

LA MICRODUREZA COMO INDICADOR DE LA DISTORSION ESTRUCTURAL EN FLUORITAS NATURALES

M. F. GARCIA GIL, P. FUENTE Y F. POVO

TRABAJOS DE
GEOLOGIA



García Gil, M. F., Fuente Pilar y Povo, F. (1981).—La Microdureza como indicador de la distorsión estructural en Fluoritas naturales. *Trabajos de Geología*, Univ. de Oviedo, 11, 73-81.

Se ha pretendido ver en este trabajo el comportamiento en el ensayo de microdureza de las Fluoritas naturales de diferentes coloraciones (incolora, amarilla, verde, azul, rosa y morada).

Los microdurómetros empleados (Vickers y Zeiss) son microscopios equipados con una pirámide de diamante Vickers. Las cargas utilizadas oscilan entre 20 y 200 gramos, teniendo que aplicar un tratamiento distinto de los datos en función del valor de la carga, dado que a partir de los 100 gramos aparecen las primeras fracturas que falsean parcial o totalmente el valor de las diagonales.

En todo momento, se ha procurado evitar que el campo de trabajo esté afectado por las inclusiones.

Las muestras han sido analizadas por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X y por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Basándonos en la gran sensibilidad de la microdureza ante cualquier variación de tipo estructural, se estudian los efectos producidos por la entrada de cationes en la red de la Fluorita.

This paper deals with the behavior of natural fluorites (CaF_2) of different colours (colourless, yellow, green, blue, pink and purple), in the microhardness test. The microhardness tester is a Vickers microscope equipped with a Vickers pyramidal diamond. Therefore, it uses a testing load ranging from 20 to 200 grams. The study of these indentations is different depending on the load, so, with 100 and 200 grams appear the first fractures which influence in the measured values. On the other hand, we also try to avoid the errors produced by an abundance of inclusions.

Besides, the cations of each sample are analysed by X-Ray Spectrometry and Atomic Absorption Spectrophotometry.

Due to the sensibility of microhardness with a variation of structural factors, the effect of chief substitutions of cations, which can take place in the lattice of fluorite, is studied in relation to microhardness data.

M.^a Flor García Gil, Pilar Fuente Alonso, Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Oviedo; Francisca Povo, Instituto de Química Técnica, Facultad de Ciencias Químicas, Valencia. (Este trabajo ha sido presentado en el Sixth European Crystallographic Meeting Barcelona, 28 de julio-1 de agosto de 1980). Manuscrito recibido el 30 de marzo de 1981.

Una de las características fundamentales de la microdureza es la sensibilidad a la influencia de los factores estructurales. Esto se ha comprobado repetidamente en diversos trabajos (Henriques, 1956; Mookherjee y Sahu, 1960; Young y Millman, 1964; Solans-Hugué et al. 1969; Pauly y Siemes, 1973; Lejus y Michel, 1980), donde la microdureza sufre variaciones al

cambiar la composición química. Basándonos en este hecho, hemos elegido Fluoritas naturales de diferentes coloraciones, para tratar de poner de manifiesto cualquier distorsión estructural que pueda ser producida por un cambio en los elementos que las componen.

Las causas del color de la Fluorita han sido motivo de investigación y discusión durante

muchos años. La teoría de que diversos elementos cromóforos justificaban determinados colores, como el Mn y Fe (Serra, 1947), fue pronto superada. Mueller (1954) atribuía la coloración azul a trazas orgánicas, idea que posteriormente fue también abandonada. Allen (1952) desarrolla la teoría de los Coloides de Ca, olvidada durante un tiempo, y considerada de nuevo por Mackenzie y Green (1971; Braithwaite *et al.*, 1973; Bill y Calas, 1978. La teoría predominante en la actualidad es la de los Centros de Color (Bill y Calas, 1978 y otros autores), que no excluye la anterior.

El CaF_2 posee propiedades que contribuyen a las enormes posibilidades de creación de centros de color en las fluoritas. Este material incorpora fácilmente impurezas de cationes, especialmente tierras raras, introduciéndose oxígeno sin demasiada dificultad a temperaturas inferiores a 100°C . A elevadas temperaturas, el oxígeno se difunde con los cationes y produce estructuras moleculares localizadas.

Según Bill y Calas (1978), los elementos de tierras raras entran en la red como iones trivalentes sustituyendo a los cationes Ca^{2+} . La compensación de cargas es alcanzada por un ión F^- intersticial o un O^{2-} sustitucional, produciéndose una simetría local que es inferior a la cúbica. Las impurezas como O^{2-} y Na^+ , por creación de vacantes de F^- refuerzan en gran medida la formación de coloides metálicos.

