

GL45B – MINERALOGÍA DE SILICATOS

Conceptos generales para el cálculo de Fórmulas estructurales

I.- Cálculo de Moles de Cationes y Oxígeno

El cálculo de la química mineral a partir de análisis de microsonda conlleva la conversión de los datos dados en óxidos a moles de cationes y oxígenos y luego la renormalización de estos en base a un número dado de cationes u oxígenos. En los procedimientos descritos a continuación se ha ignorado el estado de oxidación del hierro.

Para determinar los moles de cationes y oxígenos presentes se debe:

- 1) Dividir el porcentaje en peso medido (wt%) por el peso molecular para cada óxido (“Proporción Molecular”).
- 2) Multiplicar el valor obtenido anteriormente por el número de cationes que contiene el óxido para obtener los moles de cationes (“Proporción Catiónica”).
- 3) Multiplicar el valor obtenido anteriormente (en 1) por el número de oxígenos que contiene el óxido para obtener los moles de oxígenos (“Número de Oxígenos” o “Proporción Aniónica”).

En la Tabla 1 se ilustran los pesos moleculares de distintos óxidos y sus respectivos números de cationes y oxígenos.

Tabla 1: Peso molecular de óxidos y números de cationes y oxígenos respectivos.

Oxido	Peso Molecular	Nº Oxígenos	Nº Cationes
SiO ₂	60,084	2	1
TiO ₂	79,899	2	1
Al ₂ O ₃	101,961	3	2
Cr ₂ O ₃	151,980	3	2
FeO	71,846	1	1
MnO	70,937	1	1
MgO	40,304	1	1
CaO	56,079	1	1
Na ₂ O	61,979	1	2
K ₂ O	94,196	1	2
NiO	74,709	1	1
BaO	153,3394	1	1

II.- Normalización de Cationes u Oxígenos

Los resultados de los cálculos molares deben ahora ser recalculados en base a un número de oxígenos o de cationes dados por fórmula estructural del mineral. Para ello se necesita un factor de conversión que transforme el total de cationes u oxígenos al número apropiado para un mineral dado (FC_{Cat} o FC_{An} , respectivamente). Los valores de algunos minerales se listan en la Tabla 2.

Tabla 2: Número de Cationes u Oxígenos para la Normalización.

Mineral	Oxígenos	Cationes	Mineral	Oxígenos	Cationes
Anfíbola	23		Andalucita	20	
Apatito	25		Biotita	11	
Carbonatos	6		Clorita	14	
Epidota	13		Feldespato	8	
Granate	12		Kyanite	5	
Muscovita	11		Olivino	4	
Piroxeno	6		Sillimanita	5	
Esfeno		12	Espinela	4	
Topacio	20		Vesubianita		50
Wollastonita	18		Circón	16	

Por ejemplo, el cálculo para un análisis de feldespato se hace en base a 8 oxígenos; así, el factor de conversión es 8 dividido por los moles totales de oxígeno. Todos los valores de cationes (u oxígenos) se multiplican por el factor de conversión apropiado para dar cantidades molares normalizadas. Adicionalmente, si las concentraciones de F y/o Cl han sido determinadas, sus abundancias se dividen por el peso atómico (18,9984 y 35,453, respectivamente) y se multiplican por el mismo factor de conversión.

III.- Asignación de Cationes a los Sitios Estructurales.

Usando las cantidades de cationes normalizadas, podemos finalmente llenar los sitios estructurales de cationes en los minerales. Los cationes se asignan en el orden indicado en la Tabla 3 para la fórmula estructural de cada mineral. Por ejemplo, para la anfíbola, primero se llena en sitio T, luego el sitio M123, luego el sitio M4, y finalmente, el sitio A. Actualmente, la asignación de sitios estructurales está sujeta a investigación y debate, siendo posible encontrar en la literatura diferentes esquemas para llenarlos.

Tabla 3: Asignación de sitios estructurales para distintos minerales.

