

La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.

El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castelló, 77. Madrid-6).

La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.

Los trabajos publicados en Serie Universitaria abarcan las siguientes especialidades:
Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas;
Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales;
Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía;
Física; Geología; Historia; Ingeniería;
Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina,
Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología.
A ellas corresponden los colores de la cubierta.

Edición no venal de 300 ejemplares que se reparte gratuitamente a investigadores, Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

Fundación Juan March



FJM-Uni 120-Ven
Propiedades ópticas de minerales ab
Vendrell Saz, Mario.
1031544



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

Mario Vendrell Saz

Propiedades ópticas de minerales
absorbentes y su relación con las
propiedades eléctricas

120 Propiedades ópticas de minerales absorbentes y su relación con las propiedades eléctricas/Mario Vendrell Saz

FJM
Uni-
120
Ven
120

Fundación Juan March
Serie Universitaria

120

Mario Vendrell Saz



Propiedades ópticas de minerales
absorbentes y su relación con las
propiedades eléctricas



Fundación Juan March
Castelló, 77. Teléf. 225 44 55
Madrid - 6

Fundación Juan March (Madrid)

*Este trabajo fue realizado con una Beca de la
Convocatoria de España, 1978, individual
Departamento de GEOLOGIA
Centro de trabajo: Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad
de Ciencias Geológicas e Instituto "Jaime Almera" del
C.S.I.C. Barcelona.*

Depósito Legal: M - 13570 - 1980
I.S.B.N.: 84 - 7075 - 162 - X
Impresión: Gráficas Ibérica, Tarragona, 34 - Madrid-7

I N D I C E

	<u>Página</u>
INTRODUCCION	1
Antecedentes históricos	1
Objeto del trabajo	4
Propiedades ópticas de los sólidos	5
Relaciones entre propiedades ópticas y electrónicas	9
MATERIALES ESTUDIADOS	13
METODOS DE TRABAJO EXPERIMENTALES	15
Identificación	15
Preparación de las muestras	15
Análisis químico	15
Determinación de la reflectancia	17
Método directo	17
Microscopia cuantitativa de reflexión	18
Condiciones críticas de medición	20
RESULTADOS EXPERIMENTALES	23
Constantes ópticas	23
Constantes eléctricas	27
Discusión de los resultados	29
CONCLUSIONES	31
Fiabilidad de los resultados	31
Comportamiento general	32
Reflectancia	32
Índice de refracción y coeficiente de absorción	32
Constantes electrónicas	34
Comportamiento específico	37
Grupo del hierro	37
Grupo del cobre	39
Grupo de la plata, el plomo y el bismuto	40
BIBLIOGRAFIA	41

INTRODUCCION

ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La técnica del estudio de minerales opacos en sección pulida ha alcanzado una gran importancia actualmente, tanto desde el punto de vista científico como económico, debido a la gran importancia de este tipo de minerales. El origen más remoto de este tipo de observaciones se remonta a 1808 cuando Alois von Widmanstätten pulió un fragmento de meteorito y puso de manifiesto su estructura mediante calentamiento.

En una carta fechada el 8 de octubre de 1813, y dirigida a L.W. Gilbert, J.J. Berzelius recomendaba esta técnica para distinguir mezclas de minerales. Sin embargo esta advertencia del célebre químico pasó desapercibida hasta 50 años más tarde en que Sorby (1864) tuvo problemas en la observación de un meteorito y recurrió a la sección pulida, técnica que aplicó luego al estudio de aceros de uso industrial.

Otros autores utilizaron este sistema para el estudio de menas minerales, pero el primero en realizar secciones pulidas de modo sistemático fué H. Baumhaer en 1885; pero fué realmente a partir de 1905-1907, con los trabajos de W. Campbell y C.W. Knight que se demostró la importancia del estudio microscópico de los materiales opacos.

En 1916 J. Murdoch reunió un manual, presentado en forma de tablas dicotómicas, las figuras de corrosión de 186 especies minerales. Las investigaciones de J. Königsberger en 1901-1910 mostraron la importancia del empleo de luz polarizada, y F.E. Wright (1919) abordó por primera vez la cuestión desde el punto de vista teórico.

H. Schneiderhöhn y P. Ramdohr en 1920-1934, recopilando datos de varios autores publican un trabajo de microscopía, que ha sido me jo ra do en ediciones posteriores (1950-1969) por Ramdohr.

Hasta estas fechas los datos observados y tabulados son puramente cualitativos; los distintos autores estudiaron los ejemplares des de un punto de vista morfológico, es decir: descripción de estru cturas, color, brillo, etc. No fué hasta 1927 en que Orcel inició los primeros ensayos cuantitativos midiendo el poder reflector de una superficie pulida, empleando para ello una célula fotoemisiva de gas que requería un complejo equipo de estabilización de la fuente luminosa. Años más tarde Ehrenberg y P. Ramdohr (1934) uti lizan la célula de selenio para sus mediciones, que requiere un montaje mucho más simple.

Desde este momento son numerosos los autores que se interesan por este tipo de mediciones y se publican gran cantidad de trabajos sobre el poder reflector de superficies pulidas utilizando células fotométricas. Son de destacar los trabajos de Berek (1937), Capdecome y Orcel (1941), y, años después, Hallimond (1970) y Bowie (1967), en que se dan datos sumamente interesantes para el perfeccionamiento de los instrumentos y métodos de medición. Sin embargo, en general estos trabajos se realizan con luz blanca, y con standards inadecuados.

La creación en el año 1962, de la Commission on Ore Microscopy en el seno de la IMA, significa un gran paso en el estudio de los minerales opacos, pues se sistematizan los métodos de trabajo, se adoptan standards internacionales y se recomienda la utilización de luz monocromática. Simultáneamente se fomentan las reuniones periódicas y fruto de estos contactos entre científicos de todo el mundo son la publicación de unas tablas de identificación de minerales en 1970 y las Escuelas de Verano de Cambridge (Abril 1962), Bensheim (Septiembre 1967), Barcelona (Julio 1969), Ginebra (Octubre 1972), Milan (Junio 1975) y Ljubjana (Junio 1976).

Durante este tiempo las firmas de fabricantes de microscopios han desarrollado una gran perfección de los sistemas electrónicos y ópticos que permiten la obtención de datos de gran reproductividad, lo que hace posible el cálculo de las constantes ópticas. En este sentido cabe destacar los trabajos de Simpson, López-Soler (1968) Piller (1964, 1967), von Ghelen (1965), Besteiro (1972), Nogués (1976) y un largo etc. que culminó en 1972 con la publicación de un tratado por R. Galopin y N.F.M. Henry (1972) que abarca todos los aspectos de esta técnica. Paralelamente a estas investigaciones, en el campo de la Física se viene trabajando desde principios de este siglo en la determinación de las propiedades ópticas y electrónicas de materiales opacos, principalmente metales debido a su mayor importancia económica.

El pionero de estas investigaciones fué Drude que alrededor de 1900 consiguió desarrollar un método experimental que permitía el cálculo de las constantes ópticas con incidencia oblicua de la luz. Este primer equipo experimental adolecía de una serie de fallos, que posteriormente con el desarrollo de la técnica han sido corregidos. El mismo Drude desarrolló un modelo en su teoría de los electrones libres que permite relacionar las constantes ópticas con las electrónicas, modelo mejorado posteriormente por Lorentz (1906).

Numerosos autores han trabajado en este campo, y la lista sería interminable, pero cabe destacar la compilación de datos llevada a cabo por Valesch en 1926, y otra similar, pero más reciente realizada por Landolt y Börnstein (1962); el libro de Mayer (1950) sobre las propiedades físicas de capas delgadas reviste una gran importancia. Y un paso importante son los trabajos llevados a término por Seitz (1941), Mott & Jones (1936), aunque hay que señalar con anterioridad los llevados a cabo por Minor (1903), Meier (1910), Försterling y Fréedericksz (1913), etc.

Más recientemente Schulz (1957) ha establecido en una serie de trabajos las relaciones entre datos obtenidos para diversos metales y sus propiedades electrónicas en base a la teoría de Drude.

Finalmente son numerosos los autores que han trabajado sobre las propiedades ópticas de los metales y semiconductores (Abelés 1912 Nudelman 1969, Sokolov 1961, etc.), aunque no son abundantes los trabajos que tocan este aspecto en los minerales (Shuey 1975).

OBJETO DEL TRABAJO

Siguiendo con la línea que se ha esbozado en el anterior apartado se ha entrado en una nueva fase que va más allá de la simple obtención de datos y, perfeccionamiento de los equipos. Esta nueva etapa abarca fundamentalmente la relación de estas propiedades ópticas estudiadas con los demás condicionantes del mineral, como son el enlace químico y el comportamiento electrónico.

Así pues, en este trabajo se va a intentar establecer una serie de normas de comportamiento general de una serie de minerales de estructura sencilla, suficientemente conocidos y que permitan contrastar nuestros datos con los de otros autores.

Para ello se ha planteado previamente la necesidad de: 1º. que los datos obtenidos sean suficientemente fiables, y 2º. alargar las curvas de dispersión el máximo posible, abarcando el infrarrojo próximo y el ultravioleta.

La primera de estas premisas ha requerido un estudio cualitativo y cuantitativo de las condiciones que se comentan y exponen resumidamente en un capítulo posterior.

En cuanto a la segunda, ha sido necesario el acoplamiento al equipo empleado de óptica ultrafluir, y sobre todo un especial calibrado del standard utilizado para la zona ultravioleta del espectro.

Cumplimentados estos puntos previos se ha procedido a la obtención y cálculo de las constantes ópticas (coeficiente de absor-

ción e índice de refracción), a fin de disponer de las curvas de dispersión de estas constantes y de la reflectancia tanto en inmersión en aire como en aceite y glicerina.

Como a la hora de interpretar los resultados obtenidos las dificultades aumentan proporcionalmente a la complejidad estructural del material, se han escogido minerales de estructura simple; ello además de facilitar la comprensión del fenómeno, hace que sea posible encontrar monocristales de tamaño suficiente para realizar los experimentos.

De acuerdo con estos puntos que hemos expuesto sucintamente, se ha intentado una relación entre las propiedades ópticas de los minerales estudiados y su comportamiento electrónico, estableciendo caracteres generales de grupo que determinen una conducta general

También se intenta relacionar hasta donde sea posible este comportamiento con el salto energético entre las bandas de conducción y valencia, que viene determinado por el tipo de enlace entre los átomos del mineral.

Estos puntos son los que se intentan discutir en este trabajo, que representa el primer intento de interpretación de las propiedades ópticas de los minerales absorbentes.

PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS SÓLIDOS

En la experiencia diaria, las propiedades ópticas de un sólido vienen caracterizadas por el índice de refracción n , que se define como la relación entre la velocidad de la luz de una determinada frecuencia en el vacío y en el medio que se estudia:

$$n = \frac{c}{v}$$

siendo: c : velocidad de la luz en el vacío,

v : velocidad de la luz a través del medio.

Esta expresión supone que la amplitud de la onda incidente permanece constante en un recorrido dentro del nuevo medio, pero esto sólo ocurre para los materiales transparentes.

