

# B R E V I O R A

## GEOLOGICA ASTURICA

AÑO XX (1976)

OVIEDO

Núm. 1

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

---

**M. Blanco Fernández (\*) y J. Solans Huguet (\*).**—ESTUDIO DEL POSIBLE ISOMORFISMO DEL GRUPO DE LOS VITRIOLOS

Con el presente trabajo se pretendió estudiar el comportamiento de algunas propiedades de las series isomórficas de los Vitriolos de los grupos de Calcantita, Melanterita y Epsomita.

Se han obtenido los cristales a partir de distintas disoluciones de los Vitriolos puros y de combinaciones binarias del sulfato de cobre con los otros y también de Zn-Mg. Estas disoluciones se prepararon con proporciones desde 10 a 90 % de cada uno de ellos, en agua destilada y estuvieron sometidas a un proceso de evaporación a T<sup>o</sup> constante para provocar su saturación y por consiguiente la cristalización.

**Difracción de Rayos X.**—Se usó un Difractómetro PHILIPS con tubo de Cu y filtro de Ni, goniómetro vertical, contador de centelleo, discriminador de altura de impulsos, monocromador de grafito y un portamuestras giratorio.

En la serie Cu-Ni como el polvo cristalino se deshidrata fácilmente durante la obtención de los diagramas mediante Difractómetro, se efectúan un conjunto de diagramas con Cámara Debye-Scherrer para comparar los datos con los del Difractómetro. Los resultados coinciden totalmente. Para estos diagramas se utilizaron tubos Lindenman de 0,3 mm. una cámara de 114 mm de diámetro, colimador fino y un tiempo de exposición de 4 horas.

Basándonos en los valores de d obtenidos mediante Difractómetro observamos que para la serie Cu-Zn hasta la muestra obtenida a partir de una disolución con un 60 % de Cu, los diagramas son como los de la Calcantita. Entre un 60-30 % de Cu presentan valores de d que se corresponden con los dos extremos de la serie, es el

---

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

TABLA 1

	$\alpha'$	$\gamma'$
Cu SO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	1,513	1,540
Mn SO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	1,470	1,485
Mg SO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	1,430	1,460
Zn SO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	1,455	1,481
Ni SO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	1,462	1,492

momento en que se produce la interrupción de la serie. Con porcentajes menores del 30 % los valores de  $d$  pertenecen al extremo del Zn puro.

En la serie Cu-Ni la discontinuidad se presenta en la muestra obtenida con una disolución que contenía un 40 % de Cu. En esta serie aparecen rayas que no venían en la ficha correspondiente, para identificarlas se calculó el diagrama teórico del Ni SO<sub>4</sub> 7 H<sub>2</sub>O.

TABLA 2  
Indices de Refracción para las series en que interviene el Cu

Bajo contenido en Cu			Alto contenido en Cu	
Serie	$\alpha'$	$\gamma'$	$\alpha'$	$\gamma'$
Cu-Mg	1,428	1,462	1,510	1,530
	1,449	1,464	1,532	1,552
			1,518	1,540
			1,520	1,544
Cu-Zn	1,460	1,470	1,498	1,527
	1,458	1,468	1,520	1,548
			1,525	1,535
			1,487	1,510
			1,498	1,520
		1,505	1,535	
Cu-Ni	1,470	1,495	1,523	1,540
	1,478	1,502	1,530	1,546
	1,467	1,498	1,538	1,548
	1,484	1,496	1,535	1,550
Cu-Mn			1,500	1,523
			1,515	1,540
			1,510	1,520

TABLA 3

Valores de los índices de Ref. de la serie Zn-Mg

$\alpha'$	$\gamma'$	$\alpha'$	$\gamma'$
1,430	1,458	1,443	1,470
1,438	1,463	1,449	1,478
1,445	1,468	1,448	1,474
1,440	1,469	1,460	1,482
1,446	1,471		

TABLA 4

Valores de dureza Vickers para los sulfatos puros

	5	10	20
Cu SO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	101	100	96,6
Mn SO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	72,1	66,7	54,4
Mg SO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	60,3	58,1	54,8
Zn SO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	49,1	47,6	39,1
Ni SO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	63,0	76,2	65,8