Mineral	Fórmula	Asignación de Sitios
Anfíbola	$A_{0-1}M_4M_{123}T_8O_{22}(OH)_2$	T = Si, Al M123 = Al, Ti, Fe, Mg, Mn M4 = Na, Ca A = Na, K OH = F, Cl, OH
Andalusita	$M_8Si_4O_{20}$	M = Al, Cr, V, Fe, Mg, Ti, Na, Ca, K, Ga, Mn
Apatito	$A_{10}(XO_4)_6(OH)_2$	X = P, Si, V, As, S A = Ca, Sr, Ba, REE, Y, Na OH = F, Cl, OH
Biotita	$A_1M_3T_4O_{10}(OH)_2$	T = Si, Al M = Mg, Fe, Mn, Cr, Ti, Zn, V A = K, Na, Ba OH = F, Cl, OH

Carbonato	$M_2(CO_3)_2$	M = Ca, Mg, Fe, Mn, Sr
Epidota	$A_4B_6(SiO_4)_6(OH)_2$	A = Ca, REE, Sr, Y B = Al, Fe, Mn, V
Feldespato	$A_1T_2Si_2O_8$	T = Si, Al, Fe^{3+} A = Na, K, Ca, Sr, Ba, Rb, Pb, Eu
Granate	$X_3Y_2Z_3O_{12}$	Z = Si, Al, Fe, Ti, P X = Mg, Fe, Ca, Mn, Y, Zn Y = Ti, Al, Fe, Cr, V, Sn, Zr
Kyanite	$Si_1M_2O_5$	M = Al, Cr, V, Fe, Mg, Ti, Ca, Na, K
Muscovita	$A_1M_2T_4O_{10}(OH)_2$	T = Al, Si M = Al, Mg, Fe, Mn, Li A = K, Na, Ca, Ba, Rb, Cs OH=F, Cl, OH
Olivino	$M1_1M2_1Si_1O_4$	M1 = Mg, Fe, Ni, Cr M2 = Ca, Mn, Mg, Fe, Ni, Cr
Piroxeno	$M2_1M1_1T_2O_6$	M1 = Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Sc, Ti, V M2 = Ca, Na, Mn, Mg, Fe, Ni T = Si, Al
Sillimanita	$Si_1M_2O_5$	M = Al, Cr, V, Fe, Mg, Ti, Ca, Na, K
Esfeno	$Si_1M1_1M2_1(OH)_5$	M1 = Al, Fe, Zr, Mg, Nb, Ta, V, Cr, Ti M2 = Mn, Na, REE, Y, Ba, Sr, Ca OH = F, Cl, OH
Espinela	$A_1B_2O_4$	A = Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, Zn B = Al, Cr, Fe, Mg, Mn, Ti, V
Topacio	$M_2T_2O_4(OH)_2$	T = Si, Al, Ti M = Al, Fe, Mg, Ca OH = F, OH
Vesuvianita	$A'_19Al_6AlFe_6B_1Si_{18}O_{69}(OH)_9$	B = Mg, Fe AlFe = Al, Fe, Ti A' = Ca, K, Na OH = F, OH
Wollastonita	$M_2T_2O_6$	T = Si, Al, Fe M = Mg, Fe, Mn, Na, Ca, K
Circón	$Si_1M_1O_4$	M = Al, Zr, Hf, Fe, Mg, Ti, Nb, Th, REE, Ca, Cu, Na, U, Mn, K, Y Si = Si, P

En los análisis con F y/o Cl, se restan los valores de F y Cl de número asignado al sitio OH para determinar el contenido de OH del sitio. Se puede calcular el contenido de H_2O de un mineral multiplicando el valor de OH por 9,0076 para obtener los moles de H en el sitio OH y dividiendo por el factor de conversión. Este número se suma al total analítico original. Los oxígenos equivalentes a F y/o Cl se calculan multiplicando los moles de F por 0,4211 y los moles de Cl por 0,2256, y los equivalentes de oxígeno para el F y Cl se restan del total analítico.

