

## METODOLOGIA PARA EL ESTUDIO DE LA CLORITA EN ROCAS METAMORFICAS

F. NIETO GARCÍA y M. RODRÍGUEZ GALLEGO

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, y Departamento de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C., Facultad de Ciencias, Universidad de Granada

RESUMEN. — Se propone una metodología basada en estudios ópticos y de difracción de Rayos X para aquellos casos en que el tamaño del grano de la clorita no permita la utilización de otros métodos.

Se completa el esquema de ALBEE (1962) con la definición de diez tipos ópticos, que permiten una aproximación al contenido en Fe.

Se propone un esquema para el cálculo de las fórmulas de la clorita, basado en dos parámetros: químicos: contenido en átomos pesados y en aluminio. Los tests realizados, mediante la aplicación de las diversas fórmulas y gráficos propuestos en bibliografía, sobre muestras de composición química bien conocida, revelan que aquellas que dan mejores resultados son: 1) para el Al, la fórmula de ALBEE (1962); 2) para el contenido en átomos pesados (fundamentalmente Fe), la fórmula de BRINDLEY (1961).

Se presenta un nuevo método basado en el cálculo de las relaciones de factores de estructura  $F_{004}/F_{003}$  y  $F_{004}/F_{005}$ , que reduce notablemente el error medio cometido por los métodos utilizados hasta el momento. Para la conversión de intensidades en factores de estructura, se propone la elaboración de una curva experimental del factor geométrico, propia de cada difractómetro y del modo de preparación de muestras.

ABSTRACT. — A methodology based on microscopic and X-ray diffraction studies is proposed, for the cases where the grain size of chlorites do not make available the use of other methods.

ALBEE's scheme is completed with the definition of ten optic chlorite types, which permit an approach to the Fe content.

A model for the calculation of the chlorite formula, based on two chemical parameters — heavy atom and Al content — is proposed. The tests carried out on well-known chemical composition samples using the formulae and diagrams proposed in bibliography, show that the best results are: 1) ALBEE's formula (1962) for Al, and 2) BRINDLEY's formula (1961) for heavy atom content (essentially Fe).

A new method based on the calculation of the structure factors ratios  $F_{004}/F_{003}$  and  $F_{004}/F_{005}$  is proposed, with better results than the methods used previously.

In order to get the structural factors from experimental intensities, the elaboration of a geometric factor curve for each diffractometer and sample preparation procedure is proposed.

### Introducción. Antecedentes

El estudio de las propiedades ópticas y la medida de determinados parámetros por difracción de Rayos X, permiten una aproximación para determinar la composición química de la clorita en aquellos casos en que no sea posible la utilización de métodos más exactos.

Las propiedades ópticas fueron estudiadas por ALBEE (1962). Este autor propone una gráfica que relaciona los índices de refracción, la birrefringencia y el signo óptico y de elongación con el contenido en Fe de la clorita.

Para el cálculo del contenido en Al a partir del  $d_{001}$  se han propuesto fórmulas por BRINDLEY (1961), ALBEE (1962) y KEPEZHINKAS (1965). Para el cálculo del contenido en átomos pesados (fundamentalmente Fe), se han propuesto fórmulas a partir del parámetro  $b_0$ , por VON ENGELDHARDT (1942), SHIROZU (1958), BRINDLEY (1961), HEY (1954) y RADOSLOVICH (1962) y diversos modelos a partir de las relaciones de intensidades de las reflexiones basales por BROWN (1955), BRINDLEY y GILLERY (1956), PETRUK (1964) y OINUMA et al. (1972). Estos últimos métodos permiten además, distribuir dicho contenido en Fe entre la capa octaédrica de la unidad 2:1 y la interlaminar.

BAILEY (1972) realiza una valoración de cada uno de los métodos descritos, dando márgenes medios de error para cuatro muestras, con una amplia gama de composiciones,

respecto a los valores medidos mediante microsonda electrónica.

### Material y métodos

Se han estudiado más de cien muestras de clorita correspondiente a rocas metamórficas y filoncillos asociados, mediante métodos ópticos y difracción de Rayos X. De entre las mismas se han seleccionado ocho muestras de una variada composición química, de las que se han llevado a cabo análisis químico, con objeto de poder comparar su composición (tabla 1) con la obtenida mediante los diversos modelos y fórmulas propuestos en bibliografía.

