

CRISTALOQUÍMICA

**ESTRUCTURA
CRISTALINA**

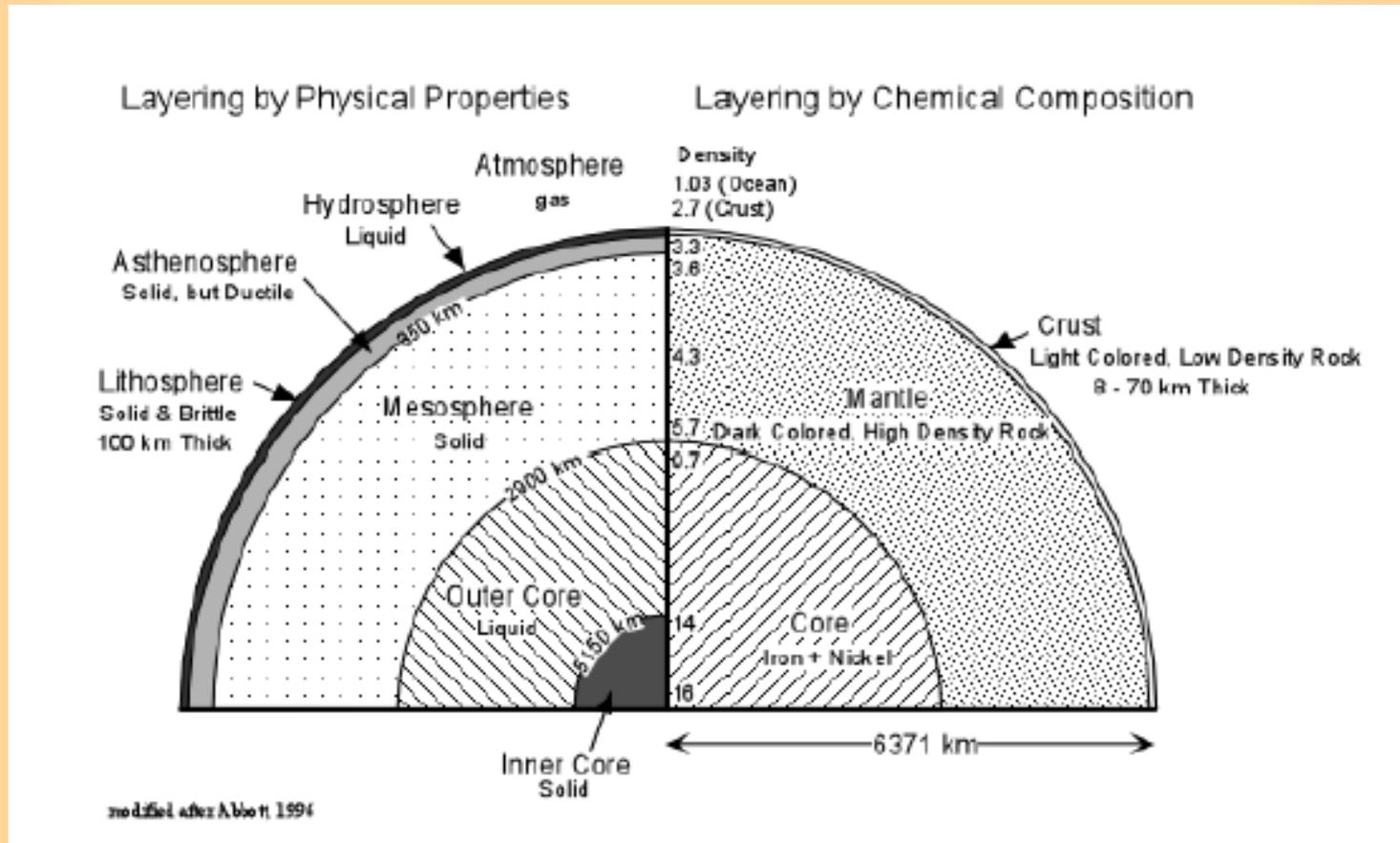
**COMPOSICIÓN QUÍMICA
DE LOS MINERALES**

Cristaloquímica

La Composición Química de un Mineral es de fundamental importancia, pues de ellas dependen muchas de sus propiedades.

Pero... para la comprensión de los minerales debe considerarse además su estructura interna y el tipo de enlace.

La Estructura interna de la Tierra



Propiedades físicas

Composición química

Composición química

Corteza:

Continental: espesor entre 10-70 km. **Andesítica** en promedio.

Oceánica: 8 – 10 km. **Basáltica** en promedio

Manto:

Espesor de 3488 km. Compuesto por peridotitas (Ol + Opx + Cpx).

Mineralogía cambia en profundidad.

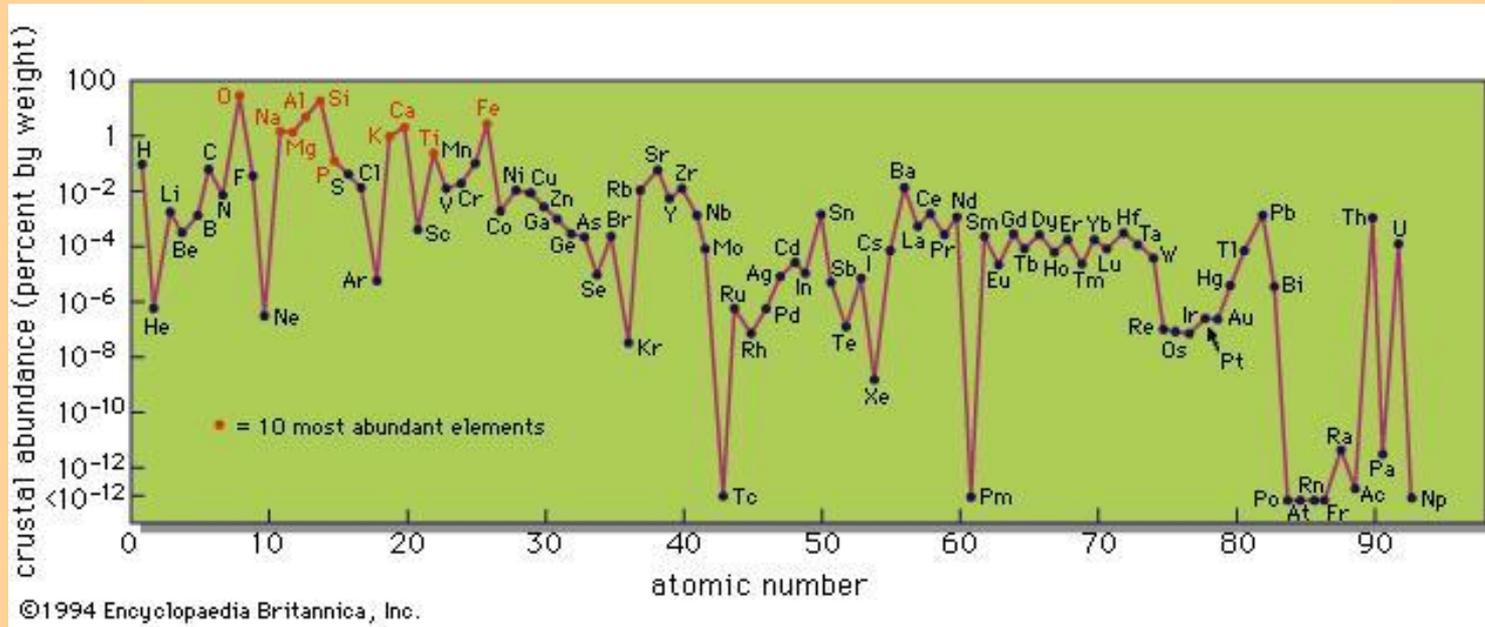
P baja Pl \Rightarrow P int. Spl \Rightarrow P altas (>30 kbar) Gar

Profundidad >400 – 670 Km Ol y Px \Rightarrow polimorfos y nuevas fases. Composición química invariable.

Núcleo:

2883 km de radio. Compuesto por Fe y menor Ni (ferrometeoritos, ondas sísmicas y experimentos)

Abundancia media de los elementos en la corteza (Clarke)



Elementos mayoritarios (óxidos; 99% de la corteza) en % en peso

Elementos minoritarios y trazas en ppm (g/T)

Muchos elementos con poca abundancia son extremadamente importantes para la economía actual!

