

B R E V I O R A

GEOLOGICA ASTURICA

AÑO XXVI (1982)

OVIEDO

Núms. 3-4

INSTITUTO DE GEOLOGIA APLICADA. FACULTAD DE GEOLOGIA.
UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

M. L. Valín (*), D. Moreiras (*) y J. Solans (**).—DESARROLLO DE UN PROGRAMA EN FORTRAN PARA LA INTERPRETACION DE DIAGRAMAS DE POLVO CRISTALINO

Puesto que un diagrama de polvo aparece como un gráfico formado por una serie de máximos de intensidad, distribuidos en función de los valores angulares de 2θ de las reflexiones que representan, el cálculo para obtener un diagrama de polvo teórico debe hallar por una parte los ángulos θ que forma la radiación incidente con el sistema de planos que produce la difracción y por otra las intensidades correspondientes a cada uno de estos ángulos expresadas como intensidades relativas.

Puede ocurrir que un pico del diagrama sea producido por uno o varios haces difractados. En el caso de que la difracción sea debida a un sólo plano, no se plantea ningún problema. Si es producida por varios haces difractados ello puede ser debido a dos causas:

a) Que los haces difractados correspondan a un conjunto de planos equivalentes por la simetría de la difracción y por tanto la intensidad correspondiente a ese ángulo θ será la suma de las intensidades individuales de cada plano (hkl). En este caso se introduce el concepto de multiplicidad.

b) Que los haces difractados correspondan a un conjunto de planos no equivalentes por simetría, caso que no ocasiona tampoco problemas, ya que el cálculo de intensidades de los haces difractados se hace en base a las notaciones (hkl) de todos los planos reticulares que pueden producir la difracción, siendo por tanto todos ellos calculados, apareciendo sus intensidades con el mismo valor angular de θ .

El cálculo del ángulo θ se hace en función de la distancia interplanar d , utilizando para ello la fórmula

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

(**) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona.

$$\theta = \arcsin \sqrt{Q\lambda^2/(4 - Q\lambda^2)} \quad (1)$$

en donde λ es la longitud de onda utilizada y $Q = 1/d^2$, obteniéndose este valor a partir de la fórmula:

$$Q = 1/d^2 = h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2hla^*c^*\cos\beta^* \quad (2)$$

la cual corresponde al sistema triclinico, pudiendo considerarse como general para todos los demás sistemas cristalinos. En ella se han utilizado los parámetros de la red recíproca (a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^*) en vez de los de la red directa, por una mayor simplicidad en el cálculo.

Otro aspecto a tener en cuenta es la obtención de los índices hkl válidos para producir la difracción. Para ello es necesario conocer previamente los valores máximos que pueden alcanzar h, k, l, dependiendo del valor máximo del ángulo θ fijado de antemano, de acuerdo con las fórmulas:

$$\begin{aligned} h_{\max} &= (2a \sin \theta_{\max})/\lambda \\ k_{\max} &= (2b \sin \theta_{\max})/\lambda \\ l_{\max} &= (2c \sin \theta_{\max})/\lambda \end{aligned} \quad (3)$$

en donde a, b, c, son los parámetros de la red directa.

Una vez conocidos estos parámetros y dependiendo del sistema cristalino al que pertenezca la estructura a estudiar, se establecen unas condiciones que deben cumplirse para que un hkl determinado sea válido para el cálculo (Tabla I).

TABLA I
Condiciones para que los índices sean válidos en los distintos sistemas

Sistema	Condiciones
Cúbico	$h_{\max} \geq h \geq k \geq l \geq 0$
Tetragonal	$h_{\max} \geq h \geq k \geq 0$
Hexagonal	$l_{\max} \geq l \geq 0$
Rómbico	$h_{\max} \geq h \geq 0$
Monoclínico	$k_{\max} \geq k \geq 0$
Triclinico	$l_{\max} \geq l \geq 0$

Para mayor simplicidad del cálculo, en el programa solamente se generan los hkl de signo positivo, generándose los negativos cuando se calcula el valor de Q.

En el caso del sistema monoclínico, a cada combinación de hkl generada se añade la combinación $h\bar{k}l$. En el sistema triclinico se consideran las cuatro posibilidades hkl, $\bar{h}kl$, $h\bar{k}l$ y hkl .

De todos los hkl se han eliminado aquellos que producen extinción debido al centrado de la red de Bravais.

En el valor de la intensidad de los rayos X difractados influyen, por una parte, aquellos términos que dependen de la naturaleza intrínseca de la muestra

cristalina y, por otra, aquellos que dependen de la geometría de la técnica utilizada.

