

## Determinación y cálculo de las constantes ópticas en un cristal opaco uniáxico: zinkenita ( $S_4Sb_2Pb$ ).

por A. LÓPEZ-SOLER y J. M. BOSCH-FIGUEROA \*

### RESUMEN

A partir de los valores de la reflectancia para longitudes de onda que varían de 440 a 660 nm, obtenidos por el método microfotométrico con incidencia normal, empleando dos medios de índices de refracción conocidos, han sido calculados el índice de absorción y el coeficiente de absorción, en las dos direcciones principales de vibración que corresponden a los rayos ordinario y extraordinario. Las mediciones se han efectuado en las secciones orientadas (0001) y (1010) de la zinkenita. El mineral estudiado ha sido identificado mediante la difracción de rayos X. Se ha establecido su composición media por el método de la espectrografía de fluorescencia de rayos X.

### SUMMARY

Reflectivity data for zinkenite in air and oil on (0001) and (1010) sections were obtained using microphotometric methods under normal incidence. Measurements were made in monochromatic light of wavelengths from 440 to 660 nm. The refractive indices, the coefficients of absorption indices in the two principal directions of vibration of the crystal were calculated. Dispersion curves of all optical constants are given. The samples were identified by X-ray diffraction and its chemical composition established by X-ray fluorescence analysis.

### INTRODUCCIÓN

Ópticamente la zinkenita ha sido estudiada por RAMHDOR (1), que da los siguientes valores de reflectancia en aire: 37,5 % para el verde, 33 % para el naranja y 31 % para el rojo. BOWIE y TAYLOR (2) dan un valor para la reflectancia en aire y con luz blanca de 32,3 %. Vista al microscopio presenta un aspecto metálico con color gris de plomo.

### TRABAJO EXPERIMENTAL

#### A) Identificación y composición de la zinkenita utilizada

Se han estudiado ejemplares de la especie mineral zinkenita ( $S_4Sb_2Pb$ ) procedentes de Oruro (Bo-

livia). Se presentan en pequeños cristales de hábito prismático con desarrollo de la cara (1010), incrustados en la roca encajante. Pertenecen al sistema hexagonal, grupo espacial  $C6_3$  o  $C6_3/m$ .

Los ejemplares se han identificado por medio de la difracción de rayos X, método del polvo cristalino (Tabla I), empleando un difractor de limbo

TABLA I

Diagrama de polvo de difracción de rayos X.			
Línea	$2\theta$	d Å	Intensidad
1	16,09	5,505	3
2	18,60	4,750	2
3	20,30	4,374	4
4	22,60	3,934	9
5	24,95	3,568	34
6	25,98	3,430	100
7	26,64	3,344	18
8	29,10	3,068	9
9	30,00	2,977	23
10	31,70	2,284	27
11	37,40	2,404	5
12	39,00	2,309	4
13	39,90	2,259	7
14	41,90	2,156	7
15	42,42	2,131	11
16	43,35	2,087	4
17	45,70	1,984	16
18	48,50	1,876	4
19	49,90	1,827	9
20	51,57	1,772	4
21	54,30	1,688	7
22	55,20	1,664	4

Condiciones experimentales: radiación K Cu = 1,54178; filtro Ni; 40 kV, 20 mA; Rm 16 × 1; Tc 4 ventana 1/4-1/2, 1°, 0,1 mm.

vertical, marca Philips. El diagrama obtenido corresponde exactamente con el standard de la ficha 7 — 334 del Index to the Powder Diffraction File (A.S.T.M.).

La composición química se ha determinado mediante la espectrografía de fluorescencia de rayos X,

\* Sección de Cristalografía del Instituto "Jaime Almera", C.S.I.C., Egipcíacas, 15, Barcelona.

habiéndose determinado los elementos S, Sb y Pb, constituyentes del mineral, y las impurezas Ag, Cu, Fe, y Al.

