

REVISTA
DE LA
ASOCIACION GEOLOGICA ARGENTINA

Tomo XI

Julio de 1956

Nº 3

MATERIAL SAPONITICO DE CALAMUCHITA

(CORDOBA, ARGENTINA)

POR M. J. DE ABELEDO Y ERNESTO E. GALLONI

(Comisión Nacional de la Energía Atómica)

RESUMEN

Se ha estudiado el material que forma masas incluídas en los mantos de calizas cercanos a San Agustín, en el Departamento de Calamuchita, Provincia de Córdoba.

En un trabajo anterior se estableció que el material está constituido por saponita y clorita. En el presente trabajo, como resultado del estudio de muestras que permitieron mejor separación de los componentes, se ofrece mayor evidencia de la presencia de ambos minerales. Se establece la fórmula estructural de la saponita; se dan resultados obtenidos por difracción de electrones, estudios con rayos X, análisis químicos, examen óptico y ensayos de tinción, y se presentan microfografías electrónicas.

Introducción. — El material estudiado forma masas que alcanzan un espesor máximo de 5 cm en las calizas dolomíticas cercanas a San Agustín, Departamento de Calamuchita, Provincia de Córdoba.

En un trabajo previo ⁽¹⁾ se estableció que esas masas están constituidas por saponita y clorita íntimamente asociadas. Muestras obtenidas de nuevas labores permitieron un estudio más completo.

Las nuevas muestras están integradas por fragmentos de un material verdoso, blando, de tacto untuoso y brillo céreo. Estos fragmentos no son homogéneos, y muestran zonas verdes y zonas blancuzcas; la fractura se produce fácilmente, según las superficies de separación de las distintas zonas.

Observación microscópica. — El examen microscópico mostró la presencia de un mineral del grupo de la montmorillonita, y la de un

This One



0890-075-5052

Reservados todos los derechos de autor

mineral micáceo. Realizando una separación a mano, controlada con observaciones microscópicas, se separaron las siguientes fracciones:

- a) Una porción que, debido a su estructura, puede separarse fácilmente en fibras gruesas. Bajo el microscopio parece ser pura y estar constituida por un montmorillonite, con índice de refracción menor que 1.55; aparece formada principalmente por fibras. Se la rotuló Fracción I (fibrosa).
- b) Una porción no fibrosa, de color verde claro que, bajo el microscopio aparece constituida principalmente por plaquitas de birrefringencia baja, y parece consistir de un montmorillonite. No se observó mica. Se la rotuló Fracción II (compacta clara).
- c) Una porción no fibrosa, integrada por trozos de color verde más obscuro que la de Fracción II. Bajo el microscopio parece constituida por dos componentes: un montmorillonite y un material micáceo; este último representa alrededor de una tercera parte de la muestra.

Algunas partículas están constituidas por montmorillonita y mica a la vez; ambos componentes aparecen adyacentes, como si uno derivara del otro, y muestran la apariencia típica de un proceso de alteración. Esta porción fué rotulada Fracción III (compacta oscura).

El trabajo que se describe a continuación fué realizado fundamentalmente sobre las tres fracciones mencionadas.

Ensayos de tinción.— Los ensayos de tinción con reactivos orgánicos (2, 3, 4) fueron realizados siguiendo la técnica descrita por Mielenz, Ging y Schielz (4). Pequeñas cantidades de las tres fracciones fueron tratadas con una solución acuosa saturada de bencidina; a otras porciones, previamente tratadas con ácido clorhídrico, se le agregó, separadamente, solución saturada de verde de malaquita en nitrobenceno, y solución saturada de safranina en nitrobenceno. Después de unos pocos minutos se observaron los cambios de color, a simple vista y con el microscopio.

Como referencia, se realizó un ensayo similar con una muestra tipo de bentonita (muestra 868, Illinois State Geologic Survey, USA.). Los resultados, que figuran en la Tabla I, llevan a las siguientes conclusiones:

La tinción en azul intenso de casi todas las partículas que constituyen las fracciones I y II después del tratamiento con bencidina,

TABLA I

Reacciones de tinción en fracciones saponíticas de Calamuchita

Muestra	Reacción de tinción Muestra no tratada	Reacción de tinción Muestra tratada con ácido	
	Bencidina-solución acuosa	Safranina solución nitrobencénica	Verde de malaquita Solución nitrobencénica
Fracción I (fibrosa)	<i>Azul púrpura</i> Las fibras se tiñen intensamente, algunas parecen exhibir débil pleocronismo. Unas pocas partículas no se tiñeron.	<i>Rojo</i> Absorbe colorante sin cambiar de color.	<i>Verde</i> Absorbe colorante sin cambiar de color.
Fracción II (compacta, clara)	<i>Azul púrpura</i> Sólo unas pocas partículas no se tiñeron.	<i>Rojo</i> Absorbe colorante sin cambiar de color.	<i>Verde</i> Absorbe colorante sin cambiar de color.
Fracción III (compacta, oscura)	Muchas partículas no se tiñeron. Predominan las partículas teñidas. Muchas se tiñeron sólo en parte, a menudo en el centro de la partícula.	<i>Rojo</i> No hay cambio de color.	<i>Verde</i> No hay cambio de color.
<i>Bentonita</i> (Muestra 868, Illinois State Geologic Survey)	<i>Azul púrpura</i>	<i>Azul violeta</i> El cambio de color del colorante es muy marcado.	<i>Rojo amarillento</i> El cambio de color del colorante es muy marcado.

