

# Caracterización por XRD y Espectroscopía NIR de Turmalinas de la Serie Chorlo-Elbaíta-Rossmanita de la Pegmatita de Berry-Havey (Maine, USA)

/ PEDRO-PABLO GIL-CRESPO (1)\*, UXUE OSTAIOETXEA (1), ENCARNACIÓN RODA-ROBLES (1), WILLIAM SIMMONS (2), JAMES NIZAMOFF (2)

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Univ. del País Vasco (UPV/EHU). Apdo. 644, 48080, Bilbao (España)

(2) Dept. Earth and Environmental Sciences, University of New Orleans, 2000 Lakeshore Dr., New Orleans, LA 70148, USA

## INTRODUCCIÓN

La pegmatita de Berry-Havey (Androscoggin Country, Maine, EEUU) pertenece al campo pegmatítico de Oxford, próximo al batolito de Sebago. Es una pegmatita de elementos raros (enriquecida en Li, F, B, Be y P) altamente evolucionada. En función de la estructura interna, se pueden distinguir cinco zonas (Roda-Robles et al., 2011), que de borde a centro son: "Wall zone", "Intermediate zone-I", "Intermediate zone-II", "Core margin" y "Core". La turmalina está presente en todas ellas con diferentes texturas, paragénesis y composiciones. En este trabajo se han estudiado doce muestras representativas de turmalina, mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIR). El objetivo principal ha sido determinar la evolución de los parámetros de celda y las variaciones en el espectro del infrarrojo cercano (350-2500 nm) con la composición de las turmalinas.

## METODOLOGÍA

Las muestras seleccionadas proceden de las siguientes zonas: dos de la "Intermediate zone-I", una de la "Intermediate zone-II", seis de la zona de "Core margin zone" y tres muestras de la "Core zone" (dos de ellas de los "pockets") (Tabla 1).

La composición de las turmalinas se ha establecido (Roda-Robles et al., 2011) por microsonda electrónica y ablación Laser para el Li, (Servicios Técnicos Universidad de Granada). En la Tabla 1 se indica la proporción de los términos finales mayoritarios (los que superan en alguna muestra el 10%), recalculados con el programa Tourcomp (Pesquera et al., 2008).

Los difractogramas se han medido, en el rango 5-70 ( $^{\circ}2\theta$ ), con una velocidad de barrido de 0,02( $^{\circ}2\theta$ )/2s y tubo de Cu, con un difractómetro Philips PW1710 (Servicios Generales de Investigación, SGIKER-UPV/EHU), utilizando silicio metálico como estándar interno. Para la determinación de los parámetros de celda se ha utilizado el programa UnitCell (Holland & Redfern, 1997). Los espectros en el infrarrojo (NIR) se han obtenido, sobre cantidades pequeñas de muestra en polvo, mediante un espectrómetro TerraSpec (ASD Inc.) en el Dept. de Mineralogía y Petrología de la UPV/EHU, de forma que para cada muestra se ha utilizado el espectro medio (de tres medidas) en el intervalo entre 350 y 2500 nm, con una resolución espectral de 5 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las turmalinas estudiadas (Tabla 1) corresponden al grupo alcalino con una alta proporción de vacancias. En las muestras de las zonas "Intermediate-I y II" hasta la "core", la composición

evoluciona desde términos próximos a chorlo-foitita con bajos contenidos en dravita, hacia elbaíta-rossmanita (muestras 1 a 10). Turmalinas "watermelon" de calidad gema procedentes de los "pockets" (muestras 11 y 12) tienen contenidos altos en rossmanita, y en sus zonas centrales pueden presentar valores altos de olenita (Roda-Robles et al., 2011).

