NMNPAX ISSN 0372-4530

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO
NOTAS DEL MUSEO DE LA PLATA
TOMO XXI Geología, Nº 75

LOS ESPECTROS DE INFRARROJO DE DOS MINERALES ARGENTINOS: ARISTARAINITA Y TERUGGITA

IRMA L. BOTTO, ENRIQUE J. BARAN
Y CESAR R. CORTELEZZI

LA PLATA
REPUBLICA ARGENTINA
1988

NOTAS DEL MUSEO DE LA PLATA

Publicación aperiódica de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Consultas editoriales:
Junta Editora

Ventas:
Publicaciones

Dirección: Facultad de Ciencias Naturales y Museo,
Paseo del Bosque s/n.,
1900 La Plata, Buenos Aires.
Argentina.

© Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, 1988

Impreso en ZLOTOPIORO, S.A.C.I.F., Sarmiento 3149, Buenos Aires, República Argentina.

NMNPAX ISSN 0372-4530

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MUSEO
NOTAS DEL MUSEO DE LA PLATA

TOMO XXI 1988 Geología, Nº 75

LOS ESPECTROS DE INFRARROJO DE DOS MINERALES ARGENTINOS: ARISTARAINITA Y TERUGGITA

IRMA L. BOTTO [1], ENRIQUE J. BARAN [1]
Y CESAR R. CORTELEZZI [2]

RESUMEN

Los espectros de infrarrojo de los boratos hidratados Aristarainita y Teruggita fueron registrados y discutidos brevemente en relación con sus características estructurales.

Aristarainita, Teruggita, Boratos, Espectros de infrarrojo, Características estructurales.

ABSTRACT

THE INFRARED SPECTRA OF TWO MINERALS FROM ARGENTINA: ARISTARAINITE AND TERUGGITE. — The infrared spectra of the hydrated borates Aristarainite and Teruggite were recorded and briefly discussed in relation with their structural characteristics.

Aristarainite, Teruggite, Borates, Infrared spectra, Structural characteristics.

[1] Programa QUINOR Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Calles 47 y 115, 1900 - La Plata, Argentina.

[2] Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Paseo del Bosque s/n, 1900 - La Plata, Argentina.

ZUSAMMENFASSUNG

DIE INFRAROTSPEKTREN ZWEI ARGENTINISCHER MINERALE: ARISTARAINIT UND TERUGGIT. — Die Infrarotspektren der hydratissierten Borate Aristarainit und Teruggit wurden aufgenommen und im Zusammenhang mit ihren strukturellen Eigenschaften, kurz besprochen.

Aristarainit, Teruggit, Borate, Infrarotspektren, Strukturelle Eigenschaften.

INTRODUCCION

La química estructural de los boratos es extremadamente compleja y variada (Wells, 1974). El boro se presenta usualmente coordinado trigonalmente al oxígeno aunque también la coordinación tetraédrica es bastante frecuente. Asimismo, son numerosos los ejemplos de compuestos en los que se presentan simultáneamente ambos tipos de coordinación.

En los depósitos minerales de Tincalayu, Salar del Hombre Muerto (Provincia de Salta) (Catalano, 1964) y Loma Blanca (provincia de Jujuy) fueron descubiertos y descriptos hace algunos años, varios nuevos boratos (Ghose y Wan, 1977). Algunos de ellos están todavía poco caracterizados en lo que hace a sus propiedades fisicoquímicas más importantes.

Por tal razón pareció de interés iniciar el estudio espectroscópico-vibracional de algunos de ellos (Alvarez et al., 1984) y en este trabajo presentaremos en detalle los resultados obtenidos en el estudio de los espectros de infrarrojo de Aristarainita y Teruggita. El primero de los minerales fue obtenido en Tincalayu y el otro en Loma Blanca.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras estudiadas, finamente molidas en un molinillo planetario con cápsulas y bolillas de ágata, fueron caracterizadas por difracción de rayos X, constatándose que no contenían impurezas detectables por esta técnica.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 580B. Los minerales fueron dispersados en KBr utilizando un molinillo vibrador; con parte de la mezcla resultante se armaron pastillas en un micromolde RIIC.

Por otra parte, y para asegurar que los espectros medidos no estén afectados por fenómenos de intercambio entre la muestra y la matriz de KBr, se realizaron también de los minerales suspendidos en aceite de halocarbon, entre ventanas de CsI. Para ambas muestras se obtuvieron espectros totalmente similares a los registrados con las pastillas de KBr.

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE ESPECTROS VIBRACIONALES Y CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE POLIBORATOS

La espectroscopía de infrarrojo es una herramienta de análisis estructural sumamente poderosa y valiosa para el estudio de boratos hidratados. En primer lugar, permite obtener información precisa acerca de la naturaleza química del hidrógeno presente, al permitir discernir claramente entre H_2O y grupos OH. Por otro lado, proporciona también información sobre las características y fuerza de los puentes de hidrógeno generados en las redes cristalinas (Siebert, 1966) asi como sobre la coordinación del boro en las mismas.