IV.- Ejemplos

IV.1.- Mica Flogopita

Como ejemplo del procedimiento de cálculo, considere el siguiente análisis de flogopita (Tabla 4). Se debe notar que más dígitos que los significativos de retienen y no se redondean hasta el final del cálculo.

Tabla 5: Análisis de microsonda de flogopita.

Oxide	Oxide wt. %	Prop. Molecular	Prop. Catiónica	Nº Ox.
SiO ₂	37,7	0,6275	0,6275	1,2549
TiO ₂	2,26	0,0283	0,0283	0,0566
Al ₂ O ₃	14,45	0,1417	0,2834	0,4252
Cr ₂ O ₃	0,60	0,0039	0,0079	0,0118
FeO	10,1	0,1406	0,1406	0,1406
MnO	0,08	0,0011	0,0011	0,0011
MgO	20,4	0,5062	0,5062	0,5062
CaO	n.d.	-	-	-
BaO	0,50	0,0033	0,0033	0,0033
Na ₂ O	0,71	0,0115	0,0229	0,0115
K ₂ O	9,16	0,0972	0,1945	0,0972
F	3,02			
Cl	0,00			
Total	98,9			2,5083
				FC _{Cat} =11/2,5083
				= 4,3854

Queremos recalcular la concentración de átomos a una base de 11 oxígenos (10 oxígenos y 2 OH); el factor que necesitamos para convertir 2,5083 en 11 es F.C. = $11/2,5083 = 4,3854$. Luego multiplicamos todos los cationes por este factor de conversión (Tabla 6).

Tabla 6: Cationes del análisis de flogopita normalizados a 11 oxígenos.

Cationes a 11O (= Cat * FC _{Cat})			
Si	2,752	Mn	0,005
Ti	0,124	Mg	2,220
Al	1,243	Ba	0,014
Cr	0,035	Na	0,100
Fe	0,616	K	0,853

Primero llenamos el sitio T con Si y la cantidad de Al suficiente para llegar a la cantidad de 4,00. Si la cantidad de Si excede 4,00 o si el Si y Al son insuficientes para llenar el sitio T (dentro de un 2% de error), el análisis está malo. Se obtiene 3,994.

$$(\text{Si}_{2,752}\text{Al}_{1,243})^{\text{T}}$$

Luego, llenamos el sitio M con el Al restante, Ti y Fe y agregamos Cr, Mg y Mn. Esto debiera llegar al total de 3,0000. El rango aceptable es cerca de 2,94 a 306 (\pm 2% de error); los datos suman 2,9650.

$$(\text{Ti}_{0,124}\text{Fe}_{0,617}\text{Cr}_{0,035}\text{Mg}_{2,20}\text{Mn}_{0,005})^{\text{M}}$$

Finalmente, llenamos el sitio A con Na, K, Ca y Ba. El sitio A debiera sumar cerca de 1,00; los datos entregan 0,9679.

$$(\text{Na}_{0,100}\text{K}_{0,853}\text{Ba}_{0,014})^{\text{A}}$$

Ahora dividimos el F por su peso atómico (18,9984) y lo multiplicamos por el factor de conversión. Restando el resultado de 2,00 se obtiene la ocupación de OH en el sitio OH.

$$\text{F} = (3.02 / 18,9984) \times 4,3854 = 0,6971$$

$$\text{OH} = 2,0000 - 0,6971 = 1,3029$$

Así la ocupación del sitio es:

$$(\text{F}_{0,697}\text{Cl}_{0,000}\text{OH}_{1,303})\text{OH}$$

Para calcular “hacia atrás” el contenido de H₂O, se multiplica el valor de OH por 9,0076 para obtener los moles de H y se divide por el factor de conversión.

$$\text{H}_2\text{O} = (1,3029 * 9,0076) / 4,3854 = 2.68\%$$

Finalmente, se suma esto al total de arriba (análisis original) y se restan los oxígenos equivalentes por el F.