muestran que ambas fracciones están constituídas por un miembro del grupo de la montmorillonita. La ausencia de cambio de color de la safranina y del verde de malaquita en contacto con las porciones tratadas con ácido, indican que el mineral no es montmorillonita propiamente dicha. Los ensayos dieron los resultados que aparecen en la literatura para hectorita, de los cuales estas fracciones difieren en la composición química. La semejanza de estructura sugeriría un comportamiento similar para la saponita, tal como lo muestran nuestros ensayos.

Los resultados de los ensayos en la Fracción III muestran que junto

con partículas montmorillonoides, que tiñen de azul con bencidina, hay muchas partículas que no se tiñen, pertenecientes a un mineral no montmorillonítico.

Muchas partículas se tiñen sólo en parte, mostrando que ambos minerales están íntimamente asociados en la misma partícula.

TABLA II
Datos de Rayos X de la saponita de Calamuchita

(a) Porción I (fibrosa)		(b) Saponita ^{1, 2}		(c) Porción I tratada con glicerol		(d) Glicerol montmorillo- noide
<i>d</i>	Intensidades estimadas	<i>d</i>	Índices	<i>d</i>	Intensidades estimadas	Reflexiones basales ¹
14.89	10			17.4 (± 0.4)	10	17.7
				8.91	3	8.85
5.00	1 2			5.88	1	5.09
4.60	3	4.51 <i>f</i>	11.02	4.60	1	
		(4.06 <i>m</i>)		4.48	1/2 <i>df</i>	4.33
3.03	2	(3.01 <i>m</i>)		3.54	7	
2.79	<i>ddd</i>			2.95	6	2.95
2.63	1/2			2.64	1/2 <i>df</i>	2.53
		2.54 <i>f</i>	13.20			
		2.45 <i>dd</i>				
2.29	<i>ddd</i>		22.04			
2.15	<i>ddd</i>			2.22	1/4 <i>df</i>	2.21
				1.97	1/4 <i>df</i>	
1.73	1	1.74 <i>m</i>	31, 15, 24	1.73	1/2 <i>df</i>	
1.69	<i>ddd</i>					
1.53	4	1.52 <i>f</i>	33, 06	1.53	8	
1.32	1/2	1.32 <i>m</i>	26, 40	1.32	1 <i>df</i>	
		1.29 <i>m</i>	35, 17, 42	1.272	1/4 <i>df</i>	
		1.155 <i>dd</i>	08, 44			
		1.050 <i>dd</i>	39, 28, 51			
		1.050 <i>dd</i>	19, 53, 46			

d, espaciados en Ångstrom; *f*, fuerte; *m*, mediano; *dd*, débil; *df*, difuso; *ddd*, apenas visible; ¹, Datos tomados de Mc. Ewan, referencia 5; ², Estos espaciados parecen ser muy bajos, especialmente aquéllos cercanos a la cabeza de la columna.

Análisis roentgenográfico. — Los diagramas de rayos X de la Fracción I y la Fracción II muestran que ambas fracciones están constituidas por un montmorillonóide. Los valores de *d* obtenidos para la Fracción I aparecen en la Tabla II, columna (a); la columna

(b) muestra los valores dados por Mc Ewan (referencia 5, página 124) para una saponita.

Un diagrama de polvo obtenido con la Fracción III, muestra además de las líneas de un montmorillonoide, un grupo de líneas correspondientes a clorita, que corresponden bien con el diagrama dado por una peninita de Hospenthal, Suiza, y concuerdan con los datos dados por Brindley y Ali (8) (Tabla II a).

