

Mineralogía

Tema 4. Variaciones en la composición química de los minerales



Gema Fernández Maroto

Departamento de Ciencias de la Tierra y
Física de la Materia Condensada

Este tema se publica bajo Licencia:

[Creative Commons BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

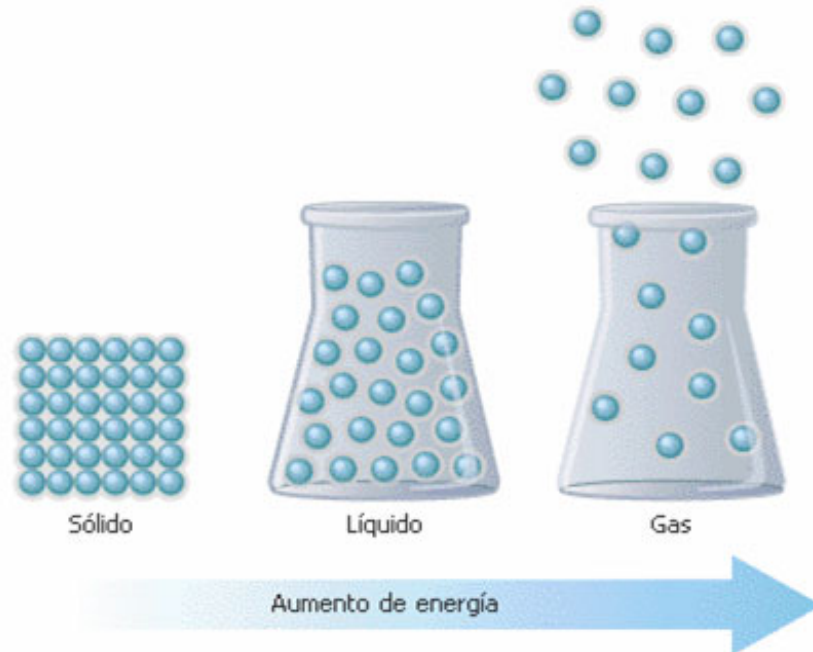


Mineral

- Sólido homogéneo que se presenta de un modo natural con una composición química definida (aunque generalmente no fija) y una distribución atómica altamente ordenada.
- El orden atómico distingue al estado cristalino sólido del de los gases y líquidos, así como del de los vidrios.

Estados de la materia

- En el estado gaseoso, los átomos y las moléculas se mueven libremente y la estructura de un gas puede considerarse caótica.
- Un gas carece de volumen propio y de fronteras, excepto las impuestas por el recipiente que lo contiene.
- El estado líquido puede considerarse intermedio entre un sólido y un gas. Un líquido presenta una superficie límite, comúnmente en contacto con un gas.



Estados de la materia



Estabilidad, Energía de activación y Equilibrio

- Los minerales son estables dentro de una gama de variables físicas y químicas. Sobrepasadas estos límites se transforman en otros minerales (o se funden o disuelven).
- **Las principales variables de las que depende la estabilidad de un mineral son:**
 - La Temperatura: modifica las redes cristalinas. Llega a fundirlos si es muy elevada. Facilita las reacciones químicas con compuestos próximos y la difusión de iones en las redes cristalinas.
 - La Presión: modifica la red cristalina haciendo minerales más densos. Recristaliza algunos minerales.
 - El Ambiente Químico: los compuestos que rodean a los minerales y con los que pueden reaccionar.



Estabilidad mineral

- Un mineral es el resultado de unas condiciones ambientales físicas y químicas (P , T^a , Medio q^o) muy concretas. Si estas condiciones varían, los minerales se transforman en otros estables en las nuevas condiciones.
- Esta estabilidad depende de la energía del sistema, de forma que un mineral puede considerarse **Estable**, **Metaestable** ó **Inestable**, dependiendo de la energía que se requiera para que una reacción tenga lugar.
- Cuanto mayor sea la energía necesaria, mayor será la estabilidad de un mineral.

Temperatura

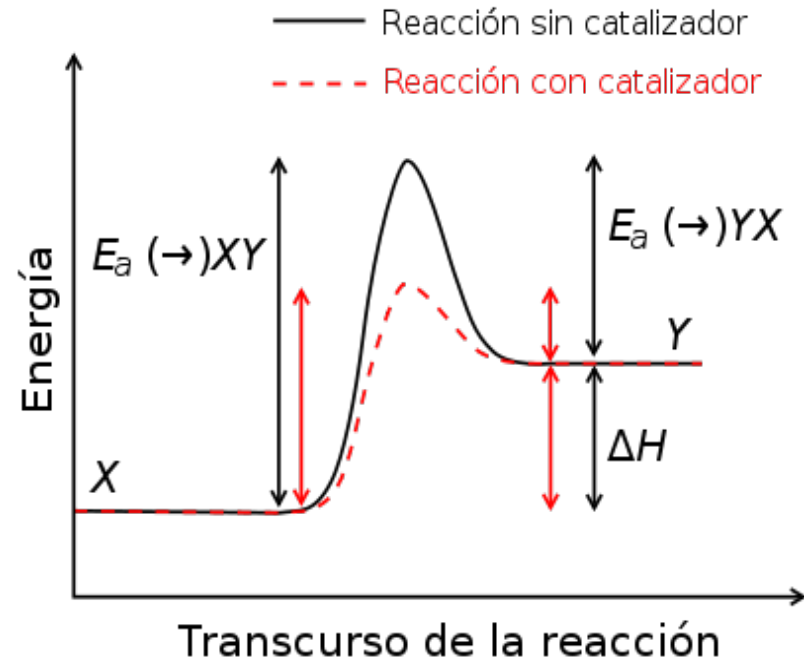
- Provee la energía para las reacciones químicas, es el principal agente del metamorfismo.
- El aumento de la temperatura es producido por: **Gradiente Geotérmico** (30°C/Km.), **Intrusiones ígneas**, **Desintegración radioactiva** (flujo de calor), **Fricción tectónica**, **Convecciones del manto**.
- **Consecuencias del aumento de la temperatura**: mayor energía de activación para la recristalización de los minerales. Al aumentar la temperatura la difusión de los iones es más eficiente. Los minerales que contienen componentes volátiles (H₂O, CO₂) son menos estables y se produce la pérdida de estos componentes, por lo que los minerales recristalizados son menos ricos en volátiles.

Presión

- **El aumento de la presión es producido por:**
 - **Fuerzas no direccionales:** presión hidrostática (columna de agua) o presión uniforme, produce cambios en el volumen del material. Presión litostática (presión de confinamiento > 275 Kbar/Km. Presión de poros (fluidos). Local, por salida de fluidos.
 - **Fuerzas direccionales:** presión dirigida o presión de cizalla, produce cambios en la forma del material.
- **Consecuencias del aumento de la presión:** al aumentar la presión, los minerales presentes en las rocas están sujetos a esfuerzos que tienden a comprimirlos, como consecuencia ocurre la recristalización en estructuras atómicas más compactas o más empacadas y de mayor densidad en comparación al mineral original. Por efecto de la presión los minerales de las rocas son comprimidos. La mayor evidencia del efecto de la presión durante el metamorfismo son los minerales orientados.