TABLA 1

Formulas estructurales de las cloritas analizadas como test de los métodos de estudio por rayos X

MUESTRA	Si	Al <sup>IV</sup>	Mg	Fe	Mn	Al <sup>VI</sup>	Al <sup>total</sup>
<b>FILONCILLOS</b>							
MJ-2-H (1)	2,89	1,11	2,98	1,47	0,02	1,38	2,49
MJ-9-H (1)	2,41	1,59	3,10	1,80	0,01	1,08	2,67
ALC-16-H (1)	2,51	1,49	2,74	2,13	0,01	1,13	2,62
<b>CLORITAS</b>							
C-162 (1)	2,42	1,58	3,78	1,38	0,01	0,82	2,40
C-13 (1)	2,47	1,53	3,19	1,79	0,02	1,00	2,53
<b>RELACION TALCOS</b>							
A	2,91	1,09	4,06	0,65	—	1,12	2,21
B	2,98	1,02	4,31	0,64	—	0,87	1,89
<b>RELACION OFITAS</b>							
E	2,87	1,13	4,35	0,48	—	1,15	2,28

Para el cálculo del contenido y distribución del Fe, a partir de las relaciones de intensidades de las reflexiones basales, se ha desarrollado un nuevo método (NIETO et al., 1980) con objeto de reducir al mínimo las fuentes de error. La medida de intensidades se ha llevado a cabo sobre muestras preparadas según la técnica del Agregado Orientado, con el fin de favorecer las reflexiones basales de la clorita y poder realizar así una medida más precisa. A partir de las intensidades medidas, se calculan los correspondientes factores de estructura. Ambas magnitudes vienen relacionadas por un factor geométrico que depende de forma considerable, de las características geométricas del difractómetro y del modo de preparación de la muestra. En los métodos tradicionales se ha empleado el factor teórico para el polvo. El factor real se desvía considerablemente de éste, sobre todo en ángulos bajos. Por tanto,

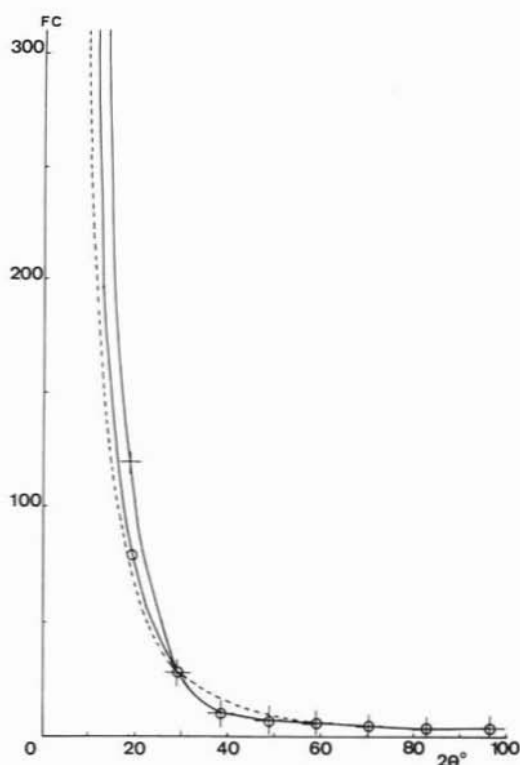


Fig. 1. — Curvas de los factores geométricos en función del ángulo  $2\theta$ . Línea discontinua: factor teórico de polvo. Línea continua: factores experimentales para AO. Cruces: difractómetro PW-1050. Círculos: PW-1390/01.

se han utilizado factores geométricos determinados de forma experimental mediante la medida de intensidades de diez reflexiones basales de un talco de factores de estructura bien conocidos (fig. 1).

Otra fuente de error procede del uso de coordenadas atómicas únicas, cuando, en realidad, éstas sufren importantes variaciones con el espaciado basal de la clorita y repercuten de forma notable en los factores de estructura calculados. Por ello, se proponen cinco ábacos diferentes, correspondientes a espaciados de 10,04; 14,1; 14,2; 14,3 y 14,42 Å (fig. 2 a 5).

Estos ábacos se han construido a partir de factores de estructura teóricos, calculados según el método habitual para un cristal centrosimétrico. (Para una descripción más detallada, ver NIETO et al., 1980).