TABLA II a
Datos de Rayos X de una fracción de saponita de Calamuchita

(a)	(b)		(c)
	Peninita ¹		Fracción III Compacta oscura
Índices <i>hkl</i>	<i>d</i>	Intensidades estimadas	Valores <i>d</i>
			14.89 (s)
001	14.3	6	
002	7.17	10	7.15
003	4.78	10	5.00 (s)
020 ²	4.60	2	4.60 (s)
004	3.585	10	3.60
			3.03 (s)
005	2.867	6	
			2.64
131; 20 $\bar{2}$	2.585	3	2.57
13 $\bar{2}$; 201	2.543	4	
132; 20 $\bar{3}$	2.444	4	2.452
13 $\bar{3}$; 202	2.387	3	2.39
006			
133; 20 $\bar{4}$	2.264	2	2.27
007	2.049	2	
13 $\bar{5}$; 204	2.014	4	
13 $\bar{5}$; 20 $\bar{6}$	1.892	1	
13 $\bar{6}$; 205	1.834	3	
136; 20 $\bar{7}$	1.726	$\frac{1}{2}$	1.73 (s)
13 $\bar{7}$; 20 $\bar{6}$	1.672	$\frac{1}{2}$	1.68
137; 20 $\bar{8}$	1.579	4	
060; 333; 331	1.536	2	1.529 (s)
062; 331	1.502	1	1.50
00; 10	1.434	1	
139; 208	1.406	3	
400	1.320	$\frac{1}{2}$	1.317 (s)

d, Espaciados en Angstrom. Los valores marcados (s) de la columna (c) corresponden a saponita; ¹ Datos tomados de Brindley, G. W., y Ali, S. Z. (referencia 8), Acta cryst. 3, 25-30 (1950); ² Esta línea o banda tiene probablemente índices (02).

Una muestra en la cual los diagramas de rayos X habían mostrado la presencia de ambos minerales, fué calentada a 600°C. El diagrama de polvo tomado después de ese tratamiento, mostró el desplazamiento de un grupo de líneas hacia el lado de los espaciados más pequeños (contracción de la red del montmorillonide), mientras que otras líneas conservaron su posición inicial; la permanencia de una línea de 14 Å concuerda con la presencia de una clorita.

La presencia de un mineral con red expandible se confirma en los diagramas tomados después del tratamiento de porciones de la Fracción I con glicerol. Ciertas líneas se desplazan hacia el lado de los espaciados mayores; la línea (001) ocupa la posición correspondiente a 17.4 Å (+ 0.4 Å) (Tabla II, columna (c)).

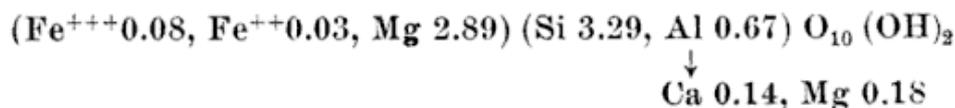
Análisis químico.— Un espectrograma ¹ mostró una línea discutible de litio. De la comparación con placas patrón que permiten la determinación semicuantitativa de los elementos componentes, se obtuvieron los siguientes resultados:

Ca	Entre 0,1 y 1 %
Al	Cerca de 10 %
Fe	Entre 0,1 y 1 %, cerca de 1 %
K	Entre 0,1 y 1 %
Na	0,1 %
Ti	Entre 0,01 y 0,1 %

(Las líneas importantes de Si y Mg cayeron fuera de la zona elegida)

Un espectrograma tomado después de la adición de cloruro de calcio a la muestra, no mostró la banda de fluoruro de calcio; es decir no se reveló la presencia de flúor.

El análisis químico de las fracciones I, II y III, dió los resultados que aparecen en la Tabla III; las fracciones I y II tienen una composición muy similar, en concordancia con los resultados de los exámenes ópticos, los análisis de rayos X y los ensayos de tinción. Considerando puras estas fracciones y empleando los datos de la columna I para la determinación de la fórmula, de acuerdo con Ross y Hendricks (6), se obtuvo la siguiente fórmula estructural, correspondiente a una saponita:



¹ Tomado por A. Taudien, de la Sección Espectrografía, Comisión Nacional de la Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

en la cual los iones en coordinación octaédrica se igualaron a 3; los iones en coordinación tetraédrica resultan igual a 3.96, y los iones trocables suman 0,32.

El análisis de la Fracción III muestra una proporción más pequeña de agua higroscópica y de SiO_2 , y una gran proporción de Al_2O_3 .

TABLA III

Constitución química de fracciones saponíficas de Calamuchita
(Análisis realizados sobre muestras con su humedad natural)

Componente por ciento	Fracción		
	I Fibrosa	II Compacta, clara	III Compacta, oscura
$\text{H}_2\text{O}+$	13.14	12.1	6.20
$\text{H}_2\text{O}-$	8.32	10.4	10.40
SiO_2	41.36	41.9	39.10
Al_2O_3	7.16	6.9	13.50
Fe_2O_3	1.33	1.60	1.20
FeO	0.55	0.36	0.80
TiO_2	0.10	no contiene	nada
CaO	1.68	no contiene	1.40
MgO	25.89	24.4	28.10

TABLA IV

Constitución química de dos fracciones saponíficas de Calamuchita
(Análisis referido a muestra seca)

Componente por ciento	Fracción	
	I Fibrosa	III Compacta oscura
$\text{H}_2\text{O}+$	9.56	11.02
SiO_2	47.56	41.45
Al_2O_3	8.23	14.31
Hierro total (como Fe_2O_3)	2.23	2.21
Fe_2O_3	1.53	1.27
FeO	0.63	0.85
CaO	1.93	1.48
MgO	29.77	29.79
TiO_2	0.15	nada

La Tabla IV da la composición de las fracciones I y III, referidas al material seco ².