Los parámetros de celda (Tabla 1) son mayores en las muestras de la zona intermedia ( $a=15,980(2)$  Å,  $c=7,162(1)$ ) y van disminuyendo al aproximarnos a términos más elbaíticos ( $a=15,855(1)$  Å y  $c=7,103(1)$  Å) lo que es coherente con su variación química, desde chorlo a elbaíta. Según Bosi et al. (2005), las sustituciones de  $3Fe^Y$  por  $1,5Li^Y+1,5Al^Y$ , y de  $Fe^Z$  por  $Al^Z$  en las posiciones octaédricas Y y Z son las principales responsables de la disminución del tamaño de la celda unidad. Los valores menores ( $a=15,829(5)$  Å y  $c=7,097(2)$  Å) se dan en la turmalina "watermelon" del núcleo de la pegmatita, y están condicionados por su altas proporciones

Muestra	Zona	Color	Componentes mayoritarios*	a (Å)	c (Å)
1	"Intermediate -I"	negro	S <sub>40</sub> FT <sub>30</sub> D <sub>8</sub> E <sub>1</sub> R <sub>0</sub> L <sub>12</sub>	15,980 (2)	7,162 (1)
2	"Intermediate -I"	negro	S <sub>37</sub> FT <sub>33</sub> D <sub>7</sub> E <sub>1</sub> R <sub>0</sub> L <sub>11</sub>	15,973 (1)	7,159 (1)
3	"Intermediate -II"	negro	S <sub>35</sub> FT <sub>37</sub> D <sub>7</sub> E <sub>1</sub> R <sub>0</sub> L <sub>11</sub>	15,970 (1)	7,156 (1)
4	"Core margin"	negro	S <sub>38</sub> FT <sub>24</sub> D <sub>13</sub> E <sub>1</sub> R <sub>0</sub> L <sub>11</sub>	15,974 (2)	7,167 (2)
5	"Core margin"	negro	S <sub>44</sub> FT <sub>38</sub> D <sub>0</sub> E <sub>3</sub> R <sub>1</sub> L <sub>10</sub>	15,980 (2)	7,152 (1)
6	"Core margin"	negro	S <sub>47</sub> FT <sub>33</sub> D <sub>0</sub> E <sub>5</sub> R <sub>2</sub> L <sub>10</sub>	15,975 (3)	7,152 (2)
7	"Core margin"	negro	S <sub>41</sub> FT <sub>25</sub> D <sub>0</sub> E <sub>19</sub> R <sub>5</sub> L <sub>5</sub>	15,979 (2)	7,153 (1)
8	"Core margin"	azul	S <sub>20</sub> FT <sub>9</sub> D <sub>0</sub> E <sub>52</sub> R <sub>10</sub> L <sub>1</sub>	15,912 (2)	7,128 (1)
9	"Core margin"	verde	S <sub>25</sub> FT <sub>8</sub> D <sub>0</sub> E <sub>52</sub> R <sub>8</sub> L <sub>1</sub>	15,872 (2)	7,112 (1)
10	"Core"	rosa	S <sub>0</sub> FT <sub>0</sub> D <sub>0</sub> E <sub>54</sub> R <sub>37</sub> L <sub>0</sub>	15,855 (1)	7,103 (1)
11	"Core pocket"	rosa-incoloro	S <sub>0</sub> FT <sub>0</sub> D <sub>0</sub> E <sub>33</sub> R <sub>42</sub> L <sub>24</sub>	15,857 (2)	7,107 (2)
12	"Core pocket"	verde claro	S <sub>2</sub> FT <sub>4</sub> D <sub>0</sub> E <sub>56</sub> R <sub>25</sub> L <sub>3</sub>	15,829 (5)	7,097 (2)

\*S= Chorlo, FT=Foitita, D=Dravita, E=Elbaíta, R=Rossmanita, L=Olenita

Tabla 1. Zona, color, componentes mayoritarios y parámetros de celda de las turmalinas estudiadas.

en rossmanita y/o olenita, ambas con parámetros de celda menores que la elbaíta (Henry et al., 2011). En la rossmanita, el mayor contenido de Al y menor de Li en la posición Y, junto con un aumento en la relación Vac/(Vac+Na) en la posición X, favorece una reducción del tamaño de la celda. Mientras que los parámetros de celda discriminan correctamente los diferentes términos de la serie chorlo-elbaíta, la XRD no permite identificar la presencia del componente olenítico en las turmalinas de composición elbaíta-rossmanita debido a que los parámetros de la olenita presentan unos valores intermedios entre los de la elbaíta y los de la rossmanita.

