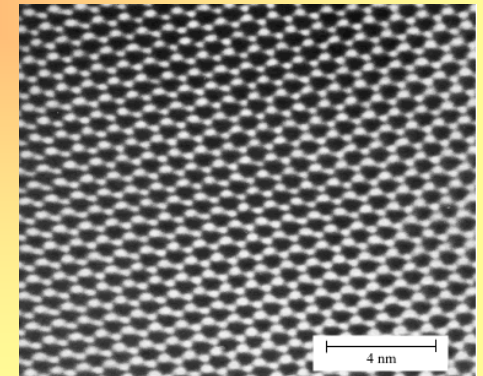
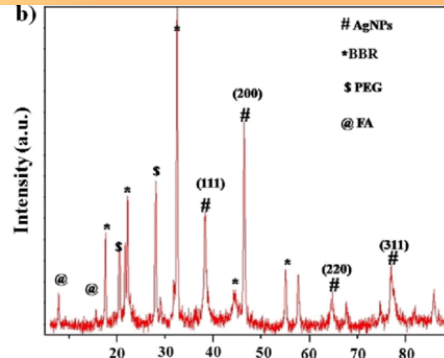
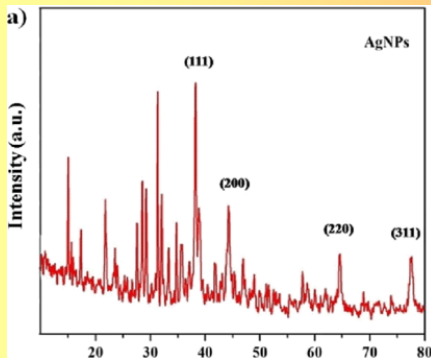


CRISTALOGRAFÍA

Orden Interno

Mineralogía FI-UNJu 2021



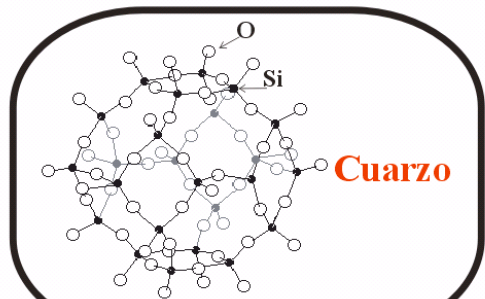
LA CRISTALOGRAFÍA DEL ORDEN INTERNO DE LOS CRISTALES

Orden interno tridimensional

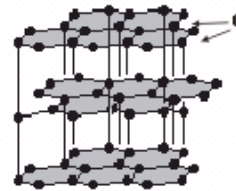
=

Repetición de un *Motivo* (unidad del diagrama)

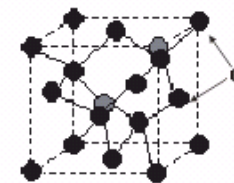
Los alrededores de cada motivo son idénticos.
Motivos: moléculas (e.g., H_2O); grupos aniónicos [$(\text{SiO}_4)^{-4}$ o $(\text{PO}_4)^{-3}$]; iones (e.g., Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++}); átomos (e.g. Cu) o combinaciones de grupos aniónicos, iones y/o átomos.



Grafito



Diamante



Un ***diagrama homogéneo*** puede engendrarse a partir de un **motivo** simple mediante una serie de **operaciones geométricas** de simetría.

Homogéneo: entendemos que es aquél en el que cada motivo unitario tiene relación semejante con el resto del diagrama. Son diagramas congruentes.

Operaciones de simetría

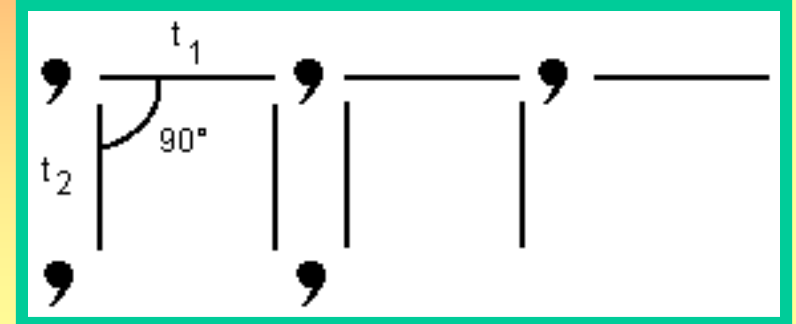
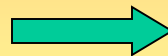
Traslación

Es la más sencilla de las operaciones. El motivo se repite a una cierta distancia llamada período de traslación (\mathbf{t}), generando diagramas uni-, bi- o tridimensionales.

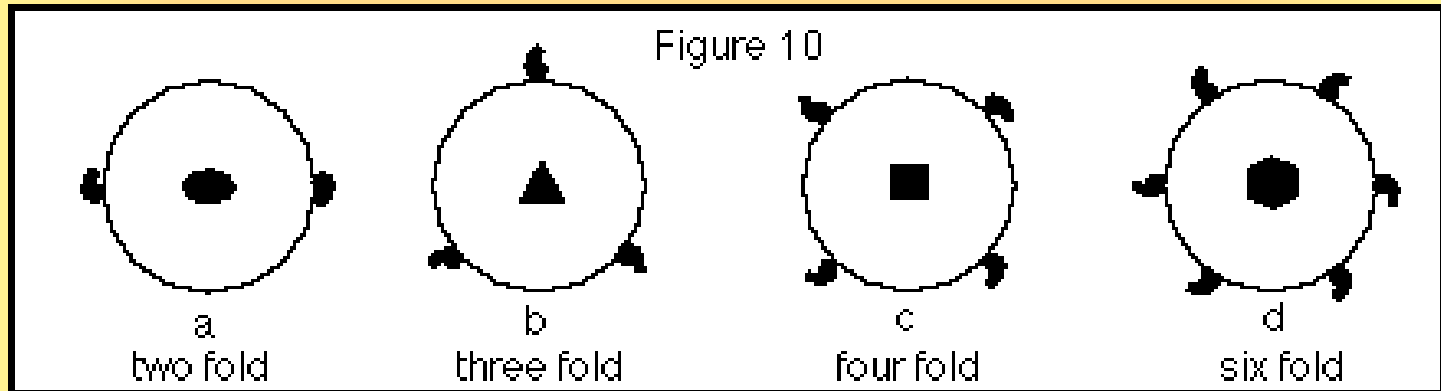
motivo original trasladado en 1 dirección = diagrama lineal



motivo original trasladado en 2 direcciones t_1 y t_2 , ubicadas a 90°



Rotación



La Rotación: a través de un ángulo (α) alrededor de un eje engendra una secuencia del motivo a lo largo de un círculo $\alpha = 360^\circ$, $\alpha = 180^\circ$, $\alpha = 120^\circ$, $\alpha = 90^\circ$, $\alpha = 60^\circ$.

Tienen plena semejanza con los ejes (giras) de rotación que vimos en cristalografía morfológica.

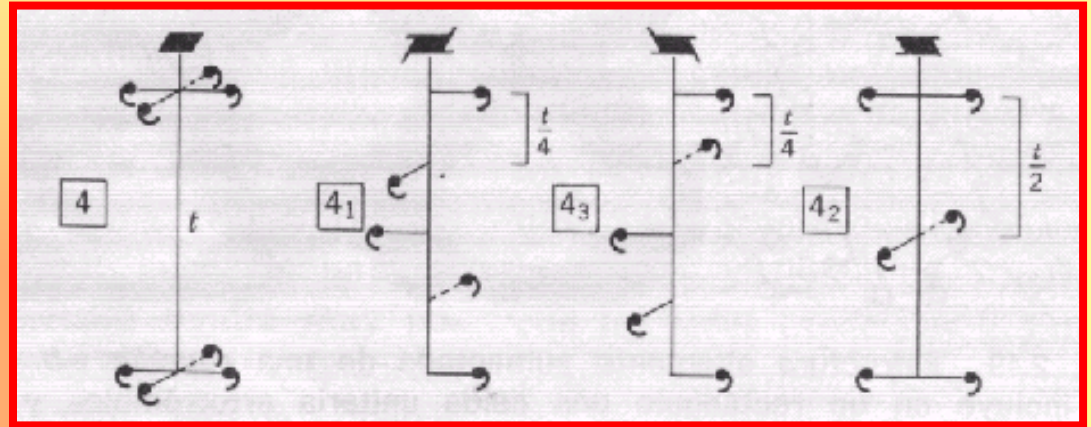
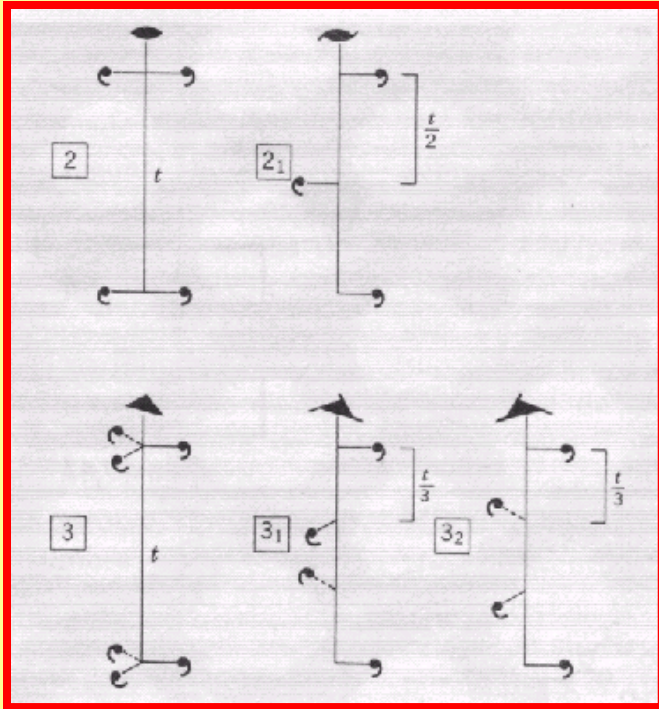
Traslación-Rotación

Operando ***en conjunto*** engendran un diagrama regular, siempre que el eje de rotación sea paralelo a la dirección de traslación. Esta combinación da lugar a un movimiento en **ESPIRAL o TORNILLO**.

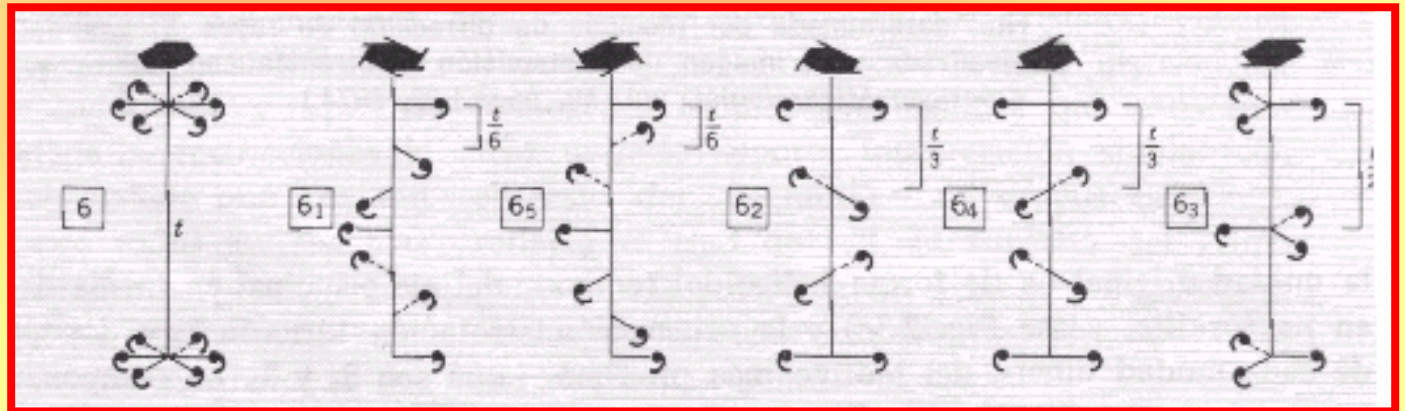
Si el motivo ORIGINAL y los ENGENDRADOS a partir del mismo son idénticos en orientación, los diagramas se denominan **CONGRUENTES**, es decir el motivo original y los engendrados pueden superponerse.

Si los motivos no se superponen en orientación los diagramas se llaman **ENANTIOMORFOS**

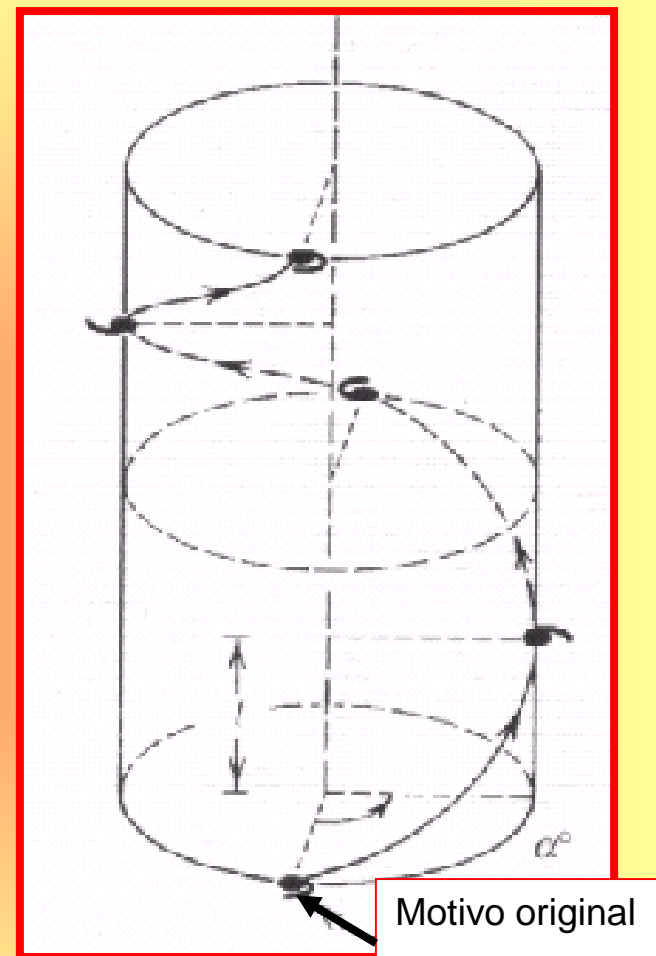
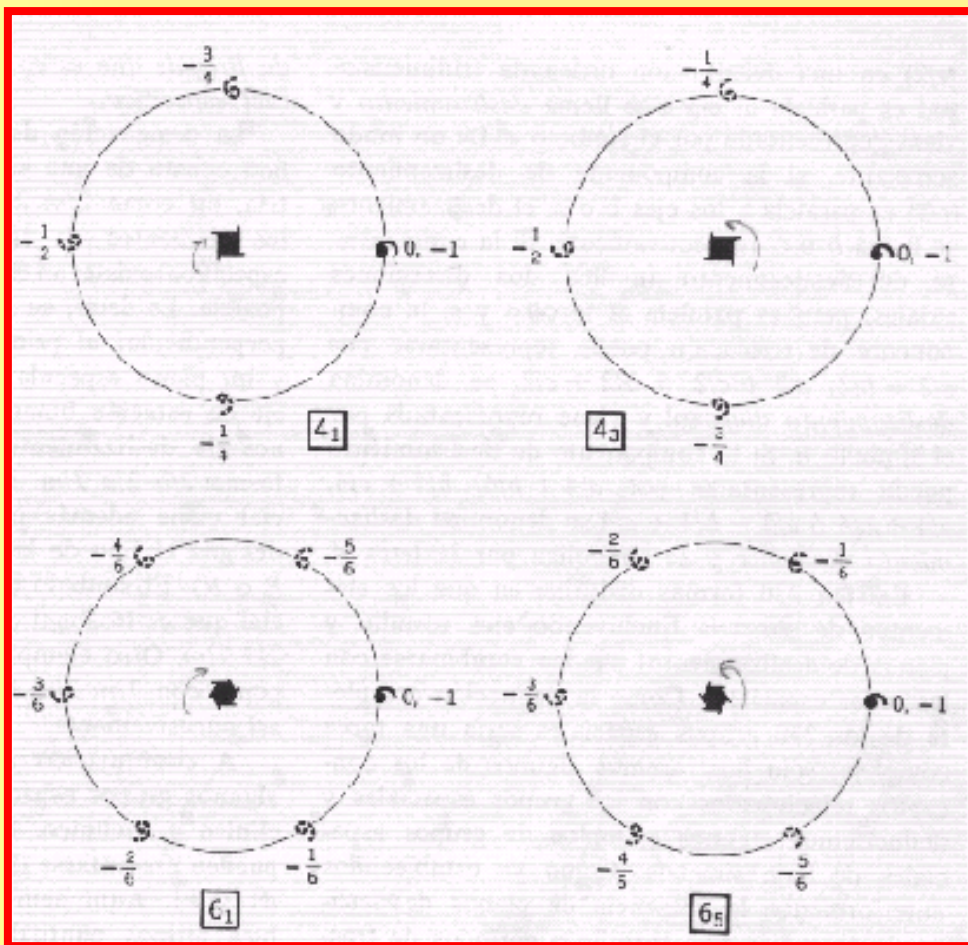
Helicogira: combinación de eje de rotación (orden 2, 3, 4 y 6) y traslación (t , $t/2$, $t/3$, $t/4$, $t/6$) paralela al eje.