En los minerales absorbentes (opacos) la amplitud de la onda incidente sufre una variación logarítmica en su propagación a través del medio, y este fenómeno hace necesaria la introducción de un coeficiente de absorción y que se podría definir como el coeficiente de decrecimiento logarítmico de la amplitud de una onda incidente en su propagación a través del medio.

La expresión de esta nueva constante para un onda con incidencia normal (que es como vamos a estudiar el fenómeno), es:

$$A = A_0 e^{(-2\pi kt/\lambda_0)}$$

donde: A: amplitud de la onda en el medio
 A₀: amplitud de la onda en el vacío
 k: coeficiente de absorción
 t: espesor del medio atravesado
 λ₀: longitud de la onda en el vacío

O bien, expresado en términos de intensidades (magnitud medible experimentalmente)

$$I = I_0 e^{(-4\pi kt/\lambda)}$$

donde I e I₀ son las intensidades del haz luminoso en el medio y en el vacío respectivamente.

Estas dos constantes (índice de refracción y coeficiente de absorción) las podemos relacionar obteniendo el índice de refracción complejo que se expresa como:

$$N = n - ik$$

Esta constante, formada por una parte real y otra imaginaria, re-

presenta un concepto mucho más amplio ya que es aplicable a cualquier material, tanto absorbente como transparente, pudiendo considerar estos últimos como un caso particular de materiales en los que el coeficiente de absorción es nulo (Parker-Givens 1958), con lo que el índice de refracción complejo es igual a su parte real

$$N = n$$

Para discutir las propiedades ópticas de los sólidos un modelo bastante útil es considerar dos tipos de electrones: los de enlace y los libres (Abeles 1972). Esta suposición fue desarrollada para explicar el comportamiento óptico y eléctrico de los metales alrededor de 1900 por Drude y Lorentz, y sus ideas permiten la interpretación de los mecanismos de conducción mediante electrones delocalizados.

La teoría supone que los electrones libres de los sólidos (cuando los haya) se comportan como un gas, en el cual los electrones no se desplazan unilateralmente, sino con un movimiento browniano, en el que el desplazamiento de un electrón viene compensado por el de otro en sentido contrario.

La presencia de un campo eléctrico acelera cada uno de los electrones y produce una corriente eléctrica que crecería indefinidamente si no existieran colisiones entre los electrones y entre éstos y las demás partículas estructurales del cristal (Shuey 1976).

Basándose en la teoría que él mismo desarrolló, Drude calculó la conductividad eléctrica para un metal mediante la expresión:

$$\sigma = (N e^2 d/m u)$$

donde: σ : conductividad eléctrica
 e: carga del electrón
 u: velocidad del electrón en un campo eléctrico
 m: masa del electrón

d: constante

N: número de átomos por unidad de volumen.

Esta fórmula se cumple para algunos metales y es errónea en lo que se refiere a que al comprimir el metal la conductividad debería disminuir, cosa que no ocurre.

Lorentz (1906) introdujo algunas variantes a la teoría de Drude, suponiendo los átomos como esferas rígidas obteniendo unas expresiones de la conductividad, aunque tienen una dependencia inexacta con respecto a la temperatura (Sinnot 1961).

El modelo de bandas contribuye de una manera decisiva a la interpretación del comportamiento óptico de los minerales absorbentes y de los metales. En el caso de estos últimos los niveles de energía están muy próximos, y la banda de enlace se superpone con la de conducción, de modo que los electrones pueden ser excitados por una onda electromagnética a estados de mayor energía, y como consecuencia esta onda electromagnética es fuertemente absorbida (k es muy grande) y retardada (n también es grande); y de acuerdo con la fórmula de Fresnel, la reflectancia deberá ser también grande, porque la luz es reemitida al retornar los electrones a los niveles iniciales (Burns 1970).

Para el caso de los semiconductores, sigue siendo válida la suposición de dos tipos de electrones, los de enlace y los libres (Kittel 1965), pero en estos minerales las bandas electrónicas de valencia y de conducción no se hallan superpuestas, de modo que existe entre ellas una zona de energía prohibida. Sin embargo, al ser excitados con ciertas frecuencias, se produce el salto de electrones de valencia a la banda de conducción, y en estas condiciones su comportamiento óptico se asemeja al de los metales. Estas frecuencias necesarias para el salto electrónico suelen situarse en las regiones visible o ultravioleta del espectro electromagnético (Garbuny 1965).

Antes hemos visto que N depende de la interacción entre los elec-

trones y la onda luminosa; pero si ésta posee la suficiente energía como para excitar los electrones al más próximo nivel, la luz se remite con una absorción baja (k próximo a cero y n grande).

Entonces se cumple que:

$$N = n$$

es decir que el índice de refracción es un número real. En este caso, n está determinado por la interacción electromagnética con los electrones de enlace (Burns 1970). Este es el caso de los dieléctricos (transparentes).

Este fenómeno es debido a que entre las bandas de energía permitida existe una amplia banda de energía prohibida y el salto electrónico es demasiado grande como para poder efectuarlo al ser los electrones excitados por la energía de las ondas luminosas. (Azaroff 1960) (Rose 1968).

En realidad estos tres tipos de comportamiento están en función de la frecuencia, y pueden ocurrir al variar sucesivamente la frecuencia, de modo que podría pensarse en una sustancia teórica en la que ocurran todos estos tipos de comportamiento para distintas frecuencias (desde las ondas de radio a los rayos X) (Solans 1976 comunicación personal).

RELACIONES ENTRE PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS

Los dos tipos de propiedades que se pretenden estudiar en este trabajo presentan entre sí una íntima dependencia. Sin embargo sólo en el grupo de los metales se han realizado estudios cuantitativos, y se han desarrollado expresiones matemáticas para la relación entre ambas propiedades.

Uno de los primeros intentos para la interpretación de las propiedades de los metales lo representa la teoría de Drude, que aunque no explica la totalidad de las propiedades (como hemos visto anteriormente), es perfectamente aplicable para la interpretación de las propiedades ópticas (Schulz 1957). Las expresiones de Drude, que relacionan las propiedades ópticas con los parámetros eléctricos son las siguientes:

$$n^2 - k^2 = 1 - 2 \left(\frac{N_e e^2}{2\pi m^*} \right) \frac{1}{\nu^2 + \gamma^2}$$

$$n \cdot k = \frac{\gamma}{\nu} \left(\frac{N_e e^2}{2\pi m^*} \right) \cdot \frac{1}{\nu^2 + \gamma^2}$$

$$= \left(\frac{N_e e^2}{2\pi m^*} \right) \cdot \frac{1}{\sigma}$$

donde:

n : índice de refracción

k : coeficiente de absorción

e : carga del electrón

m^* : masa del electrón

N_e : número de electrones libres por unidad de volumen

σ : conductividad

ν : frecuencia de la radiación

Siguiendo teorías más modernas, tenemos las ecuaciones de Maxwell para un conductor no cargado, cuyas soluciones son:

$$\mathcal{E} = E_0 e^{i\omega t} e^{z i \sqrt{\epsilon \omega^2 - i 4\pi\sigma\omega}(z/c)} \quad y$$

$$\mathcal{H} = H_0 e^{i\omega t} e^{z i \sqrt{\epsilon \omega^2 - i 4\pi\sigma\omega}(z/c)}$$

siendo:

\mathcal{E} : campo eléctrico
 \mathcal{H} : campo magnético
 E_0 : vector eléctrico
 H_0 : vector magnético
 e : carga del electrón
 ω : frecuencia angular
 t : tiempo
 σ : conductividad
 ϵ : constante dieléctrica
 z : constante
 c : velocidad de la luz en el vacío

Por otra parte, el campo eléctrico para un aislante es:

$$\mathcal{E} = E_0 e^{i\omega(t - (n z/c))}$$

Podemos ver que la solución para el campo eléctrico de las ecuaciones de Maxwell es análoga a la de los dieléctricos, sustituyendo el índice de refracción n por el índice de refracción complejo N , siempre que se cumpla que:

$$N = n - i k = \sqrt{\epsilon - i (4\pi\sigma/\omega)} \quad (\text{Hagen Rubens 1958})$$

De esta expresión podemos deducir otras más sencillas como las siguientes:

$$n^2 - k^2 = \epsilon$$

$$n k = \frac{2\pi\sigma}{\omega}$$

las cuales son aplicables en nuestro caso ya que nos relacionan las constantes eléctricas n (índice de refracción) y k (coeficiente de absorción), con σ (conductividad) y ϵ (constante dieléctrica)

En las ecuaciones de Maxwell, las constantes σ y ϵ se consideran

como medibles experimentalmente, sin embargo, en muchos casos (el nuestro , por ejemplo) éstas deben ser deducidas a partir de otras constantes medidas por vía experimental.

Hagen-Rubens (1903) comprobó la fórmula experimental deducida por Drude, válida fundamentalmente para longitudes de onda largas; mientras que para las longitudes de onda cortas existen unas relaciones desarrolladas por Zener. Sin embargo, en la zona del espectro en que se va a trabajar, parece suficiente la aplicación de las relaciones más arriba expresadas.

MATERIALES ESTUDIADOS

La iniciación de este tipo de trabajo nos lleva ante la problemática de seleccionar los minerales que van a ser objeto de estudio, y ante la cual nos propusimos unas condiciones mínimas.

a) La primera es que el mineral sea abundante, lo que permite poder seleccionar la muestra a estudiar entre gran cantidad de material, siendo más fácil encontrar monocristales de cierto tamaño a fin de obtener secciones orientadas.

b) Como se pretende realizar una interpretación es deseable que la estructura y la composición química de los minerales no sea excesivamente complicada.

c) Es necesario también, que exista una cierta relación entre las especies minerales a estudiar, a fin de relacionar los resultados que se obtengan.

De acuerdo con estas premisas hemos creído oportuno estudiar los metales, sulfuros y óxidos de un mismo catión; y la elección de los cationes se realizó en función de la primera de las condiciones la abundancia. De este modo se estudiaron los minerales de hierro y cobre.

Por otra parte se han seleccionado también los metales plata, plomo y bismuto, que si bien no dan óxidos bien cristalizados, sus sulfuros forman entre sí soluciones sólidas y numerosas sulfosales.

El cuadro siguiente resume los materiales estudiados en el presente trabajo:

	Fe	Cu	Ag	Bi	Pb
Metal	Meteorito Savik (Kamasita)	Cu nativo	Ag nativa	Bi nativo	Pb nativo
Sulfuros	Pirita Marcasita	Calcosina Calcopirita Covellina Bornita	Acantita	Bismutina	Galena
Oxidos	Hematite Magnetita	Cuprita	-	-	-

MÉTODOS DE TRABAJO EXPERIMENTALES

IDENTIFICACIÓN

Todos los minerales que han sido estudiados se han identificado mediante difracción de rayos X por el método del polvo cristalino y sus diagramas se corresponden con las correspondientes fichas del J.C.P.D.S.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Una vez seleccionados los ejemplares que se habían de estudiar se ha realizado un estudio cristalográfico de los que no eran isótopos a fin de proceder al corte de las secciones orientadas.