El valor del parámetro de la celda elemental del CaF_2 puro es $5,462 \text{ \AA}$. La entrada de cationes como Y y Ce eleva ligeramente este valor (Goldschmidt y Thomassen, 1923). Chatterjee (1940) mantiene esta idea y demuestra que las fluoritas naturales contienen alrededor del 14 % de YF_3 . Short y Roy (1963) han comprobado un aumento lineal de la celda elemental a medida que varía el % de YF_3 en la red, alcanzando un valor de $5,500 \text{ \AA}$ para 20 % molar de YF_3 , $5,537 \text{ \AA}$ para un 40 % y a partir de un 55 % de YF_3 la red se transforma en exagonal.

Steyn (1954) manifiesta que la sustitución del Sr. por Ca produce un incremento del tamaño de la celda elemental de $0,0055 \text{ \AA}$.

ENSAYO DE MICRODUREZA

De las ocho muestras seleccionadas se han elegido fragmentos de exfoliación que estuviesen lo más exentos posible de impurezas e inclusiones, ya que este tipo de mineral es muy

abundante en inclusiones y esta podría ser una de las causas de error fundamentales en el ensayo a realizar.

La preparación de las muestras se lleva a cabo englobándolas en resina *Estratil* y dejando libre la cara de exfoliación (111), posteriormente se las somete a pulido con pasta de diamante de distinta granulometría aplicada en orden decreciente, manteniendo una limpieza rigurosa con ultrasonidos entre cada fase de pulido. Por último, se coloca la muestra sobre plastilina y una lámina de vidrio que hace de soporte y se prensa para conseguir la horizontalidad.

Los ensayos han sido realizados con un microdurómetro de la casa Vickers provisto de una pirámide de diamante Vickers, que realiza las descargas mediante un accesorio de tipo neumático. También se ha utilizado un microdurómetro Zeiss para hacer comprobaciones y observaciones finales que por el grado de finura de su óptica pudieran llegar a ser soslayadas con el modelo anterior.

Las cargas utilizadas han sido de 20, 50, 100, y 200 pondios, haciéndolas actuar durante un período de 15 segundos, debido a que se produce en los minerales una cierta cantidad de fluencia y la carga debe ser aplicada los segundos precisos para que las condiciones estáticas no sean alcanzadas (Nakhla, 1956; Bowie y Simpson, 1977). Con cada una de ellas se han realizado 5 descargas lo que da un total de 20 huellas por muestra. Como cada huella se mide 10 veces según las dos diagonales, el resultado final son 200 medidas por muestra. Tanto el tiempo de descarga con el número de medidas se ajustan a las normas dadas por IMA, COM (International Mineralogical Association, Commission on Ore Microscopy).

El tratamiento que se ha dado a los resultados obtenidos ha sido diferente en función de si aparecen o no fracturas de deformación. Así, nos encontramos con huellas perfectas para las cargas de 20 y 50 pondios que, según Young y Millman (1964), pueden clasificarse como ligeramente cóncavo-convexas (Fig. 1, A y B). Para cargas superiores a estos valores comienzan a aparecer fracturas que pueden adquirir diferentes posiciones geométricas respecto a la huella, modificando la longitud de una o de las dos diagonales. Como consecuencia de ello, parte de los valores medidos deben ser desechados. Este cambio en la longitud de las diagonales ha