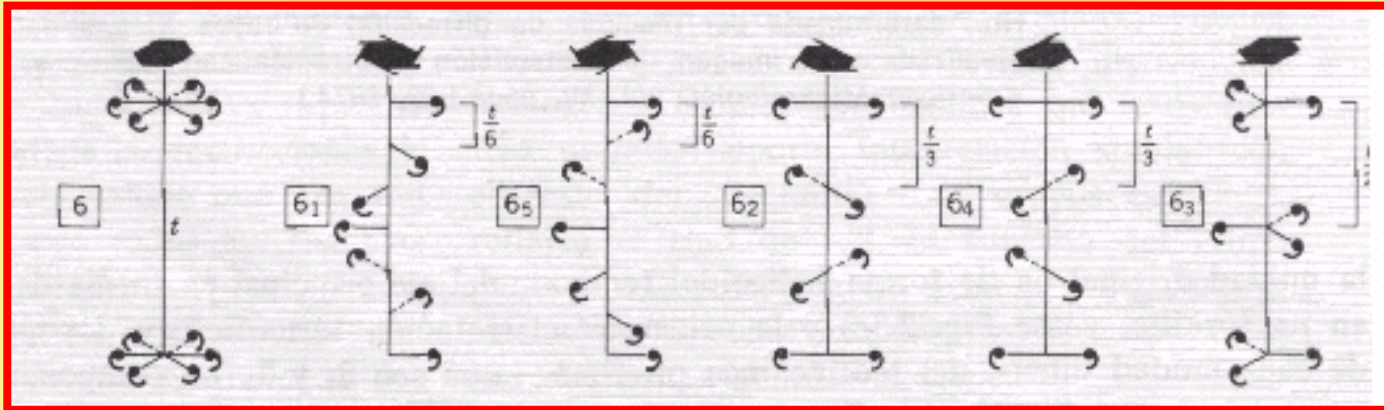
**Las distintas helicogiras
(giro + traslación)**



$6_1: 1/6 < 1/2$ der
 $6_5: 5/6 > 1/2$ izq



Generación de un diagrama de motivos unitarios por dos pares enantiomorfos de helicogiras (4_1 y 4_3 ; 6_1 y 6_5).



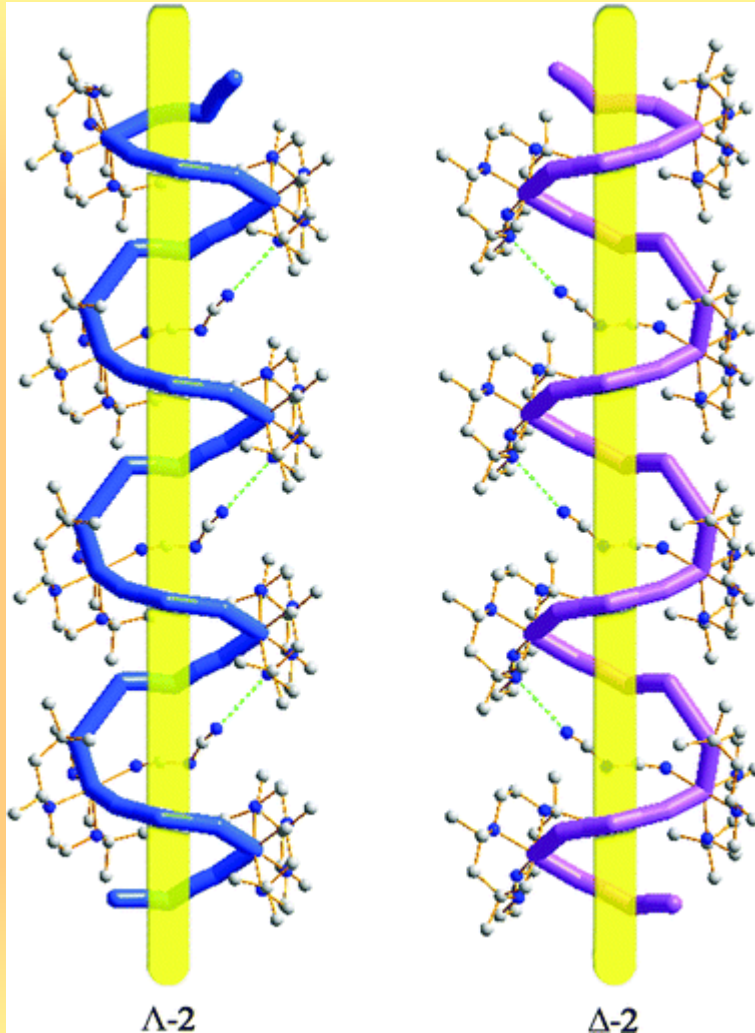
6_1 y 6_5 son enantiomorfos

Algún otro?

??

??

t



t



Operaciones adicionales

Reflexión = plano de simetría

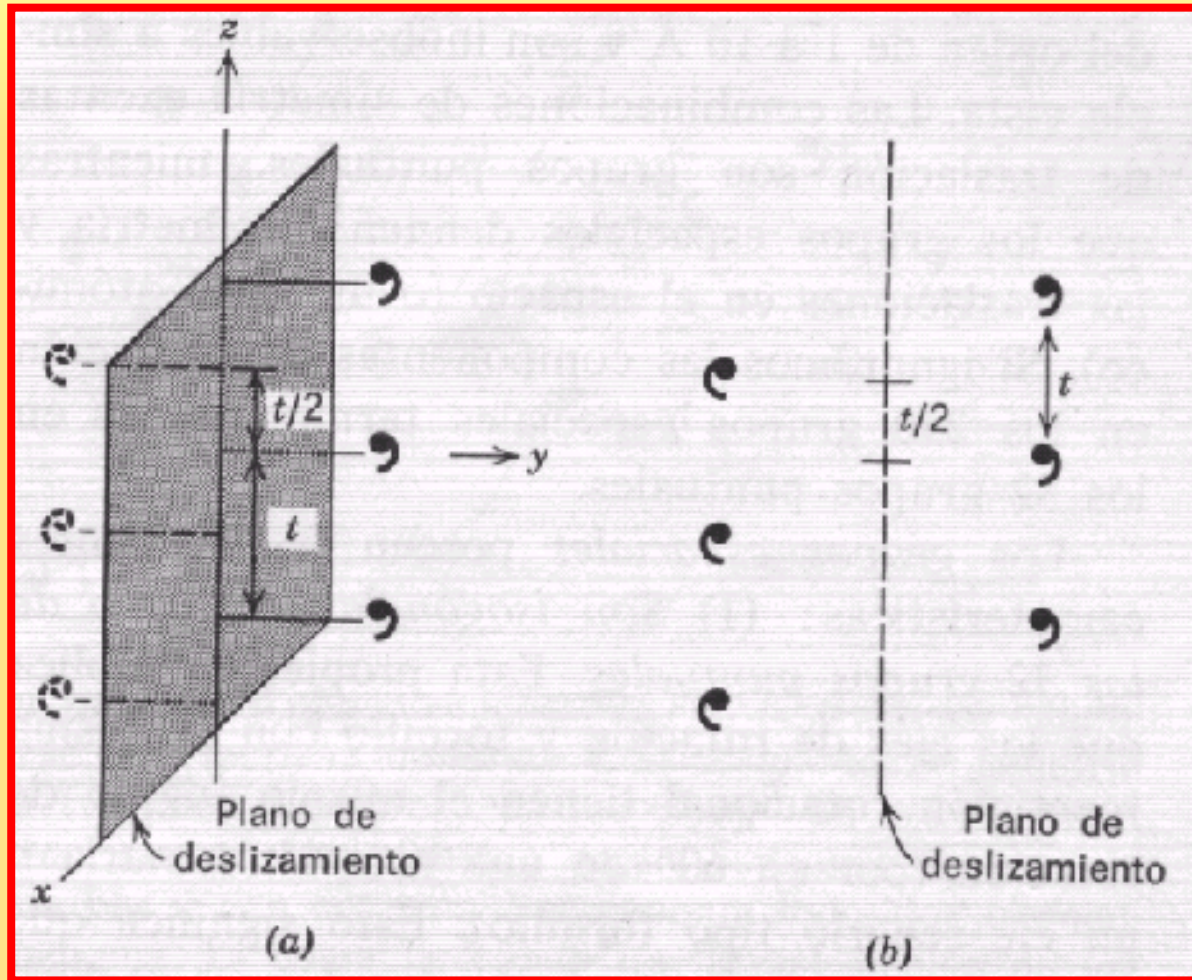
Inversión = centro de simetría

Producen diagramas **ENANTIOMORFOS**, porque el motivo no se superpone.

Plano de deslizo – reflexión

Combinación de plano de simetría con traslación

Deslizo - Reflexión



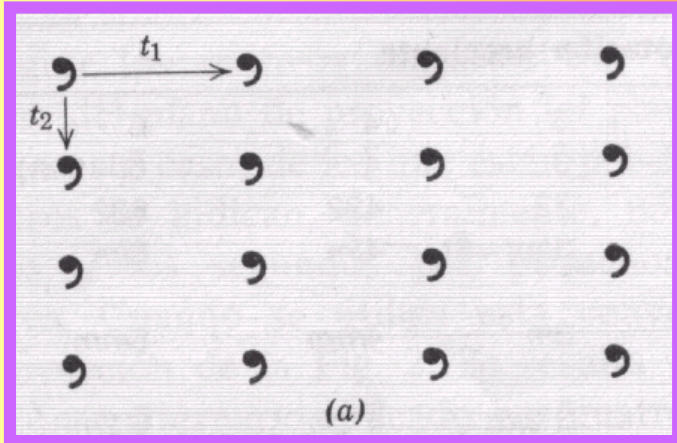
esquema tridimensional (a) y bidimensional (b)

Componente traslacional del deslizamiento (t). La combinación de deslizo-reflexión lleva un intervalo $t/2$

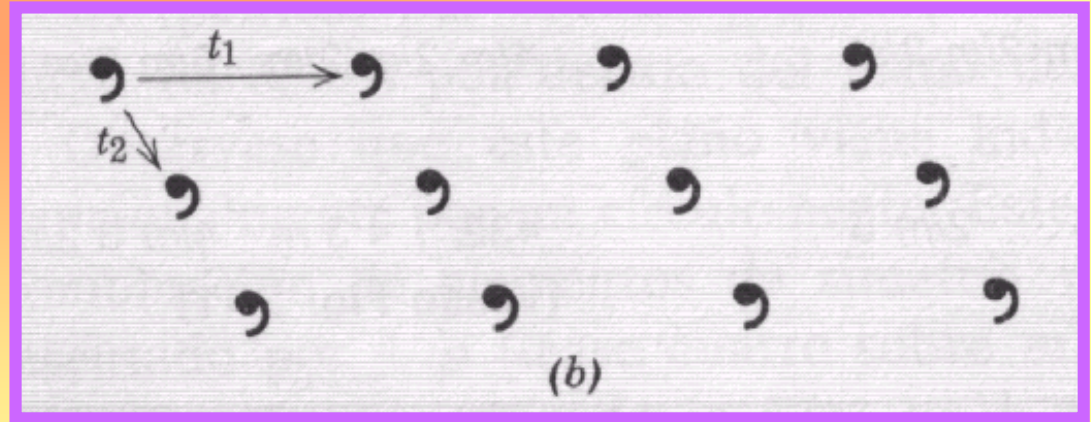
REDES DE TRASLACIÓN

El orden más básico en una secuencia de motivos que están distribuidos en el espacio en un diagrama **HOMOGENEO**, son las **REDES DE TRASLACION**.

Red Bidimensional: El orden de esta red puede expresarse en función de dos traslaciones (t_1 y t_2) que forman entre sí un ángulo de 90° ó $\neq 90^\circ$



90°



$\neq 90^\circ$

Redes Planas

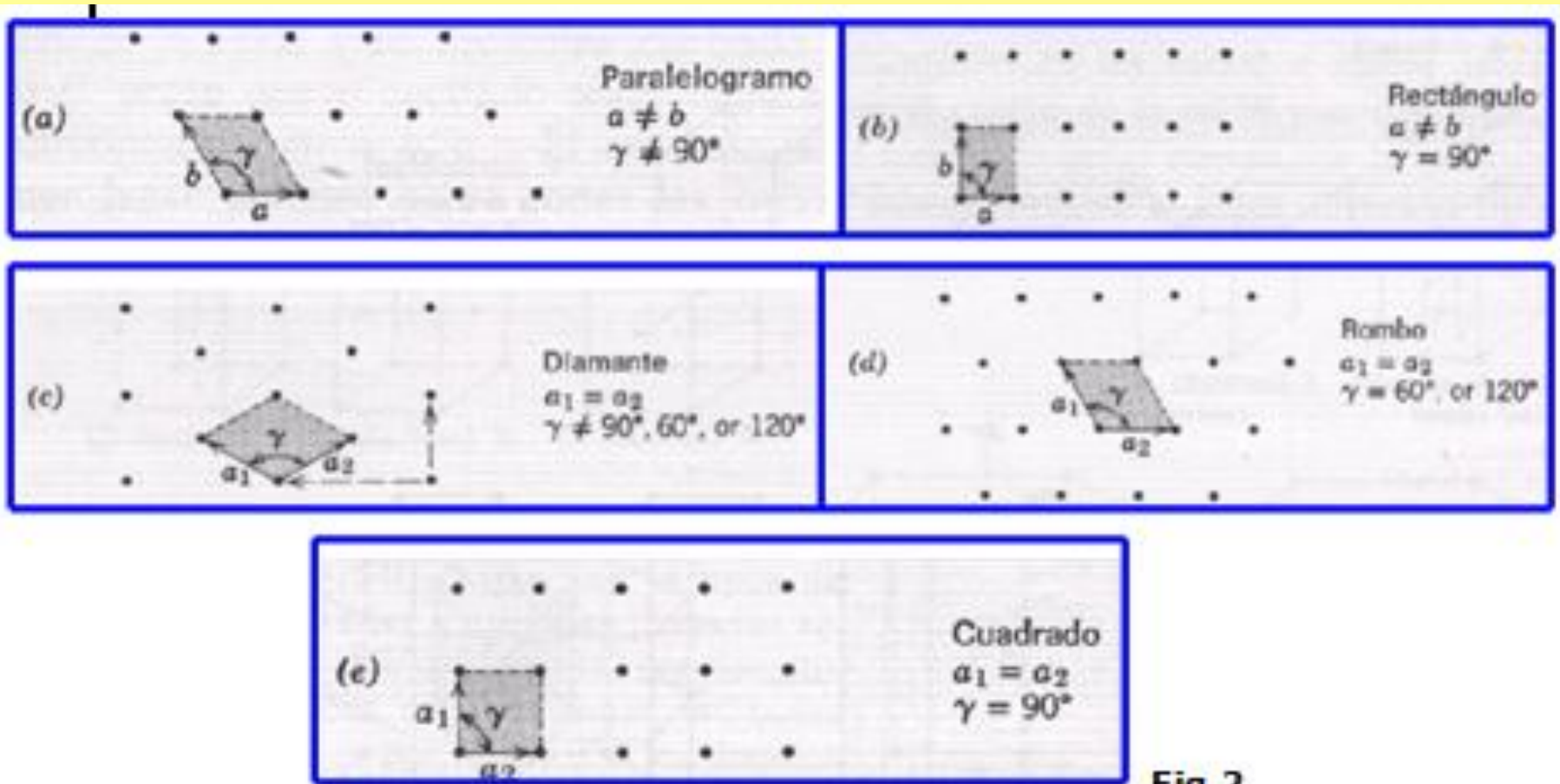
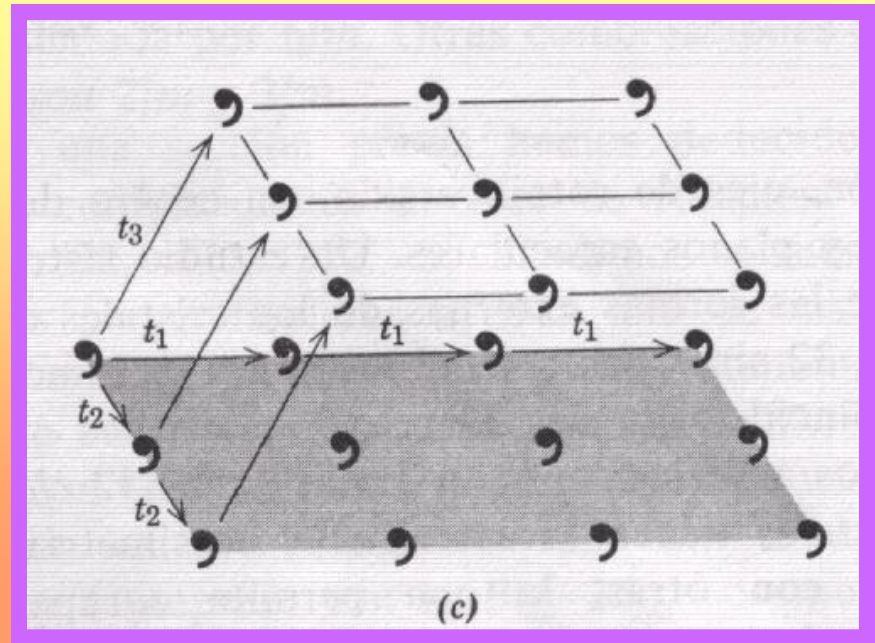


Fig.2

Sólo 5 tipos

Difieren solamente en la igualdad o desigualdad de las periodicidades ($t = a, b, \text{ etc}$) y variaciones en el ángulo (γ) entre las direcciones de traslación

Red Tridimensional: Un diagrama ordenado tridimensional puede obtenerse sumando además otro componente de traslación (t_3) en un plano distinto a los t_1 y t_2



Red periódica: diagrama hipotético de puntos, cada uno de los cuales posee un entorno idéntico al de cualquier otro punto del diagrama. No tiene un origen específico, ya que puede desplazarse paralelamente a sí misma.