Una vez cortadas, las muestras han sido incluidas en resina tipo polilite, de polimerización en frío, y se ha procedido a realizar el pulido mecánico de las mismas, de acuerdo con las normas clásicas para este tipo de trabajo.

La calidad del pulido de la superficie a fotometrar se ha controlado mediante el sistema de contraste de interferencias de Nomarsky.

ANÁLISIS QUÍMICO

Se ha llevado a cabo con cada una de las muestras que se han estudiado; en la tabla siguiente se resumen estos análisis así como el método seguido.

TABLA ANALISIS QUIMICOS

	S	O	As	Si	Se	Fe	Ni	Cu	Al	Mg	Cr	Pb	Ag	Sb	Cd	Bi
Kamacita	53,58				92,36	7,57	0,06									
Pirita	35,04				45,62	-										
Calcopirita	38,73	0,02			30,35		33,68									
Marcasita		30,05			61,26											
Hematite		38,17			69,90											
Magnetita				0,15	89,03			0,23	0,21							
Cu nativo								100,0								
Calcosina	11,11			0,03	0,13		88,58			0,04			0,09			
Covellina	32,6			0,01	0,05		65,50	0,03	0,0005							
Cuprita		11,20			0,05		88,63									
Ag nativo					0,40		0,02						98,04	0,87		
Acantita	11,33												85,41		3,19	
Pb nativo												100,0				
Galena	13,90				0,50							84,70				
Bi nativo	0,20		0,119											0,50		98,77
Bismutina	18,60						0,40					1,50				79,40
Bornita	19,03				18,02		62,96									

DETERMINACIÓN DE LA REFLECTANCIA

Atendiendo a la segunda de las premisas del trabajo, la fiabilidad de los datos experimentales, se ha trabajado con dos equipos distintos: en los minerales cuya muestra lo permitía por su tamaño y grado de pulido se han obtenido las reflectancias mediante el equipo denominado método directo, dada su gran reproductividad y precisión. Cuando no ha sido posible el empleo de este aparato, y en las mediciones en el ultravioleta, se ha utilizado la microscopía cuantitativa de reflexión.

METODO DIRECTO

En este equipo se compara directamente el haz reflejado por la muestra con el haz directo, que sirve de standard. De este modo se eliminan los errores debidos a la calibración del standard, suprimiendo, además, los producidos por una serie de condiciones críticas de medición en el microscopio.

Esencialmente el aparato consta de un sistema de iluminación formado por una lámpara de halógeno HBO 12V100W, un monocromador de prisma de vidrio y un modulador de la luz; un equipo óptico sobre un banco, formado por un prisma de Nicol y una lente biconvexa y un diagrama de iris de apertura; un equipo mecánico, que lleva el portamuestras giratorio; y finalmente un equipo de detección con una unidad de amplificación de la señal eléctrica.

Eludimos una descripción más detallada del equipo, que ha sido exhaustivamente descrito por Nogués (1976).'

MICROSCOPIA CUANTITATIVA DE REFLEXION

Para realizar las mediciones de reflectancia con el microscopio fotométrico ha sido necesario realizar algunas adaptaciones e innovaciones en el equipo, ya que al intentar alargar el espectro de medición hemos tenido de cambiar algún componente.

Equipo de iluminación

Consta de una cajera de lámpara, en la que se utilizan dos lámparas, una de xenon XB0150W para la zona ultravioleta del espectro, y otra de halógeno HB012V150W para la región del visible e infrarrojo próximo.

El monocromador es de prisma de cuarzo a fin de poder trabajar la zona del ultravioleta.

Sistema óptico

Consta de un estativo Standard Universal Zeiss, equipado con óptica de cuarzo, transparente a la radiación ultravioleta.

Tiene adaptados, además, convertidores de imagen para poder realizar observaciones en el ultravioleta y el infrarrojo. Se ha empleado un prisma de Nicol como polarizador en lugar de los polaroids convencionales, ya que estos últimos no polarizan las longitudes de onda superiores a 800 nm. El reflector es un prisma de cuarzo.

Platina

A fin de evitar las vibraciones producidas por el operador al cam-

biar de posición la muestra bajo el objetivo, se ha adaptado una platina scanning, movida por dos rotores mandados a través de un ordenador.

Sobre esta platina van instalados dos portamuestras magnéticos que permiten la nivelación y parfocalización de la muestra a estudiar y del standard.

Sistema de detección y cálculo

Consta de un fotomultiplicador, una unidad de amplificación y otra de indicación digital, todo ello conectado a una computadora de sobremesa WANG a través de una interfase.

Para cada zona del espectro se emplean fotomultiplicadores distintos, con una sensibilidad espectral adecuada (R-213 y R-406 para el ultravioleta-visible, e infrarojo respectivamente).

Calibrado del standard

A pesar de la sofisticación del equipo de medición, nos encontramos con el problema de una correcta calibración del standard de SiC utilizado. La calibración en la zona visible e infraroja del espectro se ha realizado con el método directo, tanto en aire como en aceite, empleando el método del cubreobjetos (Nogués 1976).

Los problemas mayores surgieron en el calibrado en ultravioleta, ya que en esta zona no es posible utilizar el método directo, que va equipado con óptica de vidrio. Se ha realizado la calibración por microscopía de reflexión, utilizando como standard glicerina, colocada en un recipiente con las paredes negras para evitar las reflexiones secundarias.

CONDICIONES CRITICAS DE MEDICION

Se ha llevado a cabo un estudio semicuantitativo de los errores sistemáticos a que dan lugar las condiciones de medición, y como éstas hacen variar los resultados experimentales.

Pulido del ejemplar

Es estrictamente necesario que la superficie a fotometrar sea completamente especular. La presencia de rayas provoca una dispersión de la luz, y un descenso de la reflectancia; para evitar esto se ha adoptado un estricto método de control de las superficies, tal como se ha indicado con anterioridad.

Un caso particular son los minerales que se oxidan muy rápidamente, tales como los metales nativos, en los que se forma una película invisible de óxido que hace bajar los valores de reflectancia hasta un 4%.

En estos casos se ha trabajado en atmósfera rica en nitrógeno, a base de mandar sobre la muestra, y mientras dura la medición en aire, un chorro de este gas, que provoca una atmósfera muy empobrecida en oxígeno que envuelve la muestra.

Nivelación de las muestras

La superficie de las muestras debe estar rigurosamente perpendicular al eje del microscopio. La ausencia de esta condición provoca un error sistemático que puede ser del 1 % si esta desnivelación no es muy grande.

Parfocalización

Es una de las principales causas de error. Ambos ejemplares, problema y standard, han de quedar completamente enfocados bajo el objetivo. El más pequeño desenfoque de una respecto a la otra introduce un considerable error en el resultado obtenido.

Pero si el desenfoque afecta por igual a la muestra y al standard no se detecta error alguno. Se ha estudiado este fenómeno en base al desenfoque producido al variar la longitud de onda. Para ello se ha establecido la curva de dispersión de la posición de enfoque para el objetivo utilizado en las mediciones en aire, y se han realizado mediciones enfocando para cada longitud de onda, y sin mover la posición del enfoque: ambas curvas de dispersión obtenidas están dentro del margen de las desviaciones standard.

Centraje del microscopio

Es obvio que la realización de mediciones requiere un correcto centraje del aparato. Naturalmente se ha cuantificado el error, cometido en el caso de que no esté correctamente centrado ya que lo natural es centrarlo previamente al proceso de medición.

Fotomultiplicador

La curva de respuesta de los fotomultiplicadores es prácticamente lineal; sin embargo se ha detectado una cierta caída de la respuesta durante la primera hora de excitación. Conviene, por tanto, dejar transcurrir un tiempo prudencial desde que ha comenzado la excitación del fotomultiplicador, para iniciar la toma de datos.

Inmersión en aceite

La automatización del método presenta ciertos problemas en las mediciones en aceite, ya que el objetivo arrastraba una parte de él y se perdía en el espacio entre ambas muestras.

Para evitar esto se coloca un "puente" entre ambas, constituido por un cubreobjetos de vidrio. De este modo se evitan las pérdidas de aceite y la formación de burbujas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

CONSTANTES ÓPTICAS

Una vez solucionado el problema de la obtención de unos resultados experimentales lo más fiables posible, se ha procedido a la medición de las reflectancias en aire desde 250 nm hasta 1100 nm, en aceite, desde 400 nm, a intervalos de 10 nm.

Con los datos de reflectancia para cada longitud de onda en dos medios distintos, las fórmulas

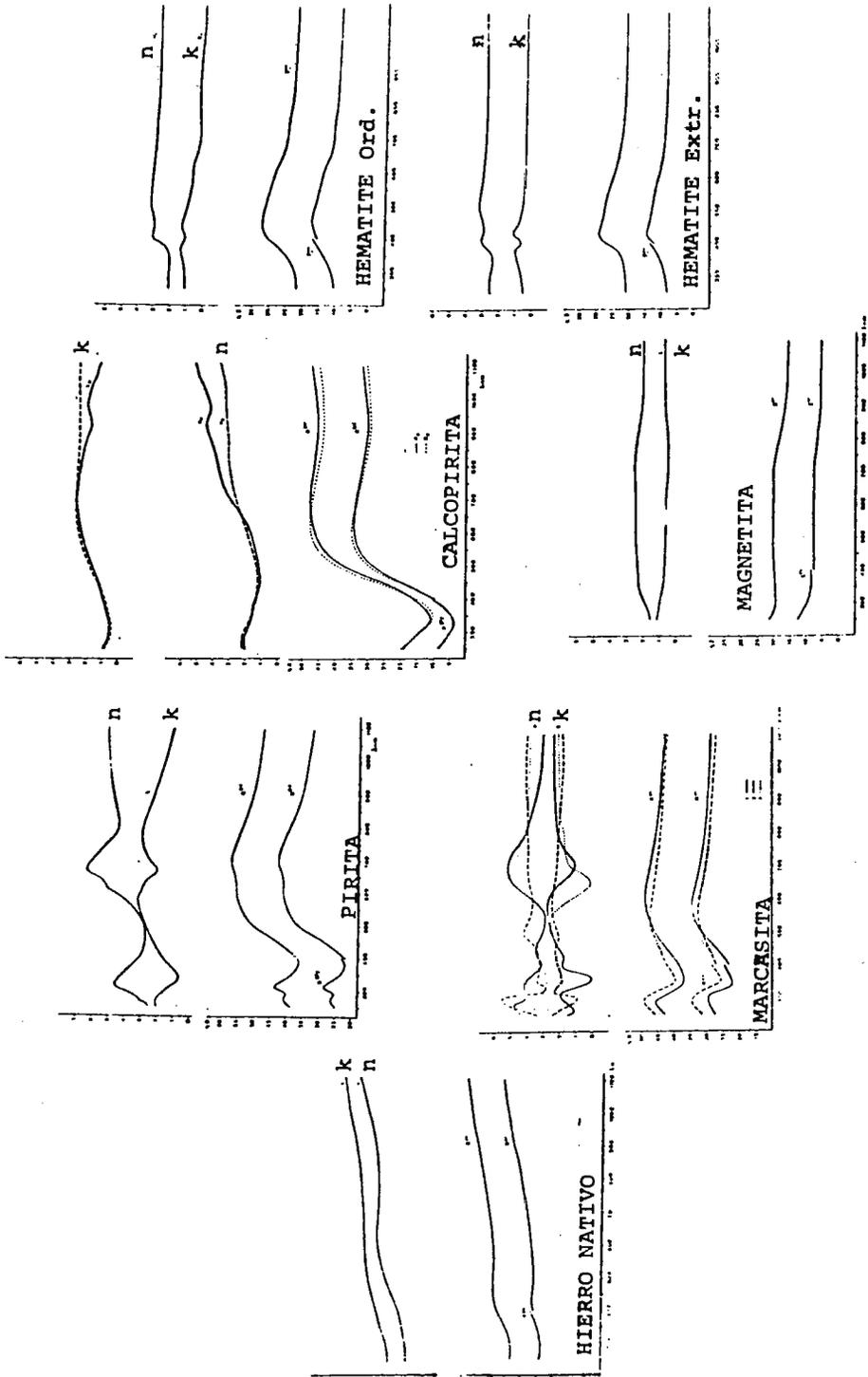
$$R^{\text{aire}} = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad \text{y}$$