Los ábacos así obtenidos representan en abscisas la relación  $F_{004}/F_{005}$  y en ordenada

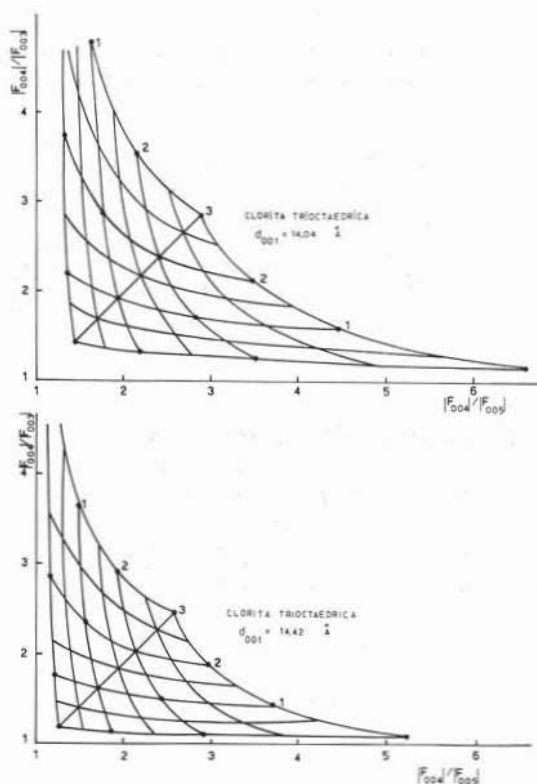


Fig. 2. — Abacos para el cálculo del contenido en Fe de la clorita, correspondientes a los espaciados 14,04 y 14,42 Å.

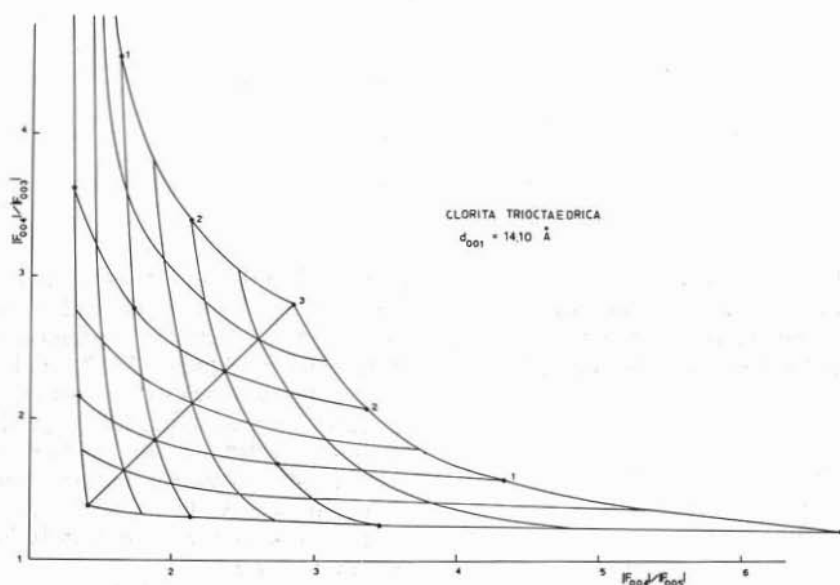


Fig. 3. — Abaco para el cálculo del contenido en Fe de la clorita, correspondiente al espaciado 14,10 Å.

$F_{004}/F_{003}$ . Las curvas subhorizontales dan el contenido en Fe de la capa octaédrica y las subverticales el de la capa brucítica.

## Resultados

El estudio óptico realizado confirma plenamente la validez de los datos de ALBEE, y permite a su vez aportar otros nuevos que los complementan.

El color de interferencia es la propiedad más fuertemente afectada por la composición de la clorita. Se definen 10 tintas o matices de colores de interferencia. En la fig. 6 se recoge la relación entre estos diez tipos y el contenido en Fe. El signo óptico y signo de elongación (siempre contrarios) están relacionados de forma inequívoca con la tinta del color de interferencia. La tabla 2 recoge estos diez tipos con sus correspondientes signos óptico y de elongación, y el contenido en Fe medio para las muestras estudiadas en este trabajo.