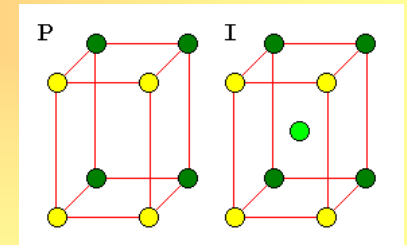
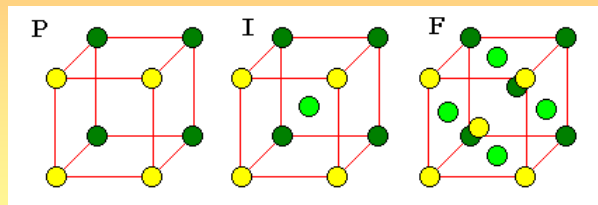
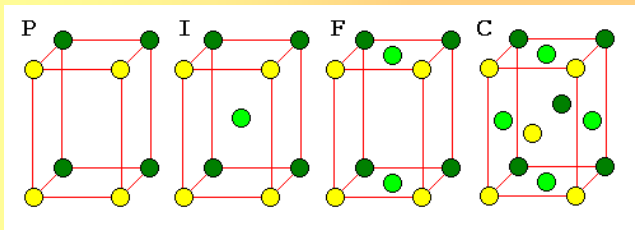
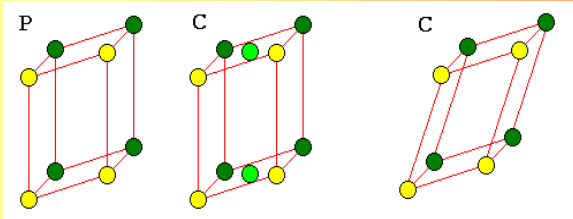
LAS CATORCE REDES TRIDIMENSIONALES DE BRAVAIS



Augusto Bravais (1811-1863)

Sólo hay catorce tipos de redes o formas únicas posibles en las que los puntos pueden distribuirse periódicamente en el espacio

Cualquier red puede ser representada por una celda unitaria, pero a veces es conveniente y apropiado elegir una celda múltiple

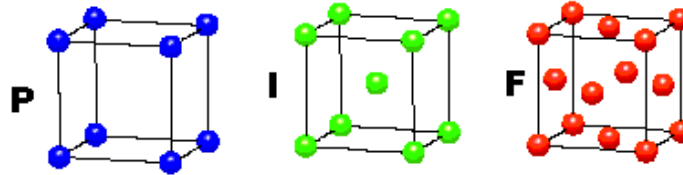


LAS CATORCE REDES TRIDIMENSIONALES DE BRAVAIS

Con sus longitudes y angulos axiales, agrupadas en los siete sistemas cristalinos (representan sus holoedrias)

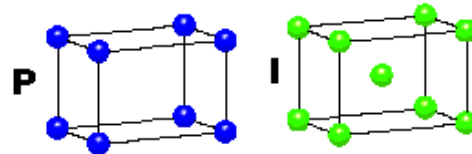
CUBICO

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



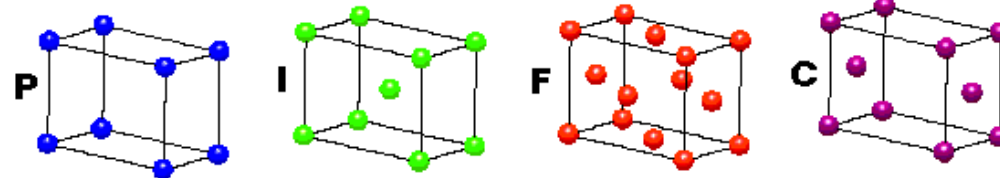
tetragonal

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



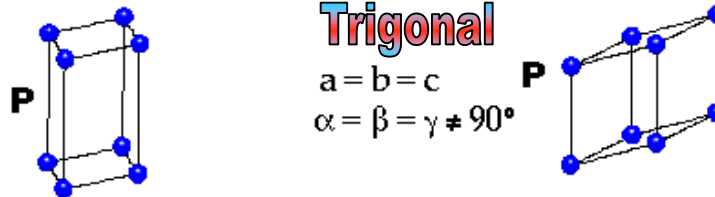
Ortorrombico

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Hexagonal

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$

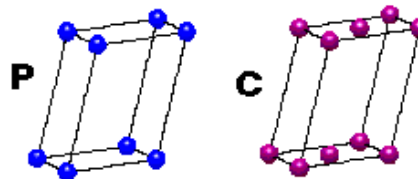


Trigonal

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

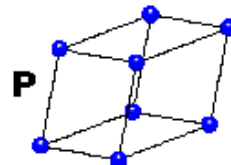
Monoclinico

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$\beta \neq 120^\circ$$



Triclinico

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



Cuatro tipos de celda unidad

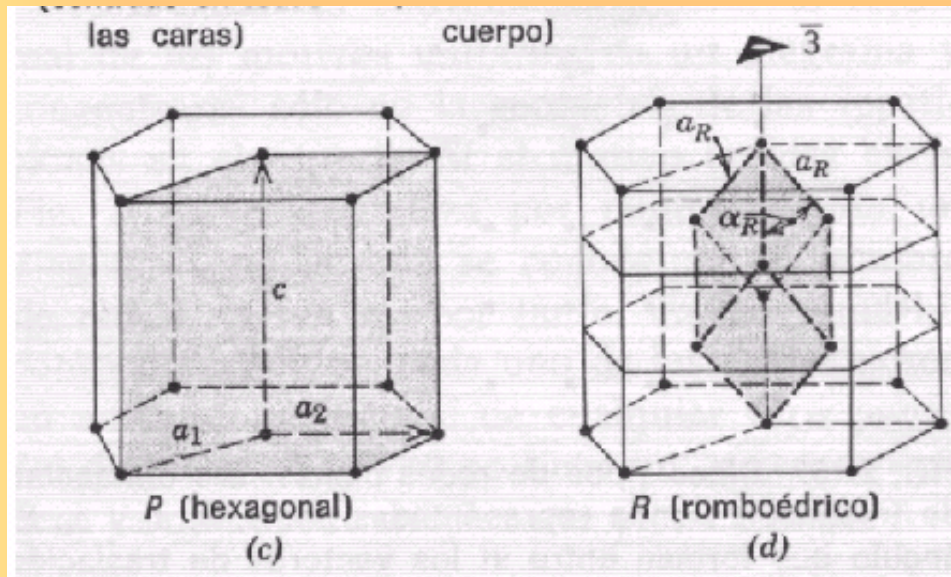
P = Primitiva

I = Centrada en el cuerpo

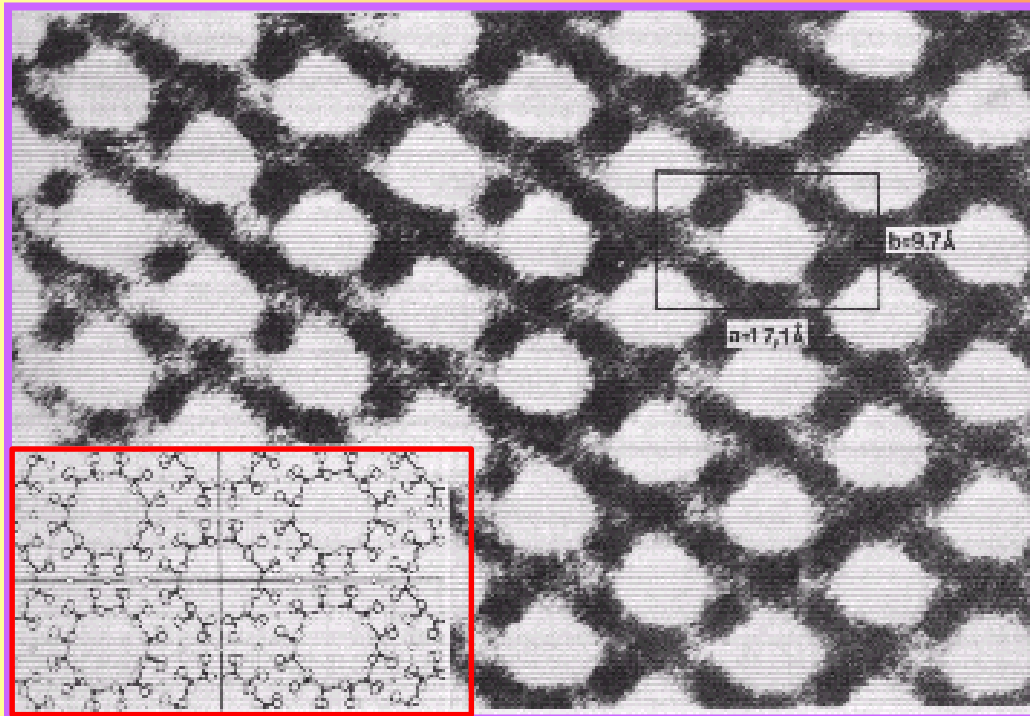
F = Centrada en las caras

C = Centrada en dos caras

Hexagonal (otro diseño)



La forma y tamaño de las celdas unitarias de los minerales vienen determinadas por técnicas de difracción de rayos X. El **Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución HRTEM**, ha permitido la observación directa de las imágenes de estructuras cristalinas.



Estructura del mineral *cordierita*. En un rectángulo se marca la celda unitaria ortorrómbica, y la distancia viene dada en Ángstrom ($\text{Å} = 10^{-9} \text{ m}$): **eje a=17,1Å y eje b=9,7Å**

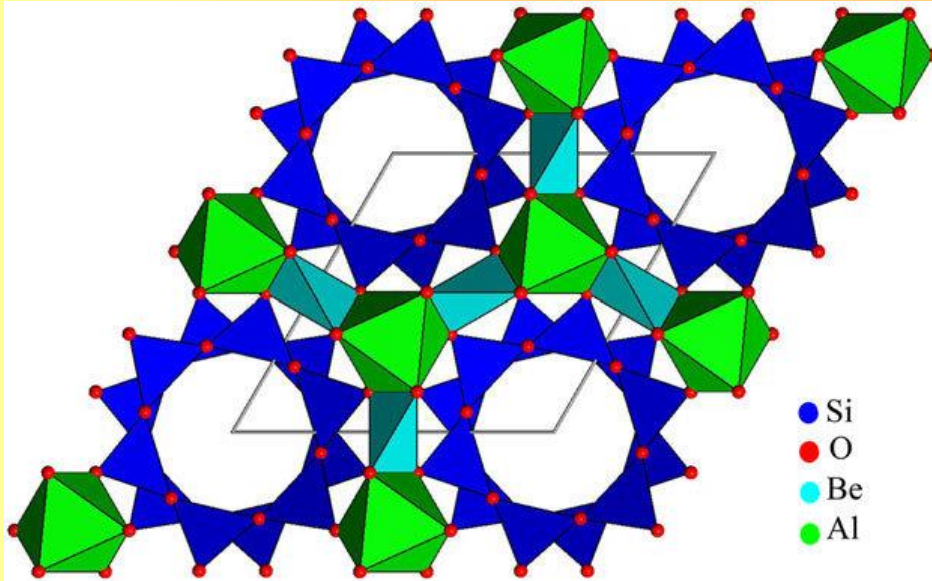
Izquierda-abajo: Estructura idealizada de la *cordierita*, determinada por **DRX**

Berilo



Ciclosilicato

Hexagonal



Modelo atómico

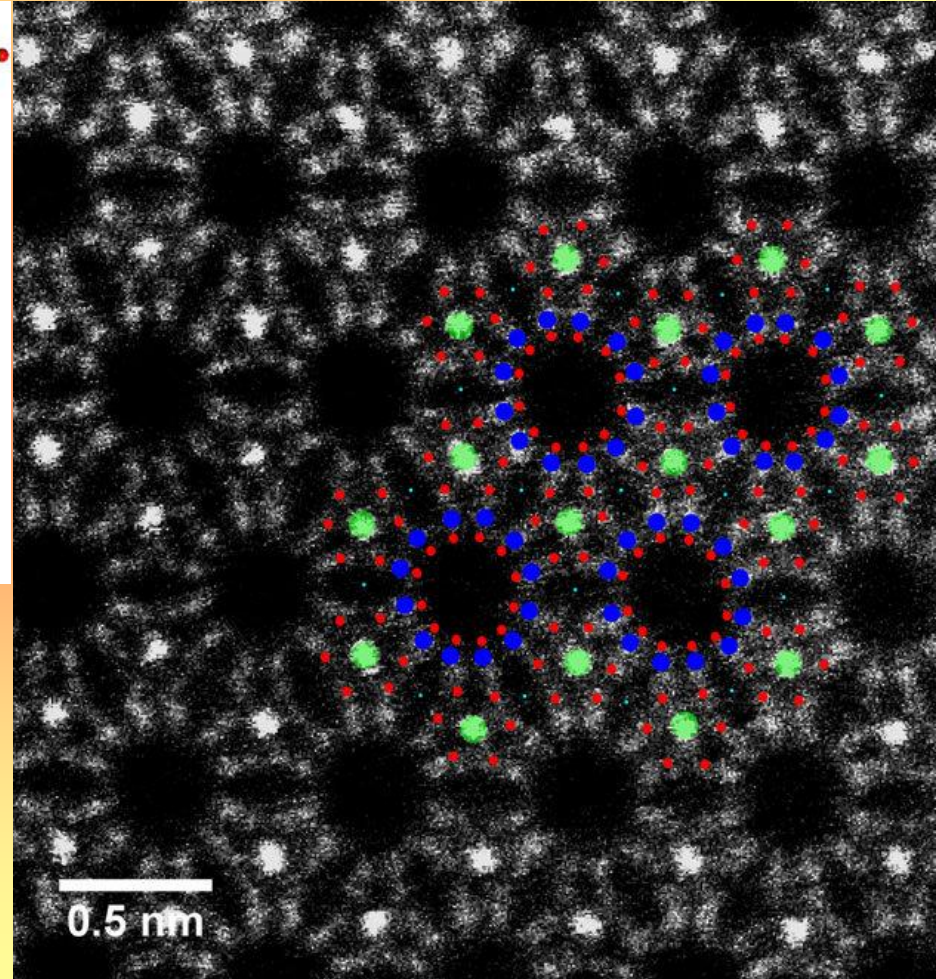


Imagen TEM

GRUPOS ESPACIALES

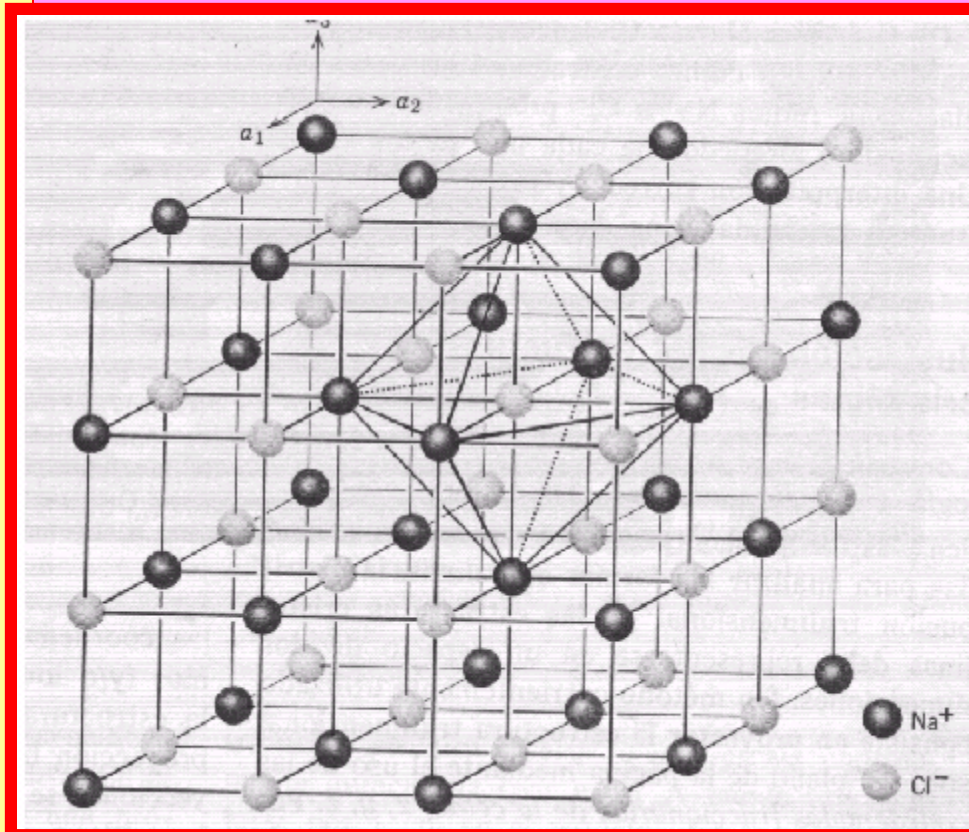
Combinación de elementos de simetría = 32 grupos de puntos o clases de simetría.