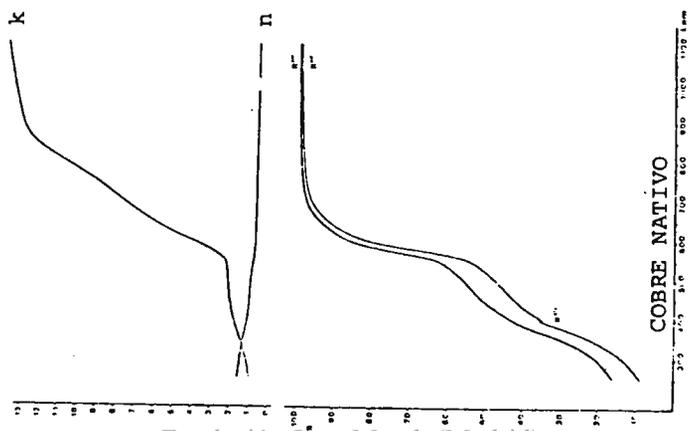
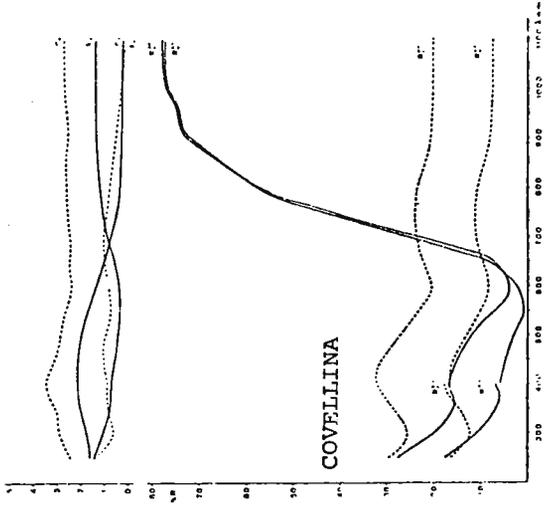
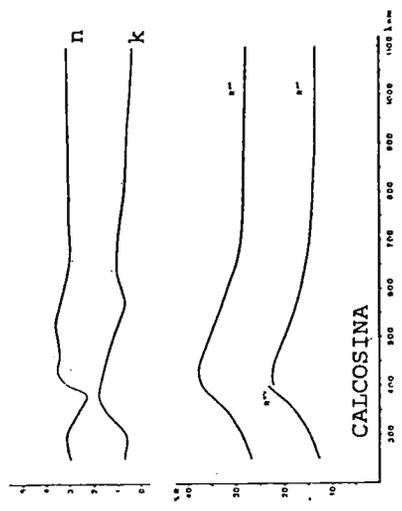
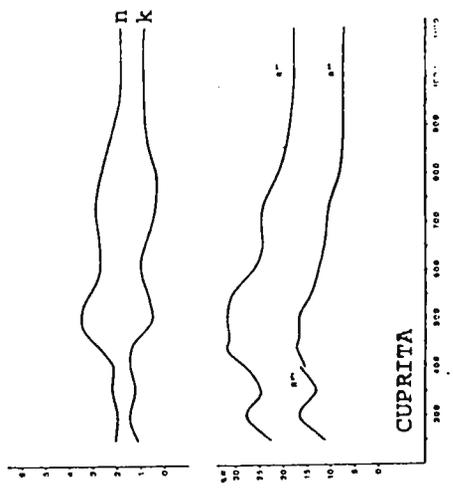
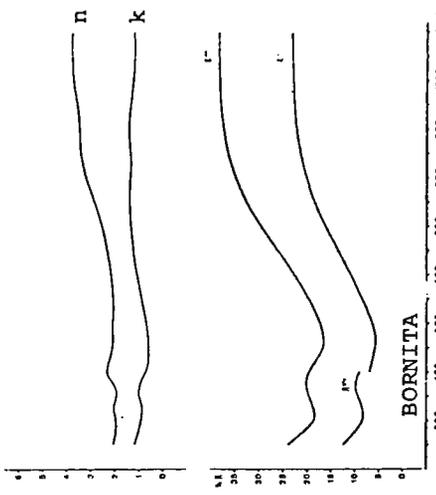
$$R^{\text{aceite}} = \frac{(N-n)^2 + k^2}{(N+n)^2 + k^2}$$

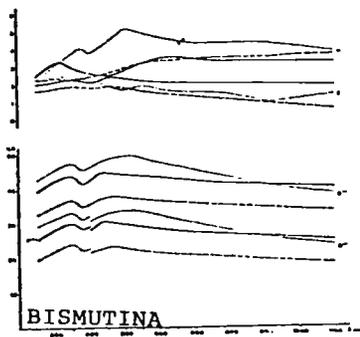
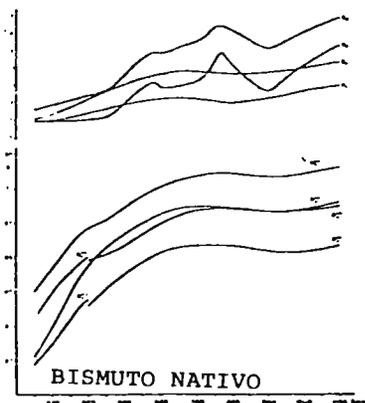
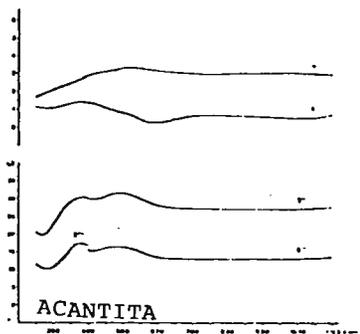
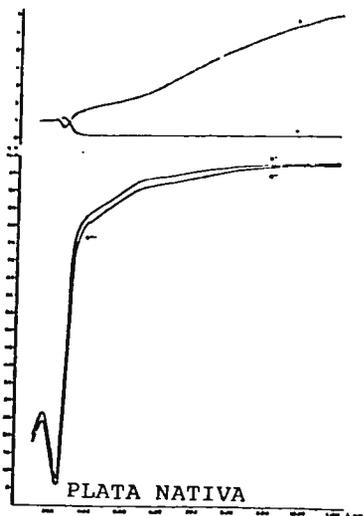
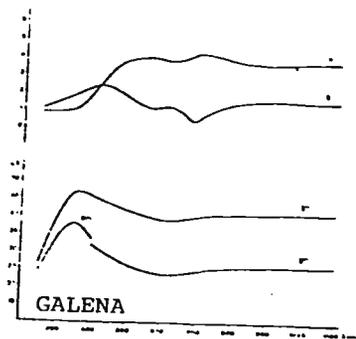
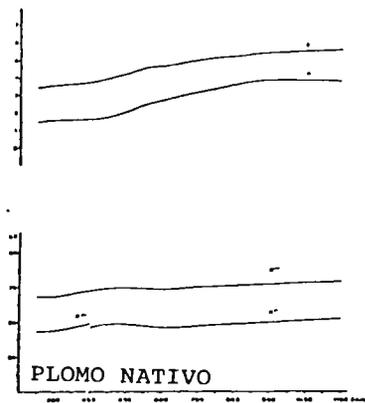
permiten calcular las partes real (n , índice de refracción) e imaginaria (k : coeficiente de absorción), del índice de refracción complejo $N = n - ik$

De este modo se han obtenido las curvas de dispersión de reflectancias y constantes ópticas de los 17 minerales estudiados, con cinco cationes distintos, tal como se muestra en las figuras.

Por problemas de espacio no se publican las tablas de resultados experimentales, las cuales están disponibles en el Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía de esta Universidad.







CONSTANTES ELÉCTRICAS

Con cada par de valores de n y k en cada longitud de onda, se han calculado la parte real ϵ_1 , y la parte imaginaria ϵ_2 de la función dieléctrica $\epsilon = \epsilon_1 - i \epsilon_2$. La primera de ellas ϵ_1 representa la constante dieléctrica dinámica para una frecuencia dada, y la segunda, ϵ_2 está relacionada con la conductividad.

