

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

**Caracterización cristaloquímica y estructural del crisoberilo y granate en rocas metamórficas del macizo de Santander, Colombia**

**Karoll Michelle Cedeño Villarreal**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de químico**

**Director**

**José Antonio Henao Martínez, Ph.D. en Química**

**Codirector**

**Robert Antonio Toro Hernández, Ph.D. en Química Aplicada**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2018**

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

### **Agradecimientos**

Agradezco al profesor José Antonio Henao por todas sus enseñanzas, su apoyo y su acompañamiento.

Al profesor Robert Toro por su paciencia, su colaboración, su entusiasmo y su pasión por la investigación.

A los profesores Oscar Castellanos y Carlos Ríos por su asesoría y su amor por la investigación geológica. Abrieron ante mis ojos todo un mundo nuevo formado por minerales y rocas.

Al Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE), al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio de Microscopía y al Grupo de Investigación en Técnicas aplicadas a Tectónica y Análisis de Cuencas (GITAC), por los servicios prestados y su colaboración para el desarrollo de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander, por acogerme y brindarme muchas de las lecciones más importantes de mi vida, dentro y fuera de la academia.

A los que me tendieron su mano en la recta final. Gracias al profesor Jhon Monsalve (SEA lenguaje), sus enseñanzas fueron muy enriquecedores y oportunas. A Angie Marin, cuya amistad atesoro inmensamente.

A mi familia, mi motor de vida. Gracias a mis padres por educarme, apoyarme incondicionalmente, entregarme su absoluta confianza, dejarme ser y amarme sin medida. Gracias a mi hermano, por ser esa bella luz en mi vida y compartir lindos momentos juntos.

A mi compañero de vida, Juan Sebastián. Aquí termina una etapa de nuestro camino y empieza otra llena de aventuras, viajes y complicidad.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**Tabla de contenido**

	<b>Página</b>
Introducción .....	17
1. Objetivos.....	19
2. Marco referencial .....	20
2.1. Macizo de Santander .....	20
2.2. Rocas metamórficas del macizo de Santander .....	21
2.3. Minerales objeto de estudio.....	22
2.3.1. Crisoberilo.....	22
2.3.2. Granate.....	24
2.4. Técnicas de caracterización.....	29
2.4.1. Análisis de microsonda electrónica. ....	29
2.4.2. Microscopía electrónica de barrido.....	30
2.4.3. Difracción de rayos X.....	31
2.4.4. Fenómeno de difracción de rayos X .....	31
2.4.4.1. Naturaleza de los rayos X.....	31
2.4.4.2. Ley de Bragg. ....	33
2.4.4.3. Red recíproca.....	34
2.4.4.4. Esfera de Ewald.....	36

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

2.4.4.5. Origen del patrón de difracción .....	37
2.4.5 Difracción de rayos X de monocristal .....	37
2.4.6. Difracción de rayos X de polvo .....	38
2.5. Difracción y estructura .....	39
2.6. Determinación estructural .....	40
2.6.1. Función de Patterson.....	41
2.6.2. Metodos directos.....	42
2.7. Refinamiento estructural .....	42
3. Metodología .....	45
3.1 Etapa de campo .....	45
3.2. Análisis petrográficos.....	47
3.3. Análisis geoquímicos .....	47
3.3.1. Microsonda electrónica.....	47
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	48
3.3.3. Difracción de rayos X de polvo. ....	48
3.3.4. Difracción de rayos X de monocristal .....	49
4. Resultados y discusión .....	49
4.1. Descripción litológica .....	49
4.2. Caracterización petrográfica .....	51
4.3. Análisis de Microsonda electrónica.....	53

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

4.4. Química mineral del granate .....	55
4.5. Análisis de microscopia electrónica de barrido del granate.....	58
4.6. Análisis de microscopia electrónica de barrido del crisoberilo .....	59
4.7. Difracción de rayos X de cristal único del crisoberilo.....	60
4.8. Difracción de rayos X de cristal único del granate .....	70
4.9. Difracción de rayos X de muestras policristalinas del crisoberilo.....	80
4.10. Difracción de rayos X de muestras policristalinas del granate .....	83
5. Conclusiones .....	85
Referencias bibliográficas.....	88
Apéndices.....	94

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

## Lista de figuras

	<b>Página</b>
<i>Figura 1.</i> Mapa del norte de Suramérica mostrando las principales características estructurales. 1: Sistema de fallas Oca- El Pilar; 2: Sierra Nevada de Santa Marta; 3: Sistema de fallas Santa Marta-Bucaramanga; 4: Serranía del Perijá; 5: Andes de Mérida; 6: Cordillera Oriental; 7: Cordillera Central; 8: Cordillera Occidental; 9: Serranía del Baudó; 10. Sierra de la Macarena; 11: Sistema de Fallas del Guaycaramo. El Macizo de Santander está indicada por el área sombreada. Adaptado de: (Castellanos, Ríos, & Takasu, 2008).....	20
<i>Figura 2.</i> Fotos de crisoberilo a) proveniente de Rio das Pratinhas, Bahia, Brasil. b) variedad Alexandrita proveniente de Pindobaçu, Bahia, Brasil. Adaptado de: (Hudson Institute of Mineralogy, n.d.-a) .....	22
<i>Figura 3.</i> Estructura refinada del crisoberilo proyectada en (001), propuesta por Farrell et al. Adaptado de: (Farrell et al., 1963).....	23
<i>Figura 4.</i> Fotos de granate. a) Andradita proveniente del Departamento Tharki, Grecia. b) Andradita variedad demantoid proveniente de Lombardía, Italia. Adaptado de: (Hudson Institute of Mineralogy, n.d.-b).....	25
<i>Figura 5.</i> Estructura del granate proyectado a lo largo del eje z. Adaptado de: (Novak & Gibbs, 1971).....	27
<i>Figura 6.</i> Difracción de rayos X de una red cristalina que ilustra la ley de Bragg. Adaptado de (Blake et al., 2009).....	34
<i>Figura 7.</i> Red monoclínica de dos dimensiones y su correspondiente red recíproca. Adaptado de (Dinnebier & Billinge, 2008).....	35

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

<i>Figura 8.</i> Construcción de la esfera de Ewald. a) red recíproca; b) vector de longitud 1/l; c) construcción de la esfera que pasa a través del punto 000 utilizando el vector 1/l como radio; d) posiciones de los haces difractados. Adaptado de (Tilley, 2006).....	37
<i>Figura 9.</i> Localización geográfica del área de estudio donde se recolectó la muestra 12 SACZ ABO 8. ....	46
<i>Figura 10.</i> Mapa geológico INGEOMINAS H-13 del área de estudio. La estrella verde señala el afloramiento del cual se recolectó la muestra 12 SACZ ABO 8 .....	46
<i>Figura 11.</i> Fotografía macro muestra de roca (12 SACZ ABO 8). ....	50
<i>Figura 12.</i> Fotografía de la muestra de roca 12 SACZ ABO 8 donde se observan los minerales de granate y crisoberilo.....	50
<i>Figura 13.</i> Microfotografía de sección delgada de la muestra 12 SACZ ABO 8 con luz paralela a) 4X; b) 10X. Minerales presentes: 1. Granate; 2. Crisoberilo; 3. Sillimanita; 4. Cuarzo; 5. Feldespato alcalino; 6. Plagioclasa; 7. Muscovita. ....	51
<i>Figura 14.</i> Microfotografía de sección delgada de la muestra 12 SACZ ABO 8 con luz polarizada cruzada a) 4X; b) 10X. Minerales presentes: 1. Granate; 2. Crisoberilo; 3. Sillimanita; 4. Cuarzo; 5. Feldespato alcalino; 6. Plagioclasa; 7. Muscovita. ....	52
<i>Figura 15.</i> Microfotografía de sección delgada de la muestra 12 SACZ ABO 8 con luz polarizada 10X. Minerales presentes: 1. Granate; 2. Crisoberilo; 3. Sillimanita; 4. Cuarzo; 5. Feldespato alcalino; 7. Muscovita.....	52
<i>Figura 16.</i> Mapas composicionales de color de Al, K, Fe, Na para la muestra 12 SACZ ABO 8. Minerales de interés 1. Granate; 2. Crisoberilo. ....	53
<i>Figura 17.</i> Mapas composicionales de color de Si, Ca, Mg, Mn para la muestra 12 SACZ ABO 8. Minerales de interés 1. Granate; 2. Crisoberilo. ....	54

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

<i>Figura 18.</i> Mapas elementales de color de Al, Fe, Si para el crisoberilo.....	54
<i>Figura 19.</i> Mapas elementales de color de Mg, Mn, Ca para el granate.....	55
<i>Figura 20.</i> Imágenes BSE del granate .....	58
<i>Figura 21.</i> Imagen SEM y espectro EDS del granate (marcado como una cruz en la imagen). La aparición de carbono es debida al recubrimiento de grafito de la muestra antes del análisis SEM .....	59
<i>Figura 22.</i> Imagen SEM y espectro EDS del granate (marcado como una cruz en la imagen). La aparición de carbono es debida al recubrimiento de grafito de la muestra antes del análisis SEM. ....	59
<i>Figura 23.</i> Imágenes BSE del crisoberilo.....	60
<i>Figura 24.</i> Imagen SEM y espectro EDS del crisoberilo (marcado como una cruz en la imagen). La aparición de carbono es debida al recubrimiento de grafito de la muestra antes del análisis SEM. ....	60
<i>Figura 25.</i> Empaquetamiento del crisoberilo en la celda unidad visto a través del eje c.....	65
<i>Figura 26.</i> Diagrama de poliedros de coordinación del crisoberilo desde el eje c.....	66
<i>Figura 27.</i> Diagrama de poliedros de coordinación del crisoberilo desde el eje b.....	66
<i>Figura 28.</i> Ambiente de coordinación de los iones AlFe1, Al2, Be1.....	67
<i>Figura 29.</i> Empaquetamiento del granate en la celda unidad visto a través del eje c que muestra los poliedros de coordinación de los iones FeMnMg, Al y Si.....	77
<i>Figura 30.</i> Poliedros de coordinación en la celda unidad del granate visto a través del eje c.	78
<i>Figura 31.</i> Ambiente de coordinación tetraédrico del ion de oxígeno en el granate.....	78
<i>Figura 32.</i> Patrón de polvo del crisoberilo. ....	81

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

*Figura 33.* Patrón de polvo comparado con las fases cristalinas crisoberilo ( $\text{Be}(\text{Al}_{1.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_4$ ), crisoberilo ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) cuarzo, muscovita, siderofilita, albita y nontronita (de arriba a abajo).82

*Figura 34.* Patrón de polvo del granate. ....83

*Figura 35.* Patrón de polvo de granate comparado con las fases cristalinas almandino, almandino manganoso, almandino magnésico (de arriba a abajo). ....84

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

## Lista de tablas

	<b>Página</b>
Tabla 1. Coloración variedades de granate. Adaptado de (Nesse, 2009b) .....	25
Tabla 2. Descripción de la estructura del granate propuesta por Menzer. Adaptado de: (Menzer, 1926) .....	27
Tabla 3. Grupo del granate. Adaptado de (Nesse, 2009b). .....	28
Tabla 4. Composición mineral representativa del granate.....	56
Tabla 5. Datos cristalinos, condiciones de toma de datos y refinamiento del crisoberilo .....	62
Tabla 6. Comparación de los parámetros de celda obtenidos para el crisoberilo del presente trabajo con patrones de referencia de la base de datos ICSD .....	63
Tabla 7. Coordenadas atómicas fraccionarias del crisoberilo.....	64
Tabla 8. Distancias de enlace (Å) y parámetros de distorsión de los poliedros de coordinación del crisoberilo comparado con otras estructuras tipo CIF de la base de datos ICSD .....	69
Tabla 9. Datos cristalinos, condiciones de toma de datos y refinamiento del granate .....	72
Tabla 10. Comparación de la constante de celda obtenida para el granate con patrones de referencia de la base de datos ICSD .....	74
Tabla 11. Coordenadas atómicas fraccionarias del granate .....	75
Tabla 12. Distancias de enlace (Å) y parámetros de distorsión de los poliedros de coordinación del granate comparado con estructuras tipo CIF de la base de datos ICSD. ....	80
Tabla 13. Fases identificadas en la muestra de crisoberilo.....	81
Tabla 14. Fases identificadas en la muestra de granate .....	84
Tabla 15. Resultados del análisis cuantitativo utilizando el método de Rietveld para el granate	85

**Lista de apéndices**

	<b>Página</b>
Apéndice A. Parámetros de desplazamiento atómico( $\text{\AA}^2$ ) del crisoberilo .....	94
Apéndice B. Parámetros geométricos del crisoberilo .....	94
Apéndice C. Parámetros de desplazamiento atómico( $\text{\AA}^2$ ) del granate .....	96
Apéndice D. Parámetros geométricos del granate .....	96

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

**Resumen**

**Título:** CARACTERIZACIÓN CRISTALOQUÍMICA Y ESTRUCTURAL DEL CRISOBERILO Y GRANATE EN ROCAS METAMÓRFICAS DEL MACIZO DE SANTANDER, COLOMBIA\*

**Autor:** Karoll Michelle Cedeño Villarreal\*\*\*

**Palabras clave:** crisoberilo, granate, determinación estructural, Macizo de Santander.

**Descripción:**

Las rocas metamórficas del macizo de Santander han sido ampliamente descritas en términos petrográficos desde hace más de 40 años. Sin embargo, nunca se ha realizado un reporte de la determinación estructural de minerales provenientes de la zona.

El objetivo de este trabajo fue caracterizar cristaloquímica y estructuralmente los minerales granate y crisoberilo provenientes de rocas metamórficas del Macizo de Santander con el fin de contribuir al conocimiento regional de esta importante región que forma el margen continental noroeste de Suramérica. Para esto, se emplearon las técnicas de Análisis de microsonda electrónica (EPMA), microscopía de barrido electrónico (SEM), difracción de rayos X de cristal único y difracción de rayos X de muestras policristalinas.

El crisoberilo estudiado presenta una morfología prismática, cristaliza en el sistema ortorrómbico con grupo espacial  $Pnma$  ( $N^{\circ}$  62) y parámetros de celda  $a= 9.4106(10)$  Å,  $b=5.4825(5)$  Å,  $c=4.4258(5)$  Å y  $V= 228.34(4)$  Å<sup>3</sup>. Su fórmula química es  $Be(Al_{1.94}Fe_{0.06})O_4$  y presenta una solución sólida de hierro y aluminio en el sitio estructural  $Al_{II}$ .

El granate estudiado presenta una morfología dodecaédrica con caras euhédricas y subhédricas. La determinación estructural muestra que cristaliza en un sistema cúbico con grupo espacial  $Ia-3d$  ( $N^{\circ}$  230) y parámetros de celda  $a= 11.4527(6)$  Å y  $V= 1502.2(2)$  Å<sup>3</sup>. Presenta una solución sólida de los iones hierro, manganeso, magnesio y calcio, de coordinación cúbica. La fórmula química determinada es  $(Fe_{1.8}Mn_{0.72}Mg_{0.48}\delta Ca_{\delta})Al_2(SiO_4)_3$ .

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Jose Antonio Henao. Químico, Ph. D. Co-director: Robert Antonio Toro. Químico, Ph.D.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

**Abstract**

**Title:** CRYSTAL-CHEMICAL AND STRUCTURAL DETERMINATION OF CHRYSOBERYL AND GARNET FROM METAMORPHIC ROCKS FROM THE SANTANDER MASSIF (COLOMBIA)\*

**Author:** Karoll Michelle Cedeño Villarreal\*\*

**Keywords:** chrysoberyl, garnet, structural determination, Santander Massif

**Description:**

Metamorphic rocks from the Santander Massif have been widely studied, principally in petrographic studies, for 40 years. However, a structural determination of minerals from the region has been never done.

The aim of this work was to characterize the minerals garnet and chrysoberyl, from the Santander massif, crystal-chemically and achieve its structural determination to contribute to the regional knowledge of this important region that forms the northwestern continental margin of South America. For this, multiple analytical techniques were employed: Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA), Scanning Electron Microscope (SEM), Single crystal X-ray Diffraction and Powder X-ray Diffraction.

Chrysoberyl shows a prismatic morphology and crystalizes in the orthorhombic crystal system with space group  $Pnma$  ( $N^{\circ} 62$ ) and cell parameters  $a= 9.4106(10) \text{ \AA}$ ,  $b=5.4825(5) \text{ \AA}$ ,  $c=4.4258(5) \text{ \AA}$  and  $V= 228.34(4) \text{ \AA}^3$ . Its chemical formula is  $\text{Be}(\text{Al}_{1.94}\text{Fe}_{0.06})\text{O}_4$  and exhibits a solid solution of iron and aluminum in the crystallographic site  $\text{Al}_{\text{II}}$ .

On the other hand, garnet shows a dodecahedral morphology with euhedral and subhedral faces. The structural determination shows that garnet crystalizes in the cubic crystal system with space group  $Ia-3d$  ( $N^{\circ} 230$ ) and cell parameters  $a= 11.4527 (6) \text{ \AA}$  and  $V= 1502.2 (2) \text{ \AA}^3$ . Garnet exhibits a solid solution of iron, manganese, magnesium and calcium, these cations possess cubic coordination. The determined chemical formula is  $(\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.72}\text{Mg}_{0.48}\text{Ca}_{\delta})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ .

---

\* Bachelor thesis

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: Jose Antonio Henao. Químico, Ph. D. Co-director: Robert Antonio Toro. Químico, Ph.D.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**Abreviaturas y acrónimos**

Å      Ångstrom

apfu    Átomos por fórmula unidad

BLD    *Bond length distortion* (Distorsión de longitud de enlace)

BSD    *Back-scattered electrons* (electrones retrodispersados)

EDS    *Energy-dispersive spectrometry* (Espectrometría por dispersión de energía)

EPMA   *Electron probe micro analyzer* (Análisis de microsonda electrónica)

ICSD   *International Crystallographic Structure Database* (Base de datos internacional de estructuras cristalográficas)

OAV    *Octahedral angles variance* (Varianza de ángulos octaédricos)

TAV    *Tetrahedral angles variance* (Varianza de ángulos tetraédricos)

WDS    *Wavelength-dispersive spectrometry* (Espectrometría por dispersión de longitudes de onda)

XRD    *X-ray Diffraction* (difracción de rayos X)

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

### Introducción

El macizo de Santander se ubica en la parte norte de la cordillera Oriental de los Andes Colombianos y desde el punto de vista geológico es importante para entender la evolución geotectónica del margen continental noroeste de Suramérica (García *et al.*, 2005). Las rocas metamórficas que forman el basamento del macizo de Santander han sido ampliamente descritas en los últimos 40 años en términos petrográficos, así como también los minerales principales, menores y accesorios que las constituyen (García & Campos, 2000; García *et al.*, 2005; Goldsmith *et al.*, 1971; Ward *et al.*, 1973). No obstante, ninguna de estas estructuras minerales provenientes de la región ha sido reportada anteriormente ni se han realizado determinaciones estructurales de minerales provenientes de rocas metamórficas del macizo de Santander.

La difracción de rayos X de monocristal es una técnica instrumental no destructiva utilizada para la determinación de estructuras cristalinas. El análisis de la estructura cristalina se basa en el fenómeno de difracción causado por la interacción de los rayos X con la materia (Giacovazzo *et al.*, 1998). Las intensidades y posiciones de los rayos difractados permiten obtener el mapa tridimensional de densidades electrónicas de la muestra después del tratamiento matemático de los datos obtenidos. Utilizando el mapa de densidades y con ayuda de programas computacionales que incorporan métodos matemáticos, se puede inferir un modelo atómico para la muestra que debe ser comparado con los datos experimentales, refinado hasta alcanzar buenos parámetros y validado según simulaciones computacionales (Glusker *et al.*, 1994). Esta técnica permite determinar las posiciones y distribución espacial de los átomos, grupos de átomos y moléculas, en el espacio tridimensional, las interacciones que contribuyen a la estabilidad del cristal, ángulos de torsión y distancias de enlace, entre otros. La cristalografía estructural ha sido aplicada a la

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

mineralogía en la resolución de nuevas estructuras cristalinas y con sus resultados ha ayudado a la comprensión de las propiedades físicas y químicas de los minerales. En este momento, las estructuras cristalinas de los minerales petrogénicos más importantes han sido resueltas y con esto, la cristalografía ha creado un nuevo campo enfocado en la geología.

Es por esto, que aplicar técnicas cristalográficas para la determinación estructural de muestras minerales encontradas en el macizo de Santander permite la comparación con estudios preliminares de unidades de roca litológicas similares encontradas en otros lugares alrededor del mundo. Específicamente en Colombia, se inaugura un campo de investigación cristalográfica aplicada a las ciencias geológicas. Así mismo, esta investigación fortalece la interdisciplinariedad de las técnicas de difracción de rayos X de monocristal y contribuye al conocimiento geológico regional con miras a entender la compleja evolución geotectónica del margen continental noroeste de Suramérica. El propósito de esta investigación es caracterizar cristaloquímica y estructuralmente los minerales granate y crisoberilo de rocas metamórficas encontradas en el macizo de Santander.

En este trabajo se determina la composición de una muestra de roca encontrada en la vía Berlín-Vetas del departamento de Santander mediante técnicas de estudio petrográfico de rocas. Posteriormente, se realiza la selección de cristales de los minerales granate y crisoberilo y estos se caracterizan mediante microscopía de barrido electrónico (SEM, por sus siglas en inglés), difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) de muestras policristalinas y monocristalinas. El análisis de XRD de monocristal permite obtener los parámetros de la celda unidad, el grupo espacial, las posiciones y ocupancias de los átomos que conforman los minerales granate y crisoberilo.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

### 1. Objetivos

#### **Objetivo general**

Caracterizar cristaloquímica y estructuralmente los minerales granate y crisoberilo encontrados en rocas metamórficas en el Macizo de Santander.

#### **Objetivos específicos**

1. Efectuar el estudio petrográfico y geoquímico de los minerales granate y crisoberilo.
2. Caracterizar estructuralmente los minerales granate y crisoberilo.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

## 2. Marco referencial

## 2.1. Macizo de Santander

El macizo de Santander se ubica en la parte norte de la cordillera Oriental de los Andes Colombianos, como se ilustra en la **Figura 1**. Se encuentra en un nodo donde la cordillera se divide para formar la parte nororiental de la cordillera de Mérida de Venezuela Central y la Serranía del Perijá, que separa la cuenca del Maracaibo de Venezuela del Valle del Cesár, Colombia (Goldsmith *et al.*, 1971).



*Figura 1.* Mapa del norte de Suramérica mostrando las principales características estructurales. 1: Sistema de fallas Oca- El Pilar; 2: Sierra Nevada de Santa Marta; 3: Sistema de fallas Santa Marta-Bucaramanga; 4: Serranía del Perijá; 5: Andes de Mérida; 6: Cordillera Oriental; 7: Cordillera Central; 8: Cordillera Occidental; 9: Serranía del Baudó; 10. Sierra de la Macarena; 11: Sistema de Fallas del Guaycaramo. El Macizo de Santander está indicada por el área sombreada. Adaptado de: (Castellanos, Ríos, & Takasu, 2008).

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Esta zona oriental de la cordillera central es de gran importancia para el estudio de la compleja evolución geotectónica del margen continental noroeste de Suramérica (García, Ríos, & Castellanos, 2005).

### **2.2. Rocas metamórficas del macizo de Santander**

Las rocas metamórficas que forman el basamento de Macizo de Santander pueden dividirse en tres formaciones: El Neis de Bucaramanga, el ortoneis y la Formación Silgará (Goldsmith *et al.*, 1971). García & Campos (2000) señalan las características de las rocas de la formación Neis de Bucaramanga y de la formación Ortoneis, así como también, los minerales que las conforman.

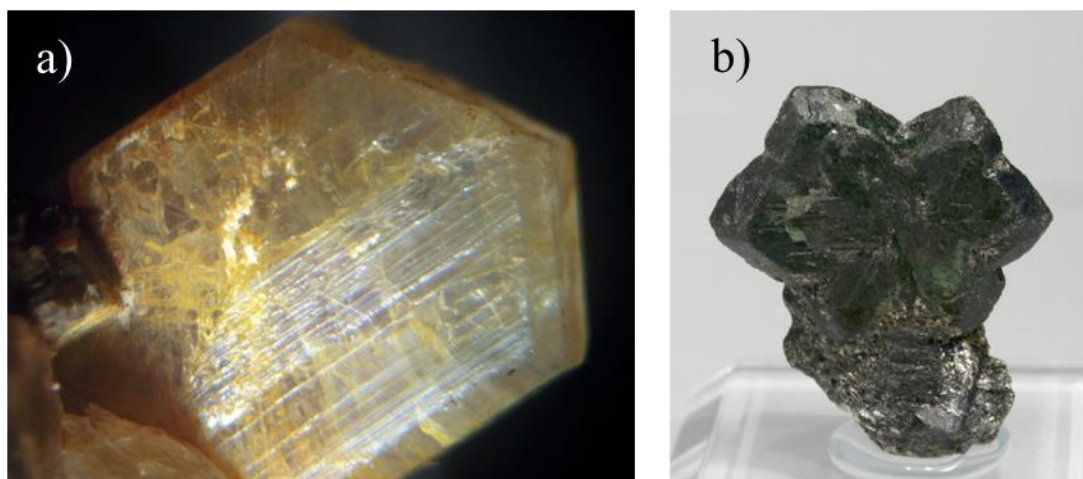
García y Campos (2000) establecen que “la Formación Neis de Bucaramanga está constituida por rocas pelíticas (neises biotíticos), rocas semipelíticas (neises cuarzo-feldespáticos y cuarcitas) y rocas máficas (neises hornbléndicos, neises biotítico-hornbléndicos y anfibolitas) de aspecto bandeado y masivo” (p. 19). Los minerales principales de las rocas pelíticas y semipelíticas son el cuarzo, feldespato potásico y algunas veces plagioclasa; como minerales menores se encuentra granate, silimanita, biotita, hornblenda y muscovita. Para las rocas máficas los minerales principales son hornblenda y biotita predominantemente sobre cuarzo y feldespatos; la muscovita es un mineral menor (García & Campos, 2000; García *et al.*, 2005).