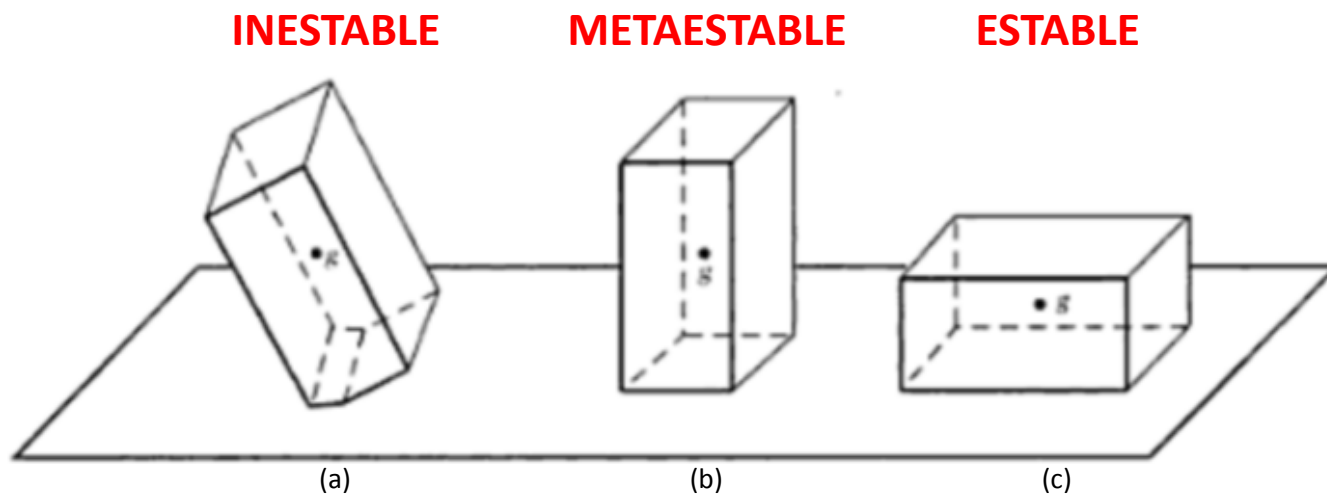
Energía de activación de minerales

- La **Energía de activación** suele utilizarse para denominar la **energía mínima** necesaria para que se produzca una reacción química dada. Para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar en la orientación correcta y poseer una cantidad de energía mínima.



Equilibrio

- Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando **no se observa ningún cambio en sus propiedades termodinámicas** a lo largo del tiempo.
- En un sistema en equilibrio ninguna de sus propiedades cambian con el tiempo. Un sistema en equilibrio retornará a ese estado después de haber sido perturbado por cualquier sistema que tenga gradientes de temperatura, presión o composición.



Equilibrio

- **Equilibrio estable**: nivel de energía más bajo. Reúne atributos de equilibrio.
P.e.: *Grafito*.
- **Equilibrio metaestable**: reúne los atributos de equilibrio, pero no tiene el nivel energético más bajo. Sólo si se supera la barrera de energía (energía de activación) se accederá al estado estable. P.e.: *Diamante en la superficie de la Tierra*.
- **Sistema inestable**: reúne primer atributo de equilibrio, pero no el segundo.
No reúne ninguno de los atributos.

Los sistemas naturales tienden a estados de mínima energía.

Diagramas de fase

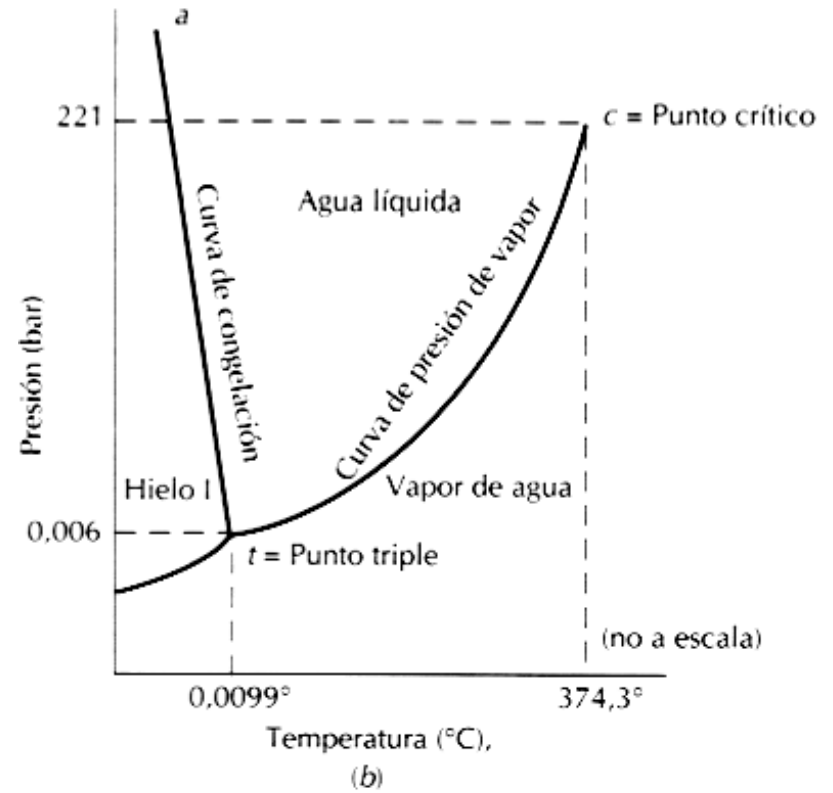
- Se denomina **Diagrama de fase** a la representación gráfica de las fronteras entre diferentes estados de la materia de un sistema, en función de variables elegidas para facilitar el estudio del mismo.

Los Diagramas de fase más sencillos son los de presión-temperatura de una sustancia pura, como puede ser el del agua.

Diagramas de fase

- Diagramas de Estabilidad
Presión – Temperatura o
Diagramas P-T.

El diagramas de fases del H₂O representa los tres estados del agua y los intervalos de P y T^a a los que ocurre cada estado y es estable bajo cada forma.

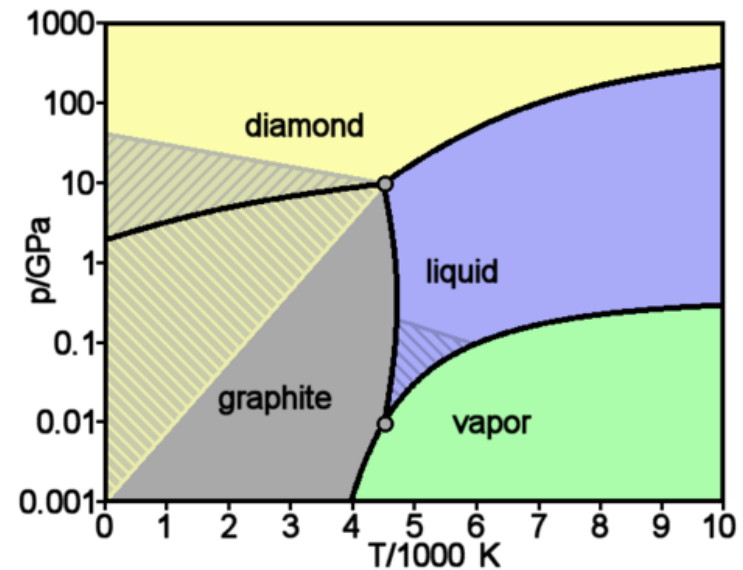


Diagramas de fase

- **Fases de un sistema**: especies químicas independientes llamadas componentes.
- **Componentes**: son el n° mínimo de entidades químicas necesaria para definir las composiciones de todas las fases minerales de un sistema.
- Una sustancia puede ser líquida, sólida o gaseosa como es el caso del Agua H₂O, que tiene tres fases distintas: *Hielo, Agua y Vapor*.

