

B R E V I O R A

GEOLOGICA ASTURICA

AÑO XVII (1973)

OVIEDO

Núm. 3

INSTITUTO DE GEOLOGIA APLICADA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD,
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

D. Moreiras Blanco & J. Soláns Huguet (*).—DIFRACCION DE RAYOS X Y ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION DE LA SERIE ALUMBRE CROMICO POTASICO-ALUMBRE ALUMINICO POTASICO. $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} - \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$.

Sobre cristales de Alumbres obtenidos por evaporación de disoluciones de composición conocida, se han realizado diagramas de difracción de rayos X y observaciones espectroscópicas con el fin de saber si estas técnicas tienen valor para determinar la composición del cristal.

Se han realizado diagramas de polvo con nueve muestras de Alumbres empleando un difractómetro PHILIPS de 2 Kw, con tubo de cobre (radiación $\text{K } \alpha_{1,1}$) y filtro de níquel. Identificadas las rayas, han sido observadas, además de las que constan en las fichas del J. C. P. D. S., las correspondientes a las familias de planos reticulares (222) y (320). Se ha calculado el valor de la arista de la celda elemental y a lo largo de la serie se observa un paso gradual, aunque leve, de un extremo a otro (tabla 1). Se ha medido la intensidad de los máximos de cada diagrama y se calcularon los valores de I/I_1 dando el valor 100 al pico mayor (tabla 2).

Para algunas reflexiones la intensidad no varía con la composición, pero sí para otras en las que los términos del factor de estructura en que intervienen las fracciones molares de cromo y de aluminio, no se anulan.

Se han observado los espectros de absorción con un espectroscopio de visión directa BECK; con una lámpara blanca y dos matraces de 1.000 ml. llenos de agua destilada y disolución de sulfato de cobre, respectivamente, se dispone de un haz convergente de luz blanca o azulada, esta última con frecuencias de 4.100 a 5.800 angstroms.

(*) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Oviedo.

TABLA 1

N.º	a_0 angstroms	Cr %	Al %
1	12,191	100,0	—
2	12,184	80,0	20,0
3	12,188	70,0	30,0
4	12,183	60,0	40,0
5	12,175	50,0	50,0
6	12,172	30,0	70,0
7	12,172	20,0	80,0
8	12,178	10,0	90,0
9		5,0	95,0
10	12,161	—	100,0

La tercera cifra decimal es aproximada.

En el plano focal de los matraces se colocan los cristales, e inmediatamente la rendija del espectroscopio. Los cristales han sido tallados con igual espesor al englobarlos en una placa de resina sintética POLYLITE y pulir el conjunto paralelamente por las dos caras (tabla 3). Para las muestras 8 y 9, debido a la poca absorción, fue necesario trabajar con un cristal de mayor espesor.

TABLA 2

hkl	1	2	3	4	5	6	7	8	10
210	26	30	25	26	28	28	34	29	22
211	12	12	12	11	13	13	18	18	13
220	100	100	100	100	100	100	100	100	100
221	42	50	42	48	54	52	58	56	50
311	21	16	12	11	9	8	11	7	6
222	3	4	4	2	2	1	1	1	1
320	1	2	1	3	2	2	3	3	2
321	45	50	52	48	52	55	58	59	52
400	21	20	22	15	15	19	22	21	15
410	12	14	11	11	15	14	18	15	12
411	7	10	8	9	11	10	14	13	10
331	18	22	50	40	31	36	36	36	31
420	15	18	14	11	15	14	16	14	13
421	8	10	7	8	8	13	13	11	8
332	10	7	9	8	14	11	12	9	8
422	10	7	6	12	7	6	6	12	5

TABLA 3

N.º	Raya R (doblete)	Raya R' (triplete)			Banda U límites sup. inf.		Banda Y lím. sup.
1	665	660	650	643	630	490	470
2	665	660	650	643	625	520	460
3	667	657	645		615	535	455
4	667	657	645		615	535	445
5	670	665	655	645	620	530	450
6	670	660	645		600	560	440
7	670	660			590	560	430
8					590	560	420
9					590	560	410

Valores en Å × 10.

En los Alumbres el ion Cr^{3+} tiene un entorno octaédrico; sus orbitales t_{2g} y e_g están separados por un intervalo energético Δ_0 , «crystal field splitting». TANABE y SUGANO (1958) establecen los primeros niveles excitados (fig. 1) siendo el estado fundamental 4F ; el estado que interesa para este caso es el 2G , ya que el 4P se eleva rápidamente en los campos cristalinos crecientes. Las transiciones entre los niveles 4F y 2G son

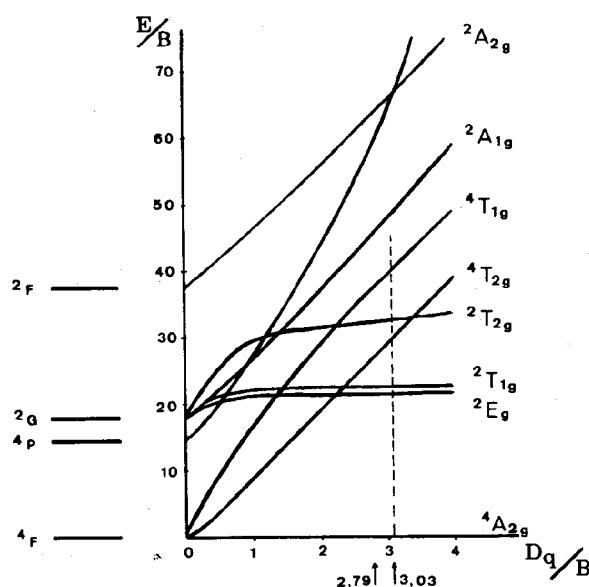
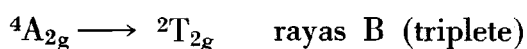
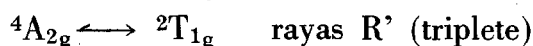
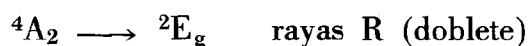
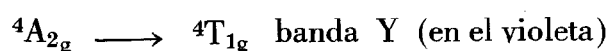
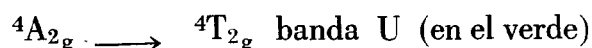