Las tablas 3, 4 y 5 recogen los diferentes parámetros estructurales medidos en la clorita y los contenidos en Al y Fe, calculados mediante el uso de las diferentes fórmulas y métodos propuestos, así como los errores respecto al valor obtenido mediante análisis químico. Para el caso del parámetro  $b_0$ , la relación se ha llevado a cabo tal y como

propone BAILEY (1972), con respecto al contenido total en átomos pesados ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y Mn).

### Interpretación y conclusiones

El estudio de las propiedades ópticas de la clorita, principalmente color de interferencia y signo óptico de elongación permite una primera aproximación a su composición química.

Para el cálculo del contenido en Al, a

TABLA 2  
*Relación entre propiedades ópticas de las cloritas y su contenido en Fe*

Tipo	Color de interferencia(2)	Fotoal	SIGNO elongación		Fe(1)	
			SIGNO	elongación	$\bar{x}$	%
1	Amarillo 1 <sup>er</sup> orden		+	-	0,3	0
2	Gris	1	+	-	0,88	0,16
3	Verde Grisáceo	2	+	-	1,16	0,05
4	Verde	3-4	+	-	1,38	0,16
5	Verde Marrón	5	+	-	1,53	0,16
6	Marrón Verdoso	6	+	-	1,72	0,17
7	Marrón	7-8-9	+	-	1,90	0,25
8	Isótropas				2,16	0,13
9	Violetas	10	-	+	2,32	0,11
10	Azules	11	-	+	3,06	0,20

TABLA 3  
*Test de las fórmulas propuestas para el cálculo de Al a partir del  $d_{001}$*

MUESTRA	ANÁLISIS QUÍMICO			BRINDLEY (1961)		Albee (1962)		Kemperhinas (1965)	
	Al total	Al <sup>IV</sup>	$d_{001}$	Al <sup>IV</sup>	%ERROR	Al total	%ERROR	Al <sup>IV</sup>	%ERROR
MU-2-H	2,49	1,11	14,13	1,45	30,48	2,79	12,05	1,38	24,32
MU-9-H	2,67	1,59	14,11	1,52	4,40	2,93	9,73	1,42	10,69
ALC-16-H	2,62	1,49	14,12	1,48	0,48	2,86	9,16	1,40	6,04
C-162	2,40	1,56	14,17	1,31	17,07	2,50	4,16	1,27	19,62
C-13	2,53	1,53	14,16	1,34	12,10	2,57	1,58	1,29	15,62
A	2,21	1,09	14,22	1,14	4,40	2,14	3,17	1,13	3,67
B	1,89	1,02	14,26	1,00	1,96	1,86	1,59	1,03	0,98
E	2,28	1,13	14,23	1,10	2,65	2,07	9,21	1,11	1,77
				$\bar{x}$ = 9,19		$\bar{x}$ = 6,33		$\bar{x}$ = 10,34	

TABLA 4  
*Test de las fórmulas propuestas para el cálculo del contenido en átomos pesados a partir del parámetro  $b_0$*

MUESTRA	Análisis químico		V. Engelhardt (1942)		Shirozu (1958)		Brindley (1961)		Hey (1954)		Radosovich (1952)	
	Fe+Mn	$b_0$	Fe	Error	Fe	Error	Fe	Error	Fe	Error	Fe	Error
MU-2-H	1,49	9,252	1,14	23,49	1,08	27,52	1,14	23,49	1,79	19,85	0,73	51,01
MU-9-H	1,81	9,272	1,86	2,76	1,59	12,15	1,68	7,18	2,50	38,12	1,40	22,65
ALC-16-H	2,14	9,282	2,21	3,27	1,85	13,55	1,95	8,88	2,86	33,64	1,73	19,16
C-162	1,39	9,254	1,21	12,95	1,13	18,71	1,19	14,39	1,86	33,61	0,80	42,45
C-13	1,81	9,278	2,07	14,36	1,74	3,87	1,84	1,66	2,71	49,96	1,60	11,60
A	0,65	9,235	0,54	16,92	0,64	1,54	0,68	4,62	1,18	81,54	0,17	73,85
B	0,64	9,236	0,57	10,94	0,67	4,69	0,70	9,38	1,21	89,06	0,20	68,75
E	0,48	9,231	0,39	18,75	0,54	12,50	0,57	18,75	1,04	116,6	0,03	93,75
			$\bar{x}$ = 12,93		$\bar{x}$ = 11,82		$\bar{x}$ = 11,04		$\bar{x}$ = 57,81		$\bar{x}$ = 47,90	

