

## Estudio de elbaitas por espectroscopia de infrarrojo

M. BLANCO

Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. 33005 Oviedo.

### RESUMEN

Se han investigado, ocho turmalinas del grupo de la elbaita de color rojo, verde, azul e incolora con la técnica de infrarrojo. El espectro de infrarrojo se ha obtenido en el rango de frecuencias de 4000 a 350  $\text{cm}^{-1}$ .

La configuración del espectro es bastante similar, apreciándose pequeñas diferencias en posición e intensidad, en algunas de las bandas, producidas por el distinto contenido en algunos elementos.

*Palabras clave:* Elbaita, infrarrojo, turmalinas, composición química.

### ABSTRACT

Eight tourmalines, elbaites of red, green, blue and colourless, have been investigated with infrared spectroscopy. The spectra were measured at frequencies from 4000 to 350  $\text{cm}^{-1}$ .

The configuration of spectra is very similar but some differences in the position and intensity of the bands were observed, produce by different content in some elements.

*Key words:* Elbaita, infrared, tourmalines, chemical composition.

### INTRODUCCIÓN

El objeto de este trabajo consiste, esencialmente, en relacionar las características que se pueden deducir en las elbaitas, mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo, en relación con algunos de los elementos presentes en la composición, como el hierro y el aluminio.

El espectro de infrarrojo es sensible a los reem-

plazamientos isomórficos, además de ser un indicador sensible del grado de orden de una estructura cristalina (Strens, 1966; Langer *et al.*, 1969; White, 1974; Barrer *et al.*, 1979). Debido a la complejidad química de estas especies minerales se presentan grandes problemas para interpretar su comportamiento frente a la técnica de espectroscopia de infrarrojo, así como para relacionar cualquier tipo de variación en el espectro con la presencia de algunos elementos constitutivos de dicha especie y con la posición que ocupan en la estructura, sin embargo, las sustituciones isomórficas que tienden a formar bandas anchas reduciendo la resolución del espectro, pueden producir cambios en las frecuencias vibracionales.

Cuando se producen sustituciones de cationes, dentro de la estructura del silicato, como aluminio por silicio en posición tetraédrica u octaédrica, caso de las muestras objeto de estudio, las frecuencias de las bandas de estiramiento, según Langer *et al.*, (1969); Farmer *et al.*, (1974); Moenke, (1974 a y b) y Estep-Barnes (1977), son más bajas. La sustitución de cationes pesados minimizan, aún mas, las frecuencias que cuando la sustitución es de cationes ligeros.

De los trabajos de Plyusnina *et al.*, (1969, 1974); Liese, (1975) y Rosemberg *et al.*, (1979) se deduce que las bandas más características dentro de la región de 3500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de la molécula de agua o de los grupos  $(\text{OH})^-$ , aparecen en posiciones distintas, según se trate de los tres miembros de las series isomórficas chorlo (3560-3485  $\text{cm}^{-1}$ ), dravita (3560  $\text{cm}^{-1}$ ), elbaita (3650, 3580 y 3470  $\text{cm}^{-1}$ ), siendo debidas a las vibraciones de dilatación del  $(\text{OH})^-$ . La

presencia de las bandas de 3650 y 3580  $\text{cm}^{-1}$  en las elbaitas, indican que el aluminio se sitúa en dos posiciones octaédricas distintas no equivalentes.

Esta hipótesis de la existencia de dos tipos de octaedros presentes en las elbaitas, parece estar de acuerdo con los estudios realizados con espectroscopia Mössbauer por Bancroft *et al.*, (1967, 1968) Hermou *et al.*, (1973); Alvarez *et al.*, (1975) y Korowushkin (1979), en los que aparece una superposición de dos dobletes en relación con los iones de hierro, posición ocupada por el aluminio en el caso de las elbaitas, y localizados en dos posiciones no equivalentes.