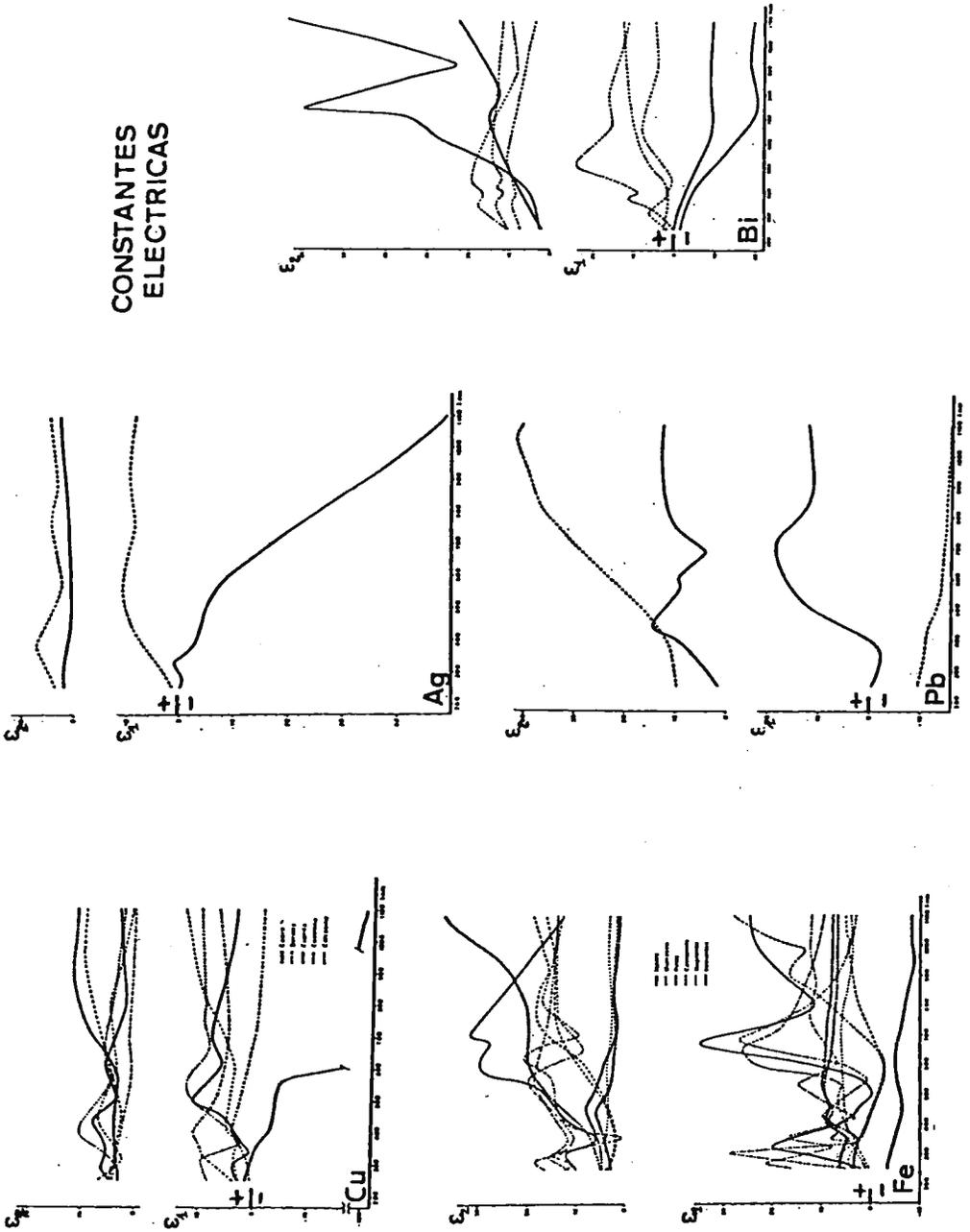
Se calcula también el número efectivo de electrones libres por unidad de volumen, y para esto ha sido necesario emplear la fórmula de Drude, válida sólo para los metales, y por tanto, no aplicable en los casos de materiales semiconductores y dieléctricos. En nuestro caso la hemos empleado como indicador de la "metalicidad" de ciertos minerales en ciertas ondas de frecuencias, sin que ello presuponga que se obtiene el número real de electrones libres.

La razón del empleo de esta fórmula y no de otras radica en que es la única viable en nuestro caso, ya que la relación de Mott y Jones, aplicable también a semiconductores, requiere conocer la constante dieléctrica estática, a frecuencia cero, y ésta no se conoce en ninguno de estos minerales. Por otra parte, Nudelman recomienda una fórmula para este cálculo, pero no la podemos aplicar ya que se requiere la extrapolación de las constantes eléctricas hasta frecuencia cero, y en nuestro caso únicamente ha sido posible estudiar una franja demasiado estrecha del espectro como para poder extrapolar.

Quedamos, pues, limitados a utilizar la fórmula de Drude, que es la que nos indica en qué frecuencia el mineral se comporta más metálicamente.

En las figuras siguientes se muestran las curvas de dispersión de estas constantes.

CONSTANTES
ELECTRICAS



DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Creemos de una gran importancia el hecho de la obtención por vez primera de series completas de datos, y sobre todo, el hecho de ampliar el espectro de medición hacia el ultravioleta y el infrarrojo. Los fenómenos eléctricos ligados a la excitación luminosa tienen cada vez más importancia y su posible aplicación dependerá de un profundo conocimiento de las propiedades físicas de los materiales.

Esto nos lleva a comentar los resultados experimentales en el aspecto de fiabilidad de los mismos. El único dato obtenido experimentalmente es la reflectancia, por tanto centraremos sobre él nuestra atención. El sistema de lectura es el siguiente: se efectúa una lectura sobre el standard; la platina sitúa la muestra problema bajo el objetivo y se efectúan 10 lecturas sobre ésta en 10 puntos distintos; nuevamente es colocado el standard bajo el objetivo y se efectúa la segunda lectura sobre éste.

Con la media de las dos lecturas del standard se calculan las reflectancias de los 10 puntos de la muestra, así como la media y su desviación standard. Si alguna de las 10 reflectancias se aparta en demasía de la media es rechazada y se recalcula la media y desviación standard con las restantes.

Con estos valores de reflectancia se calcula el índice de refracción n y el coeficiente de absorción k mediante las fórmulas de Fresnel. Hemos comprobado que los valores que hemos obtenido coinciden con los que se citan en la bibliografía sobre el tema, incluso con datos obtenidos por métodos bien distintos.

Estudiando la desviación standard obtenida para cada longitud de onda, vemos que ésta es mayor en las regiones extremas del espectro, incremento que atribuimos a la baja respuesta de los fotomultiplicadores en los extremos de su sensibilidad espectral, y por tanto hay que excitarlos a un mayor voltaje.

Vemos por otra parte que los materiales más duros, en los que el pulido es más perfecto, tienen una desviación standard menor que los materiales blandos.

CONCLUSIONES

Las conclusiones obtenidas tras la realización de este trabajo pueden agruparse en varios tipos de apartados.

En primer lugar hay que destacar que es la primera vez que se obtienen curvas de dispersión tan completas (desde 250 a 1100 nm) por este método de incidencia normal, lo que ha supuesto la adaptación de un equipo de microscopía para este fin.

Este aspecto es importante en lo referente al conocimiento de datos de cada mineral de manera que se tengan más datos, y por tanto posibilidades, en cuanto a la identificación de estos minerales por vía óptica.

FIABILIDAD DE LOS RESULTADOS

Como se ha visto anteriormente, los resultados que se han obtenido están de acuerdo con los publicados por varios autores, excepto los que por su antigüedad no han empleado equipos suficientemente fiables.

Por otra parte nuestros datos coinciden con los obtenidos por otros autores empleando métodos distintos, como son los datos que cita Landolt (1962), publicados en su totalidad por físicos que han utilizado métodos muy diferentes de los nuestros.

La experiencia nos ha demostrado que en la mayoría de los casos, si los valores de reflectancia en aire y aceite no son muy precisos, el cálculo que con ellos se efectúa para la obtención del coeficiente de absorción y el índice de refracción suele salir erróneo.

Además, se ha desarrollado una técnica de medición con una serie de condiciones que han sido estudiadas de un modo semicuantitativo; y se hace un tratamiento estadístico de los datos experimentales suficientemente fiable.

COMPORTAMIENTO GENERAL

REFLECTANCIA

Observando las curvas de dispersión de la reflectancia de todos estos minerales, podemos agruparlos en tres clases perfectamente definidas según su composición química. Podemos ver que los metales tienen en general una reflectancia alta, superior al 50 % y que normalmente tiende a aumentar hacia la zona del infrarrojo.

Por otra parte tenemos los sulfuros, cuya reflectancia, en general, oscila entre un 30 y un 50 %, es decir, tienen una reflectancia media.

Y finalmente existe un grupo de minerales de muy baja reflectancia, en el que están incluidos todos los óxidos, cuyo comportamiento es el de un dieléctrico, y que son casi transparentes.

Este agrupamiento en tres grandes clases ya lo había realizado Bowie, utilizando luz blanca. Este autor realizó con los datos existentes, y con los que él obtuvo una tabla de doble entrada, con reflectancia en ordenadas y midrodureza en abscisas en la que quedaban perfectamente diferenciados estos tres grupos de minerales.

INDICE DE REFRACCION Y COEFICIENTE DE ABSORCION

Una detenida observación de las curvas de dispersión del índice

de refracción (n) y del coeficiente de absorción (k) nos da una serie de normas generales de comportamiento de los minerales que se han estudiado.

Por un lado tenemos los metales, en los que los valores de ambas constantes sufren un aumento hacia el infrarojo, siendo además, los pendientes de las dos curvas del mismo signo. El coeficiente de absorción suele tener un valor relativamente alto, que llega hasta 13 en el caso del cobre. El hecho de que las pendientes de ambas curvas de dispersión sean del mismo signo, lo hemos detectado como prueba del carácter metálico del mineral, como veremos más adelante.

Un comportamiento distinto presentan los sulfuros, ya que las curvas de dispersión de ambas constantes ópticas, suelen tener pendientes de distinto signo para una misma frecuencia, excepto para ciertas bandas en las que presentan la misma pendiente, y es precisamente en esta zona en la que su comportamiento es más metálico, debido en general a saltos electrónicos de la banda de valencia a la de conducción.

Tenemos finalmente el grupo de los óxidos, cuyo comportamiento se asemeja mucho al de los dieléctricos típicos, sobre todo en la zona visible e infraroja del espectro. En la región ultravioleta su comportamiento se parece al de los sulfuros, con pendientes opuestas de n y k , pero a partir del visible el coeficiente de absorción se acerca a cero (generalmente está por debajo de la unidad) y la curva de dispersión del índice de refracción descende hacia las longitudes de onda largas.

En el caso de algunos metales (plata y cobre) el índice de refracción n es menor que la unidad, lo cual no tiene sentido físico ya que ello significaría que la velocidad de la luz es mayor que el vacío (por definición del índice de refracción).

Sin embargo hay que diferenciar entre la velocidad de la onda (condición de fase) y la velocidad del tren de ondas, o veloci-

dad de grupo, que es con la que se transmite la energía a través del medio (Galopin 1972).

Efectivamente, se demuestra que la velocidad de la onda es mayor que la del grupo (Rossi 1966) ya que empleando la analogía de las ondas de un estanque, la combinación de las crestas individuales es el tren de ondas, que progresa llevando la energía y lo hace en la misma dirección que la onda, pero a una velocidad menor. Es to explica porqué la velocidad de onda puede ser mayor que en el vacío, con lo que el índice de refracción es menor que la unidad para los metales en los que ocurre esto.

CONSTANTES ELECTRONICAS

En las curvas de dispersión de la constante dieléctrica observamos el agrupamiento de las tres clases de minerales que ya veíamos en las curvas de reflectancia: metales, sulfuros y óxidos.

Las figuras que presentamos de estas gráficas están agrupadas por el catión común, y en todas ellas vemos que los metales tienen una constante dieléctrica claramente por debajo de la unidad, cuyo valor absoluto aumenta hacia el infrarojo.

Los óxidos poseen una constante dieléctrica positiva, pero muy cercana a cero, sin cambios de pendiente bruscos, y con tendencia a disminuir hacia las longitudes de onda más largas.

En cambio los sulfuros tienen un comportamiento general muy distinto, ya que los valores de esta constante sufren variaciones, con cambios bruscos de pendiente en su curva de dispersión, y que en ciertas zonas pasan a ser negativos; precisamente éstas son las zonas de comportamiento más metálico, y en las que el número de electrones por unidad de volumen es positivo, según la fórmula de Drude para los metales.

Para las curvas de ϵ_2 que hemos visto que estaba relacionada con la conductividad, detectamos otro agrupamiento de las tres clases de minerales. La conductividad más baja corresponde a los óxidos, con una curva de dispersión suave y descendente hacia el infrarrojo.

