

ACTA GEOLOGICA HISPANICA

INSTITUTO NACIONAL DE GEOLOGIA
(CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)

Año X - N.º 1

Enero - Febrero de 1975

Depósito legal: B. 6661-1966

Estudio óptico de la gratonita*

por J. BESTEIRO **, J. M. BOSCH-FIGUEROA ***, A. LÓPEZ-SOLER ** y M. FONT-ALTABÁ *** **

RESUMEN

A partir de los valores de reflectancia en dos medios de índice de refracción conocido, han sido calculados, el índice de refracción y el coeficiente de absorción, en las dos direcciones principales de vibración que corresponden al rayo ordinario y al rayo extraordinario, de la sección (11 $\bar{2}$ 0) en ejemplares de gratonita procedentes de Río Tinto.

Las medidas de reflectancia se han efectuado a intervalos de 10 nm desde 250 nm a 1.100 nm.

La identificación de los cristales se ha efectuado por el método de DEBYE-SCHERRER y su composición química se ha confirmado mediante microsonda electrónica.

SUMMARY

A reflected light optical study of single crystals of gratonite, the lead arsenic sulphide, from Huelva, Spain, was conducted. Spectral dispersion curves, from 250-1100 nanometers (nm) of the reflectance, in air, in oil and in glycerine are presented, as are curves for the refractive indices, n and absorption coefficients, k (derived from the reflectance values). Identification of the crystals was performed by the DEBYE-SCHERRER method and confirmation of their chemical composition was obtained by electron microprobe.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se han estudiado las propiedades ópticas de gratonitas procedentes de Río

Tinto (Huelva). Los cristales de gratonita se presentan en hábito prismático con desarrollo de las caras (11 $\bar{2}$ 0) dominante y (02 $\bar{2}$ 1), y se presentan en forma de drusa sobre piritita masiva.

El hábito, la composición química y la estructura del mineral, corresponde exactamente a la de la localidad de Cerro de Pasco, Perú (PALACHE y FISHER, 1939-1940) (RAMDOHR, P., 1942). La estructura y la composición química de los cristales de gratonitas de Río Tinto están descritos por BURHART-BAUMAN y otros (1968). La estructura ha sido estudiada por ROSCH (1963), NOWACKI y otros (1967) y RIBAR y otros (1963).

Los cristales tienen un tamaño de 3 mm de largo, son de un color gris oscuro con brillo metálico. En sección pulida, y con luz polarizada, el mineral es blanco y con una birreflectancia débil. Con nicoles cruzados, es débilmente anisotrope y no presenta reflexiones internas (UYTENBOGAARDT y BURKE, 1971) (ANDERSON, 1948).

Para el estudio con luz reflejada se seleccionaron cinco cristales, tres de ellos han sido pulidos y medidos, los dos restantes se pulverizaron para efectuar la difracción de rayos X. El diagrama obtenido por el método DEBYE-SCHERRER, coincide exactamente con el de la ficha standard A.S.T.M. 13-446. Los tres cristales pulidos se analizaron con la microsonda electrónica modelo A.R.L., del Departamento de Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid (COY-ILL, 1971). Los análisis así obtenidos de la composición son (% en peso):

Pb = 71.00 As = 11.00 S = 18.00

* Este trabajo forma parte de la Tesis Doctoral del primero de los que suscriben y ha sido realizado, en parte, gracias a una Ayuda para el Fomento de la Investigación en la Universidad.

** Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Barcelona.

*** Sección de Cristalografía, Instituto "Jaime Almera", C.S.I.C. Recibido para publicación: 20 de noviembre de 1974.

Análisis muy similares a los obtenidos por Palache y Fischer (1940) y BURHART-BAUMAN y otros (1968).

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y TÉCNICA EXPERIMENTAL

A causa del pequeño tamaño de los cristales idiomorfos de gratonita se procedió a pulir únicamente la cara más desarrollada ($11\bar{2}0$). Las muestras se incluyeron en resina epoxy con la cara ($11\bar{2}0$) paralela a la superficie interna del molde. La fase de desbaste se realizó con Carborundum 1000 sobre placa