La fórmula empleada para el cálculo ha sido la siguiente:

$$I = |F_{hkl}|^2 m K L_p \quad (4)$$

donde F_{hkl} es el factor de estructura, m la multiplicidad, K es el factor de escala y L_p es el factor de Lorentz-Polarización.

Para el cálculo del factor de estructura es necesario obtener previamente el factor de difusión atómico:

$$f_n(\lambda/\text{sen } \theta) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \lambda^{-2} \text{sen}^2 \theta) + c \quad (5)$$

siendo esta fórmula muy conveniente para trabajar con ordenador. Los coeficientes a_i , b_i , c , propios de cada átomo, se encuentran tabulados en el volumen IV de las Tablas Internacionales de Cristalografía (IBERS y HAMILTON, 1974).

El factor de estructura vendrá dado en el cálculo por:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cos 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n) + i \sum_n f_n \text{sen } 2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)$$

donde x_n , y_n , z_n , son las coordenadas de los átomos.

El factor de estructura se multiplica por el factor de ocupación, FOC, el cual puede ser considerado bajo dos puntos de vista:

a) Cuando un átomo se encuentra en posición particular. En este caso, por la simetría de la red, un átomo en posición x_i , y_i , z_i , se transforma en sí mismo y la subrutina POSIC que obtiene las posiciones equivalentes por simetría, duplicaría las posiciones ya que no hay control de equivalencia. Ello significa que en el cálculo del factor de estructura habría más sumandos de los teóricos. Para contrarrestar este error se introduce el factor de ocupación ficticio, dado por la relación:

$$f_{fic} = \frac{\text{número de posiciones particulares equivalentes}}{\text{número de posiciones generales equivalentes}}$$

b) En el caso de estudiar soluciones isomorfas, en las que una misma posición x_i , y_i , z_i , puede ser compartida por varios átomos de distintos elementos, el factor de ocupación vendrá dado en tanto por uno.

El factor de ocupación, FOC, que se introduce en el programa como dato, vendrá dado por el producto de los anteriores que en cada caso intervengan, lo cual ha de ser tenido en cuenta por el usuario del programa.

DESCRIPCION DEL PROGRAMA

Se ha escrito el programa en lenguaje FORTRAN IV, para el miniordenador HEWLETT PACKARD HP3000 de la Universidad de Oviedo.

En la Fig. 1 se esquematiza la secuencia de pasos en que se divide el programa general formado por varios programas y subrutinas.

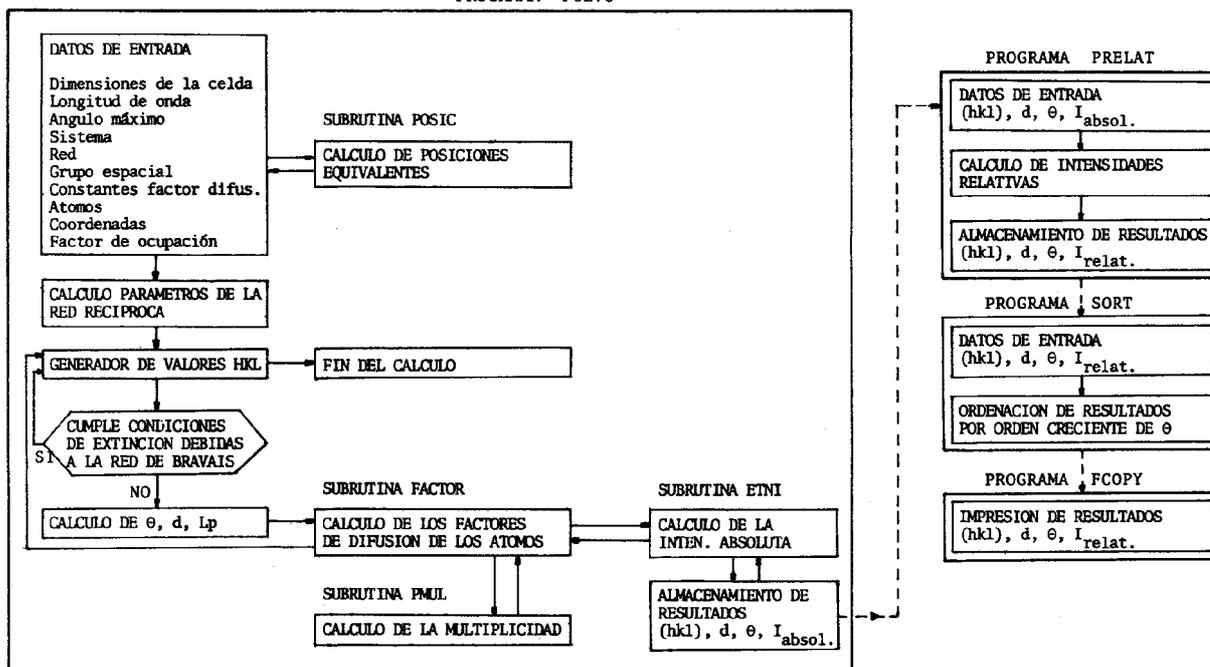


Fig. 1.-Esquema del programa.