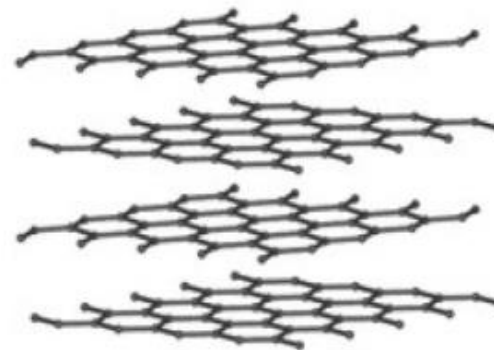
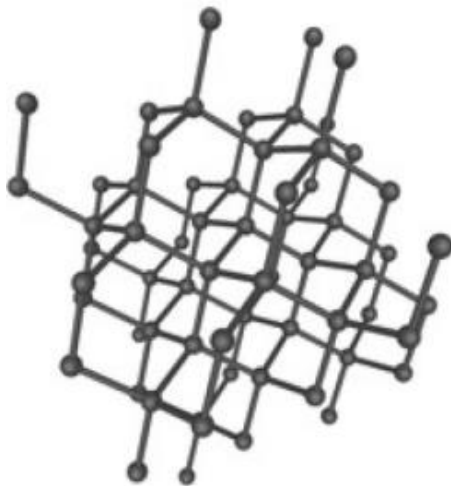
Diagramas de un solo componente

- Los diagramas de un único componente representan los campos de estabilidad en función de P y T de las fases polimórficas de un determinado compuesto.

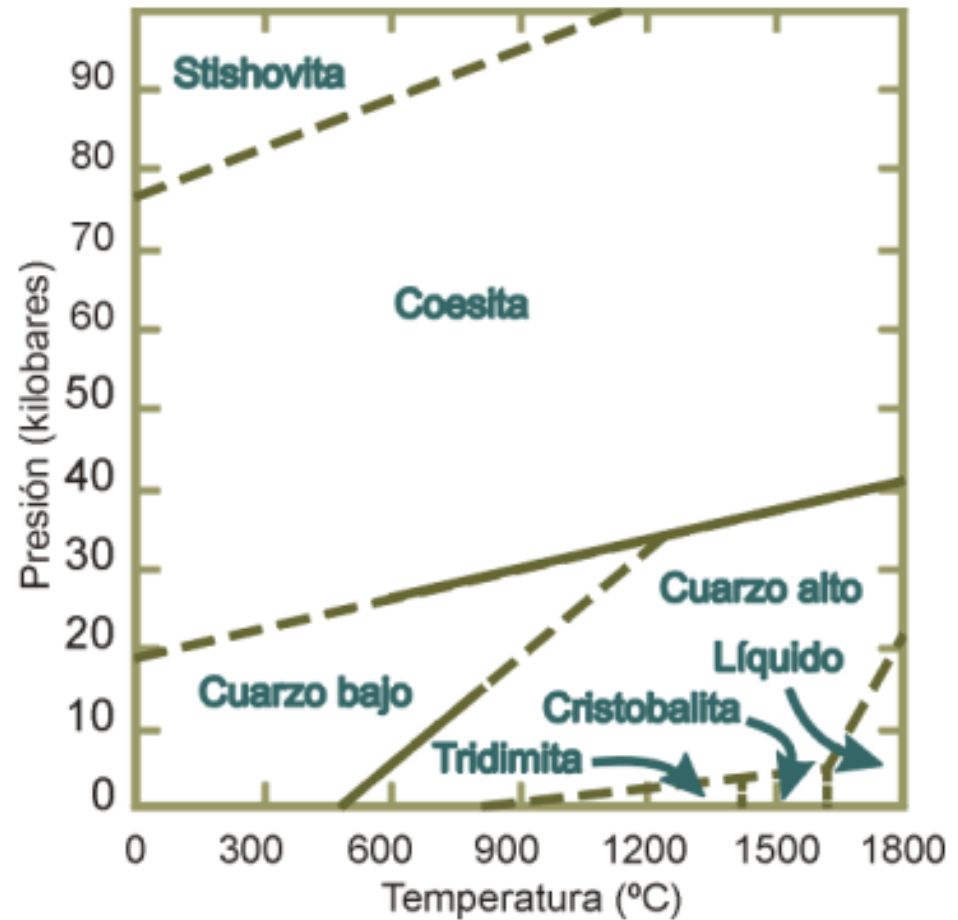


- Sistema compuesto por C cuyas fases son diamante, grafito, carbono III y líquido. De los dos polimorfos de carbono comunes en la naturaleza, **diamante** y **grafito**, es el primero el que más amplio campo de estabilidad presenta, siendo la fase estable a altas presiones, mientras que el grafito únicamente es estable a bajas presiones aunque a temperaturas variables.

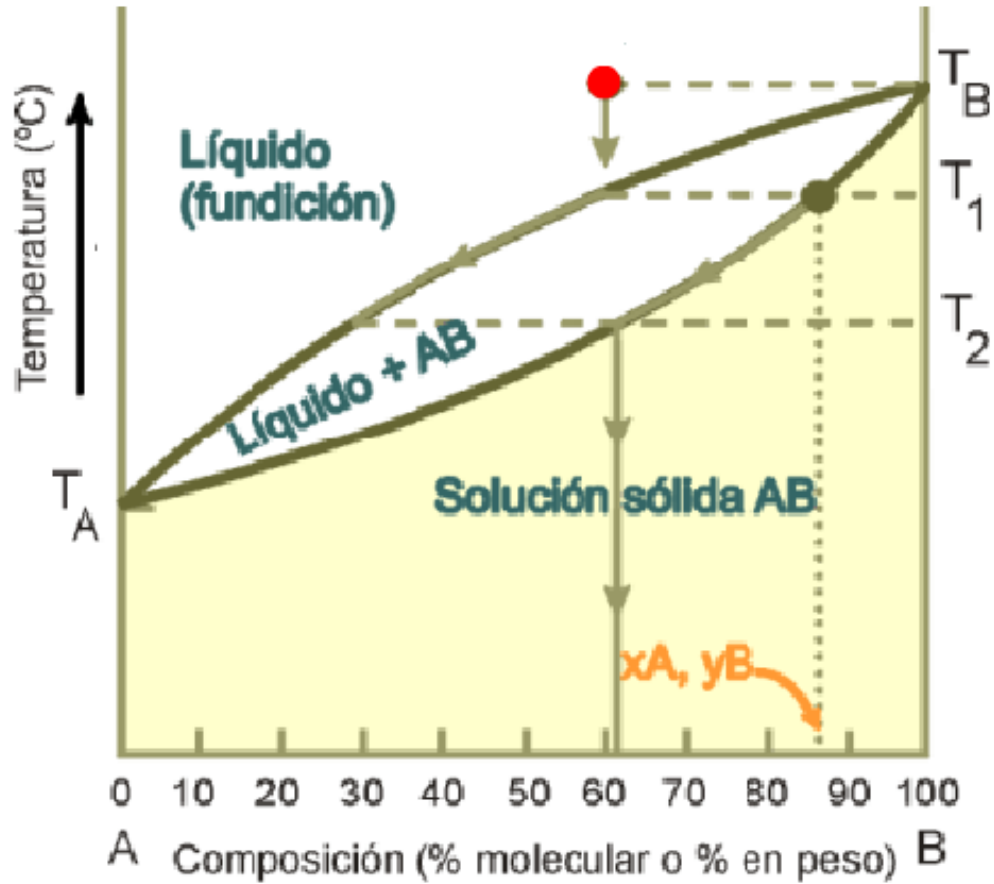
- La estructura del **diamante** muestra un empaquetamiento mucho más compacto que la del grafito fruto de su estabilidad a más alta presión. El **grafito** es la fase estable a condiciones atmosféricas, pero **la transformación del diamante a grafito es tan lenta que no es posible detectarla a escala humana.**