Según Farmer *et al.*, (1975) el agua coordinada con cationes altamente polarizados puede producir una banda intensa o bien un hombro a bajas frecuencias, apareciendo una banda a 2940  $\text{cm}^{-1}$  cuando el agua está coordinada con aluminio y un hombro bien definido, próximo a 3250  $\text{cm}^{-1}$ , cuando lo está con magnesio y calcio.

Un hecho notable en el espectro de las elbaitas, respecto a chorlo-dravitas (Blanco, 1988), es el desplazamiento de las bandas hacia menores longitudes de onda como resultado de una menor concentración de hierro y magnesio y un predominio del aluminio.

## METODOLOGÍA

La metodología utilizada en este trabajo para la obtención de los espectros de infrarrojo y composición química de las muestras ha sido descrita por Blanco (1987, 1988).

Los espectros de infrarrojo se han medido en el rango de 4000 a 350  $\text{cm}^{-1}$ , con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 577, utilizando muestras en polvo, formando pastillas con KBr.

Los análisis químicos se han realizado con una Microsonda Cameca M BX, calculándose los porcentajes en óxidos con las correcciones de Bence y Albee (1968).

Las muestras objeto de este estudio, identificadas mediante difracción de rayos X, proceden de Brasil (Minas Gerais), correspondiéndoles los colores siguientes: verde (243, 402, 422 y 570); rojo (240 y 421); azul (242); incolora (241).

## DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En las muestras estudiadas (tabla 1 y fig. 1), la posición de la vibración principal de dilatación del grupo

(OH)<sup>-</sup> aparece a distintas frecuencias. Teniendo en cuenta las consideraciones realizadas por Liese, (1975) y Rosemberg *et al.*, (1979), citadas anteriormente, las elbaitas presentan sus bandas características en esta región a 3470, 3580 y 3650  $\text{cm}^{-1}$ , siendo la muestra que mejor se ajusta a estas condiciones la 570, aunque la localización de estas bandas se produce a valores un poco más altos (3660, 3585 y 3496  $\text{cm}^{-1}$ ).

El resto de las muestras estudiadas, presentan estas bandas más anchas y con menor intensidad (fig. 1), pero sus frecuencias son más próximas a las citadas en la bibliografía. En las muestras 421 y 422 aparecen a 3660, 3575 y 3480  $\text{cm}^{-1}$ , en la 402 y 240 lo hacen a 3580 y 3480  $\text{cm}^{-1}$  y en la 241 esta última banda está desplazada a 3470  $\text{cm}^{-1}$ , Tabla 1.

En las muestras 242 y 243 aparece otra banda a 3540  $\text{cm}^{-1}$ , que está presente en prácticamente todas las turmalinas de la serie chorlo-dravita (Blanco, 1988). Estas dos muestras, como se puede ver en los análisis químicos (Tabla 2) tienen un alto contenido en hierro, más de un 5%, con la consiguiente disminución del aluminio haciendo, por lo tanto, descender las frecuencias