PROGRAMA POLVO

En él se calcula el valor del ángulo θ y las intensidades absolutas correspondientes.

Consta de una primera parte en la cual se establece un proceso interactivo entre el ordenador y el usuario, introduciéndose los datos necesarios para el cálculo. De esta forma se introducen los parámetros de la celda elemental, longitud de onda, ángulo máximo, sistema cristalino, tipo de red de Bravais, grupo espacial, las constantes del factor de difusión de los átomos, coordenadas y el factor de ocupación.

Si existen todos estos datos, el programa hace uso de la subrutina POSIC, la cual permite calcular todas las posiciones equivalentes por simetría del grupo espacial al que pertenezca la sustancia, para lo cual se utilizan las matrices de transformación que representan las operaciones de simetría. Si no existen datos acerca de las coordenadas el programa no llama a esta subrutina.

A continuación se calculan las dimensiones de la red recíproca y también los valores de h_{max} , k_{max} , l_{max} , los cuales van a servir más tarde para generar los índices hkl.

Cuando es calculado el último índice válido para la difracción, el programa finaliza.

El hkl obtenido se somete a análisis para comprobar si corresponde o no a un sistema de planos que da extinción sistemática por la acción de las redes centradas. En el caso de que se produzca extinción el programa desecha este hkl, volviendo a generar uno nuevo. En caso contrario el programa continuará.

Por último, se calculará el ángulo θ , la distancia interplanar d y el factor de Lorentz-Polarización L_p .

En este punto del programa se llama a la subrutina FACTOR para calcular el factor de difusión atómico, según la fórmula (5). Esta subrutina hace uso de otras dos subrutinas denominadas PMUL y ETNI.

PMUL calcula una variable indicadora de la clase de Laue a la que pertenece la sustancia cristalina estudiada, así como la multiplicidad del hkl considerado.

La subrutina ETNI calcula la intensidad absoluta correspondiente a los valores de hkl y θ con los que se trabaja en ese instante.

Una vez calculada la intensidad absoluta, la subrutina FACTOR, según la clase de Laue, genera a partir del hkl original otros hkl que, teniendo el mismo valor de θ , van a dar lugar a valores de intensidad diferente del obtenido para el hkl principal. Esto ocurre para determinados índices hkl correspondientes a las clases de Laue 4/m, m3, $\bar{3}$, $\bar{3}m1$, $\bar{3}1m$ y 6/m. A continuación se retorna al programa POLVO para generar un nuevo hkl y seguir el mismo proceso.

PROGRAMAS PRELAT, SORT Y FCOPY

Con los resultados obtenidos hasta ahora, es decir: hkl, d, θ e intensidades absolutas, se ejecuta el programa PRELAT obteniéndose las intensidades relativas.

Estos nuevos resultados se disponen por orden creciente de θ para lo cual se ejecuta el programa SORT, propio del sistema HP3000.

Mediante el programa FCOPY, propio del sistema, se transfieren los resultados obtenidos a la impresora.

CASOS PRACTICOS. RESULTADOS

Una vez puesto a punto el programa, se ha utilizado para la obtención de diagramas de difracción teóricos de sustancias pertenecientes a diferentes sistemas cristalinos.

En la Tabla II se relacionan las diferentes sustancias estudiadas. Además se hace constar en ella la procedencia de los datos de partida utilizados en el cálculo, así como la de los diagramas experimentales o calculados con los cuales se comparan los resultados obtenidos en este trabajo.

La similitud alcanzada en el caso del rutilo (Tabla III) y del crisoberilo (Tabla IV) es prácticamente total. En el caso de este último, el diagrama obtenido se comparó con otro calculado por SMITH et al. (1973), observándose que tanto las distancias interplanares como las intensidades son muy parecidas.