Los metales son los que tienen la conductividad más alta, y entre estos dos extremos encontramos los sulfuros, con los cambios de pendiente que antes comentábamos, y con el comportamiento típico de semiconductor.

Observando las curvas de dispersión de esta constante equivalente a la conductividad para los distintos metales, nos encontramos ante la paradoja de que la plata y el cobre (metales típicamente conductores) tienen una curva mucho más baja que el hierro y el bismuto.

Nosotros hemos intentado hallar una explicación a esta anomalía, y creemos que la que damos a continuación puede justificarla. Efectivamente la fórmula de esta constante es:

$$\epsilon_2 = 2 n k$$

y está directamente relacionada con la conductividad por la expresión:

$$n k \omega = 2 \pi \sigma$$

donde:

$$\omega = 2 \pi \nu \quad (\text{Parquer y Givens 1957})$$

quedando por tanto:

$$n k \nu = \sigma$$

Esta relación es válida para la mayoría de los materiales absorbentes, pero hemos visto en este mismo capítulo que una serie de metales, precisamente la plata y el cobre, presentan un índice de refracción real menor que la unidad, anomalía que justificábamos razonando la velocidad de fase y de grupo.

Este hecho de presentar una n tan pequeña, provoca que al calcular la conductividad ésta salga relativamente baja. Sin embargo, sabemos que el índice de refracción de los metales es un número complejo que viene expresado por:

$$N = n - i k$$

en los casos en que la parte real es menor que la unidad, creemos que podemos tomar en lugar de ésta, el módulo de N , que en cierta manera representa la magnitud del índice de refracción: este módulo se calcula mediante la expresión:

$$"n" = \sqrt{n^2 + k^2}$$

Como estos dos metales tienen un coeficiente de absorción muy alto, se produciría un aumento notable de ϵ_2 , y por lo tanto de la conductividad.

Este cálculo puede efectuarse para los metales en que la parte real del índice de refracción es menor que la unidad, ya que en los demás el resultado sigue siendo del mismo orden que antes.

De este modo, para la plata y el cobre (ambos con un índice de refracción menor que uno), realizando el cálculo de la manera expresada anteriormente, vemos que su curva de dispersión de ϵ_2 pasa por encima de las de los demás metales, de acuerdo con la experiencia diaria.

COMPORTAMIENTO ESPECÍFICO

GRUPO DEL HIERRO

En el caso de los minerales del grupo del hierro observamos unas analogías de comportamiento entre los sulfuros de este metal cuya respuesta es bastante distinta del resto de los sulfuros.

La observación de las curvas de dispersión de la reflectancia nos muestra un comportamiento muy similar, ya que los tres (pirita, marcasita y calcopirita) presentan una máximo. Burns (1971) interpreta este máximo como una transición de electrones del nivel t_{2g} al e_g , lo que significaría un incremento de electrones libres para estas frecuencias.

De acuerdo con la suposición que esbozábamos más arriba en este mismo capítulo, para estas frecuencias, las curvas de dispersión del índice de refracción y del coeficiente de absorción tienen una pendiente del mismo signo, lo que interpretábamos como un carácter más metálico.

Por otra parte a estas frecuencias corresponde un máximo de la curva de conductividad, que se traduce en que la constante dieléctrica llega a ser negativa: una prueba más del carácter metálico en esta región es que el número de electrones por unidad de volumen sale positivo (recordamos que empleamos una fórmula válida sólo para los metales).

Las curvas de dispersión de todos estos sulfuros de hierro son muy similares, y de acuerdo con la tabla correspondiente (Shuey 1976) vemos que las características de los tres minerales son muy similares. Creemos que todo esto puede indicar una misma causa (transición de electrones) para estos máximos de reflectancia que detectamos entre 500 y 600 nm, ya que además se cumplen las demás

condiciones que nos indican un caracter más metálico (igual pendiente en las curvas n y k , y electrones por unidad de volumen positivos).

TABLA

	Pirita	Calcopirita	Marcasita
Fórmula	Fe_2S	FeCuS	Fe_2S
Sistema	Cúbico	Tetragonal	Rómbico
Moléculas por c.c.	$2.54 \cdot 10^{22}$	$1.3 \cdot 10^{22}$	$2.54 \cdot 10^{22}$
Fe - S	2.26 Å	2.25 Å	
S - S	2.18-2.36 Å	3.68-3.80 Å	3.18-3.66 Å
Fe - Fe	3.81 Å		3.38
Estructura	Tipo halita	Tipo esfalerita	Tipo halita deformada

En cuanto a los óxidos de hierro estudiados tienen una comportamiento de semiconductor en la zona del ultravioleta (pendiente o puesta de n y k), mientras que en la región visible e infraroja del espectro se comportan como un dieléctrico típico: curva del \underline{co} eficiente de absorción por debajo de la unidad, y el índice de refracción descendiendo hacia las longitudes de onda más largas.

La conductividad siempre es muy baja, cercana a cero, y la curva de la constante dieléctrica es muy uniforme en todos.

La sustitución del hierro por otros cationes en la red de estos óxidos provoca un comportamiento electrónico distinto, ya que modifica el número de portadores. Pero estas variaciones, si no muy importantes, no pueden ser detectadas con las técnicas que hemos empleado.

Este comportamiento está de acuerdo con el tipo de enlace entre los átomos de los diferentes minerales: hemos visto antes que el enlace de los óxidos de hierro es prácticamente iónico (excepto el hematites que es parcialmente covalente) mientras que los sulfuros muestran una gran superposición de capas electrónicas.

GRUPO DEL COBRE

El comportamiento de los sulfuros de este metal no es tan uniforme como en el caso de los de hierro.

Todos ellos presentan un comportamiento de semiconductor típico con máximos y mínimos opuestos en las curvas de dispersión de sus constantes ópticas.

En el caso de la covellina, que presenta una fuerte anisotropía, existe una banda de absorción de 2 eV (Shuey 1976) que se refleja en la curva de dispersión de la reflectancia en un descenso de la misma. Su banda de conducción está 2,0 eV por encima del nivel de Fermi, lo que daría una interpretación al incremento de reflectancia en el ultravioleta, y a un aumento de la conductividad en esta zona. En la parte del espectro correspondiente al infrarrojo próximo "el espectro óptico está dominado por una absorción de los portadores libres" (Shuey 1976).

Tiene la misma estructura que la calcosina, pero con un fuerte déficit de cobre. Se trata de un semiconductor del tipo p, como evidencia de su comportamiento óptico. Lo mismo ocurre con la bornita, que es un compuesto intermedio entre la digenita y la calcopirita.

La fuerte anisotropía de la covellina es debida a que los enlaces S - S en la dirección del eje c son prácticamente iónicos, mientras que los enlaces S - S perpendiculares muestran un alto grado de covalencia, por esto el rayo ordinario de este mineral tiene un comportamiento tan similar a un metal.

En el grupo del cobre el óxido que hemos estudiado no tiene un comportamiento típico de aislante, como ocurría en los óxidos de hierro, sino que se comporta (y en realidad es) como un semiconductor, ya que su enlace es fuertemente covalente

GRUPO DE LA PLATA, EL PLOMO Y EL BISMUTO

La bismutina y la acantita tienen curvas de dispersión de similar aspecto, debido fundamentalmente a su similar estructura de bandas, con una energía entre las bandas de valencia y conducción de 1.2 y 1.0 eV respectivamente (Shuey 1976).

Sin embargo este salto energético en la galena es de 0.37 eV, lo que explica su comportamiento diferencial.

A pesar de todo esto las curvas de sus constantes dieléctricas son muy similares, siendo de remarcar el carácter metálico de la galena en la zona del ultravioleta, en que su constante dieléctrica es negativa, y el resultado de los electrones por unidad de volumen es positivo, hecho que se justifica por el electrón de enlace que hemos visto quedaba formando un "gas", es decir, prácticamente delocalizado.

BIBLIOGRAFIA

- ABELES, F. (1912) "Optical Properties of Solids", North-Holland Publishing Cy-Amsterdam-London. Cap 2 Optical Properties of semiconductors pp. 21-92.
- ARAYA, A., Roberto (1969) "Untersuchungen über das Reflexionsvermögen einiger Erzminerale unter Berücksichtigung unterschiedlicher Versuchsbedingungen für seine Bestimmung". Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen Austauschdienstes. München.
- AZAROFF, Leonid V. (1960) "Introduction to solids". Mc Graw Hill Book Cy. New York-London. Cap.10 pp.236-270, Cap.12 pp. 310-338, Cap.14 pp.379-407.
- BAUMHAVER, H. (1885) "Optics of metals" Zeits Krist. 10. pp.447
- BEREK, M. (1937) "Mineral optics" Fortsh. Min. Krist. Pet. 22 pp. 1-104.
- BERMUDEZ-POLONIO, J. (1967). "Teoría y práctica de la espectroscopía de rayos X" . Ed.Alhambra. Madrid. Cap. III y IV pp. 115-194.
- BERRY, L.G. y MASON, Brian (1966). "Mineralogía". Ed. Aguilar, Madrid. Cap. 9 y 10 pp.309-386.
- BESSMERTNAJA, M.S. (1973) "Tablas para la identificación de Minerales en sección pulida" (en ruso) "Academia de Ciencias" Mockba.
- BESTEIRO, J. (1972) "Determinación de las propiedades ópticas de minerales opacos por microscopía cuantitativa de reflexión" Tesis doctoral, Universidad de Barcelona.
- BOWIE, S.H.U.; HENRY, N.F.M.; LEOW, J.H. and SIMPSON, P.R. (1965) "Reflectivity standards and dispersion curves for selected minerals". Meeting of the Mineralogical Society and Société Française de Mineralogie et de Cristallographie. Paris 29-30 april 1965.

- BOWIE, S.H.U. (1967) "Physical Methods in Determinative Mineralogy" Academic Press, London. pp.327
- BROWN, F.C. (1970). "Física de los sólidos". Ed.Reverté, S.A., Barcelona. Cap.7. pp.215-242. Cap.9. pp.291-316
- BURNS, R.G.; WAUGHAN, D.J. (1970) "Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals". The American Mineralogist. Vol.55, sep.oct. pp.1576-1586.
- CAMPBELL, W. and KNIGHT, C.W. (1906) "Ore minerals in metamorphic rocks". Econ. Geology. Vol.2.pp.350.
- CAPDECOMME, L. et. ORCEL, J. (1941) "Le mesure du pouvoir reflecteur en quelques echantillons de mineraux opaques". Revue d'Optique. 20. pp.47-55
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J. (1962) "Rock Forming Minerals" Volume five "Non silicates". Lougmans Griup Ltd. London. Cap.Oxides.pp.1-78.Cap.Sulphides.pp.128-180.
- DEMIRSOY, SELÇUK (1968) "Untersuchungen über den einfluss der Chemischen Zusammensetzung anf die spektrales reflexions funktionen und mikrocindruckhärten".Cap.II,III,IV.pp.26-129.
- DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFIA Y MINERALOGIA (1970) "International tables for the microscopic Determination af Cristaline Substances Absorving in visible light". Published by Com of the IMA. Barcelona.
- DRUDE, P. (1890) "Theory of Optics" Amsterdam. Physik.39 pp.530.
- EHRENBERG, H. (1966) "Applied Ore Microscopy".Mc Millan and C. New York. Cap.I.pp.6-35.
- GALOPIN, R. and HENRY, N.F.N. (1972) "Microscopic study of opaque minerals" W. Heffer and Sors Ltd. Cambridge.Cap.4.pp. 83-102.App.VI y VII .pp.255-301.
- GARBUNY, MAX (1965) "Optical Physics" Academic Press. New York-London.Cap.7.Apart.1.pp.245-351
- LANG, Walter (1970) "Microscopía de contraste diferencial de interferencias según Nomarski".Rev.Zeiss.Año 16,nº 7. Oberkochen.pp.114-120.

