

TECTOSILICATOS

Grupo de la sílice (SiO_2)

Grupo de los feldspatos ($(\text{Si}_3 \text{ Al } \text{O}_8)^{-1}$)

Grupo de los feldspatoides ($(\text{Si } \text{ Al } \text{O}_4)^{-1}$)

Grupo de las zeolitas ($(\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10})^{-2}$)

Esta subclase incluye las especies más abundantes como constituyentes de rocas. Salvo las variedades de la sílice, todos los demás minerales incluidos en esta subclase son químicamente aluminosilicatos.

Las variedades de la sílice se incluyen en este grupo, debido a que su estructura está basada en tetraedros unidos por sus 4 vértices a los oxígenos de los 4 tetraedros vecinos. La relación Si:O es de 1:2.

En los restantes tectosilicatos hay una sustitución de Si por Al. Son, por tanto, edificios tridimensionales de tetraedros de Si y Al, variando la relación Si/Al desde 3:1 a 1:1. Como resultado de estas sustituciones se crea un déficit de carga positiva, que es compensado por la presencia de cationes voluminosos, en coordinación **superior a 6**.

Esta coordinación se debe a que la carga negativa que procede de los oxígenos de los vértices de los tetraedros silicoaluminicos varía entre $1/8$ y $\frac{1}{4}$, mientras que la fuerza de enlace procedente de un catión divalente con coordinación octaédrica viene dada por la expresión: Fuerza de enlace = Valencia/nº de Coordinación, por lo que tendríamos, $2/6 = 1/3$. Para $(\text{Si } \text{ Al } \text{O}_4)^{-1}$ la carga negativa del oxígeno es de $1/4$. Para $(\text{Si}_3\text{AlO}_8)^{-1}$, la carga negativa es de $1/8$.

Un Mg ofrece por enlace $2/6 = 1/3$ de carga +. Un catión más voluminoso como el Ca ofrece $2/8 = 1/4$ de carga, por lo que los tectosilicatos van a ser

aluminosilicatos de Na, K, Ca y Ba. No están presentes en la estructura, por todo lo expuesto anteriormente, cationes en coordinación octaédrica como el Mg, Fe, Mn y Al.

Además del oxígeno, estas estructura permiten la entrada de otros aniones como $(OH)^-$, F^- , Cl^- , SO_4 y CO_3^{2-} e, incluso, moléculas de agua.

PROPIEDADES

Todos los tectosilicatos son, en general, incoloros, blancos o grises pálidos. Los coloreados son mayoritariamente alocromaticos, siendo el color debido a inclusiones o defectos reticulares. Presentan baja densidad, y dureza entre 4 y 6.

GRUPO DE LA SILICE

El dióxido de silicio presenta una gran variedad de fases cristalinas, siendo las más importantes: CUARZO, TRIDIMITA, CRISTOBALITA, COESITA y STISHOVITA, como fases cristalinas que aparecen en la Naturaleza. Sin embargo, se han podido distinguir hasta 22 diferentes fases condensadas, 5 de ellas amorfas, entre las que merecen destacarse el OPALO y la LECHATIERITA.

Desde el punto de vista mineralógico, las tres fases más importantes son: el cuarzo, la tridimita y la cristobalita. Los tres minerales son un ejemplo típico de "POLIMORFOS ENANTIOTROPOS", cada uno con un campo de estabilidad propio. El paso de un polimorfo a otro es reversible a unas condiciones de P y T dadas.

ESTRUCTURAS

Los tres polimorfos de la sílice están formados por tetraedros de 4 oxígenos dispuestos alrededor de un átomo central de Si. Estos tetraedros

Si-O se enlazan formando una red tridimensional en la que el tipo de unión es distinto en las tres fases; de aquí las diferencias en sus estructuras cristalinas y en sus propiedades.

En la Cristobalita y Tridimita los tetraedros están verticalmente por encima el uno del otro, así que la estructura puede considerarse como edificada por apilamiento de láminas de tetraedros.