En el cuarzo (Tabla V) el ajuste entre los resultados obtenidos por ordenador y el diagrama experimental no es total, pero puede considerarse bueno dentro de las variaciones admitidas en la técnica de difracción de rayos X. En este caso se han tenido que corregir las intensidades obtenidas, ya que en estos diagramas teóricos se calcula la intensidad individualizada para cada valor de hkl, englobando la intensidad del haz difractado por este plano y sus simétricos, mientras que en los diagramas experimentales puede existir un fenómeno de solapamiento

TABLA II

Sustancias estudiadas, procedencia de los datos de red y estructura y diagramas con los que se comparan

Sustancia	Celda	Coordenadas	Diagrama
Rutilo	Ficha 21-1276	Megaw (1973)	Ficha 21-1276
Cuarzo	Fron del (1962)	Fron del (1962)	Ficha 5-490
Fluoruro de cobre	Megaw (1973)	Megaw (1973)	Ficha 9-136
Dicromato de plata	Durif y Averbuch-Pouchot (1978)	Durif y Averbuch-Pouchot (1978)	Ficha 19-1143
Rojo de metilo	Moreiras (1980)	Moreiras (1980)	Moreiras (1980)
Crisoidina SL	Moreiras (1980)	Moreiras (1980)	Moreiras (1980)
Alumbre (100 % Cr)	Ficha 7-14	Wyckoff (1953)	Ficha 7-14 y Moreiras y Solans (1973)
(80 % Cr)	Moreiras y Solans (1973)	Wyckoff (1953)	Moreiras y Solans (1973)
(50 % Cr)	Moreiras y Solans (1973)	Wyckoff (1953)	Moreiras y Solans (1973)
(20 % Cr)	Moreiras y Solans (1973)	Wyckoff (1953)	Moreiras y Solans (1973)
(100 % Al)	Ficha 7-17	Wyckoff (1953)	Ficha 7-17 y Moreiras y Solans (1973)
Crisoberilo	Megaw (1973)	Megaw (1973)	Diagrama calculado ficha 24-21A

Las fichas corresponden a las publicadas por Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

TABLA III

Rutilo Ti O₂

=====

A= 4.5933 B= 4.5933 C= 2.9592
 ALFA= 90.000 BETA= 90.000 GAMMA= 90.000
 LAMDA= 1.5418 THMAX= 60.00
 CLAVE DEL GRUPO ESPACIAL: -1 1 120B1 P42/MNM
 A1= 9.76 A2= 7.36 A3= 1.70 A4= 1.90
 B1= 7.85 B2= .50 B3= 35.63 B4= 116.10 C= 1.28 TI
 X= .0000 Y= .0000 Z= .0000 FOC= .13
 A1= 3.05 A2= 2.29 A3= 1.55 A4= .87
 B1= 13.28 B2= 5.70 B3= .32 B4= 32.91 C= .25 O
 X= .3050 Y= .3050 Z= .0000 FOC= .25

H	K	L	D	THT	INT	D exp*	INT exp*
1.	1.	0.	3.2480	13.73	100.0	3.2500	100
1.	0.	1.	2.4876	18.05	45.9	2.4870	50
2.	0.	0.	2.2966	19.61	6.8	2.9770	8
1.	1.	1.	2.1874	20.64	19.1	2.1880	25
2.	1.	0.	2.0542	22.04	6.9	2.0540	10
2.	1.	1.	1.6875	27.18	58.6	1.6874	60
2.	2.	0.	1.6240	28.34	17.5	1.6237	20
0.	0.	2.	1.4796	31.40	8.4	1.4797	10
3.	1.	0.	1.4525	32.05	8.5	1.4528	10
2.	2.	1.	1.4237	32.78	.6	1.4243	2
3.	0.	1.	1.3599	34.53	21.5	1.3598	20
1.	1.	2.	1.3465	34.93	10.6	1.3465	12
3.	1.	1.	1.3039	36.24	1.2	1.3041	2
2.	0.	2.	1.2438	38.30	2.3	1.2441	4
2.	1.	2.	1.2006	39.95	1.3	1.2006	2
3.	2.	1.	1.1701	41.21	4.6	1.1702	6
4.	0.	0.	1.1483	42.17	3.2	1.1483	4
4.	1.	0.	1.1140	43.79	1.2	1.1143	2
2.	2.	2.	1.0937	44.82	8.0	1.0936	8
3.	3.	0.	1.0827	45.40	4.4	1.0827	4
4.	1.	1.	1.0426	47.68	7.8	1.0425	6
3.	1.	2.	1.0365	48.05	5.9	1.0364	6
4.	2.	0.	1.0271	48.64	3.5	1.0271	4
4.	2.	1.	.9703	52.61	.8	.9703	2
1.	0.	3.	.9644	53.07	2.6	.9644	2
1.	1.	3.	.9438	54.76	.7	.9438	2
4.	0.	2.	.9072	58.19	4.6	.9072	4
5.	1.	0.	.9008	58.85	5.3	.9009	4

* Datos experimentales segun ficha 21-1276 del International Centre for Diffraction Data (JCPDS) 1.978