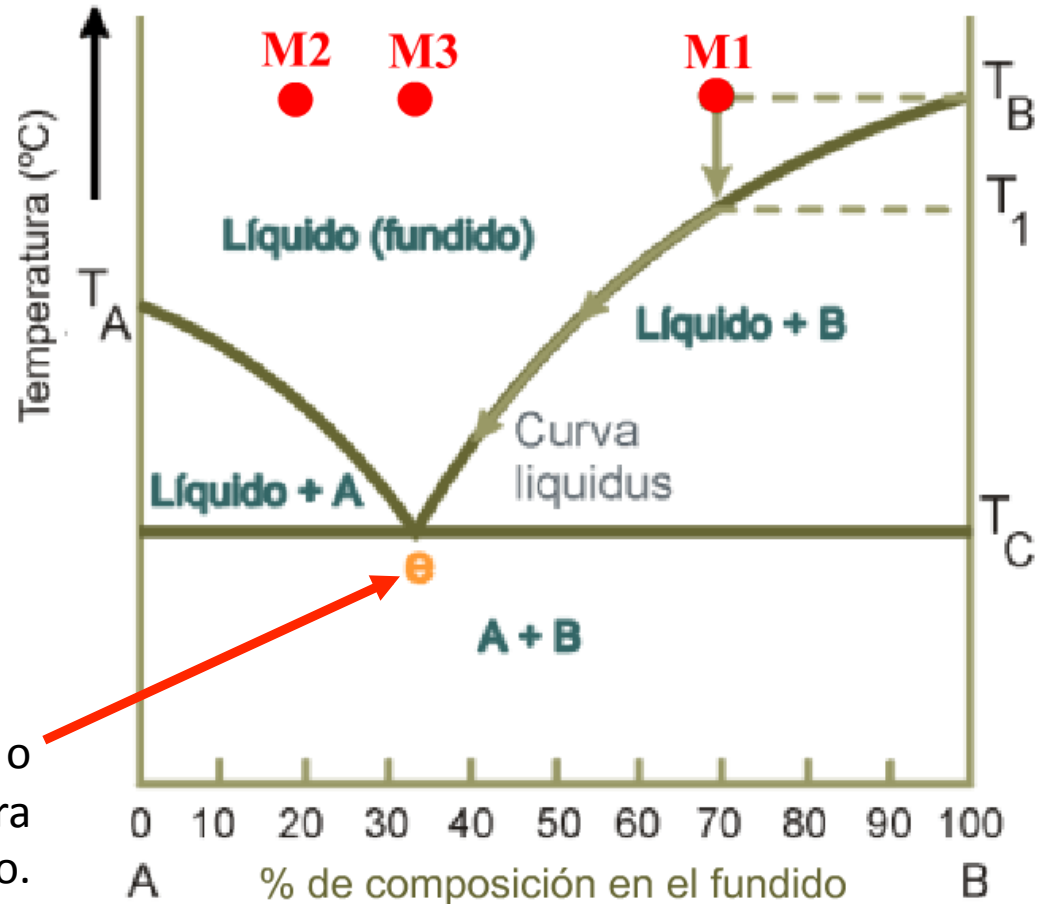
- Diagrama monocomponente de la **sílice (SiO₂)**.
- El paso del cuarzo bajo al cuarzo alto es inmediato y no implica un cambio sustancial en la estructura.
- La **coesita** y la **stishovita** son las formas estables a presiones altas y muy altas, características de los cráteres de impactos meteoríticos.



Diagramas de dos componentes



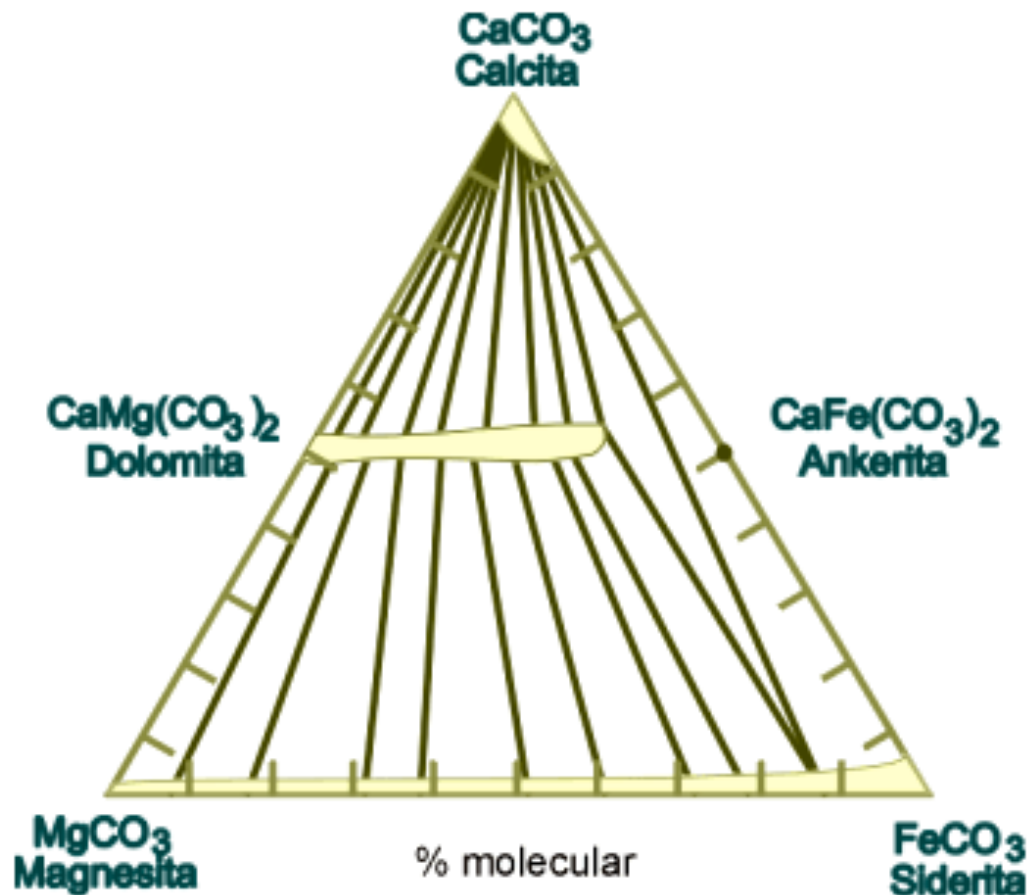
- **Ausencia de solución sólida entre diversas especies minerales:** las fases minerales A y B son sustancias puras y no hay entre ellas solución sólida.