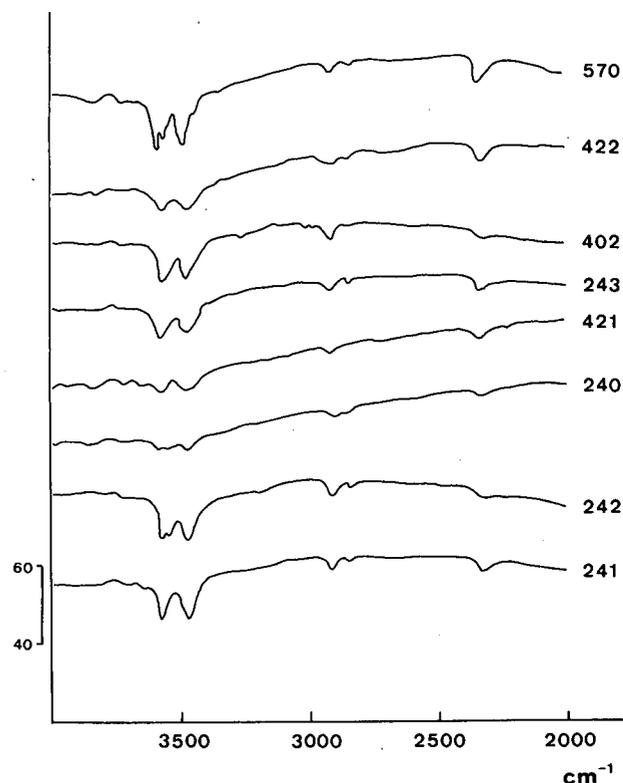


Figura 1.- Espectros de infrarrojo de las Elbaitas (4000—2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Figure 1.- Infrared Spectra of Elbaites (4000-2000  $\text{cm}^{-1}$ ).

TABLE I.- Posición de las principales bandas de absorción en el infrarrojo, en las elbaitas.

TABLE I.- Position of principal absorption bands in infrared, of elbaites.

241	242	240	421	243	402	422	570
-----	-----	-----	3710	-----	3720	-----	-----
3640	-----	3640	3660	-----	-----	3640	-----
3575	3580	3590	3565	3590	3580	3580	3585
-----	-----	3540	-----	3540	-----	-----	3560
3470	3490	3480	3480	3490	3480	3480	3496
1630	1640	-----	-----	1730	1610	-----	-----
1445	1420	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1360	1350	1345	1360	1335	1350	1355	1350
1290	1295	1300	1300	1300	1290	1290	1295
1100	1100	1105	1110	1100	1100	1100	1110
1020	1030	1020	1030	1020	1020	1050	1020
985	980	980	990	980	980	980	980
780	780	785	780	780	780	780	782
720	720	720	720	715	715	715	719
620	620	630	620	625	625	620	628
395	395	395	395	395	395	395	415
370	370	370	370	---	370	370	375

de las bandas. En la muestra 570 aparece también una banda de este tipo a 3560  $\text{cm}^{-1}$ .

En los espectros de las elbaitas, figura 1, siempre están presentes al menos dos de las bandas antes indicadas, Plyusnina *et al.*, (1969), debidas al grupo (OH)<sup>-</sup>, observándose que la intensidad de la banda de baja frecuencia, aumenta con el incremento en la concentración del aluminio (Tabla 2). La banda de más alta frecuencia corresponde al caso, en el que los tetraedros están ocupados únicamente por silicio, produciéndose el componente de baja frecuencia con el cambio en el campo eléctrico resultante del reemplazamiento de aluminio por silicio.

En las muestras 421 y 402 aparece una banda a 3700  $\text{cm}^{-1}$  que puede ser atribuida al agua ya que también aparece una banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , que es característica

del agua molecular y no de los grupos (OH)<sup>-</sup>, presente esta última, con menor intensidad en las muestras 241, 242, y 243, lo que nos hace suponer que también contienen agua en menor proporción ya que en ellas no aparece la banda de 3700  $\text{cm}^{-1}$ .

En el estudio de la región de 1400-1200  $\text{cm}^{-1}$  del espectro se observa la aparición de bandas entre 1360 y 1290  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 2), pero en algunas muestras como 241 y 242 aparecen además otras bandas a 1445 y 1420  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, lo que podría indicar la presencia del boro en posiciones no equivalentes (Plyusnina *et al.*, 1974). Las variaciones producidas en esta región del espectro podrían explicarse por las diferencias estructurales de las distintas variedades de turmalinas, debido a que el grupo  $\text{BO}_3$  presenta simetría distinta según se trate de la serie choro-dravita o choro-elbaita, siendo menor en esta última. En estos minerales, donde el ión borato está aislado como  $\text{BO}_3^{3-}$ , su espectro puede ser simplemente aditivo junto con el de ión silicato.