### B) Obtención de las secciones pulidas

Al ser la zinkenita un mineral uniáxico se han efectuado las determinaciones de la reflectancia en las direcciones de vibración correspondientes a los rayos ordinarios y extraordinario, para la cual se han obtenido secciones pulidas orientadas paralelamente a las caras (0001) y (1010). En los casos en que las caras en las que debía efectuarse las determinaciones, no estaban presentes o no suficientemente desarrolladas, se midieron con un goniómetro de dos limbos los ángulos formados por las otras caras presentes, se construyó la proyección estereográfica correspondiente, y se calculó la posición exacta de las caras objeto de estudio, cortándose por medio de una sierra secciones paralelas a ellas (3).

Las secciones después de incluidas en resinas que se polimerizan a la temperatura ambiente, fueron pulidas mecánicamente, empleando para el pulido final pasta de diamante de diferentes tamaños de grano (3) (4).

### C) Aparato y técnica utilizados

Las mediciones se han efectuado con un microscopio fotométrico M.P.M. Carl Zeiss, Oberkochen (R.F.A.) especialmente diseñado para la microscopía cuantitativa de luz reflejada (5).

La luz monocromática se obtiene mediante el empleo de un monocromador de filtro degradado de interferencia, modelo Veril S. 200 marca Schott y Gen, en montura metálica en la que están grabadas las longitudes de onda a intervalos de 10 nm (6) (7).

Las mediciones de la intensidad de la luz reflejada se han realizado mediante un fotomultiplicador tipo R.C.A. 1-P-28 que transmite la corriente fotoeléctrica a un galvanómetro de indicación luminosa de gran sensibilidad, equipado con un estabilizador transistorizado.

En todas las mediciones efectuadas se ha utilizado como standard el carburo de silicio (Sika) cuyos valores absolutos de reflectancia han sido calibrados por el National Physical Laboratory (Londres) y de acuerdo con las normas propuestas por la C.O.M. de la I.M.A. (8).

El equipo óptico empleado en las mediciones estaba formado por el ocular 12,5 × KP1 y los objetivos Epiplan Pol 8 × An 0,2 seco y el Epiplan Pol 8 × An 0,1 de inmersión. En las mediciones con aceite se ha utilizado el tipo Cargille A con  $N_D = 1,5150$  a 25° C (9).

TABLA II

Reflectancia, índice de refracción, coeficiente de absorción e índice de absorción del rayo ordinario de la zinkenita ( $PbSb_2S_4$ ).

nm	% $R_{aire}$	% $R_{aceite}$	$n_o$	$k_o$	$x_o$	a 20 °C $N_{aceite}$
440	39,20	23,67	3,48	1,68	0,48	1,5326
450	39,10	23,57	3,52	1,64	0,47	1,5308
460	39,00	23,46	3,56	1,60	0,45	1,5294
470	38,90	23,36	3,59	1,56	0,43	1,5279
480	38,80	23,25	3,62	1,52	0,42	1,5268
490	38,68	23,14	3,64	1,49	0,41	1,5253
500	38,55	23,02	3,65	1,46	0,40	1,5242
510	38,38	22,85	3,67	1,42	0,39	1,5232
520	38,21	22,69	3,68	1,39	0,38	1,5223
530	38,01	22,50	3,68	1,35	0,37	1,5213
540	37,80	22,30	3,69	1,32	0,36	1,5204
550	37,60	22,10	3,70	1,27	0,34	1,5196
560	37,39	21,90	3,71	1,23	0,33	1,5188
570	37,19	21,70	3,72	1,19	0,32	1,5181
580	36,98	21,50	3,72	1,15	0,31	1,5174
590	36,74	21,26	3,72	1,11	0,30	1,5168
600	36,50	21,03	3,73	1,06	0,28	1,5163
610	36,25	20,79	3,73	1,02	0,27	1,5157
620	35,99	20,55	3,71	1,00	0,27	1,5153
630	35,70	20,29	3,69	0,98	0,27	1,5148
640	35,40	20,02	3,66	0,96	0,26	1,5143
650	35,10	19,75	3,64	0,95	0,26	1,5138
660	34,80	19,49	3,61	0,94	0,26	1,5134
546	37,67	22,20	3,70	1,29	0,35	1,5199
589	36,76	21,29	3,72	1,11	0,30	1,5169

Aceite de inmersión Cargille tipo A,  $N_D = 1,5150$  a 25 ° C.