En lo referente a las vibraciones boro-oxígeno, se espera que las vibraciones de los grupos trigonales y tetraédricos aparezcan en regiones espectrales diferentes a pesar de que, en general, las distancias B-O no son demasiado diferentes en ambos tipos de poliedros. Para coordinación trigonal se esperan habitualmente bandas en la región entre 1300 y 1100 cm^{-1} mientras que los grupos tetraédricos las presentan entre 110 y 800 cm^{-1} (ver p. ej. Weir, 1966). Además, en los compuestos de boro deben esperarse siempre complicaciones espectroscópicas adicionales debido a que la muy favorable composición isotópica ($^{10}B/^{11}B$) permite esperar desdoblamientos de bandas que dificultan muchas veces las asignaciones (Siebert, 1966).

De acuerdo a Christ (1960) y Edwards y Ross (1960) la estructura básica de los poliboratos es un anillo hexaatómico, constituido alternadamente por átomos de boro y oxígeno, pudiendo el boro presentar coordinación trigonal o tetraédrica. En el caso de poliboratos hidratados los oxígenos "libres", es

decir aquéllos no ligados a dos boros, aparecen siempre unidos a hidrógenos y generan por lo tanto, grupos oxhidrilo.

Por otra parte, los anillos hexaatómicos pueden generar estructuras más condensadas, por pérdidas de moléculas de agua intraanulares, apareciendo así cadenas infinitas o estructuras insulares compactas.

Estas reglas estructurales son cumplidas, obviamente, también en los dos minerales aquí estudiados. Estas similitudes estructurales básicas, permiten predecir que el comportamiento espectroscópico de todos los poliboratos deberá presentar ciertas analogías y características comunes.

CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES DE LOS MINERALES ESTUDIADOS

La Aristarainita fue descripta primeramente por Hurlbut y Erd (1974) y su estructura determinada por Ghose y Wan (1977). Su composición química puede formularse como $Na_2O.MgO.6B_2O_3.8H_2O$ y el mineral cristaliza en el grupo espacial monoclínico $P2_1/a$ con $Z = 2$.

El esqueleto del mineral es el polianión $[B_6O_8(OH)_4]^{4-}$ el que está constituido por tres anillos BO hexaatómicos condensados, generándose tres unidades BO_3 y tres BO_4. Los átomos de hidrógeno están, de acuerdo a las reglas enunciadas más arriba, unidos a oxígenos libres de dos de los grupos tetraédricos y de dos de los trigonales. Por otra parte, los polianiones constituyen cadenas $[B_6O_8(OH)_4]_n^{2n-}$ infinitas, orientadas paralelamente al eje cristalográfico b. Estas cadenas se originan por compartición de un átomo de oxígeno que une al tetraedro BO_4 de un polianión con el triángulo BO_3 de un anión vecino.

En el caso de la Teruggita (Aristarain y Hurlbut, 1968), la estructura completa fue determinada por Dal Negro et al. (1973). También este mineral es monoclínico, grupo espacial $P2_1/a$ con $Z = 2$.

A partir de su fórmula bruta $4CaO.MgO.6B_2O_3.As_2O_5.20H_2O$, se puede derivar su fórmula estructural como $Ca_4Mg[AsB_6O_{11}(OH)_6].14H_2O$. El esqueleto estructural se origina en la condensación de tres anillos hexaatómicos. Dos de los anillos están formados por dos tetraedros BO_4 y un grupo

BO_3, el restante por tres unidades BO_4. El átomo de arsénico, que presenta coordinación tetraédrica, comparte un átomo de oxígeno con el último de los anillos mencionados. Los hidrógenos quedan unidos, como siempre, a los oxígenos "libres".

DISCUSION DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO

Los espectros de IR de ambos minerales se presentan en la Fig. 1 y las posiciones de las bandas espectrales en la Tabla 1.

Ambos espectros pueden ser divididos en diferentes regiones, lo que facilita su análisis y asignación:

4000 - 3000 cm^{-1}: En esta zona se encuentran los estiramientos (OH), los que muestran claramente la presencia simultánea de agua de cristalización y grupos oxhidrilo en ambos minerales. En el caso de la Aristarainita una de las bandas OH (en 3550 cm^{-1}) aparece especialmente nítida y bien definida.

Los ensanchamientos observados entre 3200 y 2900 cm^{-1} y en 1900 cm^{-1} en la Teruggita están seguramente originados como consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno en la red. Seguramente también la banda muy débil en 3005 cm^{-1} de la Aristarainita es de similar origen.