En el resto de las muestras, como se puede ver en la Tabla 1, solo existen dos bandas, apreciándose una variación en su frecuencia de una muestras a otras.

En el rango de frecuencias e 1200-900  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda principal de las turmalinas, que normalmente es una banda ancha y difusa ya que en esta región participan y se superponen las frecuencias de las ban-

TABLE II.- Composición química de las elbaitas.

TABLE II.- Chemical composition of elbaites.

	241	242	240	421	243	402	422	570
SiO <sub>2</sub>	37.79	38.19	39.94	39.69	38.51	33.66	38.54	38.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.21	35.30	40.62	39.59	37.71	34.77	39.48	35.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	7.37	0.56	0.13	5.49	8.67	0.79	4.38
MnO	1.62	0.19	0.25	1.22	0.86	0.25	0.46	1.23
CaO	0.30	-----	0.25	-----	0.12	0.08	0.88	0.13
Na <sub>2</sub> O	2.04	2.97	1.87	1.71	2.52	2.72	1.43	2.76
MgO	-----	-----	-----	-----	0.25	-----	-----	-----
F	-----	-----	-----	-----	0.46	-----	-----	-----
TiO	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0.14	-----
K <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	0.05
ZnO	-----	-----	-----	-----	-----	0.30	-----	0.13
Total	76.34	84.02	83.49	82.34	85.92	80.15	81.72	82.14

Procedencia de las muestras: Todas proceden de Brasil, correspondiéndoles los colores siguientes: verde (243, 402, 422 y 570); rojo (240 y 421); azul (242); incolora (241).

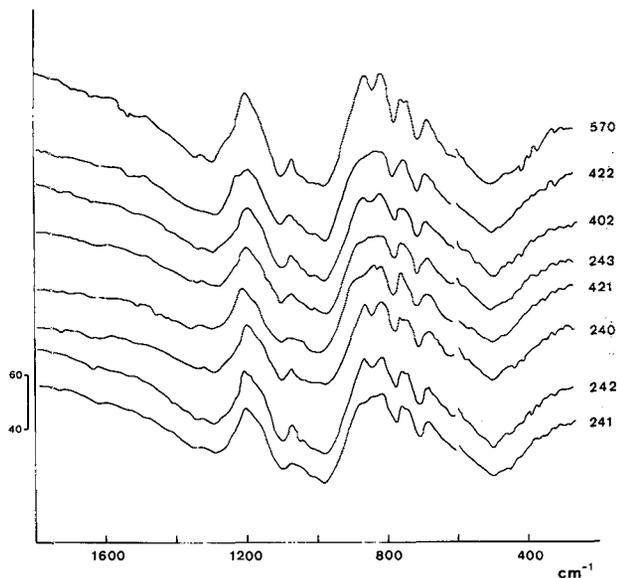


Figura 2.- Espectros de infrarrojo de las Elbaites (1800-200  $\text{cm}^{-1}$ ).

Figure 2.- Infrared Spectra of Elbaites (1800-200  $\text{cm}^{-1}$ ).

das del boro, del silicio y del aluminio en coordinación seis. Cada una de las variedades de turmalina presenta una estructura específica para las bandas de absorción principal en el rango de 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  (Plyusnina *et al.*, 1969), hecho observado al comparar las elbaites objeto de este estudio con los chorlos y dravitas (Blanco, 1988).

Las bandas más intensas son debidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Si-O en los tetraedros, y aparecen en el rango de frecuencias de 1200 a 800  $\text{cm}^{-1}$ . Con el incremento en la concentración de aluminio y el correspondiente aumento en el grado de reemplazamiento de aluminio por silicio, el centro de gravedad de la banda de absorción principal se desplaza hacia longitudes de onda menores, generalmente, las frecuencias 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 no se ven afectados, de manera sustancial, por estas sustituciones.