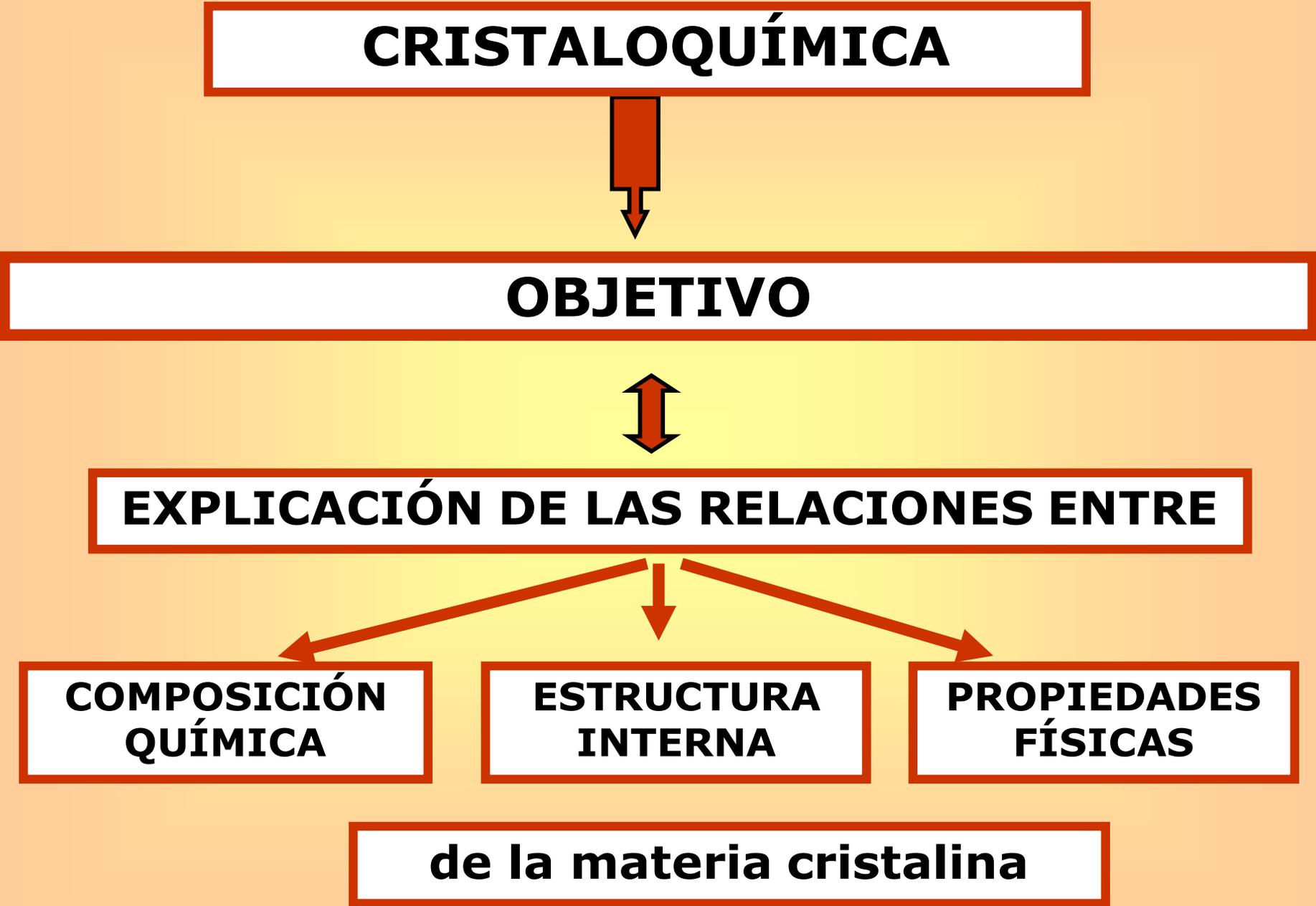
Los ocho elementos más comunes de la corteza

| | % peso | % atómico %peso/P.A. | Radio iónico | % vol |
|----|--------|-------------------------|--------------|-------|
| O | 46,60 | 62,55 | 1,40 | 93,77 |
| Si | 27,72 | 21,22 | 0,42 | 0,88 |
| Al | 8,13 | 6,47 | 0,51 | 0,47 |
| Fe | 5,00 | 1,92 | 0,74 | 0,43 |
| Mg | 2,09 | 1,84 | 0,66 | 0,29 |
| Ca | 3,63 | 1,94 | 0,99 | 1,03 |
| Na | 2,83 | 2,64 | 0,97 | 1,32 |
| K | 2,59 | 1,42 | 1,33 | 1,83 |

Los minerales consisten de empaquetamientos de aniones oxígeno con iones metálicos intersticiales, especialmente Si !!!

Los minerales que tienen oxígeno serán los más abundantes!!

CRISTALOQUÍMICA



```
graph TD; A[CRISTALOQUÍMICA] --> B[OBJETIVO]; B <--> C[EXPLICACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE]; C --> D[COMPOSICIÓN QUÍMICA]; C --> E[ESTRUCTURA INTERNA]; C --> F[PROPIEDADES FÍSICAS]; D --- G[de la materia cristalina]; E --- G; F --- G;
```

OBJETIVO

EXPLICACIÓN DE LAS RELACIONES ENTRE

**COMPOSICIÓN
QUÍMICA**

**ESTRUCTURA
INTERNA**

**PROPIEDADES
FÍSICAS**

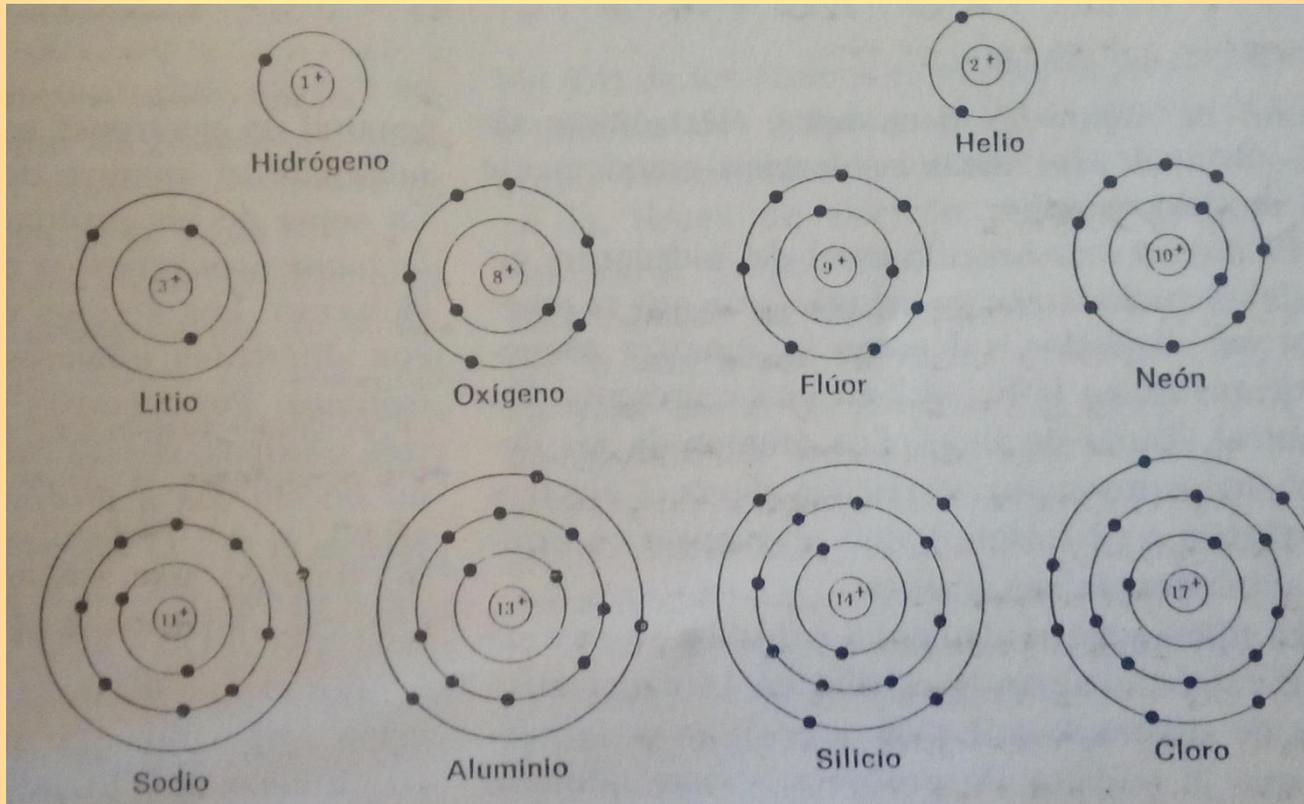
de la materia cristalina

Para su estudio debemos considerar:

El átomo: debe ser conceptualizado como la más pequeña división de la materia que conserva la característica del elemento (núcleo y nube de electrones). Los radios atómicos se expresan en Nanómetros o Angstrom. ($1 \text{ nm} = 10 \text{ \AA}$). $H = 0,46 \text{ \AA}$; $Cs = 2,62 \text{ \AA}$

Los elementos químicos y sistema periódico: N.A. = Z
De H (Z 1) a Lw (Z 103)
Isótopos (Igual Z, Diferente N° de neutrones, Diferente PA)

El modelo del átomo de Bohr



FUERZA DE ENLACE EN LOS CRISTALES

(Fuerzas eléctricas: enlace químico)

Las fuerzas que unen entre sí los átomos en un cristal tienen naturaleza eléctrica.

La clase e intensidad de los enlaces determinan las propiedades físicas y químicas de los minerales.

Ej:

Dureza, clivaje, fusibilidad, conductibilidad eléctrica, conductibilidad térmica, coeficiente de dilatación térmica.

Cuanto más fuerte es el *enlace*, más duro es el cristal, más elevado su punto de fusión y menor su coeficiente de dilatación térmica por el calor.

Estas fuerzas eléctricas son *enlaces químicos*.

Los tipos de enlaces principales son:

IONICO- COVALENTE - METALICO y de VAN DER WAALS.

Un cristal puede tener enlaces transicionales entre los diferentes extremos, o bien tener enlaces químicos diferentes en distintas partes de su estructura reticular interna.

Si todos los enlaces son semejantes: HomodésMICOS
e.g., Cuarzo, Halita, Diamante.

Si existen enlaces de distinto tipo: HeterodésMICOS
e.g., Micas, Grafito

El ión

Es un átomo cargado positiva o negativamente, merced a la pérdida o ganancia de electrones de su orbital externo.