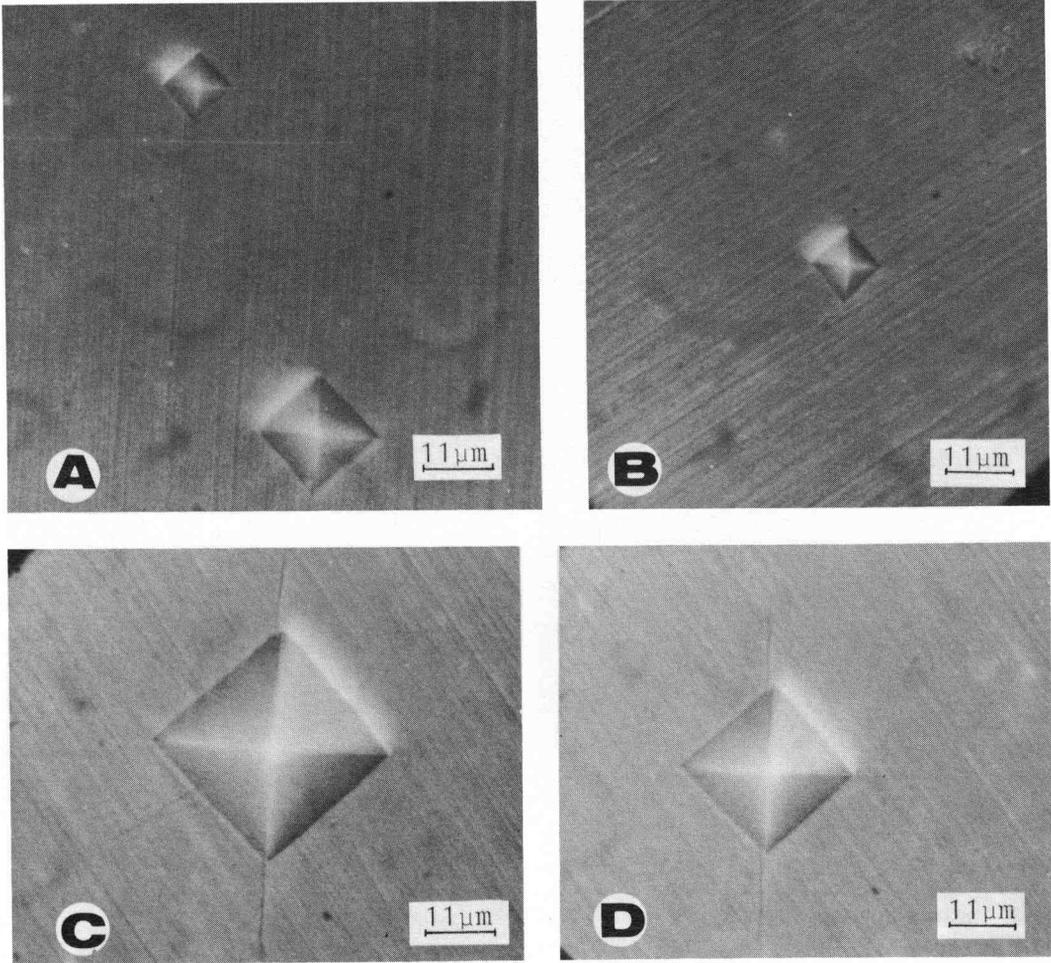


Fig. 1.—A: Huellas perfectas para 20 y 50 pondios. B: Huellas sin fracturas para carga de 20 pondios. C y D: Disposición similar de las fracturas para 200 y 100 pondios respectivamente.

podido ser comprobado mediante el ocular micrométrico.

Con objeto de conocer con la mayor precisión posible los aspectos morfológicos asociados a estas fracturas, alguna de las huellas ha sido observada a grandes aumentos en el Microscopio Electrónico de «Scanning» (Fig. 2). Estas observaciones han permitido comprobar que las fracturas no atraviesan completamente a la huella en toda su extensión, sino que tienden a amortiguarse progresivamente hacia el centro de la misma. Los desplazamientos aparentes medidos entre puntos homólogos situados a ambos lados de estas fracturas no rebasan nunca las 2 μm. No ha sido apreciado ningún tipo de ornamentación sobre la superficie de

fractura. Existe una cierta tendencia a que estas fracturas se sitúen paralelas y próximas a las diagonales de la huella, y es muy frecuente que aparezcan dos fracturas situadas en extremos opuestos de una misma huella y en aparente continuidad, pero amortiguándose ambas hacia el centro de la misma. Cabe destacar por último, que la orientación de estas fracturas no guarda una relación sistemática con superficies de exfoliación u otros planos cristalográficos.

Más adelante abordaremos el problema de la génesis de estas fracturas.

Las diferentes relaciones geométricas apreciadas entre las fracturas y las huellas se han sistematizado en tres casos que van a ser descritos a continuación:

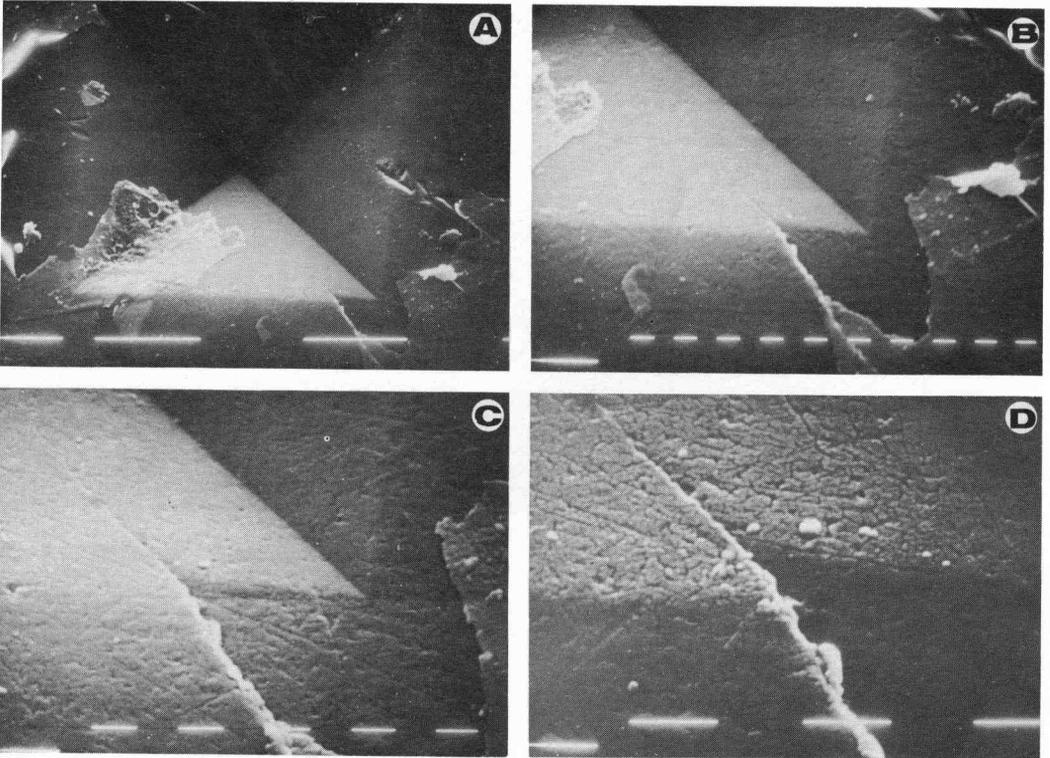


Fig. 2.-Detalle de una fractura de una huella con el SEM a diferentes aumentos. A: (1 marcador = 10 µm). B, C, D: (1 marcador = 1 µm).

A) Como se aprecia en la Fig. 1 C, D y Fig. 3, la fractura produce una extensión que afecta únicamente a una de las diagonales. Si llamamos d y d' a las dos diagonales de la huella (Fig. 4), es evidente que la longitud d permanece constante y es la que se toma como válida, mientras que d' sufre un incremento variable de

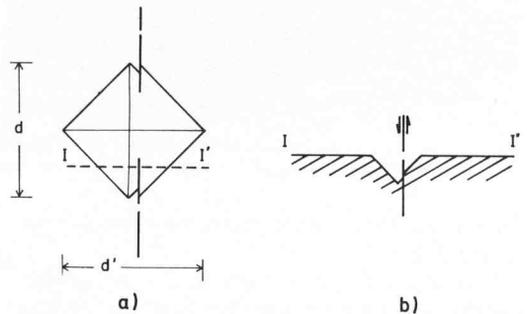


Fig. 4.-a) Disposición en que aparecen las fracturas con respecto a las huellas producidas por una pirámide de diamante Vickers. b) Interpretación de estas fracturas.

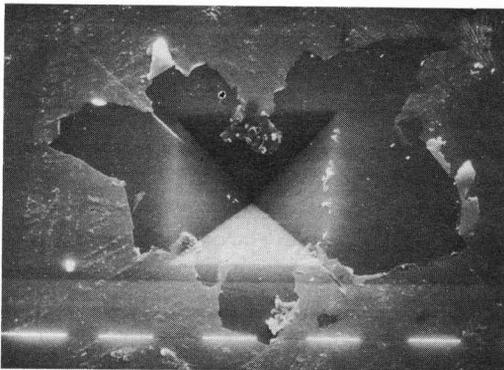


Fig. 3.-Fracturas con la misma disposición que C y D. SEM, (1 marcador = 10 µm).

unas muestras a otras. Huellas de este tipo aparecen sobre todo con cargas de 100 pondios y raramente con las de 200 pondios.

B) Observando la Fig. 5 A, B, C, y D encontramos una serie de huellas que podemos clasificar en tres tipos: a), b), c) (Fig. 6). En este tipo de huellas las fracturas no afectan sólo