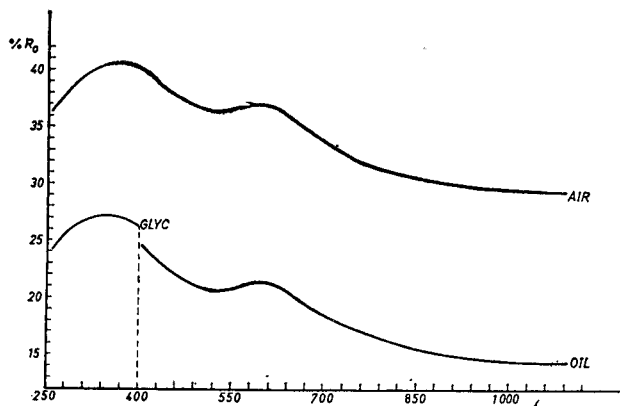


FIG. 1. — Curvas de dispersión de las reflectancias en aire e inmersión del rayo ordinario de la Gratonita.

de vidrio y el pulido final se obtuvo utilizando pasta de diamante de tamaño de grano 6, 3 y 1 micra sobre disco de paño Hyprocel Pellon, lubricado con aceite. Todo el proceso se realizó en máquinas Engis.

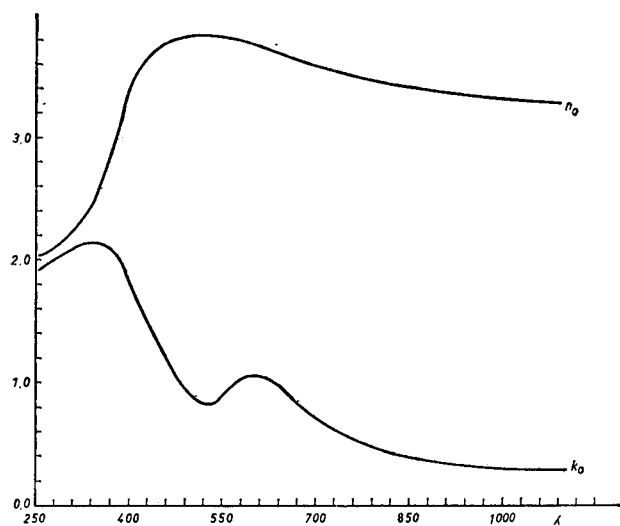


FIG. 2. — Curvas de dispersión de las constantes físicas, índice de refracción y coeficiente de absorción del rayo ordinario.

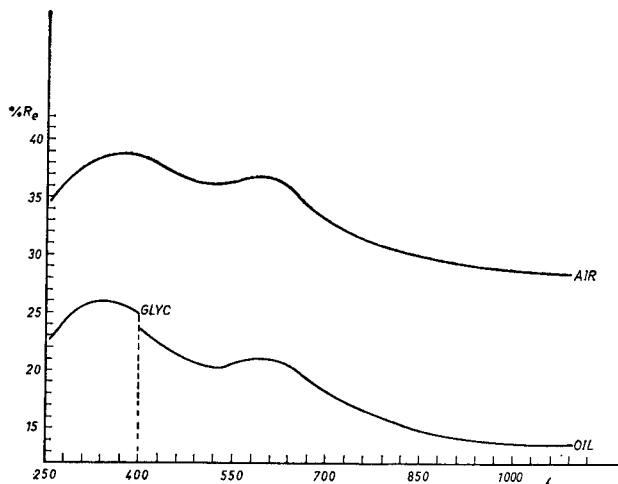


FIG. 3. — Curvas de dispersión de las reflectantes en aire e inmersión del rayo extraordinario de la Gratonita.

Como la gratonita es uniaxial, y sus cristales son idiomorfos, es posible efectuar las mediciones de los dos rayos, ya que las direcciones de vibración de los rayos ordinario y extraordinario coinciden con las direcciones principales de vibración, de las caras ($11\bar{2}0$) (LÓPEZ-SOLER y BOSCH-FIGUEROA, 1971).

La selección de las caras de medición, se efectuó después de haber examinado las superficies pulidas con el dispositivo de interferencia de NOMARSKI.

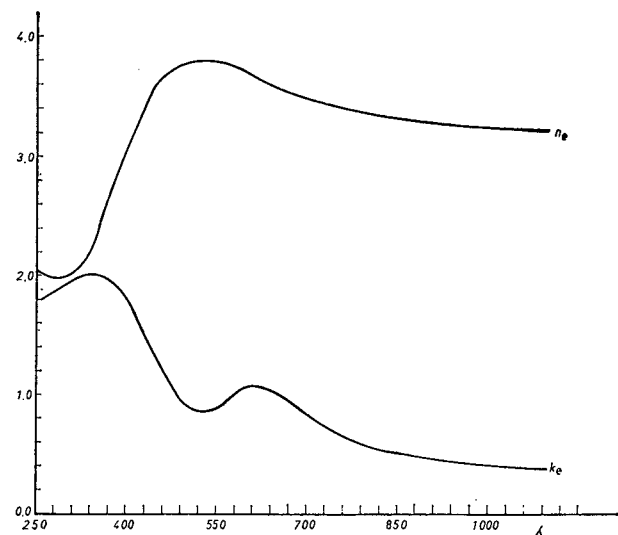


FIG. 4. — Curvas de dispersión de las constantes físicas, índice de refracción y coeficiente de absorción del rayo extraordinario de la gratonita.