Tipos de celdas unitarias + tipos de redes + 32 grupos puntuales resultan en *14 Tipos de Redes de Bravais*.

Los **grupos espaciales** representan las diversas formas en que los motivos (tales como átomos en los cristales), pueden disponerse en el espacio en una distribución homogénea.

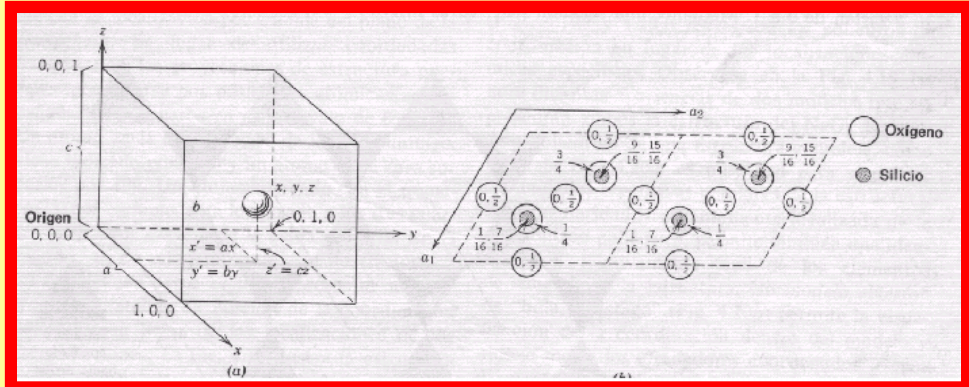
Los grupos espaciales reflejan el tipo de red, la simetría del grupo puntual y la presencia de elementos de simetría traslacionales como los ejes tipo **helicogiras** y planos de **deslizo reflexión**.

Los grupos espaciales reflejan el tipo de red, la simetría del grupo puntual y la presencia de elementos de simetría



$F 4/m \bar{3} 2/m$

**Estructura tipo
cloruro de sodio,
NaCl.
Coordinación seis
(octaédrica)
(NC=6)**



**Celda Unitaria con
sus parámetros**

Existen **230** formas distintas en que los elementos de simetría (incluyendo *helicogiras* y *plano de deslizamiento*), pueden combinarse con las redes espaciales. por lo tanto existen **230 grupos espaciales**.

Ejemplo de los 73 grupos espaciales "simples"

Triclinic:	$P 1; P \bar{1}$
Monoclinic:	$P 2; P m; P 2/m$ $C 2; C m; C 2/m$
Orthorhombic:	$P 222; P mm2; P 2/m 2/m 2/m$ $C 222; C mm2; A mm2; C 2/m 2/m 2/m$ $F 222; F mm2; F 2/m 2/m 2/m$ $I 222; I mm2; I 2/m 2/m 2/m$
Tetragonal:	$P 4; P \bar{4}; P 4/m; P 422; P 4mm; P \bar{4}2m;$ $P \bar{4}m2; P 4/m 2/m 2/m$ $I 4; I \bar{4}; I 4/m; I 422; I 4mm; I \bar{4}2m$ $I \bar{4}m2; I 4/m 2/m 2/m$
Trigonal: *	$P 3; P \bar{3}; P 312; P 321; P 3m1; P 31m;$ $P \bar{3}1 2/m; P \bar{3} 2/m 1$ $R 3; R \bar{3}; R 32; R 3m; R \bar{3} 2/m$
Hexagonal:	$P 6; P \bar{6}; P 6/m; P 622; P 6mm; P \bar{6}m2$ $P \bar{6}2m; P 6/m 2/m 2/m$
Isometric:	$P 23; P 2/m \bar{3}; P 432; P \bar{4}3m; P 4/m \bar{3} 2/m$ $I 23; I 2/m \bar{3}; I 432; I \bar{4}3m; I 4/m \bar{3} 2/m$ $F 23; F 2/m \bar{3}; F 432; F \bar{4}3m; F 4/m \bar{3} 2/m$

* trigonal = romboédrica

CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X

La aplicación de rayos X al estudio de los cristales constituyó el mayor impulso dado a la cristalografía.

Antes de 1912: se estudiaban los cristales (y minerales) por la forma externa, óptica, propiedades físicas (ej. exfoliación). Se deduce que los cristales tienen una **estructura ordenada**.

Roentgen (1895) descubre los rayos X usando rayos catódicos en tubos de descarga cubiertos con papel negro.

Rayos X = radiación electromagnética penetrante

Los experimentos sobre **RX** se realizaron en la **Universidad de Munich**

1912 - Max Von Laue, estaba interesado en los fenómenos de **interferencia** y utiliza los **RX** para el **estudio de los cristales**.

Sommerfeld, Groth y Ewald, estudiaban los rayos X y el comportamiento de la dispersión de la luz en los cristales

El objetivo: medir la longitud de onda de los rayos X, utilizando los cristales.

Las preguntas...

Si el cristal es una red de difracción tridimensional

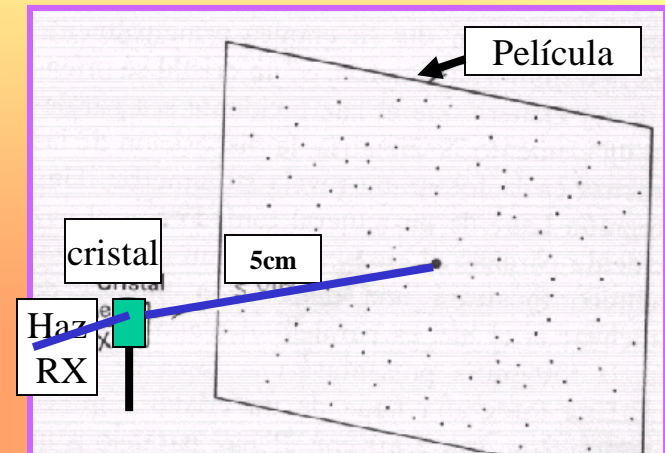
a) Es posible medir λ_{RX} si las dimensiones del cristal (redes, Å) se conocen?

b) Entonces si se conoce λ_{RX} se puede determinar el interespaciado de las redes!

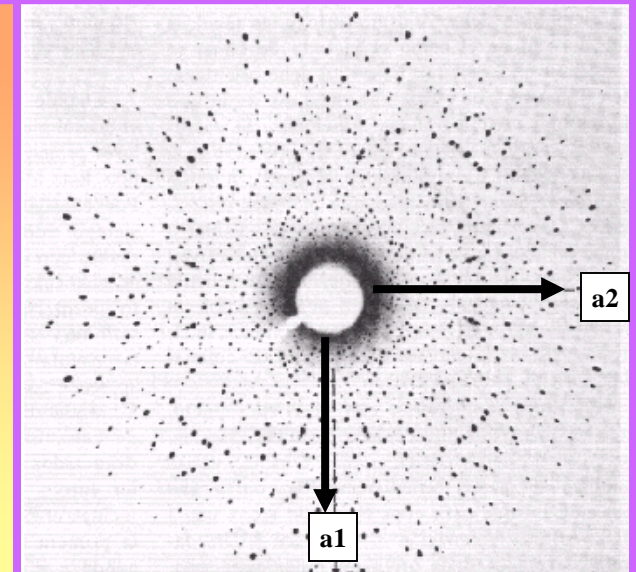
Fiedrich y Knipping llevaron a cabo el experimento

Un haz de rayos X es forzado a pasar por una lámina de exfoliación de **esfalerita, ZnS**, haciendo que el haz incidiera en una placa fotográfica.

El "revelado" mostró una serie de pequeñas manchas distribuidas geoméricamente alrededor de una mancha central grande producida por el haz directo de rayos X.



Fotografía de Laue con un cristal estacionario

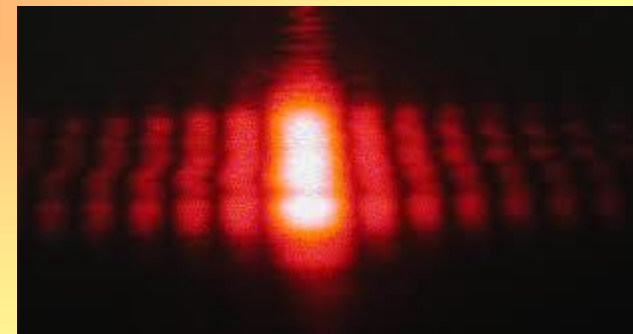
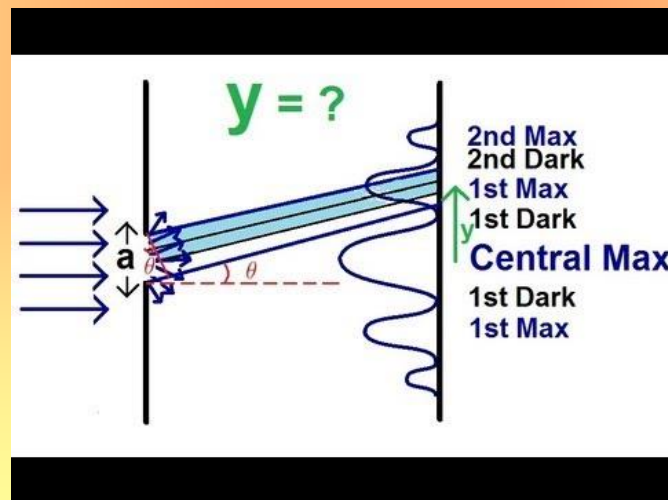
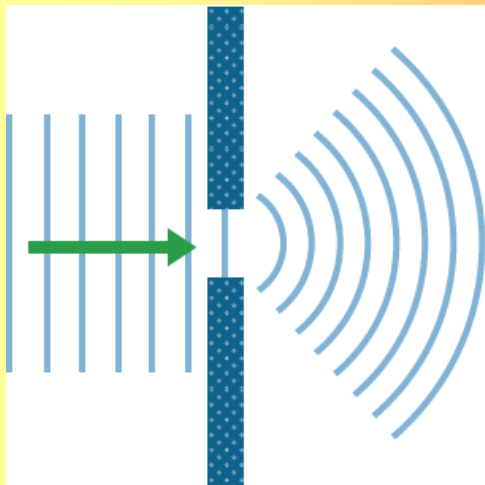


Ej. *Idocrasa* 4/m 2/m 2/m

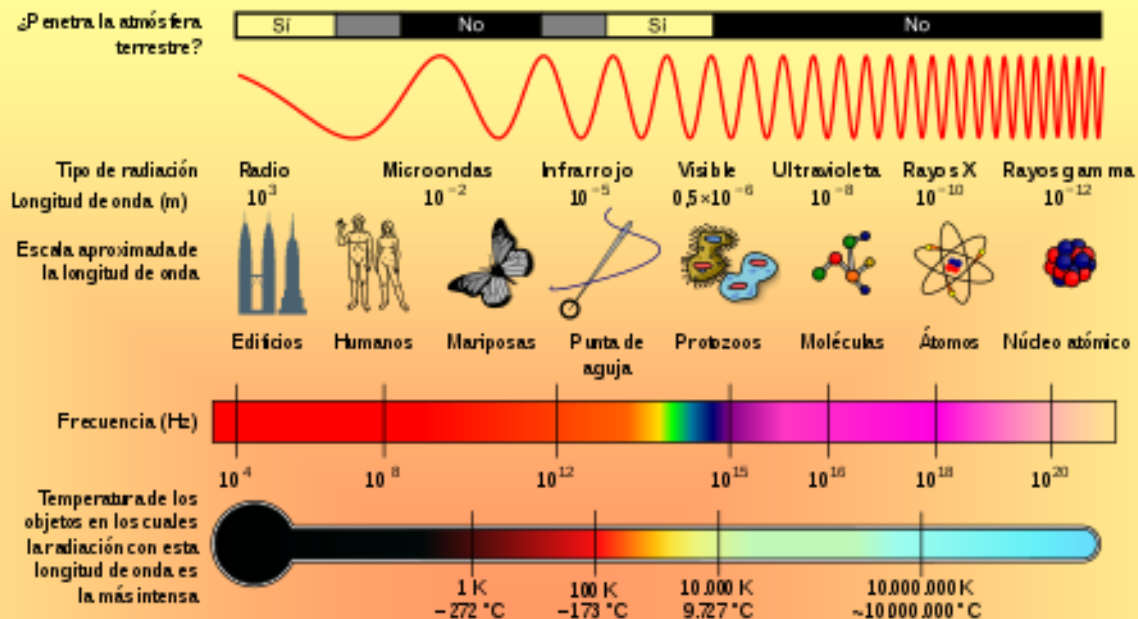
Difracción

Fenómeno físico que afecta a un frente de ondas al chocar con obstáculos: en consecuencia, las ondas se desvían de su trayectoria original.

El desvío resulta en interferencia mutua de las ondas (antes subparalelas) que, según su desfase, se suman (cresta + cresta; $n\lambda$) o se interfieren destructivamente (cresta + valle; $1/2 n\lambda$)



Espectro electromagnético de los rayos X



$$\lambda_{RX} \sim 100 \text{ \AA} \text{ a } 0.02 \text{ \AA}.$$

Los rayos X se producen cuando, en un tubo al vacío, los electrones generados en un filamento (e.g., W) calentado, se aceleran hasta chocar contra un ánodo de Cu, Mo o Fe que controla el tipo de RX que se forma.

