tourmaline through infrared spectroscopy. *Vest. Mosk. Univ. Geol.*, 29, 52-57.
- ROSEMBERG, P.E. y FOIT, F.F., 1979: Synthesis and characterization of alkali free tourmaline. *Am. Min.*, 64, 180-186.
- RYSKIN, Ya. I., 1974: The vibrational of protons in minerals: Hydroxyl, water and ammonium. In V.C. Farmer, ed. *The Infrared Spectra of Minerals*, pp. 137-182, London, Mineralogical Society.
- STRENS, R.G.J., 1966: Infrared study of cation ordering and clustering in some (Fe, Mg) amphibole solid solutions. *Chem. Comm.*, 519.
- STUBICAN, V. y ROY, R., 1961: Infrared spectra of layer structure silicates. *Jour. Am. Ceram. Soc.*, 44, 625-627.
- SWEATMAN, T.R. y LONG, J.V.P., 1969: Quantitative Electron-probe microanalysis of rock-forming minerals. *Jour. of Petrol.*, 10, 332-379.
- WHITE, W.B., 1974: Order-disorder effects in V.C. Farmer, ed. *The Infrared Spectra of Minerals*, pp. 87-110, London, Mineralogical Society.

Recibido, julio de 1987