$$(\text{OH} = \text{F}) = 3,02 * 0,4211 = 1,27$$

$$\text{Total} = 98,9 + 2,68 - 1.27 = 100,3$$

La ocupación de sitios debiera expresarse con no más de 3 dígitos significativos:

$$(\text{Na}_{0,10}\text{K}_{0,85}\text{Ba}_{0,01})^{\text{A}} (\text{Ti}_{0,12}\text{Fe}_{0,62}\text{Cr}_{0,03}\text{Mg}_{2,22}\text{Mn}_{0,01})^{\text{M}} (\text{Si}_{2,75}\text{Al}_{1,24})^{\text{T}} (\text{F}_{0,70}\text{OH}_{1,30})\text{OH}$$

IV.2.- Feldespato alcalino

Como otro ejemplo consideremos un feldespato alcalino (#1 en la Tabla 37, *The Rock-Forming Minerals, 2nd ed.*, Deer, Howie & Zussman, 1992). Se muestra en la Tabla 7 un resumen de los cálculos.

Tabla 7: Análisis de feldespato alcalino y cálculos para la fórmula estructural.

Óxido	wt%	Prop. Molecular	Prop. Catiónica	Nº Ox.	Cat. a 80
SiO ₂	65,76	1,09447	1,0945	2,1889	2,935
Al ₂ O ₃	20,23	0,19841	0,3968	0,5952	1,064
FeO	0,16	0,0022	0,0022	0,0022	0,006
CaO	1,19	0,02122	0,0212	0,0212	0,057
BaO	0,63	0,00411	0,0041	0,0041	0,011
Na ₂ O	8,44	0,13618	0,2724	0,1362	0,730
K ₂ O	3,29	0,03493	0,0699	0,0349	0,187
Total	99,82			2,9828	
				FC _{Cat} =8/2,9828	
				=2,6820	

La fórmula es (Na_{0,73} K_{0,19} Ca_{0,06} Ba_{0,01})^A (Si_{2,94} Al_{1,06} Fe_{0,01})^T O₈. Existen varias formas de comprobar como es el análisis:

1. El sitio A debiera ser en total 1.00 → es 0,99.
2. El sitio T debiera ser en total 4.00 → es 4.00.
3. Considerando el balance de cargas, el Al debiera ser igual a (1,0 + Ba + Ca) = 1.07 → es 1,07.
4. Considerando el balance de cargas, el Si debiera ser igual a (2.0 + Na + K) = 2,92 → es 2,92

Se puede concluir que este es un buen análisis de feldespato.

IV.3.- Piroxeno (con estimación de Fe³⁺ y Fe²⁺)

Comúnmente en los análisis químicos de minerales todo el Fe está expresado como Fe²⁺, ya que las metodologías analíticas no distinguen entre Fe²⁺ y Fe³⁺. Esto no es problema cuando trabajamos minerales para los que el Fe presente se encuentra sólo en uno de sus estados de oxidación (pe, Fe²⁺ en Plg), pero si para aquellos en los que está presente con sus dos valencias, como es pe el caso de los piroxenos. En los cálculos de la fórmula estructural de estos minerales se hace necesario realizar un balance de cargas con cual se puedan estimar las cantidades de Fe²⁺ y Fe³⁺ a partir del análisis original donde todo el Fe está dado como Fe²⁺.

En la Tabla 8 se presenta un análisis de clinopiroxeno y los mismos cálculos que se han realizado en las secciones anteriores para la determinación de la fórmula estructural.

Tabla 8: Análisis de clinopiroxeno y cálculos para la fórmula estructural en base a 6O.