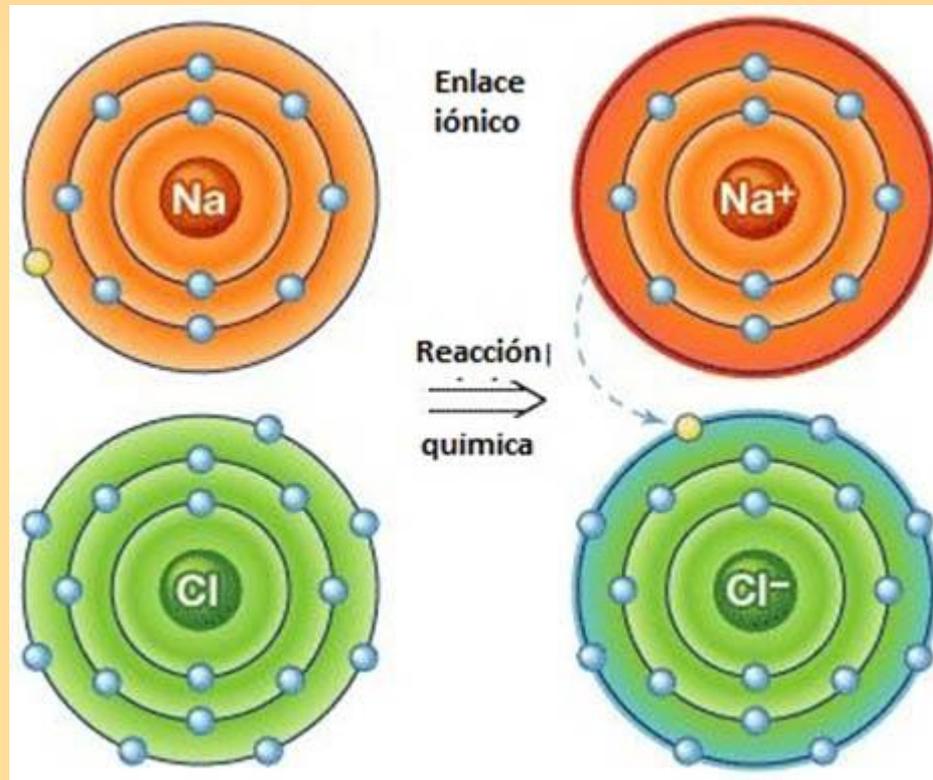
Positivos: cationes: Na^+ , Ca^{+2} ; Fe^{+3} , Ti^{+4} ; P^{+5}

Negativos: aniones: Cl^- , O^{-2}

Monovalentes, bivalentes, etc

También complejos aniónicos; e.g., CO_3^{-2} , SiO_4^{-4}

Enlace iónico (electrostático)



Cristales con enlace iónico: Grte. Isométricos; H y G bajo a moderados; punto ebullición y punto de fusión altos; poco conductores

Transferencia de electrones de un átomo a otro.

Atracción entre + y - mantiene unida la estructura del cristal

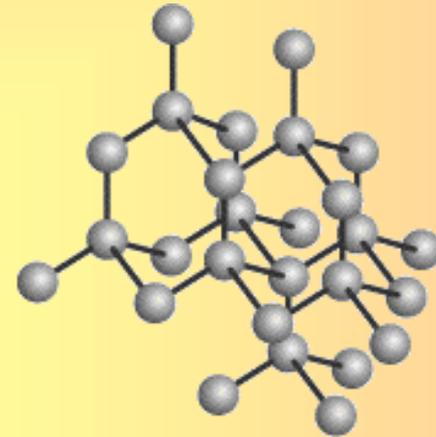
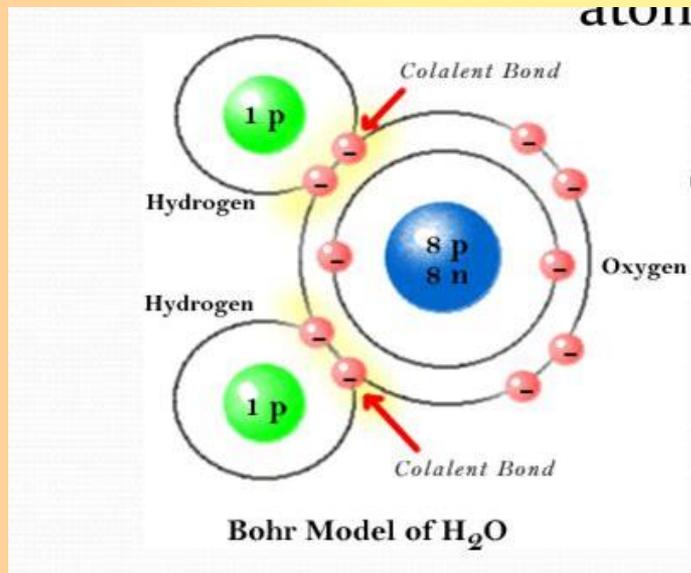
El radio iónico es variable y depende de la relación entre los iones enlazados entre sí

La fuerza necesaria para romper un enlace iónico de un cristal donde existe esta única clase de enlace depende de la carga total de los iones y distancia entre sus centros.

| | Distancia interionica | Punto de fusión |
|------|--------------------------|--------------------|
| NaF | 2,31 | 988 |
| NaCl | 2,81 | 801 |
| NaBr | 2,98 | 755 |
| NaI | 3,23 | 651 |

Enlace covalente

Cuando predomina este tipo de asociación, los electrones de orbitales externos se comparten entre ambos átomos. Es el más fuerte de los enlaces químicos



Diamante: cada C comparte electrones con 4 C vecinos

Minerales: insolubles, altos puntos de fusion, grlto muy duros

Radio ionico: media aritmética de las distancias interatómicas de los diferentes elementos.

C-C: 1,54 Å; Si-Si: 2,34 Å; SiC: 1,94 Å

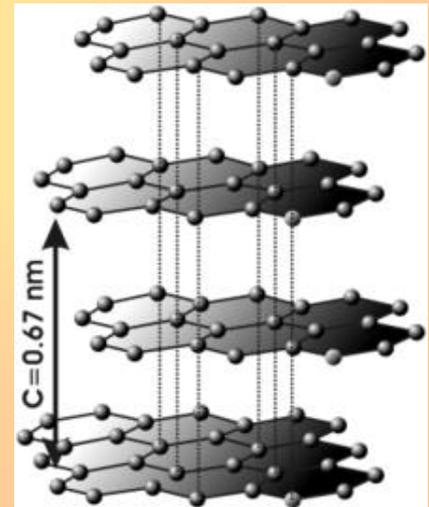
Enlace Van der Waals

Son fuerzas de estabilización molecular débil. Participan dos tipos de fuerzas o interacciones, las fuerzas de atracción y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de 2 átomos contiguos.

Aunque los átomos sean apolares, forman pequeños dipolos debidos al giro de los electrones en torno al núcleo. Este dipolo transitorio hace que los átomos contiguos también se polaricen, produciendo estos enlaces débiles.

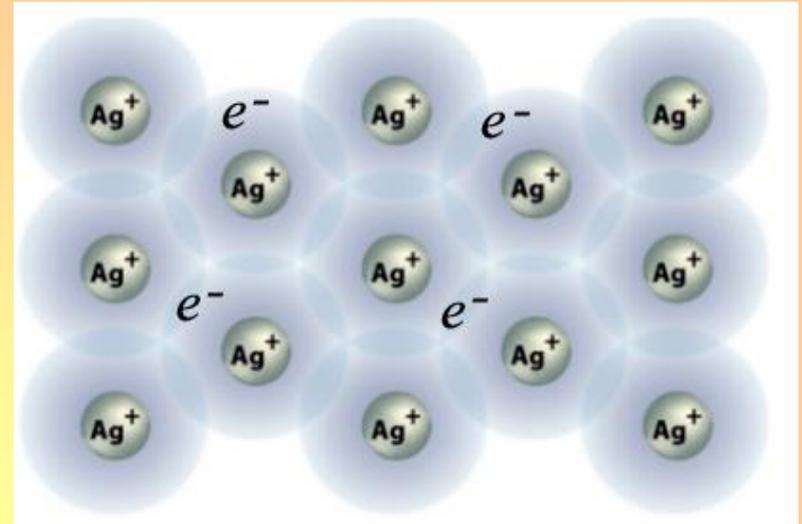
Son raros en los minerales

Ej: grafito. Enlace covalente + enlace Van der Waals entre capas



Enlace metálico

Un gran conjunto de cationes (núcleos) se mantienen circundados por una nube de electrones.



Muchos electrones fluyen libremente por la estructura, brindando las características típicas de los metales (nativos):

Alta conducción

Maleabilidad, plasticidad y ductilidad

Baja H

Bajos punto de fusión y ebullición

En los minerales

Frecuentemente existen situaciones de heterodesmia

EJ:

Grafito, enlace covalente (dureza de las hojas) y enlace de Van der Waals (clivaje perfecto) entre las hojas

Micas, enlace covalente en arreglos planares de SiO_4 (elasticidad) + enlaces iónicos débiles (K-Na) entre capas (clivaje perfecto de las micas)

PRINCIPIO DE COORDINACION

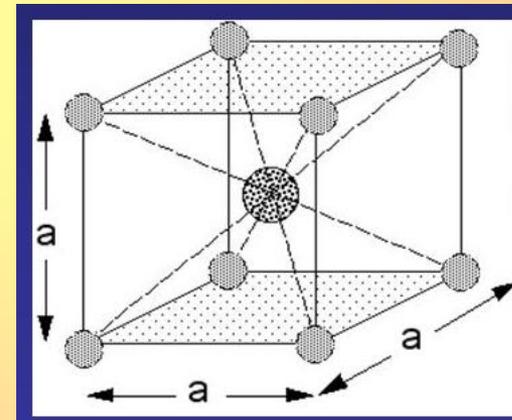
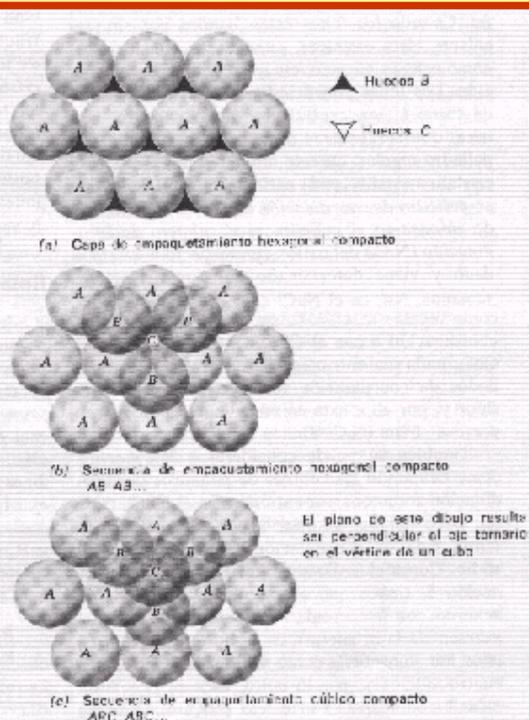
El número de iones/átomos de un elemento que rodean y están en contacto con un ión/átomo de otro elemento, constituyen el número de coordinación del segundo elemento con respecto al primero. Cada catión está en el centro de un poliedro de coordinación de aniones.