En la CRISTOBALITA β cada lámina está rotada 120° con respecto a la lámina inferior, así que la misma orientación en los tetraedros aparece cada tres láminas y la disposición resultante tiene una celdilla **CUBICA** (Tetragonal en la a). Fig.1

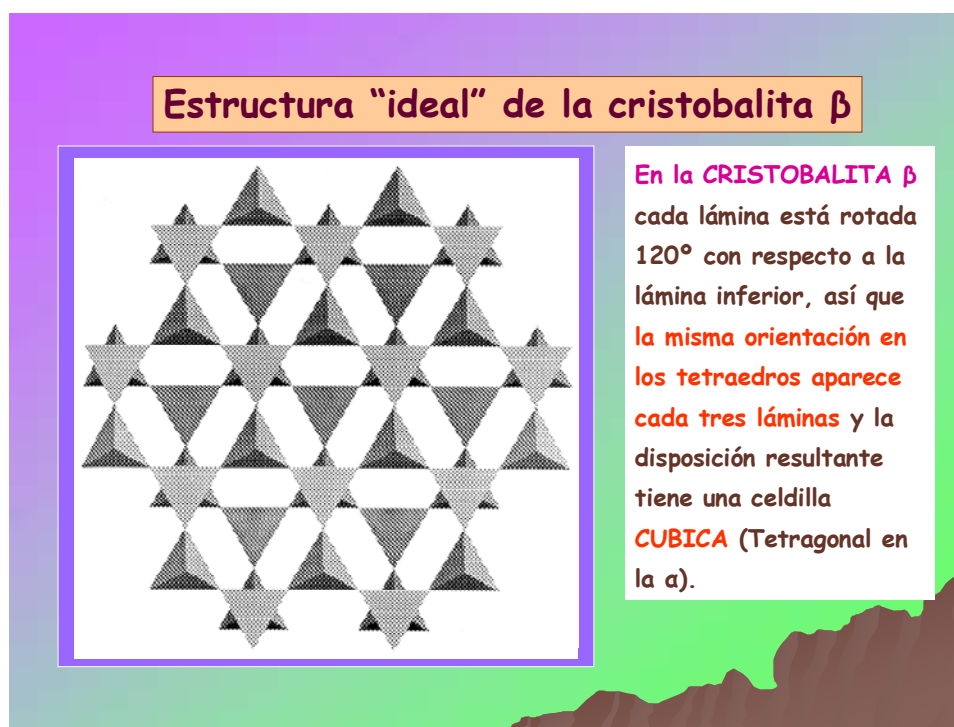


Fig.1

En la TRIDIMITA β , los tetraedros de sucesivas láminas están situados como imágenes especulares unos sobre otros, y la estructura es **HEXAGONAL** (rómica en la a), con grupo espacial $P6_3/mmc$. Los ejes ternarios de los tetraedros son paralelos al eje c del cristal. Fig.2 y Fig.3