Se puede observar la presencia de bandas a frecuencias que van desde 1100 a 980  $\text{cm}^{-1}$  (figura 2) siendo las más frecuentes a 1100, 1050, 1020 y 980  $\text{cm}^{-1}$ . En algunas muestras estas bandas están desplazadas hacia frecuencias mayores (Tabla 1).

En el espectro de los compuestos con aluminio en coordinación octaédrica, la banda principal entre 900

y 1200  $\text{cm}^{-1}$ , presenta un máximo claramente definido en el rango de 800-950  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en los compuestos en los que está en coordinación cuatro, tiene una apariencia diferente.

Cuando se produce un incremento gradual en el reemplazamiento de aluminio por silicio en las posiciones tetraédricas, aparecen bandas débiles en el rango de 800-850  $\text{cm}^{-1}$ , llegando a ser más difusas las de 400-500  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, se observa una relación distinta en las intensidades de las bandas de 535 y 474  $\text{cm}^{-1}$  en compuestos con la misma estructura pero con distinta concentración de aluminio ocupando posiciones octaédricas y tetraédricas. Este tipo de sustituciones tiene también una fuerte influencia en las bandas Si-O que aparecen hacia 668  $\text{cm}^{-1}$ , que se ven desplazadas hacia frecuencias más bajas produciéndose una disminución en la intensidad al incrementarse la sustitución.

En el rango de 590 a 680  $\text{cm}^{-1}$  es posible distinguir el aluminio en coordinación seis del que está presente en coordinación cuatro, en estos últimos no aparece ninguna banda, en el rango de longitudes de onda mencionado, o bien son de intensidad mucho menor que la de la banda principal.

Teniendo en cuenta estas consideraciones todas las muestras estudiadas contienen reemplazamientos de aluminio por silicio al existir bandas en el rango de 800-850  $\text{cm}^{-1}$  (Tabla 1). Aparecen además bandas entre 550 y 670  $\text{cm}^{-1}$  que se pueden asignar a las vibraciones Si-O-Al<sup>6</sup>, Plyusnina *et al.* (1969). Además de la banda de gran intensidad de 590  $\text{cm}^{-1}$  puede aparecer un hombro dando un máximo adicional hacia 650  $\text{cm}^{-1}$  debido a la existencia de dos tipos de octaedros AlO<sub>6</sub> en la estructura de la turmalina.

Finalmente, debemos indicar la existencia de bandas entre 780 y 720  $\text{cm}^{-1}$  junto con otra a 750  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras 240 y 570. Las bandas más frecuentes dentro del rango de 500 a 350  $\text{cm}^{-1}$  aparecen a 500 420 y 350-320  $\text{cm}^{-1}$ .

## CONCLUSIONES

En los espectros experimentales siempre están presentes al menos dos de las bandas debidas al grupo hidroxilo, observándose que la intensidad de la banda de baja frecuencia aumenta con el contenido en aluminio, mientras que tienden a situarse a mayores frecuencias que en los chorlos (Blanco, 1988), apreciándose que a menor concentración de hierro, caso de las elbaites, mayor es la frecuencia de dichas bandas.

Se puede asumir que las bandas a 3650 y 3580  $\text{cm}^{-1}$  representan dos tipos de enlaces Al-OH, correspondiendo a dos tipos de octaedros. Esto significa que las elbaitas tienen aluminio en dos posiciones octaédricas no equivalentes tales como:

— Aluminio rodeado por cuatro oxígenos y dos grupos hidroxilo, correspondiendo a la posición octaédrica Y.

— Átomos de aluminio rodeados por cinco oxígenos y un grupo hidroxilo, correspondiente a la posición Z.

Los grupos borato se identifican con las vibraciones  $V_2$  y  $V_3$  que aparecen en la elbaita a 730 y 1347-1303  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, puesto que las otras dos vibraciones quedan enmascaradas por las debidas a las vibraciones de estiramiento Si-O y a los momentos de plegamiento Si-O-Si.