El N.C. depende de la relación entre radios de los iones considerados. Ojo: el N^o total de iones debe resultar en un balance neutro de cargas

NC=12

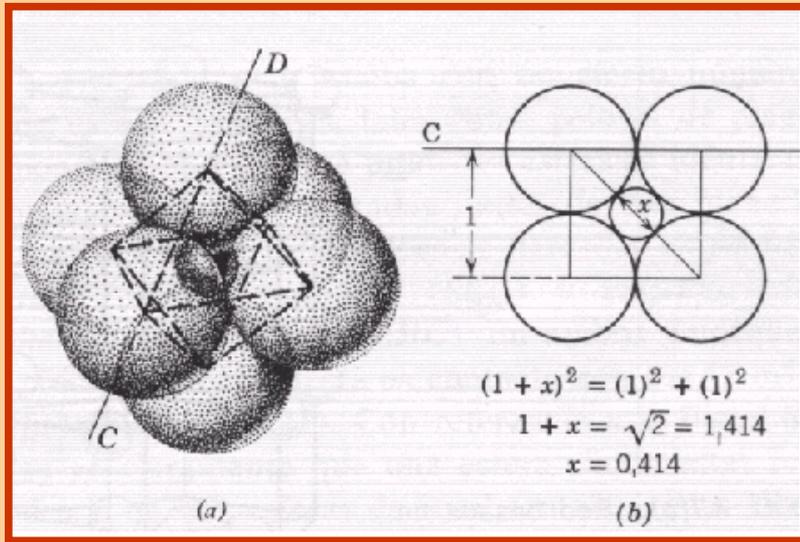
Cúbico
compacto

Hexagonal
compacto



NC= 8

Coordinación cúbica
Ejemplo fluorita $1\text{Ca}^{+2} 8\text{F}^-$



Coordinación tetraédrica

NC=4

Ejemplo Cuarzo

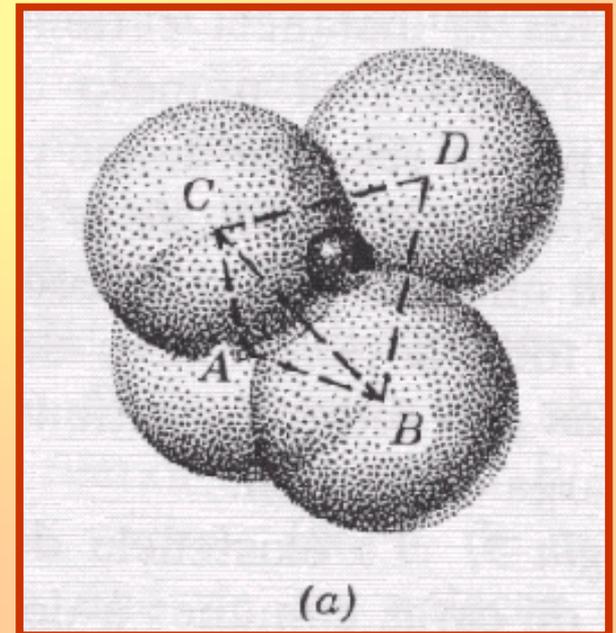
1 Si⁺⁴ 4 O⁻²

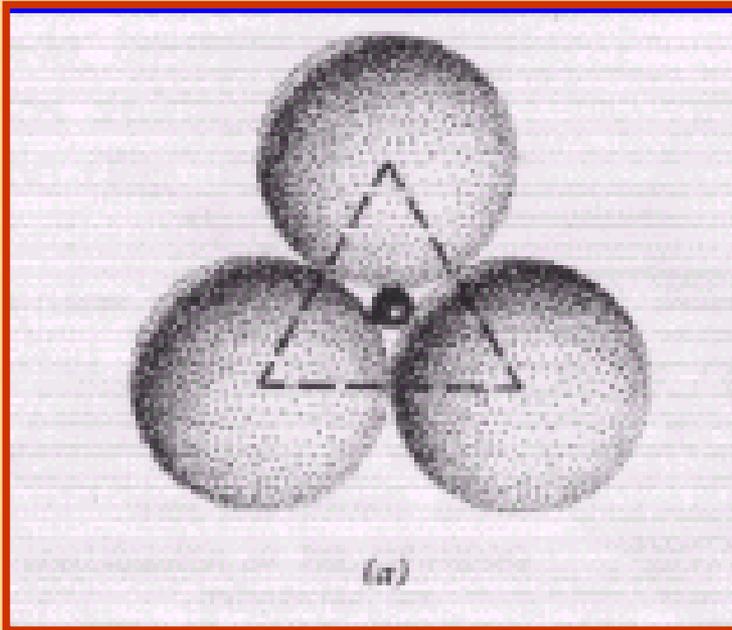
Coordinación octaédrica

NC= 6

Ej. Halita 1Na⁺ 6 Cl⁻

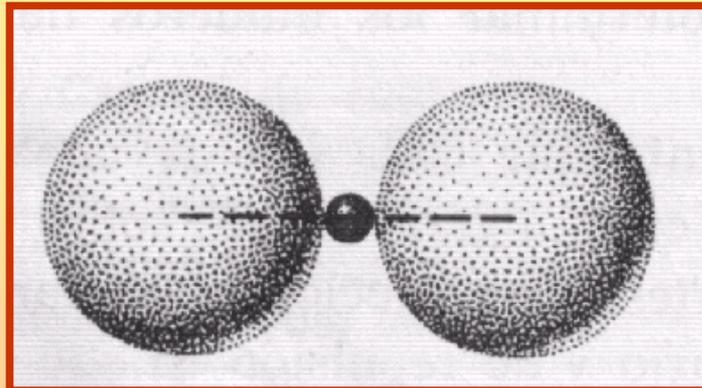
1 Cl⁻ 6 Na⁺





NC= 3

Coordinación
triangular

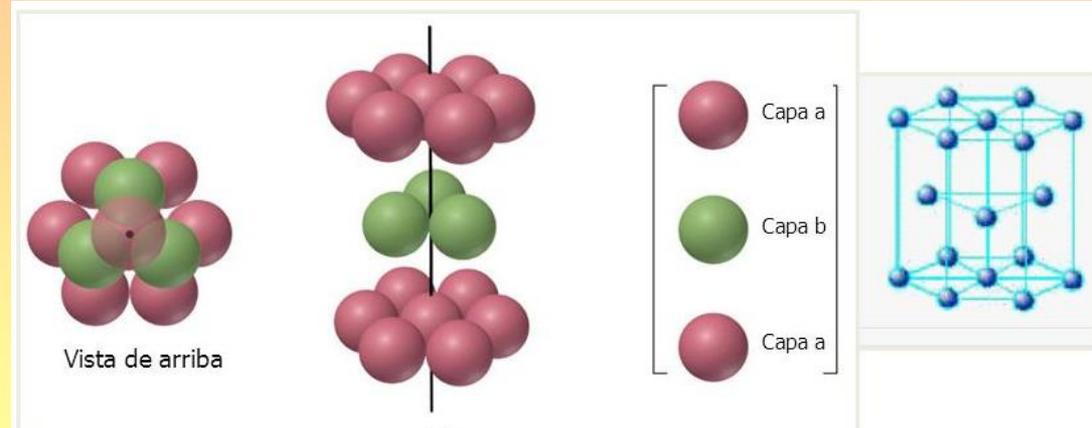


NC= 2

Coordinación
lineal

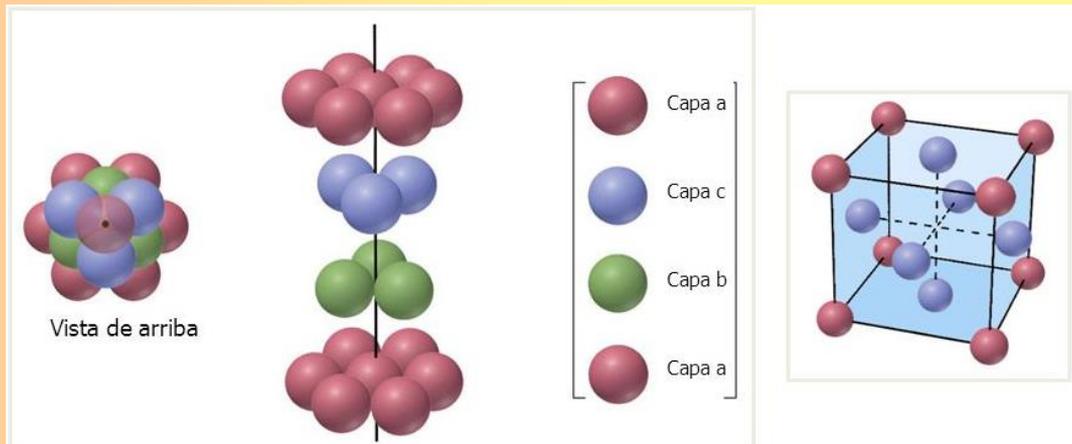
Relación de radios

~1,000 – Metales nativos
N.C. 12



Empaquetamiento Hexagonal Compacto

Empaquetamiento Cúbico Compacto



0,732-1,000 –

N.C. 8 Coordinación cúbica. Cationes de gran radio iónico (e.g., Rb)