“La formación Ortoneis en esta área está constituida por rocas máficas (neises biotítico-hornbléndicos) y rocas semipelíticas (neises cuarzo-feldespáticos)” (García & Campos, 2000, p.21). Las rocas máficas están constituidas predominantemente por hornblenda acompañado de plagioclasa y biotita, el cuarzo es un mineral menor y como minerales accesorios se encuentran la epidota y el apatito; los minerales de alteración comunes son la clorita y la sericita. Los feldespatos y el cuarzo son los minerales principales de las rocas semipelíticas, y los minerales menores son la hornblenda y biotita (García & Campos, 2000; García *et al.*, 2005).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**2.3. Minerales objeto de estudio**

**2.3.1. Crisoberilo.** El mineral crisoberilo ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) es un cristal isomorfo del grupo mineral olivino. Los cristales son usualmente tabulares en (001) con una estría en (001) paralela al eje  $a$ . La coloración puede ser verde, blanco verdoso, amarillo verdoso o blanco, como se muestra en la **Figura 2**. Los índices de refracción son:  $n_\alpha= 1.732\text{-}1.747$ ,  $n_\beta= 1.734\text{-}1.749$ ,  $n_\gamma=1.741\text{-}1.758$  (Nesse, 2009a)

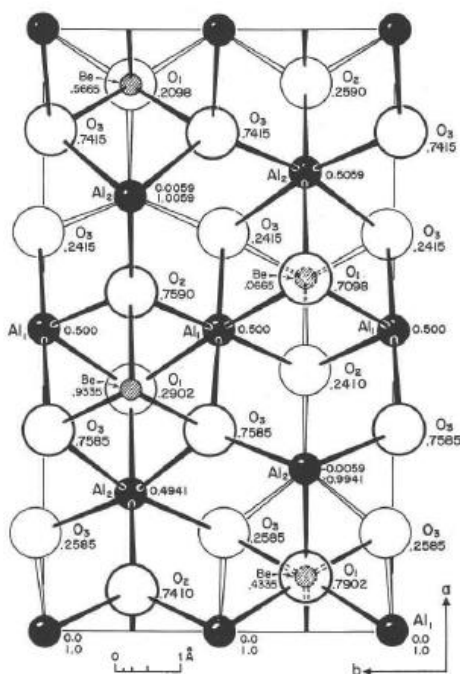


*Figura 2.* Fotos de crisoberilo a) proveniente de Rio das Pratinhas, Bahia, Brasil. b) variedad Alexandrita proveniente de Pindobaçu, Bahia, Brasil. Adaptado de: (Hudson Institute of Mineralogy, n.d.-a)

El crisoberilo es común en pegmatitas graníticas y se encuentra asociado con cuarzo, feldespato potásico, albita, muscovita, biotita, turmalina y berilo. Por el contrario, es poco frecuente encontrarlo en esquistos de mica aluminio y en depósitos tipo Skarn (rocas metamórficas regionales o de contacto derivadas de calizas y dolomitas donde se ha introducido metasomáticamente grandes cantidades de Si, Al, Fe y Mg) (Nesse, 2009a). Cristalográficamente, el crisoberilo pertenece al grupo espacial  $Pnma$  (No. 62) del sistema cristalino ortorrómbico con 4 unidades fórmula por celda unidad ( $Z=4$ ). Además, posee un empaquetamiento compacto hexagonal similar

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

al empaquetamiento compacto cúbico de la espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). En la estructura, los oxígenos forman un arreglo hexagonal compacto distorsionado donde 1/8 de los intersticios tetraédricos están ocupados por Berilio ( $\text{Be}^{2+}$ ) y la mitad de los huecos octaédricos están ocupados por Aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) como se muestra en la **Figura 3** (Farrell, Fang, & Newham, 1963). La distorsión del empaquetamiento hexagonal de los átomos de oxígeno se pone de manifiesto por la presencia de dos tipos de sitios octaédricos coordinados:  $\text{Al}_I$ , con simetría de inversión ( $C_i$ ) y  $\text{Al}_{II}$ , con simetría de reflexión ( $C_s$ ) (Cline, 1979).



*Figura 3.* Estructura refinada del crisoberilo proyectada en (001), propuesta por Farrell et al. Adaptado de: (Farrell et al., 1963)

La estructura cristalina y la composición química relativamente simple del crisoberilo permite la sustitución atómica que influye en la coloración del mineral. Los elementos traza más comunes son  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  y en ocasiones  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ; quienes sustituyen al  $\text{Al}^{3+}$  (Hänni, 2010). El sitio  $\text{Al}_{II}$  es el preferido por los iones sustitucionales cromo o hierro (Newham *et al.*, 1963). Cuando el ion  $\text{Al}^{3+}$

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

es reemplazado por  $\text{Fe}^{3+}$ , se forma una variedad de crisoberilo conocida como Alexandrita, una gema semipreciosa amarilla de gran costo debido a su coloración única: verde a la luz del día y roja bajo iluminación incandescente (Santoro & Newham, 1964). La sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Cr}^{3+}$ , presentes como impurezas en el cristal, es responsable de las propiedades ópticas especiales del crisoberilo (Kanchiang *et al.*, 2016) que incluyen su uso como medio activo para emisión láser (Scalvi *et al.*, 2005) y su aplicación como láser ajustable (Walling *et al.*, 1979).

**2.3.2. Granate.** El granate comprende un amplio grupo de minerales tipo nesosilicatos caracterizados por su diversidad química, similitud estructural, propiedades físicas e implicaciones petrogenéticas. Todos los minerales son cúbicos y de grupo espacial  $Iad3$  (No. 230) (Novak & Gibbs, 1971).

Físicamente, el mineral presenta varios colores como café pálido, rosa pálido, café, verde oscuro o incluso incoloro, dependiendo de la variedad como se muestra en la **Tabla 1**. Además, los cristales tienen formas euhédricas y subhédricas, que constan de caras dodecaedricas y/o trapezoidales (ver **Figura 4**). En secciones delgadas se pueden observar formas de seis u ocho lados (Nesse, 2009a). El granate ocasionalmente presenta zonación composicional y rocas metamórficas de grado medio puede contener inclusiones de cuarzo y micas (Gribble & Hall, 1985).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

Tabla 1.

*Coloración variedades de granate. Adaptado de (Nesse, 2009b)*

<b>Mineral</b>	<b>Color</b>
Piropo	Rojo vino a rojo café, negro, naranja, rosa oscuro, café
Almandina	
Espesartina	
Grosular	Incoloro, verde, rosa, café
Andradita	Amarillo, verde, café, negro



*Figura 4.* Fotos de granate. a) Andradita proveniente del Departamento Tharki, Grecia. b) Andradita variedad demantoid proveniente de Lombardía, Italia. Adaptado de: (Hudson Institute of Mineralogy, n.d.-b)

El granate es un mineral característico de muchas rocas metamórficas pero la ocurrencia e identidad de los minerales asociados ayudan a determinar la variedad de granate. Por ejemplo, el piropo se presenta en rocas ígneas ultramáficas; el granate rico en almandina es típico de neises y esquitos de mica; la espesartina y las soluciones sólidas con composición entre espesartina y almandina se encuentran en rocas ígneas félsicas como pegmatita, granita y riolita. Por otra parte,

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

la grosularia y andradita se encuentran comúnmente en rocas metamórficas ricas en carbonato asociadas con calcita, dolomita, tremolita, diópsido, wollastonita y epidota (Deer, Zussman, & Howie, 1992; Nesse, 2009a).

El granate pertenece a una subclase de silicatos llamada ortosilicatos o nesosilicatos. La estructura básica de esta subclase consiste en tetraedros de silicio aislados que se enlazan lateralmente con otros cationes en coordinaciones octaédricas o mayores con los aniones  $O^{2-}$  del tetraedro. De ese modo, el ion  $Si^{4+}$  coordina tetraédricamente con cuatro aniones  $O^{2-}$  que ocupan los vértices de un tetraedro. Este tetraedro de silicio aislado tiene una carga neta de -4 lo que garantiza esta carga debe igualarse con cationes (Nesse, 2009a).

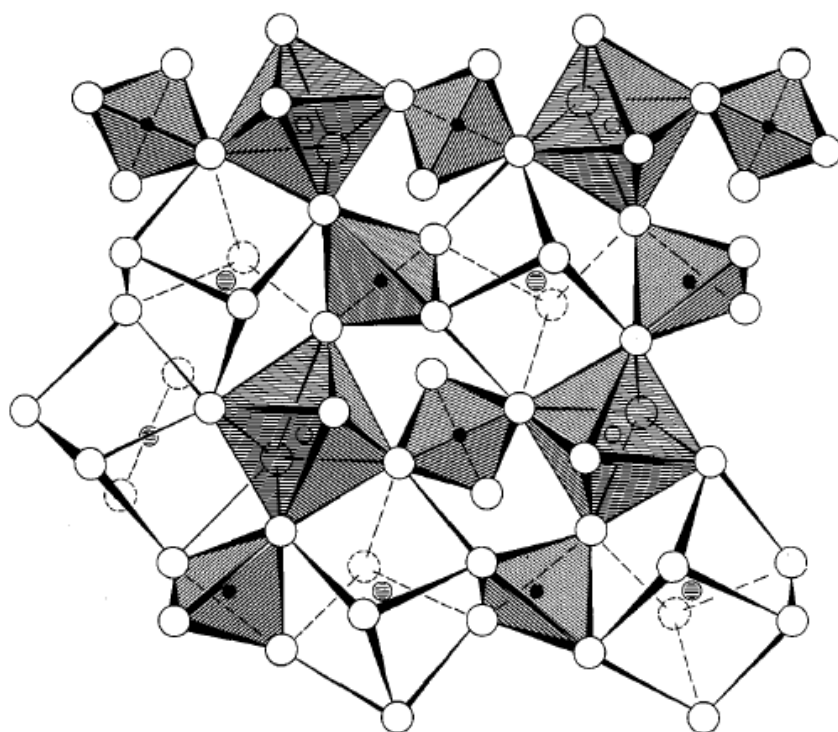
La fórmula química general es  $\{X_3\}[Y_2](Z_3)O_{12}$ , con 8 unidades fórmula por celda unidad ( $Z=8$ ). Menzer realizó la primera descripción estructural del granate (ver **Tabla 2**) (Menzer, 1926). La estructura consiste en tetraedros tipo  $ZO_4$  ( $SiO_4$ ) alternados con octaedros  $YO_6$  de vértices compartidos para formar un arreglo tridimensional, como se observa en la **Figura 5**. La notación anterior indica también el tipo de poliedro de coordinación que forma el oxígeno con cada uno de los cationes; por ejemplo { } se refiere a un poliedro tipo dodecaedro triangular, [ ] a un octaedro y ( ) se refiere a una coordinación tipo tetraédrica (Geller, 1967).

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Tabla 2.

*Descripción de la estructura del granate propuesta por Menzer. Adaptado de: (Menzer, 1926)*

<b>Fórmula típica ideal</b>	<b>{Ca<sub>3</sub>}</b>	<b>[Al<sub>2</sub>]</b>	<b>(Si<sub>3</sub>)</b>	<b>O<sub>12</sub></b>
Simetría puntual	222	-3	-4	1
Posición de Wyckoff	24c	16a	24d	96h
Coordinación con el oxígeno	8	6	4	
Tipo de poliedro formado	Dodecaedro (cubo distorsionado)	Octaedro	Tetraedro	



*Figura 5. Estructura del granate proyectado a lo largo del eje z. Adaptado de: (Novak & Gibbs, 1971)*

Los granates naturales están divididos en dos grupos: la serie de las Ugranditas (Grosularia, Andradita, Uvarovita) y la serie de las Piralspitas (Piropo, Almandino, Espesartina). Por un lado,

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

la serie de las granditas está compuesta por iones  $\text{Ca}^{2+}$  en el sitio estructural {X} en la fórmula general, mientras que las pirlaspitas tienen a  $\text{Al}^{3+}$  en el sitio estructural [Y] (Novak & Gibbs, 1971). Cada miembro extremo del grupo del granate posee características diferentes en cuanto a índice de refracción y tamaño de la celda unidad, como se observa en la **Tabla 3**. Además, en ciertos casos se observa la sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$  en el sitio estructural [Y] de la grosularia y el mineral resultante se conoce como uvarovita  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_{12}$ . Igualmente, dentro de cada miembro extremo del grupo granate se pueden presentar soluciones sólidas tanto en el sitio estructural {X} como en el [Y] (Nesse, 2009b).

Tabla 3.

*Grupo del granate. Adaptado de (Nesse, 2009b).*

<b>Grupo</b>	<b>Miembro</b>	<b>Composición</b>	<b>a (Å)</b>
	Piropo	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{12}$	11.46
Pirlaspitas	Almandino	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{12}$	11.53
	Espesartina	$\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{12}$	11.62
Granditas	Grosularia	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{12}$	11.85
	Andradita	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{12}$	12.05
	Hidrogrosularita	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$	Varía

Dependiendo del tipo de ion presente en la red cristalina, se puede afectar la estructura y causar distorsión en los poliedros formados por el oxígeno. Se han encontrado 31 elementos de la tabla periódica que en forma de iones, pueden ocupar diferentes posiciones cristalográficas y que presentan preferencias de ocupación teniendo en cuenta su carga y tamaño (Geller, 1960).

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

### 2.4. Técnicas de caracterización

A continuación, se presentan las técnicas de caracterización que se emplean para la descripción y caracterización de minerales.

**2.4.1. Análisis de microsonda electrónica.** El análisis de microsonda electrónica (EPMA, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva de análisis elemental químico cualitativo y cuantitativo de cualquier material sólido que sea estable bajo un haz de electrones y alto vacío. Tales materiales incluyen minerales, cerámicas, aleaciones metálicas y permite la determinación satisfactoria de todos los elementos con número atómico mayor a 10 con gran precisión y sensibilidad, aunque los elementos con número atómico entre 5 y 10 tengan menor sensibilidad; y los elementos hidrógeno, helio y litio no puedan ser detectados.

El fundamento técnico consiste en la generación de un fino haz de electrones generado de un filamento, comúnmente de wolframio, el cual es acelerado a través de un alto potencial hacia la muestra. Cuando el haz de electrones impacta la muestra, una fracción de los electrones incidentes colapsa contra la nube electrónica de los elementos presentes en la muestra y se emiten diferentes señales electrónicas: electrones secundarios, electrones retrodispersados, fotones y rayos X característicos.

Los rayos X característicos se emiten debido a saltos de electrones a niveles de menor energía cuando un átomo ha sido excitado por el haz de electrones incidentes. Cada elemento químico tiene un pico característico relativo a los saltos cuánticos entre niveles de energía  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$ , entre otros, que son colectados por detectores según sus propiedades de partícula y sus propiedades de onda (Maner & Catlos, 2018). Cada uno de los elementos presentes en la muestra emite su espectro característico con una intensidad proporcional a su concentración (Castro, 2015).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

Los detectores utilizados en la técnica constan de procedimientos analíticos diferentes y generan resultados diferentes. El detector de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) colecta los rayos X de todas las energías efectivas de los saltos de nivel simultáneamente y produce una gráfica de intensidad versus energía del fotón de rayos X separada según la longitud de onda. El detector de longitud de onda (WDS, por sus siglas en inglés) puede identificar la longitud de onda  $K\alpha$  característica para cada elemento y elabora un espectro de forma individual para cada elemento. La espectrometría WDS caracteriza a la microsonda y es la base de las imágenes composicionales de mapas de rayos X (Reed, 2005).

De esta manera, el EPMA permite obtener gran variedad de imágenes según los detectores utilizados (electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X y catodoluminiscencia), las cuales se utilizan para documentar visualmente las características de una muestra (Castellanos & Ríos, 2005).

**2.4.2. Microscopía electrónica de barrido.** La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica relacionada con el análisis de microsonda electrónica, aunque se usa principalmente para la obtención de imágenes y no para análisis cuantitativo. El equipo analítico consta de tres partes: la fuente de excitación, la señal emitida por la muestra y los sistemas de detección.

La fuente de excitación tanto en SEM como en EPMA son los electrones, acelerados en un campo eléctrico y que se focalizan en un punto o área de la muestra. Después de la interacción del haz de electrones con la muestra se producen dos tipos de señales de interés en la técnica: los electrones secundarios, generados por dispersiones inelásticas y que dan como resultado la morfología de la muestra; y electrones retrodispersados, que se generan como resultado de choque

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

elásticos de los electrones incidentes con los átomos de la muestra y son la base de la formación de las imágenes composicionales (Castro, 2015).

Los electrones retrodispersados se generan en las zonas internas del volumen de muestra excitados debido a choques elásticos de los electrones incidentes con los átomos de la muestra. La señal se recibe en los diodos del detector y es transformada a escala de grises en una imagen electrónica que depende del número atómico medio de la muestra y de la fracción de masa de cada elemento presente en la muestra. Estas imágenes son útiles porque proporcionan información acerca de la composición y textura de la muestra y permite la descripción y clasificación de fases minerales de las rocas.

Así, las ventajas de SEM como un instrumento de producción de imágenes con alta resolución espacial, gran profundidad de campo y simple preparación de la muestra la convierten en una herramienta valiosa para el estudio geológico (Reed, 2005).

**2.4.3. Difracción de rayos X.** Las técnicas de difracción de rayos X comprende la difracción de rayos X de muestras policristalinas o polvo y la difracción de rayos X de monocristal. La principal diferencia entre ellas es la naturaleza de la muestra. En el primer caso, la muestra es un cristal único mientras que en la otra es un polvo que contiene pequeños cristalitas orientados al azar. Así, aunque la forma del patrón de difracción, el método de medición y el equipo utilizado son diferentes, los patrones de difracción policristalinos (o de polvo) y de monocristal contienen de manera esencial la misma información por la similitud en el fenómeno físico de la difracción de rayos X, el cual es explicado a continuación.

### **2.4.4. Fenómeno de difracción de rayos X**

**2.4.4.1. Naturaleza de los rayos X.** Los rayos X son ondas electromagnéticas descubiertas en 1895 por el físico Roentgen, cuya longitud de onda se encuentra comúnmente en el orden de

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

$1\text{\AA}$  ( $=1 \times 10^{-10}$  m), mucho menor que la longitud de onda de la luz visible y que ocupan en el espectro electromagnético la región entre los rayos gamma y ultravioleta (Dinnebier & Billinge, 2008). Debido a su naturaleza electromagnética, tienen un campo eléctrico E y un campo magnético H asociados que oscilan perpendicularmente entre sí. El flujo de energía asociada a la onda que pasa a través de la unidad de área, perpendicular a la dirección de movimiento de la onda se conoce como intensidad I, la cual es proporcional a la amplitud A de la onda. Sin embargo, el desarrollo de la teoría cuántica considera a las ondas electromagnéticas de naturaleza dual onda-partícula de modo que también se comportan como un haz de partículas llamadas fotones (Cullity, 1956).

Teniendo en cuenta que la longitud de onda de los rayos X es de magnitud similar a la distancia de separación de los átomos en un cristal, la dispersión de un haz de rayos X a través de un cristal es conocida como difracción, un fenómeno físico de naturaleza ondulatoria. Así, cuando los rayos X se propagan a través de una sustancia pueden ocurrir tres fenómenos: la dispersión coherente, la dispersión incoherente o de Compton y la absorción de los rayos X. En la dispersión incoherente o de Compton, las colisiones del haz incidente con electrones de los primeros niveles de valencia ocasionan una pérdida de energía que aumenta la longitud de onda del haz dispersado. Por otro lado, en la absorción de rayos X, algunos fotones son dispersados mientras que otros pierden su energía ya sea al expulsar electrones de un átomo o debido al efecto fotoeléctrico. Sin embargo, en la dispersión coherente la longitud de onda del haz dispersado es igual al del haz incidente (Pecharsky & Zavalij, 2005).

Por lo que se refiere a la dispersión coherente, este fenómeno puede ser visto como una colisión perfectamente elástica donde el fotón cambia su dirección después de colisionar con un electrón, pero no le transfiere su energía. En consecuencia, el fotón dispersado tiene la misma fase y la

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

misma energía que el incidente. Además, por la naturaleza dual de los rayos X, la onda resultante de la dispersión se comporta como una onda esférica. Si los átomos forman un arreglo ordenado entonces la relación de fase entre las ondas dispersadas será periódica y se observará un patrón de interferencia entre dichas ondas (Jenkins & Snyder, 1996).

Una propiedad distintiva de los materiales cristalinos es la repetición periódica y regular de átomos y moléculas en las tres dimensiones de modo que se puede representar como una red formada de paralelepípedos elementales de igual tamaño (Giacovazzo et al., 1998). La celda unidad es un modelo que representa el empaquetamiento de los átomos en el espacio de forma simple y consecuente con la simetría. Los rayos X interactúan con los átomos del material cristalino y las ondas dispersadas van a interferir de modo constructivo o destructivo dependiendo de la dirección de haz de difracción y de las posiciones atómicas, produciendo un patrón de difracción característico (Blake et al., 2009).

**2.4.4.2. Ley de Bragg.** El fenómeno de difracción de rayos X se empleó en cristales gracias a los descubrimientos realizados por Friedrich, Laue y Knipping en 1912 y al posterior desarrollo de la técnica por W. H. Bragg y W. L. Bragg (André, 2013). La ley de Bragg aporta las condiciones geométricas bajo las cuales se puede observar un haz difractado. Bragg considera los materiales cristalinos como capas o planos de átomos que se comportan como planos de reflexión, de modo que se producen haces reflectados cuando la diferencia de camino entre un grupo de planos sucesivos es igual a un número entero de longitudes de onda, de acuerdo con:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  el orden de reflexión,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia y reflexión (Blake et al., 2009; Hammond, 2009). La ley de Bragg se ilustra en la **Figura 6**.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Los planos de red son planos cristalográficos caracterizados por el triplete de índices  $hkl$ , llamados índices de Miller. Los planos paralelos están identificados por los mismos índices de Miller y están separados entre sí una distancia  $d_{hkl}$  (Dinnebier & Billinge, 2008).

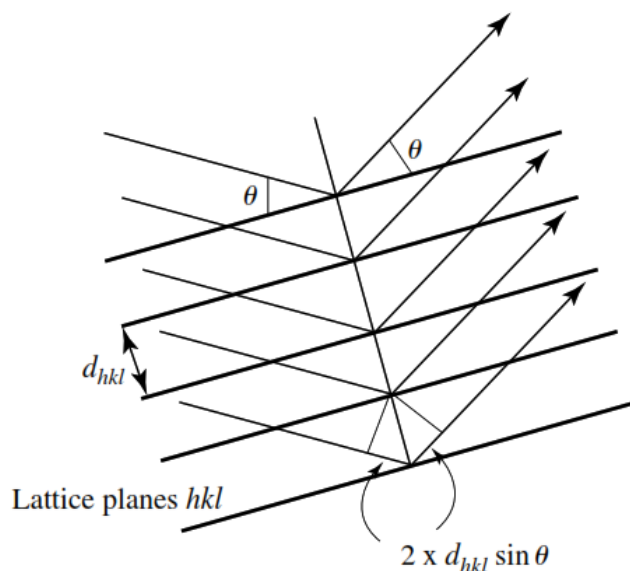


Figura 6. Difracción de rayos X de una red cristalina que ilustra la ley de Bragg. Adaptado de (Blake et al., 2009).

A pesar de que asumir los planos de red como espejos ópticos no corresponde a la realidad física del fenómeno, puesto que los planos de red contienen átomos discretos separados por regiones de baja intensidad electrónica, la simplificación de Bragg desarrolló un nuevo método de estudio para la difracción de rayos X (Dinnebier & Billinge, 2008).

**2.4.4.3. Red recíproca.** P.P. Ewald propuso un sistema alternativo para representar los planos de red en la dispersión de rayos X por la red cristalina. Así, se introdujo el concepto de red recíproca como una representación conveniente y simple para describir los fenómenos físicos durante el proceso de difracción. Cada grupo de planos de red ( $hkl$ ) en el cristal se representa como

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

un punto en la red recíproca, cuya longitud es igual a  $d^* = \frac{c}{d_{hkl}}$ , donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $C$  es una constante de proporcionalidad (Borchardt-Ott, 2011).