Difracción electrónica. — Aprovechando las posibilidades ofrecidas por un microscopio electrónico de tres etapas, se tomaron diagramas

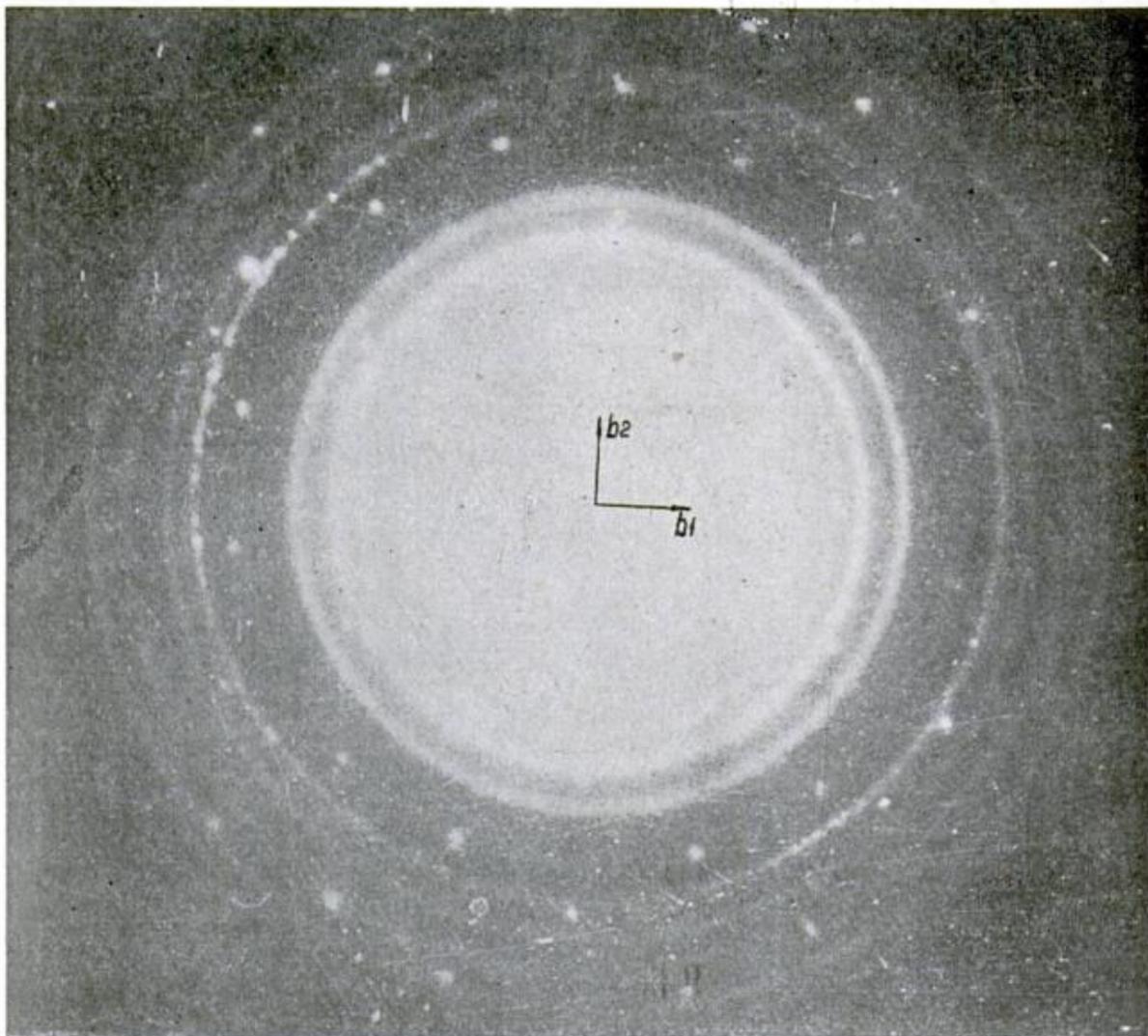


Fig. 1. — Diagrama de difracción electrónica dado por una placa de material saponítico de Calamuchita. Los anillos continuos pertenecen al sombreado de aluminio; los anillos punteados corresponden a los planos 001 de la plaquita.

de difracción de cristales aislados elegidos (fig. 1). Los valores d de los espaciados se obtuvieron de mediciones en diagramas Kikuchi; los anillos de difracción pertenecientes al sombreado de aluminio se usaron como referencia en el cálculo de los espaciados. Los valores