0,414 – 0,732

N.C. 6 Coordinación octaédrica. Halita y cationes bivalentes en los silicatos

0,414 – 0,225

N.C. 4 Coordinación tetraédrica. Silicatos

0,225 – 0,155

N.C. 3 Coordinación triangular. Boratos, nitratos, CO₃

<0,155

N.C. 2 Coordinación lineal. Cuprita (Cu₂O), Grupo Uranilo (UO₂)⁺²

Reglas de Pauling

- 1- En un poliedro la distancia cation-anion = suma de los radios y NC relacion entre radios
- 2- Fuerza total de enlaces de valencia que ligan anión y cationes próximos es igual a la carga del anión (valencia electrostática)
- 3- Caras y aristas comunes en poliedros de coordinacion contiguos disminuye la estabilidad, más cuando la valencia es alta y el NC es pequeño
- 4- Si hay diferentes cationes, los de valencia elevada y NC bajo suelen no compartir elementos del poliedro con otros cationes
- 5- El numero de constiyuyentes distintos es bajo, porque hay poco contraste entre posiciones de cationes y aniones (sustitución catiónica)

Valencia electrostática

Fuerza de enlace electrostático es la relación entre la **carga** de valencia del ion y su **numero de coordinacion**

Este número es la **v.e.**, y sirve como medida de fuerza de enlace de un ion respecto a los vecinos

Isodésimicos. Los iones tienen igual v.e./fuerza. E.g., Cl y Na en halita (1/6); v.e.: 1/6

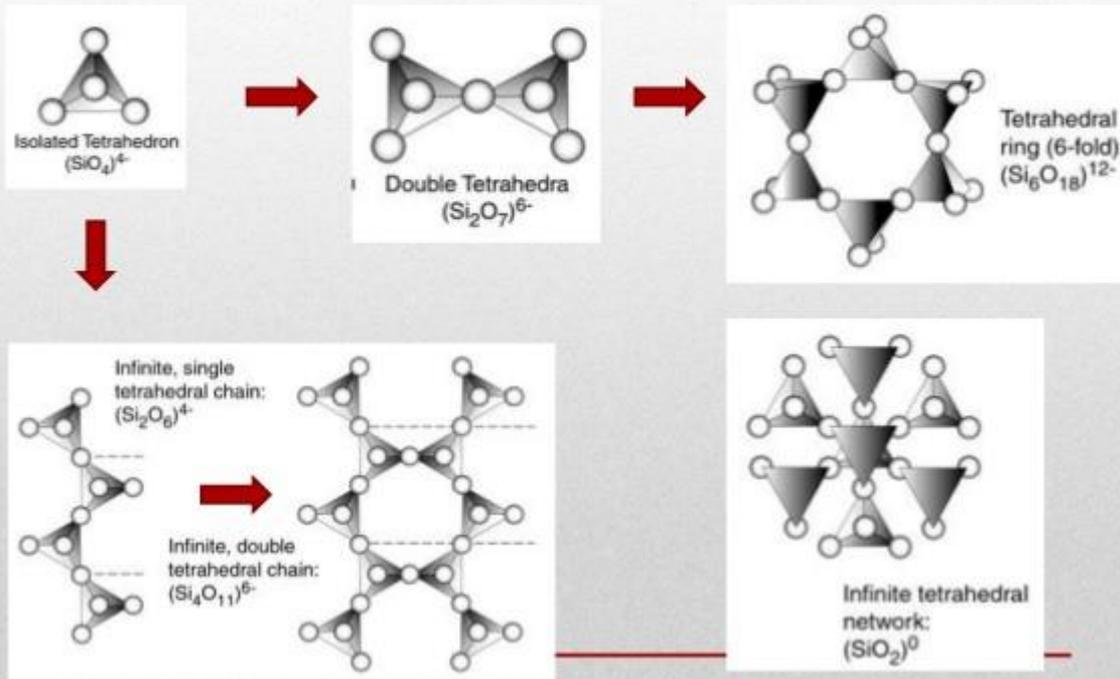
Anisodésimicos. Cationes de carga elevada y radio pequeño que se combinan con aniones mayores de baja carga. El enlace es muy fuerte (CO₃ V: 4 NC: 3; SO₄ V: 6 NC 4).

V.e. > 1/2 - Aniones más fuertemente ligados al cation central

Mesodésimicos: Si la v.e. = 1/2 todos los aniones se fijan a cationes con igual fuerza.

E.g., B³⁺ y O⁻²; r.i= 0,164; NC 3. Cuántas cargas quedan libres? ----- **Polimerización !!**

Silicate melt polymerization:



The most complex

COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los análisis químicos de los minerales se obtienen mediante una variedad de técnicas analíticas:

Hasta 1947: Los análisis cuantitativos de los minerales, se obtenían por vía húmeda. Era un análisis Gravimétrico (Peso de los precipitados). Luego se utilizaron marchas analíticas rápidas.

Desde 1960: La mayoría de los análisis cuantitativos de los minerales se han realizado por técnicas instrumentales tales como:

ANÁLISIS QUÍMICO

MICROSONDA De ELECTRONES

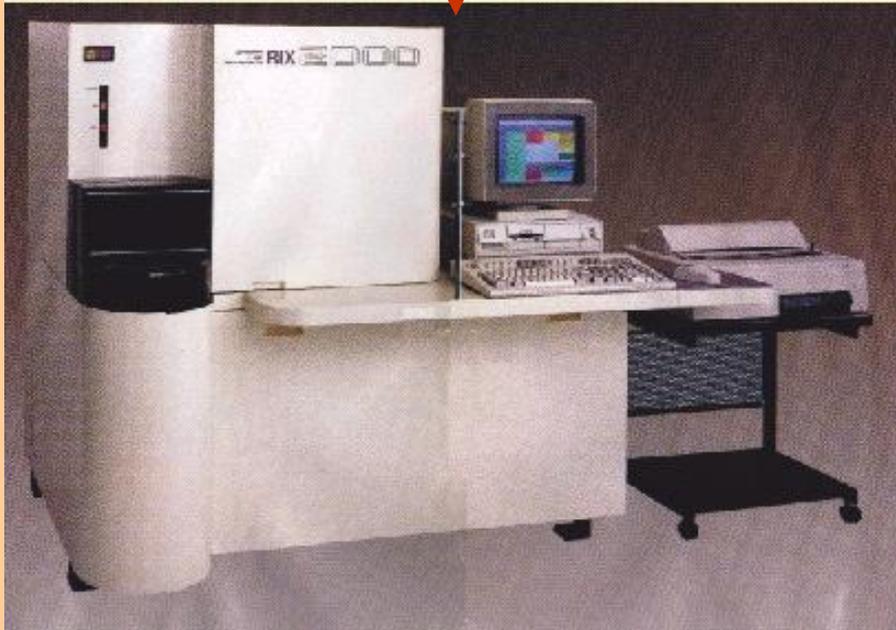


Microanálisis

Minerales/inclusiones vítreas

Fluorescencia de rayos x

Agregados de minerales
Rocas u otros materiales de
gran volumen



SEM(MEB)

+

**EDS (energía
dispersiva
de rayos X)**



COMPOSICIÓN QUÍMICA

Los resultados de cualquier procedimiento de análisis se representa generalmente en una tabla de **porcentaje en peso** de los elementos o componentes (óxidos) del mineral analizado. Las técnicas analíticas húmedas permiten la determinación cuantitativa de diversos estados de oxidación de cationes y el contenido de H₂O de minerales hidratados. Las técnicas microanalíticas muchas veces deben combinarse (e.g., FTIR – Mossbauer – Microsonda)

El análisis químico cuantitativo proporciona la información básica respecto a la fórmula atómica de un mineral

Un análisis de los porcentajes en peso, en función de los metales u óxidos, nos da una relación de qué elementos están presentes y en qué cantidades, pero no la estructura.

QUÍMICA DE LOS MINERALES

Los minerales son compuestos químicos inorgánicos, ya sea como elementos nativos (Au, Ag, Bi, As, Hg, Pt); o formando combinaciones (oxisales, sulfuros, óxidos, etc) de acuerdo a las Leyes Químicas.

COMPUESTOS QUÍMICOS

Un compuesto químico es una combinación de dos o más elementos unidos por una fuerza de atracción química y que se combinan en relación a sus características electrónicas, a sus pesos atómicos o múltiplos de ellos.

FÓRMULA DE LOS MINERALES

La fórmula expresa la clase y número de átomos de los elementos presentes en el compuesto dado, pero no muestra la forma que están combinados los átomos.

Galena PbS implica que hay un átomo de Pb por cada uno de S.

Esfalerita? ZnS presenta Fe que sustituye al Zn
 $(\text{ZnFe})\text{S}$

Un (buen) análisis de un mineral debe "cerrar" en
 $\sim 100\%$

CÁLCULO DE LA FÓRMULA A PARTIR DEL ANÁLISIS QUÍMICO

El resultado de un análisis del mineral da la proporción en % de los elementos, óxidos u otros compuestos que lo conforman, obtenidos a partir de un análisis químico cuantitativo.

"Para obtener la proporción de los elementos, se divide el porcentaje en peso de los mismos por sus respectivos pesos atómicos".

Ejemplo: El análisis de una **bournonita** (CuPbSbS_3) da los siguientes valores:

| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
|---------|---------------|-------|--------------|--------|-------------|
| Sb..... | 24,34% | 120 | = 0,203..... | 1..... | 24,7 |
| S..... | 17,76% | 32 | = 0,617..... | 3..... | 19,8 |
| Pb..... | 42,88% | 206,4 | = 0,208..... | 1..... | 42,5 |
| Cu..... | <u>13,06%</u> | 63,2 | = 0,207..... | 1..... | <u>13,0</u> |
| | 100,00% | | | | 100,00% |

Dividiendo estos valores (1) por los respectivos pesos atómicos (2) de los elementos nos da la relación de sus átomos o *proporción atómica* (3), que llevada a números enteros o *relaciones atómicas* (4) nos da la fórmula. En (5) están los valores teóricos de la fórmula.