TABLA IV
Crisoberilo Be Al₂ O₄

A= 4.4270 B= 9.4040 C= 5.4760
 ALFA= 90.000 BETA= 90.000 GAMMA= 90.000
 LAMDA= 1.5418 THMAX= 45.00

CLAVE DEL GRUPO		ESPACIAL:				PBNM		
A1=	A2=	A3=	A4=	A5=	A6=	A7=	A8=	
6.42	1.90	1.59	1.96					
B1= 3.04	B2= .74	B3= 31.55	B4= 85.09	C= 1.11				AL
X= .0000	Y= .0000	Z= .0000	FOC= .25					
X= -.0060	Y= .2730	Z= .2500	FOC= .25					
A1= 1.59	A2= 1.13	A3= .54	A4= .70					
B1= 43.64	B2= 1.86	B3= 103.48	B4= .54	C= .04				BE
X= .4330	Y= .0930	Z= .1667	FOC= .25					
A1= 3.05	A2= 2.29	A3= 1.55	A4= .88					
B1= 13.28	B2= 5.70	B3= .32	B4= 32.91	C= .25				O
X= .7900	Y= .0910	Z= .2500	FOC= .25					
X= .2410	Y= .4330	Z= .2500	FOC= .25					
X= .2580	Y= .1627	Z= .0178	FOC= .50					
H	K	L	D	THT	INT	D cal*	INT cal*	
0.	2.	0.	4.7020	9.44	4.3	4.7020	4	
1.	1.	0.	4.0054	11.10	46.1	4.0050	46	
0.	2.	1.	3.5674	12.48	1.3	3.5670	2	
1.	0.	1.	3.4427	12.94	2.5	3.4430	3	
1.	1.	1.	3.2329	13.80	92.9	3.2330	92	
1.	2.	0.	3.2232	13.84	1.9	3.2230	2	
1.	2.	1.	2.7777	16.11	1.9	2.7780	2	
1.	3.	0.	2.5583	17.54	54.9	2.5580	57	
0.	2.	2.	2.3661	19.01	10.3	2.3660	8	
0.	4.	0.	2.3510	19.14	2.6	2.3510	3	
1.	3.	1.	2.3178	19.43	30.0	2.3180	32	
1.	1.	2.	2.2604	19.94	41.9	2.2600	50	
0.	4.	1.	2.1603	20.91	2.9	2.1600	3	
2.	1.	0.	2.1546	20.96	2.3	2.1550	2	
1.	2.	2.	2.0867	21.68	97.0	2.0870	97	
1.	4.	0.	2.0764	21.79	47.5	2.0760	50	
2.	1.	1.	2.0050	22.61	3.8	2.0050	4	
2.	2.	1.	1.8808	24.20	1.8	1.8808	2	
1.	3.	2.	1.8693	24.36	8.0	1.8693	8	
2.	3.	0.	1.8081	25.24	.8			
1.	5.	0.	1.7311	26.44	1.2			
0.	2.	3.	1.7016	26.94	1.7			
1.	0.	3.	1.6875	27.18	.8			
1.	1.	3.	1.6610	27.65	15.3	1.6610	13	
1.	5.	1.	1.6505	27.84	7.7	1.6505	8	
2.	2.	2.	1.6164	28.48	100.0	1.6164	100	
2.	4.	0.	1.6116	28.58	42.1	1.6116	42	
1.	2.	3.	1.5883	29.04	1.1			
2.	4.	1.	1.5460	29.91	8.0	1.5460	8	
0.	6.	1.	1.5068	30.77	7.5	1.5068	8	
1.	3.	3.	1.4859	31.25	5.1	1.4859	8	
1.	5.	2.	1.4632	31.79	22.8	1.4631	21	
3.	1.	0.	1.4578	31.92	1.9	1.4578	2	
0.	4.	3.	1.4418	32.32	1.8	1.4418	3	
3.	1.	1.	1.4088	33.18	4.2	1.4088	4	
2.	4.	2.	1.3889	33.71	1.3	1.3889	2	
2.	5.	1.	1.3866	33.78	1.3			
1.	4.	3.	1.3709	34.22	1.0			
0.	0.	4.	1.3690	34.27	22.5	1.3690	26	
0.	6.	2.	1.3602	34.52	39.5	1.3602	41	
3.	3.	0.	1.3351	35.27	5.7	1.3351	6	
3.	3.	1.	1.2971	36.46	9.9	1.2971	10	
1.	1.	4.	1.2954	36.52	5.4	1.2954	3	
3.	1.	2.	1.2868	36.80	11.0	1.2868	12	
1.	7.	0.	1.2855	36.85	9.6	1.2855	10	
1.	5.	3.	1.2560	37.86	3.1	1.2560	3	
3.	2.	2.	1.2521	38.00	11.4	1.2521	12	
1.	7.	1.	1.2515	38.02	1.1			
3.	4.	0.	1.2499	38.08	5.4	1.2499	5	
2.	6.	1.	1.2456	38.24	.9			
2.	4.	3.	1.2081	39.65	.9			
1.	3.	4.	1.2070	39.69	8.7	1.2070	10	
3.	3.	2.	1.2001	39.97	.6			
0.	6.	3.	1.1891	40.41	2.5	1.1891	3	
0.	4.	4.	1.1830	40.66	2.6	1.1830	2	
3.	5.	0.	1.1610	41.61	1.0			
1.	4.	4.	1.1429	42.41	7.4	1.1429	6	
3.	1.	3.	1.1391	42.59	2.1	1.1391	2	
1.	8.	0.	1.1361	42.73	2.5	1.1361	2	
3.	5.	1.	1.1357	42.75	1.2			
1.	8.	1.	1.1124	43.87	.6			
4.	0.	0.	1.1068	44.15	9.8	1.1067	10	