Punto eutéctico o punto de temperatura mínima del líquido.

Diagramas de tres componentes

- La mayoría de las rocas están formadas por más de dos componentes químicos lo que hace necesario utilizar otra serie de diagramas de estabilidad mineral.



Variaciones en la composición de los minerales

- En la naturaleza los minerales se forman a partir de soluciones de composición compleja, que pueden presentar sustituciones de unos iones por otros.
- Prácticamente todos los minerales de distintas localidades presentan variaciones en su composición química.

Sustitución iónica

- Se denomina así, a las variaciones de composición de los minerales que tienen lugar por sustitución en una estructura dada de un ión ó grupo de iones.
- Influyen:
 - El **tamaño del ión**, los iones de dos elementos sólo pueden sustituirse fácilmente si sus radios iónico son similares y se diferencian en menos de un 15%.
 - La **temperatura** a la que se han desarrollado los cristales. Cuanto más elevada es la temperatura de formación, tanto mayor es el desorden térmico y menos rigurosas las exigencias espaciales de la red. Los minerales formados a altas temperaturas pueden presentar una sustitución iónica que no existe en minerales formados a temperaturas más bajas.

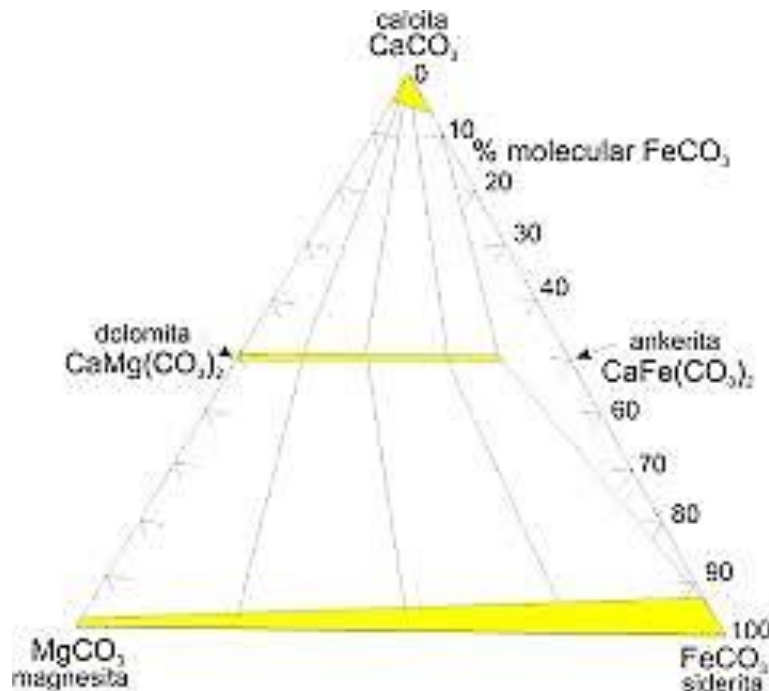
Sustitución acoplada

- A veces un ión puede reemplazar a otro de carga diferente. Para mantener la neutralidad eléctrica del cristal se produce la sustitución simultánea en otro punto de la red de otro ión cuya carga equilibra el déficit o exceso causados por la primera sustitución.
- El Ca^{2+} sustituye al Na^{+} porque los iones tienen casi el mismo tamaño, pero el déficit de $1 e^{-}$ que se origina, se compensa sustituyendo Al^{3+} por Si^{4+} en otro tipo de posición atómica, de esta manera se conserva la neutralidad eléctrica.
- **El acoplamiento puede implicar:**
 - Dos cationes.
 - 1 catión y 1 anión.
 - 2 aniones.
 - 1 átomo neutro/ catión y anión.

Solución sólida ó isomorfismo

- Existen minerales isoestructurales que presentan **Sustitución iónica completa**.
- En la **Magnesita** (CO_3Mg) puede entrar el ión Fe^{2+} en cualquier proporción, sustituyendo al Mg^{2+} hasta completar la sustitución y pasar a ser CO_3Fe que es la **Siderita**.
- Se dice que la Magnesita y la Siderita forman una **Solución sólida**, y los minerales que pueden existir entre ambos extremos y que van a tener una composición intermedia se consideran soluciones homogéneas de CO_3Mg en CO_3Fe o viceversa.

- La Magnesita y la Siderita tienen redes espaciales lo suficientemente parecidas para que ocurra esto y tanto el Mg como el Fe tienen la misma carga, cumpliendo las condiciones de las redes.



MAGNESITA



SIDERITA

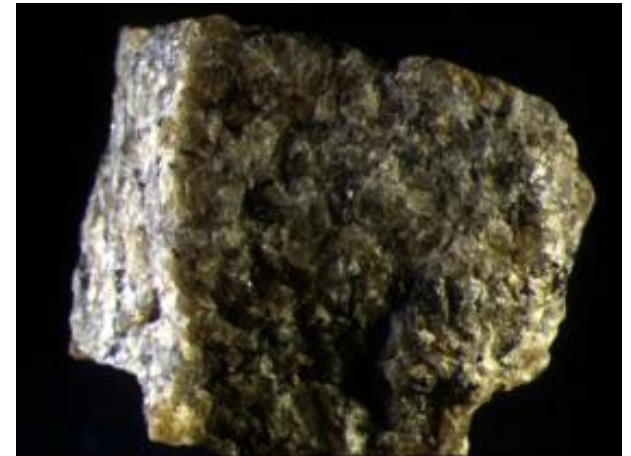
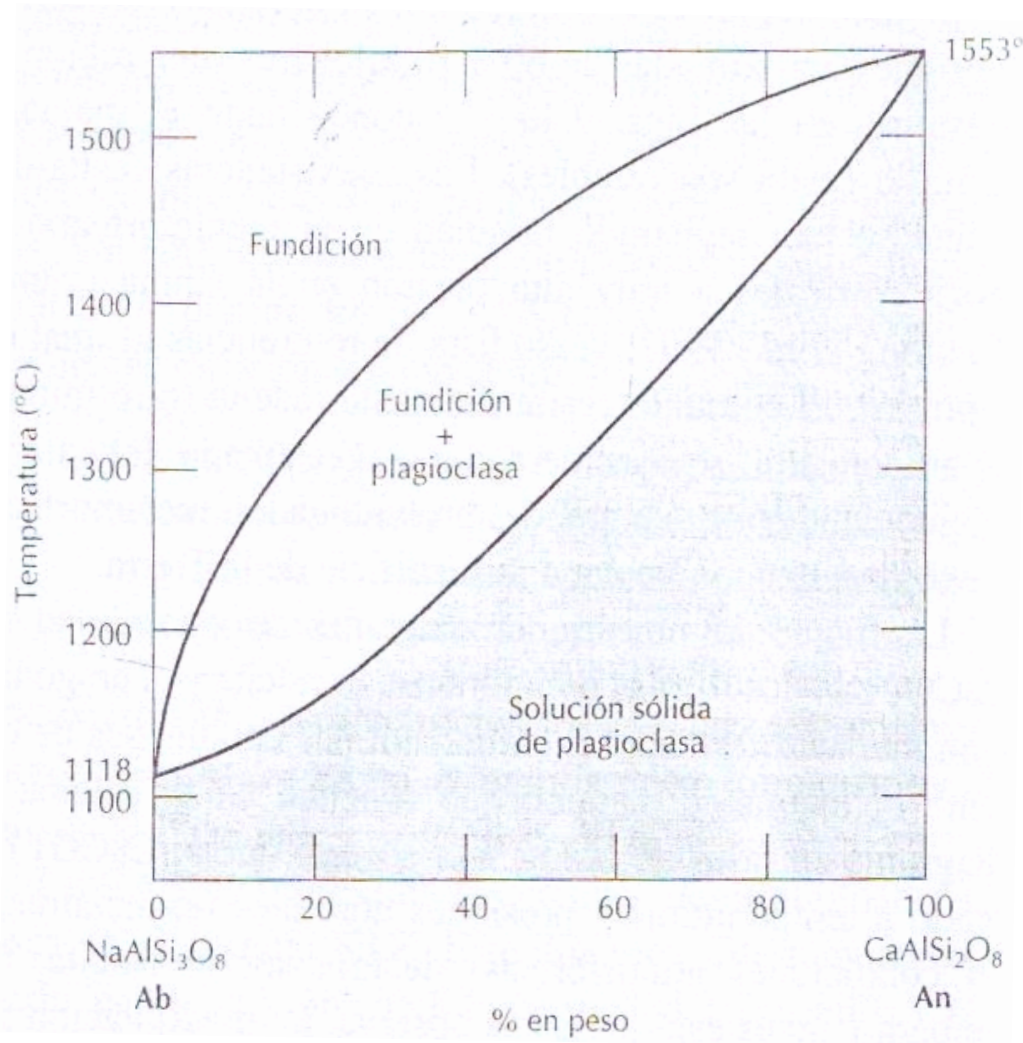
Las plagioclasas