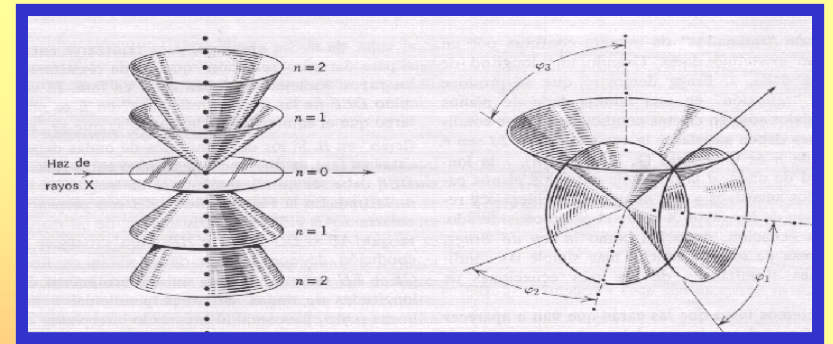
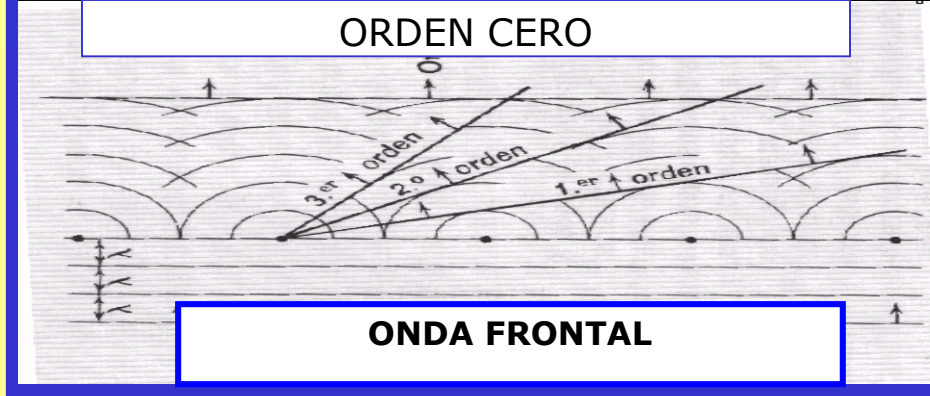
Mo 0,7107 Å

Cu 1,5418 Å

Co 1,7902 Å

Fe 1,9373 Å

Cr 2,2909 Å



Estructura cristalina = ordenamiento por *períodos de identidad* (repeticiones homogéneas) a lo largo de los ejes cristalográficos

Haz de rayos X + red cristalina = electrones vibran con la frecuencia de la radiación X incidente

Estos electrones vibrantes absorben parte de la energía de los rayos X y actuando como fuente de nuevos frentes de onda emiten (dispersan) esta energía como radiación X de la misma frecuencia y longitud de onda.

Las ondas dispersadas interfieren destructivamente, pero en algunas direcciones específicas se refuerzan entre sí para producir un efecto de ***interferencia constructiva*** (***difracción***).

En una fila de átomos regularmente espaciados que es bombardeada por rayos X, cada átomo puede considerarse como el centro de radiación de ondas esféricas.

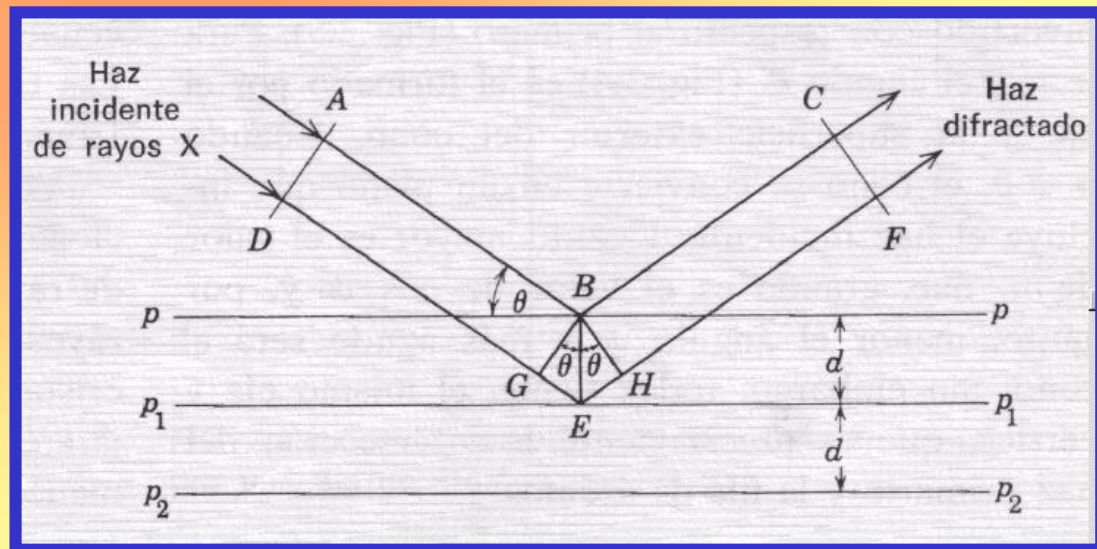
Ecuación de Bragg

Los rayos X difractados \cong reflexiones en planos reticulares del cristal

Para λ **definida** (depende del material) Bragg demostró que se produce una "reflexión" en una familia dada de planos paralelos sólo cuando

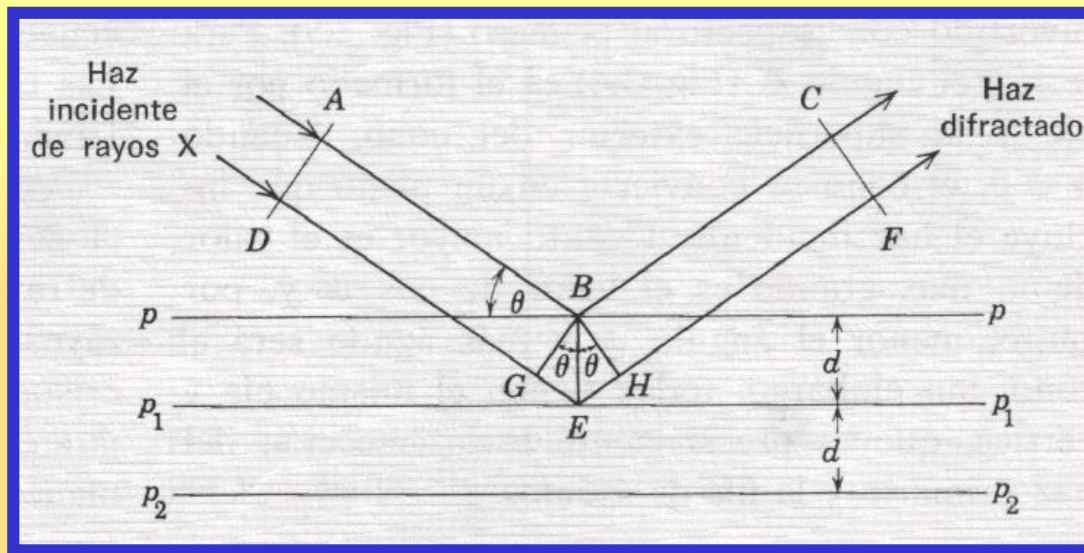
$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

- n N° entero (1,2,3,... n)
- λ longitud de onda
- d distancia entre planos paralelos sucesivos
- θ ángulos de incidencia de rayos X sobre el plano considerado



ECUACIÓN DE BRAGG $\rightarrow n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$

$$GE + EH = 2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda$$



Si $DEF > ABC$, para que las 2 ondas estén “en fase” es necesario que:

$$DEF - ABC = (n\lambda).$$

BG y **BH** son perpendiculares a **AB** y **BC**, respectivamente, de tal manera que **AB = DG** y **BC = HF**.

$$\mathbf{GE + EH \text{ debe ser } = n\lambda}$$

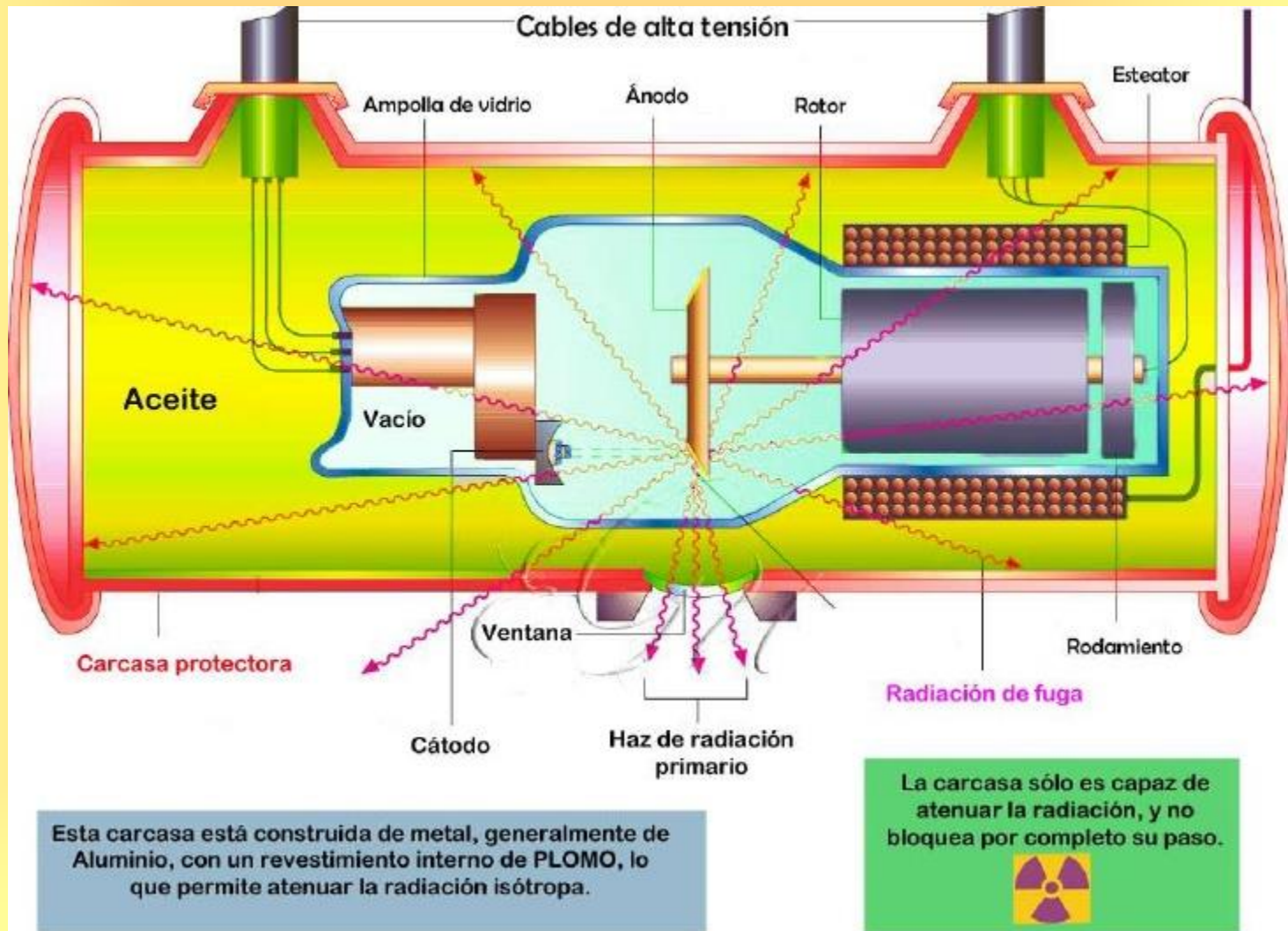
Si BE es perpendicular a las líneas p y p_1 y es igual al espacio interplanar (**d**), entonces

$$\text{En el triángulo } \mathbf{GBE}: d \text{ sen}\theta = \mathbf{GE}$$

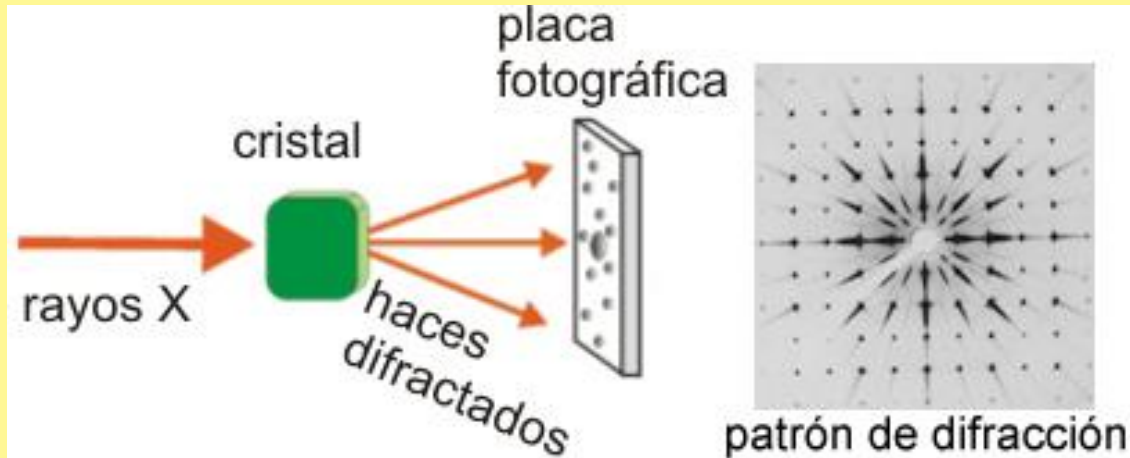
$$\text{En el triángulo } \mathbf{HBE}: d \text{ sen}\theta = \mathbf{EH}$$

Producción de Rayos X

Tubo de Rayos X. El dispositivo que permite la producción de rayos X se llama tubo



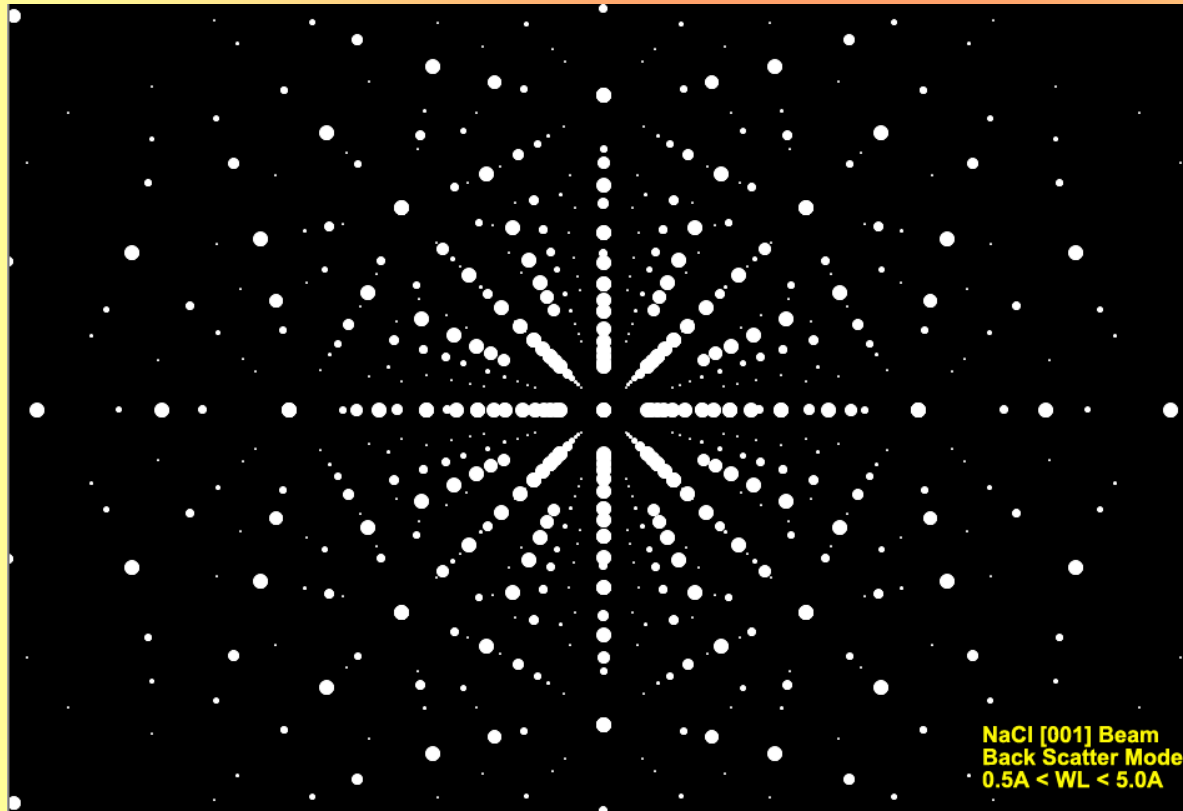
Método de cristal único estacionario (Método de Laue)