TABLA 5  
*Test de los métodos propuestos para el cálculo del contenido en átomos pesados a partir de las relaciones de intensidades*

MUESTRA	ANÁLISIS QUÍMICO		PETRUK (1964)		ESTA MEMORIA	
	Fe+Mn	$b_0$	Fe	ERROR	Fe	ERROR
MU-2-H	1,49	1,0	32,89	1,2	19,46	
MU-9-H	1,81	0,8	55,80	1,8	0,55	
ALC-16-H	2,14	1,6	25,23	2,5	16,82	
C-162	1,39	0,6	56,83	1,2	13,67	
C-13	1,81	1,8	0,55	2,0	10,50	
A	0,65	0,2	69,23	0,8	23,08	
B	0,64	0,4	37,50	0,6	6,25	
E	0,48	0,0	100,00	0,4	16,67	
			$\bar{x}$ = 47,25		$\bar{x}$ = 13,38	

partir del espaciado basal, aunque las diferencias en los errores medios no son ni mucho menos decisivas, se observa que es en la fórmula de ALBEE (1962) en la que éste es menor y por otro lado presenta un margen de variación más reducido, no produciéndose errores mayores del 12 %. Por otra parte, este resultado coincide bastante bien con el obtenido por BAILEY (1972), que también encuentra el menor error para la fórmula de ALBEE (1962).

Por tanto, aunque hubiera sido perfectamente válido el uso de cualquiera de las

tres fórmulas, en nuestro caso hemos optado por la de ALBEE (1962) y la proponemos como la más apropiada en los estudios de cloritas de rocas metamórficas.

Para el cálculo del contenido en Fe a partir del parámetro  $b_0$ , las fórmulas de V. ENGELHARDT, SHIROZU y BRINDLEY dan resultados relativamente coherentes. En cambio, las de HEY y RADOSLOVICH se alejan de forma manifiesta de la realidad. En cualquier caso, los resultados obtenidos son bastante peores que los correspondientes al  $d_{001}$ , estudiados en el apartado anterior. Hay que tener presente que no cabe esperar mejores resultados a partir de este tipo de medidas, teniendo en cuenta la influencia que sobre dicho parámetro tienen numerosas características estructurales y químicas de la clorita, fundamentalmente la existencia de lugares vacantes en las capas octaédricas (cierto ca-

tados más apropiados, presentan una gama de errores muy semejantes, con una media en torno al 12 % y valores máximos en torno al 25 %. Si no se tiene en cuenta la muestra MU-2-H (por su cierto carácter dioctaédrico), la validez de las fórmulas mejora sensiblemente, descendiendo el error máximo a un valor en torno al 19 %. En principio hay que pensar que los resultados obtenidos con las fórmulas de SHIROZU son algo mejores que los de V. ENGELHARDT. La corrección de BRINDLEY (1961) mejora ligeramente el resultado obtenido. Por tanto, se propone el uso de la fórmula de BRINDLEY en el estudio de la clorita de rocas metamórficas.

A grandes rasgos, el resultado obtenido concuerda bastante bien con el de BAILEY (1972), que propone el uso de una de las tres fórmulas mencionadas con márgenes de