- Forman una solución sólida que varía desde la Albita pura ($\text{Si}_3\text{AlO}_8\text{Na}$) a la Anortita pura ($\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_8\text{Ca}$). Estos extremos pueden reemplazarse entre sí en todas las proporciones de Na/Ca dando lugar a una **Serie completa isomorfa**.
- La mayor parte de sus propiedades varían de manera continua con el cambio en la composición química. Se distinguen por medio de difracción de rayos X o medios ópticos.

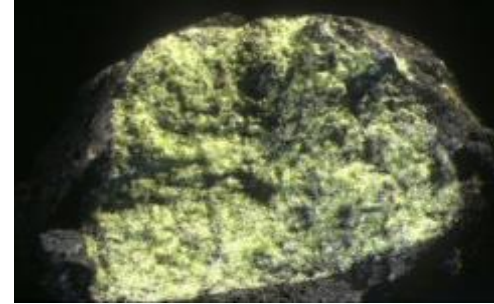
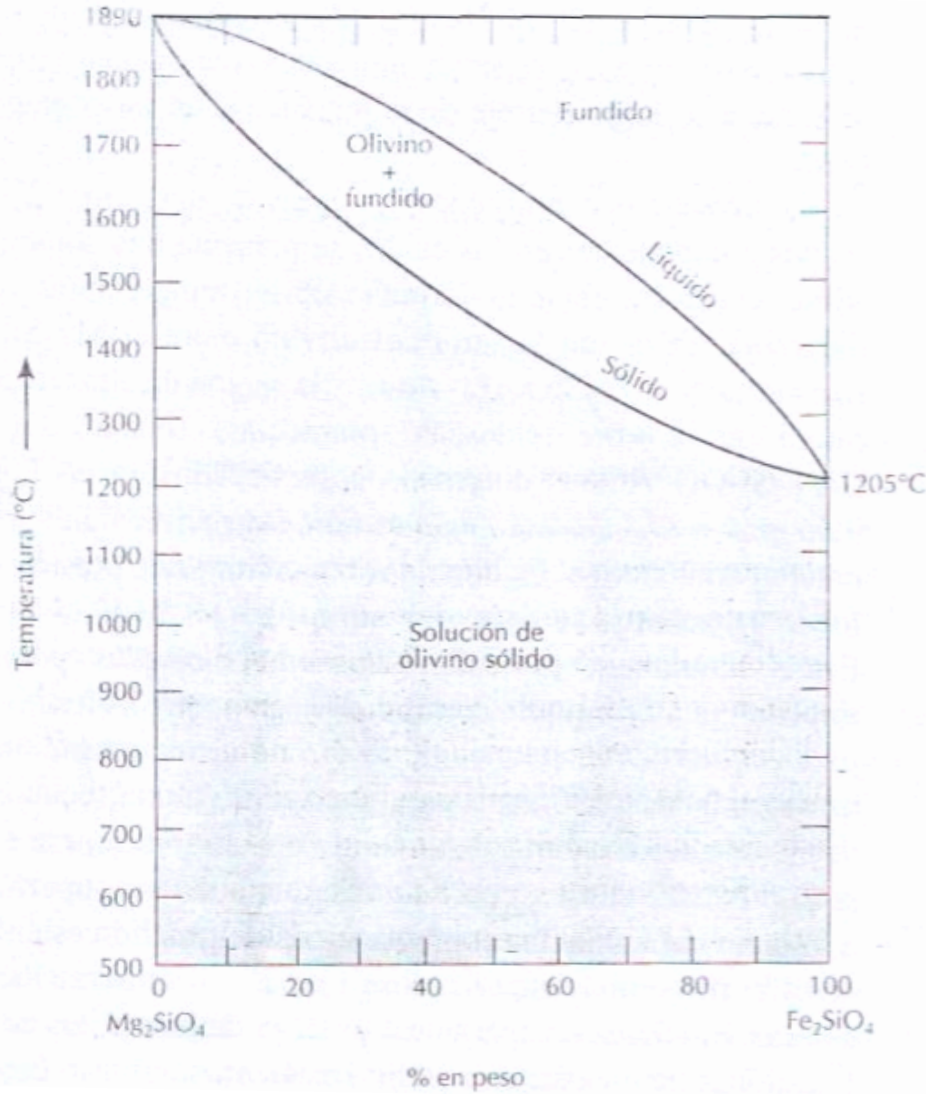
Las plagioclasas

	% ALBITA	% ANORTITA
ALBITA (Si₃AlO₈Na)	100 - 90	0 - 10
OLIGOCLASA	90 - 70	10 - 30
ANDESINA	70 - 50	30 - 50
LABRADORITA	50 - 30	50 - 70
BYTOWNITA	30 - 10	70 - 90
ANORTITA (Si₃Al₂O₈Ca)	10 - 0	90 - 100

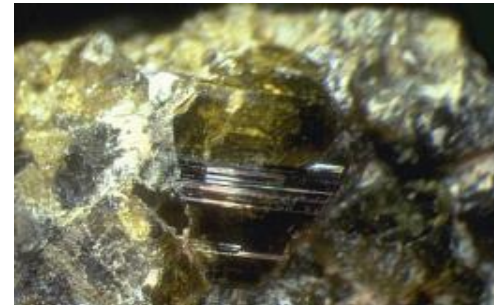
Tema 4. Variaciones en la composición química de los minerales



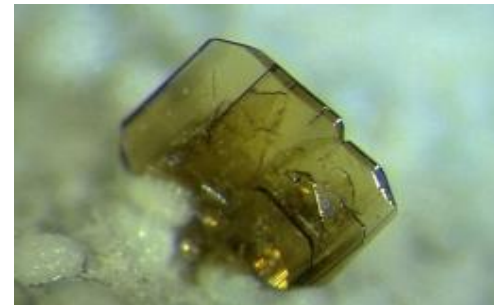
Tema 4. Variaciones en la composición química de los minerales