En óxidos, silicatos, carbonatos etc, los resultados se dan como % en peso de óxidos = Relaciones moleculares de óxidos!

Cálculo de formula estructural del olivino

Formula ideal (Mg, Fe)₂SiO₄

| Olivino | % Peso | P.Mol. | Prop. Mol | Prop. Cat. | Prop. Ox | Base 4O | Rel. Atom |
|------------------|--------|--------|-----------|------------|----------|---------|-----------|
| SiO ₂ | 34,96 | 60,09 | 0,5818 | 0,5818 | 1,1636 | 0,989 | ~1 |
| FeO | 36,77 | 71,85 | 0,5118 | 0,5118 | 0,5118 | 0,870 | |
| MnO | 0,52 | 70,94 | 0,0073 | 0,0073 | 0,0073 | 0,012 | ~2 |
| MgO | 27,04 | 40,31 | 0,6708 | 0,6708 | 0,6708 | 1,140 | |
| Total | 99,29 | | | | 2,3535 | | |

Formula real: (Mg_{1.12}Fe_{0.86}Mn_{0.01})SiO₄

Fo: 57 – Fa: 43

VARIACIÓN EN LA COMPOSICIÓN DE LOS MINERALES:

SOLUCIÓN SÓLIDA O SUSTITUCIÓN IÓNICA

Es el resultado de la sustitución de una determinada estructura de un ión o grupo iónico

La sustitución iónica puede ser aniónica o catiónica. Puede ser completa, esto es una sustitución de un elemento por otro en todo el intervalo de composiciones posibles determinado por las composiciones de dos miembros extremos

Olivino (MgFe)₂ SiO₄

donde el Mg²⁺, puede ser reemplazado en parte o en todo por el Fe²⁺



ISOMORFISMO- (GRUPO ISOESTRUCTURAL)

Son grupos de minerales relacionados entre sí por estructuras análogas, que tienen, por lo general, un anión común y que frecuentemente presentan una gran sustitución iónica. Ej. Grupo de la Aragonita $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ [*aragonita (Ca)*, *witherita (Zn)*, *estroncianita (Sr)*, *cerusita (Pb)*]

POLIMORFISMO

Es la propiedad de una sustancia química específica de cristalizar en más de un tipo de estructura. Ejemplo el C (diamante-grafito); FeS_2 (pirita-marcasita); los trimorfos del Al_2SiO_5 (cianita – sillimanita – andalucita)

PSEUDOMORFISMO

La existencia de un mineral con la forma cristalina externa de otra especie mineral. Por ejemplo la pirita FeS_2 , puede convertirse en goetita (limonita) $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ conservando su forma externa. Se describe como un pseudomorfismo de limonita en pirita.

Polimorfos Al_2SiO_5

Todos Nesosilicatos



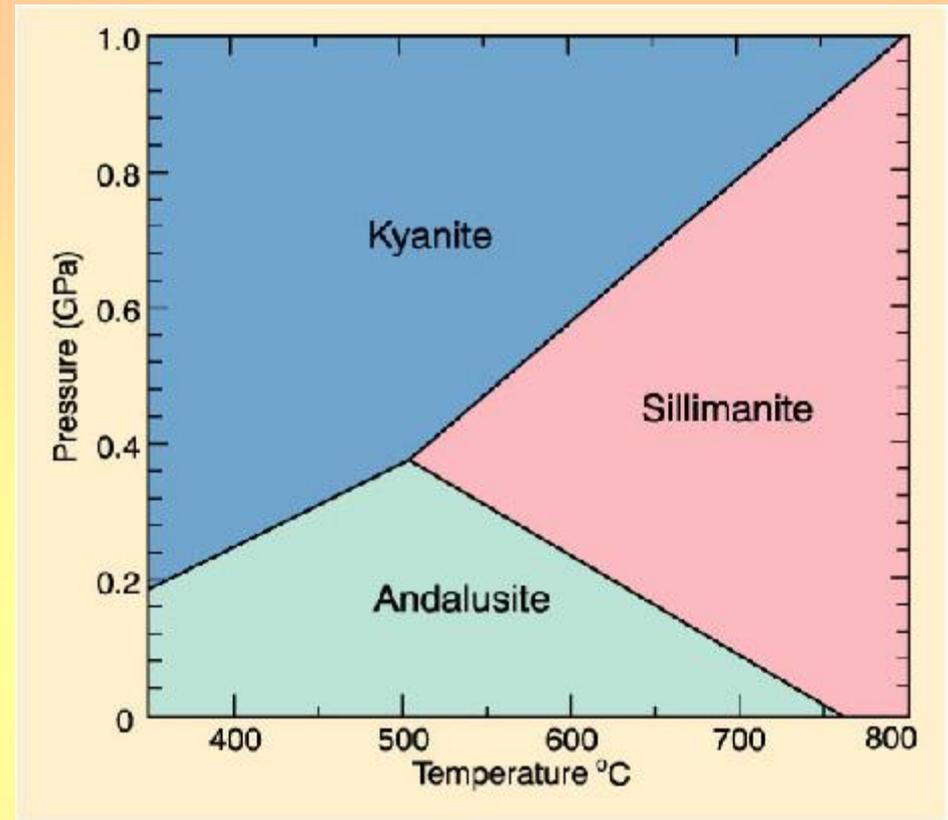
Kyanite

Triclínica (1)



Sillimanite

Ortorrómbica (2m2m2m)



Ortorrómbica
(2m2m2m)

Andalusite

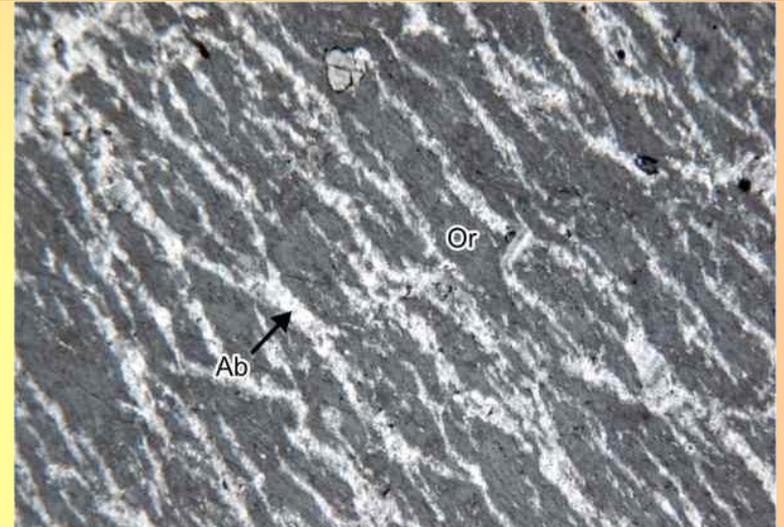
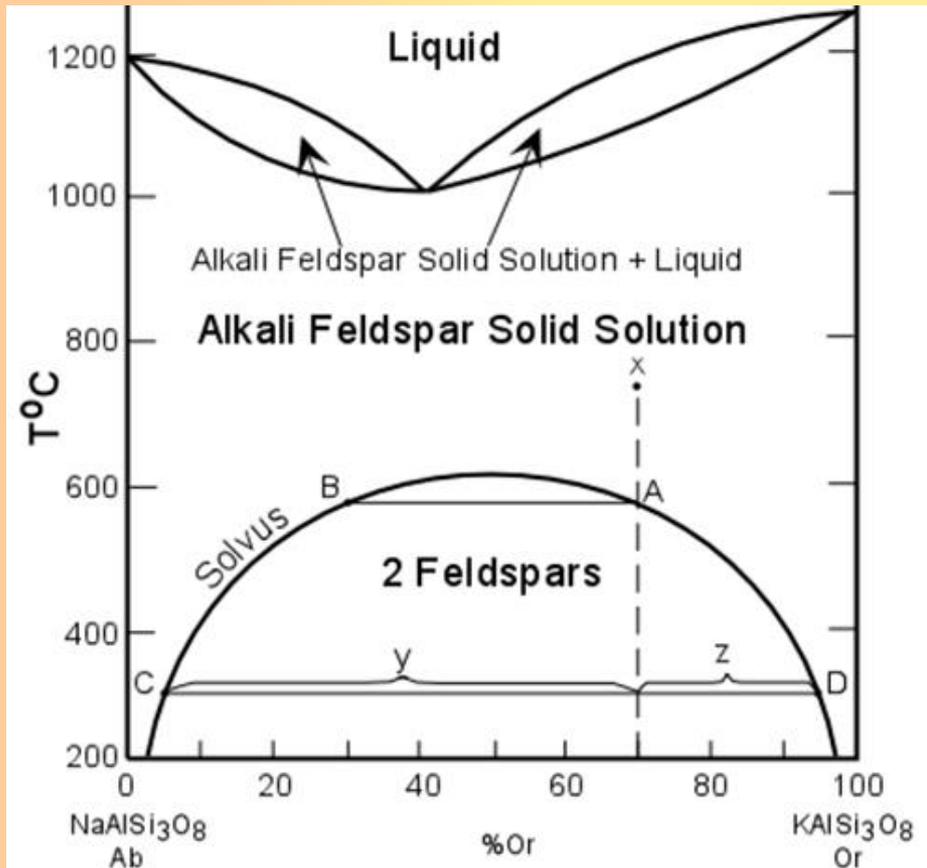
Pseudomorfo de clorita sobre granate (parcial)