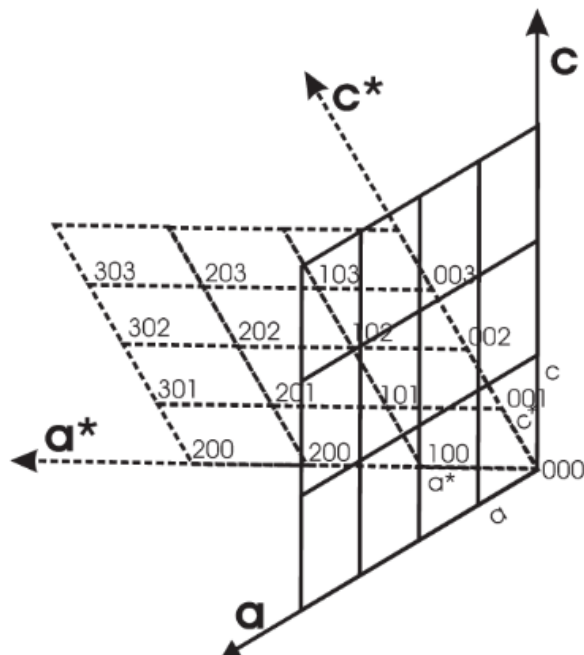


Figura 7. Red monoclínica de dos dimensiones y su correspondiente red recíproca. Adaptado de (Dinnebier & Billinge, 2008)

Así como la red directa puede ser definida por los parámetros  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  y el volumen de la celda unidad  $V$ ; la red recíproca puede definirse por los parámetros  $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*, V^*$  donde la relación entre los parámetros de la red recíproca y directa es:

$$a^* = \frac{bc \operatorname{sen} \alpha}{V}, \quad b^* = \frac{ac \operatorname{sen} \beta}{V}, \quad c^* = \frac{ab \operatorname{sen} \gamma}{V}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\operatorname{sen} \beta \operatorname{sen} \gamma},$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \gamma}$$

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

$$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma}{\operatorname{sen}\alpha \operatorname{sen}\beta},$$

$$V = a b c \sqrt{1 + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma}$$

**2.4.4.4. Esfera de Ewald.** La esfera de Ewald es una formulación geométrica de la ley de Bragg que involucra la red recíproca y una esfera de reflexión. La ventaja de esta construcción geométrica es que permite calcular las reflexiones de Bragg que serán observadas si se conoce la orientación del cristal con respecto al haz incidente y además permite observar el fenómeno de difracción de manera pictórica y mental (Glusker et al., 1994; Jenkins & Snyder, 1996).

De este modo, para visualizar el fenómeno de difracción y las señales producidas se pueden realizar los siguientes pasos<sup>1</sup>:

1. Se dibuja la red recíproca del cristal orientada hacia la dirección del haz incidente (ver **Figura 8a.**)
  2. Se traza un vector de magnitud  $1/\lambda$  desde el origen de la red recíproca en forma paralela y opuesta al haz incidente, donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación (ver **Figura 8b.**)
  3. Desde el extremo del vector dibujado se construye una esfera de radio  $1/\lambda$  (ver **Figura 8c.**)
- De este modo, cada punto de la red recíproca que toque la esfera va a generar un haz difractado (ver **Figura 8d**) (Tilley, 2006).

A medida que el cristal es rotado durante el experimento se exponen diferentes planos de red al haz incidente de rayos X y la red recíproca asociada a él también es rotada. Por lo tanto, diferentes

---

<sup>1</sup>Se realizó la traducción de la autora con base a Tilley, R. (2006). *Crystals and Crystal Structures*. England: John Wiley & Sons, Inc. (p.116)

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

reflexiones intersectan la esfera y difractan el haz, por lo cual se puede recolectar datos de toda la red recíproca del material (Blake et al., 2009).

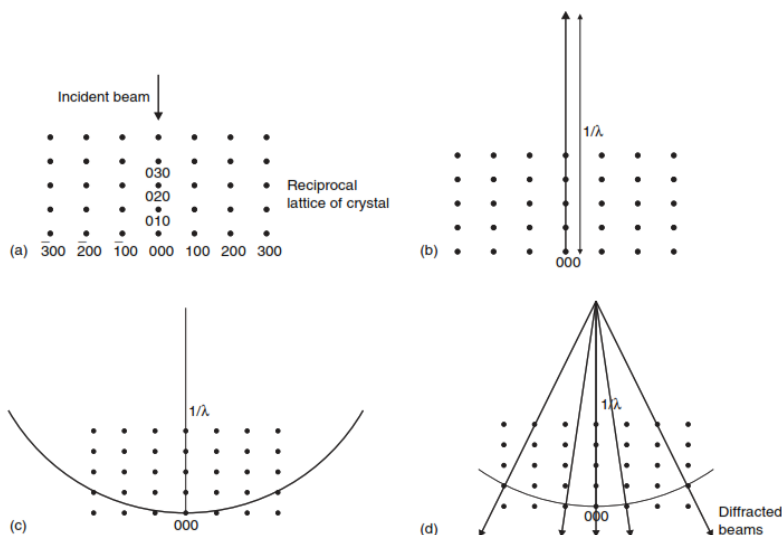


Figura 8. Construcción de la esfera de Ewald. a) red recíproca; b) vector de longitud  $1/\lambda$ ; c) construcción de la esfera que pasa a través del punto 000 utilizando el vector  $1/\lambda$  como radio; d) posiciones de los haces difractados. Adaptado de (Tilley, 2006)

**2.4.4.5. Origen del patrón de difracción.** El fenómeno de difracción explicado en los apartados anteriores permite obtener como resultado un patrón de difracción gracias a la dispersión coherente de los rayos X en la muestra cristalina. En él se pueden observar señales donde la radiación dispersada tiene máximos en direcciones específicas y regiones donde la intensidad de la radiación dispersada es cero. A continuación, se exponen aspectos generales de las dos técnicas de difracción mencionadas anteriormente.

**2.4.5. Difracción de rayos X de monocristal.** La difracción de rayos X de monocristal es una técnica instrumental no destructiva utilizada para la determinación de estructuras cristalinas. El análisis de la estructura cristalina se basa en el fenómeno de difracción causado por la interacción de los rayos X con la materia (Giacovazzo et al., 1998). Las intensidades y posiciones de los rayos

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

difractados permiten obtener el mapa tridimensional de densidades electrónicas de la muestra después del tratamiento matemático de los datos obtenidos. Utilizando el mapa de densidades y con ayuda de programas computacionales que incorporan métodos matemáticos, se puede inferir un modelo atómico para la muestra que debe ser comparado con los datos experimentales, refinado hasta alcanzar buenos parámetros y validado según simulaciones computacionales (Glusker *et al.*, 1994).

La principal ventaja de esta técnica es su capacidad para proveer información acerca de los parámetros de celda unidad e información estructural del cristal (Nestola *et al.*, 2012). Además, esta técnica permite determinar las posiciones y distribución espacial de los átomos, grupos de átomos y moléculas, en el espacio tridimensional, las interacciones que contribuyen a la estabilidad del cristal, la deformación de los anillos, ángulos de torsión y distancias de enlace, entre otros.

**2.4.6. Difracción de rayos X de polvo.** En la técnica de difracción de rayos X de polvo la muestra es un polvo que contiene pequeños cristallitos orientados al azar. Esta técnica se basa en el hecho de que diferentes estructuras cristalinas proporcionan distintos patrones de difracción por lo cual, la '*huella dactilar*' de una fase puede ser reconocida en el patrón de difracción.

Fue desarrollada en 1916 por Debye y Scherrer y aunque durante largo tiempo solo se utilizó para el análisis cualitativo y semicuantitativo de fases cristalinas hoy en día es una herramienta importante en la caracterización de materiales que va ampliando su aplicación en instrumentación, métodos de análisis y modelamiento de estructuras. Además, es utilizada en protocolos industriales incluyendo control de calidad, revisión de polimorfos y caracterización de productos de experimentos de cristalización de rápido rendimiento (Harris & Williams, 2014).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**2.5. Difracción y estructura**

Si se considera la difracción de un átomo, los rayos X son difractados por los electrones de cada átomo y la dispersión del haz de rayos X aumenta a medida que aumenta el número de electrones (que es igual al número de protones para átomos neutros). Este poder de dispersión se conoce como el **factor de dispersión atómico**  $f_j$ , y está dado por la ecuación:

$$f_j = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot \exp \left[ -b_i \left( \frac{\text{sen} \vartheta}{\lambda} \right)^2 \right] + c$$

Donde  $a_i$ ,  $b_i$  y  $c$  son los coeficientes Cromer-Mann (Brown *et al.* 2006) y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación expresada en Å. Cuando  $\left( \frac{\text{sen} \vartheta}{\lambda} \right)$  es igual a cero, el factor de dispersión es igual al número atómico del átomo en cuestión (Tilley, 2006).

No obstante, en un cristal los rayos X difractados de cada átomo de la celda unidad contribuyen al patrón de difracción, de modo que la resultante combinación de ondas producidas por distintos átomos se puede representar por el factor de estructura  $F(hkl)$ ,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

Donde  $f_j$  es el factor de dispersión atómica;  $x_j$ ,  $y_j$ ,  $z_j$  son las coordenadas fraccionarias del átomo  $j$ ;  $N$  es el número de átomos de la celda; los número  $hkl$  son los índices para una reflexión particular que ocurre en cierta dirección. Cada factor de estructura de cada haz difractado tiene una amplitud  $|F(hkl)|$  y una fase relativa  $\varphi(hkl)$  expresada como  $2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$  en la ecuación (Blake *et al.*, 2009). Esta ecuación se conoce como la transformada de Fourier directa que relaciona la estructura cristalina con la red recíproca.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

Es importante resaltar que los resultados de las medidas experimentales son las intensidades y posiciones de los haces difractados lo cual se puede relacionar con la densidad electrónica expresada en términos de los factores de estructura del siguiente modo,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

Donde  $F(hkl)$  son los factores de estructura y  $V$  es el volumen de la celda unidad. Esta ecuación se conoce como la transformada de Fourier inversa, que relaciona los términos del patrón de difracción  $(hkl)$  con la red real y como la ecuación anterior, también tiene en cuenta tanto la magnitud como la fase del factor de estructura  $F(hkl)$ . Sin embargo, experimentalmente las intensidades medidas solo proveen las amplitudes de los factores de estructura mientras que las fases de las ondas no pueden ser medidas puesto que el intervalo de tiempo con el cual se registran las ondas difractadas es muy pequeño, esto se conoce como el problema de la fase y ocasiona que la determinación estructural deba realizarse utilizando métodos matemáticos.

### 2.6. Determinación estructural

Los resultados directos de las medidas experimentales por rayos X de monocristal proporcionan los parámetros de la celda unidad, el grupo espacial y los datos de intensidad. Sin embargo, para determinar la posición de los átomos en la celda unidad y la densidad electrónica es necesario conocer las fases de las ondas difractadas por la estructura cristalina. Como indica Massa (2004): “la solución de la estructura cristalina, es de hecho, la solución del problema de la fase” y para esto se utilizan herramientas matemáticas complejas que son esencialmente variaciones de la ecuación de densidad electrónica. Entre estas, las más usadas en los programas de computación son: la función de Patterson y los métodos directos.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**2.6.1. Función de Patterson.** A. L. Patterson desarrolló en 1934 el primer método para solucionar el problema de la fase, modificando la ecuación de densidad electrónica (Patterson, 1934). Allí, reemplazó los factores de estructura  $F(\mathbf{hkl})$  por las amplitudes observadas al cuadrado  $F_o^2(\mathbf{hkl})$  y todas las fases iguales a cero (ondas en fase),

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F(hkl)|^2 \cos[2\pi(hu + kv + lw)]$$

Donde las coordenadas  $uvw$  ya no representan las posiciones de los átomos individuales sino la posición relativa entre pares de átomos. El resultado de la ecuación de Patterson es una función cuyos máximos de intensidad observados en el mapa de Patterson corresponden a vectores entre dos átomos en la estructura cristalina  $u = x_1 - x_2$ ,  $v = y_1 - y_2$ ,  $w = z_1 - z_2$ . Además, los picos de Patterson son proporcionales al producto de los números atómicos del par de átomos considerado.

Las características de la función de Patterson implican que la celda unidad que contiene  $n$  átomos, mostrará  $n^2$  vectores donde el origen de la celda (0,0,0) corresponde al pico más alto ya que toma en cuenta la distancia de cada átomo consigo mismo y tiene una altura proporcional a la suma de los cuadrados de los números atómicos de todos los átomos de la celda (Massa, 2004). Así, si la estructura contiene solo unos pocos átomos pesados, el mapa de Patterson mostrará un pequeño número de señales intensas que ayudan a localizar estos átomos mientras que el proceso será más difícil si se trata, por ejemplo, de una molécula orgánica donde muchos átomos son de números atómicos cercanos.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Cuando ya se obtiene una estructura parcial, se pueden calcular algunas fases de los factores de estructura usando la transformada de Fourier directa y la comparación entre los valores calculados  $F_c$  y los observados  $F_o$  permite evaluar si el modelo es apropiado o no (Clegg, 2005). Repitiendo este proceso varias veces se puede completar el modelo estructural propuesto.

**2.6.2. Metodos directos.** Hauptmann y Karle desarrollaron, en la década de los 40, la metodología matemática de los métodos directos basada en algoritmos computacionales.

En términos generales, los métodos directos buscan obtener las fases de reflexión aproximadas de las intensidades medidas. Este proceso involucra seleccionar las reflexiones que más contribuyen a la transformada de Fourier, solucionar las probables relaciones entre las fases y luego intentar diferentes fases posibles para ver qué tanto satisfacen las relaciones de probabilidad. Las combinaciones son resueltas y escogidas evaluando varios métodos matemáticos. Finalmente, se calculan las transformadas de Fourier de las amplitudes observadas y las fases resueltas y se examina el resultado en busca de características moleculares de la estructura. Aun así, los métodos directos involucran una gran cantidad de procesos computacionales que los definen como una ‘caja negra’ en el proceso de solución estructural (Clegg, 2005).

### **2.7. Refinamiento estructural**

La solución estructural proporciona los datos de coordenadas  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$ , para cada átomo  $i$  que conforma la unidad asimétrica que describe al cristal. Sin embargo, estos parámetros tienen errores que provienen de las aproximaciones de método de solución, de la evaluación de los máximos de las transformadas de Fourier y/o de los datos medidos. Por ende, para cada  $hkl$ , el factor de estructura calculado  $F_c$  o la intensidad calculada  $F_c^2$ , no corresponde totalmente con el valor

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

observado  $F_o$ . Estos errores deben ser minimizados para optimizar los valores de los parámetros (Massa, 2004).

El método más conocido para refinar una estructura es el método de mínimos cuadrados. El principio de este método establece que los mejores parámetros de ajuste son aquellos que minimizan la suma de los cuadrados de los errores. En la aplicación computacional, la técnica minimiza la función:

$$R' = \sum_{hkl} w_{hkl} (F_o - G|F_c|)^2$$

Donde  $F_o$  es el valor de estructura observado,  $F_c$  el valor de estructura calculado,  $w_{hkl}$  el peso estadístico asociado a cada reflexión  $hkl$ , y  $G$  el recíproco del factor de escala  $K$  para  $F_o$ . De este modo, el refinamiento de mínimos cuadrados proporciona el mejor ajuste para los parámetros del modelo. En consecuencia, debe examinarse el mapa final después de varios ciclos de refinamiento de mínimos cuadrados hasta que la estructura no muestre una variación estadística de los parámetros.

Para determinar qué tanto converge un modelo estructural propuesto con la realidad se evalúan los “Factores R”. Si los átomos del modelo propuesto están aproximadamente en las mismas posiciones de la estructura estudiada, habrá concordancia entre el patrón de difracción calculado y el observado (Massa, 2004). De este modo,  $R$  compara los conjuntos de valores  $|F_o|$  y  $|F_c|$ .

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

Donde  $F_o$  y  $F_c$  son los valores de estructura observados y calculados, respectivamente. La determinación estructural para compuestos inorgánicos bien cristalizados o compuestos metálicos

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

arroja un valor R del orden de 0.03 según Tilley (2006) y de 0.05 según Massa (2004). En la siguiente expresión,  $wR$ , el valor  $w$  se refiere a una función de peso estadístico que parte del hecho de que el conjunto de reflexiones no fueron medidas con la misma exactitud. Cada reflexión tiene su propio  $w$  y el objetivo de este valor es asegurar que la suma de los cuadrados (añadiendo el peso estadístico) de los errores, es decir las varianzas, sea igual para todas las reflexiones, tanto las fuertes como las medias y débiles.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

Donde el subíndice 2 indica que los factores de estructura se encuentran elevados al cuadrado.

En el programa SHELXL, la función  $w$  más utilizada es:

$$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (a P)^2 + b P) \quad (P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2)$$

Donde los parámetros  $a$  y  $b$  son escogidos para minimizar las diferencias de varianza en los diferentes rangos de intensidad y del ángulo de difracción (Massa, 2004). Esta función de pesaje se aplica en las últimas etapas del refinamiento. Finalmente, el valor  $S$  se conoce como bondad de ajuste y también se expresa de acuerdo a  $F^2$ ,

$$S = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}}$$

Donde  $n$  es el número de reflexiones y  $p$  el número de parámetros refinados. Una estructura se considera determinada cuando el valor de  $wR_2$  se encuentra por debajo de 0.15 y  $S$  es cercana a 1 (Massa, 2004).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

Al final del refinamiento se obtienen las posiciones atómicas con sus desviaciones estándar, los parámetros térmicos y los factores de ocupación atómica. De este modo se pueden calcular las distancias y ángulos de enlace para estudiar la estructura del cristal de interés y graficarla, según sea necesario.

### 3. Metodología

#### 3.1 Etapa de campo

Durante una práctica de comprobación de campo de estudiantes de geología, realizada con base en los mapas geológicos del Servicio Geológico Colombiano, se colectó la muestra de roca (12 SACZ ABO 8) en un afloramiento sobre la Vía Berlín-Vetas del departamento de Santander en las coordenadas  $7^{\circ}15'12.09''N$ ,  $72^{\circ}53'52.94''O$  **Figura 9**. Según el mapa geológico INGEOMINAS, el afloramiento estudiado se encuentra en el límite entre la formación Neis de Bucaramanga y Ortoneis (ver **Figura 10**).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES



Figura 9. Localización geográfica del área de estudio donde se recolectó la muestra 12 SACZ ABO 8.

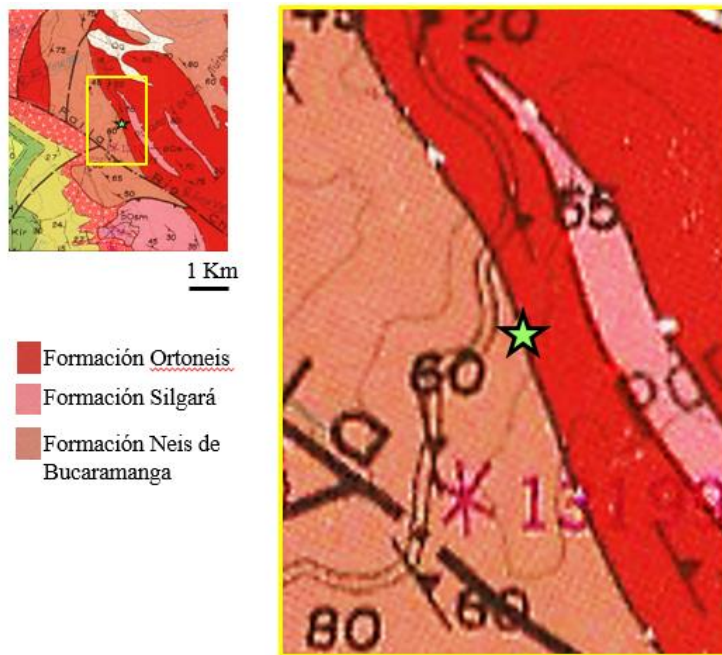


Figura 10. Mapa geológico INGEOMINAS H-13 del área de estudio. La estrella verde señala el afloramiento del cual se recolectó la muestra 12 SACZ ABO 8

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

### 3.2. Análisis petrográficos

Se realizaron dos secciones delgadas pulidas de la roca, desvastándola hasta alcanzar 30 micras de espesor. El análisis petrográfico consiste en la descripción de rocas utilizando un microscopio de luz polarizada (luz transmitida, luz reflejada). Se utilizó un microscopio OLYMPUS CX31 en el cual se observó la roca a magnificación 4X y 10X, utilizando los prismas de Nicol paralelos y cruzados, es decir, con los polarizadores dispuestos ortogonalmente. El análisis permitió obtener información sobre las formas, tamaños, texturas y proporciones de cada una de las fases minerales asociadas y presentes en la roca. El microscopio está ubicado en el Grupo de Investigación en Geofísica y Geología (PANGEA) de la Universidad de Pamplona.

### 3.3. Análisis geoquímicos

**3.3.1. Microsonda electrónica.** Se realizó el análisis de dos secciones de roca pulidas. Los análisis se realizaron usando un equipo JEOL SuperProbe JXA-8230 Electron Probe Micro Analyzer del Departamento de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia, bajo las siguientes condiciones analíticas: voltaje de aceleración = 15 kV, corriente = 20 nA (análisis) y 300 nA (mapeo), diámetro del haz entre 2  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ ; tiempo de medida de cada elemento entre 10-20 ms para el pico, y de 10 ms para el background. La adquisición y reducción de datos se llevó a cabo usando los procedimientos para corrección ZAF. Minerales naturales y sintéticos se usaron como estándares de calibración. Las composiciones minerales fueron determinadas por análisis multi-punto. El proceso de recubrimiento al grafito se realizó en un equipo Cressington Carbon Coater 108C/Auto, 115 V, x seg, 0.1 mPa, 20 nm thickness.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

Luego, se realizó una selección manual de cristales de crisoberilo y granate para los análisis posteriores.

**3.3.2. Microscopía electrónica de barrido.** Los análisis de imágenes de electrones retrodispersados (BSD, por sus siglas en inglés) y espectrometría por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) se realizaron utilizando el microscopio electrónico de barrido ambiental FEI Quanta 650 FEG ubicado en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico Guatiguará, UIS. Las condiciones analíticas fueron: magnificación= 300-2000x, WD= 0.149-1.49 mm, HV= 30.00 kV, señal= BSE en modo Z CONT, detector= BSED, detector EDS EDAX APOLO X con resolución de 126.1 eV (en Mn  $K\alpha$ ).

**3.3.3. Difracción de rayos X de polvo.** La muestra fue molturada en un mortero de ágata y luego fue montada en un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) usando la técnica de llenado frontal. El patrón de XRPD fue medido utilizando un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE ubicado en el Laboratorio de Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará, UIS. El equipo opera con geometría Da Vinci y está equipado con un tubo de rayos X (radiación Cu-  $K\alpha 1$   $\lambda=1.5406$  Å, 40 kV y 30 mA), un detector unidimensional LynxEye (con ángulo de apertura de  $2.93^\circ$ ), una rejilla divergente de 0.6 mm, dos ventanas soller axiales (primaria y secundaria) de  $2.5^\circ$  y filtro de níquel. La recolección de datos fue realizada en el rango de  $4.3^\circ$  a  $70,0^\circ$  ( $2\theta$ ), con un paso de  $0.02035^\circ$  ( $2\theta$ ) a 3s/paso.

La identificación de fases fue llevada a cabo usando la base de datos *Powder Diffraction File* (PDF-4 2016) del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) en el programa DIFFRAC.EVA (Giencke, 2007).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

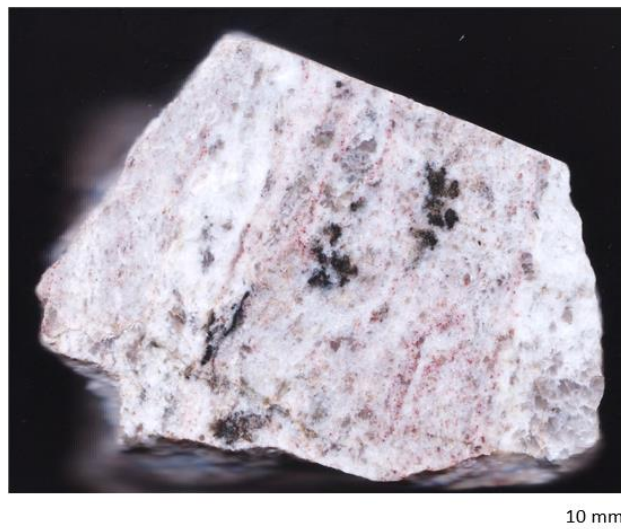
**3.3.4. Difracción de rayos X de monocristal.** El tamaño del cristal de crisoberilo escogido para el análisis fue de 0.13x 0.18x 0.22 mm, y el cristal de granate tenía dimensiones de 0.17x 0.09x 0.07 mm. El análisis de difracción de Rayos X de monocristal se realizó a temperatura ambiente usando un difractómetro Rigaku XTLab P200, ubicado en el Laboratorio de Rayos X del Parque Tecnológico Guatiguará, UIS. El equipo operó con radiación de molibdeno ( $\text{Mo K}\alpha$   $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ), a 50 kV y 30 mA, con un monocromador de grafito. Las imágenes se registraron usando un goniómetro Euleriano de 3-circulos equipado con un detector de área Rigaku Pilatius 200K. La reducción y la integración de los datos de intensidades se llevó a cabo usando el programa CrysAlisPro, propiedad de Bruker (Baker, 2013).