Para lograr que la superficie del material estudiado fuera perfectamente normal al eje óptico del microscopio se adaptó una cabeza gonométrica sobre la platina giratoria del microscopio. La comprobación

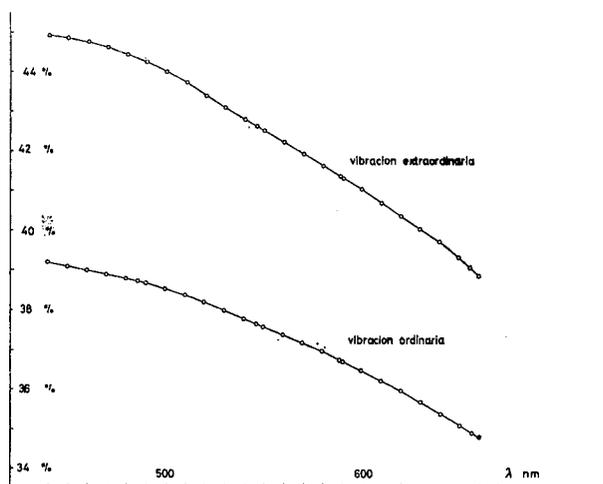


FIG. 1. — Curvas de dispersión de las reflectancias en aire de las direcciones principales de vibración de la zinkenita.

se realizó según la técnica descrita en otro trabajo incluido en el presente número (10) (11).

La sección (1010) fue comprobada al observar que las posiciones de extinción se repetían cada 90° (12).

### RESULTADOS OBTENIDOS

Las reflectancias en el aire y en aceite correspondiente al rayo ordinario, determinadas en las dos secciones (0001) y (1010), y las del rayo extraordinario, medidas en la sección (1010), figuran en la Tabla II. Los valores de ambas secciones para el rayo ordinario son perfectamente concordantes.

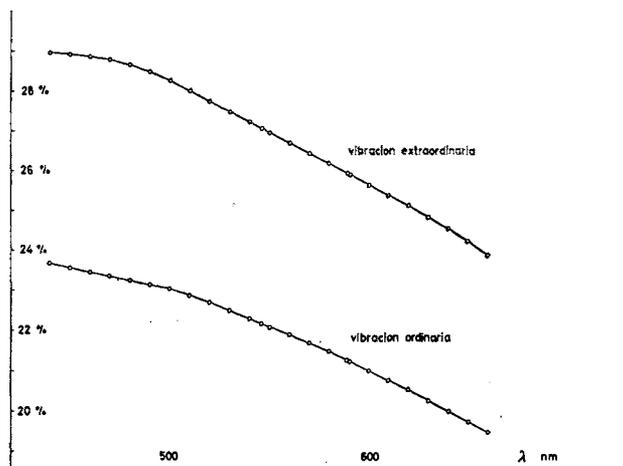


FIG. 2.—Curvas de dispersión de las reflectancias en aceite de inmersión "Cargille type A" de las direcciones principales de vibración de la zinkenita.

Los valores de la citada tabla son la media de 10 series de 10 lecturas efectuadas en cada longitud de onda.

La figura 1 plasma las curvas de dispersión de las reflectancias en el aire ( $R_{\text{aire}}$ ) y en aceite ( $R_{\text{aceite}}$ ) de los rayos ordinario y extraordinario de la zinkenita. Las reflectancias tanto en aire como en aceite de los dos rayos alcanzan los valores máximos a 440 nm y los mínimos a 660 nm.

Las curvas presentan una pendiente uniforme entre los máximos y mínimos citados, siendo a 440 nm el punto en el que la birreflectancia es más alta en los dos medios.