3000 - 1500 cm^{-1}: Esta zona es relativamente pobre en bandas. Las deformaciones δ(HOH), alrededor de 1600 cm^{-1}, aparecen muy bien definidas en el caso de la Teruggita, mientras que para la Aristarainita sólo se reconocen en forma de una banda relativamente débil.

El poco intenso doblete en 2580-2495 cm^{-1} que puede visualizarse en la Teruggita es asignable a sobretonos de la vibración δ(B–OH). Tales sobretonos se observan frecuentemente en compuestos con grupos X–OH (Blinc y Hadzi, 1958; Hadzi, 1965).

1500 - 1100 cm^{-1}: En concordancia con su más compleja estructura, el espectro de la Teruggita es mucho más complicado y rico en bandas en esta región espectral. Mientras que para la Aristarainita se observa un bloque único de bandas entre 1500 y 1200 cm^{-1}, la Teruggita presenta tres bloques bien intensos, anchos y fuertemente desdoblados en esta región.

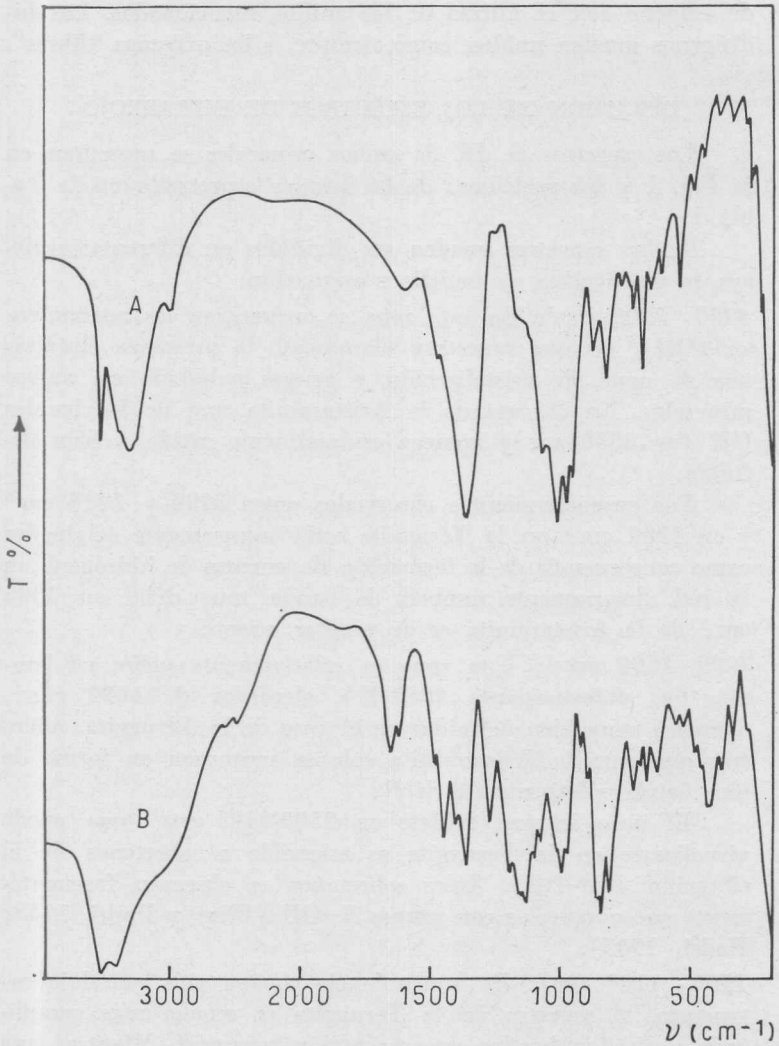

Fig. 1. — Espectros de infrarrojo de Aristarainita (A) y Teruggita (B).

TABLA 1. — *Frecuencias IR (cm^{-1}) para los dos boratos estudiados*

ARISTARAINITA

3550 vst	3420 vst	3310 vst	3005 w		
1700 sh	1620 w				
1480 sh	1428 sh	1372 vst	1355 vst	1337 sh	1165 sh
1132 sh					
1075 m	1015 vst	975 st	950 m	875 m	830 m
770 w					
740 w	725 w	690 m	668 vw	650 sh	620 w
580 vw	552 m	498 w	460 w	300 w	270 w

TERUGGITA

3620 sh	3540 vst	3400 vst	~ 3050 br		
2580 w	2495 w	1690 sh	1660 m	1625 m	
1490 w	1450 m	1402 m	1360 st	1275 st	1195 st
1160 vst	1130 vst				
1095 m	1070 w	1015 w	990 m	955 w	920 vw
890 w	850 vst	832 vst	810 vst	780 sh	720 w
690 w	670 w	630 w	560 vw	530 vw	490 m
470 w	435 w	382 w	345 w	295 w	

vst: muy fuerte; st: fuerte; m: medio; w: débil; vw: muy débil; sh: inflexión; br: ancho.