Como las mediciones se han efectuado a lo largo de la región espectral comprendida entre 250 nm a 1.100 nm, ha sido necesario utilizar dos tipos de po-

les de reflectancia se han obtenido por procedimientos automáticos, mediante programas de cálculo elaborados con tal fin (SIMPSON y LÓPEZ-SOLER 1973), y teniendo en cuenta todo lo descrito por Piller y von Gehlen (1964).

En cada longitud de onda, desde 250 nm a 1.100 nm, y a intervalos de 10 nm, se han efectuado 10 lecturas de la superficie problema y standard. Con los 10 valores de reflectancia obtenidos se halla la media y este valor se compara con cada uno de los valores individuales de reflectancia. Si alguno de estos valores difiere de la media en más de 1 %, este valor es rechazado y si son más de dos los valores rechazados, se repite el proceso de medida de problema y standard en esta longitud de onda. Como resultado final de reflectancia, para cada longitud de onda se da el promedio de los valores que no difieren en más de 1 %.

Como líquido de inmersión se utilizó el aceite Carl Zeiss Din 56884 ($n_D = 1.515$) y las mediciones se han efectuado a 23 °C.

Desde 250 nm a 400 nm, se ha utilizado glicerina $n_D = 1.453$ a 23° C.

TABLA III

λ nm	n_{glf}	$R_{\text{aire}}^{\text{aire}}$	$R_{\text{o}}^{\text{glf}}$	n_{o}	k_{o}
250	1.51400	.3577 (30)	.2330 (40)	2.01	1.85
260	1.50800	.3651 (38)	.2403 (45)	2.04	1.90
270	1.50250	.3723 (35)	.2476 (30)	2.06	1.94
280	1.49760	.3792 (30)	.2540 (33)	2.10	1.98
290	1.49350	.3842 (28)	.2586 (40)	2.13	2.01
300	1.48970	.3891 (30)	.2631 (38)	2.18	2.04
310	1.48670	.3939 (23)	.2673 (30)	2.22	2.06
320	1.48450	.3970 (20)	.2697 (32)	2.27	2.08
330	1.48210	.3987 (16)	.2702 (30)	2.36	2.09
340	1.48000	.4008 (11)	.2710 (26)	2.45	2.10
350	1.47810	.4034 (6)	.2724 (31)	2.54	2.12
360	1.47640	.4039 (11)	.2715 (29)	2.66	2.11
370	1.47490	.4041 (9)	.2696 (40)	2.83	2.07
380	1.47340	.4040 (15)	.2680 (36)	2.97	2.04
390	1.47200	.4021 (10)	.2641 (25)	3.17	1.95
400	1.47070	.3997 (9)	.2597 (20)	3.40	1.81

λ nm	n_{glf}	$R_{\text{e}}^{\text{aire}}$	$R_{\text{e}}^{\text{glf}}$	n_{e}	k_{e}
250	1.51400	.3426 (33)	.2166 (32)	2.09	1.78
260	1.50800	.3500 (27)	.2261 (30)	2.04	1.81
270	1.50250	.3559 (31)	.2335 (21)	2.01	1.84
280	1.49760	.3620 (29)	.2410 (19)	1.97	1.87
290	1.49350	.3675 (35)	.2463 (24)	2.00	1.91
300	1.48970	.3739 (38)	.2515 (26)	2.05	1.94
310	1.48670	.3780 (23)	.2562 (29)	2.04	1.96
320	1.48450	.3810 (19)	.2581 (17)	2.10	1.99
330	1.48210	.3838 (12)	.2591 (11)	2.19	2.01
340	1.48000	.3871 (13)	.2602 (16)	2.30	2.02
350	1.47810	.3896 (10)	.2608 (18)	2.42	2.03
360	1.47640	.3896 (9)	.2593 (14)	2.52	2.02
370	1.47490	.3898 (10)	.2576 (17)	2.66	2.01
380	1.47340	.3897 (12)	.2559 (31)	2.79	1.98
390	1.47200	.3882 (12)	.2530 (31)	2.91	1.93
400	1.47070	.3872 (11)	.2503 (20)	3.07	1.86