En los espectros NIR (Fig. 1) se observan dos grupos diferenciados. Un primer grupo, correspondiente a las turmalinas de composición más próxima al chorlo (muestras 1 a 7), se caracteriza por presentar espectros con un porcentaje de absorción importante que se incrementa hacia las longitudes de onda más corta (> de 2100 nm) con un amplio máximo hacia 1100-1150 nm característico de la absorción debida a complejos del ión Fe<sup>2+</sup> (Bierwirth, 2008; Reddy et al., 2007). Además, muestra un grupo de bandas de absorción,

características de la turmalina, entre 2100-2500 nm con posiciones ~2205, 2250, 2340, 2375 nm y dos bandas de pequeña intensidad ~1410 y 1438 nm. El segundo grupo (muestras 8 a 12), que corresponde a las turmalinas de composición de intermedia a elbaítica, muestra unos espectros con máximos de absorción de ~2175, 2205, 2252 y 2303 nm en el rango 2100-2500 nm, además de otros dos grupos, de bandas, uno entre 1400-1500 nm con valores de ~1402, 1430 y 1475 nm y otro entre 1800-2100 nm, con bandas de menor intensidad, a ~1857, 1927 y 2053 nm. La variación composicional desde turmalinas ricas en Fe hacia términos ricos en Li, supone la desaparición progresiva de la banda de 1100-1150 nm característica del Fe<sup>2+</sup>. Además implica la aparición gradual de los grupos de bandas entre 1400-1500 nm y entre 1800-2100 nm, el aumento de intensidad de la absorción a ~2175 nm y la desaparición progresiva de la de ~2375 nm (Fig. 1).

El grupo de bandas en el intervalo 2100-2400 nm está relacionado con modos de tensión y de deformación de los grupos M-OH de la estructura de la turmalina (Bierwirth, 2008; Reddy et al., 2007). La banda de ~2175 nm se

relaciona con el Al<sup>3+</sup> en posiciones octaédricas Y, la cual se incrementa desde 0 átomos por fórmula unidad en el chorlo, hasta 1.5 en la elbaíta y 2 en la rossmanita. Del mismo modo, las bandas de absorción del intervalo entre 1400-1500 nm que se relacionan con sobretonos de modos de tensión del OH (Bierwirth, 2008; Reddy et al., 2007), son relacionadas por (Oanh et al., 2010) con la presencia de Al y Li en posiciones octaédricas Y. Por otro lado, es evidente la correlación entre la intensidad de la banda de ~2375 nm con la cantidad de Fe en las turmalinas estudiadas, por lo que podemos suponer que está relacionada con la unidad Fe-OH.

#### AGRADECIMIENTOS

Este estudio se ha financiado mediante el proyecto UPV/EHU nº 08/02.