En esta zona se esperan las vibraciones δ(B—OH) así como los modos de estiramiento de las unidades BO_3 (Weir, 1966; Kessler, 1966).

1100 - 750 cm^{-1}: También en esta zona el espectro de la Teruggita es marcadamente más complicado. Los grupos de bandas alrededor de 1000 cm^{-1} son asignables a estiramientos de los grupos BO_4. Los grupos siguientes incluyen probablemente deformaciones de los anillos, movimientos de "rocking" de los grupos B—OH y modos libracionales de las moléculas de agua. En el caso de la Teruggita deben aparecer aquí también los estiramientos del poliedro AsO_4. Este grupo, que posee tres enlaces As—O casi iguales y uno más largo (Dal Negro et al., 1973), se correspondería aproximadamente con los grupos AsO_3 terminales, característicos del ión diarseniato. De manera tal que el grupo de bandas alrededor de 850 cm^{-1} es seguramente asignable a los estiramientos de valencia de este poliedro (Baran et al., 1974).

750 - 250 cm^{-1}: Aquí se esperan, fundamentalmente, modos de

deformación de los anillos y, en el caso de la Teruggita, también las deformaciones del grupo AsO_4 (490-382 cm^{-1}).

CONCLUSIONES

Este estudio permitió una caracterización adicional de Aristarainita y Teruggita, dos minerales argentinos relativamente raros y estructuralmente muy complejos e interesantes. El mismo mostró también la naturaleza sumamente compleja de sus espectros de IR y las dificultades inherentes a la asignación de este tipo de espectros.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó con ayuda del CONICET y de la CIC-Provincia de Buenos Aires. Los autores agradecen al Dr. A. G. Alvarez por la caracterización de las muestras empleadas.

BIBLIOGRAFIA

ALVAREZ, A. G., BARAN, E. J., BOTTO, I. L. & CORTELEZZI, C. R., 1984. Espectrografía de Infrarrojo de Minerales de la República Argentina. I. Boratos. *Actas 9º Congr. Geol. Argent.* III: 255-268.

ARISTARAIN, L. F. & HURLBUT, C. S., 1968. Teruggite, $4CaO.MgO.6B_2O_3.As_2O_5.18\ H_2O$, a new mineral from Jujuy, Argentina. *Amer. Mineral.* 53: 1813-1827.

BARAN, E. J., PEDREGOSA, J. C. & AYMONINO, P. J., 1974. The vibrational spectra of strontium and barium diarsenates. *J. Mol. Structure* 22: 377-387.

BLINC, R. & HADZI, D., 1958. The infra-red spectra of some ferroelectric compounds with short hydrogen bonds. *Mol. Phys.* 1: 391-405.

CATALANO, L. R., 1964. Estudio geológico-económico del Salar del Hombre Muerto (Puna de Atacama). *Dirección Nac. Geol. Minería R. A., Estudios Geol. Min. Econ., Serie Argent.* 4: 1-131.

CHRIST, C. L., 1960. Crystal chemistry and systematic classification of hydrated borate minerals. *Amer. Mineral.* 45: 334-340.

DAL NEGRO, A., KUMBASAR, I. & UNGARETTI, L., 1973. The crystal structure of Teruggite. *Amer. Mineral.* 58: 1034-1043.

EDWARDS, J. O. & ROSS, V., 1960. Structural principles of the hydrated polyborates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 15: 329-337.

GHOSE, S. & WAN, CH., 1977. Aristarainite: $Na_2Mg[B_3O_3(OH)_4]_2.4H_2O$, a sheet structure with chains of hexaborate polyanions. *Amer. Mineral.* 62: 979-989.

HADZI, D., 1965. Infrared spectra of strongly hydrogen bonded systems. *Pure Appl. Chem.* 11: 435-453.

HURLBUT, C. S. & ERD, R. C., 1974. Aristarainite: $Na_2O.MgO.6B_2O_3.10H_2O$, a new mineral from Salta, Argentina. *Amer. Mineral.* 59: 647-651.

KESSLER, G., 1966. Besondere Merkmale der IR-Spektren einiger kristalliner Tetrahydroxoborate. *Z. anorg. allg. Chem.* 343: 25-38.

SIEBERT, H., 1966. *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie,* Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-N. York.

WEIR, C. E., 1966. Infrared spectra of the hydrated borates. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 70A: 153-164.

WELLS, A. F., 1974. *Structural Inorganic Chemistry,* 4th. Edition, Clarendon Press, Oxford.

Manuscrito recibido el 1º de junio de 1987.

Manuscrito revisado recibido el 11 de noviembre de 1987.