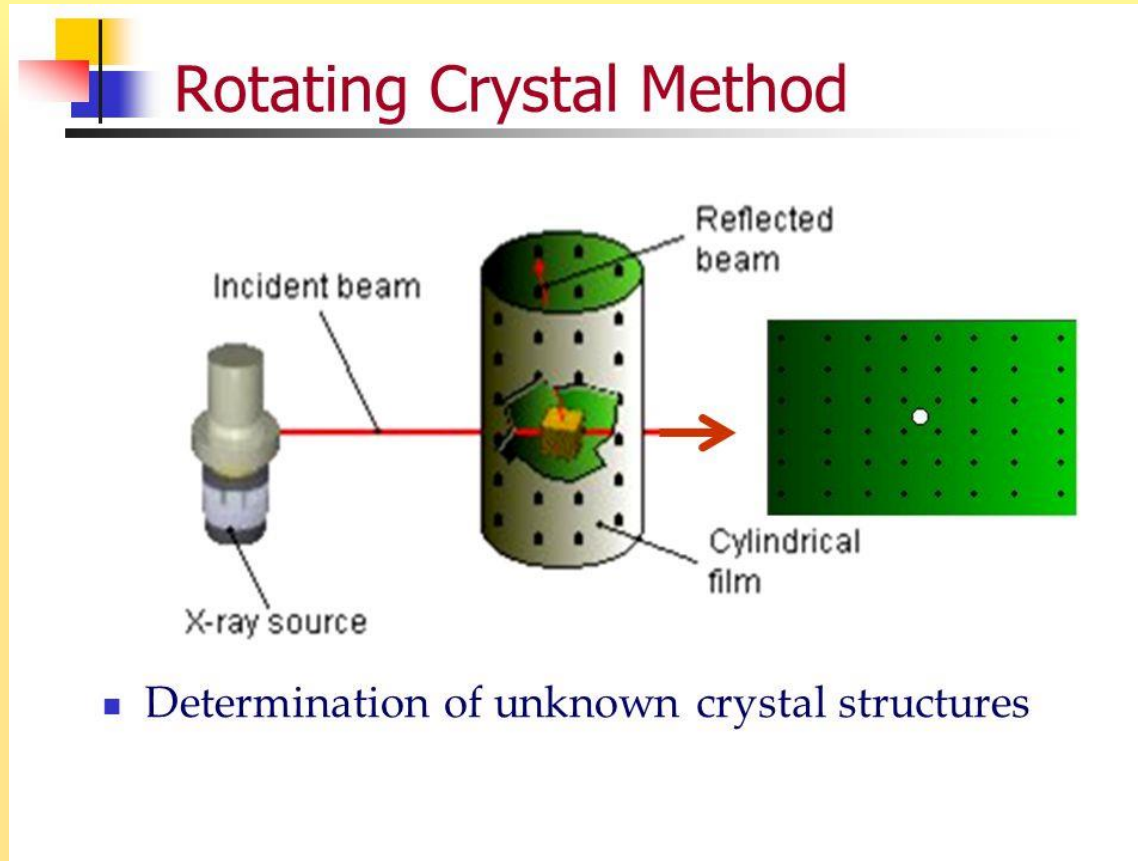
Muy antiguo
Actualmente sólo
para simetría

θ es fijo
Rayos X como
espectro (múltiples λ)

$(2d \sin \theta)/n$ debe estar
comprendida en el
rango de λ s que
produce el tubo

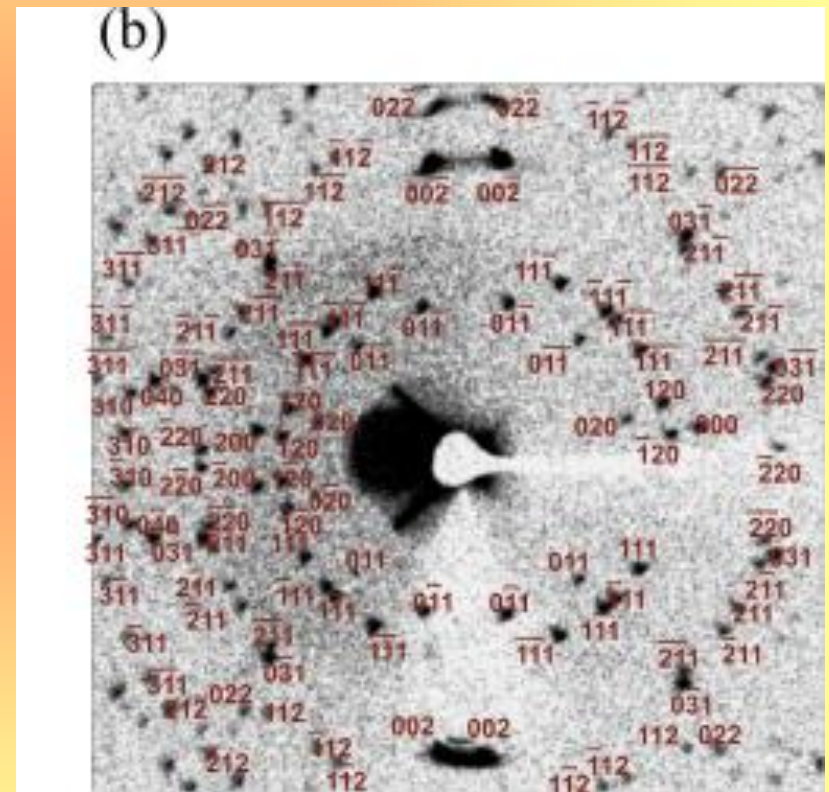
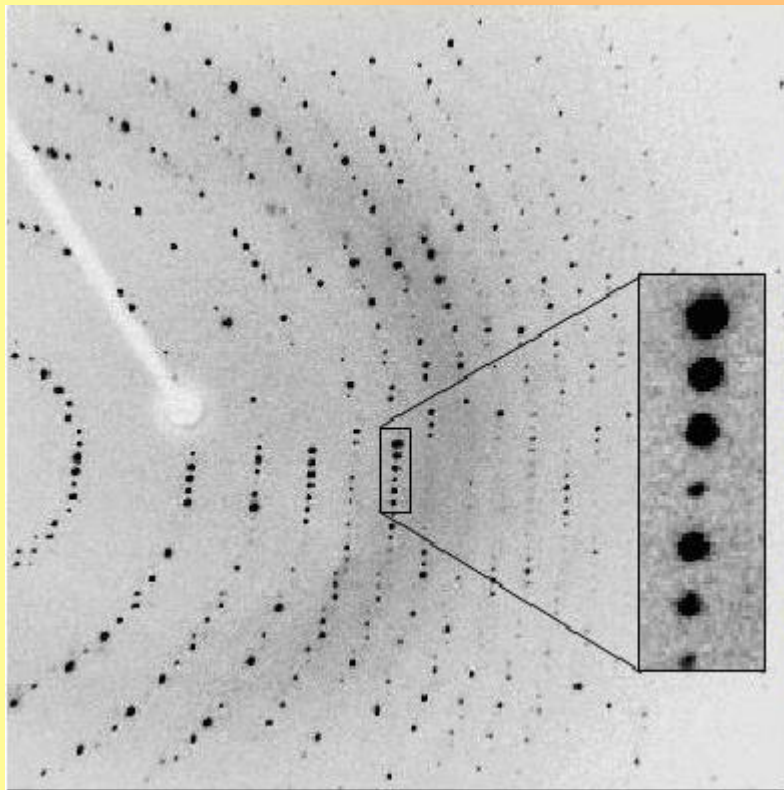


Método de cristal único rotacional (Weissenberg)



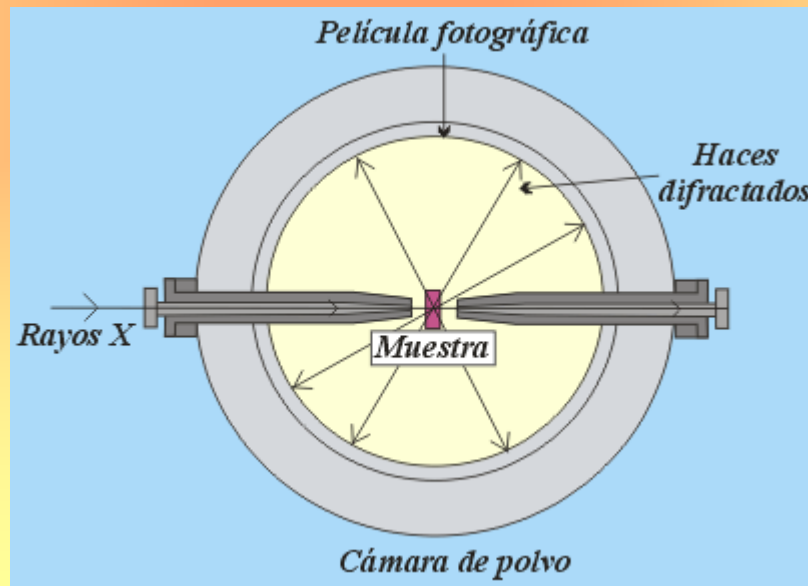
- Cristal montado con eje perpendicular a haz de rayos X monocromático. Debemos disponer de un cristal sencillo ($> 200 \mu\text{m}$) de la especie mineral.
- Se coloca una película fotográfica y el cristal se rota frente al haz
- Eventualmente se exponen distintos planos reticulares que difractan los rayos de determinadas $n\lambda$

Patrón típico de DRX de un cristal e interpretación obtenida por el método de Weissenberg

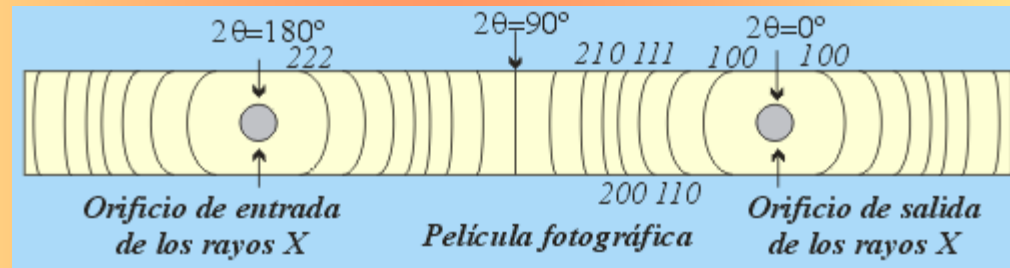


Método del polvo

- Para el estudio cristalográfico de especies que no se presentan (o no es posible obtener) en forma de monocristales
- La muestra es pulverizada para exponer múltiples cristalitos desorientados a un haz de rayos X
- Múltiples cristales desorientados en la muestra difractan los rayos X a distintos ángulos de incidencia, según la separación (d) de diferentes planos reticulares de la celda elemental.

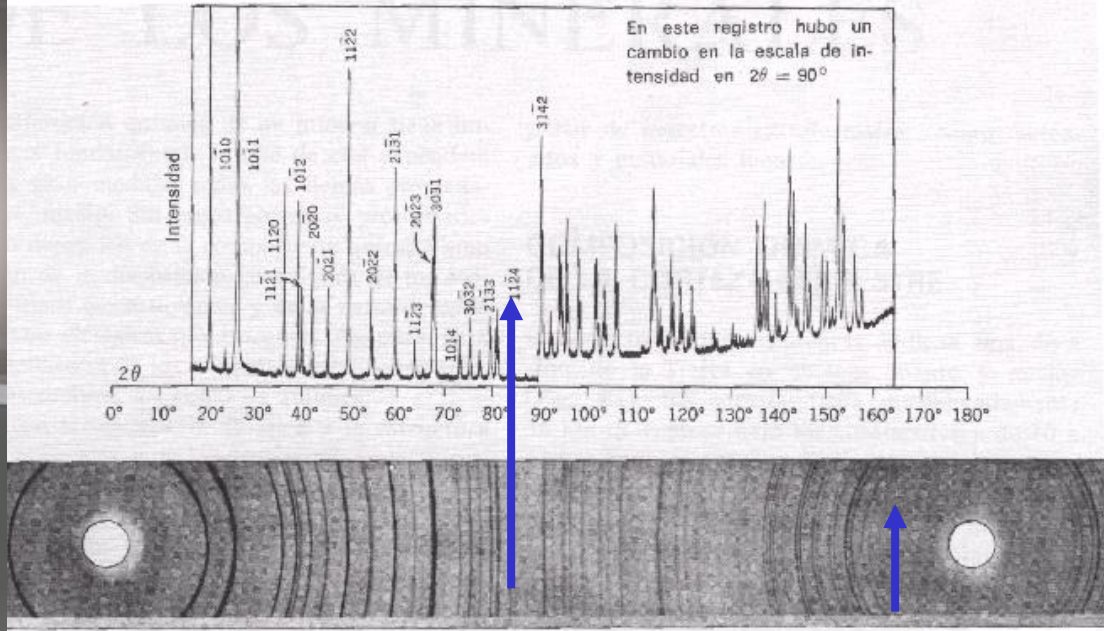
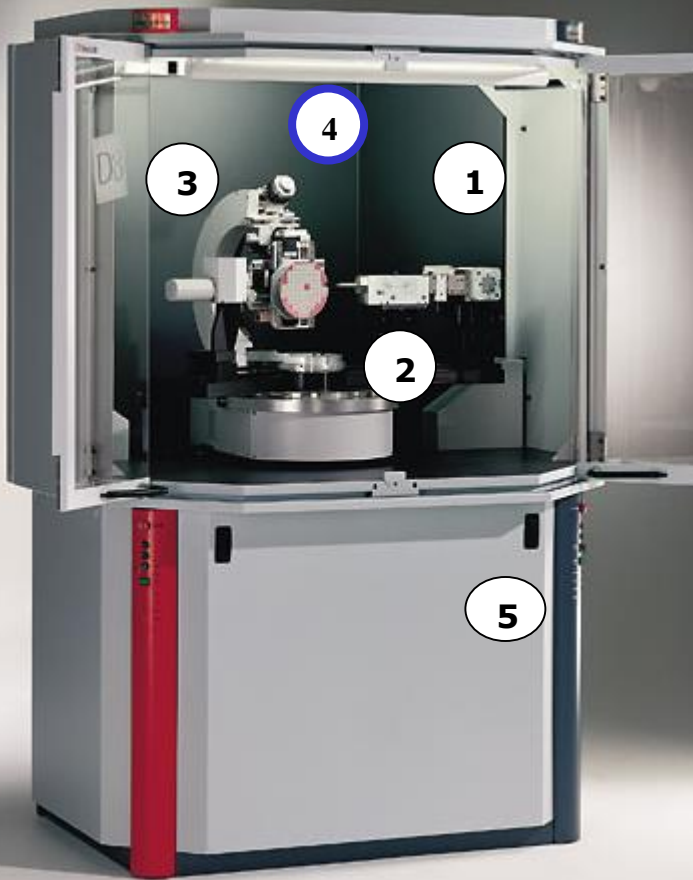


- La mayoría de los cristales de la muestra no producen difracción
- Normalmente hay un número suficiente de planos reticulares orientados correctamente como para que la intensidad de la difracción sea lo bastante importante y quede registrada



Antiguamente se usaba una película fotográfica que registraba las difracciones como bandas claras (iluminadas) en forma de arcos

Difractograma moderno: diagrama de picos

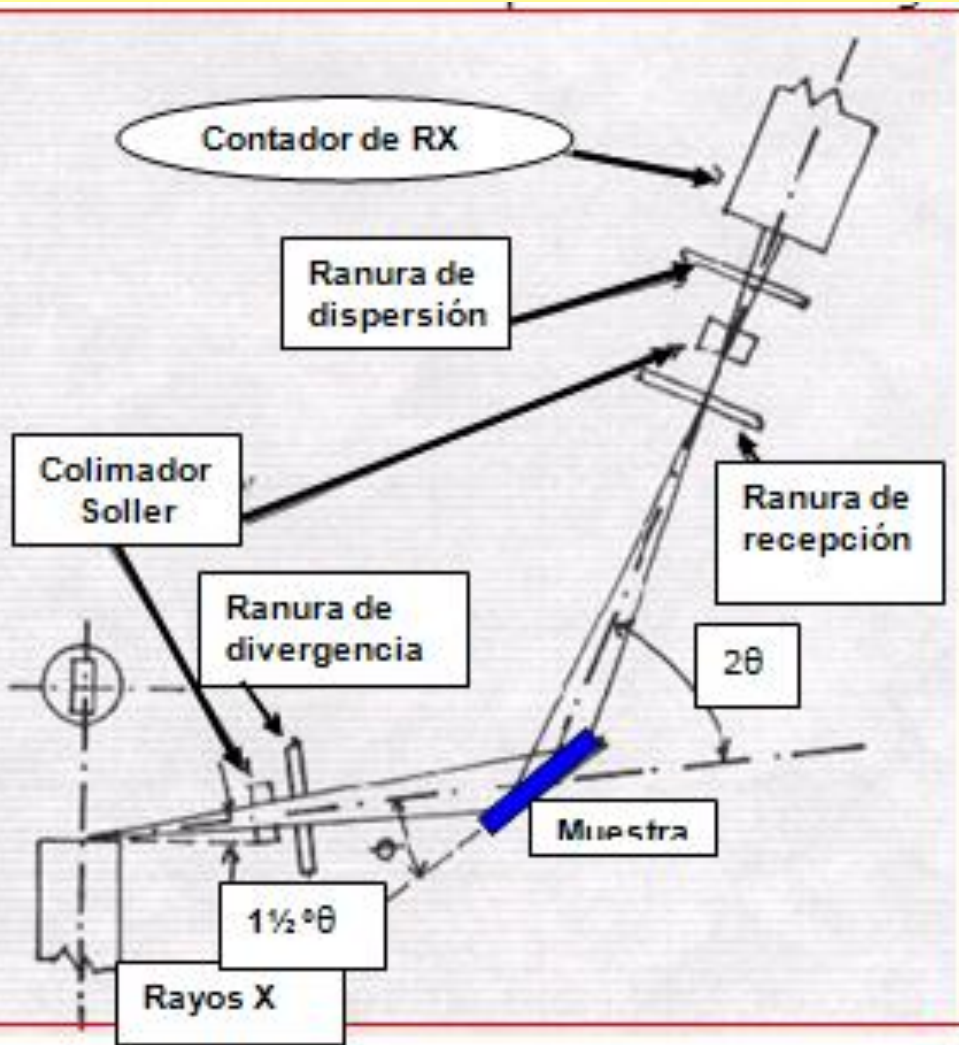


Difractómetro moderno

Comparación entre un difractograma y una película de mineral de *cuarzo*. En el registro del difractograma se indican los índices de Miller de los planos del cristal, que originan los diversos picos de difracción. En la película se observan arcos de círculo de distinta intensidad.