Óxido	wt%	Peso Molecular	Prop. Catiónica	Nº Ox.	Cat. a 6O
SiO ₂	52,06	60,084	0,8665	1,7329	1,938
TiO ₂	0,27	79,899	0,0033	0,0067	0,007
Al ₂ O ₃	2,22	101,961	0,0435	0,0653	0,097
Cr ₂ O ₃	0,27	151,980	0,0036	0,0054	0,008
FeO	5,38	71,846	0,0749	0,0749	0,167
MnO	0,15	70,937	0,0022	0,0022	0,005
MgO	16,39	40,304	0,4066	0,4066	0,909
CaO	21,65	56,079	0,3860	0,3860	0,863
Na ₂ O	0,16	61,979	0,0053	0,0026	0,012
K ₂ O	0,00	94,196	0,0000	0,0000	0,000
NiO	0,01	74,709	0,0001	0,0001	0,000
Total	98,562		1,7920	2,6827	4,008
				FC _{Cat} =6/2,6827	
				=2,23654	

Balance de Cargas

Hasta este punto hemos realizado los mismos cálculos que se han presentado en las secciones anteriores. El px acomoda en su estructura tanto Fe²⁺ como Fe³⁺, para estimar estas concentraciones (no dadas en el análisis original) se utiliza el criterio de Droop et al. (1987) el que indica que un desbalance de cargas en la fórmula estructural del debe ser compensado con la presencia de Fe³⁺.

Al asumir todo el Fe como Fe²⁺, habiendo además Fe³⁺, se produce un desbalance de cargas en la fórmula estructural, puesto que asignamos 1 átomo de O a cada átomo de Fe y por cada átomo de Fe³⁺ presente habrá una deficiencia de 0,5 O. Esto puede expresarse de la siguiente manera:

$$O_{\text{medido}} = O_{\text{correcto}} - 0,5 \cdot \text{Fe}^{3+} \quad (1)$$

Como sabemos, la fórmula estructural del clinopiroxeno admite 4 cationes y 6 oxígenos, lo que hacemos entonces es normalizar la fórmula a 4 cationes y analizar cual es la deficiencia de oxígenos que se produce (= O_{medido}). Estos cálculos se realizan de la misma forma que los presentados en las secciones anteriores pero ahora en vez de expresar los cationes en base a 6O expresamos los O en base a 4Cat. Los cálculos se detallan en la Tabla 9.

Tabla 9: Análisis de clinopiroxeno y cálculos para la formula estructural en base a 4Cat.

Óxido	wt%	Peso Molecular	Prop. Catiónica	Nº Ox.	O en base a 4Cat.
SiO ₂	52,06	60,084	0,8665	1,7329	3,868
TiO ₂	0,27	79,899	0,0033	0,0067	0,015
Al ₂ O ₃	2,22	101,961	0,0435	0,0653	0,146
Cr ₂ O ₃	0,27	151,980	0,0036	0,0054	0,012
FeO	5,38	71,846	0,0749	0,0749	0,167
MnO	0,15	70,937	0,0022	0,0022	0,005
MgO	16,39	40,304	0,4066	0,4066	0,908
CaO	21,65	56,079	0,3860	0,3860	0,862
Na ₂ O	0,16	61,979	0,0053	0,0026	0,006
K ₂ O	0,00	94,196	0,0000	0,0000	0,000
NiO	0,01	74,709	0,0001	0,0001	0,000
Total	98,562		1,7920	2,6827	5,988
			FC _{An} =4/1,7920		
			=2,2321		

De los cálculos expresados en la tabla anterior se desprende que cuando normalizamos el análisis a 4 cationes observamos que existe una “deficiencia” de carga, expresada en la suma de oxígenos que debiera dar 6 y da un valor inferior. Esta “deficiencia” de carga es la que debe ser compensada con Fe³⁺. Aplicando la fórmula 1 a estos valores obtenemos que:

$$O_{\text{medido}} = O_{\text{correcto}} - 0,5 \cdot Fe^{3+}$$

$$Fe^{3+} = (O_{\text{correcto}} - O_{\text{medido}}) \cdot 2$$

$$Fe^{3+} = (6 - O \text{ en base a 4Cat.}) \cdot 2$$

(De aquí podemos obtener directamente el contenido de Fe³⁺, pero siguiendo la resolución veremos que los cálculos de la Tabla 9 no son necesarios para esta estimación, basta con los cálculos de la Tabla 8).