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Al ser la gratonita ópticamente uniaxial y efectuar las medidas de reflectancia sobre la cara (1120) los valores de R_{o} y R_{e} de los dos rayos, ordinario y extraordinario, coinciden con las direcciones cristalográficas de las caras pulidas. Los valores de reflectancia obtenidos en los tres cristales, son muy concordantes y los resultados se dan en las tablas I, II y III. Las columnas tres y cuatro, valores que aparecen entre paréntesis, se refieren a la dispersión de los valores de reflectancia de los tres granos medidos y afectan a las terceras y cuartas cifras decimales.

Los datos de reflectancia se han plasmado gráficamente en las figs. 1 y 3.

Los valores de n y k obtenidos a partir de los datos experimentales se encuentran dibujados en las figs 2 y 4.

Como se puede observar, las curvas de dispersión de reflectancia, para R_{o} y R_{e} , en aire y en inmersión, presentan una forma idéntica, aunque difieren en magnitud. Las curvas de dispersión sugieren que el mineral es más absorbente en el azul pero con un máximo secundario a 600 nm. La suposición queda confirmada al efectuar el cálculo de los coeficientes de absorción cuyas curvas están dibujadas en las figs. 2 y 4.

El índice de refracción para el rayo ordinario y extraordinario, presenta un máximo en 530 nm.

Los signos ópticos del cristal quedan establecidos de la siguiente forma: birreflectancia en aire y en inmersión signo negativo, $R_{\text{o}} > R_{\text{e}}$, el signo de la birrefringencia es negativo y el de la biabsorbancia es negativo desde 250 nm a 390 nm y positivo hasta el final del espectro, 1.100 nm.

BIBLIOGRAFÍA

- COY ILL, R. (1972): "Evaluation of accuracy and precision ranges in quantitative electron probe microanalysis. Proceedings IV. Int. Conference on X-Ray optics and mineral analysis." University of Tokio. Press.
- BURKART-BAUMAN, J., OTTEMANN, J. y NUBER, B. (1968): "Gratonit aus der Lagerstätte. Río Tinto, Sudspanien." *Neud. Jahrb. Mineral., Monatsch.*, 215-224.
- LÓPEZ-SOLER, A. y BOSCH-FIGUEROA, J. M. (1971): "Medida de la reflectancia de una superficie pulida, estudio microscópico de minerales opacos." *Acta Geológica Hispánica*, t. VI, n.º 3, 3-6.
- NOWACKI, W., ENGEL, P., MATSUMOTO, T., OHMASA, M., RIBAR, B. y TAKEUCHI, Y. (1967): "Die kristallstruktur von Gratonit $Pb_6 As_{14} S_{15}$, Xanthokon $Ag_3 As_3$, Trechmannit $Ag As_2$ und Wallisit $Pb Ti Cu As_2 S_5$, dem Cu Analogon von Hatchit, $Pb Ti Ag As_2 S_5$." *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.*, 47, 1138-1139.
- PALACHE, C. y FISHER, J. (1939): "Preliminary description of a new mineral from Cerro de Pasco, Perú." *Amer. Mineralogist*, 24, 136.
- PALACHE, C. y FISHER, J. (1940): "Gratonite a new mineral

- from Cerro de Pasco, Perú". *Amer Mineralogist*, 25, 255-265.
- PILLER, H. y GEHLEN, K. von. (1964): "On errors of reflectivity measurements and calculations of refractive index n and absorption coefficient k." *Amer. Mineralogist*. 49, 867-882.
- RAMDOHR, P. (1942): "Gratonit aus den oberschleisischen Bleizinkergruben." *Zentr. Mineral., A.*, 17-32.
- RIBAR, B. y NOWACKI, W. (1969): "Neubestimmung der kristallstruktur von Gratonit $Pb_9 As_4 S_{15}$." *Zeits. Krist. Bd.* 128, 321-338.
- ROSCH, H. (1963): "Zur kristallstruktur des Gratonits $9 Pb S_2 As_2 S_8$." *Neues Jahrb. Mineral., Abhdl.*, 99, 3, 307-337.
- SIMPSON, P. R. y LÓPEZ-SOLER, A. (1973): "Reflectance measurements with an automated microphotometer on the Bowie-Taylor collection of ore minerals." *Trans. Inst. Min. Metall. (Sect. B: Appl. earth sci)* 82. 861.

Recibido para su publicación: 20 de noviembre de 1974.