² El análisis de una muestra en la cual los diagramas de Rayos X mostraron un predominio de clorita (1) dió, en porciento de muestra seca: SiO_2 39,5; Al_2O_3 20,4; MgO 27,8; H_2O 9,3.

de d para varios cristales aparecen en la Tabla V. La correspondencia entre varias series de datos muestran que la estructura es la misma para todos los cristales medidos. Combinando los valores de d obtenidos de los datos de rayos X con aquellos de los diagramas de difracción electrónica, resulta que las placas pequeñas, así como las partícu-

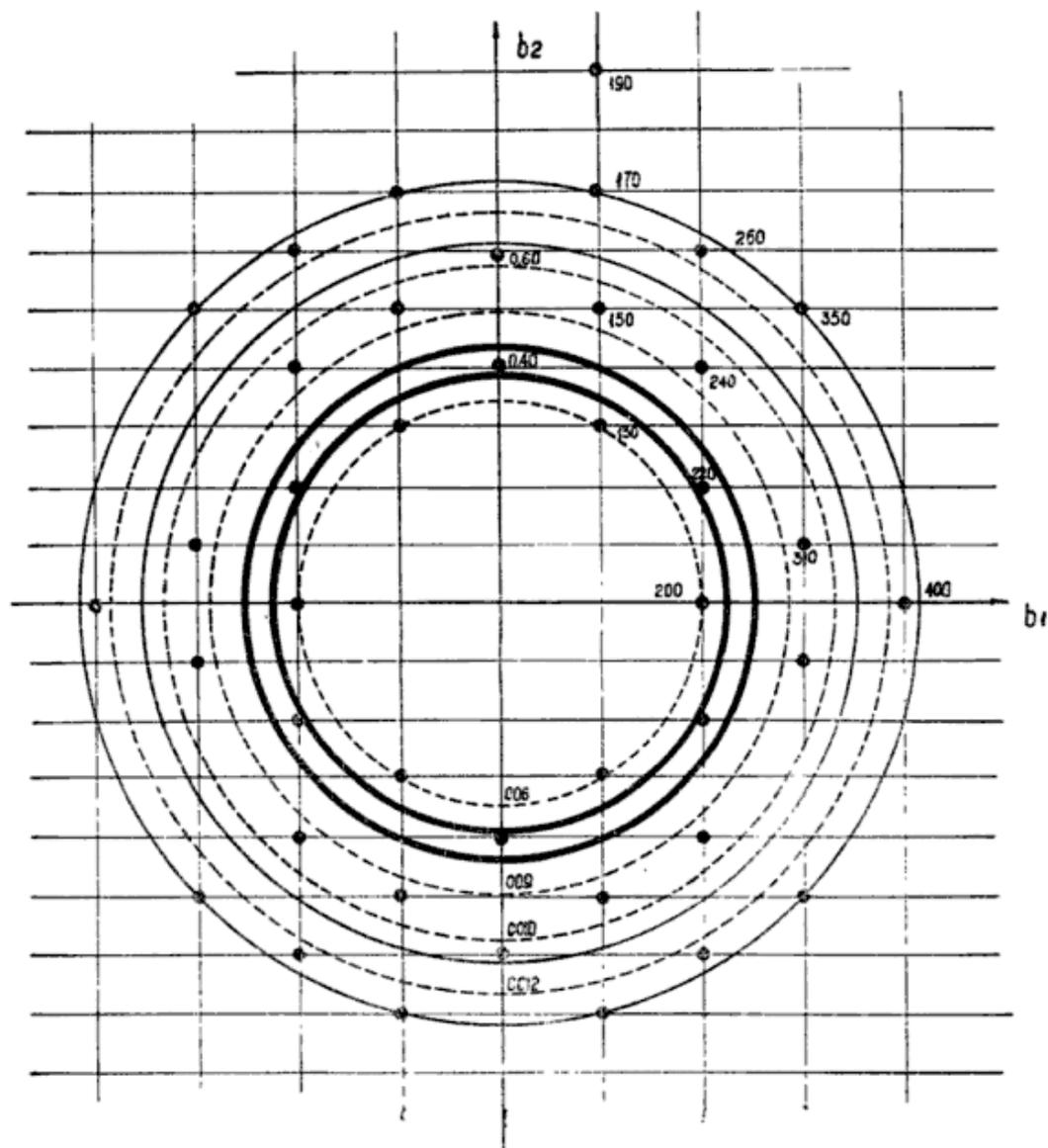


Fig. 1a. — Interpretación del diagrama de Difracción de Electrones de la figura 1

las en forma de bastón de las columnas (a), (b), y (c), pertenecen al componente montmorillonóide. Los espaciados calculados (Tabla V, columna g), corresponden a una celda elemental de $a_0 = 5.17 \text{ \AA}$; $b_0 = 8.88 \text{ \AA}$; $c_0 = 15.6 \text{ \AA}$; $\beta = 97^\circ$.