TABLA 5

Dureza Vickers para las series con bajo contenido en Cu

serie	5	10	20
Cu-Mg	56,5	46,9	48,7
	54,2	49,0	46,4
Cu-Zn	52,1	39,3	41,2
	53,2	41,2	40,8
Cu-Ni	74,0	63,6	62,2
	65,8	64,7	62,2
		78,8	62,2
		48,3	54,8

TABLA 6

Dureza para las series con alto contenido en Cu

serie	5	10	20
Cu-Mg	101	100	110
	106	108	102
	95,3	102	99,2
	97,8	102	91,4
Cu-Zn	123	94,6	110
	103	102	114
	101	111	131
	120	123	133
	106	102	106
	120	111	106
Cu-Ni	92,7	102	98,0
		96,4	89,2
		106	89,2
		96,4	90,4
Cu-Mn	123	121	110
	113	100	102
	127	98,3	84,6

En la serie Cu-Mg la interrupción se produce en la muestra que corresponde a una disolución del 50 % de Cu.

En la serie Cu-Mn todos los diagramas se corresponden con el de Cu puro ya que sólo se tuvieron en cuenta los cristales con alto porcentaje en Cu.

TABLA 7

Dureza Vickers para la serie Zn-Mg

5	10	20	5	10	20
51,1	42,9	42,7	57,8	50,3	51,1
54,2	43,9	41,6	61,6	50,3	52,8
61,6	49,0	45,1	64,4	54,0	51,8
60,3	45,7	42,0	65,8	54,8	51,1
61,6	49,6	51,6			

TABLA 8

serie	n	coefic. correlac.	error estandar
Cu-Mg	1,8436	0,9844	0,0431
	2,0166	0,9905	0,0336
	1,9289	0,9908	0,0331
	2,0596	0,9815	0,0469
	1,7393	0,9819	0,0465
	1,6272	0,9666	0,0629
	1,8540	0,9933	0,0282
Cu-Zn	1,8185	0,9905	0,0336
	1,9483	0,9884	0,0372
	2,0740	0,9799	0,0490
	2,3022	0,9630	0,0661
	2,0452	0,9749	0,0546
	1,7529	0,9706	0,0590
	1,6613	0,9857	0,0413
1,6029	0,9731	0,0566	
Cu-Ni	1,6772	0,9602	0,0419
	1,8294	0,9805	0,0482
	1,7401	0,9836	0,0271
	2,0056	0,9830	0,0451
	1,6531	0,9701	0,0595
	1,4187	0,9769	0,0321
	1,8515	0,9901	0,0305
	1,7313	0,9876	0,0385
	1,9320	0,9677	0,0618
Cu-Mn	1,5569	0,9627	0,0665
	1,5007	0,9837	0,0441
	1,8211	0,9874	0,0387
	1,8038	0,9844	0,0431
	1,8675	0,9855	0,0416
Zn-Mg	1,6752	0,9877	0,0383
	1,7486	0,9933	0,0281
	1,6619	0,9933	0,0282
	1,5922	0,9889	0,0363
	1,5698	0,9922	0,0304
	1,7492	0,9924	0,0302
	1,8005	0,9907	0,0332
	1,7660	0,9874	0,0387
	1,6902	0,9929	0,0270
	1,6931	0,9946	0,0253

TABLA 9

Valores de los incrementos de Refracción iónica para los sulfatos puros

	Valores experimen.	Datos biblio.
Ni-Mg	1,93	1,4
Zn-Mg	1,48	1,4
Mn-Mg	3,95	2,2
Mg		0,4

Para la serie Zn-Mg, única serie Isomórfica continua, los valores de  $d$  obtenidos para todas las muestras, se relacionan perfectamente con ambos extremos y no se produce ninguna interrupción en la serie.

**R e f r a c t o m e t r í a.**—Se midieron los índices de Refracción en un Refractómetro RAYNER usando como fuente de luz monocromática una lampara de sodio.