OLIVINO
(Mg,Fe)₂SiO₄



FORSTERITA
Mg₂SiO₄



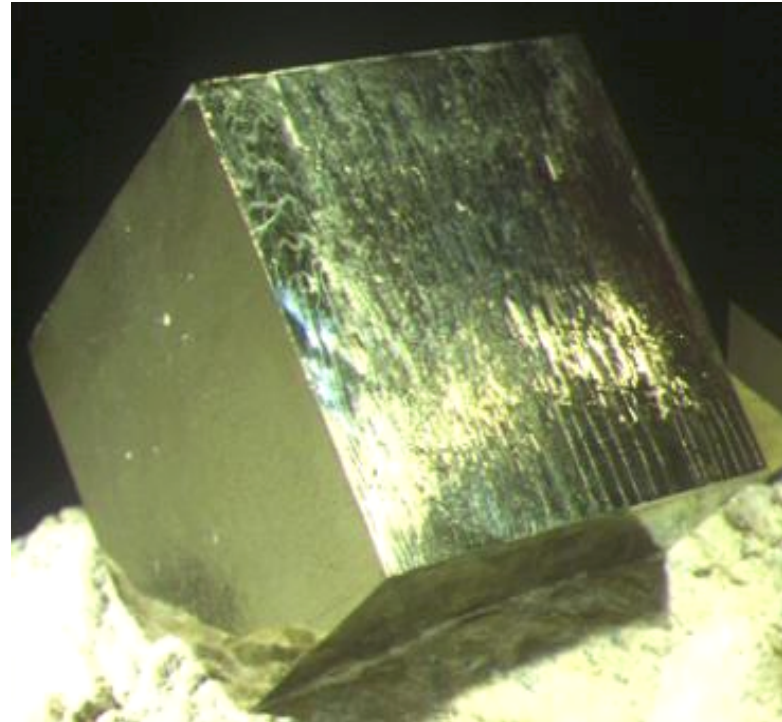
FAYALITA
Fe₂SiO₄

Homeomorfismo

- Algunos minerales se parecen a otros en su forma cristalina, aunque su composición química sea totalmente distinta.
- El **Rutilo** TiO_2 y el **Zircón** SiO_4Zr son **Tetragonales**, con formas cristalinas y relaciones axiales similares pero con composiciones químicas diferentes. Son Homeomorfos.

Seudomorfismo

- Se define como la adopción de formas cristalográficas No correspondientes a la estructura interna de una determinada especie mineral. Se produce cuando se altera un mineral, de manera que la estructura interna cambia pero la forma externa prevalece.
- Se produce una **Falsa forma** ó **Seudomorfismo**.

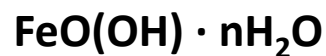


Seudomorfismo

- Óxidos e hidróxidos masivos de hierro sin identificar que carecen de cristales visibles y tienen raya pardo amarillenta.



LIMONITA

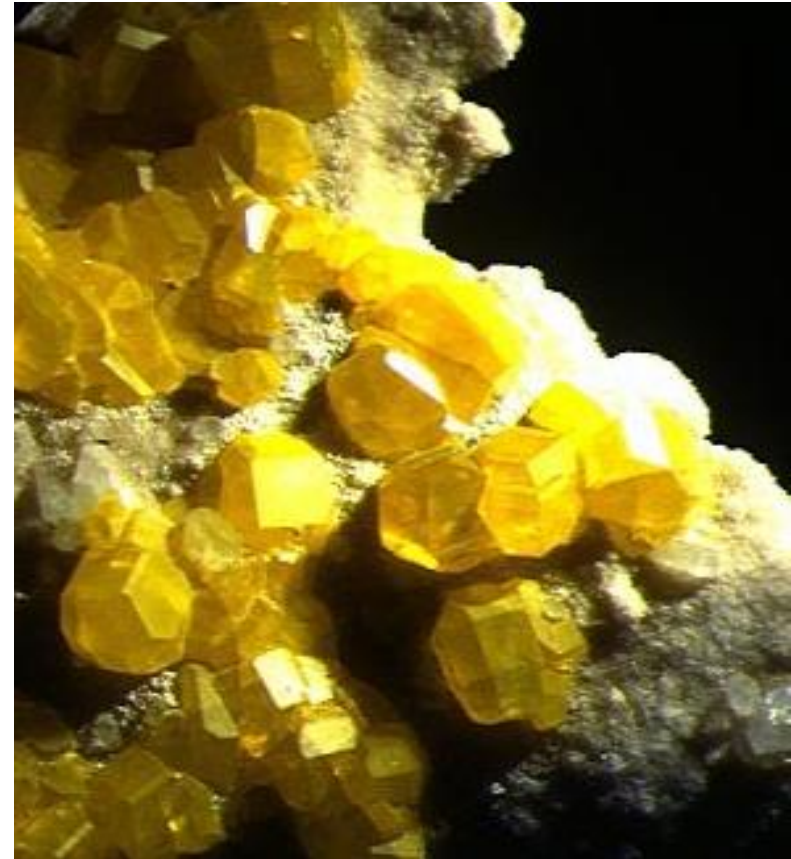


PIRITA



Seudomorfismo

- **Paramorfosis**: reestructuración interna de un mineral al variar las condiciones externas, sin que la forma externa sufra modificación.



Azufre Monoclínico → Rómbico.

Seudomorfismo

- **Seudomorfismo por alteración:**
cambio parcial de la composición química del mineral por admisión de elementos extraños y cesión de elementos propios, formando una nueva especie mineral que conserva la forma del primero.
- La transformación de **Anhidrita** SO_4Ca a **Yeso** $\text{SO}_4\text{Ca}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se produce por adición de agua.



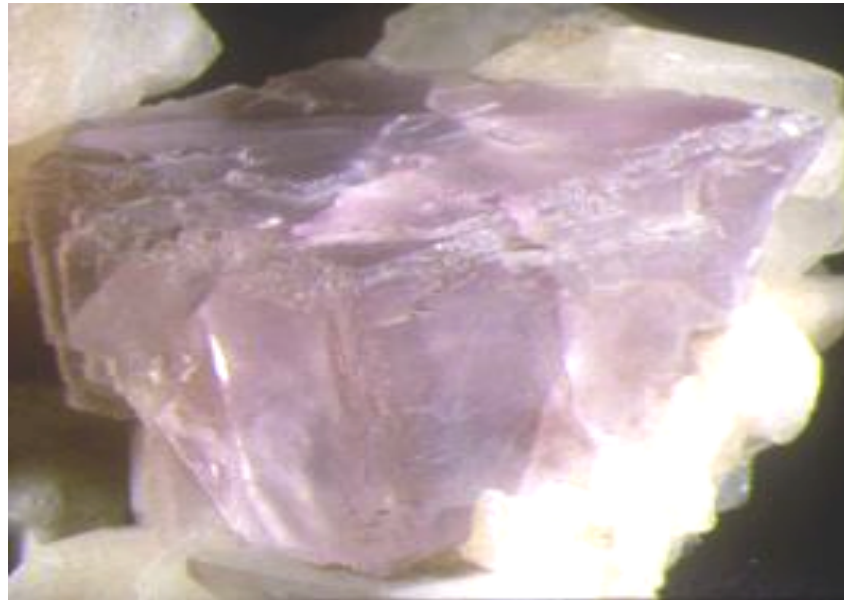
Seudomorfismo

- **Seudomorfismo por sustitución**: cambio total en la composición de un mineral al ser sustituida gradualmente por materiales distintos, conservando la forma primitiva externa.
- La madera petrificada es una sustitución por sílice de las fibras de madera.