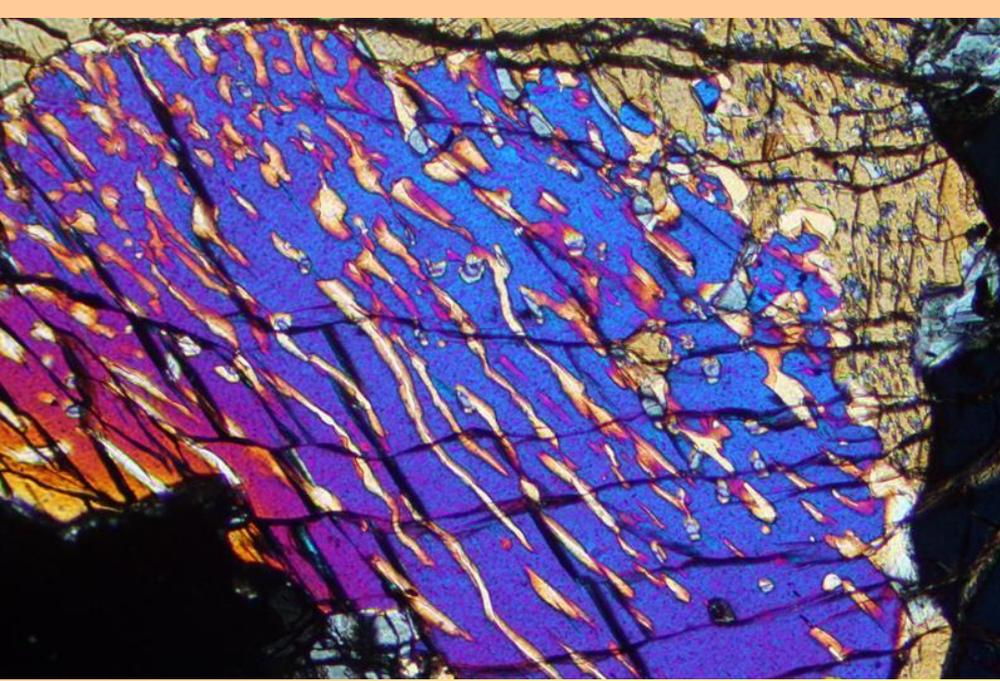


Pseudomorfos de Goethita (limonita) sobre Pirita

DESMEZCLA

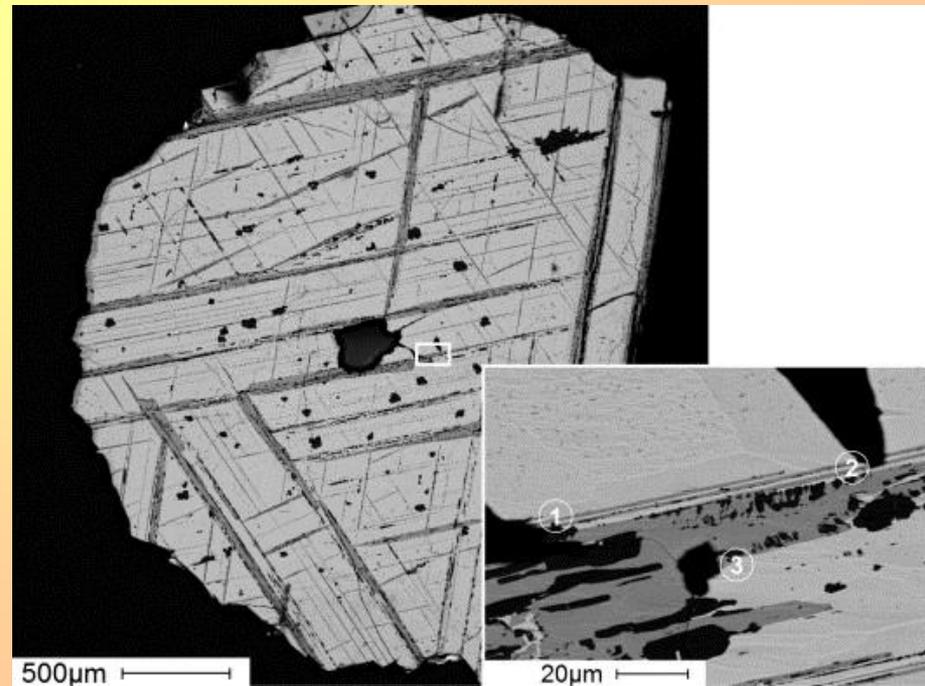
Es el proceso por el cual una solución sólida inicialmente homogénea se separa en dos minerales distintos sin la adición o eliminación de material al sistema. Generalmente es consecuencia de un enfriamiento. Son comunes en los feldespatos alcalinos (pertitas), piroxenos, anfíboles y óxidos de Fe.





Desmezcla de ilmenita ($\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$) en Magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) por exsolución de titanomagnetita (TiFe_2O_4) original

Desmezcla de lamellas de opx en cpx



ENSAYO QUÍMICO DE LOS MINERALES

El análisis puede ser:

- 1) Cuantitativo, en laboratorios especializados en geoquímica mineral.
- 2) Cualitativo aproximado (en el campo o en laboratorios)

POR VÍA HUMEDA: Empleo de ácidos u otros reactivos.

POR VÍA SECA: Empleo de soplete.

ENSAYO POR VÍA HUMEDA:

Reactivos empleados:

| | |
|-------------------|----------------------------|
| Ácido clorhídrico | - Cl_2Ba |
| Ácido nítrico | - AgNO_3 |
| Ácido sulfúrico | - NH_4Mo_3 |
| NH_3 | - Agua Destilada |

Al tratar con ácido a los minerales (previamente pulverizados) debemos observar lo siguiente:

Grado de Solubilidad:

A: Minerales Solubles:

B: Minerales Parcialmente Solubles

C: Minerales Insolubles

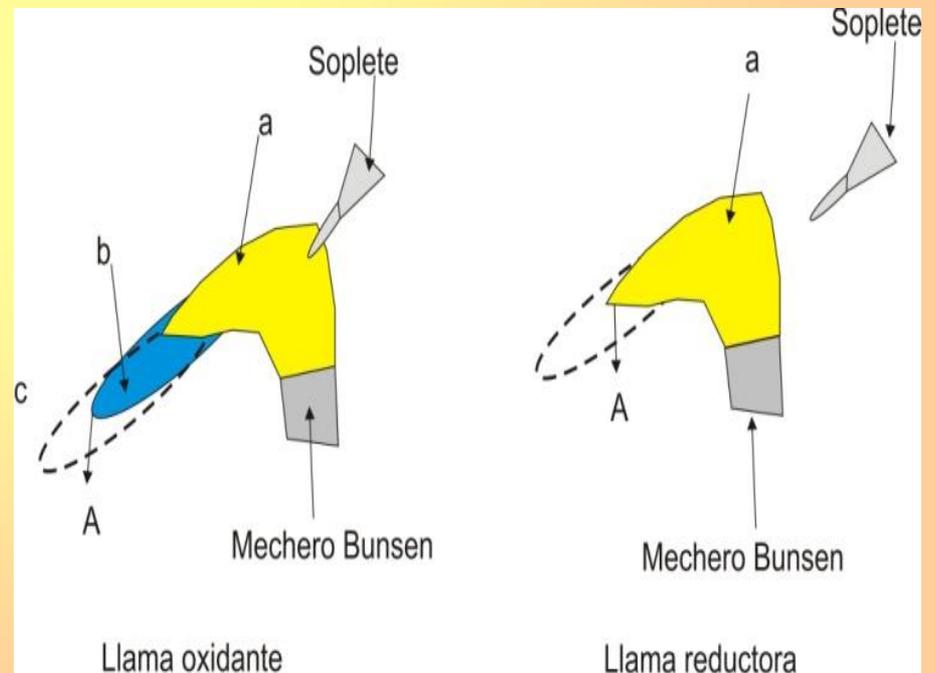
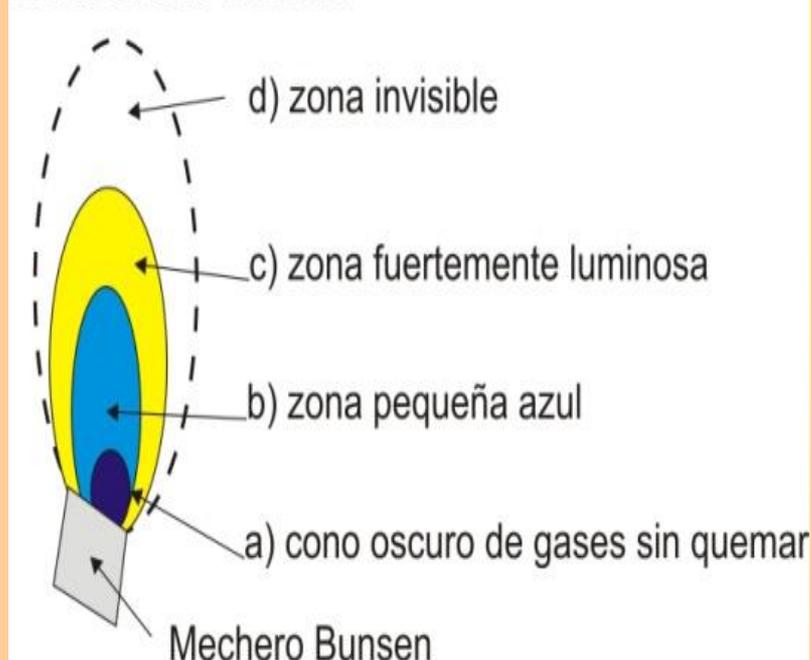
ENSAYOS POR VÍA SECA:

Ensayos por medio soplete (pirognosis), Tableta de carbón vegetal y Tableta de Yeso.

El uso del soplete.

ESTRUCTURA Y USO DE LA LLAMA:

Estructura de la llama



1) FUSIBILIDAD: La llama oxidante se emplea para probar la fusibilidad de los minerales. La parte más caliente de esta llama alcanza a 1.500 °C aproximadamente.

PROCEDIMIENTO: Para probar la fusibilidad el fragmento de mineral debe extenderse más allá de la pinza, ser delgado, tener aristas agudas y estar expuesto a la parte más caliente de la llama. Si se redondean los extremos puntiagudos, se dice que el material es fusible.