* Datos calculados por Smith et al.(1.973), tomados de la ficha 24-21A del JCPDS.

TABLA V

Cuarzo Si O₂

A= 4.9131 B= 4.9131 C= 5.4036
 ALFA= 90.000 BETA= 90.000 GAMMA= 120.000
 LAMDA= 1.5418 THMAX= 50.00
 CLAVE DEL GRUPO ESPACIAL: -1 1 15100 P3121
 A1= 6.29 A2= 3.03 A3= 1.99 A4= 1.54
 B1= 2.44 B2= 32.33 B3= .68 B4= 81.69 C= 1.14 SI
 X= .4700 Y= .0000 Z= .6666 FOC= .50
 A1= 3.05 A2= 2.29 A3= 1.55 A4= .87
 B1= 13.27 B2= 5.70 B3= .32 B4= 32.91 C= .25 0
 X= .1500 Y= -.2700 Z= .8800 FOC= 1.00

H	K	L	D	THT	INT	INT corr	D exp *	INT exp *
1.	0.	0.	4.2549	10.44	60.8	60.07	4.2600	35
1.	0.	1.	3.3429	13.33	100.0	100.00	3.3430	100
1.	0.	-1.	3.3429	13.33	1.2			
1.	1.	0.	2.4566	18.29	18.7	18.47	2.4580	12
1.	0.	2.	2.2808	19.75	47.6	47.62	2.2820	12
1.	0.	-2.	2.2808	19.75	.6			
1.	1.	1.	2.2363	20.16	9.3	9.19	2.2370	6
2.	0.	0.	2.1274	21.25	15.6	15.41	2.1280	9
2.	0.	1.	1.9795	22.92	4.2			
2.	0.	-1.	1.9795	22.92	6.3	10.37	1.9800	6
1.	1.	2.	1.8176	25.10	6.9	6.82	1.8170	17
2.	0.	-2.	1.6715	27.47	1.0	.99	1.6720	7
1.	0.	-3.	1.6587	27.69	4.9	4.84	1.6590	3
2.	1.	1.	1.5414	30.01	9.9			
2.	1.	-1.	1.5414	30.01	3.2	12.94	1.5400	15
1.	1.	3.	1.4526	32.05	2.8	2.76	1.4530	3
3.	0.	0.	1.4183	32.93	1.6	1.58	1.4180	<1
2.	1.	2.	1.3819	33.91	3.2			
2.	1.	-2.	1.3819	33.91	1.8	4.94	1.3820	7
2.	0.	3.	1.3747	34.11	17.0			
2.	0.	-3.	1.3747	34.11	4.5	21.24	1.3750	11
3.	0.	1.	1.3718	34.19	8.3	8.20	1.3720	9
2.	2.	0.	1.2283	38.88	4.7	4.64	1.2280	2
2.	1.	3.	1.1996	39.99	8.8			
2.	1.	-3.	1.1996	39.99	2.0	10.67	1.1997	5
1.	1.	4.	1.1837	40.64	2.3	2.27	1.1838	4
3.	1.	0.	1.1801	40.79	4.9	4.84	1.1802	4
3.	1.	1.	1.1529	41.96	2.2	2.17	1.1530	2
2.	0.	-4.	1.1404	42.53	2.2	2.17	1.1408	<1
2.	2.	2.	1.1182	43.59	1.7	1.68		
3.	0.	3.	1.1143	43.77	.9	.89	1.1144	<1
3.	1.	2.	1.0814	45.47	.9	.89	1.0816	4
4.	0.	0.	1.0637	46.45	2.0	1.97	1.0636	1
4.	0.	-1.	1.0437	47.61	3.1	3.06	1.0437	2
2.	1.	-4.	1.0344	48.18	1.9	1.88	1.0346	2
2.	2.	3.	1.0148	49.43	2.7	2.67	1.0149	2

* Datos experimentales segun ficha 5-490 del International Centre for Diffraction Data (JCPDS) 1.978

de picos que hace que se sumen valores de intensidades correspondientes a planos (hkl) no simétricos que presentan un ángulo θ muy próximo o idéntico.