La figura 1a muestra uno de los diagramas superpuestos a la red recíproca trazada de acuerdo a los datos obtenidos. Como es de esperar, el diagrama de la placa, normal al eje c_0 , es una proyección del plano AB de la red recíproca. Como se ve, los planos hko dan

puntos; a los planos $00l$ corresponden anillos casi continuos, mostrando que el eje c_0 es paralelo a la dirección del haz incidente.

Los diagramas no tienen, prácticamente, fondo continuo; sólo el centro muestra una mancha negra casi uniforme. El diámetro de esa mancha en los diagramas obtenidos con la plaquita de la Tabla V, columna (a), mide 0,474 cm, correspondiendo a un ángulo $\Theta = 1,14 \times (10^{-2})^\circ$. De la fórmula que da el espesor D en función del máximo principal para una red lineal en la dirección del haz incidente $D = 2\lambda/\theta^2$ y siendo $\lambda = 3,7 \times 10^{-2} \text{ \AA}$ para el voltaje de 100 kv aplicado, se obtiene un espesor de $D = 570 \text{ \AA}$. Este valor, equivalente a $37 \times 15,4 \text{ \AA}$ mostraría que la plaquita tiene un espesor de 37 celdas elementales en la dirección del eje c .

TABLA V
Datos de difracción electrónica de cristales de saponita de Calamuchita

d Observado Angstrom						d Calculado Angstrom	hkl
Diagramas dados por plaquitas			Diagramas dados por partículas con forma de bastón				
(a)	(b)	(c)	(d) Paralelo al eje del bastón	(e) Normal al eje del bastón	(f) Extremo desenrollado del bastón	(g)	(h)
	4.39	4.43	4.44	4.44		4.44	020
2.60						2.59	006
2.55	2.58	2.56	2.57	2.57	2.55	2.56	200
	2.21	2.18				2.22	040
1.73						1.73	009
1.71						1.71	300
1.67	1.68	1.68			1.69	1.66	150,240
1.53	1.53				1.56		0010
1.50	1.50	1.48	1.49	1.49	1.49	1.48	330,060
1.31						1.30	00 12
1.29	1.29	1.28			1.28	1.28	400
		1.22			1.23	1.22	350

Microscopía electrónica.— Por lo general, las muestras se prepararon para microscopía electrónica, pulverizando ligeramente una pequeña cantidad de material y preparando una suspensión en agua destilada; en algunos casos la suspensión acuosa fué agitada por varios minutos en un agitador mecánico. Se prepararon muestras de la

Fracción I (fibrosa) colocando una pequeña cantidad de material que no había sido molido, en un recipiente con agua destilada, y sacudiéndolo ocasionalmente durante diez días. El examen de estas preparaciones no reveló diferencias significativas con las obtenidas después de moler y agitar mecánicamente.

Las observaciones con el microscopio electrónico revelaron partículas de dos formas diferentes: partículas en forma de cinta o bastón,



Fig. 2. — Material saponítico de Calamuchita. Micrografía electrónica que muestra una partícula alargada. Nótese el extremo desgarrado, mostrando láminas delgadas del material; la hoja exterior está plegada. En la sección superior de la micrografía, aparece una partícula con bordes no definidos. La partícula de la sección inferior izquierda puede ser un fragmento de la partícula en forma de cinta.

y pequeñas placas (figs. 2; 3, 4, 5 y 6). Las cintas aparecen a menudo enroscadas o dobladas; muchos bastones parecen consistir de láminas enrolladas; en la fig. 5, por ejemplo, el ancho del extremo desenvuelto es igual a π veces el ancho del extremo angosto del bastón. En un examen con poco aumento de la muestra rica en fibras, se vieron fibras gruesas que parecen haces de bastones (fig. 7). De estos haces, provienen, sin duda, las partículas en forma de cinta y de bastón observadas con aumentos mayores en muestras dispersadas.

Las plaquitas de estas muestras ricas en saponita tienen contornos

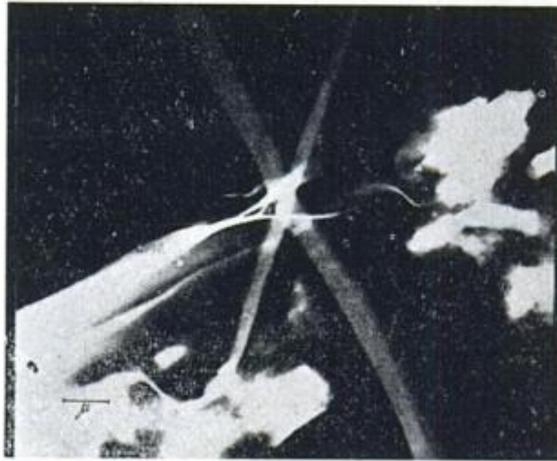


Fig. 3. — Material saponítico de Calamuchita. Micrografía electrónica que muestra cintas y placas con contornos no definidos. La muestra fué dispersada en un agitador mecánico



Fig. 4. — Material saponítico de Calamuchita. Micrografía electrónica que muestra una partícula en forma de bastón, enroscada en el medio y desenroscada en un extremo. Muestra dispersada con agitador mecánico.