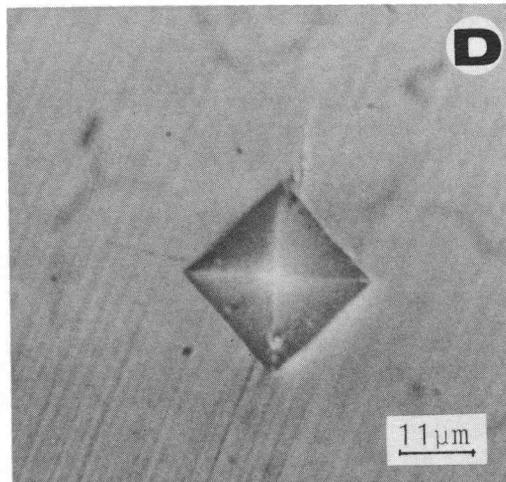
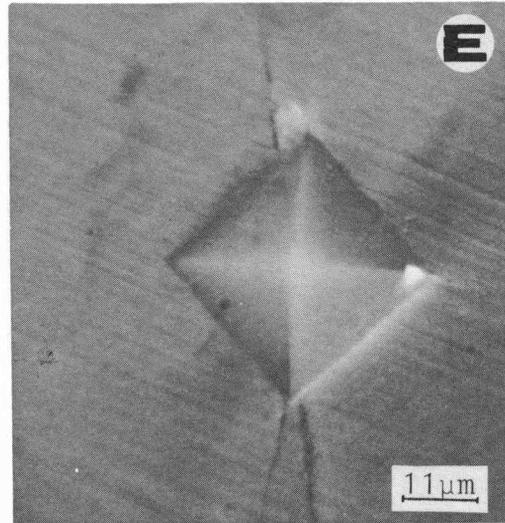
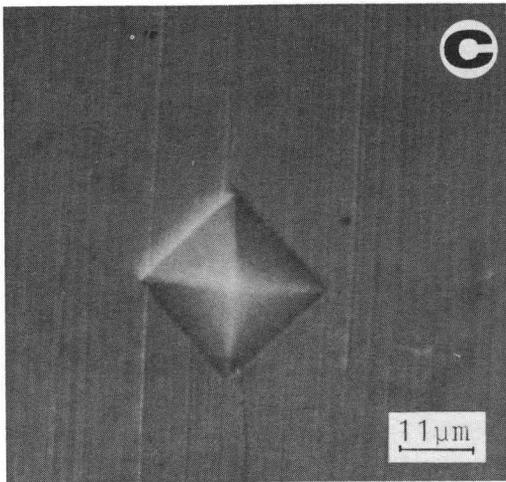
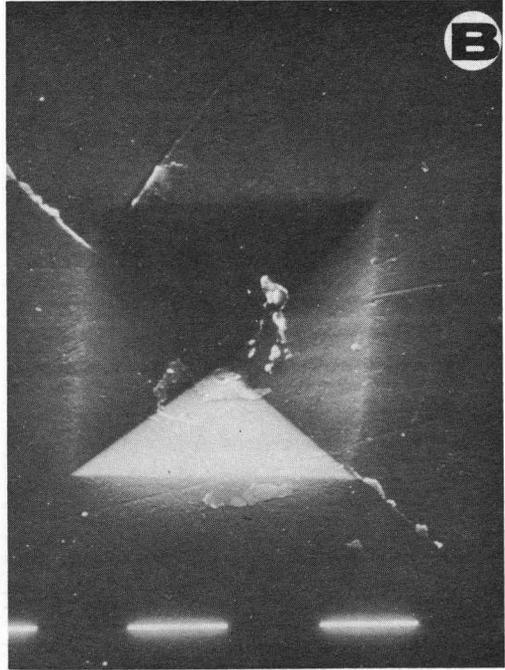
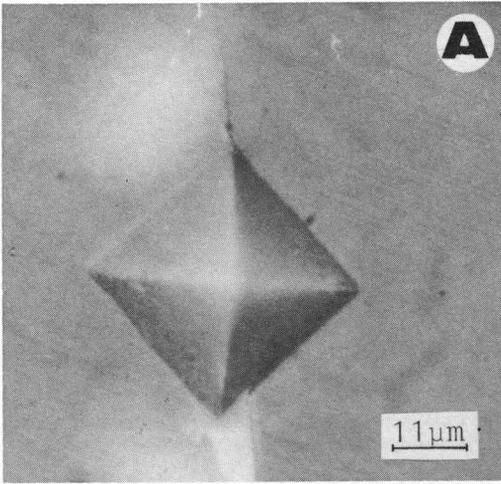


Fig. 5.-A, B: Una misma disposición de las fracturas vista al microscopio y al SEM, (1 marcador = 10 μm). C, D y E: Otras disposiciones de las fracturas en las huellas.

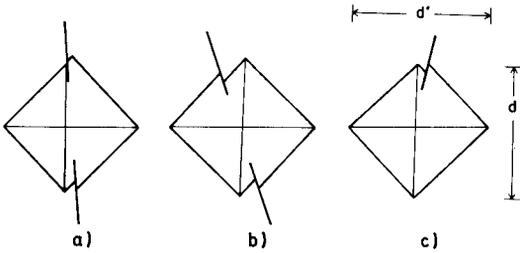


Fig. 6.-a), b) y c) Representación esquemática de los diversos tipos de fracturas asociadas a huellas producidas por cargas de 200 y 100 pondios.

a una parte de la misma como ocurría en la Fig. 4, sino que la atraviesan produciendo extensión de las dos diagonales.