Este aspecto del diagrama teórico ha sido realizado de este modo para prevenir de la posible confusión que originaría el incorporar a una reflexión aquellas otras que para un mismo valor de θ correspondiesen (hkl) no simétricos.

Con la serie isomorfa de los alumbres, los resultados obtenidos son de buena calidad, demostrándose la capacidad del programa para el tratamiento de series isomorfas.

Los diagramas calculados para la Crisoidina SL y para el Rojo de Metilo coinciden con los experimentales, si bien aparecen mayor número de picos de intensidad débil que no se podrían apreciar en el diagrama experimental por el ennegrecimiento que se produce en los diagramas de sustancias de baja simetría.

En el fluoruro de cobre (Tabla VI) los ajustes no son muy buenos debido,

TABLA VI

Fluoruro de cobre F₂ Cu

A= 3.3200 B= 4.5400 C= 4.5900
 ALFA= 90.000 BETA= 83.330 GAMMA= 90.000
 LAMDA= 1.5418 THMAX= 50.00
 CLAVE DEL GRUPO ESPACIAL: 0 1 B1 P21/N
 A1= 13.34 A2= 7.17 A3= 5.62 A4= 1.67
 B1= 3.58 B2= .25 B3= 11.40 B4= 64.81 C= 1.19 CU
 X= .0000 Y= .0000 Z= .0000 FOC= .50
 A1= 3.54 A2= 2.64 A3= 1.52 A4= 1.02
 B1= 10.28 B2= 4.29 B3= .26 B4= 26.15 C= .28 F
 X= .0440 Y= .3000 Z= .3000 FOC= 1.00

H	K	L	D	THT	INT	D exp*	INT exp*
0.	1.	1.	3.2169	13.87	100.0	3.2190	100
1.	0.	1.	2.8327	15.79	29.0	2.8220	25
1.	1.	0.	2.6680	16.79	37.0	2.6610	35
1.	0.	-1.	2.5357	17.70	44.7	2.5330	12
1.	1.	1.	2.4032	18.71	16.0	2.3940	16
0.	0.	2.	2.2795	19.77	5.1		
0.	2.	0.	2.2700	19.85	5.1	2.2770	8
1.	1.	-1.	2.2138	20.38	17.4	2.2100	8
0.	1.	2.	2.0371	22.24	2.2		
0.	2.	1.	2.0320	22.29	2.2	2.0360	6
1.	1.	2.	1.8196	25.07	40.1	1.8190	20
1.	2.	1.	1.7714	25.80	46.1	1.7690	16
1.	2.	-1.	1.6913	27.12	26.6	1.6900	20
1.	1.	-2.	1.6578	27.71	31.6	1.6590	16
2.	0.	0.	1.6488	27.88	12.1	1.6410	14
0.	2.	2.	1.6085	28.64	19.0	1.6100	20
2.	1.	0.	1.5497	29.83	.6		
2.	1.	1.	1.5187	30.51	21.8	1.5120	6
1.	2.	2.	1.4947	31.05	.8		
1.	0.	3.	1.4454	32.23	15.4		
0.	1.	3.	1.4411	32.34	5.6	1.4430	12
0.	3.	1.	1.4363	32.46	5.5	1.4390	2
2.	1.	-1.	1.4208	32.86	12.7		
2.	0.	2.	1.4163	32.98	4.5	1.4160	8
1.	3.	0.	1.3754	34.09	11.3	1.3750	12
2.	1.	2.	1.3521	34.76	1.9		
1.	3.	1.	1.3348	35.28	.6		
2.	2.	0.	1.3340	35.30	2.5		
1.	0.	-3.	1.3230	35.64	8.7	1.3250	8
1.	3.	-1.	1.2995	36.39	.7		
1.	1.	-3.	1.2701	37.37	1.1		
2.	0.	-2.	1.2678	37.45	1.3	1.2660	2
2.	2.	-1.	1.2491	38.11	.6		
1.	2.	3.	1.2192	39.22	3.4	1.2190	4
1.	3.	2.	1.2037	39.82	4.5		
2.	2.	2.	1.2016	39.91	9.6	1.2000	6
1.	3.	-2.	1.1532	41.95	2.8		
2.	1.	3.	1.1496	42.11	4.8		
1.	2.	-3.	1.1430	42.41	3.8		
0.	0.	4.	1.1397	42.56	2.0		
0.	4.	0.	1.1350	42.78	2.0		
2.	2.	-2.	1.1069	44.14	10.4		
2.	3.	1.	1.1032	44.33	3.0		
3.	0.	1.	1.0980	44.59	1.0		
1.	1.	4.	1.0856	45.24	5.4		
0.	3.	3.	1.0723	45.96	4.3		
3.	1.	0.	1.0683	46.19	2.1		
2.	3.	-1.	1.0639	46.44	6.0		
1.	4.	1.	1.0536	47.03	4.3		
3.	0.	-1.	1.0414	47.76	3.6		
1.	4.	-1.	1.0360	48.09	4.8		
2.	1.	-3.	1.0303	48.44	4.3		
0.	2.	4.	1.0186	49.19	1.9		
0.	4.	2.	1.0160	49.35	1.9		
3.	1.	-1.	1.0150	49.42	.6		
1.	1.	-4.	1.0142	49.47	4.0		
3.	1.	2.	1.0122	49.60	4.8		