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Descripción litológica

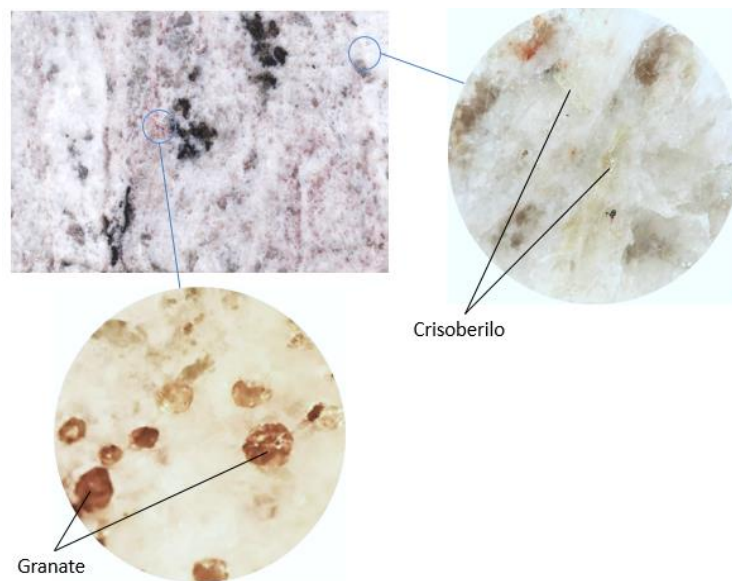
La roca es de aspecto equigranular con bandas discontinuas. Es maciza, es decir compacta y no presenta vetas (ver **Figura 11**). Su coloración es blanca-rosácea, predominantemente claro por lo que se propone composición dominante de minerales cuarzofeldespáticos, aunque también presenta moteados oscuros, que pueden provenir de alteraciones de minerales máficos, aquellos que tienen contenido importante de hierro y magnesio. Al observar de cerca se identifican minerales pseudocirculares de coloración roja, granate; y minerales alargados de coloración amarillo verdoso o eléctrico, crisoberilo (ver **Figura 12**).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES



*Figura 11.* Fotografía macro muestra de roca (12 SACZ ABO 8).

Nota: Muestra propiedad de los geólogos: Phd. Carlos Augusto Zuluaga Castrillón (cazuluagacas@unal.edu.co) y Msc. Carolina Jiménez Triana ([cjimenezt@unal.edu.co](mailto:cjimenezt@unal.edu.co)). Departamento de Geociencias, Universidad Nacional de Colombia-sede Bogotá.



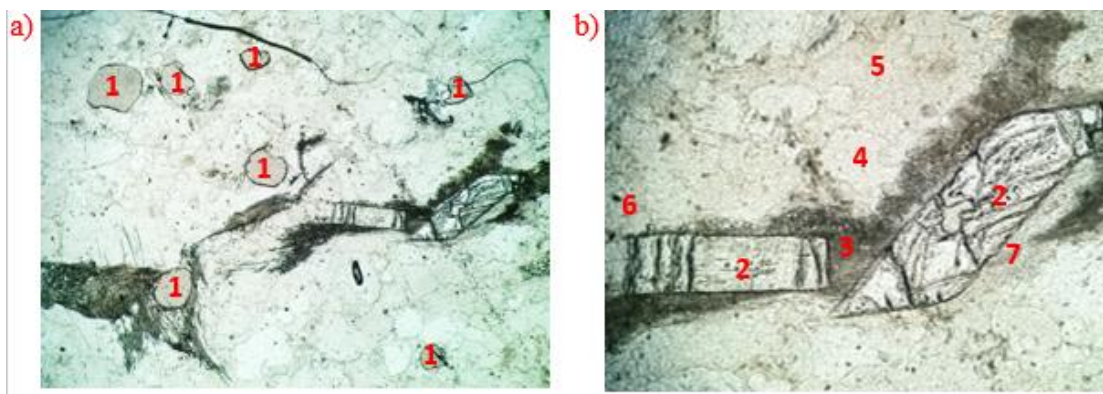
*Figura 12.* Fotografía de la muestra de roca 12 SACZ ABO 8 donde se observan los minerales de granate y crisoberilo.

Nota: Muestra propiedad de los geólogos: Phd. Carlos Augusto Zuluaga Castrillón (cazuluagacas@unal.edu.co) y Msc. Carolina Jiménez Triana ([cjimenezt@unal.edu.co](mailto:cjimenezt@unal.edu.co)). Departamento de Geociencias, Universidad Nacional de Colombia-sede Bogotá.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

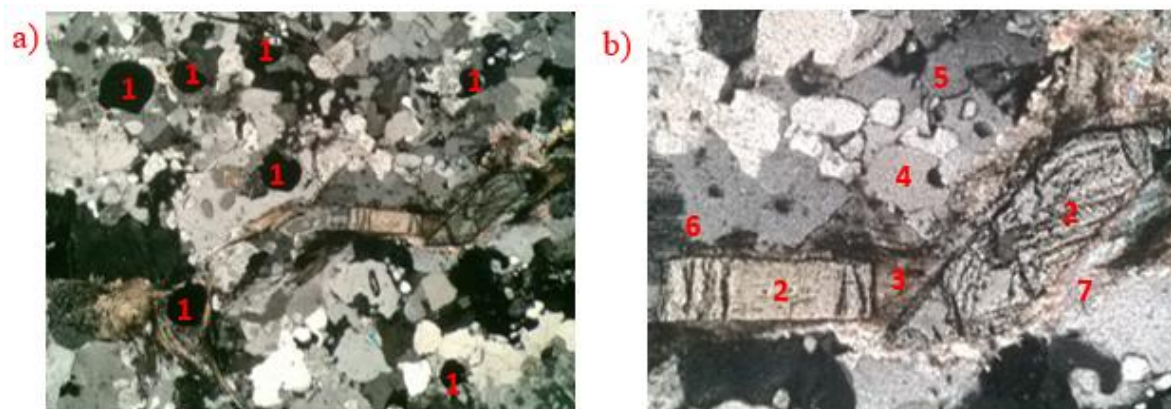
### 4.2. Caracterización petrográfica

La muestra de roca está constituida por cuarzo, feldespato alcalino, plagioclasa, silimanita, granate, crisoberilo y muscovita como se observa en la **Figura 13**. El granate se presenta de forma granular pseudocircular y se puede identificar en la muestra porque al utilizar el polarizador cruzado se ve de coloración negra debido a su naturaleza isotrópica (región 1) **Figura 14a**. Los cristales de crisoberilo poseen forma rectangular tabular y son anisotrópicos al observarlos con el polarizador cruzado (región 2) **Figura 14b**. La sillimanita está presente en la región 3 como cristales alargados de color pálido, (en forma de hilos) y debido a tal característica se conoce como variedad fibrolítica. La plagioclasa y el feldespato alcalino están presentes en las regiones 6 y 5, respectivamente, en forma de agregados granulares. El cuarzo se observa también en agregados granulares de geometría irregular en la región 4. Finalmente, la muscovita se presenta en la región 7 en forma de agregados hojosos y adquiere una coloración azul-violeta característica al ser observada con el polarizador cruzado (ver **Figura 15**). Es importante resaltar que, en esa figura, el cuarzo se observa de coloración oscura debido a que se encuentra en su posición de extinción.



*Figura 13.* Microfotografía de sección delgada de la muestra 12 SACZ ABO 8 con luz paralela a) 4X; b) 10X. Minerales presentes: 1. Granate; 2. Crisoberilo; 3. Sillimanita; 4. Cuarzo; 5. Feldespato alcalino; 6. Plagioclasa; 7. Muscovita.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES



*Figura 14.* Microfotografía de sección delgada de la muestra 12 SACZ ABO 8 con luz polarizada cruzada a) 4X; b) 10X. Minerales presentes: 1. Granate; 2. Crisoberilo; 3. Sillimanita; 4. Cuarzo; 5. Feldespato alcalino; 6. Plagioclasa; 7. Muscovita.



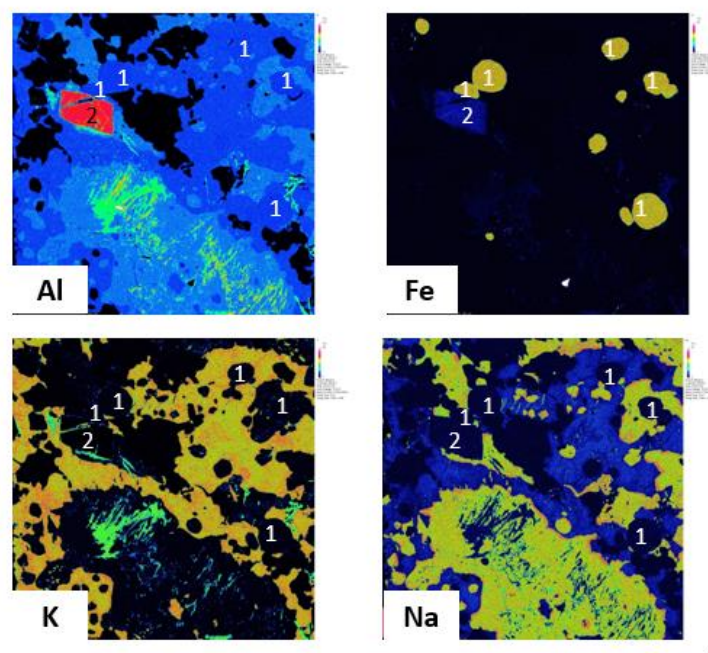
*Figura 15.* Microfotografía de sección delgada de la muestra 12 SACZ ABO 8 con luz polarizada 10X. Minerales presentes: 1. Granate; 2. Crisoberilo; 3. Sillimanita; 4. Cuarzo; 5. Feldespato alcalino; 7. Muscovita.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**4.3. Análisis de Microsonda electrónica**

A continuación, se muestran los mapas composicionales de color de la muestra 12 SACZ ABO 8 donde el granate corresponde a la región 1 y el crisoberilo a la región 2 (ver **Figura 16** y **Figura 17**). Para cada elemento los colores cálidos como blanco, fucsia, rojo, naranja indican alto contenido porcentual del elemento analizado; los colores tibios como verde y amarillo indican medio contenido porcentual del elemento; los colores fríos como azul y negro representan bajo o nulo contenido del elemento. Sin embargo, solo se observa una ilustración cualitativa de la distribución de los elementos.

El crisoberilo, representado en la región 2, tiene un alto contenido en aluminio, bajo contenido de hierro y sodio y nulo contenido de los demás elementos analizados. Para el granate, se observa un alto contenido de hierro y manganeso, medio contenido de magnesio, bajo contenido de silicio, aluminio, sodio y calcio; y nulo contenido de potasio.



*Figura 16.* Mapas composicionales de color de Al, K, Fe, Na para la muestra 12 SACZ ABO 8.

Minerales de interés 1. Granate; 2. Crisoberilo.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

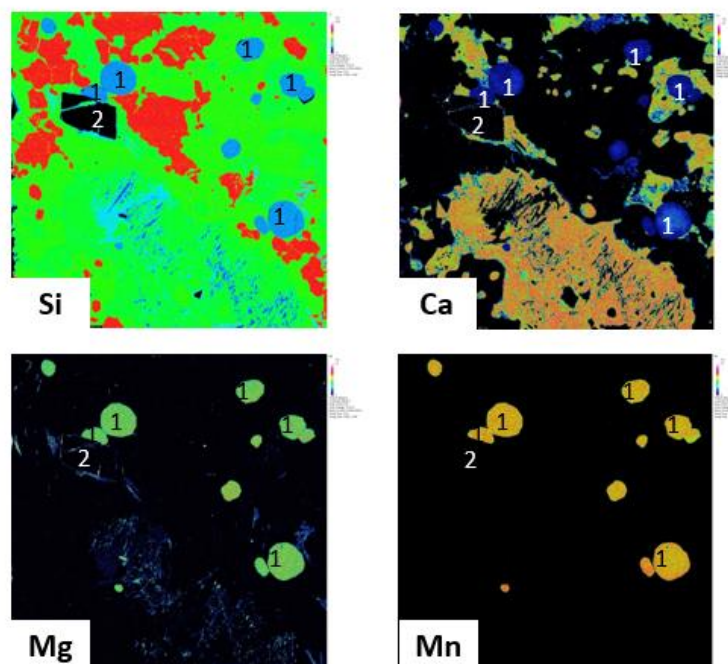


Figura 17. Mapas composicionales de color de Si, Ca, Mg, Mn para la muestra 12 SACZ ABO 8. Minerales de interés 1. Granate; 2. Crisoberilo.

Al tomar los mapas composicionales únicamente de la sección donde se encuentra el crisoberilo se confirma el alto contenido de aluminio que está regularmente distribuido en la muestra, como se observa en la **Figura 18**. Además, el contenido medio de hierro podría indicar la sustitución de cationes  $\text{Al}^{+3}$  por  $\text{Fe}^{+3}$  en el cristal. Finalmente, no se encuentra silicio en el crisoberilo.

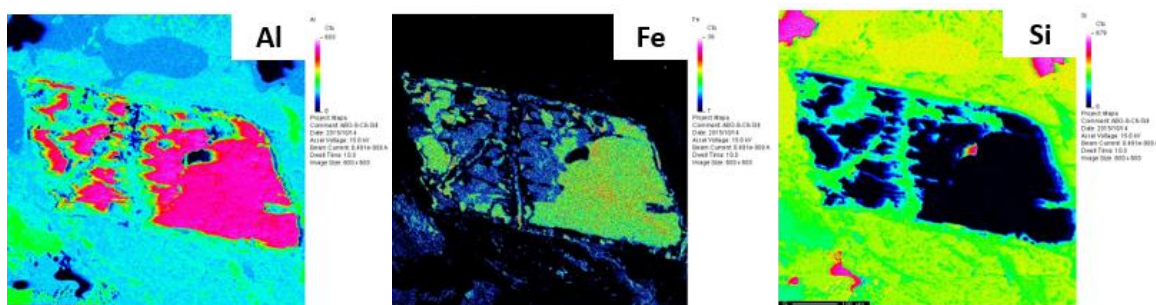
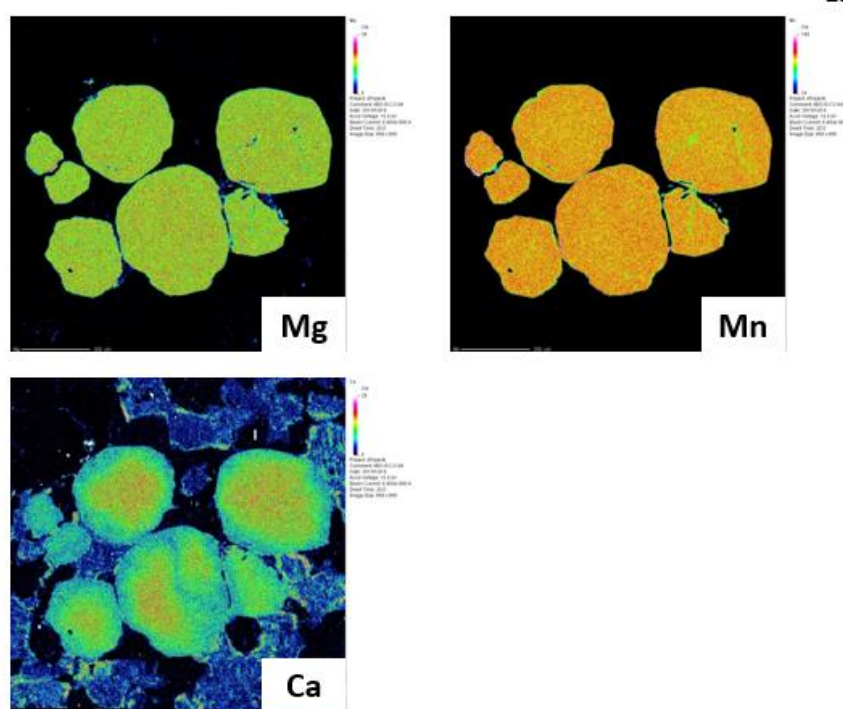


Figura 18. Mapas elementales de color de Al, Fe, Si para el crisoberilo.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

El mapa composicional más cercano del granate observado en la **Figura 19** muestra un alto contenido de manganeso, medio contenido de magnesio y de alta a baja concentración de calcio. Es importante resaltar que la concentración de calcio está zonada del núcleo hasta los bordes; mayor en el núcleo y menos en los bordes. La limitada velocidad de difusión en el granate le permite retener la zonación composicional, lo cual es de gran ayuda para reflejar su crecimiento y su historia de reacción (Chakraborty & Ganguly, 1991). Esto indica que al principio de la nucleación el contenido de calcio era alto y a medida que el cristal creció, este disminuyó.



*Figura 19.* Mapas elementales de color de Mg, Mn, Ca para el granate.

### 4.4. Química mineral del granate

A continuación, se describirán las principales características químicas del mineral analizado. La composición mineral del granate se presenta en la

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**Tabla 4.** Se observa que en los silicatos no hay sustitución isomórfica de aluminio de coordinación tetraédrica. Sin embargo, el aluminio sí se encuentra como el único catión en el sitio estructural [Y] según la fórmula general  $\{X_3\}[Y_2](Z_3)O_{12}$  propuesta por Novak & Gibbs (Menzer, 1926; Novak & Gibbs, 1971). Por esta razón, el granate estudiado se puede clasificar dentro del grupo de las pirlaspitas (Nesse, 2009a). Además, el sitio estructural {X} se encuentra constituido por una solución sólida de los siguientes cationes bivalentes: hierro, manganeso, magnesio y calcio, en proporción descendente.

Tabla 4.

*Composición mineral representativa del granate*

<b>Litología</b>		
<b>No. Muestra</b>	12ABO8	12ABO8
<b>No. Análisis</b>	1	2
<b>Peso %</b>		
<b>SiO<sub>2</sub></b>	37.730	37.830
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.000	0.000
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20.920	20.710
<b>FeO*</b>	26.830	26.980
<b>MnO</b>	10.800	10.980
<b>MgO</b>	1.950	2.020
<b>CaO</b>	1.450	1.340
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.050	0.030
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.000	0.000
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.000	0.000
<b>Total</b>	99.73	99.89
<b>Número de cationes (basado en 12 O)</b>		
<b>Si</b>	3.049	3.055
<b>Ti</b>	0.000	0.000
<b>Al</b>	1.992	1.971
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	1.813	1.822
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.000	0.000
<b>Mn</b>	0.739	0.751
<b>Mg</b>	0.235	0.243
<b>Ca</b>	0.126	0.116
<b>Na</b>	0.016	0.010

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

<b>Litología</b>		
<b>No. Muestra</b>	12ABO8	12ABO8
<b>No. Análisis</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>K</b>	0.000	0.000
<b>Cr</b>	0.000	0.000
<b>Total</b>	8.0	8.0
<b>Número de iones sobre la base de 12 O</b>		
<b>Si</b>	3.049	3.055
<b>Al<sup>IV</sup></b>	0.000	0.000
<b>Suma T</b>	3.049	3.055
<b>Al<sup>VI</sup></b>	1.992	1.971
<b>Cr</b>	0.000	0.000
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	0.000	0.000
<b>Ti</b>	0.000	0.000
<b>Suma Y</b>	1.992	1.971
<b>Mg</b>	0.235	0.243
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	1.813	1.822
<b>Mn</b>	0.739	0.751
<b>Ca</b>	0.126	0.116
<b>Suma X</b>	2.913	2.935
<b>Total</b>	7.954	7.959

Nota: \*El Fe total se considera como FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La composición mineral para la determinación de los miembros extremos del granate, según Chapman (Chapman, Clarke, & Daczko, 2016), se calculó de la siguiente manera:

$$Pyp = 100 \left[ \frac{Mg}{(Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)} \right] \quad Alm = 100 \left[ \frac{Fe^{2+}}{(Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)} \right]$$

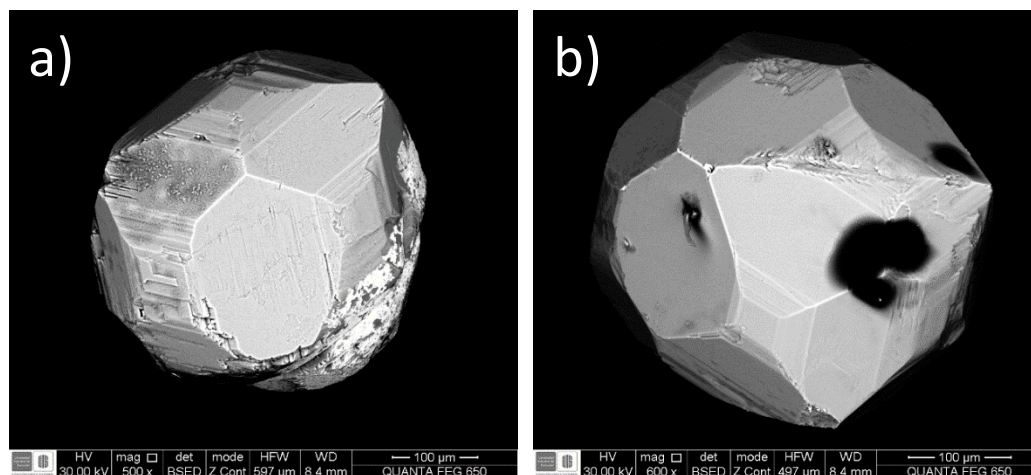
$$Sps = 100 \left[ \frac{Mn}{(Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)} \right] \quad Grs = 100 \left[ \frac{Ca}{(Fe^{2+} + Mn + Mg + Ca)} \right]$$

En consecuencia, los granates analizados son tipo almandino-espesartina: Alm<sub>62-63</sub>Pyp<sub>8-9</sub>Grs<sub>4-5</sub>Sps<sub>25-26</sub> y Alm<sub>62-63</sub>Pyp<sub>8-9</sub>Grs<sub>3-4</sub>Sps<sub>25-26</sub> para el análisis 1 y 2, respectivamente.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**4.5. Análisis de microscopía electrónica de barrido del granate**

Las imágenes BSE muestran la morfología del granate **Figura 20**. Se observa la forma dodecaédrica y giroedra del cristal. Las caras son euhédricas de cuatro lados y subhédricas de seis lados.



*Figura 20.* Imágenes BSE del granate

Los análisis semicuantitativos EDS se observan en las **Figura 21** y **Figura 22**. El análisis EDS mostró que las relaciones de masa Si:Al:O:Fe:Ca:Mg:Mn para el granate son 15.36:9.87:18.99:24.57:0.61:0.70:14.02 y 17.51:11.12:26.13:20.98:0.50:1.00:10.36 en los puntos analizados que se muestran en la **Figura 21** y **Figura 22**, respectivamente. Básicamente, los principales cationes de la estructura son hierro, manganeso, aluminio y silicio y que como se mencionó anteriormente en el análisis químico mineral, son de coordinación cúbica, octaédrica y tetraédrica, respectivamente.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

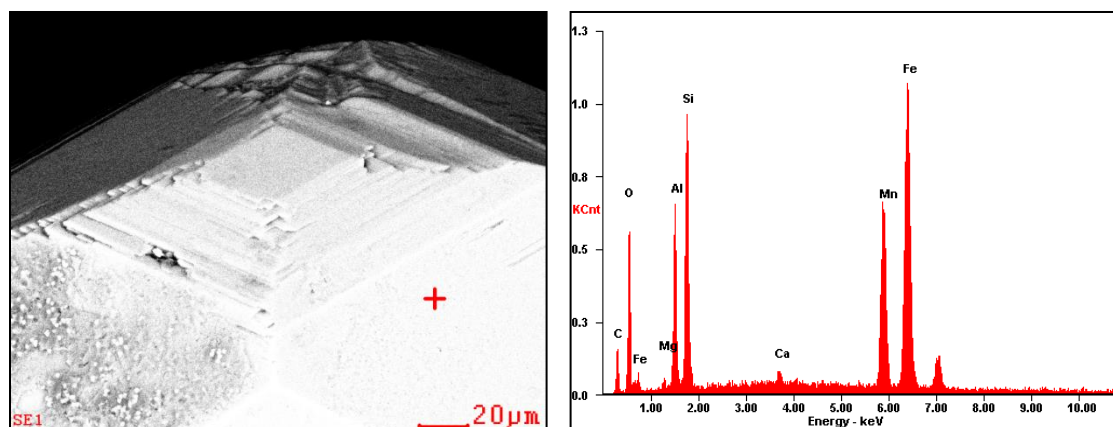


Figura 21. Imagen SEM y espectro EDS del granate (marcado como una cruz en la imagen). La aparición de carbono es debida al recubrimiento de grafito de la muestra antes del análisis SEM

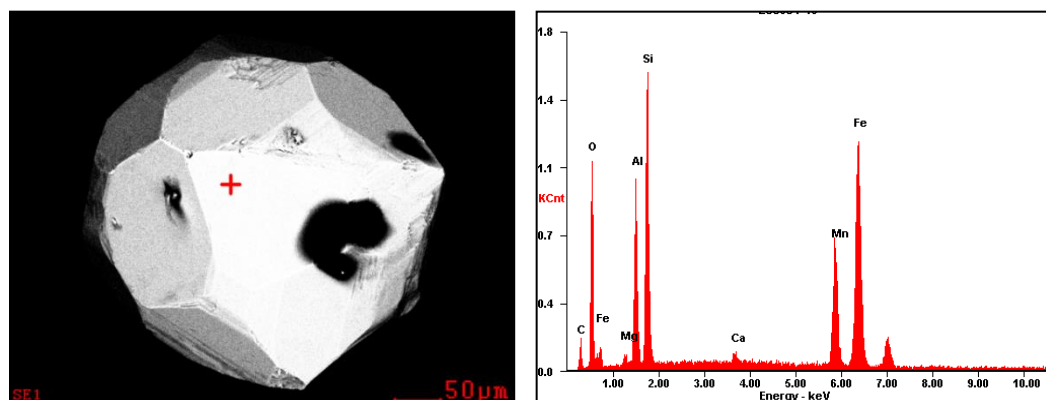


Figura 22. Imagen SEM y espectro EDS del granate (marcado como una cruz en la imagen). La aparición de carbono es debida al recubrimiento de grafito de la muestra antes del análisis SEM.