- GEHLEN, K.V. and PILLER, M. (1965) "On the Optics of Covellite" Mining Magazine. Vol. 113. No. 6. pp. 438-445
- GEHLEN, K.V. & Piller, H. (1965) "Zur Optik von Hämatit und Ilimenit". N. Ib. Minoer. Mh. 4. pp. 97-108. Stuttgart.
- GEHLEN K.V. and HAUSMANN, K. (1969) "New data on the optical properties and microhardness of galena, Bornite, Chalcopyrite Pyrite and Magnetite". Medd Dansk Gool Foren. Vol. 19. pp. 327-328.
- IMA/COM (1977) "Quantitative Data File" . Edited by the Comission on Ore Microscopy of the International Mineralogical Association. London
- HAGEN, E. and Rubens, H. (1903) "Theoretical Physics of Metals" An Physic, 11. pp. 884.
- HALLIMOND, A.F. (1970) "The polarising Microscope" 3^{er}d Edition Vickers. York. Cap. III. pp. 77-33.
- HALLIMOND, A.F. and BOWIE, S.H.V. (1964) "On the Reflectivity of Pyrite" Mining Magazine. Vol. III. pp. 385-387.
- KARUP-MØLLER, S. (1975) "On the ocurrence of the native lead, litharge hydrocerusite and plattnerite within the Ilimanscag alkaline intrusian in south Greeland" . Newe Jb. Miner. M.H. . pp. 229-241. Stuttgart.
- KITTEL, CHARLES (1965) "Intriducción a la Física del Estado Sólido". Ed. Reverté, S.A. Barcelona-Buenos Aires-México. Cap. 7 al 10. pp. 207-331. Cap. 18. pp. 631-660
- KONIGSBERGER, J. (1901) "Optics of Opaque materials" Centr. Miner. pp. 195.
- KOSTOV, Ivan (1968) "Mineralogy". Oliver nad Boyd 587 p. Edinburg and London. Cap. I y II. pp. 86-164
- LANDOLT-BORNSTEIN (1962) "Zahlenwertwe und Funktionen ans Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik" II Band Optische Konstantes. Berlin-Göttingen-Heidelberg.

- LOPEZ SOLER, A.; BOSCH FIGUEROA, J.M. (1971) "Medida de la reflectancia de una superficie pulida: estudio microscópico de materiales opacos". Acta geológica Hispánica. t.VI nº 3 pp.3-6
- LOPEZ SOLER, A. BOSCH FIGUEROS, J.M. (1971) "Determinación y cálculo de las constantes ópticas de un cristal uniáxico:Zinquenita (S_4Sb_2Pb)". Acta geológica Hispánica t.VI nº 3.pp. 78-81.
- LOPEZ SOLER, A. (1968) "Estudio de minerales opacos por microscopía cuantitativa de reflexión: microdureza y reflectividad Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.
- LORENTZ, H.A. (1906)"Theory of electrons" Leipzig: Tenbner.pp. 220-241.
- MASON B. (1943) "Mineralogical espectr of the system $FeO-Fe_2O_3-MnO-Mn_2O_3$ ". Geol.För, Förh.Sockholm. Vol.65 p.97-105
- MAYER, M. (1950) "Physik Dünner Schichten" Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. pp. 350-365. Stuttgart.
- MEIER, W. (1910) "Optics of Metals". Ann Physic. 31.pp.1027-1072 "METALS HANDBOOK". Vol.1.Properties and selection. American Society for Metals. New York
- MOTT N.F. and JONES, H. (1936). "The theory of the properties of Metals and Alloys". Oxford University Press.Cap.6.pp.406-489. London and New York.
- MURDOCH, J. (1916). "Microscopical Determination of the Opaque Minerals".Cap.I y II.pp.16-76.New York
- NOGUES CARULLA, J.M. (1976) "El método directo y su aplicación al estudio de los materiales absorbentes".Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.
- NOGUES CARULLA, J.M.-VENDRELL SAZ, M.- FONT ALTABA, M. (1976) "Medida de reflectancias en inmersión en aceite mediante el método directo y cálculo de n y k de 400 a 1.100 nm". Acta Geológica Hispánica, t.XI.nº 4.pp.96-100

- NUDELMAN, S. and MITRA, S.S. (1969) "Opticals Properties of solids". Plenum Press. Cap. 6. pp. 137-151. New York
- ORCEL, J. (1927) "Etude Microscopique des mineraux metaliques". Comptes rendues Acad. Sci. Paris. 185, 1055.
- PALACHE, C., MERMANN, H., FRONDEL, C. "The System of Mineralogy" of James Dwinght Dana and Eduard Salisbury Dana. Vol. I. Elements, sulfides, sulfosats, oxides. John Willey and Sous Inc. New York-London. Cap. 1 y 2 pp. 88-347.
- PARKER GIVENS, M. (1958) "Optical Properties of Metals". Solids State Physics. Vol. 6. Academic Press. Inc. pp. 313-342. New York and London.
- PILLER, H. and GHELEN, K. von (1964) "On errors of reflectivity measurements and of calculations of 'n' and 'k' ". The American Mineralogist. Vol. 49. pp. 1124-1147.
- PILLER, H. (1967) "Measurement of the reflectivity adainst oil" Laboratory of Microscopy of Messurs Carl Zeiss. Oberkochen West Germany.
- PILLER, H. (1967) "Influence of light reflection at the objeotive in the quantitative measurements of reflectivity with the microscope". Mineralogical Magazine. Vol. 36. No. 278. pp. 242-259. London.
- PILLER, Horst (1967) "The influence of the immersion oil on the Reflectivity Measured in oil". Laboratory of Microscopy of Messurs. Carl Zeiss. Oberkochen (West Germany)
- PILLER, Horst (1977) "Microscope Photometry" Springer Verlay-Berlin, Heidelberg. New York. Cap. 2. 8. pp. 4-119
- RAMDOHR, P. (1950) "Die Erzminerale u. ihre Verwachsungen". Akademie Verlag. Berlin. p. 347
- RAMDOHR, P. (1969). "The Ore Minerals and Their Intergrowths". Pergamon. Oxford. Cap. 3 y 4. pp. 215-406

- ROSE, R.M.; SHEPARD, L.A.; WULFF, JOHN (1968) "Propiedades Electrónicas" Ed. Limnsa-Wiley, S.A. Mexico 1968. Cap.4 y 5 pp. 83 y 125.
- ROSSI, Bruno (1966) "Fundamentos de Optica". Ed.Reverté, S.A.Barcelona-Buenos Aires-Mexico. Cap.5. pp.237-254
- SCHULZ, D. (1955) "Wissenschaftliche Zeitschrift der Pädagogischen Hochschule" Portdam. MathNaturw.Reihe.V.2.p.45
- SCHULTZ, L.G. (1957) "The experimental Study of the Optical Properties of Metals and the Relation of the Results to the Drude Free Electron Theory". Advances in Physics 6. pp.101-178.
- SEITZ, F. (1941) "Modern Theory of Solids". New York. Mc Graw-Hill Book Co. Cap.5. pp.515-607.
- R.T. SHUEY (1975) "Semiconducting ore Minerals" Developments in economic Geology. Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam-Oxford-New York. Cap.2 y 3. pp.41-115. cap.5,6,9, 10,11,12,13,16,18,20,21. pp.178-387.
- SINNOTT, Maurice (1961) "Etude Theorique et pratique de l'État solide" Ed.Eyrolles. Cap.16 y 17. pp.337-440. Cap.20. pp.512-549. Paris
- SOKOLOV, A.V. (1961) "Optical Properties of Metals" Blackie and Son Limited. Cap.7. pp.153-167. London and Glasgow.
- UYTENBOGAARDT, W. and BURKE, E.A.D. (1971) "Tables for Microscopic identification of ore Minerals" Elsevier Publishing Company. Amsterdam. London. New York.
- VENDRELL-SAZ, M. BESTEIRO, J., LOPEZ SOLER, A. (1975) "Automatic procedure for measurement of the reflectance and calculation of the optical constants of absorbing crystalline materials". Mineralogy & Materials News Bulletin for Microscopic Methods. pp.1 y 2. Cambridge.
- VIALISOV, M. (1973) "Estudio de las secciones pulidas de rocas y minerales opacos" (en ruso) Academia de Ciencias.
- WYXHOFF (1945) "Crystal Structures". Cap.V. pp.1-51. Interscience. London.



FUNDACION JUAN MARCH

SERIE UNIVERSITARIA

TITULOS PUBLICADOS

Serie Marrón

(Filosofía, Teología, Historia, Artes Plásticas, Música, Literatura y Filología)

- | | | | |
|----|---|----|---|
| 1 | Fierro, A.:
Semántica del lenguaje religioso. | 60 | Alcalá Galvé, A.:
El sistema de Servet. |
| 10 | Torres Monreal, F.:
El teatro español en Francia (1935-1973). | 61 | Mourão-Ferreira, D., y Ferreira, V.:
Dos estudios sobre literatura portuguesa contemporánea. |
| 12 | Curto Herrero, F. Fco.:
Los libros españoles de caballerías en el siglo XVI. | 62 | Manzano Arjona, M.ª:
Sistemas intermedios. |
| 14 | Valle Rodríguez, C. del:
La obra gramatical de Abraham Ibn Ezra. | 67 | Acero Fernández, J. J.:
La teoría de los juegos semánticos. Una presentación. |
| 16 | Solís Santos, C.:
El significado teórico de los términos descriptivos. | 68 | Ortega López, M.:
El problema de la tierra en el expediente de Ley Agraria. |
| 18 | García Montalvo, P.:
La imaginación natural (estudios sobre la literatura fantástica norteamericana). | 70 | Martín Zorraquino, M.ª A.:
Construcciones pronominales anómalas. |
| 21 | Durán-Lóriga, M.:
El hombre y el diseño industrial. | 71 | Fernández Bastarreche, F.:
Sociología del ejército español en el siglo XIX. |
| 32 | Acosta Méndez, E.:
Estudios sobre la moral de Epicuro y el Aristóteles esotérico. | 72 | García Casanova, J. F.:
La filosofía hegeliana en la España del siglo XIX. |
| 40 | Estefanía Alvarez, M.ª del D. N.:
Estructuras de la épica latina. | 73 | Meya Llopart, M.:
Procesamiento de datos lingüísticos. Modelo de traducción automática del español al alemán. |
| 53 | Herrera Hernández, M.ª T.:
Compendio de la salud humana de Johannes de Ketham. | 75 | Artola Gallego, M.:
El modelo constitucional español del siglo XIX. |
| 54 | Flaquer Montequi, R.:
Breve Introducción a la historia del Señorío de Bultrago. | 77 | Almagro-Gorbea, M., y otros:
C-14 y Prehistoria de la Península Ibérica. |

94. Falcón Márquez, T.:
La Catedral de Sevilla.
- 98 Vega Cernuda, S. D.:
J. S. Bach y los sistemas contrapuntísticos.
- 100 Alonso Tapia, J.:
El desorden formal de pensamiento en la esquizofrenia.
- 102 Fuentes Florido, F.:
Rafael Cansinos Assens (novelista, poeta, crítico, ensayista y traductor).
- 110 Pitarch, A. J., y Dalmases Balañá, Nuria:
El diseño artístico y su influencia en la industria (arte e industria en España desde finales del siglo XVII hasta los inicios del XX).
- 113 Contreras Gay, J.:
Problemática militar en el interior de la península durante el siglo XVII. El modelo de Granada como organización militar de un municipio.
- 116 Laguillo Menéndez-Tolosa, R.:
Aspectos de la realeza mítica: el problema de la sucesión en Grecia antigua.
- 117 Janés Nadal, C.:
Vladimir Holan. Poesía.
- 118 Capel Martínez, R. M.ª:
La mujer española en el mundo del trabajo. 1900-1930.
- 119 Pere Julià:
El formalismo en psicolingüística: Reflexiones metodológicas.