En el tipo a), correspondiente a la Fig. 6 (Fig 5 A y B), la fractura parte de un vértice del cuadrado. Esta disposición de la fractura produce una clara modificación de la diagonal d' , mientras que la variación en longitud de la otra diagonal es dudosa; en efecto, en las medidas realizadas se aprecia como los valores de d' sufren incrementos notables, mientras los valores de d oscilan entre valores muy próximos a la Desviación estandar.

En el tipo b) (Fig. 6b, Fig. 5C) se producen claramente variaciones en las dos diagonales.

Por último, en el caso de c) (Fig. 6c, Fig. 5D), no puede precisarse el límite de la fractura y por lo tanto podrían verse afectadas una, las dos o incluso ninguna de las diagonales. Las medidas realizadas dan valores muy dispersos, lo cual parece indicar que las situaciones anteriormente mencionadas son reales, dando lugar a importantes variaciones en las medidas. En consecuencia estos valores no han sido considerados como válidos.

En resumen, con los tres tipos de huellas citadas en este apartado no se obtienen datos válidos. Este tipo de huellas, al contrario del caso anterior, son muy abundantes con carga de 200 pondios y escasas con la de 100 pondios.

C) Para cargas de 200 pondios es relativamente frecuente que aparezcan dos fracturas formando un pequeño ángulo entre sí, situadas en las proximidades de uno de los vértices de la huella (Fig. 7, Fig. 5 E). En este caso, es seguro que una de las dos diagonales estará modificada en su longitud y la otra diagonal podrá estarlo o no, en función del desarrollo de la fractura hacia el interior de la huella. La gran dispersión de datos apreciada en la medida de este tipo de

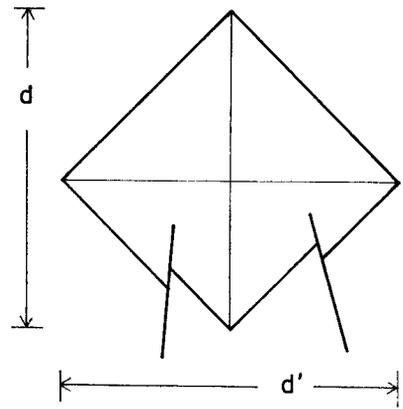


Fig. 7.-Disposición más frecuente de las fracturas en las huellas producidas con una carga de 200 pondios.

huellas ha aconsejado no tenerlas en cuenta. Esta es la razón por la cual en varias muestras no figuran datos (Tabla I) para esta carga, ya que todas las huellas obtenidas pertenecían a este tipo o incluso a un tipo más complejo con mayor número de fracturas.

Como reflejo de todo lo dicho, en la Tabla I se muestran los resultados obtenidos en este ensayo para las diferentes muestras.

ANÁLISIS QUÍMICOS

Se ha procedido al análisis de las muestras utilizando para cada elemento el método más adecuado.

El Fe, Mg, Na, K y Sr han sido determinados por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Para el análisis del Ca, debido a su elevada concentración (Ca teórico en la fluorita, 51,33 %), se hizo una Gravimetría.

En cuanto al Y, se ha detectado cualitativamente por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X con tubos de Mo y W.

En la Tabla II, se indican los resultados de los análisis realizados.

Hemos considerado que los elementos Fe, K y Mg están como impurezas.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en las Tablas I y II, permiten obtener las siguientes conclusiones:

1) A medida que el % de Ca aumenta, aproximándose al valor estequiométrico, las sustituciones del catión disminuyen y la microdureza Vickers disminuye.

2) Cuando el Y entra en la red como Y^{3+} sustituyendo al Ca^{2+} , se produce un incremento de las dimensiones de la celda elemental, como quedó reflejado anteriormente. A pesar de que no se ha podido analizar cuantitativamente el contenido en este elemento, se ha comprobado que en algunos diagramas de Difracción de Rayos X está presente el pico correspondiente a la reflexión (222), que según Short y Roy (1963) está ausente en la fluorita pura. Además, allí donde este catión ha sido detectado, la VHN alcanza sus valores máximos. Los problemas analíticos surgidos durante la realización del trabajo han impedido llegar a determinar el con-

tenido exacto de este catión. Conociendo este dato y midiendo la variación de los parámetros de la celda elemental en cada caso, será posible llegar a conocer posteriormente, hasta qué punto la microdureza Vickers tiene sensibilidad para detectar deformaciones muy pequeñas de la red. Este trabajo está actualmente en vías de realización.

3) La entrada del Sr^{2+} como sustituyente del Ca, con un radio iónico ligeramente superior ($r_{Ca^{2+}} = 1,00$, $r_{Sr^{2+}} = 1,13$, Shannon y Prewitt, 1969) produce dilatación de la celda que con- cuerda con un incremento en VHN.