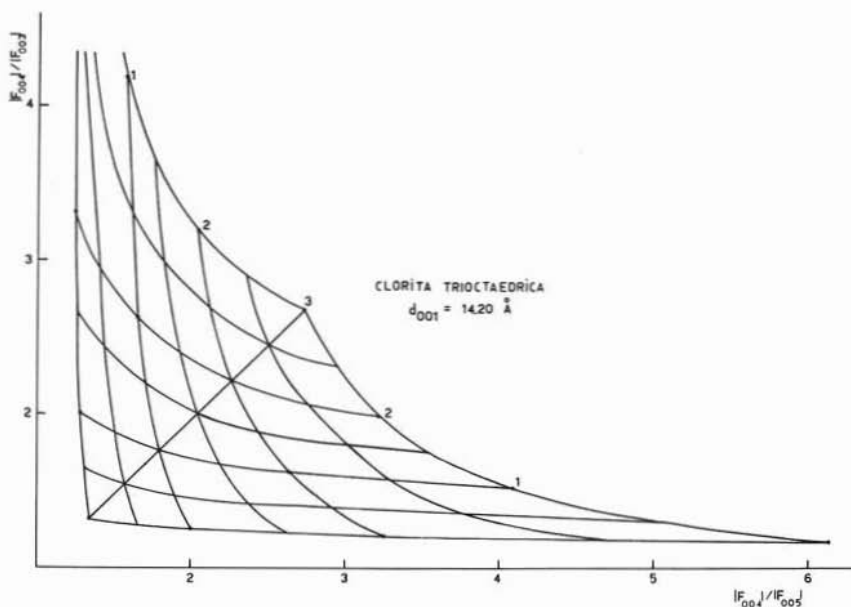


Fig. 4. — Abaco para el cálculo del contenido en Fe de la clorita, correspondiente al espaciado 14,20 Å.

rácter dioctaédrico). Es el caso de la clorita MU-2H, que según puede comprobarse en la tabla 1, sólo tiene ocupadas 5,85 posiciones de las seis posibles. Este cierto carácter dioctaédrico se refleja en un  $b_0$  mucho menor del que le correspondería a tenor de su contenido en átomos pesados. De hecho es la muestra que da errores más altos.

Las tres fórmulas que dan lugar a resul-

error parecidos.

Un método alternativo a la medida del parámetro  $b_0$  para el cálculo del contenido en átomos pesados, es el basado en la medida de relaciones de intensidades basales. Este método aporta además, la posibilidad de conocer la distribución de dichos átomos entre ambas capas octaédricas. No obstante, tiene el inconveniente de una exactitud mucho

menor. De los métodos propuestos hasta el momento, el único que da resultados con errores inferiores al 25 %, según el test de BAILEY (1972), es el de PETRUK (1964), siendo no obstante, aún muy elevado (19,3 %). Por otra parte, hay que tener en cuenta que en su prueba, BAILEY utiliza directamente factores de estructura obtenidos del refinamiento de la estructura de la clorita. Es decir, no se valoran por tanto los errores

error máximo encontrado en las muestras analizadas es de 23,08 %, del mismo orden que los errores máximos por el método  $b_0$  y muy inferior a los obtenidos mediante el uso de los gráficos de PETRUK, que en algunos casos extremos pueden dar errores hasta del 100 %. Por otra parte, en este último método es frecuente la aparición de resultados absurdos, tales como una asimetría mayor que el valor del contenido en Fe.

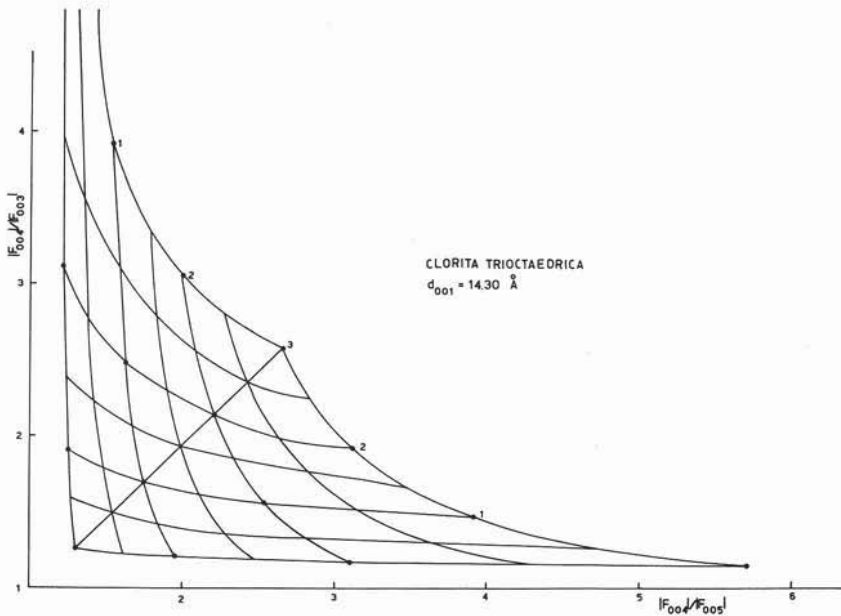


Fig. 5. — Abaco para el cálculo del contenido en Fe de la clorita, correspondiente al espaciado 14,30 Å.

provenientes de la relación entre factores de estructura e intensidades. Por tanto, si se parte directamente de intensidades medidas con un difractómetro de polvo y no de las teóricas calculadas a partir de los factores de estructura, determinados por métodos de cristal único, el error es mayor del 19 %, obtenido por BAILEY (1972). De hecho, para nuestro caso, según se observa en la tabla 5, el error medio alcanzado por el método PETRUK es de 47,25 %.