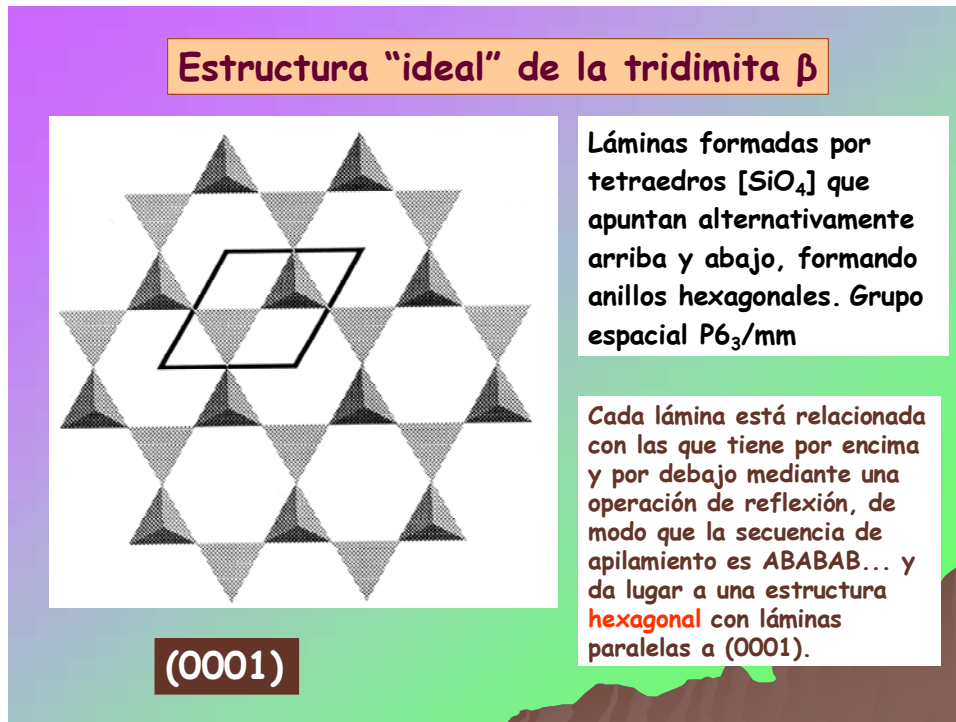


Fig.2

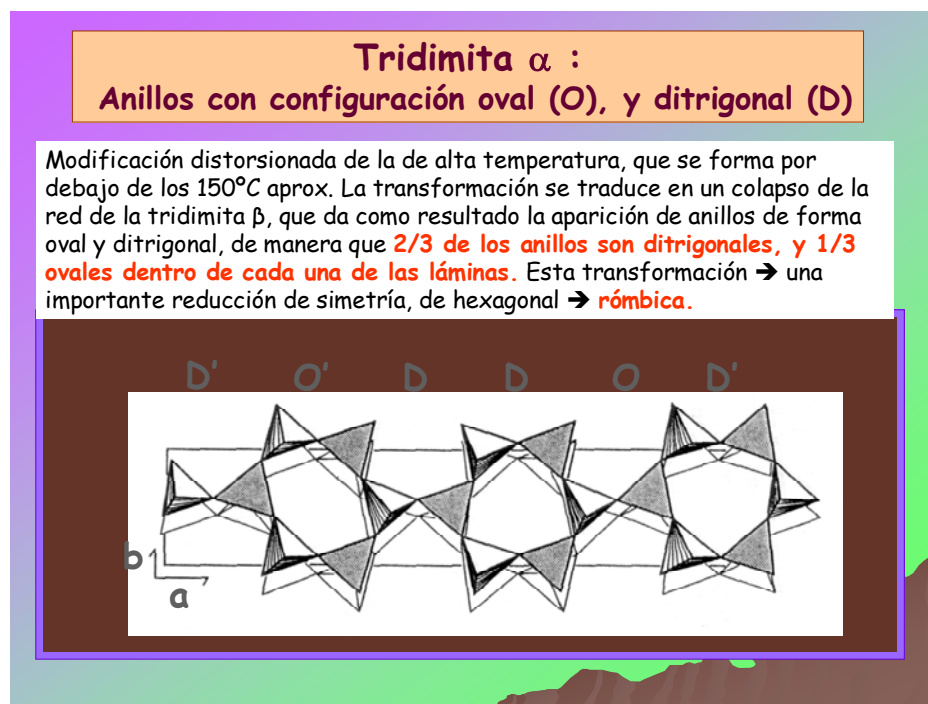


Fig.3

En el CUARZO β los ejes binarios de los tetraedros son paralelos al eje cristalográfico principal y la estructura es **HEXAGONAL**, con el grupo