4) La sustitución de Ca^{2+} por Na^+ lleva aso-

TABLA I.—Resultados obtenidos con el ensayo de microdureza.

P: carga, d: diagonal media, s: desviación estandar, n: núm. de datos reales, VHN: microdureza Vickers, VHN_{media} : valor medio de VHN con las cargas 20, 50 y 100.

| Muestra | P | d | s | n | VHN | VHN_{media} |
|---------------------|-----|-------|-----|----|-------|---------------|
| Amarilla | 20 | 96,1 | 0,8 | 50 | 226,0 | 213,9 |
| | 50 | 158,7 | 1,2 | 50 | 207,0 | |
| | 100 | 223,5 | 1,6 | 25 | 208,8 | |
| Rosa | 20 | 98,2 | 0,7 | 50 | 216,3 | 198,4 |
| | 50 | 168,9 | 0,9 | 50 | 182,8 | |
| | 100 | 230,6 | 1,2 | 25 | 196,1 | |
| | 200 | 330,4 | 1,0 | 25 | 191,0 | |
| Azul-verdosa | 20 | 102,3 | 1,3 | 50 | 199,5 | 188,5 |
| | 50 | 171,5 | 1,3 | 50 | 177,2 | |
| | 100 | 235,0 | 1,7 | 25 | 188,8 | |
| | 200 | 325,1 | 2,3 | 25 | 197,4 | |
| Incolora | 20 | 102,4 | 0,7 | 50 | 198,8 | 188,5 |
| | 50 | 170,2 | 1,1 | 50 | 180,0 | |
| | 100 | 236,3 | 1,4 | 25 | 186,7 | |
| | 200 | 326,3 | 1,6 | 25 | 195,9 | |
| Morada | 20 | 101,3 | 0,8 | 50 | 203,3 | 189,7 |
| | 50 | 170,7 | 0,7 | 50 | 178,9 | |
| | 100 | 236,2 | 0,9 | 25 | 187,0 | |
| Azul-pálido | 20 | 101,2 | 0,8 | 50 | 203,7 | 187,6 |
| | 50 | 171,5 | 1,6 | 50 | 177,3 | |
| | 100 | 239,5 | 1,0 | 25 | 181,8 | |
| | 200 | 328,6 | 1,5 | 25 | 193,2 | |
| Violeta claro | 20 | 102,9 | 1,1 | 50 | 196,8 | 185,5 |
| | 50 | 173,1 | 0,9 | 50 | 174,0 | |
| | 100 | 237,0 | 0,8 | 25 | 185,6 | |
| Verde | 20 | 103,9 | 0,7 | 50 | 193,4 | 179,6 |
| | 50 | 175,8 | 1,3 | 50 | 168,8 | |
| | 100 | 243,1 | 1,0 | 25 | 176,5 | |

TABLA II.—Composición química de las diferentes muestras, indicando la sensibilidad [p.p.m./1 % absorción] y la desviación absoluta para el Ca. X = detectado cualitativamente

| | Amarilla | Rosa | Azul verdosa | Incolora | Morada | Azul pálido | Violeta claro | Verde |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Ca % | 47,83 ± 0,69 | 46,34 ± 0,40 | 51,92 ± 0,54 | 51,85 ± 0,50 | 51,79 ± 0,07 | 51,41 ± 0,78 | 52,00 ± 0,11 | 50,74 ± 0,63 |
| Na % [0,015] | 0,88 | 0,97 | 0,96 | 0,87 | 0,84 | 0,94 | 0,87 | 1,05 |
| Sr p.p.m. [0,15] | 19,2 | 38,5 | 17,9 | 15,4 | 9,0 | 8,7 | 9,0 | 9,3 |
| Y | X | X | - | - | - | - | - | - |
| Fe % [0,1] | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,015 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| K % [0,02] | - | 0,14 | 0,09 | 0,17 | 0,17 | 0,16 | 0,20 | 0,10 |
| Mg % [0,007] | 0,01 | 0,04 | 0,009 | 0,008 | 0,01 | 0,017 | 0,009 | 0,02 |

ciada una descompensación de cargas que dan lugar a la aparición de vacantes de F^- .

Este es un proceso contrario al que ocurría en el caso del Y^{3+} , en el que la sustitución originaba F^- intersticial.

Así pues, podemos considerar que el efecto producido por el catión Na en la red es opuesto al del Y y de acuerdo con ello, la muestra de color verde presenta el máximo contenido en Na y el mínimo valor de VHN.