$$Fe^{3+} = (6 - [\Sigma O \cdot FC_{An}]) \cdot 2$$

$$Fe^{3+} = (6 - [\Sigma O \cdot (4/\Sigma Cat.)])$$

$$Fe^{3+} = (6 - [6 \cdot 4/(\Sigma Cat. \cdot (6/\Sigma O))]) \cdot 2$$

$$Fe^{3+} = (6 - [6 \cdot 4/(\Sigma Cat. \cdot FC_{Cat.})]) \cdot 2$$

$$Fe^{3+} = (6 - [6 \cdot 4/Cat \text{ a } 6O]) \cdot 2$$

$$Fe^{3+} = (1 - [4/ Cat \text{ a } 6O]) \cdot 2 \cdot 6 \quad (4)$$

Con la expresión (4) podemos calcular directamente el contenido de Fe³⁺ a partir de los cálculos expresados en la Tabla 8. En nuestro caso este valor corresponde a 0,0237.

Después de estimar el contenido de Fe³⁺ se deben corregir los Cat a 6O obtenidos en la Tabla 8 por un factor de conversión que ajuste el desbalance de cargas, porque ahora estamos incluyendo un nuevo catión. Este factor corresponde a:

$$FC_{\text{Balance}} = 4 / Cat \text{ a } 6O$$

En nuestro caso este factor es FC_{Balance} = 0,9980

Finalmente el criterio de balance corresponde a:

Si $\text{Fe}^{3+} < 0 \rightarrow$ No hay desbalance de cargas y los sitios estructurales se pueden llenar directamente con los cálculos expresados en la Tabla 8 como se hizo en los ejemplos anteriores.

Si $\text{Fe}^{3+} > 0 \rightarrow$ Hay desbalance de cargas. En este caso se debe proceder de la siguiente manera:

- 1) Multiplicar todos los valores de la columna “Cat. a 6O” por el factor $\text{FC}_{\text{Balance}}$ (Excepto Fe^{2+}).
- 2) El Fe^{3+} queda dado por el valor calculado según el criterio anterior y el $\text{Fe}^{2+}_{\text{recalculado}} = \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$.
- 3) Con estos nuevos valores se puede proceder a la asignación de los sitios estructurales.

Estos cálculos y la asignación de sitios en la fórmula estructural se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10: Balance de carga y asignación de sitios estructurales en clinopiroxeno.

Óxido	wt%	Prop. Catiónica	Nº Ox.	Cat. a 6O	Cat. a 6º * $\text{FC}_{\text{Balance}}$	Sitio T	Sitio M1	Sitio M2
SiO ₂	52,06	0,8665	1,7329	1,938	1,934	1,934		
TiO ₂	0,27	0,0033	0,0067	0,007	0,007			
Al ₂ O ₃	2,22	0,0435	0,0653	0,097	0,097	0,066	0,031	
Cr ₂ O ₃	0,27	0,0036	0,0054	0,008	0,008		0,008	
FeO	5,38	0,0749	0,0749	0,167	0,144		0,144	
MnO	0,15	0,0022	0,0022	0,005	0,005		0,005	
MgO	16,39	0,4066	0,4066	0,909	0,908		0,908	
CaO	21,65	0,3860	0,3860	0,863	0,862			0,862
Na ₂ O	0,16	0,0053	0,0026	0,012	0,012			0,012
K ₂ O	0,00	0,0000	0,0000	0,000	0,000			0,000
NiO	0,01	0,0001	0,0001	0,000	0,000		0,000	
					0,024		0,024	
Total	98,562	1,7920	2,6827	4,008	4,000	2,00	1,12	0,87
			$\text{FC}_{\text{Cat}} = 6/2,6827 = 2,23654$					