Como puede observarse en la tabla 5, el método propuesto en este trabajo reduce muy notablemente el error medio, quedando éste dentro de unos límites aceptables. Es tan sólo 2 ó 3 puntos superior al cometido mediante el uso del  $b_0$ . Por otra parte, el

### Cálculo de la fórmula de la clorita a partir de medidas de Rayos X

De acuerdo con lo expresado en el apartado anterior, son dos los parámetros químicos de una clorita que se pueden obtener a partir de medidas de Rayos X:

1) Contenido en Al, bien tetraédrico o bien total <sup>(1)</sup> a partir del espaciado basal.

<sup>(1)</sup> Se desecha la posibilidad de obtener los dos, a partir de fórmulas diferentes, por considerar incorrecto obtener dos parámetros químicos independientes a partir de un solo parámetro estructural. De hecho, la distribución entre ambas capas obtenidas de este modo, es sólo un artificio matemático, producto de dos correlaciones basadas en dos conjuntos de muestras diferentes. En realidad, los resultados que se obtienen de esta forma suelen dar  $Al^{IV} > Al^{VI}$ , lo cual está en contradicción con la mayoría de los casos reales.



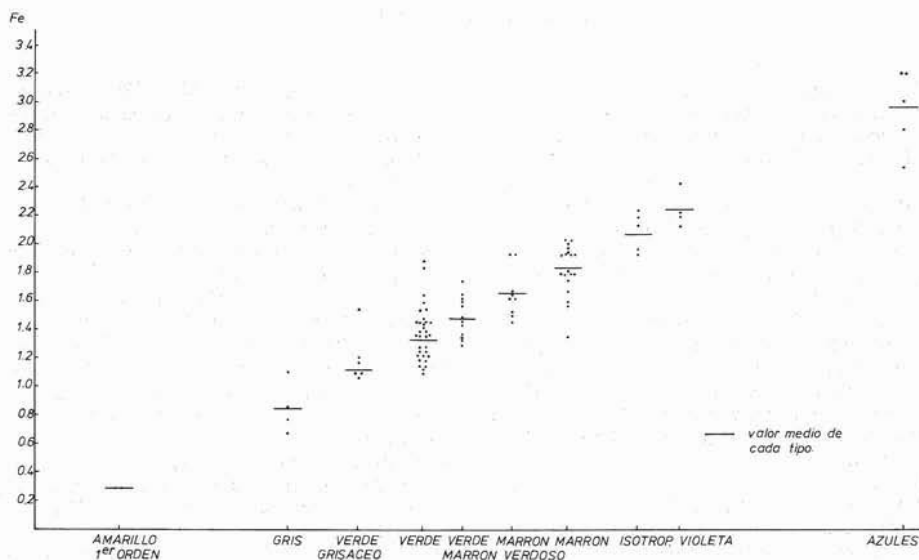


Fig. 6. — Relación entre el contenido en Fe y la tinta del color de interferencia.

2) Contenido en átomos pesados a partir de  $b_0$  y/o relaciones de intensidades.

Cuando no ha sido posible obtener  $b_0$ , se ha utilizado el valor procedente de las relaciones de intensidades. Cuando se tenían ambos valores y eran semejantes, se utilizaba el procedente del  $b_0$ , por considerar esta medida más precisa. En caso de que presentaran diferencias importantes, se optaba por uno u otro valor de acuerdo con el tipo óptico de la muestra.

Para el cálculo del resto de la fórmula hay que partir necesariamente de las siguientes premisas (2):

1) Que el número de  $O^=$  y  $OH^-$  de la fórmula responden necesariamente a los valores teóricos de 10 y 8 respectivamente.