Fig. 1.—Descomposición de los niveles obtenidos en configuración $3d^3$ por un campo cristalino octaédrico, según TANABE y SUGANO. La línea punteada corresponde al valor de Dq/B en los alumbres. El valor señalado 2,79 corresponde al corindón (rubí).

responsables del espectro de rayas:



Las transiciones dentro del nivel fundamental 4F son responsables de las bandas del espectro:



Considerando las expresiones de matrices de Tanabe y Sugano, y dada la energía para la banda U a partir de los datos de espectroscopia, se calcula el valor de $Dq = 5,06 \text{ Kcal./mol.}$ A partir de los datos de NEUHAUS y SCHILLY (1961) ya que en las observaciones realizadas no se llegó al límite inferior de la banda Y, se calcula el valor de $B = 580 \text{ cm}^{-1}$. Por los datos de espectroscopia de las rayas R y R', se calcula $C = 3250 \text{ cm}^{-1}$. Se pudo calcular la posición teórica de las rayas B, 26.000 cm^{-1} , que no habrían podido ser observadas, pues coinciden con la banda Y.

En la figura de TANABE y SUGANO se puede trazar una vertical con el valor de abscisa $Dq/B = 3,03$, observando que los niveles que corta son los aquí considerados.

El valor de Dq obtenido, comparado con los valores de la energía de campo

TABLA 4

Mineral	10 Dq (Kcal./mol.)	Referencia
Kammerita	63,0	Burns
Uvarovita	56,5	»
Esmeralda	56,2	»
Tawmawita	56,0	»
Tremolita	55,8	»
Diópsido	55,3	»
Fucsita	54,5	»
Espinela de Ceilán	53,0	Neuhaus
Corindón (Rubí)	51,9	Mc Clure
Alumbres	50,6	
Periclasa	46,3	Low

ligando para el ion Cr^{3+} en un entorno octaédrico en otras estructuras cristalinas, queda entre el del corindón y el de la periclasa, dentro del conjunto de cristales rojizos (tabla 4).

Las observaciones realizadas llevan a la conclusión de que estos métodos no pueden servir para la identificación de un cristal de alumbre, dada la pequeña variación de los valores observados o la falta de mayor precisión en el instrumental empleado.

BURNS, R. G. (1970).—Mineralogical applications of Crystal Field Theory. Cambridge University Press.

CURIE, D. (1968).—Champ cristallin et luminescence. Gauthier-Villars. Paris.

LOW, W. (1957).—Paramagnetic resonance and optical absorption spectrum of Cr^{3+} in MgO . *Phys. Rev.*, 105, 801-5.

MC CLURE, D. S. (1962).—Optical spectra of transition metal ions in corundum. *Journ. Chem. Phys.*, 36, 2757-79.

NEUHAUS, A. & SCHILLY, W. (1961).—Über Absorptionsspektren und Koordination einiger chromhaltiger Minerale und Edelsteine. *D. G. E. Festheft Prof. Dr. K. Schlossmacher*. Frankfurt.

TANABE, Y. & SUGANO, S. (1958).—Absorption Spectra of Cr^{3+} in Al_2O_3 . *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 880.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, Powder Diffraction File 7-14 y 7-17.

Agradecemos al Departamento de Mineralogía del Instituto «Jaime Almera» del C.S.I.C. (Barcelona) las facilidades dadas para usar su difractor.

M.^a L. Arboleya (*).—NOTA SOBRE LA ICNOFAUNA DEL CAMBRICO DE LA COSTA ASTURIANA ENTRE CUDILLERO Y BALLOTA (NW DE ESPAÑA).

El acantilado de la costa entre Cudillero y Ballota proporciona un buen corte natural de los niveles más bajos del Paleozoico inferior del Occidente de Asturias. Los materiales Paleozoicos se apoyan en Cudillero sobre una sucesión principalmente esquistosa atribuida desde LOTZE (1956) al Precámbrico. Entre las localidades arriba citadas pueden diferenciarse tres formaciones dentro del Paleozoico inferior. En contacto con los materiales precámbricos se sitúa una espesa sucesión detrítica (2.300 m) constituida por areniscas feldespáticas de grano grueso, de tonos blancos o rosados, con niveles de pizarras intercalados (Areniscas de La Herrería o Cuarcitas de Cándana). Esta formación se puede seguir en una sucesión monoclinial, prácticamente sin pliegues de detalle, desde Cudillero a La Concha de Artedo. La formación siguiente (Calizas de Vegadeo) está constituida por calizas y dolomías intensamente recristalizadas que ocupan las playas de Artedo y San Pedro, aflorando muy deficientemente; su espesor es difícil de evaluar aunque puede estimarse en unos 150 m. El resto de la sucesión se encuentra constituido por areniscas de grano fino y pizarras, correspondientes a la

(*) Dpto. de Geotectónica. Universidad de Oviedo.