Escala de fusibilidad:

1) Antimonita (Sb_2S_3): Funde en tubo cerrado y a la llama de la vela. 525 °C.

2) Calcopirita (CuFeS_2): 800 °C. Funde con dificultad en tubo cerrado. Funde a la llama de gas luminosa (mechero Bunsen).

3) Almandino (Granate) ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4$): 1.050 °C. Funde fácilmente a la llama del soplete, no fusible a la llama del gas luminosa (mechero).

4) Actinolita ($\text{Ca}_2(\text{MgFe})_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$): 1.200°C. Las aristas se redondean fácilmente en la llama del soplete.

5) Ortosa u Ortoclasa ($\text{KAl Si}_3\text{O}_8$): 1.300°C. Las aristas se funden con dificultad a la llama del soplete. Sólo esquirlas muy finas.

6) Cuarzo (SiO_2): más de 1.400°C. Infusible.

2) COLORACIÓN A LA LLAMA:

Cierto número de compuestos y especialmente los álcalis y alcalinotérreos comunican, a la llama no luminosa del mechero Bunsen o a la llama oxidante del soplete, colores característicos que sirven para distinguirlos. B: verde, Cu: azul/verde; Rb: rojo, etc.

3) REACCIONES EN TABLETA DE CARBÓN: Se emplea a) sin reactivos, b) con reactivos. (Se obtienen sublimados y botón metálico)

4) REACCIONES SOBRE TABLETA DE YESO (sublimados)

5) ENSAYO A LA PERLA:

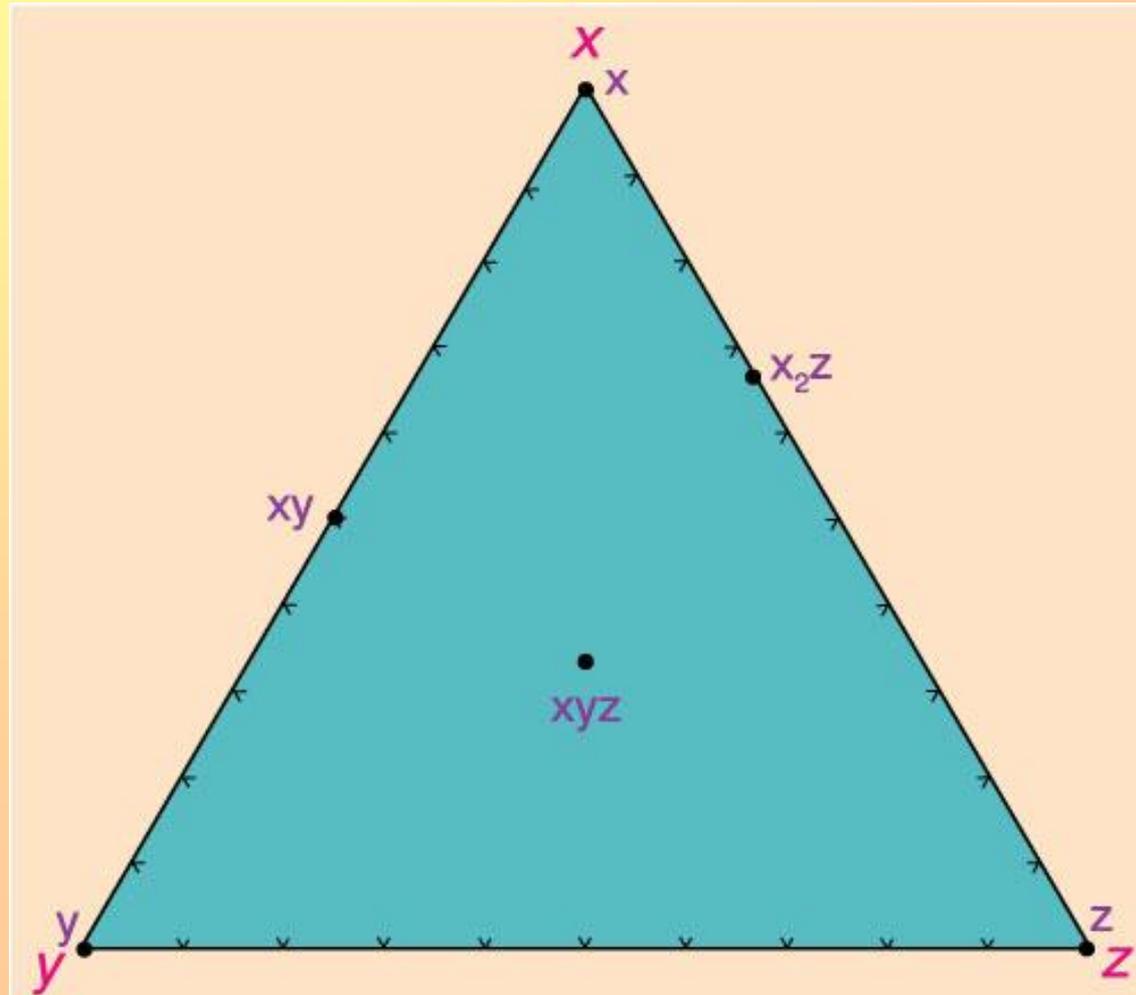
Los óxidos de muchos metales forman complejos compuestos con colores característicos cuando se disuelven a alta temperatura con BÓRAX ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), o con SAL DE FOSFORO ($\text{HNaMH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). También se usa el CARBONATO DE SODIO, especialmente en los ensayos para determinar Manganeso, y el fluoruro de sodio para determinar la presencia de Uranio.

6) REACCIONES EN TUBO ABIERTO ; 7) TUBO CERRADO y
8) ENSAYOS ESPECIALES

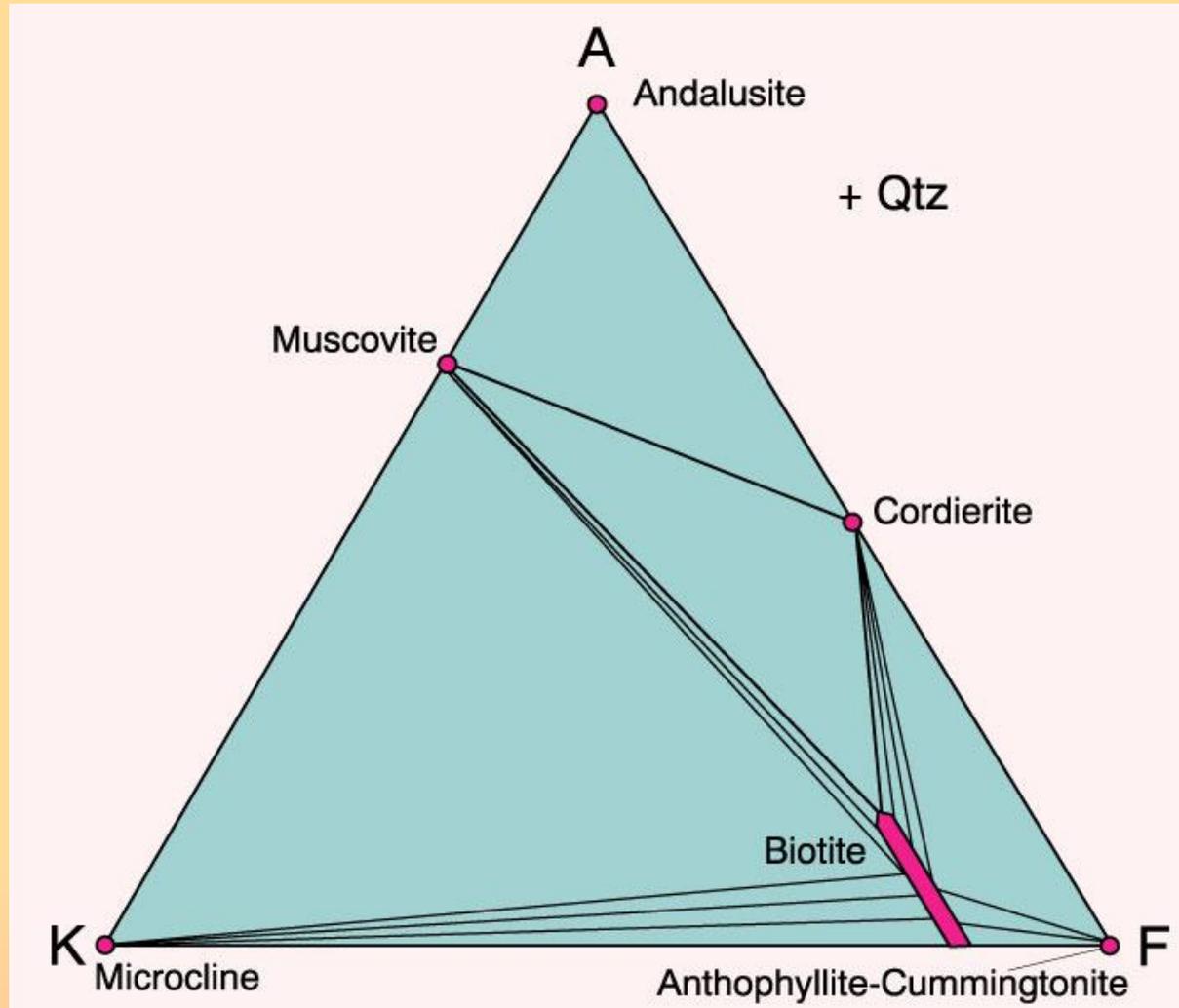
Diagramas composicionales

Composiciones minerales de 3-C se proyectan en diagramas triangulares

x , y , z , xy , xyz , x_2z
son todas fases posibles
de representar en este
sistema



Soluciones sólidas se representan como líneas o áreas



Representar la composición de la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ si el análisis da CaO : 30.40%, MgO : 21.70% y CO_2 : 47.90%