5) Es prematuro con los datos actuales abordar definitivamente el problema del origen de las fracturas asociadas a las huellas. Los

desplazamientos observados a lo largo de estas fracturas (Fig. 2), sugieren no obstante que están relacionadas con compresiones verticales, de acuerdo con la interpretación representada en la Fig. 4b, y que lógicamente se producirían durante la realización de la huella.

Quedan, no obstante numerosos problemas sin resolver, como son por ejemplo: la razón por la cual los planos de exfoliación no guardan relación con la disposición de las fracturas, y siendo así, por qué en diferentes minerales de un mismo sistema cristalográfico la geometría de las fracturas es tan diversa.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro reconocimiento al Prof. Modesto Montoto San Miguel director del Dpto. de Petrología y Geoquímica de la Universidad de Oviedo, que permitió la utilización del instrumental de su Dpto. y contribuyó a la información bibliográfica. Al Sr. Carlos de Llanos instrumentista del

S.E.M. por las fotografías realizadas. A la Sra. Mercedes Font Carot de la E.T.S.I.I. de Barcelona por los consejos e información acerca del análisis con fluorescencia de Rayos X. Al Dr. Fernando Bea del Dpto. de Petrología de la Universidad de Salamanca, por su colaboración en el trabajo analítico.

BIBLIOGRAFIA

Allen, R. D. (1952).—Variations in the chemical and physical of fluorites. *Am. Mineral.*, 37, 910-930.

Bill, H. y Calas, G. (1978).—Color centers, associated rare-

earth ions and the origin of coloration in natural fluorites. *Phys. Chem. Minerals*, 3, 117-131.

Bowie, S. H. y Simpson, P. R. (1977).—*Microindentation*

- hardness. *Physical methods in determinative mineralogy*. Ed. Zussman, Academic Press-London, 720 pp.
- Braithwaite, R. S. W., Flowers, W. T., Haszeldine, R. N. y Russell, M. (1973).—The cause of the colour of blue John and other purple fluorites. *Min. Mag.*, 39, 401-411.
- Chatterjee, N. (1940).—Struktur-untersuchungen von natürlichem und kunstlichem yttrfluorit mit hilfe der fluoreszenz und absorptionspektren. *Zeit. Krist.*, 102, 245-251.
- Goldschmidt, V. M. y Thomassen, L. (1923).—Die krystalstruktur natürlicher und synthetischer oxyde von uran, thorium und cerium. *Vid. Skrift.*, I. Mat. nat KL., 2.
- Henriques, Å. (1956).—The Vickers hardness of zinc blende. *Arkiv for mineralogi och geologi*, band 2, nr. 15, 283-297.
- Lejus, A. M. y Michel, D. (1980).—Etude par microdurete de phenomenes de non stoechiometrie et d'ordresordre dans des solutions solides zircone-oxydes de lanthanide. *Bull. Mineral.*, 103, 376-379.
- Mackenzie, K. J. D. y Green, J. M. (1971).—The cause of coloration in Derbyshire blue John banded fluorite and other blue banded fluorites. *Min. Mag.*, 38, 459-470.
- Mookherjee, A. y Sahu, K. C. (1960).—Microhardness of the plagioclase series. *Am. Mineral.*, 45, 742-744.
- Mueller, G. (1954).—The distribution of colored varieties of fluorite within the thermal zones of Derbyshire mineral deposits. *C. R. congrès Geol. Internat. Algiers.*, 15, 523-539.
- Nakhla, F. M. (1956).—The hardness of metallic minerals in polished sections. *Ec. Geol.*, 51, 8, 811-827.
- Pauly, H. y Siemes, H. (1973).—Microhardness of galena related to Ag-Bi content, orientation and deformation. *Bull. Geol. Soc. Denmark.*, 22, 50-78.
- Serra, A. (1947).—Osservazioni spettroscopiche su fluorine colorate. *Ricerca Sci. e Ricostr. Roma.*, 17, 670-677.
- Short, J. y Roy, R. (1963).—Confirmation of defect character in calcium fluoride-yttrium fluoride crystalline solution. *J. Phys. Chem.*, 67, 1.860-1.861.
- Solans Hugueta, J., López Soler, A., Bosch-Figueroa, J. M. y Font-Altava, M. (1969).—Cristaloquímica y microdureza de los cloruros de bario y plomo impurificados por cationes divalentes. *Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química.*, LXV, n.º 7-8, 659-665.
- Steyn, J. G. D. (1954).—Spectrographic and X-Ray data on some fluorites from the Transvaal, South Africa. *Min. Mag.*, 30, 327-335.
- Young, B. B. y Millman, A. P. (1964).—Microhardness and deformation characteristics of Ore Minerals. *Bull. Inst. Min. Met. Trans.*, 73, 437-466.