* Datos experimentales segun ficha 9-136 del International Centre for Diffraction Data (JCPDS) 1.978

posiblemente, a que el diagrama experimental con el cual se compara no está totalmente indexado, lo que podría indicar que éste no es de gran calidad.

En el dicromato de plata existe buena correspondencia. Sin embargo faltan en el listado del ordenador los valores de intensidad correspondiente a algunas reflexiones. Esto es debido a que el programa elimina automáticamente aquellas intensidades relativas cuyo valor es menor de 0,5; se trata, no obstante, de valores de intensidad débil que pueden ser recuperados modificando la sentencia del programa que los elimina.

BIBLIOGRAFIA

- DURIF, A. y AVERBUCH-POUCHOT, M. T. (1978).—Structure du Dichromate d'Argent: $Ag_2Cr_2O_7$. *Acta Cryst.* B 34,3335-3337.
- FRONDEL, C. (1962).—*The System of Mineralogy of Dana*. vol. 3, 7.^a ed. Wiley and Sons. New York.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. *Powder Diffraction File*. International Center for Diffraction Data. Swarthmore, Pennsylvania.
- MEGAW, H. D. (1973).—*Crystal Structures: a working approach*. W. B. Saunders Co. Philadelphia.
- MOREIRAS, D. (1980).—Estudio cristalográfico de colorantes azoicos: Acido 4-dimetilaminoazobenceno 2' carboxílico (Rojo de Metilo) y Clorhidrato de 2,4-diaminoazobenceno dihidratado (Crisoidina SL). *Tesis Doctoral*. Universidad de Oviedo.
- MOREIRAS BLANCO, D. y SOLANS HUGUET, J. (1973).—Difracción de rayos X y espectroscopía de absorción de la serie Alumbre crómico potásico-Alumbre aluminico potásico ($KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ - $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$). *Breviora Geol. Ast.*, XVII, 33-37.
- WYCKOFF, R. W. G. (1953).—*Crystal Structures*. Interscience Publishers. New York.

Andrés Pérez-Estaún (*).—CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS DE LAS ROCAS BASICAS DEL COMPLEJO DE CABO ORTEGAL: REVISION DE LOS DATOS EXISTENTES

El Complejo de Cabo Ortegal se sitúa en la Zona Centroibérica (Cordillera hercínica de la Península Ibérica) y constituye uno de los macizos de rocas máficas y ultramáficas con alto grado de metamorfismo que se encuentran en dicha zona. Está formado por una serie de unidades alóctonas superpuestas en las que están presentes neises, rocas básicas y ultrabásicas que han sufrido generalmente un metamorfismo catazonal (Fig. 1). Entre los numerosos problemas que plantea la interpretación de estos macizos se encuentra el de la naturaleza y origen de las rocas básicas y ultrabásicas presentes.

En este trabajo se pretende realizar una revisión e interpretación de los datos geoquímicos de las rocas básicas del Complejo de Cabo Ortegal con base a los análisis ya existentes. Un estudio de este tipo permite caracterizar geoquímicamente estas rocas, poner de manifiesto la homogeneidad o heterogeneidad química de los distintos grupos de rocas básicas y aproximarse a la interpretación sobre la situación geotectónica en que se emplazaron los magmas que dieron lugar a las mismas. Es preciso señalar, no obstante, que el metamorfismo y la fuerte deformación sufrida por las rocas básicas del Complejo de Cabo Ortegal, hacen difícil el caracterizar geoquímicamente de un modo preciso a las mismas.

(*) Departamento de Geotectónica, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo. España.