2) Que el número total de cationes octaédricos es exactamente 6. Es decir, que no existen lugares vacantes.

3) Que la relación  $Fe^{+3}/Fe$  total es relativamente constante con un valor en torno a 0,14.

(2) Aunque estas premisas pueden alejarse mucho de la realidad, en algunas muestras son ciertas en general, salvo pequeñas variaciones. De cualquier modo, la única forma de obtener una fórmula a partir de sólo dos valores, es aceptando estas generalizaciones y teniendo siempre en cuenta el carácter aproximado del resultado obtenido.

4) Que el único átomo pesado existente es Fe.

Si se parte de las siguientes relaciones:

$$Fe^{3+} = 0,14 \text{ Fe total}$$

$$Al^{IV} = Al^{VI} + Fe^{3+} \text{ (por compensación de cargas)}$$

$$Al^{IV} + Al^{VI} = Al \text{ total}$$

$$Mg + Fe + Al^{VI} = 6.$$

Se pueden obtener los restantes parámetros de la fórmula:

$$Al^{IV} = \frac{Al \text{ total}}{2} + 0,07 \text{ Fe total}$$

$$Al^{VI} = \frac{Al \text{ total}}{2} - 0,07 \text{ Fe total}$$

$$Si = 4 - Al^{IV}$$

$$Mg = 6 - Fe - Al^{VI}.$$

*Agradecimientos.* — Las medidas de parámetros de difracción de Rayos X, se han llevado a cabo en el Centro Experimental del Zaidín, y los análisis por microsonda electrónica en el Instituto de Geología de Madrid, ambos centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Queremos reflejar aquí nuestro agradecimiento a las personas que ha hecho posible tal colaboración y en especial a JOSÉ LINARES, FRANCISCO HUERTAS y JOSÉ LÓPEZ RUIZ.

Finalmente, no podemos dejar de mencionar aquí a JOSÉ DANIEL MARTÍN RAMOS por su constante consejo y ayuda en el desarrollo de este estudio.

## BIBLIOGRAFIA

- ALBEE A.L. (1962) - *Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of chlorite series*. Am. Mineral., vol. 47, p. 851-870.
- BAILEY S.W. (1972) - *Determination of chlorite compositions by X-ray spacing and intensities*. Clays Clay Min., vol. 20, p. 381-388.
- BRINDLEY G.W. & GILLERY F.H. (1956) - *X-ray identification of chlorite species*. Am. Mineral., vol. 41, p. 169-186.
- BRINDLEY G.W. (1961) - *Chlorite minerals*. In «The X-ray identification and crystal structures of clay minerals», Min. Soc. London, p. 242-296.
- BROWN G. (1955) - *The effect of isomorphous substitutions on the intensities of (001) reflections of mica and chlorite-type structures*. Mineral. Mag., vol. 30, p. 657-665.
- HEY M.H. (1954) - *A new review of the chlorites*. Min. Mag., vol. 30, p. 277-292.
- KEPEZHINSKAS K.B. (1965) - *Composition of chlorites as determined from their physical properties*. Dokl. Akad. Nank. SSSR Erth. Sc. Sect., vol. 164, p. 126-129.
- NIETO F., MARTIN RAMOS J.D., LOPEZ AGUAYO F. y RODRIGUEZ GALLEGO M. (1980) - *Relación entre las intensidades de las reflexiones basales y el contenido y distribución de átomos pesados en cloritas*. Cnos. Geología Univ. Granada, vol. XI, p. 31-40.
- OINUMA K., SHIMODA S. y SUDO T. (1972) - *Triangular diagrams in use of a survey of crystal chemistry of chlorites*. Int. clay conf. (Madrid), Preprints I, p. 161-171.
- PETRUK W. (1964) - *Determination of the heavy atom content in chlorite by means of X-ray diffractometer*. Am. Mineral., vol. 49, p. 61-71.
- RADOSLOVICH E.W. (1962) - *The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates II. Regressions relations*. Am. Mineral., vol. 47, p. 617-636.
- SHIROZU H. (1958) - *X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan, with a note on their interference colors*. Min. J., vol. 2, p. 209-223.
- VON ENGELHARDT W. (1942) - *Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und Ihre Stellung in der Chloritgruppe*. Z. Krist., vol. 104, p. 142-159.