#### 4.6. Análisis de microscopía electrónica de barrido del crisoberilo

Las imágenes BSE mostradas en la **Figura 23** revelan la morfología alargada prismática del crisoberilo, que presenta estrías. El análisis EDS revela que las relaciones de masa O:Al:Si:Fe para el crisoberilo son 36.53:45.60:0.38:2.41. La mínima aparición de silicio es incoherente con los resultados observados en el análisis de composición de color realizado por microsonda electrónica y puede deberse a la inclusión de otra fase mineral en el crisoberilo que no pudo ser extraída del cristal de modo manual.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

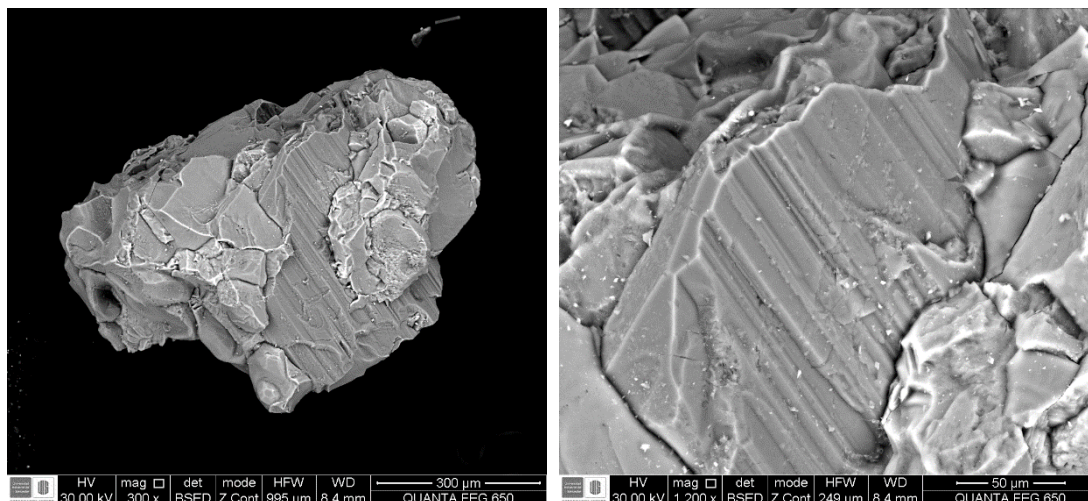


Figura 23. Imágenes BSE del crisoberilo

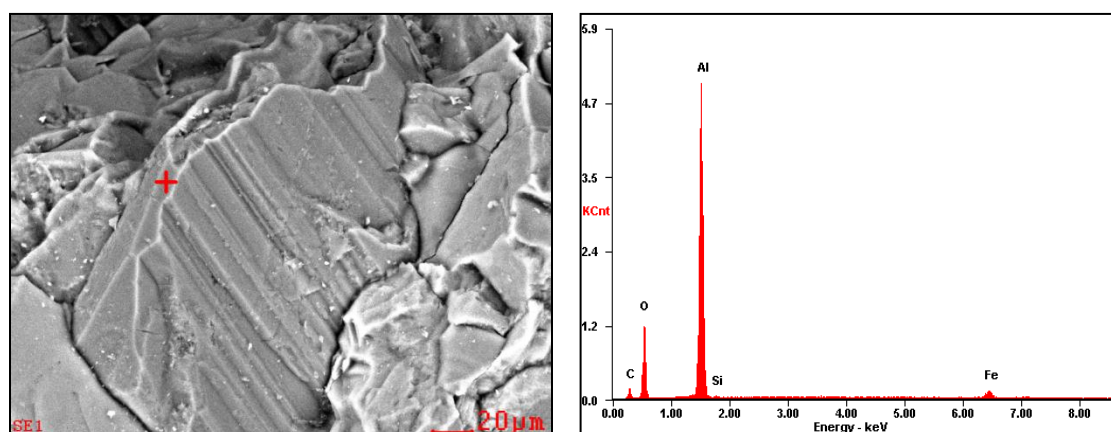


Figura 24. Imagen SEM y espectro EDS del crisoberilo (marcado como una cruz en la imagen).

La aparición de carbono es debida al recubrimiento de grafito de la muestra antes del análisis SEM.

#### 4.7. Difracción de rayos X de cristal único del crisoberilo

Se muestran las condiciones de tomas de datos de difracción de rayos X del cristal de crisoberilo en la **Tabla 5**. La estructura fue resuelta utilizando Métodos Directos con el programa SHELXS (Sheldrick, 2008) y refinada por Mínimos Cuadrados con el programa SHELXL (Sheldrick, 2015). Todos los átomos no hidrógenos fueron ubicados en el mapa de densidad electrónica y se refinaron

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

con factores de temperatura anisotrópicos y los parámetros de desplazamiento atómico se encuentran en el **Apéndice A**.

La estructura obtenida luego de la solución y el refinamiento indica que el mineral pertenece al sistema cristalino ortorrómbico con grupo espacial *Pnma* (*No 62*) con parámetros de celda  $a=9.4106(10)$  Å,  $b=5.4825(5)$  Å,  $c=4.4258(5)$  Å y  $V=228.34(4)$  Å<sup>3</sup>. Los datos cristalinos y de refinamiento se muestran en la **Tabla 5**. El grupo espacial *Pnma* indica que la celda unidad es de tipo primitiva y que presenta un plano de deslizamiento tipo *n* perpendicular al eje *a*; un plano de reflexión perpendicular al eje *b* y un plano de deslizamiento tipo *a* perpendicular al eje *c*.

Los parámetros de celda obtenidos son similares a los reportados por Farrell (1963) (ICSD código 34806) y, además, se compararon con archivos tipo CIF de estructuras del crisoberilo reportadas en la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Los resultados se muestran en la tabla **Tabla 6**. Los crisoberilos reportados con código 194290 y 183755 son naturales, provenientes de Brasil, mientras que los de código 72416 y 34806 son sintéticos. Todos se refieren a la estructura BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> excepto por el ICSD 183755, el cual presenta una solución sólida (Be(Al<sub>1.94</sub>Fe<sub>0.06</sub>)O<sub>4</sub>) de composición similar a la investigada en este trabajo. Se observa entonces, que la sustitución de Al<sup>3+</sup> por Fe<sup>3+</sup> no afecta significativamente el tamaño de la celda unidad puesto que los parámetros de celda varían en magnitud de 0.01 Å.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Tabla 5.

*Datos cristalinos, condiciones de toma de datos y refinamiento del crisoberilo*

<b>Datos cristalinos</b>	
Fórmula química	Be(Al <sub>1.94</sub> Fe <sub>0.06</sub> )O <sub>4</sub>
Peso molecular (g/mol)	128.70
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
<i>a, b, c</i> (Å)	9.4106 (10), 5.4825 (5), 4.4258 (5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	228.34 (4)
<i>Z</i>	4
Densidad calculada (Mg/m <sup>-3</sup> )	3.744
<i>F</i> (000)	251
<b>Toma de datos</b>	
Difractómetro	Rigaku Pilatus 200K
Temperatura (K)	293
Tipo de radiación	Mo K $\alpha$
Longitud de onda de la radiación (Å)	0.71073
$\mu$ (Mok $\alpha$ )	1.38 mm <sup>-1</sup>
$\Theta$ min.- máx. (°)	3.7- 27.5
<i>h, k, l</i>	-12:11, -7:7, -6:5
Reflexiones totales, únicas, observadas con $i > 2\sigma(i)$	1321, 329, 300
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.018
<b>Datos de refinamiento</b>	
<i>R</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.024
<i>wR</i> ( $F^2$ )	0.068
<i>S</i>	1.12
Densidades residuales $\Delta\rho$ mín. (e/ Å <sup>-3</sup> )	-0.72
Densidades residuales $\Delta\rho$ máx (e/ Å <sup>-3</sup> )	0.35

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Tabla 6.

*Comparación de los parámetros de celda obtenidos para el crisoberilo del presente trabajo con patrones de referencia de la base de datos ICSD*

<b>Código ICSD</b>	<b>Fórmula química</b>	<b><i>a</i></b>	<b><i>b</i></b>	<b><i>c</i></b>	<b>Grupo espacial</b>
Crisoberilo (presente trabajo)	Be(Al <sub>1.94</sub> Fe <sub>0.06</sub> )O <sub>4</sub>	9.4106 (10)	5.4825 (5)	4.4258 (5)	Pnma
72416	BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.4019 (9)	5.4746 (3)	4.4259 (2)	Pnma
183755	Be(Al <sub>1.98</sub> Fe <sub>0.02</sub> )O <sub>4</sub>	9.4203 (9)	5.4871 (5)	4.4331 (4)	Pnma
194290	Be(Al <sub>1.99</sub> Fe <sub>0.01</sub> )O <sub>4</sub>	5.4825 (1) *	9.4163 (2) *	4.43084 (8)	Pmnb*
34806	BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.404	5.476	4.427	Pnma

Nota: \*El cambio en las constantes de celda y el grupo espacial se debe a la transposición de los ejes a y b. En el sistema ortorrómbico, los ejes cristalográficos *a*, *b*, y *c* son intercambiables y los grupos espaciales resultantes son equivalentes en simetría.

El valor R refleja una buena consistencia entre los factores de estructura calculados y los observados ya que se encuentra dentro del rango óptimo propuesto por Clegg (0.02- 0.07), por Tilley (alrededor de 0.03) y por Massa (menor de 0.05) (Clegg, 2005; Massa, 2004; Tilley, 2006). Además, las densidades residuales no sobrepasan el rango  $\pm 1 \text{ e}/\text{\AA}^{-3}$ , una señal de que no quedó ningún átomo sin asignar, la cual valida también el modelo estructural planteado (Clegg, 2005).

Después de la solución estructural, la asignación de los átomos se realizó considerando la composición reportada en la literatura para el crisoberilo. El ion Fe<sup>3+</sup> de sustitución, determinado por las anteriores técnicas de caracterización, se añadió en las posibles posiciones atómicas (Al1, Al2 y Be1) y se refinó hasta alcanzar los valores óptimos de los índices de confiabilidad R, wR, S.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

De esta forma se encontró que el  $\text{Fe}^{3+}$  sustituye al  $\text{Al}^{3+}$  en el sitio estructural  $\text{Al}_{\text{I}}$  y su ocupancia es de 0.060 para el hierro y 0.940 para el aluminio. La suma de las ocupancias de hierro y aluminio debe ser igual a 1. Los intentos de refinamiento asumiendo el hierro en el sitio octaédrico  $\text{Al}_{\text{I}}$  o en los dos sitios Al no fueron satisfactorios. Las coordenadas atómicas fraccionarias y las ocupancias de los elementos que conforman la unidad asimétrica se muestran en la **Tabla 7**.

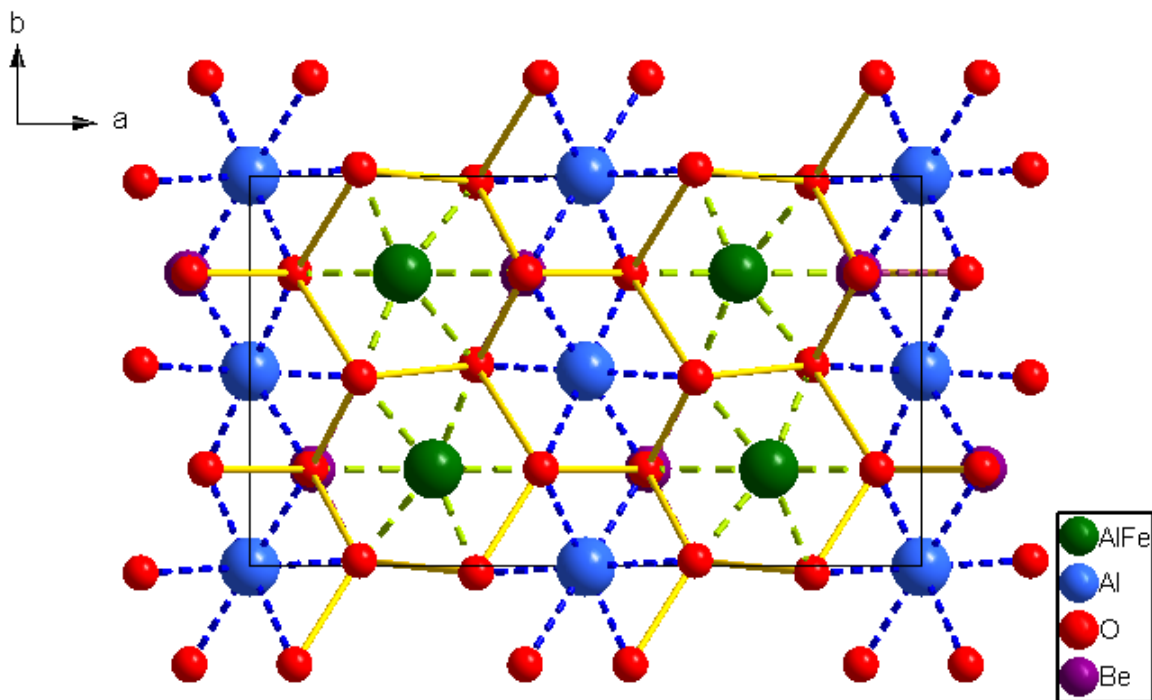
Tabla 7.

*Coordenadas atómicas fraccionarias del crisoberilo*

	Sitio	x	y	z	Occ (<1)
	Wyckoff				
Al1	4c	0.27302 (6)	0.25000	0.50538 (7)	0.940
Al2	4b	0.50000	0.50000	1.00000	
Fe1	4c	0.27302 (6)	0.25000	0.50538 (7)	0.060
O3	4c	0.43360 (11)	0.25000	0.2577 (2)	
O4	4c	0.59004 (11)	0.25000	0.7877 (3)	
O5	8d	0.33705 (7)	0.52588 (12)	0.74309 (17)	
Be1	4c	0.5928 (2)	0.25000	0.4336 (5)	

El empaquetamiento compacto hexagonal distorsionado de los iones de oxígeno se observa en la **Figura 25**. Los iones AlFe1 se encuentran en el sitio octaédrico  $\text{Al}_{\text{II}}$  que reporta Farrell (1963) con simetría de reflexión mientras que los iones Al2 ocupan centros de inversión de coordenadas (0,0,0; 0,1/2,0; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,1/2) Además, los átomos de berilio ocupan 1/8 de los sitios tetraédricos.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES



*Figura 25.* Empaquetamiento del crisoberilo en la celda unidad visto a través del eje *c*

Cada ion AlFe1, Al2 y Be1 en la estructura forma un poliedro de coordinación con los iones de oxígenos del empaquetamiento: un octaedro irregular para el AlFe1 y Al2 **Figura 26**, un tetraedro para el berilio **Figura 27**. Los octaedros forman cadenas paralelas a lo largo del eje *c*, que comparten vértices de oxígeno. Los parámetros geométricos se encuentran en el **Apéndice B**.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

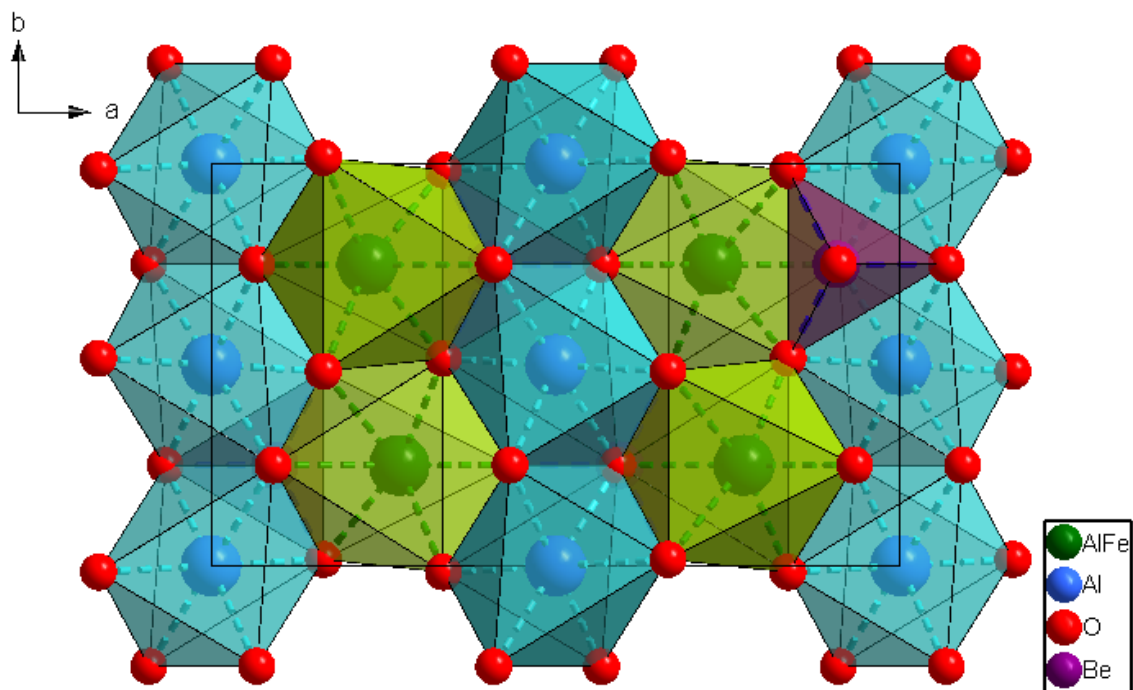


Figura 26. Diagrama de poliedros de coordinación del crisoberilo desde el eje *c*

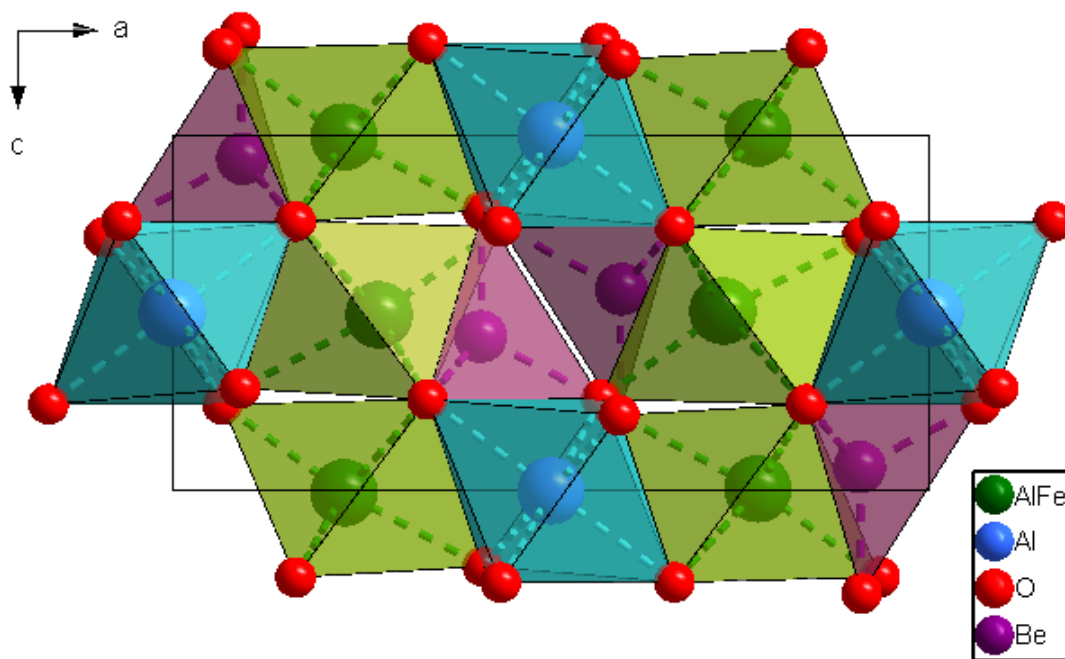
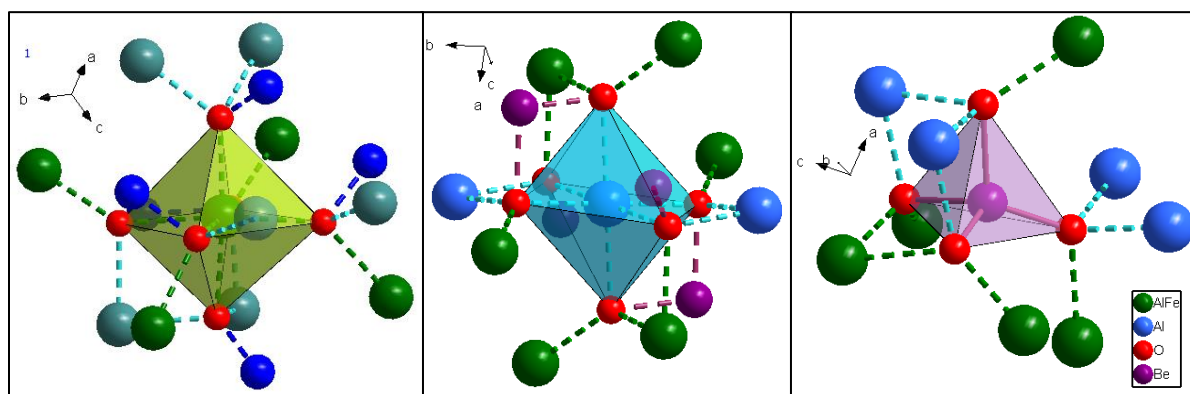


Figura 27. Diagrama de poliedros de coordinación del crisoberilo desde el eje *b*

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

El ambiente de coordinación de cada ion se muestra en la **Figura 28**. Se observa que en la estructura se cumple la segunda regla de Pauling sobre la estabilidad de compuestos iónicos, la cual establece que la carga eléctrica del anión y el catión es neutralizada localmente por los vecinos más próximos (Pauling, 1960). Cada anión  $O^{2-}$  está rodeado por dos cationes  $(AlFe1)^{3+}$  que aportan una carga neta +1, un catión  $(Al2)^{3+}$  que aporta una carga de +1/2 y un catión  $Be^{2+}$  que aporta +1/2. Así, la carga total -2 se neutraliza localmente con la carga catiónica total +2.



*Figura 28.* Ambiente de coordinación de los iones AlFe1, Al2, Be1

El octaedro de coordinación de AlFe1 tiene una distancia media de enlace (1.9405 Å) mucho mayor que la del octaedro Al2 (1.8886 Å), además presenta mayor distorsión de enlace (BLD, por sus siglas en inglés) y varianza de los ángulos octaédricos (OAV, por sus siglas en inglés). La distancia media de enlace Be-O es 1.6347 Å. Las medidas de enlace y los parámetros de distorsión de los poliedros de coordinación también se contrastaron con los archivos tipo CIF comparados anteriormente; los resultados se observan en la **Tabla 8**. La diferenciación de los iones Al se realizó según la posición de simetría que ocupan.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Todos los octaedros presentan distorsión trigonal y tetragonal, las cuales involucran cambios tanto en los ángulos octaédricos como en las longitudes de enlace. La distorsión trigonal es causada por la extensión o compresión a lo largo del eje  $S_6$  del octaedro mientras que la distorsión tetragonal es causada por la extensión o compresión del eje  $C_4$  (Robinson, Gibbs, & Ribbe, 1971). La distorsión BLD del octaedro  $Al_I$  es similar a la del ICSD 183755 y mucho menor al resto. La distorsión BLD del octaedro  $Al_{II}$  es igual a la del ICSD del crisoberilo sin sustitución 34806, aunque ninguna sobrepasa el 3% de distorsión. Las distorsiones en los ángulos del tetraedro son mucho mayores que las de los octaedros.

El volumen del poliedro de coordinación también se ve afectado por las variaciones BLD y OAV. Se observa que el crisoberilo estudiado presenta mayor volumen del octaedro  $Al_I$  y también un valor alto en el volumen del octaedro  $Al_{II}$ . Es importante resaltar que los volúmenes de los poliedros de coordinación se calcularon mediante la división en tetraedros generales y la posterior suma de sus volúmenes.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Tabla 8.