Se identificó en todos los cristales siempre la misma cara dado que en los triclinicos no coincide ninguno de los ejes principales con los cristalográficos y los cristales no permitían hacer cortes por ser demasiado pequeños, con ello se pretende que los datos sean relacionables en todas las series.

Al tener en cuenta solamente una cara de los cristales sólo se miden dos de los tres índices.

Los datos obtenidos vienen dados en las tablas 1 a 3.

**M i c r o d u r e z a s.**—Se utilizó un Microdurómetro Vickers acoplado a un Microscopio de Reflexión M 12a de la casa Vickers.

El estudio de las Microdurezas se realizó sobre la misma cara del cristal en la que se midió el índice de Refracción y manteniendo la misma orientación. Se eligió una zona del cristal en donde el pulido fue mejor logrado, se emplearon para este trabajo cargas de 5, 10 y 20 pondios.

A partir de la media de las diagonales de la base de la huella, se obtuvieron los valores de la dureza Vickers que vienen dados en las tablas 4 a 7.

Conocidos experimentalmente los valores de  $P$  y  $d$  se calcularon los valores de  $k$  y  $n$  según la expresión de la Ley de Kick  $P = k d^n$  en donde  $P$  es la carga en pondios, y  $d$  el diámetro de la huella en micras.

En la tabla 8 se dan los valores de  $n$ , del coeficiente de correlación y del error estandar de la estimación.

**C o n c l u s i o n e s.**—Atendiendo tanto a los índices de Refracción como a las Microdurezas, se observa una clara discontinuidad para las series Cu-Zn, Cu-Ni, Cu-Mg, y Cu-Mn.

En las series de Cu-Zn y Cu-Ni la interrupción se produce en las muestras obtenidas a partir de las disoluciones con un 40 % de Cu, coincidiendo con lo observado mediante Difracción de Rayos X.

Para la serie Cu-Mg no se puede saber si la discontinuidad coincide en el mis-

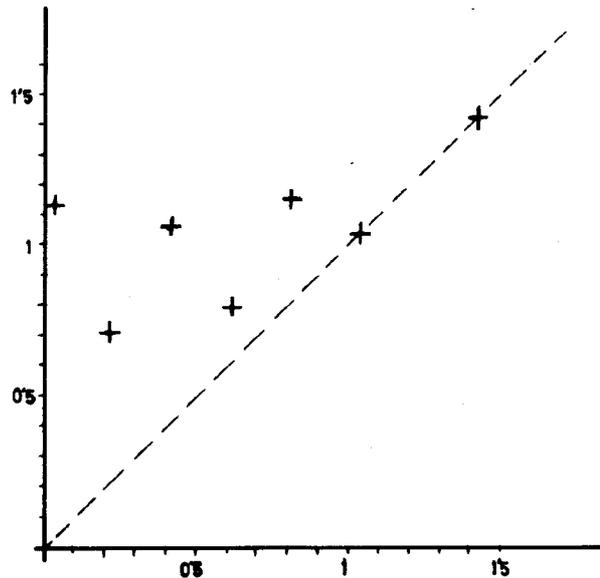


Fig. 1.—Comparación de los valores teóricos y experimentales de los incrementos de refracción en la serie Zn-Mg.

mo sitio que lo observado en Difracción ya que para el estudio de esta propiedad no se pudieron emplear algunos cristales de la serie por ser demasiado pequeños.

En la serie Cu-Mn sólo se estudiaron las muestras que contenían un alto porcentaje en Cu, por los problemas que produce en la cristalización del sulfato de Mn, el equilibrio de los distintos hidratos y sólo se emplean los cristales triclinicos por lo que no queda determinado el punto exacto donde se produce la discontinuidad.

La interrupción de los índices de Refracción nos indica el momento en que los cristales dejan de aparecer en el sistema triclinico y pasan a hacerlo en el Monoclinico o Rómbico.

Los índices de Refracción y los valores de las Microdurezas en las series en que interviene el Cu en gran proporción presentan valores superiores a los del sulfato de Cu puro, ésto se debe a la introducción dentro de la estructura del  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  de pequeñas cantidades de cationes extraños, con distorsión del entorno catiónico, produciendo una especie de núcleos de resistencia al movimiento de las dislocaciones por el anclaje que se produce en ellas disminuyendo su movilidad ya que la red del sulfato de Cu estará modificada en estos puntos.