espacial antes mencionado (Cuarzo α es trigonal). Fig.4

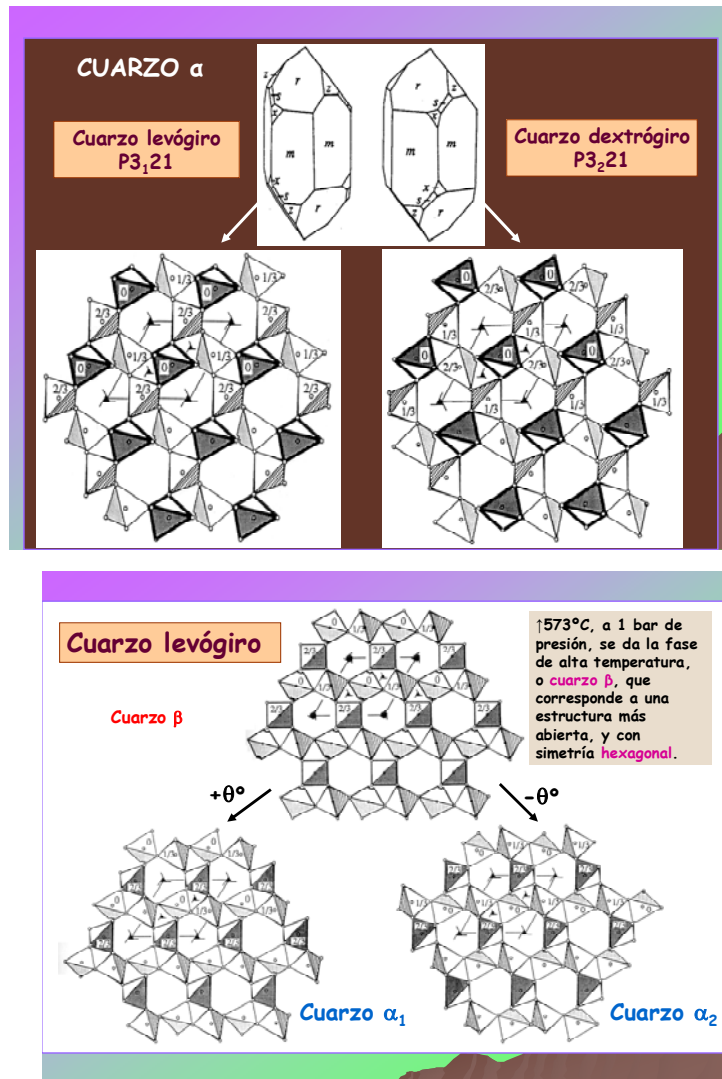


Fig.4

En la Cristobalita y Tridimita la línea que une los centros de los tetraedros adyacentes pasa a través de un vértice común, así que los átomos de Si-O-Si caen en una línea recta. En el cuarzo forman un ángulo obtuso en el vértice en que ellos hacen contacto.

ASI PUES, LAS TRES FORMAS PRINCIPALES DE LA SILICE DIFIEREN FUNDAMENTALMENTE EN LA DISPOSICION, DE LOS TETRAEDROS SiO_4 Y EL CAMBIO DE UNA ESPECIE EN OTRA INVOLUCRA LA RUPTURA DE ENLACES O-Si-O-Si. EN OTRAS

PALABRAS, LA ESTRUCTURA ESTA HECHA POR PIEZAS Y EDIFICADA NUEVAMENTE SOBRE UN PLANO DIFERENTE.

POLIMORFISMO

Los tres polimorfos de la sílice presentan formas de alta T (β) y baja T (α). Las transformaciones de la forma de alta en baja o viceversa tienen unas características estructurales y termodinámicas totalmente distintas a la transformación de una especie en otra.

Para el estudio del polimorfismo en la sílice, es conveniente realizar primero el estudio de las transformaciones alta T - baja T y, posteriormente, la transformación polimórfica de una especie en otra.

La transformación de la forma de baja T (α) en la de alta T (β) o viceversa, puesto que se trata de un **CAMBIO POLIMORFICO REVERSIBLE** EN CUALQUIERA DE LAS TRES ESPECIES, de acuerdo con la clasificación de Burguer se define como **UNA TRANSFORMACION POLIMORFICA DE SEGUNDA ESFERA DE COORDINACION DE TIPO DESPLAZATIVO**. Es decir, se trata de un reajuste estructural en la segunda esfera de coordinación, sin que se rompan los enlaces en la primera esfera de coordinación. Así, los átomos en una cualquiera de las estructuras pueden desplazarse de manera tal que **MANTENGAN LAS MISMAS RELACIONES ENTRE LOS VECINOS MAS PROXIMOS**, mientras que la estructura en su conjunto se distorsiona dando lugar a una coordinación secundaria diferente. Por tanto, se trata tan solo de un desplazamiento con rotación que altera la simetría estructural sin destruir los enlaces, poseyendo simetría más elevada la modificación de alta T.