*Distancias de enlace (Å) y parámetros de distorsión de los poliedros de coordinación del crisoberilo comparado con otras estructuras tipo CIF de la base de datos ICSD*

	<b>Crisoberilo<sup>a</sup></b>	<b>72416</b>	<b>183755</b>	<b>194290</b>	<b>34806</b>
	(presente trabajo)				
Al <sub>I</sub> -O(1)	2 x 1.8694	2 x 1.8648	2 x 1.8684	2 x 1.8759	2 x 1.8605
Al <sub>I</sub> -O(2)	2 x 1.8894	2 x 1.8921	2 x 1.8927	2 x 1.8954	2 x 1.8924
Al <sub>I</sub> -O(3)	2 x 1.9110	2 x 1.9122	2 x 1.9133	2 x 1.9299	2 x 1.9166
<Al <sub>I</sub> -O>	1.8886	1.8897	1.8915	1.9004	1.8898
BLD <sup>b</sup>	0.82	0.88	0.81	1.03	1.03
OAV <sup>c</sup>	38.35	36.80	36.78	42.64	41.82
V (Å <sup>3</sup> )	9.5757	8.868	9.0355	8.9753	8.8570
Al <sub>II</sub> -O(1)	1.8669	1.8595	1.8654	1.8677	1.8616
Al <sub>II</sub> -O(2)	2 x 1.8690	2 x 1.8927	2 x 1.8972	2 x 1.8909	2 x 1.8937
Al <sub>II</sub> -O(2)	2 x 2.0196	2 x 2.0134	2 x 2.0197	2 x 2.0175	2 x 2.0165
Al <sub>II</sub> -O(3)	1.9504	1.9455	1.9541	1.9609	1.9406
<Al <sub>II</sub> -O>	1.9405	1.9362	1.9422	1.9409	1.9371
BLD	2.79	2.82	2.86	2.97	2.79
OAV	47.83	46.21	47.25	47.87	50.39
V (Å <sup>3</sup> )	10.1562	9.9987	10.1740	9.5773	9.8676
Be-O(1)	1.6887	1.5661	1.5671	1.5000	1.5791
Be-O(2)	2 x 1.6415	2 x 1.6440	2 x 1.6454	2 x 1.6532	2 x 1.6315
Be-O(3)	1.5671	1.6909	1.6949	1.7041	1.6872
<Be-O>	1.6347	1.6362	1.6382	1.6276	1.6323
BLD	2.07	2.14	2.17	3.92	1.68
TAV <sup>d</sup>	107.82	106.46	108.20	144.12	103.72
V (Å <sup>3</sup> )	2.1681	2.1860	2.1818	2.1218	2.1604

Nota: <sup>a</sup>En el crisoberilo: Al<sub>I</sub> se refiere al ion Al<sub>2</sub>, Al<sub>II</sub> al ion AlFe1, O(1) a O3, O(2) a O5, O(3) a O4.

<sup>b</sup>  $BLD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(X-O)_i - \langle X-O \rangle|}{\langle X-O \rangle} \%$ , n=número de enlaces catión-anión, X-O= distancia catión-anión (oxígeno) (Renner & Lehmann, 1986).

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

<sup>c</sup>  $OAV = \sigma_{\theta(oct)}^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90^\circ)^2 / 11$ , con  $\theta_i =$  ángulo de enlace O-M-O (Robinson et al., 1971).

<sup>d</sup>  $TAV = \sigma_{\theta(tet)}^2 = \sum_{i=1}^6 (\theta_i - 109.47^\circ)^2 / 5$  con  $\theta_i =$  ángulo de enlace O-T-O (Robinson et al., 1971).

Según reporta Nesse (2009), este mineral suele encontrarse en pegmatitas graníticas. Sin embargo, el crisoberilo del presente estudio se encuentra en una roca cuya formación se da en procesos metamórficos de alta temperatura y presión media. La naturaleza de estos procesos metamórficos y las condiciones ambientales pueden influir, desde el punto de vista geológico, con la geometría del cristal y las distorsiones poliédricas que se observan. Desde el punto de vista estructural, estas distorsiones se forman por la repulsión de los cationes que se aproximan bastante en los lados opuestos de las aristas formadas por O-O que se comparten entre los octaedros y tetraedros. Entonces, las distancias O-O de las aristas que se comparten entre poliedros son menores que las no compartidas (Jaffe, 1996).

#### 4.8. Difracción de rayos X de cristal único del granate

Se muestran las condiciones de toma de datos de difracción de rayos X del cristal de granate en la **Tabla 9**. La estructura fue resuelta utilizando Métodos Directos con el programa SHELXS (Sheldrick, 2008) y refinada por Mínimos Cuadrados con el programa SHELXL (Sheldrick, 2015). Todos los átomos no hidrógenos fueron ubicados en el mapa de densidad electrónica y se refinaron con factores de temperatura anisotrópicos y los parámetros de desplazamiento atómico se encuentran en el Apéndice C.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

La estructura obtenida luego de la solución y el refinamiento indican que el mineral pertenece al sistema cristalino cúbico con grupo espacial  $Ia-3d$  (No 230) con parámetros de celda  $a= 11.4527$  (6) Å y  $V= 1502.2$  (2) Å<sup>3</sup>. Los datos cristalinos y de refinamiento se muestran en la **Tabla 9**.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

Tabla 9.

*Datos cristalinos, condiciones de toma de datos y refinamiento del granate*

<b>Datos cristalinos</b>	
Fórmula química	(Fe <sub>1.8</sub> Mn <sub>0.72</sub> Mg <sub>0.48-δ</sub> Ca <sub>δ</sub> )Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Peso molecular (g/mol)	481.99
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	<i>Ia-3d</i>
<i>a</i> (Å)	11.4527 (6)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1502.2 (2)
<i>Z</i>	8
Densidad calculada (Mg/m <sup>-3</sup> )	4.262
<i>F</i> (000)	1876
<b>Toma de datos</b>	
Difractómetro	Rigaku Pilatus 200K
Temperatura (K)	293
Tipo de radiación	Mo K $\alpha$
Longitud de onda de la radiación (Å)	0.71073
$\mu$ (Mok $\alpha$ )	5.49 mm <sup>-1</sup>
$\Theta$ min.- máx. (°)	3.7- 27.5
<i>h, k, l</i>	-6:13, -7:15, -10:15
Reflexiones totales, únicas, observadas con $i > 2\sigma(i)$	1063, 167, 157
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.028
<b>Datos de refinamiento</b>	
<i>R</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.037
<i>wR</i> ( $F^2$ )	0.099
<i>S</i>	1.13
Densidades residuales $\Delta\rho$ mín. (e/ Å <sup>-3</sup> )	-1.63
Densidades residuales $\Delta\rho$ máx (e/ Å <sup>-3</sup> )	0.49

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

El grupo espacial  $Ia-3d$  indica que la celda unidad es de tipo centrada en el cuerpo y que presenta un plano de deslizamiento tipo  $a$  perpendicular al eje  $a$ , un eje de rotoinversión de orden 3 ( $120^\circ$ ) paralelo a la dirección cristalográfica  $[111]$  y un plano de deslizamiento tipo  $d$  perpendicular a la dirección  $[110]$ . Al igual que en el crisoberilo, el valor R refleja una buena consistencia entre los factores de estructura calculados y los observados.

A pesar de que el granate estudiado es de tipo almandino-espesartina de acuerdo al análisis de química mineral, el tamaño de la celda unidad determinada es más pequeño y se asemeja al de la variedad de granate piropo, según lo reportado por Nesse(2009) y Deer(1992). La constante de celda obtenida fue comparada con archivos tipo CIF de estructuras de granate reportadas en la base de datos ICSD. Es importante resaltar que la mayoría de estructuras reportadas en la base de datos corresponden a granates de escandio, germanio, galio, itrio, erbio, vanadio, lantano, zirconio. Entonces, la comparación de la constante de celda se realizó con dos granates de cobalto en el sitio estructural {X} (ICSD 80825 y 81358) y con dos granates que presentan sustitución sólida de hierro-aluminio en [Y] y de hierro-silicio en (Z) (ICSD 239220 y 239921), los cuales fueron más similares estructuralmente al granate del presente trabajo. Los resultados se muestran en la **Tabla 10**, donde se observa que el granate estudiado tiene el menor valor para la constante de celda  $a$ , la cual aumenta en mayor proporción al aumentar Z-O y en menor proporción al aumentar X-O (ver **Tabla 12**) (Schingaro et al., 2016). Por esta razón, los ICSD 239220 y 239221 presentan los valores más altos para la constante de celda  $a$ , y los ICSD 80825 y 80358 tienen un valor un poco más alto que el del granate estudiado.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Tabla 10.

*Comparación de la constante de celda obtenida para el granate con patrones de referencia de la base de datos ICSD*

<b>Código ICSD</b>	<b>Fórmula química</b>	<b><i>a</i></b>	<b>Grupo espacial</b>
Granate (presente trabajo)	$(\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.72}\text{Mg}_{0.48-\delta}\text{Ca}_{\delta})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.4527 (6)	<i>Ia-3d</i>
80825	$\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.4603 (2)	<i>Ia-3d</i>
81358	$\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11.4597 (2)	<i>Ia-3d</i>
239220	$\text{Ca}_3(\text{Al}_{0.54}\text{Fe}_{1.46})(\text{Si}_{2.634}\text{Fe}_{0.412})\text{O}_{12}$	12.14470 (10)	<i>Ia-3d</i>
239221	$\text{Ca}_3(\text{Al}_{0.536}\text{Fe}_{1.464})(\text{Si}_{2.805}\text{Fe}_{0.192})\text{O}_{12}$	12.10390 (10)	<i>Ia-3d</i>

Novak (1971) propone la siguiente ecuación para calcular la constante de celda teórica, asumiendo que tal parámetro es una función aditiva de las proporciones moleculares y que está relacionado con el tipo de iones presente:

$$a(\text{Å}) = 9.04 + 1.61r(X) + 1.89r(Y)$$

Donde  $r(X)$  y  $r(Y)$  son los radios iónicos medios de los cationes X y Y, usando el radio efectivo del oxígeno (1.38 Å) de Shannon y Prewitt (Shannon, 1976). De acuerdo a las distancias de enlace que se presentan en la **Tabla 12**, los radios iónicos medios de los cationes X y Y para el granate estudiado son 0.90 y 0.50, respectivamente. Así, la constante de enlace teórica para la estructura es 11.43 Å; con una diferencia de 0.019 Å de la constante determinada.

Las coordenadas atómicas fraccionarias de los átomos de la unidad asimétrica se observan en la **Tabla 11**. En las coordenadas (0, 1/4, 1/8) se encuentra una solución sólida de los iones Fe1, Mn1, Mg1 y Ca1, cada uno con una ocupancia respectiva de 0.600, 0.240, 0.160- $\delta$  y  $\delta$ , respectivamente. La suma de las ocupancias es igual a 1. Aunque el análisis de microsonda y

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

química mineral revelaban al calcio como catión ubicado en el sitio estructural {X}, la baja concentración de este ion (aproximadamente 0.121 apfu) es una limitación en XRD. Para el refinamiento estructural, se añadieron los valores de ocupancia cercanos de los iones Fe1, Mn1, Mg1, obtenidos por el análisis de química mineral, variándose hasta obtener los mejores valores R pero los intentos de refinamiento utilizando calcio proporcionaba valores R y S más altos, probablemente por su zonación de núcleo a borde dentro del granate, por lo cual se realizó sin considerar este ion. De este modo, aunque se indica la presencia de este ion en la solución sólida con una ocupancia relativa de  $\delta$ , no se puede cuantificar de forma inequívoca en la determinación estructural.

Tabla 11.

*Coordenadas atómicas fraccionarias del granate*

	Sitio Wyckoff	x	y	z	Occ. (<1)
Fe1	24c	0.00000	0.25000	0.12500	0.600
Mn1	24c	0.00000	0.25000	0.12500	0.240
Mg1	24c	0.00000	0.25000	0.12500	0.160
Al1	16a	0.25000	0.25000	0.25000	
Si2	24d	0.00000	0.25000	0.37500	
O2	96h	0.09726 (11)	0.20139 (11)	0.28426 (12)	

La estructura consiste en tetraedros SiO<sub>4</sub>, octaedros AlO<sub>6</sub>, y dodecaedros triangulares (Fe-Mn-Mg)O<sub>8</sub> como se observa en la **Figura 29**, tal como la geometría reportada por Menzer (Menzer, 1926). La estructura de la celda unidad construida por los respectivos poliedros de coordinación se muestra en la **Figura 30**. Paralelo al eje b se observan cadenas escalonadas formadas por dodecaedros y tetraedros que comparten una arista, las cuales son cruzadas por cadenas de

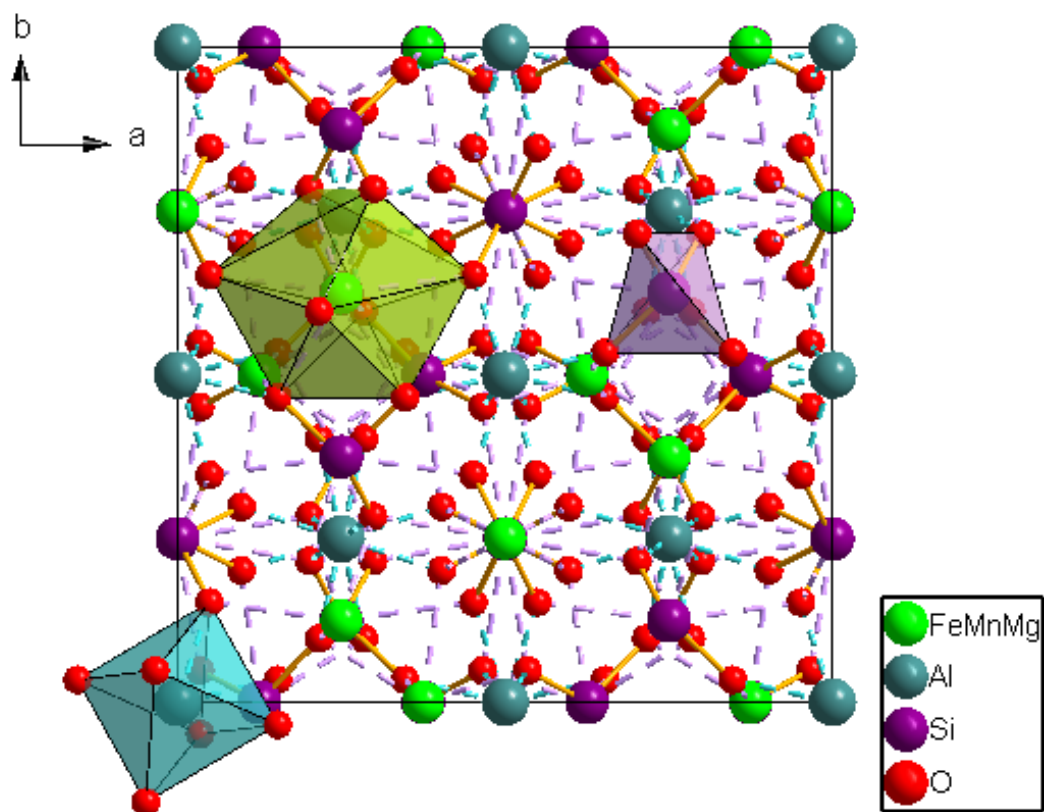
## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

octaedro-dodecaedro-octaedro-tetraedro, donde el octaedro también comparte una arista con el dodecaedro mientras que el tetraedro comparte únicamente un vértice con el tetraedro.

Se observa que los oxígenos, ubicados en los vértices de cada poliedro, son compartidos y que cada uno de ellos está coordinado por un ion  $\text{Si}^{+4}$ , un ion  $\text{Al}^{+3}$  y dos iones  $(\text{Fe-Mn-Mg})^{+2}$  (ver **Figura 31**). Los iones Fe-Mn-Mg aportan una carga neta de  $+1/2$ , el ion Al aporta una carga de  $+1/2$  y el ion Si aporta una carga de  $+1$ , por lo cual se ve satisfecha la carga negativa local del oxígeno. Los parámetros geométricos se encuentran en el

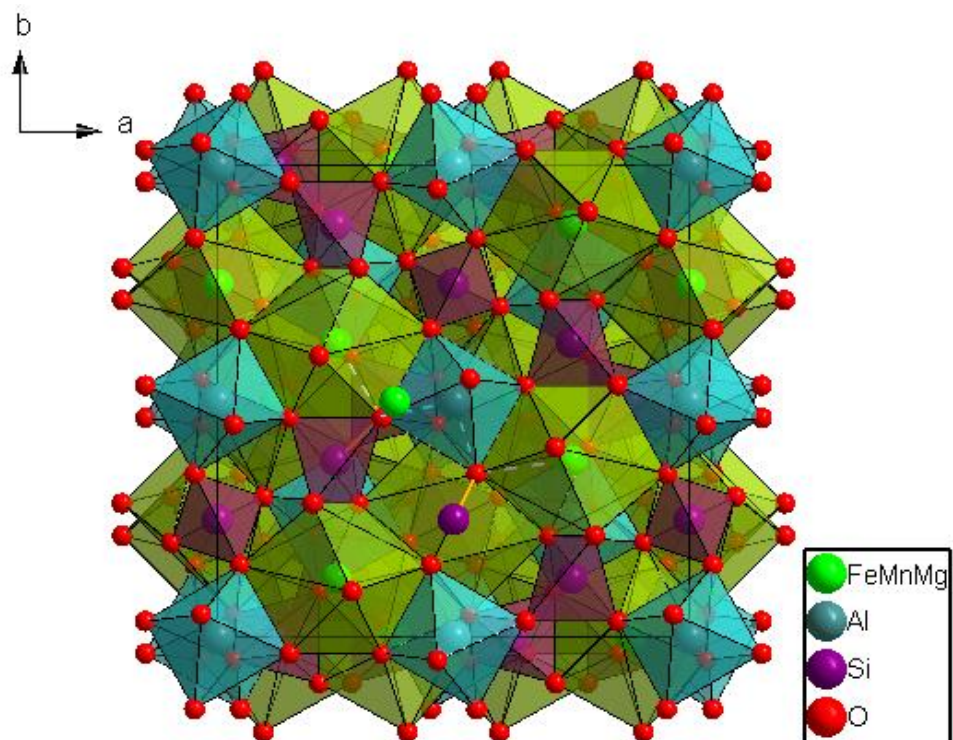
**Apéndice D.**

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

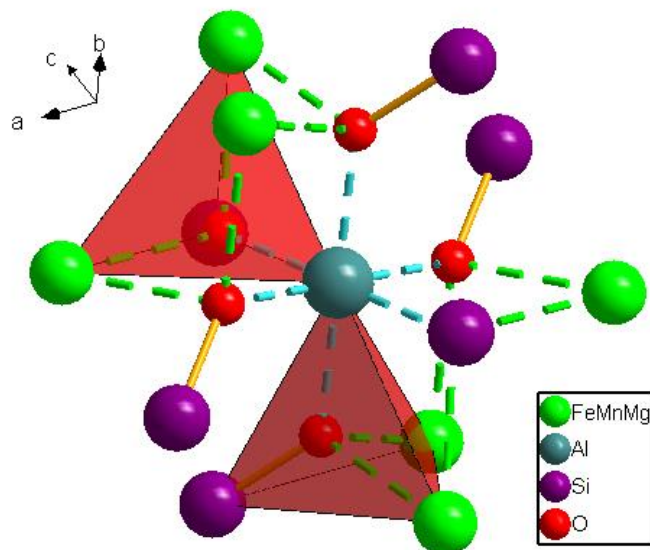


*Figura 29.* Empaquetamiento del granate en la celda unidad visto a través del eje  $c$  que muestra los poliedros de coordinación de los iones  $\text{FeMnMg}$ ,  $\text{Al}$  y  $\text{Si}$

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES



*Figura 30.* Poliedros de coordinación en la celda unidad del granate visto a través del eje *c*.



*Figura 31.* Ambiente de coordinación tetraédrico del ion de oxígeno en el granate

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Los parámetros de distorsión también fueron contrastados con estructuras encontradas en la base de datos, como se observa en la **Tabla 12**. Los volúmenes de los poliedros de coordinación se calcularon mediante la división en tetraedros generales y la posterior suma de sus volúmenes. Es importante resaltar que, en la estructura del granate, no se presenta distorsión tetragonal en los octaedros de aluminio ni distorsión de enlace en los tetraedros de silicio, puesto que las distancias de enlace son iguales; únicamente se observan cambios en los ángulos de enlace de los respectivos poliedros. El granate estudiado presenta la mayor distorsión BLD y TAV. Además, presenta la menor distorsión OAV. Tanto las distancias de enlace Y-O y Z-O como los volúmenes de los poliedros de coordinación octaédricos y tetraédricos son los menores.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Tabla 12.

*Distancias de enlace (Å) y parámetros de distorsión de los poliedros de coordinación del granate comparado con estructuras tipo CIF de la base de datos ICSD.*

	<b>Granate (presente trabajo)<sup>a</sup></b>	<b>80825</b>	<b>81358</b>	<b>239220</b>	<b>239221</b>
Y-O(1)	6 x 1.8772	6 x 1.8889	6 x 1.8875	6 x 2.0080	6 x 2.0074
<Y-O>	1.8772	1.8889	1.8875	2.0080	2.0074
BLD <sup>b</sup>	0	0	0	0	0
OAV <sup>c</sup>	1.38	4.23	4.59	0.24	0.45
V (Å <sup>3</sup> )	8.8152	8.9700	8.9492	10.7936	10.8600
Z-O(1)	4 x 1.6219	4 x 1.6343	4 x 1.6369	4 x 1.6839	4 x 1.6714
<Z-O>	1.6219	1.6343	1.6369	1.6839	1.6714
BLD	0	0	0	0	0
TAV <sup>d</sup>	51.80	51.17	50.31	33.78	32.78
V (Å <sup>3</sup> )	2.1488	2.1986	2.2099	2.4201	2.3673
X-O(1)	4 x 2.2085	4 x 2.2097	4 x 2.2104	4 x 2.3712	4 x 2.3655
X-O(1)	4 x 2.3611	4 x 2.3353	4 x 2.3325	4 x 2.5176	4 x 2.5104
<X-O>	2.2848	2.2725	2.2714	2.4444	2.4380
BLD	3.34	2.76	2.69	2.99	2.97

Nota:<sup>a</sup> En el granate estudiado Y=Al, Z=Si y X=FeMnMgCa.

<sup>b</sup>  $BLD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(X-O)_I - \langle X-O \rangle|}{\langle X-O \rangle} \%$ , n=número de enlaces catión-anión, X-O= distancia catión-anión (oxígeno) (Renner & Lehmann, 1986).

<sup>c</sup>  $OAV = \sigma_{\theta(oct)}^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90^\circ)^2 / 11$ , con  $\theta_i$ = ángulo de enlace O-M-O (Robinson et al., 1971).

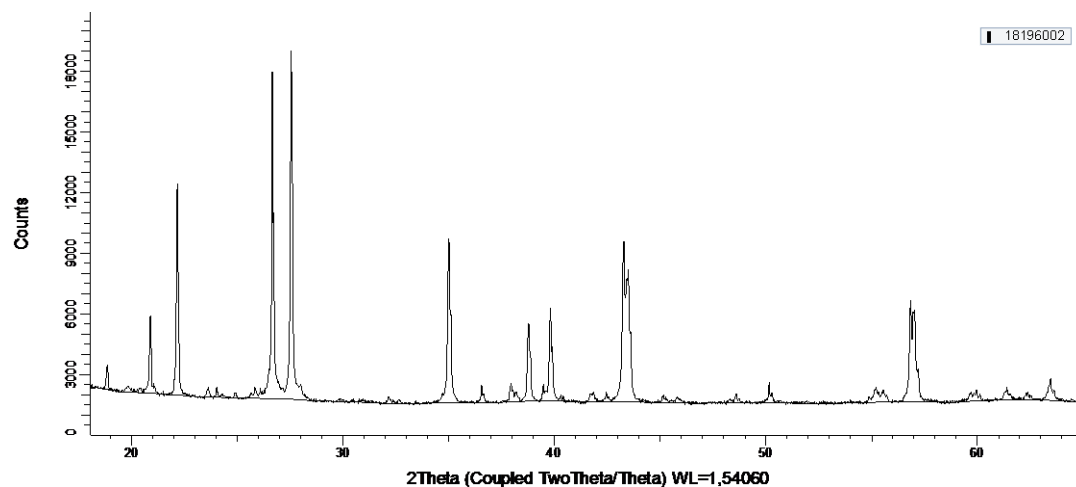
<sup>d</sup>  $TAV = \sigma_{\theta(tet)}^2 = \sum_{i=1}^6 (\theta_i - 109.47^\circ)^2 / 5$  con  $\theta_i$ = ángulo de enlace O-T-O (Robinson et al., 1971).

#### 4.9. Difracción de rayos X de muestras policristalinas del crisoberilo

El patrón de difracción obtenido para el crisoberilo se muestra en la **Figura 32**. Las fases cristalinas se estudiaron por comparación utilizando la base de datos *PDF-4 2016* con el programa DIFFRAC.EVA (Giencke, 2007). Los resultados obtenidos se observan en la **Tabla 13** y el patrón

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

de polvo comparado con las fases cristalinas encontradas se observa en la **Figura 33**. Es importante resaltar que la muestra presenta otras fases cristalinas asociadas, muchas de las cuales se observan en las microfotografías mostradas en la sección **4.2. Caracterización petrográfica, p. 51** ( véase **Figura 13 y Figura 14**).



*Figura 32. Patrón de polvo del crisoberilo.*

Por otra parte, en la muestra de crisoberilo se encuentran dos tipos de crisoberilo: uno de ellos no presenta sustitución en sus componentes ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) mientras el otro presenta una solución sólida de hierro y aluminio ( $\text{Be}(\text{Al}_{1.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_4$ ). La última corresponde a una relación de componentes muy cercana a la determinada en la XRD de cristal único (ver **p. 55**).

Tabla 13.