Serie Verde

(Matemáticas, Física, Química, Biología, Medicina)

- 2 Mulet, A.:
Calculador en una operación de rectificación discontinua.
- 4 Santluste, J. M.:
Combustión de compuestos oxigenados.
- 5 Vicent López, J. L.:
Películas ferromagnéticas a baja temperatura.
- 7 Salvá Lacombe, J. A.:
Mantenimiento del hígado dador in vitro en cirugía experimental.
- 8 Plá Carrera, J.:
Estructuras algebraicas de los sistemas lógicos deductivos.
- 11 Drake Moyano, J. M.:
Simulación electrónica del aparato vestibular.
- 19 Purroy Unanua, A.:
Estudios sobre la hormona Natriurética.
- 20 Serrano Molina, J. S.:
Análisis de acciones miocárdicas de bloqueantes Beta-adrenérgicos.
- 22 Pascual Acosta, A.:
Algunos tópicos sobre teoría de la información.
- 25 I Semana de Biología:
Neurobiología.
- 26 I Semana de Biología:
Genética.
- 27 I Semana de Biología:
Genética.
- 28 Zugastl Arbizu, V.:
Analizador diferencial digital para control en tiempo real.
- 29 Alonso, J. A.:
Transferencia de carga en aleaciones binarias.
- 30 Sebastián Franco, J. L.:
Estabilidad de osciladores no sinusoidales en el rango de microondas.
- 39 Blasco Olcina, J. L.:
Compacidad numerable y pseudocompacidad del producto de dos espacios topológicos.
- 44 Sánchez Rodríguez, L.:
Estudio de mutantes de saccharomyces cerevisiae.
- 45 Acha Catalina, J. I.:
Sistema automático para la exploración del campo visual.
- 47 García-Sancho Martín, F. J.:
Uso del ácido salicílico para la medida del pH intracelular.

- 48 García García, A.:
Relación entre iones calcio, fármacos ionóforos y liberación de noradrenalina.
- 49 Trillas, E., y Alsina, C.:
Introducción a los espacios métricos generalizados.
- 50 Pando Ramos, E.:
Síntesis de antibióticos aminoglicosídicos modificados.
- 51 Orozco, F., y López-Fanjul, C.:
Utilización óptima de las diferencias genéticas entre razas en la mejora.
- 52 Gallego Fernández, A.:
Adaptación visual.
- 55 Castellet Solanas, M.:
Una contribución al estudio de las teorías de cohomología generalizadas.
- 56 Sánchez Lazo, P.:
Fructosa 1,6 Bisfosfatasa de hígado de conejo: modificación por proteasas lisosomales.
- 57 Carrasco Llamas, L.:
Estudios sobre la expresión genética de virus animales.
- 59 Afonso Rodríguez, C. N.:
Efectos magneto-ópticos de simetría par en metales ferromagnéticos.
- 63 Vidal Costa, F.:
A la escucha de los sonidos cerca de T_λ en el 4_{II} líquido.
- 65 Andréu Morales, J. M.:
Una proteína asociada a membrana y sus subunidades.
- 66 Blázquez Fernández, E.:
Desarrollo ontogénico de los receptores de membrana para insulina y glucagón.
- 69 Vallejo Vicente, M.:
Razas vacunas autóctonas en vías de extinción.
- 76 Martín Pérez, R. C.:
Estudio de la susceptibilidad magnetoeléctrica en el Cr_2O_3 policristalino.
- 80 Guerra Suárez, M.ª D.:
Reacción de Amidas con compuestos organoaluminicos.
- 82 Lamas de León, L.:
Mecanismo de las reacciones de iodación y acoplamiento en el tiroides.
- 84 Repollés Moliner, J.:
Nitrosación de aminas secundarias como factor de carcinogénesis ambiental.
- 86 II Semana de Biología:
Flora y fauna acuáticas.
- 87 II Semana de Biología:
Botánica.
- 88 II Semana de Biología:
Zoología.
- 89 II Semana de Biología:
Zoología.
- 91 Viéitez Martín, J. M.:
Ecología comparada de dos playas de las Rías de Pontevedra y Vigo.
- 92 Cortijo Mérida, M., y García Blanco, F.:
Estudios estructurales de la glucógeno fosforilasa b.
- 93 Aguilar Benítez de Lugo, E.:
Regulación de la secreción de LH y prolactina en cuadros anovulatorios experimentales.
- 95 Bueno de las Heras, J. L.:
Empleo de polielectrolitos para la floculación de suspensiones de partículas de carbón.
- 96 Núñez Alvarez, C., y Ballester Pérez, A.:
Lixiviación del cinabrio mediante el empleo de agentes complejantes.
- 101 Fernández de Heredia, C.:
Regulación de la expresión genética a nivel de transcripción durante la diferenciación de Artemia salina.
- 103 Guix Perlas, M.:
Estudio morfométrico, óptico y ultraestructural de los Inmucitos en la enfermedad celíaca.
- 105 Llobera I Sande, M.:
Gluconeogénesis «In vivo» en ratas sometidas a distintos estados tiroideos.

- 106 Usón Finkenzeller, J. M.:
Estudio clásico de las correcciones radiactivas en el átomo de hidrógeno.
- 107 Gallán Jiménez, R.:
Teoría de la dimensión.
- 111 Obregón Perea, J. M.ª:
Detección precoz del hipotiroidismo congénito.
- 115 Cacicedo Egües, L.:
Mecanismos moleculares de acción de hormonas tiroideas sobre la regulación de la hormona tirótrofa.

Serie Roja

(Geología, Ciencias Agrarias, Ingeniería, Arquitectura y Urbanismo)

- 3 Velasco, F.:
Skarns en el batolito de Santa Olalla
- 6 Alemán Vega, J.:
Flujo inestable de los polímeros fundidos.
- 9 Fernández-Longoria Pinazo, F.:
El fenómeno de inercia en la renovación de la estructura urbana.
- 13 Fernández García, M.ª P.:
Estudio geomorfológico del Macizo Central de Gredos.
- 15 Ruiz López, F.:
Proyecto de inversión en una empresa de energía eléctrica.
- 23 Bastarache Alfaro, M.:
Un modelo simple estático.
- 24 Martín Sánchez, J. M.:
Moderna teoría de control: método adaptativo-predictivo.
- 31 Zapata Ferrer, J.:
Estudio de los transistores FET de microondas en puerta común.
- 33 Ordóñez Delgado, S.:
Las Bauxitas españolas como mena de aluminio.
- 35 Juvé de la Barreda, N.:
Obtención de series aneuploides en variedades españolas de trigo común.
- 36 Alarcón Álvarez, E.:
Efectos dinámicos aleatorios en túneles y obras subterráneas.
- 38 Lasa Dolhagaray, J. M., y Silván López, A.:
Factores que influyen en el espigado de la remolacha azucarera.
- 41 Sandoval Hernández, F.:
Comunicación por fibras ópticas.
- 42 Pero-Sanz Elorz, J. A.:
Representación tridimensional de texturas en chapas metálicas del sistema cúbico.
- 43 Santiago-Alvarez, C.:
Virus de insectos: multiplicación, aislamiento y bioensayo de Baculovirus.
- 46 Ruiz Altisent, M.:
Propiedades físicas de las variedades de tomate para recolección mecánica.
- 58 Serradilla Manrique, J. M.:
Crecimiento, eficacia biológica y variabilidad genética en poblaciones de dípteros.
- 64 Farré Muntaner, J. R.:
Simulación cardiovascular mediante un computador híbrido.
- 79 Fraça González, B. M.:
Las Giberelinas. Apertaciones al estudio de su ruta biosintética.
- 81 Yáñez Parareda, G.:
Sobre arquitectura solar.
- 83 Díez Viejobueno, C.:
La Economía y la Geomatemática en prospección geoquímica.
- 90 Pernas Galf, F.:
Master en Planificación y Diseño de Servicios Sanitarios.
- 97 Joyanes Pérez, M.ª G.:
Estudios sobre el valor nutritivo de la proteína del mejillón y de su concentrado protelco.
- 99 Fernández Escobar, R.:
Factores que afectan a la polinización y cuajado de frutos en olivo (Olea europaea L.).
- 104 Oriol Marfá i Pagés, J.:
Economía de la producción de flor cortada en la Comarca de el Mesme.

109 García del Cura, M.ª A.:
Las sales sódicas, calcosódicas y magnésicas de la cuenca del Tajo.

112 García-Arenal Rodríguez, F.:
Mecanismos de defensa activa en las plantas ante los patógenos. Las Fi-

toalexinas en la interacción Phaseolus vulgaris-Botrytis cinerea.

114 Santos Guerra, A.:
Contribución al conocimiento de la flora y vegetación de la isla de Hierro (Islas Canarias).

Serie Azul

(Derecho, Economía, Ciencias Sociales, Comunicación Social)

17 Ruiz Bravo, G.:
Modelos econométricos en el enfoque objetivos-instrumentos.

34 Durán López, F.:
Los grupos profesionales en la prestación de trabajo: obreros y empleados.

37 Lázaro Carreter, F., y otros:
Lenguaje en periodismo escrito.

74 Hernández Lafuente, A.:
La Constitución de 1931 y la autonomía regional.

78 Martín Serrano, M., y otros:
Seminario sobre Cultura en Periodismo.

85 Sirera Oliag, M.ª J.:
Las enseñanzas secundarias en el País Valenciano.

108 Orizo, F. A.:
Factores socio-culturales y comportamientos económicos.