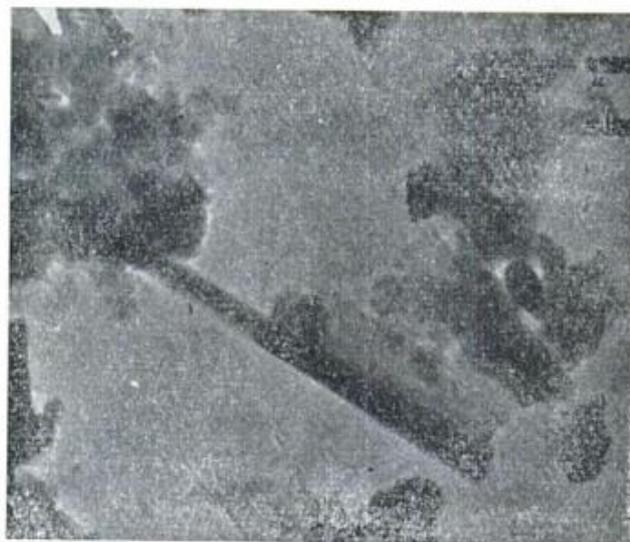


Fig. 5. — Material saponítico de Calamuchita. Micrografía electrónica que muestra partículas en forma de bastón. El extremo desarrollado es igual a \approx veces el extremo angosto del bastón. Se ven muchas partículas con contornos no definidos.

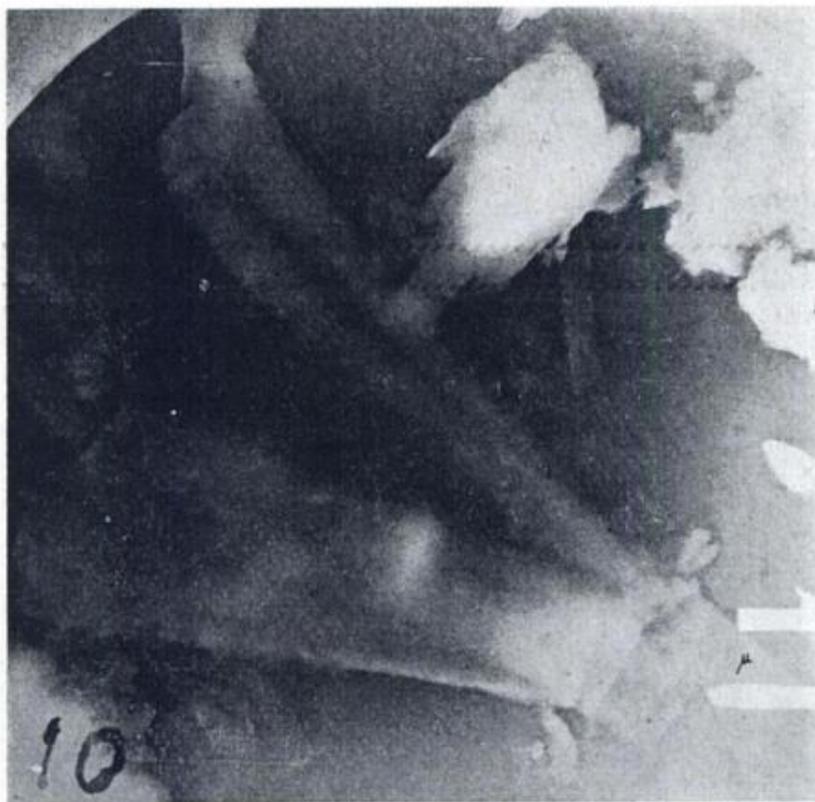


Fig. 6. — Material saponítico de Calamuchita. Micrografía electrónica que muestra una hoja doblada y parcialmente enrollada. La partícula en la sección superior central de la micrografía puede haberse originado en la rotura de la cinta.

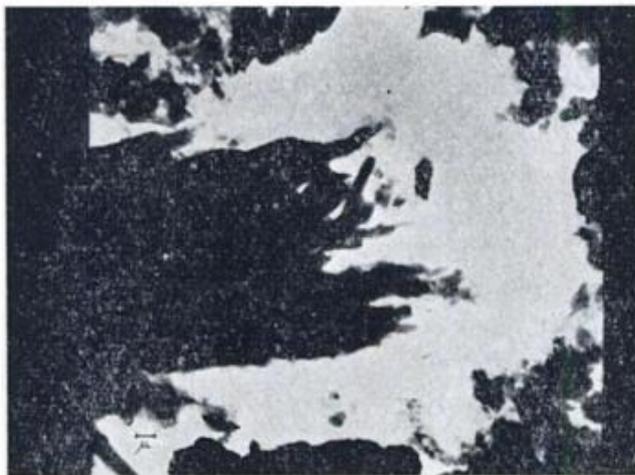


Fig. 7. — Material saponítico de Calamuchita. Micrografía electrónica que muestra una fibra gruesa que parece ser un haz de bastones

irregulares y no definidos, y aparecen a menudo asociados; algunos de ellos sugieren que el material ha sido rasgado o roto.