#### REFERENCIAS

- Bierwirth, P.N. (2008): *Laboratory and imaging spectroscopy of tourmaline - a tool for mineral exploration*. 14th Australasian Remote Sensing and Photogrammetry Conference, Darwin.  
<http://grapevine.com.au/~pberwirth/hyper.html> [consulta: 29 marzo 2012]
- Bosi, F., Andreozzi, G.B., Federico, M., Graziani, G. & Lucchesi, S. (2005): *Crystal chemistry of the elbaite-schorl series*. *Am. Min.*, **90**, 1784-1792. DOI: 10.2138/am.2005.1827
- Henry, D.J., Novak, M., Hawthorne, F.C., Ertl, A., Dutrow, B.L., Uher, P. & Pezzotta, F. (2011): *Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals*. *Am. Min.*, **96**, 895-913. DOI: 10.2138/am.2011.3636
- Holland, T.J.B. & Redfern, S.A.T. (1997): *Unit cell refinement from powder diffraction data; the use of regression diagnostics*. *Min. Mag.*, **61**, 65-77.
- Pesquera, A., Torres, F., Gil-Crespo, P. & Torres-Ruiz, J. (2008): *TOURCOMP: A program for estimating end-member proportions in tourmalines*. *Min. Mag.*, **72**, 1021-1034. DOI: 10.1180/minmag.2008.072.5.1021
- Reddy, B.J., Frost, R.L., Martens, W.N., Wain, D.L. & Klopogge, J.T. (2007): *Spectroscopic characterization of Mn-rich tourmalines*. *Vibr. Spectr.*, **44**, 42-49. DOI:10.1016/j.vibspec.2006.07.010
- Roda-Robles, E., Simmons, W., Nizamoff, J., Pesquera, A., Gil-Crespo, P.P. & Torres-Ruiz, J. (2011): *Chemical variation in tourmaline from the Berry-Havey Pegmatite (Maine, USA), and implications for pegmatitic evolution*. *Asociación Geológica Argentina, Serie D, Publicación Especial*, **14**.
- Oanh, L.T.M., Hanh, P.V., Can, D.V. & Hoang, L.H. (2010): *Classification of natural tourmalines using near-infrared absorption spectroscopy*. *VNU Journal of Science, Mathematics - Physics* **26**, 207-212.

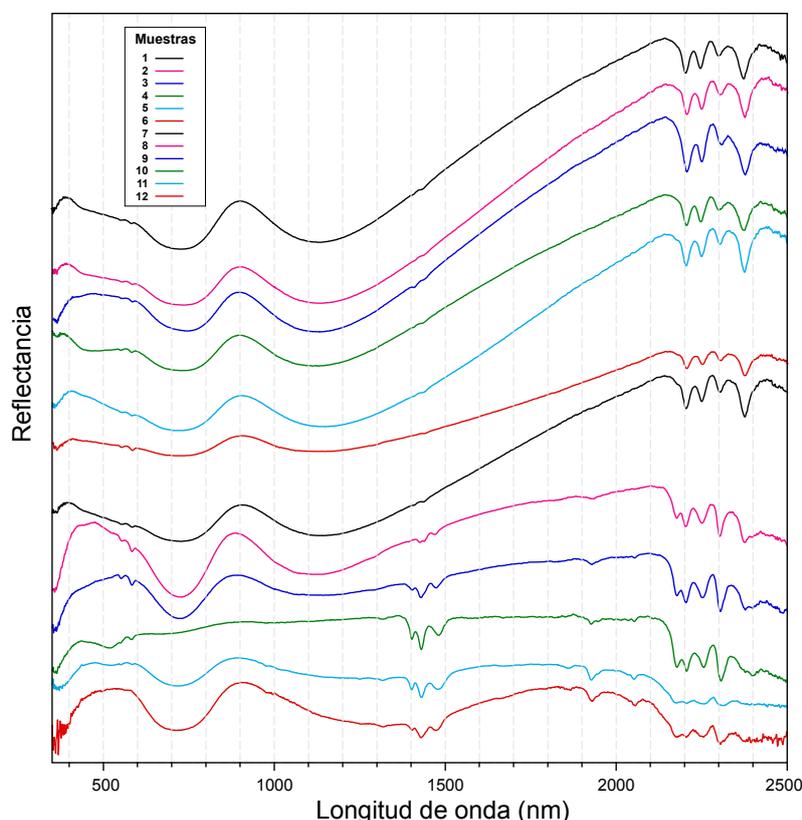


fig 1. Espectros de reflectancia del infrarrojo cercano (NIR) de las turmalinas estudiadas. (Las escalas verticales son diferentes para cada muestra).