*Fases identificadas en la muestra de crisoberilo*

<b>Fase cristalina</b>	<b>Fórmula química de la fase</b>	<b>Código PDF</b>
Siderofilita férrica 1M	$\text{KFe}_{2.4}\text{Al}_{2.2}\text{Si}_{2.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	04-017-1458
Albita cálcica, ordenada	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$	00-041-1480
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	00-046-1045
Crisoberilo	$\text{BeAl}_2\text{O}_4$	00-011-0448
Muscovita-2M1	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	04-017-9606
Nontronita	$(\text{Na,Ca})_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	00-058-2026
Crisoberilo	$\text{Be}(\text{Al}_{1.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_4$	01-083-6907

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

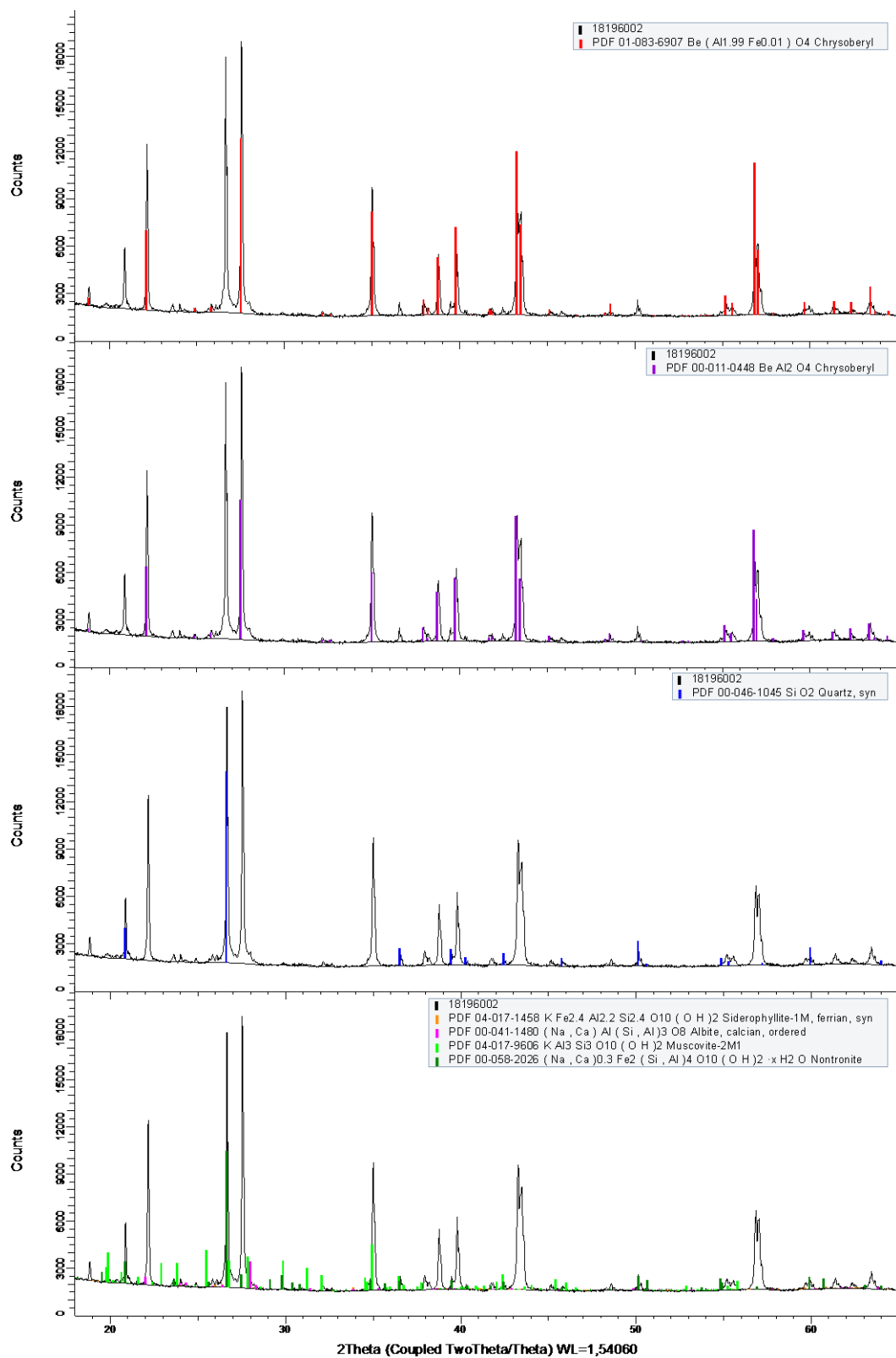
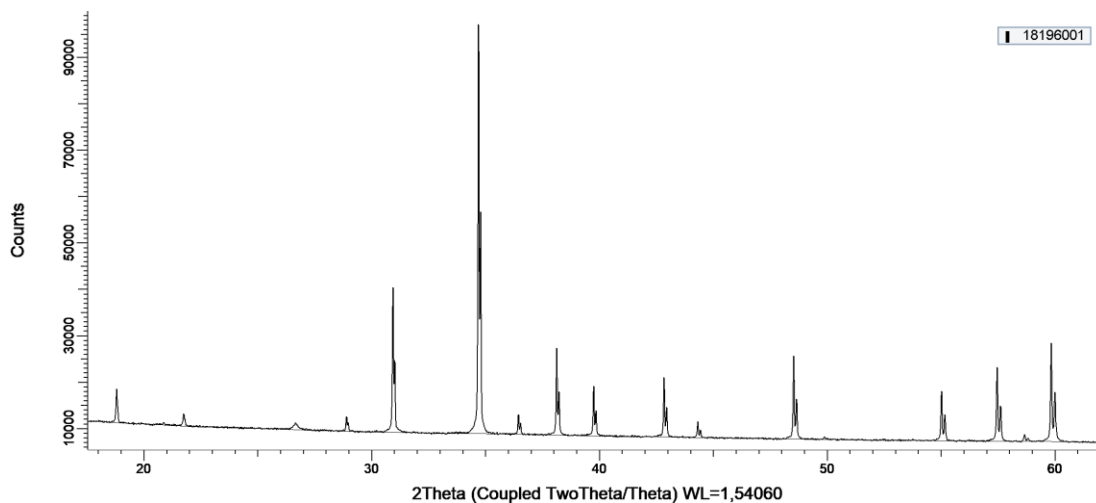


Figura 33. Patrón de polvo comparado con las fases cristalinas crisoberilo ( $\text{Be}(\text{Al}_{1.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_4$ ), crisoberilo ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) cuarzo, muscovita, siderofilita, albita y nontronita (de arriba a abajo).

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

**4.10. Difracción de rayos X de muestras policristalinas del granate**

El patrón de difracción obtenido para el granate se muestra en la Figura 34. Las fases cristalinas se estudiaron por comparación utilizando la base de datos *PDF-4 2016* con el programa *DIFFRAC.EVA* (Giencke, 2007). Los resultados obtenidos se observan en la **Tabla 14**. En este caso, se observan tres tipos de fases cristalinas de granate de la variedad almandino, la misma que fue calculada para el granate estudiado (ver **p. 51**). En particular, una de las fases encontradas tiene una solución sólida de hierro-magnesio ( $\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{2.4}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ) y la otra de hierro-manganeso  $\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{2.1}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . La tercera fase encontrada tiene una solución sólida en el sitio estructural [Y] de hierro-aluminio ( $\text{Fe}_{3.30}\text{Al}_{1.70}(\text{SiO}_4)_3$ ). Estas tres fases son similares a la del granate estudiado puesto que presentan los mismos iones composicionales. El patrón de polvo comparado con las fases cristalinas encontradas se observa en la **Figura 35**.



*Figura 34.* Patrón de polvo del granate.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

Tabla 14.

*Fases identificadas en la muestra de granate*

Fase cristalina	Fórmula química de la fase	Código PDF
Almandino magnesio, syn	$Mg_{0.6}Fe_{2.4}Al_2(SiO_4)_3$	04-012-1539
Almandino manganésico, syn	$Mn_{0.9}Fe_{2.1}Al_2(SiO_4)_3$	04-002-2522
Almandino, syn	$Fe_{3.30}Al_{1.70}(SiO_4)_3$	04-015-9398

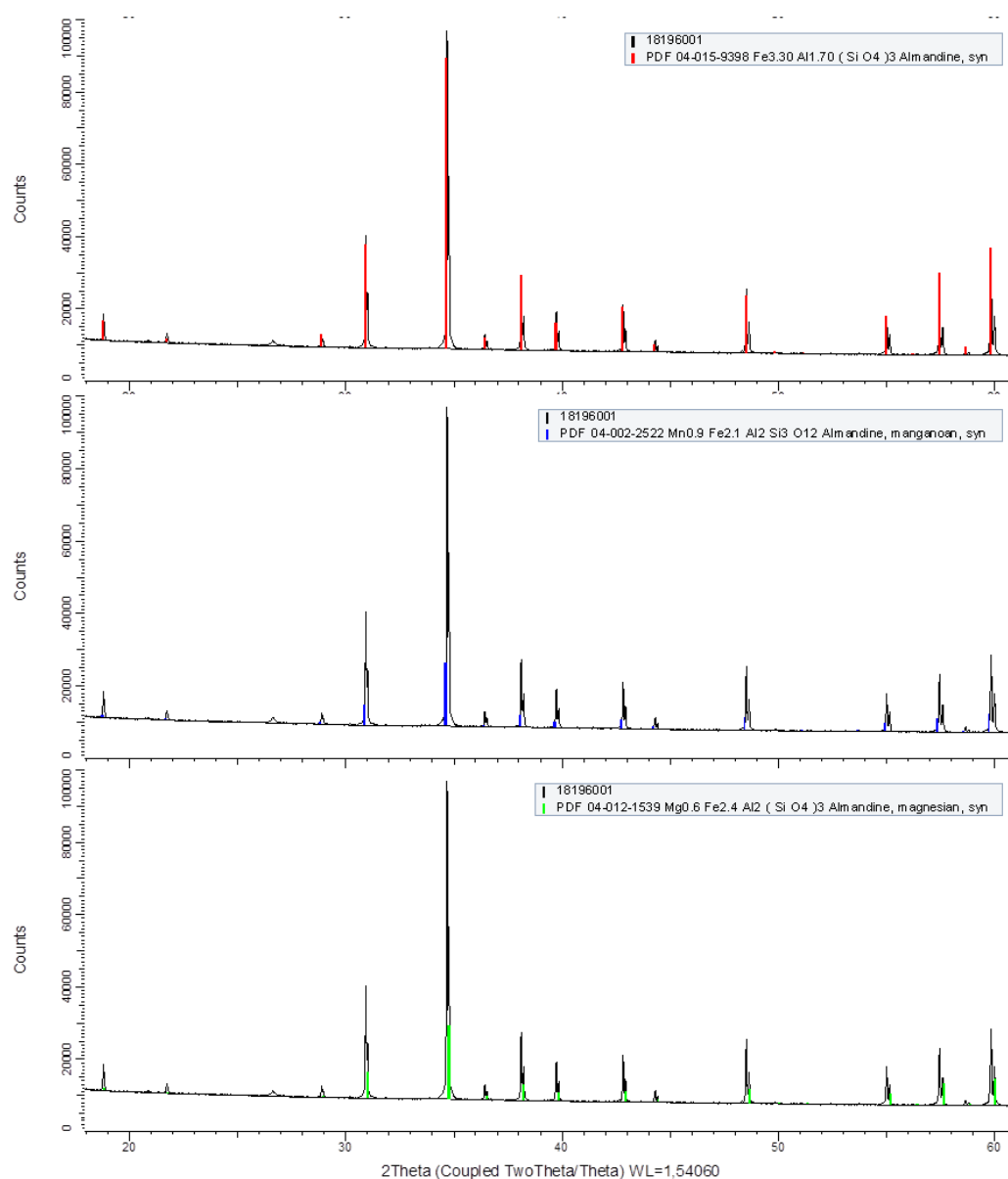


Figura 35. Patrón de polvo de granate comparado con las fases cristalinas almandino, almandino manganoso, almandino magnésico (de arriba a abajo).

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

El análisis cuantitativo de las fases identificadas en el granate del presente trabajo se realizó mediante el método de Rietveld utilizando el programa TOPAS (Coelho, 2018); a partir del patrón de polvo obtenido para el granate y dos patrones de polvo de la base de datos ICSD que fueron seleccionados de acuerdo con la coincidencia de picos en el análisis cualitativo, con códigos ICSD 80673 y 50619. Los resultados obtenidos se observan en la **Tabla 15**. El valor de  $\chi^2$  es 2.91.

Tabla 15.

*Resultados del análisis cuantitativo utilizando el método de Rietveld para el granate*

<b>Fase cristalina</b>	<b>Fórmula química de la fase</b>	<b>Código ICSD</b>	<b>Wt% Rietveld</b>	<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>R<sub>exp</sub></b>
Almandino	$(\text{Fe}_{2.25}\text{Mg}_{0.42}\text{Mn}_{0.26}\text{Ca}_{0.08})(\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.04})(\text{SiO}_4)_3$	50619	1.4 (8)	1.05	3.06
Almandino	$\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	80673	98.6 (8)	1.95	5.65

## 5. Conclusiones

En la muestra de roca 12 SACZ ABO 8 se observó la presencia de cuarzo, feldespato alcalino, plagioclasa, silimanita, granate, crisoberilo y muscovita.

Los mapas composicionales de color, realizados por microsonda electrónica mostraron alto contenido de aluminio y contenido medio de hierro para el crisoberilo. Por otra parte, en el granate se observa contenido alto de hierro y manganeso, contenido medio de magnesio, silicio, aluminio y mayor contenido de calcio en el núcleo que en los bordes (zonación composicional). El análisis de química mineral reveló la composición mineral del granate, el cual es de tipo almandino-espesartina según sus relaciones catiónicas.

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

El crisoberilo estudiado presenta una morfología alargada, prismática. La determinación estructural muestra que cristaliza en un sistema ortorrómbico con grupo espacial  $Pnma$  ( $N^{\circ}$  62) y parámetros de celda  $a= 9.4106(10) \text{ \AA}$ ,  $b=5.4825(5) \text{ \AA}$ ,  $c=4.4258(5) \text{ \AA}$  y  $V= 228.34(4) \text{ \AA}^3$ . La fórmula química hallada es  $\text{Be}(\text{Al}_{1.94}\text{Fe}_{0.06})\text{O}_4$ , con una solución química en el sitio estructural  $\text{Al}_{II}$ . Los valores R y wR son 0.024 y 0.068, respectivamente. Se evaluaron las constantes de celda y los parámetros de distorsión de los poliedros de coordinación contrastando la información obtenida del refinamiento con archivos tipo CIF de estructuras similares, reportadas en la base de datos ICSD. Los poliedros de coordinación del crisoberilo estudiado presentan distorsiones trigonales y tetragonales. También se analizaron los ambientes de coordinación de los iones que conforman la celda unidad. El análisis de difracción de polvo muestra que el crisoberilo presenta dos tipos de crisoberilo: una sin sustitución isomorfa de hierro ( $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ ) y otra con sustitución de hierro ( $\text{Be}(\text{Al}_{1.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_4$ ), de relaciones composicionales muy cercanas a la determinada por XRD de monocristal.

El granate estudiado presenta una morfología dodecaédrica con caras euhédricas y subhédricas. La determinación estructural muestra que cristaliza en un sistema cúbico con grupo espacial  $Ia-3d$  ( $N^{\circ}$  230) y parámetros de celda  $a= 11.4527 (6) \text{ \AA}$  y  $V= 1502.2 (2) \text{ \AA}^3$ . La fórmula química obtenida según la determinación estructural fue  $(\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.72}\text{Mg}_{0.48-\delta}\text{Ca}_{\delta})\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ . La baja concentración de calcio es una limitación en XRD convencional y por lo tanto la determinación estructural se realizó sin este ion. Los valores R y wR son 0.037 y 0.099, respectivamente. Se evaluó la constante de celda y los parámetros de distorsión de los poliedros de coordinación contrastando la información obtenida del refinamiento con archivos tipo CIF de estructuras similares, reportadas en la base de datos ICSD. El patrón de polvo muestra tres tipos de fases mineralógicas de granate

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

de la variedad almandino, con soluciones sólidas diferentes  $(Mg_{0.6}Fe_{2.4}Al_2(SiO_4)_3$ ,  $Mn_{0.9}Fe_{2.1}Al_2(SiO_4)_3$ ,  $Fe_{3.30}Al_{1.70}(SiO_4)_3$ ). En el análisis cuantitativo utilizando el método de Rietveld se obtuvo que el patrón obtenido puede ser simulado de forma adecuada por una fase de almandino sin sustitución catiónica  $(Fe_3Al_2(SiO_4)_3)$  y una fase de almandino con solución sólida  $(Fe_{2.25}Mg_{0.42}Mn_{0.26}Ca_{0.08})(Al_{1.96}Fe_{0.04})(SiO_4)_3$  las cuales representan el 98.6(8)% y 1.4(8)% respectivamente.

**Referencias bibliográficas**

- André, A. (2013). *Early Days of X-Ray Crystallography*. Oxford: Oxford University Press.
- Baker, D. (2013). *CrysAlisPro: Data Collection and Processing Software for Agilent X-ray Diffractometers*. Retrieved from [https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/CrysAlis\\_Pro\\_User\\_Manual.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/CrysAlis_Pro_User_Manual.pdf)
- Blake, A., Clegg, W., Cole, J., Evans, J., Main, P., Parsons, S., & Watkin, D. (2009). *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*. (W. Clegg, Ed.) (second edi). Great Britain: Oxford University Press.
- Borchardt-Ott, W. (2011). *Crystallography: An Introduction* (Third edit). Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16452-1>
- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe, M. A., & Willis, B. T. M. (2006). Intensity of diffracted intensities. In *International Tables for Crystallography* (pp. 554–595). Chester, England: International Union of Crystallography. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000600>
- Castellanos, O., & Ríos, C. (2005). EPMA: Microsonda Electrónica; principios de funcionamiento. *Revista Colombiana de Tecnología de Avanzadas*, 2(6), 1–6.
- Castellanos, O., Ríos, C., & Takasu, A. (2008). A new approach on the tectonometamorphic mechanisms associated with P-T paths of the Barrovian-Type Silgará Formation at the Central Santander Massif, Colombian Andes. *Earth Sciences Research Journal*, 12(2), 125–155.
- Castro, A. (2015). *Petrografía de rocas ígneas y metamórficas* (1st ed.). Madrid: Paraninfo, SA.
- Chakraborty, S., & Ganguly, J. (1991). Compositional Zoning and Cation Diffusion in Garnets. In *Diffusion, Atomic Ordering, and Mass Transport* (pp. 120–175). New York: Springer, New

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

York, NY. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9019-0\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9019-0_4)

Chapman, T., Clarke, G. L., & Daczko, N. R. (2016). Crustal differentiation in a thickened Arc-

Evaluating Depth dependences. *Journal of Petrology*, 57(3), 595–620.

<https://doi.org/10.1093/petrology/egw022>

Clegg, W. (2005). *Crystal Structure Determination*. New York: Oxford University Press.

Cline, C. (1979). Physical properties of BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Journal of Materials Science*,

14, 941–944.

Coelho, A. A. (2018). TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating

computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied*

*Crystallography*, 51(1), 210–218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>

Cullity, B. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. United States of America: Addison-Wesley

Publishing Company, Inc.

Deer, w. A., Zussman, J., & Howie, R. A. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals*

(second edi). New York: Wiley.

Dinnebier, R., & Billinge, S. (2008). *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Cambridge: The

Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847558237>

Farrell, E. F., Fang, J., & Newham, R. E. (1963). Refinement of the chrysoberyl structure. *The*

*American Mineralogist*, 48(616), 804–810.

García, C., & Campos, N. (2000). Composición química y mineralogía de las biotitas metamórficas

del sector central del Macizo de Santander, Colombia. *Boletín de Geología*, 22(37), 18–27.

García, C., Ríos, C., & Castellanos, O. (2005). Medium-pressure metamorphism in the central

Santander Massif, Eastern Cordillera, Colombian Andes. *Boletín de Geología*, 27(2), 43–68.

Geller, S. (1960). Magnetic Interactions and Distribution of Ions in the Garnets. *Journal of Applied*

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

*Physics*, 31(5), S30–S37. <https://doi.org/10.1063/1.1984593>

Geller, S. (1967). Crystal chemistry of the garnets. *Zeitschrift Für Kristallographie*, 125, 1–47.

Giacovazzo, C., Monaco, H., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., & Catti, M. (1998). *Fundamentals of Crystallography. IUCr Texts on Crystallography*. Oxford: Oxford University Press.

Giencke, J. (2007). *Introduction to EVA: A Complete Orientation to Features and Functions*. Retrieved from [http://www.uky.edu/KGS/lab/xrdsched/EVA\\_Intro-T88-E00031.pdf](http://www.uky.edu/KGS/lab/xrdsched/EVA_Intro-T88-E00031.pdf)

Glusker, J. P., Lewis, M., & Rossi, M. (1994). *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. United States of America: Wiley-VCH.

Goldsmith, R., Marvin, R., & Mehnert, H. (1971). Radiometric ages in the Santander Massif, Eastern Cordillera, Colombian Andes. *Geological Survey Research, D(750–D)*, 44–49.

Gribble, C. D., & Hall, A. J. (1985). *A practical introduction to optical mineralogy*. London: George Allen & Unwin.

Hammond, C. (2009). *The basics of crystallography and diffraction* (3rd ed.). New York: Oxford University Press.

Hänni, H. A. (2010). Chrysoberyl: a gemstone with many faces. *The Australian Gemmologist*, 24(3), 3–5.

Harris, K. D. M., & Williams, P. A. (2014). Powder Diffraction. In *Structure from Diffraction Methods* (pp. 1–81). Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118695708.ch1>

Hudson Institute of Mineralogy. (n.d.-a). Chrysoberyl: Chrysoberyl mineral information and data. Retrieved October 16, 2018, from <https://www.mindat.org/min-1039.html>

Hudson Institute of Mineralogy. (n.d.-b). Garnet Group: Garnet Group mineral information and

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

- data. Retrieved October 16, 2018, from <https://www.mindat.org/min-10272.html>
- Jaffe, H. W. (1996). *Crystal Chemistry and Refractivity*. New York: Dover Publications, INC.
- Jenkins, R., & Snyder, R. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons, Inc.
- Kanchiang, K., Bootchanont, A., Witthayarat, J., Pramchu, S., Thanasuthipitak, P., & Yimnirun, R. (2016). X-ray absorption spectroscopy and density functional analysis of the Fe<sup>3+</sup> distribution profile on Al sites in a chrysoberyl crystal, BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Fe<sup>3+</sup>. *Journal of Applied Crystallography*, 49(2), 385–388. <https://doi.org/10.1107/S160057671600042X>
- Maner, J., & Catlos, E. (2018). Electron Microprobe (EPMA). Retrieved May 15, 2018, from <http://www.jsg.utexas.edu/microbeam/epma/>
- Massa, W. (2004). *Crystal Structure Determination* (Second edi). New York: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06431-3>
- Menzer, G. (1926). Die Kristallstruckture von Granat. *Z. Kristallogr.*, 63, 157–158.
- Nesse, W. D. (2009a). *Introduction to mineralogy*. New York: Oxford University Press.
- Nesse, W. D. (2009b). *Introduction to optical mineralogy* (Internatio). New York: Oxford University Press.
- Nestola, F., Merli, M., Nimis, P., Parisatto, M., Kopylova, M., Stefano, A. D., ... Manghnani, M. (2012). In situ analysis of garnet inclusion in diamond using single-crystal X-ray diffraction and X-ray micro-tomography. *European Journal of Mineralogy*, 24(4), 599–606. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2212>
- Newham, R. E., Farrell, E. F., & Fang, J. (1963). *Crystal Structure, Synthesis and Magnetic Properties of Chrysoberyl. Technical Report no. 183*.
- Novak, G. A., & Gibbs, G. V. (1971). The crystal chemistry of the silicate garnets. *American*

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

*Mineralogist*, 56, 791–825. <https://doi.org/10.1180/minmag.1968.036.281.07>

Patterson, A. L. (1934). A Fourier Series Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals. *Physical Review*, 46(5), 372–376.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.372>

Pauling, L. (1960). *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals : an introduction to modern structural chemistry*. Cornell University Press.

Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2005). *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. United States of America: Springer.

Reed, S. J. B. (2005). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology* (2nd ed.). New York: Cambridge University Press.

Renner, B., & Lehmann, G. (1986). Correlation of angular and bond length distortions in TO4 units in crystals. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials*, 175(1–4), 43–60.

<https://doi.org/10.1524/zkri.1986.175.14.43>

Robinson, K., Gibbs, G. V, & Ribbe, P. H. (1971). Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science (New York, N.Y.)*, 172(3983), 567–570.

<https://doi.org/10.1126/science.172.3983.567>

Santoro, R. P., & Newham, R. E. (1964). Magnetic Properties of Chromium Chrysoberyl. *Journal of the American Ceramic Society*, 47(10), 491–492. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13796.x>

Scalvi, R. M. F., Li, M. S., & Scalvi, L. V. A. (2005). Thermal annealing-induced electric dipole relaxation in natural alexandrite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31(10), 733–737.

<https://doi.org/10.1007/s00269-004-0442-7>

Schingaro, E., Lacalamita, M., Mesto, E., Ventruti, G., Pedrazzi, G., Ottolini, L., & Scordari, F.