En las preparaciones de la Fracción III, que contienen clorita, entre las partículas con límites no definidos, se vieron muchas placas aisladas con contornos bien netos.

Conclusiones. — Como lo confirman diferentes ensayos, el material estudiado está constituido por dos minerales: saponita y clorita. La saponita predomina, pero la proporción entre ambos componentes cambia mucho con las diferentes muestras; hay trozos constituidos por saponita prácticamente pura. Creemos que ésta es la primer saponita estudiada en el país y dejamos constancia de que corresponde al Dr. Juan Olsacher el mérito de haber descubierto el material, y propuesto su estudio.

Los resultados de los ensayos de tinción concuerdan con los que figuran en la literatura para hectorita, comportamiento que está de acuerdo con la semejanza de estructura entre ambos minerales.

Según lo observado en el microscopio electrónico, la saponita está constituida por partículas de dos formas diferentes: cintas largas o bastones, y placas finas y pequeñas, con contornos no bien definidos.

Los datos de difracción de electrones, obtenidos en cristales con forma de cinta o de bastón, indican que el eje *c* es perpendicular a la superficie del cristal.

La asociación entre la saponita y la clorita es muy íntima; en muchas partículas ambos minerales aparecen adyacentes, sugiriendo que uno derivó del otro. Puede suponerse que, como se ha admitido para el mismo material en Utah (7), la saponita se originó por acción de soluciones hidrotermales portadoras de sílice sobre las calizas dolomíticas. Las partículas en forma de cinta o bastón, rompiéndose, dieron origen a fragmentos más isométricos; la clorita se originó en la alteración de estas placas como resultado de procesos metamórficos (referencia 3, pág. 356). Químicamente, la transformación ha significado una pérdida de agua higroscópica y SiO_2 , y una ganancia de Al_2O_3 . Esto parece estar acompañado por una alteración de la estructura de las plaquitas; las de clorita aparecen en el microscopio electrónico con contornos más definidos.

Agradecimientos. — Queremos expresar nuestro agradecimiento al Dr. Juan Olsacher, quien nos envió las muestras y proveyó información geológica; a la Dra. Carolina Lazzari de Pandolfi, quien realizó el estudio óptico, y al Dr. Roberto J. Poljak, quien obtuvo y midió algunos de los diagramas de Rayos X.

ABSTRACT. -- The material forming masses included in the limestone beds, near San Agustín, in Calamuchita departament (Córdoba, Argentina) is studied.

It was stated in a previous paper that the material consists of saponite and chlorite. In the present paper further evidence of the presence of both minerals is offered as a result of work on samples permitting a better separation of the components.

Results of X-ray and chemical analysis, optical examination, staining tests and electron diffraction are given, and electron micrographs of both components presented. A structural formula is established for the saponite.

LISTA DE LOS TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

1. ABELEDO, MARÍA E. J. DE; GALLONI, ERNESTO E. Y OLSACHER, JUAN. *Sobre un un material saponítico de la zona de San Agustín (Calamuchita), Provincia de Córdoba.* -- Comunicaciones del Museo de Mineralogía y Geología, Córdoba 26, (1955).
2. FAUST, GEORGE T. *Staining of clay minerals as a rapid means of identification in natural and beneficiated products.* -- U.S. Bur. Mines Rept. Invest. 3522 (1940).
3. GRIM, R. E. *Clay mineralogy.* -- McGraw Hill publishing company, 1953.
4. MIELENZ, R. C., KING, M. E., AND SCHIELTZ, N. C. *Staining tests, Report 7 in Reference clay minerals.* -- American Petroleum Institute, Research project, 49, Columbia University, New York (1950).
5. McEWAN, D. M. C. *X-ray Identification and structure of clay minerals.* -- Mineralogical Society of Great Britain Monograph, London (1951).
6. ROSS, C. S. AND HENDRICKS, S. B. *Minerals of the Montmorillonite Group.* -- U.S. Geologic Survey, Proff. paper 205 B., pp. 23-79 (1945).
7. CAHOON, H. P. *Saponite near Milford, Utah.* -- Am. Mineral., 39. 22-30, (1954).
8. BRINDLEY, G. W. AND ALI, S. Z. *Thermal transformations in magnesian chlorites.* -- Acta Cryst. 3, 25-30 (1950).