Seudomorfismo

- **Seudomorfismo por incrustación**: se deposita una costra de un mineral sobre los cristales de otro. Este otro mineral, desaparece más tarde por redisolución, sirviendo de molde.
- Cristalización de cuarzo sobre **Fluorita**.



Polimorfismo

- Existen minerales que tienen igual composición química, pero estructuras cristalinas diferentes y, por tanto, propiedades completamente distintas.

- **Calcita:**

- Pe = 2.72
- Dur = 3.
- Hexagonal.
- Exfoliación romboédrica perfecta.

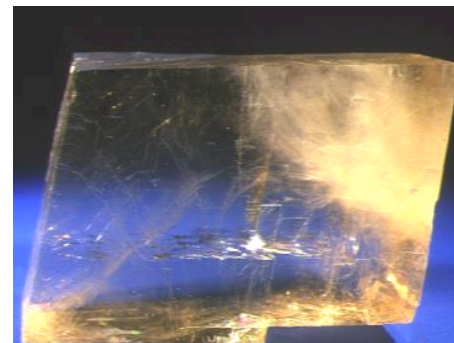
ARAGONITO



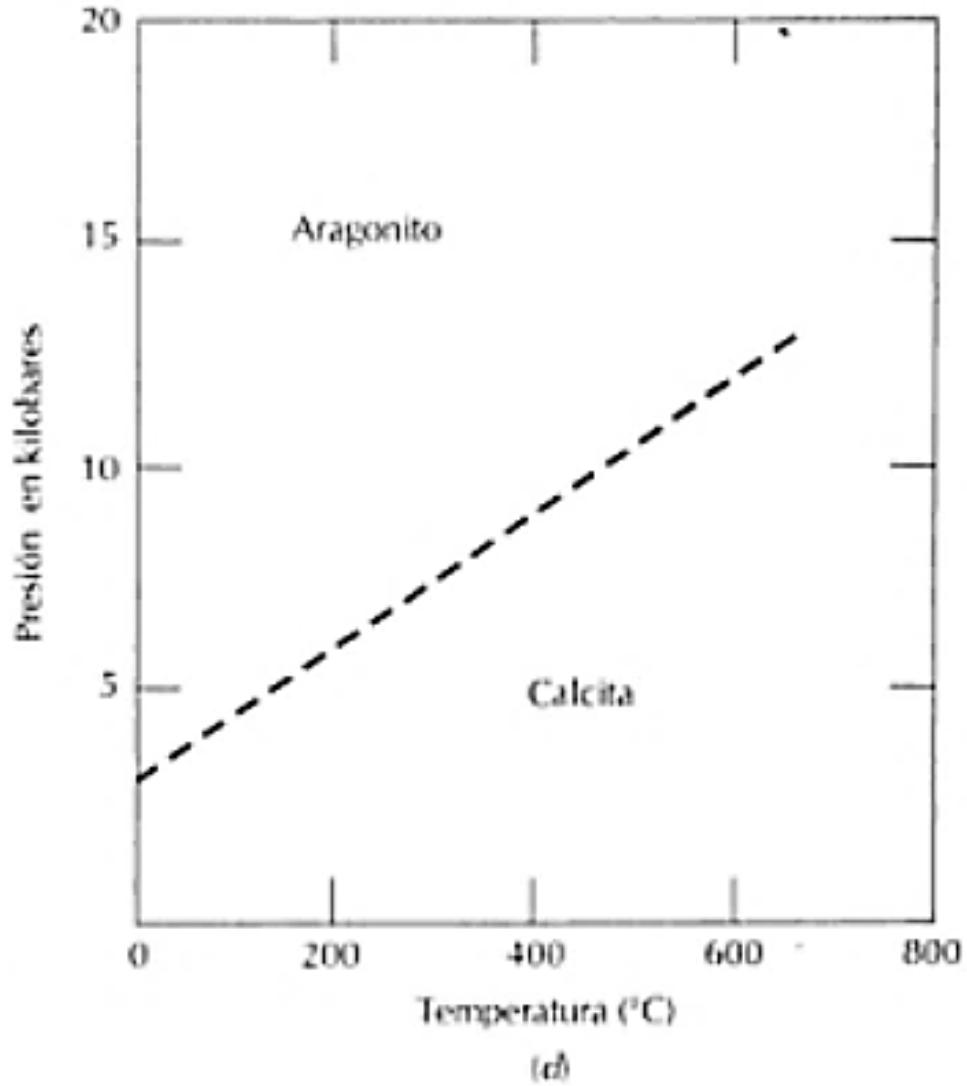
- **Aragonito:**

- PE = 2.95
- Dur = 3,5 - 4.
- Ortorrómbico.
- Exfoliación prismática.

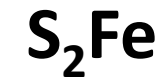
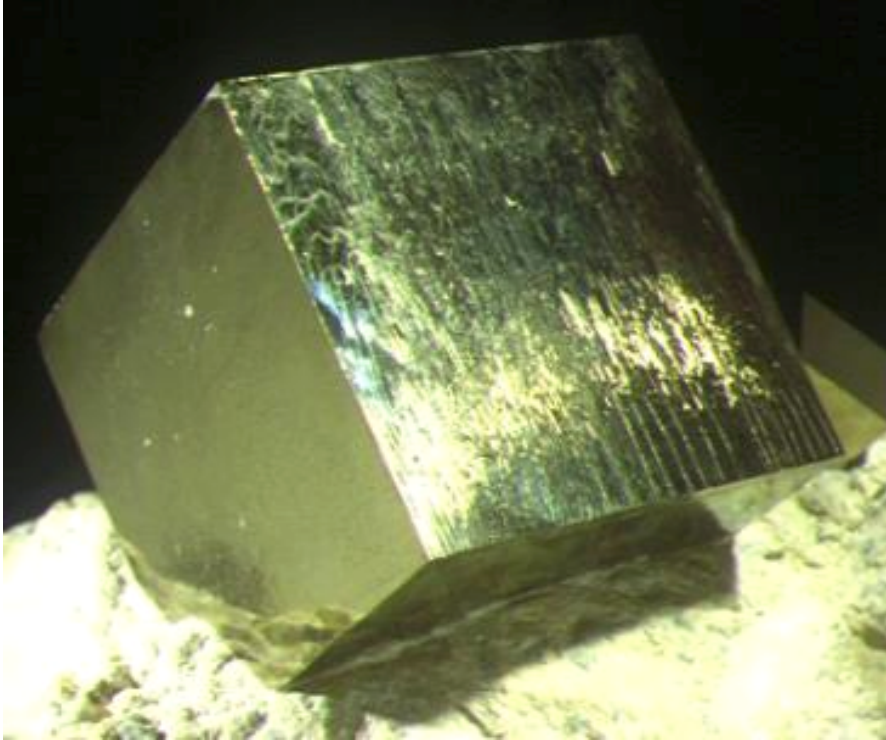
CALCITA



Tema 4. Variaciones en la composición química de los minerales



PIRITA



MARCASITA