Las bandas de absorción principales debidas al silicio aparecen en la elbaita a 1100-1050  $\text{cm}^{-1}$ , y las correspondientes al aluminio en coordinación octaédrica presentan un máximo a 800-950  $\text{cm}^{-1}$ .

Cuando se producen sustituciones de aluminio por silicio en las posiciones tetraédricas, hay desplazamientos en las bandas, apareciendo hacia 1085  $\text{cm}^{-1}$  la correspondiente a  $\text{SiO}_4$  y a 960  $\text{cm}^{-1}$  la de  $\text{AlO}_4$ .

En las elbaitas se detecta la presencia de bandas de gran intensidad a 590  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones Si-O-Al, además puede reconocerse un hombro que produce un máximo adicional a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

#### BIBLIOGRAFÍA

- ALVAREZ, M.A., TORNERO, J.M. y COY YLL, R., 1975: Espectroscopia Mössbauer de variedades de turmalinas. *Anales de Química*, 71: 498-502.
- BANCROFT, M., BURNS, R.G. y STONE, A.J., 1968: Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy. II Iron silicates of unknown and complex crystal structures. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 32: 547-555.
- BANCROFT, G.M., MADDOCK, A.G., y BURNS, R.G., 1967: Application of the Mössbauer effect to silicate mineralogy. I Iron silicates of known crystal structure. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 31: 2219-2246.
- 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 electron microanalysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.*, 76: 830-864.
- BLANCO, M., 1987: Espectros de Infrarrojo en el Grupo de Minerales de la Epidota. *Bol. de la Soc. Esp. de Min.* 10 (2): 199-203.
- BLANCO, M., 1988: Espectro de Infrarrojo en Turmalinas. *Acta Geol. Hisp. (en prensa)*.
- ESTEP-BARNES, P.A., 1977: *Infrared Spectroscopy*, in J. Zuzman, ed. *Physical Methods in Determinative Mineralogy*. London, Academic Press. pp. 529-604.
- FARMER, V.C. y LAZAREV, A.N., 1974: Symmetry and crystal vibrations. In J. Zuzman, ed. *The Infrared spectra of minerals*. London, Mineralogical Society. pp. 51-68.
- FARMER, V.C. y PALMIERI, F., 1975: The characterization of soil minerals by infrared spectroscopy. In J.E. Gieseking, ed. *Soil Components. V. 2 Inorganic Components*. New York, Springer Verlag. pp. 537-670.
- HERMON, E., SIMKIN, D.J., DONNAY, G. y MUIR, W.B., 1973: The distribution of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in iron-bearing tourmalines: A Mössbauer study. *Teacher. Min. Petr. Mitt* 19: 124-132.
- KOROVUSKIN, V.V., KUZMIN, V.I. y BELOV, V.F., 1979: Mössbauer studies of structural features in tourmaline of various genesis. *Physics and Chem. of Min.*, 4: 209-220.
- LANGER, K. y SCHREYER, W., 1969: Infrared and powder X-Ray diffraction studies on the polymorphism of cordierite,  $\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$ . *Am. Min.*, 54: 1442-1459.
- 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*. New York, Academic Press. pp. 197-229.
- MOENKE, H., 1974a: Vibrational spectra and the crystal-chemical classification of minerals. In V.C. Farmer ed. *The infrared spectra of minerals*. London, Mineralogical Society. pp. 111-118.
- MOENKE, H., 1974b: 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., GRANADCHIKOVA, 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.
- STRENS, R.G.J., 1966: Infrared study of cation ordering and clustering in some (Fe,Mg) amphibole solid solutions. *Chem. Comm.*, 519.
- WHITE, W.B., 1974: Order-disorder effects. In V.C. Farmer ed. *The infrared spectra of minerals*. London, Mineralogical Society. pp. 87-110.

Recibido, octubre 1988