### CONCLUSIONES

A partir de los valores de las reflectancias obtenidos experimentalmente, se han calculado las constantes físicas  $n$  índice de refracción,  $k$  coeficiente de absorción y  $x$  índice de absorción, aplicando las fórmulas establecidas por M. BAREK (13) y H. PILLER (14).

TABLA III

Reflectancia, índice de refracción, coeficiente de absorción e índice de absorción del rayo extraordinario de la zinkenita ( $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ ).

nm	% $R_{\text{aire}}$	% $R_{\text{aceite}}$	$n_o$	$k_o$	$x_o$	a 20 °C $N_{\text{aceite}}$
440	44,95	28,97	4,50	1,56	0,35	1,5326
450	44,85	28,93	4,47	1,58	0,35	1,5308
460	44,77	28,89	4,44	1,60	0,36	1,5294
470	44,63	28,80	4,40	1,62	0,37	1,5279
480	44,48	28,68	4,36	1,63	0,37	1,5268
490	44,27	28,51	4,32	1,64	0,38	1,5253
500	44,01	28,29	4,28	1,64	0,38	1,5242
510	43,74	28,03	4,23	1,64	0,38	1,5232
520	43,42	27,75	4,19	1,64	0,39	1,5223
530	43,11	27,48	4,14	1,63	0,39	1,5213
540	42,83	27,23	4,10	1,63	0,40	1,5204
550	42,55	26,98	4,05	1,64	0,40	1,5196
560	42,24	26,71	4,00	1,64	0,41	1,5188
570	41,94	26,45	3,95	1,64	0,42	1,5181
580	41,65	26,20	3,90	1,65	0,42	1,5174
590	41,34	25,93	3,85	1,65	0,43	1,5168
600	41,05	25,67	3,80	1,66	0,44	1,5163
610	40,73	25,40	3,74	1,67	0,44	1,5157
620	40,40	25,12	3,67	1,67	0,46	1,5153
630	40,08	24,85	3,62	1,68	0,46	1,5148
640	39,75	24,58	3,56	1,69	0,47	1,5143
650	39,33	24,23	3,48	1,69	0,49	1,5138
660	38,90	23,87	3,41	1,69	0,49	1,5134

Aceite de inmersión Cargille tipo A,  $N_D = 1,5150$  a 25 °C.

Los cálculos se han efectuado con un calculador electrónico de laboratorio.

En la Tabla III figuran los valores de  $n$ ,  $k$  y  $x$ .

En la fig. 2 se plasman las curvas de dispersión

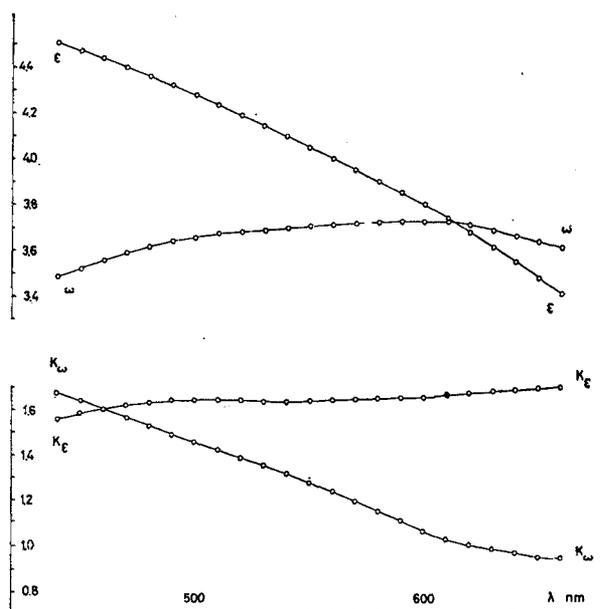


FIG. 3.—Curvas de dispersión del índice de refracción y coeficiente de absorción de la zinkenita.