## ESTUDIO CRISTALOGRÁFICO DE MINERALES

- (2016). Crystal chemistry and light elements analysis of Ti-rich garnets. *American Mineralogist*, 101(2), 371–384. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5439>
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Tilley, R. (2006). *Crystals and Crystal Structures*. England: John Wiley & Sons, Inc.
- Walling, J. C., Jenssen, H. P., Morris, R. C., O'Dell, E. W., & Peterson, O. G. (1979). Tunable-laser performance in  $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ . *Optics Letters*, 4(6), 182. <https://doi.org/10.1364/OL.4.000182>

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

## Apéndices

Apéndice A. Parámetros de desplazamiento atómico(Å<sup>2</sup>) del crisoberilo

	Uiso*/Ueq	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Al1	0.0034 (2)	0.0027 (4)	0.0041 (3)	0.0033 (3)	0.0000	0.0001	0.0000 (1)
Al2	0.0027 (2)	0.0026 (4)	0.0029 (3)	0.0027 (3)	0.0005 (2)	0.0000	0.0001 (1)
Fe1	0.0034 (2)	0.0027 (4)	0.0041 (3)	0.0033 (3)	0.0000	0.0001	0.0000 (1)
O3	0.0034 (3)	0.0027 (6)	0.0043 (5)	0.0033 (5)	0.0000	0.0000 (4)	0.0000 (4)
O4	0.0035 (3)	0.0040 (6)	0.0036 (5)	0.0029 (5)	0.0000	0.0002 (4)	0.0000 (4)
O5	0.0041 (3)	0.0044 (5)	0.0047 (4)	0.0033 (5)	-0.0004 (3)	0.0000	-0.0006 (3)
Be1	0.0048 (5)	0.0055 (9)	0.0054 (8)	0.0035 (7)	0.0000	0.0009	0.0000 (8)

## Apéndice B. Parámetros geométricos del crisoberilo

Distancias de enlace (Å)			
Fe1-O4 <sup>i</sup>	1.9503 (12)	Al1-O5	1.8960 (8)
Fe1-O5 <sup>ii</sup>	2.0169 (8)	Al1-O5 <sup>iv</sup>	2.0169 (8)
Fe1-O5 <sup>iii</sup>	1.8960 (8)	Al1-O5 <sup>iii</sup>	1.8960 (8)
Fe1-O5	1.8960 (8)	Al2-O5 <sup>v</sup>	1.9110 (7)
Fe1-O5 <sup>iv</sup>	2.0169 (8)	Al2-O4	1.8653 (8)
Fe1-O3	1.8669 (11)	Al2-O5	1.9110 (7)
Al1-O4 <sup>i</sup>	1.9503 (12)	Al2-O3 <sup>vi</sup>	1.8894 (7)
Al1-O5 <sup>ii</sup>	2.0169 (8)	Al2-O3 <sup>vii</sup>	1.8894 (7)
Al1-O3	1.8669 (11)	Al2-O4 <sup>viii</sup>	1.8653 (8)
Ángulos de enlace (°)			
O3-Fe1-O5 <sup>iv</sup>	94.46 (3)	O4 <sup>i</sup> -Al1-O5 <sup>iii</sup>	91.15 (3)
O3-Fe1-O4 <sup>i</sup>	172.05 (5)	O4-Al2-O5	95.64 (4)
O3-Fe1-O5 <sup>ii</sup>	94.46 (3)	O3 <sup>vi</sup> -Al2-O4	85.48 (4)
O3-Fe1-O5 <sup>iii</sup>	93.93 (3)	O3 <sup>vii</sup> -Al2-O4	94.52 (4)
O5-Fe1-O5 <sup>iv</sup>	89.62 (3)	O4-Al2-O4 <sup>viii</sup>	180.00
O4 <sup>i</sup> -Fe1-O5	91.15 (3)	O4-Al2-O5 <sup>v</sup>	84.35 (4)

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

O5-Fe1-O5 <sup>ii</sup>	166.38 (4)	O3 <sup>vi</sup> -Al2-O5	97.29 (4)
O5-Fe1-O5 <sup>iii</sup>	100.50 (3)	O3 <sup>vii</sup> -Al2-O5	82.71 (4)
O4 <sup>i</sup> -Fe1-O5 <sup>iv</sup>	79.45 (4)	O4 <sup>viii</sup> -Al2-O5	84.36 (4)
O5 <sup>iv</sup> -Fe1-O5 <sup>ii</sup>	79.05 (3)	O5-Al2-O5 <sup>v</sup>	180.00
O5 <sup>iv</sup> -Fe1-O5 <sup>iii</sup>	166.38 (4)	O3 <sup>vi</sup> -Al2-O3 <sup>vii</sup>	180.00
O4 <sup>i</sup> -Fe1-O5 <sup>ii</sup>	79.45 (4)	O3 <sup>vi</sup> -Al2-O4 <sup>viii</sup>	94.52 (4)
O4 <sup>i</sup> -Fe1-O5 <sup>iii</sup>	91.15 (3)	O3 <sup>vi</sup> -Al2-O5 <sup>v</sup>	82.71 (4)
O5 <sup>ii</sup> -Fe1-O5 <sup>iii</sup>	89.62 (3)	O3 <sup>vii</sup> -Al2-O4 <sup>viii</sup>	85.48 (4)
O3-Fe1-O5	93.93 (3)	O3 <sup>vii</sup> -Al2-O5 <sup>v</sup>	97.29 (4)
O5 <sup>ii</sup> -Al1-O5 <sup>iii</sup>	89.62 (3)	O4 <sup>viii</sup> -Al2-O5 <sup>v</sup>	95.64 (4)
O3-Al1-O5	93.93 (3)	Al1-O3-Al2 <sup>ix</sup>	128.47 (3)
O3-Al1-O5 <sup>iv</sup>	94.46 (3)	Al1-O3-Al2 <sup>x</sup>	128.47 (3)
O3-Al1-O4 <sup>i</sup>	172.05 (5)	Fe1-O3-Al2 <sup>ix</sup>	128.47 (3)
O3-Al1-O5 <sup>ii</sup>	94.46 (3)	Fe1-O3-Al2 <sup>x</sup>	128.47 (3)
O3-Al1-O5 <sup>iii</sup>	93.93 (3)	Al2 <sup>ix</sup> -O3-Al2 <sup>x</sup>	93.01 (4)
O5-Al1-O5 <sup>iv</sup>	89.62 (3)	Al1 <sup>xi</sup> -O4-Al2	99.47 (5)
O4 <sup>i</sup> -Al1-O5	91.15 (3)	Al2-O4-Al2 <sup>xii</sup>	94.58 (5)
O5-Al1-O5 <sup>ii</sup>	166.38 (4)	Al1 <sup>xi</sup> -O4-Al2 <sup>xii</sup>	99.47 (5)
O5-Al1-O5 <sup>iii</sup>	100.50 (3)	Al1-O5-Al2	123.38 (4)
O4 <sup>i</sup> -Al1-O5 <sup>iv</sup>	79.45 (4)	Al1-O4-Al1 <sup>xiii</sup>	130.20 (4)
O5 <sup>iv</sup> -Al1-O5 <sup>ii</sup>	79.05 (3)	Fe1-O5-Al2	123.38 (4)
O5 <sup>iv</sup> -Al1-O5 <sup>iii</sup>	166.38 (4)	Al1 <sup>xiii</sup> -O5-Al2	95.66 (3)
O4 <sup>i</sup> -Al1-O5 <sup>ii</sup>	79.45 (4)		

## Ángulos de torsión (°)

O3-Al-O5-Al2	-66.07 (5)	O5 <sup>iii</sup> -Al1-O5-Al2	28.67 (5)
O5 <sup>iv</sup> -Al1-O5-Al2	-160.52 (4)	O4-Al2-O5-Al1	24.84 (5)

Symmetry codes: (i)  $x-1/2, -y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $-x+1/2, y-1/2, z-1/2$ ; (iii)  $x, -y+1/2, z$ ; (iv)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (v)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (vi)  $x, y, z+1$ ; (vii)  $-x+1, y+1/2, -z+1$ ; (viii)  $-x+1, y+1/2, -z+2$ ; (ix)  $x, y, z-1$ ; (x)  $-x+1, y-1/2, -z+1$ ; (xi)  $x+1/2, -y+1/2, -z+3/2$ ; (xii)  $-x+1, y-1/2, -z+2$ ; (xiii)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ .

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

**Apéndice C.** Parámetros de desplazamiento atómico(Å<sup>2</sup>) del granate

	Uiso*/Ueq	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1	0.0159 (3)	0.0177 (5)	0.0177 (5)	0.0124 (5)	0.0006 (2)	0.0000	0.0000
Si2	0.0145 (4)	0.0143 (6)	0.0143 (6)	0.0150 (7)	0.0000	0.0000	0.0000
Al1	0.0148 (3)	0.0148 (6)	0.0148 (6)	0.0148 (6)	-0.0001 (2)	-0.0001	-0.0001 (2)
Mn1	0.0159 (3)	0.0177 (5)	0.0177 (5)	0.0124 (5)	0.0006 (2)	0.0006	0.0000
O2	0.0170 (4)	0.0162 (7)	0.0177 (8)	0.0172 (7)	-0.0006 (5)	-0.0006	-0.0010 (5)
Mg1	0.0159 (3)	0.0177 (5)	0.0177 (5)	0.0124 (5)	0.0006 (2)	0.0006	0.0000

**Apéndice D.** Parámetros geométricos del granate

Distancias de enlace (Å)			
Fe1-Si2	2.8632 (2)	Mn1-Si2 <sup>i</sup>	2.8632 (2)
Fe1-O2	2.2085 (13)	Mn1-O2 <sup>i</sup>	2.2085 (13)
Fe1-Si2 <sup>i</sup>	2.8632 (2)	Mn1-O2 <sup>ii</sup>	2.3611 (13)
Fe1-O2 <sup>i</sup>	2.2085 (13)	Mn1-O2	2.2085 (13)
Fe1-O2 <sup>ii</sup>	2.3611 (13)	Mn1-Si2	2.8632 (2)
Fe1-O2 <sup>iii</sup>	2.3611 (13)	Si2-O2 <sup>viii</sup>	1.6219 (13)
Fe1-O2 <sup>iv</sup>	2.3611 (13)	Si2-O2	1.6219 (13)
Fe1-O2 <sup>v</sup>	2.3611 (13)	Si2-O2 <sup>ix</sup>	1.6219 (13)
Fe1-O2 <sup>vi</sup>	2.2085 (13)	Si2-O2 <sup>vi</sup>	1.6219 (13)
Fe1-O2 <sup>vii</sup>	2.2085 (13)	Al1-O2 <sup>ii</sup>	1.8772 (13)
Mn1-O2 <sup>iii</sup>	2.3611 (13)	Al1-O2 <sup>x</sup>	1.8772 (13)
Mn1-O2 <sup>iv</sup>	2.3611 (13)	Al1-O2 <sup>xi</sup>	1.8772 (13)
Mn1-O2 <sup>v</sup>	2.3611 (13)	Al1-O2 <sup>xii</sup>	1.8772 (13)
Mn1-O2 <sup>vi</sup>	2.2085 (13)	Al1-O2 <sup>xiii</sup>	1.8772 (13)
Mn1-O2 <sup>vii</sup>	2.2085 (13)	Al1-O2	1.8772 (13)
Ángulos de enlace (°)			
Si2-Fe1-O2	34.32 (3)	Si2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	82.27 (3)
Si2-Fe1-Si2 <sup>i</sup>	180.00	Si2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	97.73 (3)

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

Si2-Fe1-O2 <sup>i</sup>	145.68 (3)	Si2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	97.73 (3)
Si2-Fe1-O2 <sup>ii</sup>	97.73 (3)	Si2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	82.27 (3)
Si2-Fe1-O2 <sup>iii</sup>	82.27 (3)	Si2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	145.68 (3)
Si2-Fe1-O2 <sup>iv</sup>	82.27 (3)	Si2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	34.32 (3)
Si2-Fe1-O2 <sup>v</sup>	97.73 (3)	O2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	74.12 (5)
Si2-Fe1-O2 <sup>vi</sup>	34.32 (3)	O2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	70.14 (5)
Si2-Fe1-O2 <sup>vii</sup>	145.68 (3)	O2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	124.19 (5)
Si2 <sup>i</sup> -Fe1-O2	145.68 (3)	O2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	92.94 (5)
O2-Fe1-O2 <sup>i</sup>	115.33 (5)	O2 <sup>i</sup> -Mn1-O2	159.45 (5)
O2-Fe1-O2 <sup>ii</sup>	70.14 (5)	Si2-Mn1-O2	82.27 (3)
O2-Fe1-O2 <sup>iii</sup>	74.12 (5)	Si2-Mn1-O2	97.73 (3)
O2-Fe1-O2 <sup>iv</sup>	92.94 (5)	Si2-Mn1-O2	34.32 (3)
O2-Fe1-O2 <sup>v</sup>	124.19 (5)	Si2-Mn1-O2	180.00
O2-Fe1-O2 <sup>vi</sup>	68.65 (5)	Si2-Mn1-O2	145.68 (3)
O2-Fe1-O2 <sup>vii</sup>	159.45 (5)	Si2-Mn1-O2	97.73 (3)
Si2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>i</sup>	34.32 (3)	Si2-Mn1-O2	82.27 (3)
Si2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>ii</sup>	82.27 (3)	O2-Mn1-O2	74.12 (5)
Si2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>iii</sup>	97.73 (3)	Si2-Mn1-O2	145.68 (3)
Si2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>iv</sup>	97.73 (3)	Si2-Mn1-O2	34.32 (3)
Si2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>v</sup>	82.27 (3)	Si2-Mn1-O2 <sup>vii</sup>	145.68 (3)
Si2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>vi</sup>	145.68 (3)	O2-Mn1-O2 <sup>i</sup>	115.33 (5)
Si2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>vii</sup>	34.32 (3)	O2-Mn1-O2 <sup>ii</sup>	70.14 (5)
O2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>ii</sup>	74.12 (5)	Fe1-Si2-Fe1 <sup>viii</sup>	180.00
O2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>iii</sup>	70.14 (5)	Fe1-Si2-O2	50.15 (5)
O2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>iv</sup>	124.19 (5)	O2 <sup>viii</sup> -Si2-O2 <sup>vi</sup>	114.24 (6)
O2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>v</sup>	92.94 (5)	O2 <sup>viii</sup> -Si2-O2 <sup>ix</sup>	100.31 (7)
O2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>vi</sup>	159.45 (5)	O2 <sup>vi</sup> -Si2-O2 <sup>ix</sup>	114.24 (6)
O2 <sup>i</sup> -Fe1-O2 <sup>vii</sup>	68.65 (5)	Fe1-Si2-O2 <sup>viii</sup>	129.85 (5)
O2 <sup>ii</sup> -Fe1-O2 <sup>iii</sup>	110.05 (5)	Fe1-Si2-O2 <sup>vi</sup>	50.15 (5)
O2 <sup>ii</sup> -Fe1-O2 <sup>iv</sup>	72.15 (5)	Fe1-Si2-O2 <sup>ix</sup>	129.85 (5)
O2 <sup>ii</sup> -Fe1-O2 <sup>v</sup>	164.53 (4)	Mn1-Si2-O2	50.15 (5)

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

O2 <sup>ii</sup> -Fe1-O2 <sup>vi</sup>	124.19 (5)	Mn1-Si2-O2 <sup>viii</sup>	129.85 (5)
O2 <sup>ii</sup> -Fe1-O2 <sup>vii</sup>	92.94 (5)	Mn1-Si2-O2 <sup>vi</sup>	50.15 (5)
O2 <sup>iii</sup> -Fe1-O2 <sup>iv</sup>	164.53 (4)	Mn1-Si2-O2 <sup>ix</sup>	129.85 (5)
O2 <sup>iii</sup> -Fe1-O2 <sup>v</sup>	72.15 (5)	Fe1 <sup>viii</sup> -Si2-O2	129.85 (5)
O2 <sup>iii</sup> -Fe1-O2 <sup>vi</sup>	92.94 (5)	O2-Si2-O2 <sup>viii</sup>	114.24 (6)
O2 <sup>iii</sup> -Fe1-O2 <sup>vii</sup>	124.19 (5)	O2-Si2-O2 <sup>vi</sup>	100.31 (7)
O2 <sup>iv</sup> -Fe1-O2 <sup>v</sup>	110.05 (5)	O2-Si2-O2 <sup>ix</sup>	114.24 (6)
O2 <sup>iv</sup> -Fe1-O2 <sup>vi</sup>	74.12 (5)	Fe <sup>viii</sup> -Si2-O2 <sup>viii</sup>	50.15 (5)
O2 <sup>iv</sup> -Fe1-O2 <sup>vii</sup>	70.14 (5)	Fe <sup>viii</sup> -Si2-O2 <sup>vi</sup>	129.85 (5)
O2 <sup>v</sup> -Fe1-O2 <sup>vi</sup>	70.14 (5)	Fe <sup>viii</sup> -Si2-O2 <sup>ix</sup>	50.15 (5)
O2 <sup>v</sup> -Fe1-O2 <sup>vii</sup>	74.12 (5)	O2 <sup>xiii</sup> -Al1-O2 <sup>xi</sup>	88.88 (6)
O2 <sup>vi</sup> -Fe1-O2 <sup>vii</sup>	115.33 (5)	O2-Al1-O2 <sup>x</sup>	88.88 (6)
O2 <sup>i</sup> -Mn1-O2 <sup>vii</sup>	68.65 (5)	O2-Al1-O2 <sup>ii</sup>	88.88 (6)
O2 <sup>ii</sup> -Mn1-O2 <sup>iii</sup>	110.05 (5)	O2-Al1-O2 <sup>xii</sup>	180.00
O2 <sup>ii</sup> -Mn1-O2 <sup>iv</sup>	72.15 (5)	O2-Al1-O2 <sup>xiii</sup>	91.12 (6)
O2 <sup>ii</sup> -Mn1-O2 <sup>v</sup>	164.53 (4)	O2-Al1-O2 <sup>xi</sup>	91.12 (6)
O2 <sup>ii</sup> -Mn1-O2 <sup>vi</sup>	124.19 (5)	O2 <sup>x</sup> -Al1-O2 <sup>ii</sup>	88.88 (6)
O2 <sup>ii</sup> -Mn1-O2 <sup>vii</sup>	92.94 (5)	O2 <sup>x</sup> -Al1-O2 <sup>xii</sup>	91.12 (6)
O2 <sup>iii</sup> -Mn1-O2 <sup>iv</sup>	164.53 (4)	O2 <sup>x</sup> -Al1-O2 <sup>xiii</sup>	180.00
O2 <sup>iii</sup> -Mn1-O2 <sup>v</sup>	72.15 (5)	O2 <sup>x</sup> -Al1-O2 <sup>xi</sup>	91.12 (6)
O2 <sup>iii</sup> -Mn1-O2 <sup>vi</sup>	92.94 (5)	O2 <sup>ii</sup> -Al1-O2 <sup>xii</sup>	91.12 (6)
O2 <sup>iii</sup> -Mn1-O2 <sup>vii</sup>	124.19 (5)	O2 <sup>ii</sup> -Al1-O2 <sup>xiii</sup>	91.12 (6)
O2 <sup>iv</sup> -Mn1-O2 <sup>v</sup>	110.05 (5)	O2 <sup>ii</sup> -Al1-O2 <sup>xi</sup>	180.00
O2 <sup>iv</sup> -Mn1-O2 <sup>vi</sup>	74.12 (5)	O2 <sup>xii</sup> -Al1-O2 <sup>xiii</sup>	88.88 (6)

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

O2 <sup>iv</sup> -Mn1-O2 <sup>vii</sup>	70.14 (5)	O2 <sup>xii</sup> -Al1-O2 <sup>xi</sup>	88.88 (6)
O2 <sup>v</sup> -Mn1-O2 <sup>vi</sup>	70.14 (5)	Fe1-O2-Si2	95.52 (6)
O2 <sup>v</sup> -Mn1-O2 <sup>vii</sup>	74.12 (5)	Fe1-O2-Al1	102.86 (6)
O2 <sup>vi</sup> -Mn1-O2 <sup>vii</sup>	115.33 (5)	Fe1-O2-Fe1 <sup>x</sup>	100.19 (5)
O2-Mn1-O2 <sup>iv</sup>	92.94 (5)	Si2-O2-Al1	132.23 (8)
O2-Mn1-O2 <sup>v</sup>	124.19 (5)	Mn1-O2-Si2	95.52 (6)
O2-Mn1-O2 <sup>vi</sup>	68.65 (5)	Fe1 <sup>x</sup> -O2-Si2	122.29 (7)
O2-Mn1-O2 <sup>vii</sup>	159.45 (5)	Mn1-O2-Al1	102.86 (6)
Si2 <sup>i</sup> -Mn1-O2 <sup>i</sup>	34.32 (3)	Fe1 <sup>x</sup> -O2-Al1	97.45 (5)

---

 Ángulos de torsión (°)
 

---

O2-Fe1-Si2-O2 <sup>viii</sup>	-90.00 (8)	O2 <sup>vi</sup> -Fe1-O2-Al1	-135.62 (7)
O2-Fe1-Si2-O2 <sup>vi</sup>	-180.00 (8)	O2 <sup>vii</sup> -Fe1-O2-Si2	105.40 (13)
O2-Fe1-Si2-O2 <sup>ix</sup>	90.00 (8)	O2 <sup>vii</sup> -Fe1-O2-Al1	-30.22 (16)
O2 <sup>i</sup> -Fe1-Si2-O2	36.89 (8)	O2-Fe1-O2 <sup>ii</sup> -Al1	-5.79 (5)
O2 <sup>ii</sup> -Fe1-Si2-O2	-36.21 (7)	O2-Fe1-O2 <sup>vi</sup> -Si2	0.00 (6)
O2 <sup>iii</sup> -Fe1-Si2-O2	73.10 (7)	Fe1-Si2-O2-Al1	112.94 (12)
O2 <sup>iv</sup> -Fe1-Si2-O2	-106.90 (7)	O2 <sup>viii</sup> -Si2-O2-Fe1	122.65 (6)
O2 <sup>v</sup> -Fe1-Si2-O2	143.79 (7)	O2 <sup>viii</sup> -Si2-O2-Al1	-124.41 (10)
O2 <sup>vi</sup> -Fe1-Si2-O2	180.00 (8)	O2 <sup>vi</sup> -Si2-O2-Fe1	0.02 (11)
O2 <sup>vii</sup> -Fe1-Si2-O2	-143.11 (8)	O2 <sup>vi</sup> -Si2-O2-Al1	112.94 (10)
Si2-Fe1-O2-Al1	-135.62 (9)	O2 <sup>ix</sup> -Si2-O2-Fe1	-122.65 (6)
O2 <sup>i</sup> -Fe1-O2-Si2	-158.01 (5)	O2 <sup>ix</sup> -Si2-O2-Al1	-9.71 (13)
O2 <sup>i</sup> -Fe1-O2-Al1	66.37 (7)	O2-Si2-O2 <sup>vi</sup> -Fe1	-0.02 (11)

## ESTUDIO CRISTALOGRAFICO DE MINERALES

O2 <sup>ii</sup> -Fe1-O2-Si2	141.51 (7)	O2 <sup>x</sup> -Al1-O2-Fe1	-95.87 (6)
O2 <sup>ii</sup> -Fe1-O2-Al1	5.89 (5)	O2 <sup>x</sup> -Al1-O2-Si2	154.21 (11)
O2 <sup>iii</sup> -Fe1-O2-Si2	-99.70 (6)	O2 <sup>ii</sup> -Al1-O2-Fe1	-6.98 (6)
O2 <sup>iii</sup> -Fe1-O2-Al1	124.68 (6)	O2 <sup>ii</sup> -Al1-O2-Si2	-116.89 (11)
O2 <sup>iv</sup> -Fe1-O2-Si2	71.69 (6)	O2 <sup>xiii</sup> -Al1-O2-Fe1	84.13 (6)
O2 <sup>iv</sup> -Fe1-O2-Al1	-63.93 (6)	O2 <sup>xiii</sup> -Al1-O2-Si2	-25.79 (11)
O2 <sup>v</sup> -Fe1-O2-Si2	-45.05 (8)	O2 <sup>xi</sup> -Al1-O2-Fe1	173.03 (6)
O2 <sup>v</sup> -Fe1-O2-Al1	179.34 (5)	O2 <sup>xi</sup> -Al1-O2-Si2	63.11 (11)
O2 <sup>vi</sup> -Fe1-O2-Si2	0.00 (6)	O2-Al1-O2 <sup>ii</sup> -Fe1	6.41 (5)

---

Symmetry codes: (i)  $-y+1/4, -x+1/4, -z+1/4$ ; (ii)  $y, z, x$ ; (iii)  $-z+1/4, -y+1/4, -x+1/4$ ; (iv)  $z-1/4, y+1/4, -x+1/4$ ; (v)  $-y, -z+1/2, x$ ; (vi)  $-x, -y+1/2, z$ ; (vii)  $y-1/4, x+1/4, -z+1/4$ ; (viii)  $y-1/4, -x+1/4, -z+3/4$ ; (ix)  $-y+1/4, x+1/4, -z+3/4$ ; (x)  $z, x, y$ ; (xi)  $-y+1/2, -z+1/2, -x+1/2$ ; (xii)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ; (xiii)  $-z+1/2, -x+1/2, -y+1/2$ .