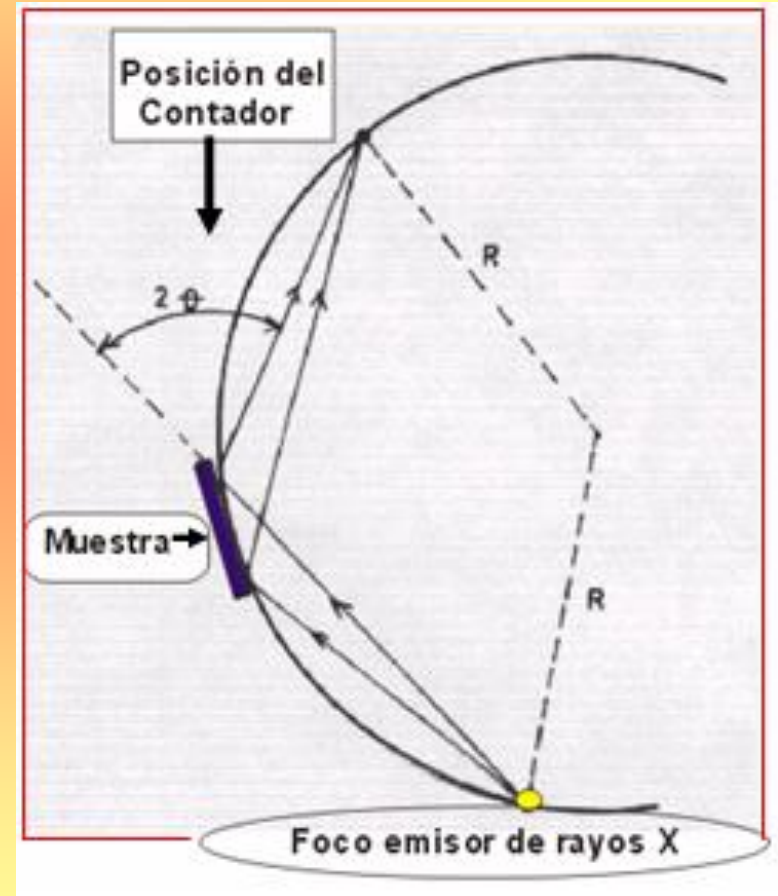
Difractómetro automatizado **de polvo** de rayos X, con cabina de seguridad en posición abierta. (1) Tubo de rayos X. (2) Portador de muestras de polvo. (3) Detector de rayos X. (4) Mecanismo del goniómetro. (5) Controles del generador de rayos X.

Método del polvo



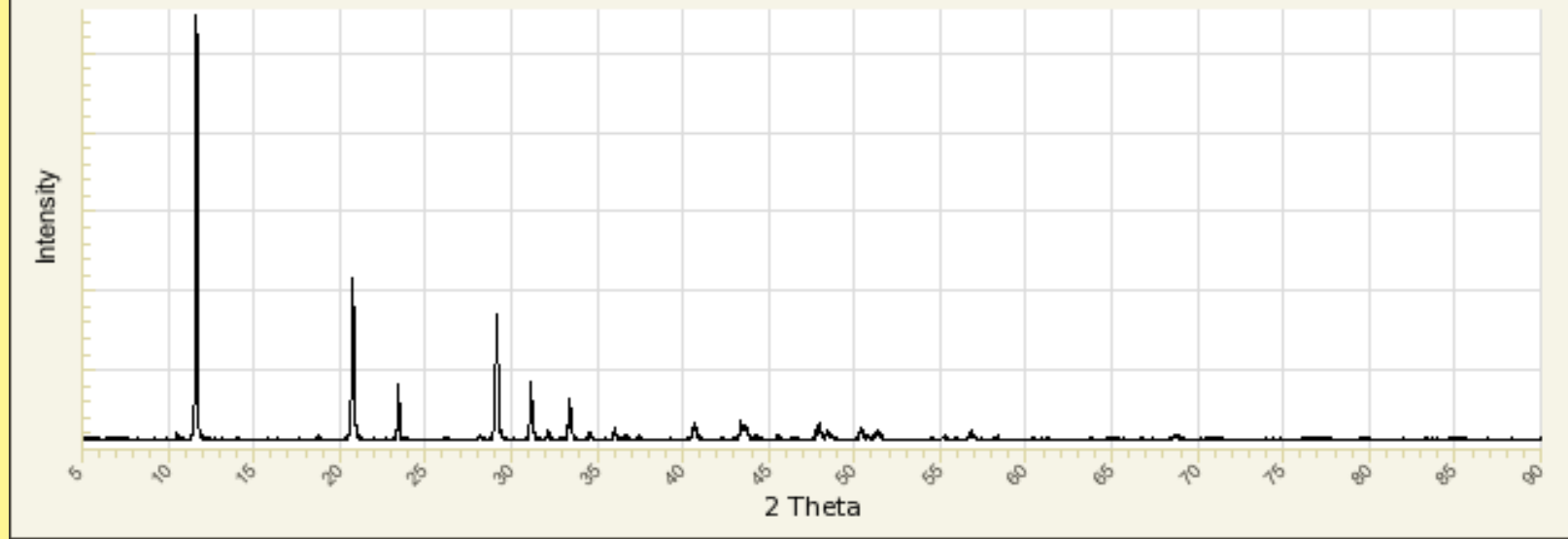
Esquema de un goniómetro vertical de difracción y su sistema de colimación.

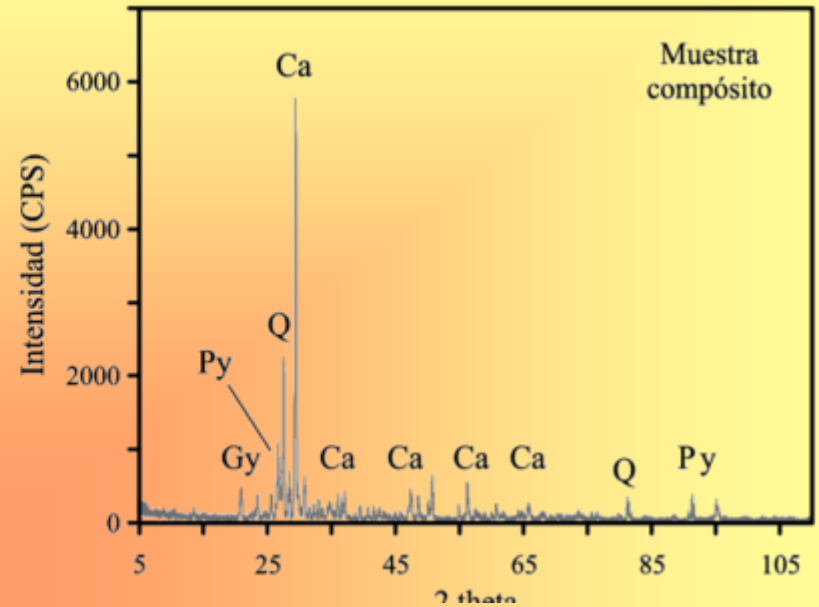
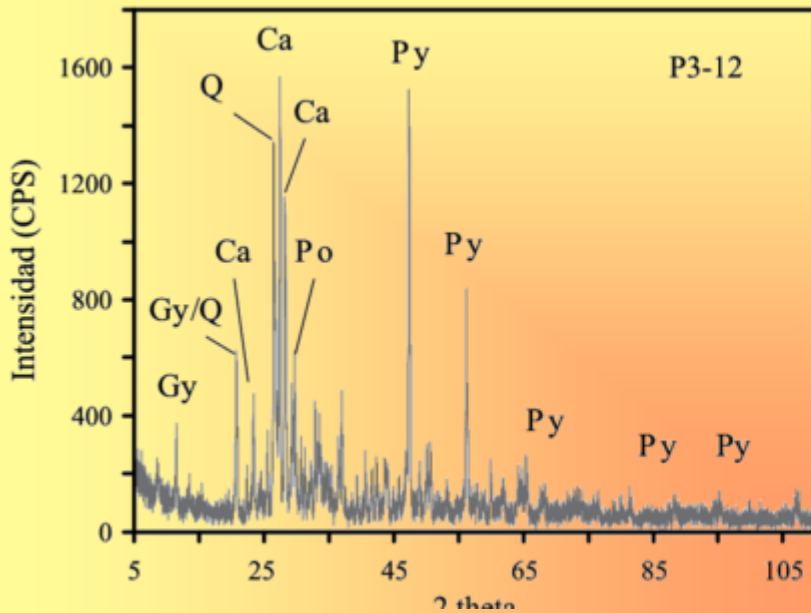
- Haz de RX fijo
- Detector giratorio unido al goniómetro mide el 2θ



Principio geométrico del goniómetro de difracción.

Gypsum





Difractogramas de muestras de polvo

Diagramas de picos

Mezclas de Pirita (Py)

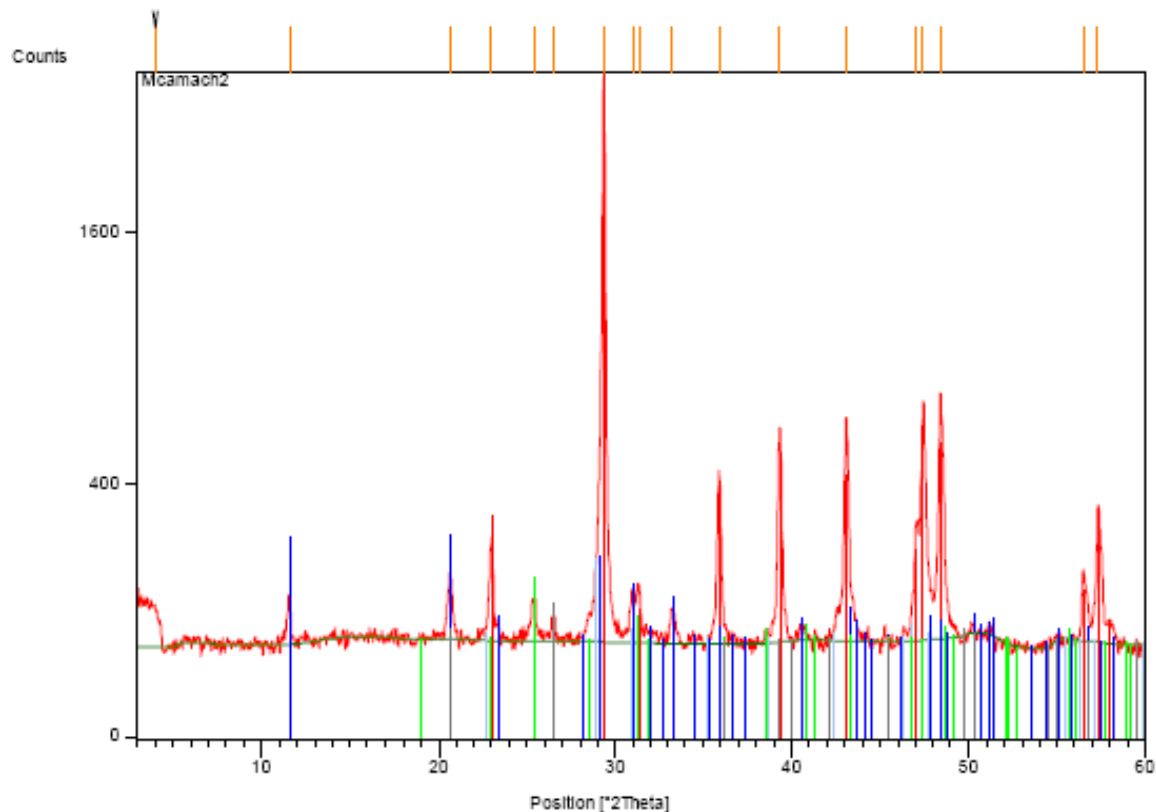
Pirrotina (Po)

Calcita (Ca)

Cuarzo (Q)

Yeso (Gy)

Graphics:



Identified Patterns List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula
Rojo	01-072-1937	64	Calcite	Ca C O_3
Azul	00-033-0311	30	Gypsum, syn	$\text{Ca S O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O}$
Verde	01-072-0916	28	Anhydrite	$\text{Ca (S O}_4 \text{)}$
Gris	01-089-8938	16	Quartz β -alpha	Si O_2

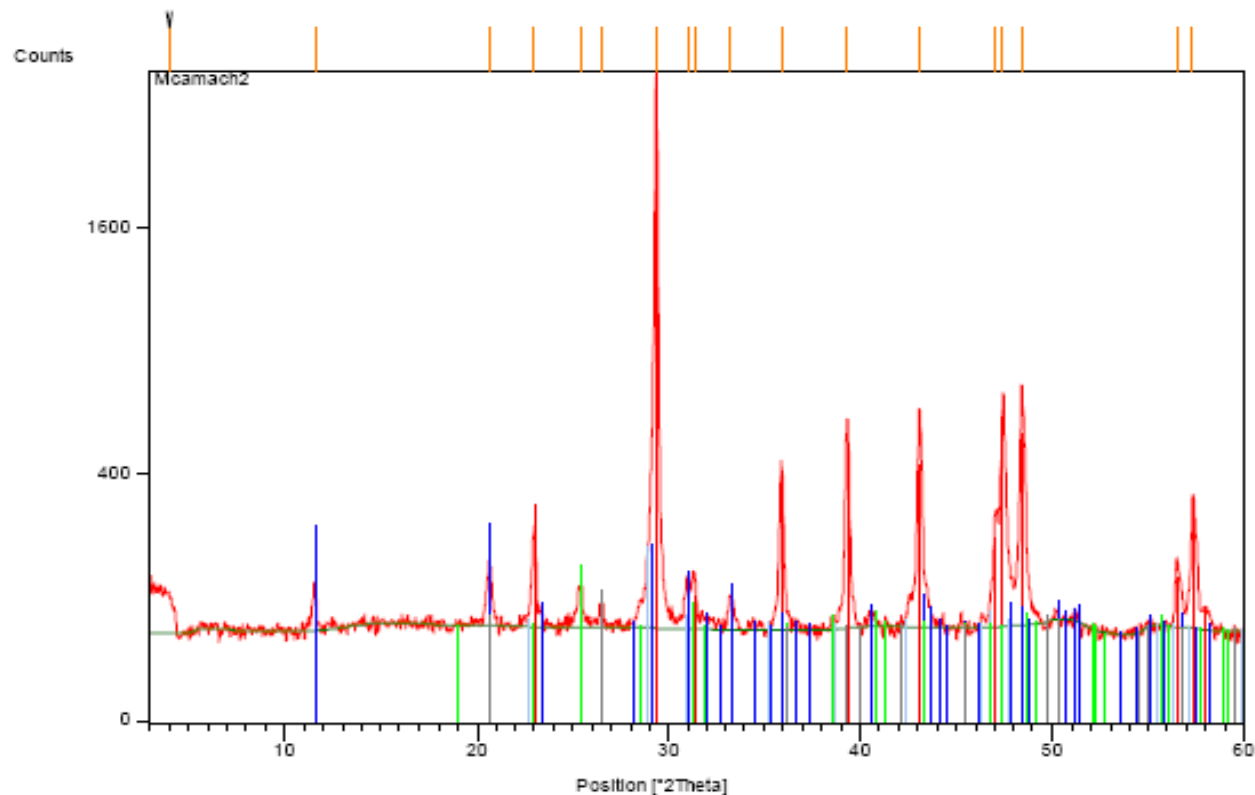
Datos relevantes: 2θ e Intensidad relativa del pico

Peak List:

Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	Height [cts]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]	Matched by
3.9733	54.13	22.23831	1.97	
11.5700	72.78	7.64850	2.66	00-033-0311
20.6530	110.38	4.30073	4.03	00-033-0311; 01-089-8938
22.9938	192.15	3.86794	7.01	01-072-1937; 01-072-0916
25.4094	63.64	3.50543	2.32	01-072-0916
26.4837	31.23	3.36563	1.14	01-089-8938
29.3402	2741.12	3.04413	100.00	01-072-1937
31.0200	124.92	2.88301	4.56	00-033-0311
31.3802	90.76	2.85074	3.31	01-072-1937; 01-072-0916
33.2834	51.03	2.69195	1.86	00-033-0311
35.9200	390.27	2.50018	14.24	01-072-1937; 00-033-0311
39.3222	540.32	2.29134	19.71	01-072-1937; 00-033-0311; 01-089-8938
43.0585	560.05	2.10078	20.43	01-072-1937
47.0428	231.93	1.93173	8.46	01-072-1937
47.4351	650.01	1.91667	23.71	01-072-1937; 01-072-0916
48.4170	683.05	1.88007	24.92	01-072-1937; 00-033-0311
56.4784	115.70	1.62936	4.22	01-072-1937
57.2819	252.61	1.60707	9.22	01-072-1937

Un programa en una computadora hace una búsqueda comparativa de posiciones e intensidades, determinando las especies minerales más probables para el diseño de picos obtenido

Graphics:



Identified Patterns List:

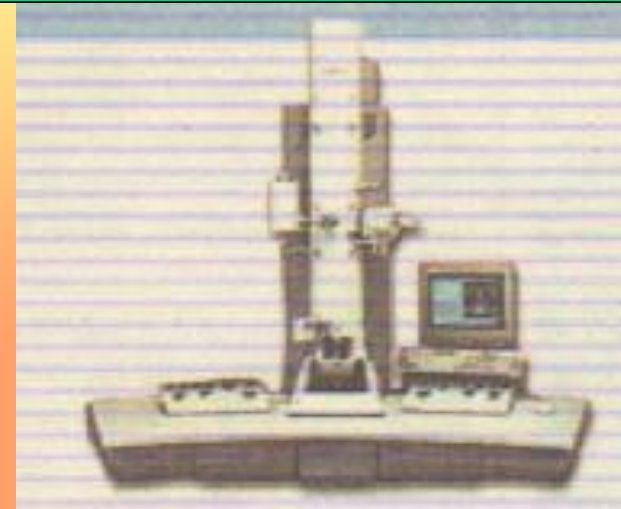
Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula
Rojo	01-072-1937	64	Calcite	Ca C O_3
Azul	00-033-0311	30	Gypsum, syn	$\text{Ca S O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2 \text{ O}$
Verde	01-072-0916	28	Anhydrite	$\text{Ca (S O}_4 \text{)}$
Gris	01-089-8938	16	Quartz α -alpha	Si O_2

MEB(SEM) Microscopio Electrónico de barrido o Escáner

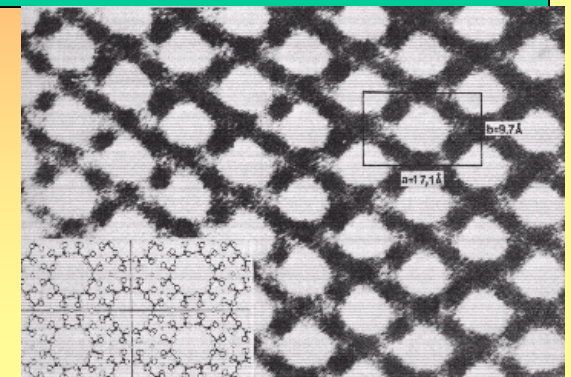
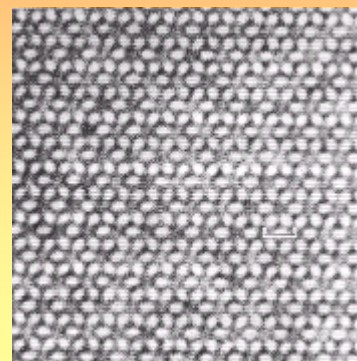
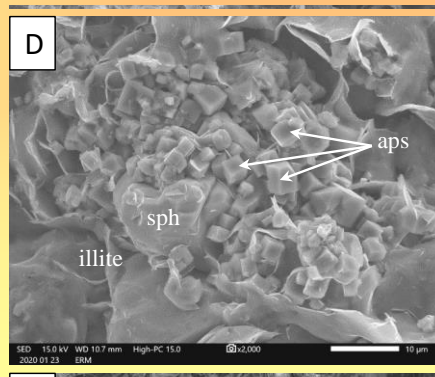
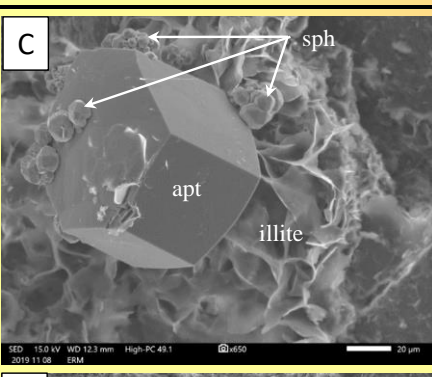


Utiliza un haz de electrones
Puede amplificar la imagen
más de 100.000 de veces

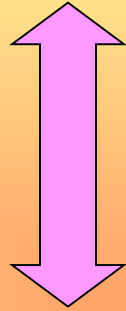
MET (TEM) o HRTEM Microscopio Electrónico de Transmisión



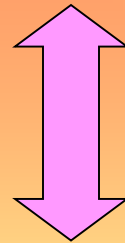
Emplea un haz de electrones
Puede amplificar la imagen
1.000.000 de veces



ALGUNAS ÁREAS DE APLICACIÓN DE LA CRISTALOGRAFÍA



CRISTALOQUÍMICA



PROPIEDADES FÍSICAS

CRISTALOQUÍMICA



```
graph TD; A[CRISTALOQUÍMICA] --> B[OBJETO]; B --> C[EXPLICACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE]; C --> D[COMPOSICIÓN QUÍMICA]; C --> E[ESTRUCTURA INTERNA]; C --> F[PROPIEDADES FÍSICAS];
```

The diagram is a flowchart with a yellow background. At the top is a purple-bordered box containing the text 'CRISTALOQUÍMICA'. A green arrow points down from this box to a smaller yellow box with a green border containing the text 'OBJETO'. From the 'OBJETO' box, a purple arrow points down to a wide purple-bordered box containing the text 'EXPLICACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE'. From the bottom center of this wide box, three purple arrows branch out downwards to three separate purple-bordered boxes. The left box contains 'COMPOSICIÓN QUÍMICA', the middle box contains 'ESTRUCTURA INTERNA', and the right box contains 'PROPIEDADES FÍSICAS'. All text is in bold, uppercase letters.

OBJETO

EXPLICACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE

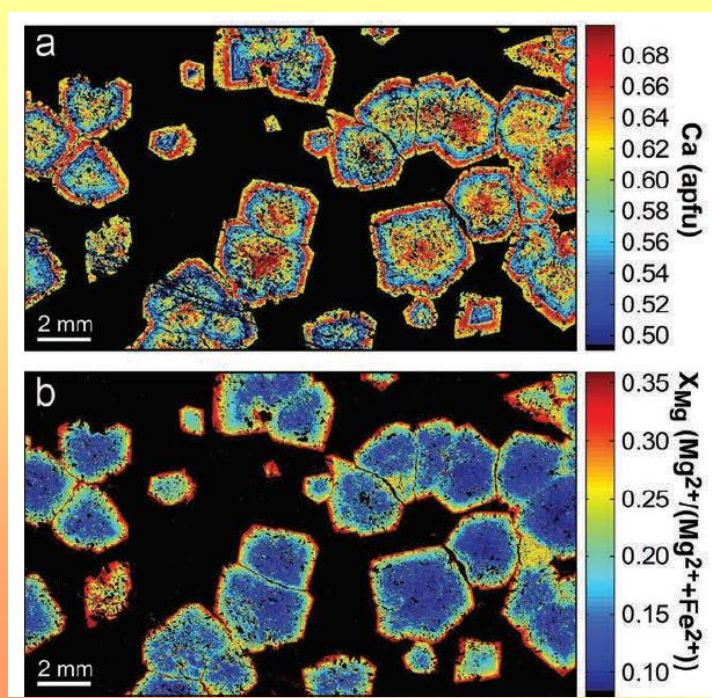
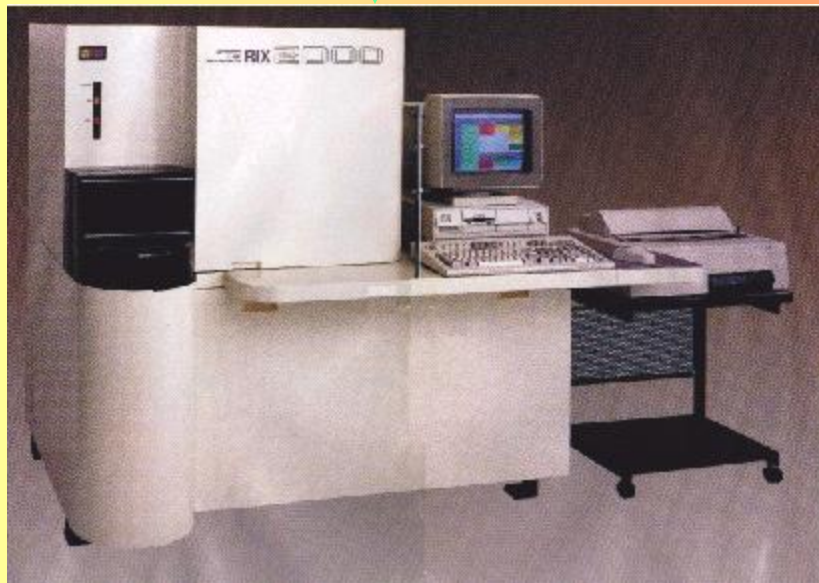
**COMPOSICIÓN
QUÍMICA**

**ESTRUCTURA
INTERNA**

**PROPIEDADES
FÍSICAS**

ANÁLISIS QUÍMICO

Fluorescencia de rayos X



ICP-MS-LA



SIMS/SHRIMP

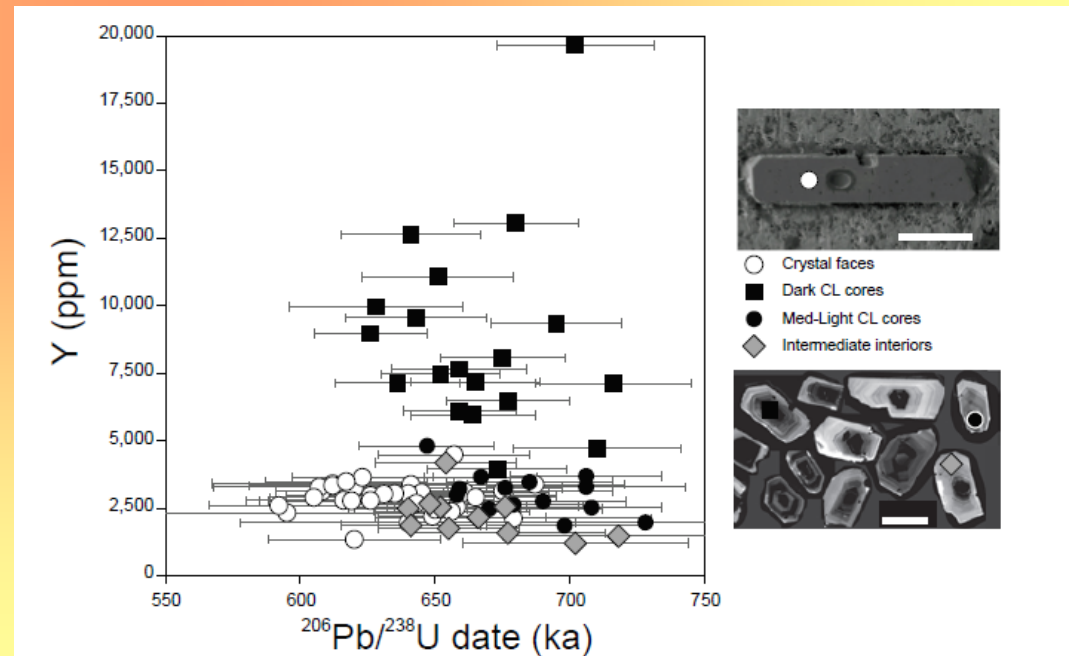
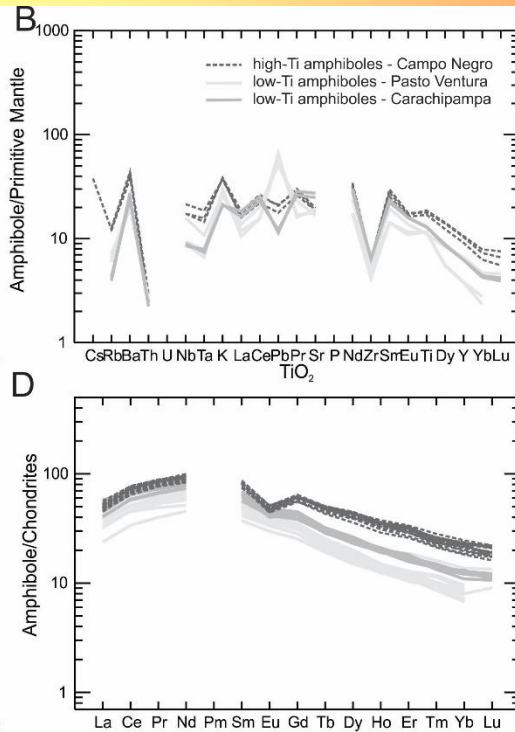
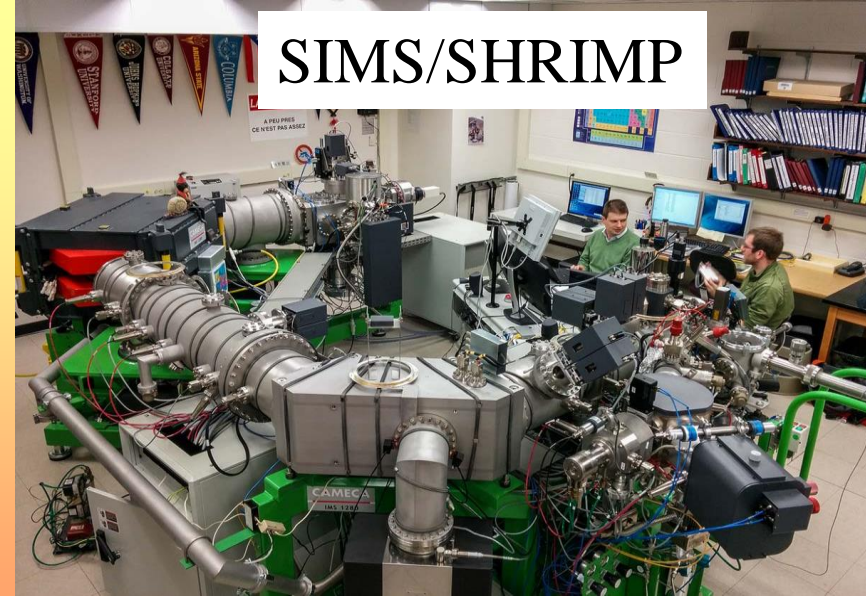
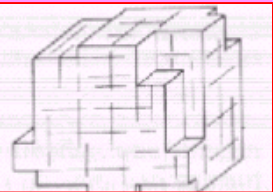


Figure 8. Detrital ages of zircon from Member B of the Lava Creek Tuff, erupted from Yellowstone

PROPIEDADES FÍSICAS

PROPIEDADES MECÁNICAS

Clivaje, Partición, Fractura, Dureza, Tenacidad



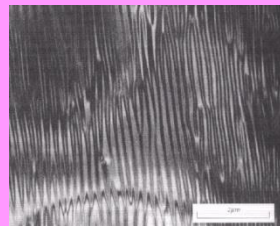
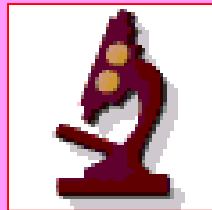
PESO ESPECÍFICO (G) O DENSIDAD RELATIVA

PROPIEDADES ÓPTICAS MACRO:

Color, Huella o raya, Brillo, Transparencia.

ÓPTICAS MICRO:

Con microscopio de POLARIZACIÓN



PROPIEDADES MAGNÉTICAS

RADIOACTIVIDAD

PROPIEDADES ELÉCTRICAS

LUMINISCENCIA