En la serie de Zn-Mg no existe discontinuidad ni en los índices de Refracción ni en los valores de la Microdureza, coincidiendo con lo observado en la Difracción. Los valores obtenidos para ambas propiedades son intermedios a los valores de los componentes puros.

Para esta serie Chr. Balarew, V. Karaivanova y S. Aslanian dan un valor de 1,4 para el coeficiente de reparto correspondiendo a un enriquecimiento en Mg de los cristales pues la composición de éstos no es la misma que la del líquido del cual se han obtenido. Se calcularon los incrementos de Refracción iónica para esta serie, con ello se quería comprobar si la variación de esta propiedad con la composición era lineal. En la gráfica 1 se ve que no es lineal.

También se calcularon los incrementos de Refracción iónica para los sulfatos puros, los valores vienen dados en la tabla 9. La discrepancia observada en el caso del Mn es debida a los fenómenos de transferencia de carga que existen.

Todos los hechos observados anteriormente demuestran que al entrar una cierta cantidad de Cu se hace inestable la estructura Rómbica de los vitriolos. Esto se justifica teóricamente mediante el Efecto de Jahn-Teller.

En el caso de Mg, Ni y Zn el estado fundamental no está degenerado, o sea su energía no queda afectada por la simetría del entorno del ión.

En la estructura del Vitriolo los iones divalentes están coordinados con 6 moléculas de agua que se disponen según un octaedro regular. El conjunto de octaedros regulares y tetraedros así mismo regulares de los iones  $\text{SO}_4$  se disponen en una estructura rómbica.

En los otros iones Fe, Co, y Cu el octaedro se distorsiona ya que la energía del estado fundamental depende de la simetría del entorno en cuyo caso, la simetría de la estructura pasa a ser Monoclínica o Triclínica.

De aquí se deduce teóricamente lo mismo que se ha observado, mientras la isomorfa en los vitriolos Monoclínicos y triclínicos es más completa existiendo el vitriolo monoclínico entre Cu/Fe desde 0 a 1,89 en los Vitriolos Rómbicos y Triclínicos la discontinuidad en la composición corresponde a valores de relación iónica próximos a 1.

AMOROS J. L. (1958).—Cristalofísica Propiedades Continuas Ed. Aguilar Madrid.

AZAROFF & BUERGUER. (1958).—The Powder Method in X Ray Crystallography. Hill Book Company N. York.

BALAREW, Chr., KARAIVANOVA, V. & ASLANIAN, S. (1973).—*Kristall und Technik*, vol. 8, pp. 1-3. Sofía.

BLOSS, D. (1970).—Cristalografía Óptica. Ed. Omega.

DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, (1966).—vol. II pp. 487, John Wiley and Sons Inc. New York.

ORGEL LESLIE, E. (1964).—Introducción a la Química de los Metales de Transición. Teoría del Campo del Ligando. Ed. Reverte Barcelona.

PASCAL, P. (1961).—Nouveau Traite de Chimie Minerale, Tomos III, pp. 303, XVI, pp. 879, V pp. 247, XVII pp. 774, Masson et Cie Ed. París.

**Fernando Moreno (\*), Ramón Vegas (\*) & Alberto Marcos (\*\*).—SOBRE LA EDAD DE LAS SERIES ORDOVICICAS Y CAMBRICAS RELACIONADAS CON LA DISCORDANCIA «SARDICA» EN EL ANTICLINAL DE VALDELA-CASA (MONTES DE TOLEDO, ESPAÑA)**

Las líneas generales de la estratigrafía de las series cámbricas y ordovícicas en la región de los Montes de Toledo y las Sierras de Guadalupe, fueron establecidas prime-

---

(\*) Dpto. de Geomorfología y Geotectónica. Facultad de Ciencias. Universidad Complutense. Madrid 3.

(\*\*) Dpto. de Geotectónica. Facultad de Ciencias. Universidad. Oviedo.