TABLA IV

$\lambda$	Birreflectancia $R_e-R_o$		Birrefringencia $n_e-n_o$	Biabsorbancia $k_e-k_o$
	Aire	Aceite		
440	0,0575	0,0530	1,02	-0,12
450	0,0575	0,0536	0,95	-0,06
460	0,0577	0,0543	0,88	0,00
470	0,0573	0,0544	0,81	0,06
480	0,0568	0,0543	0,75	0,11
490	0,0559	0,0537	0,68	0,15
500	0,0546	0,0527	0,63	0,18
510	0,0536	0,0518	0,56	0,22
520	0,0521	0,0506	0,51	0,25
530	0,0510	0,0498	0,46	0,28
540	0,0503	0,0493	0,41	0,31
550	0,0495	0,0488	0,35	0,37
560	0,0485	0,0481	0,29	0,41
570	0,0475	0,0475	0,23	0,45
580	0,0467	0,0470	0,18	0,50
590	0,0460	0,0467	0,13	0,54
600	0,0455	0,0464	0,07	0,60
610	0,0448	0,0461	0,01	0,65
620	0,0441	0,0457	0,04	0,67
630	0,0438	0,0456	-0,07	0,70
640	0,0435	0,0456	-0,10	0,73
650	0,0423	0,0448	-0,16	0,74
660	0,0410	0,0438	-0,20	0,75
546	0,0499	0,0489	0,37	0,35
589	0,0462	0,0467	0,14	0,54

de los valores de  $n$  de los dos rayos. El mineral es ópticamente uniáxico positivo desde 440 nm hasta 618 nm, punto en el que al cruzarse las curvas de los dos índices de refracción, el mineral invierte su signo, comportándose como uniáxico negativo, hasta 660 nm. El valor máximo de su birrefringencia es a 440 nm.

En la fig. 3 se ofrecen las curvas de dispersión de los valores de  $k$  y de  $x$ . La biabsorbancia de la zinkenita es de signo positivo desde 440 nm hasta 480 nm, punto en que se cruzan las dos curvas e invierte su signo.

En la Tabla IV figuran los valores de la birreflectancia, birrefringencia y biabsorbancia (15).

BIBLIOGRAFÍA

1. RAMDHOR, P. (1955): *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*, Berlín Academic, Verlag, p. 583.
2. BOWIE, S. H., y TAYLOR, K. (1950): *Min. Mag.*, 99, 265-277 y 337-345.
3. LÓPEZ-SOLER, A., y BOSCH-FIGUEROA, J. M. (1970): "Obtención de las secciones pulidas utilizadas en los métodos cuantitativos". *Acta Geológica Hispánica*. Publicado en este mismo número.
4. LÓPEZ-SOLER, A. (1968): Tesis. Universidad de Barcelona.
5. CARL ZEISS (1968): W-40-830-e/II. Oberkochen.
6. HARRISON, R. K., y DAY, G. (1963): *Miner. Mag.*, 33, 517-519.
7. HOLGATE, N. (1963): *Miner. Mag.*, 33, 512-516.
8. BOWIE, S. H. (1967): *Econ. Geol.*, 62, 278-282.
9. PILLER, H. (1967): *Measurements of the Reflectivity against Oil*. Laboratory of Microscopy of Messrs. Carl Zeiss. Oberkochen. West Germany.
10. LÓPEZ-SOLER, A., y BOSCH-FIGUEROA, J. M. (1970): "Descripción de los equipos microfotométricos de reflexión con incidencia normal". *Acta Geológica Hispánica*. Publicado en este mismo número.
11. LÉVY, C. (1966): "Contribution à la minéralogie des sulfures de cuivre du type  $Cu_3 X S_4$ ". Tesis, Universidad de París. Publicada en "Mémoires du B.R.G.M."
12. CERVELLE, B., LÉVY, C., y CAYE, R. (1968): *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 468-478.
13. BEREK, M. (1937): *Fort. der. Min. Krist. und Petrog.*, Teil I, 1-104.
14. PILLER, H., y GEHLEN, K. v. (1964): *Am. Miner.*, 49, 867-882.
15. LÓPEZ-SOLER, A., y BOSCH-FIGUEROA, J. M. (1970): *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 83-88.