En resumen: Burguer define el paso de la forma $\alpha \rightarrow \beta$ como **una transformación polimórfica de segunda esfera de coordinación de tipo desplazativo**. Es decir, se trata de un reajuste estructural en la 2°

esfera de coordinación sin que se rompan los enlaces de la 1ª esfera de coordinación.

- En el caso del cuarzo, la transformación de la forma $\alpha \rightarrow \beta$ lleva consigo simplemente una variación en la simetría espacial, lo que se consigue por una ligera rotación de los tetraedros Si-O, sin que exista la ruptura de estas uniones.

Esquemáticamente, el cuarzo presenta una disposición helicoidal de los tetraedros, pero la simetría helicoidal, en la forma de baja T se genera a través de un eje 3_1 , mientras que en la forma de alta T (β) la operación corresponde a un eje 6_2 . Lógicamente, la forma de alta T es la que posee mayor simetría, hexagonal, frente a la de baja T, romboédrica.

Un mecanismo similar es el que da lugar a las transformaciones alta \rightarrow baja de la tridimita-cristobalita.

- En la tridimita β los tetraedros se encuentran dispuestos según capas paralelas a la base, con una disposición similar a la de los filosilicatos, pero con una diferencia sustancial, que consiste en que éstos se encuentran alternativamente hacia arriba y hacia abajo y unidos a los tetraedros de los planos superior e inferior. La simetría es, en este caso, hexagonal. La transformación en la fase α se produce por un giro de los tetraedros que reduce la simetría a rómbica, con una celdilla mucho mayor. Tanto en la forma de alta como en la de baja existen grandes huecos en forma de canales, que pueden alojar iones extraños.

La estructura de la cristobalita β es similar a la del diamante, ambos poseen el mismo grupo espacial $Fd\bar{3}m$; una pequeña rotación de los tetraedros reduce la simetría a tetragonal.

En este tipo de transformaciones, la barrera de energía que separa a ambos polimorfos es poco sustancial y la transformación es generalmente rápida. Las temperaturas de inversión son las siguientes:

CUARZO α (TRIGONAL)—563°---->CUARZO β (HEXAGONAL)

TRIDIMITA α (ROMBICA)-120°-160°---->TRIDIMITA)- β
(HEXAGONAL)

CRISTOBALITA α (TETRAGONAL)--220-275°C---->CRISTOBALITA β
(CUBICA)

Por el contrario, las transformaciones de cuarzo en tridimita o cristobalita, o bien la de tridimita en cristobalita, **SON TRANSFORMACIONES TAMBIEN DE SEGUNDA ESFERA DE COORDINACION, PERO DE TIPO RECONSTRUCTIVO.**

En este tipo de transformaciones es necesario romper los enlaces en la primera esfera de coordinación y restablecerlos nuevamente en la otra, por tanto **el cambio neto será solo en las coordinaciones más altas.** Los poliedros fundamentales se separan y vuelven a unirse según un esquema nuevo. Como la barrera de energía es del orden de la energía de enlace del primer poliedro de coordinación la energía de activación es alta y por lo tanto la transformación es difícil. No existen relaciones de simetría entre las fases cuarzo, tridimita y cristobalita.

En estos casos **LA TRANSFORMACION ES RECONSTRUCTIVA Y LAS BARRERAS DE ENERGIA SON DEL ORDEN DE LAS ENERGIAS DE ENLACE DE LA PRIMERA COORDINACION. LA ENERGIA DE ACTIVACION QUE REQUIERE LA TRANSFORMACION ES POR TANTO ALTA Y LA TRANSFORMACION ES NECESARIAMENTE LENTA.**

Esta transformación suele tener las mismas características generales que una transformación reconstructiva de primera esfera de coordinación excepto que el calor latente en estas es mucho menor. En este tipo de transformaciones es fácil que polimorfos de mayor temperatura

permanezcan metaestables a temperaturas bajas, fuera de su campo de estabilidad, debido a la alta energía de activación que caracteriza a las transformaciones reconstructivas.

Los cambios entre dos polimorfos son extremadamente lentos y la existencia de tridimita y cristobalita como minerales prueba que pueden permanecer indefinidamente sin transformarse a temperaturas ordinarias. Una vez formados, los enlaces de la tridimita y la cristobalita resultan demasiado consistentes para destruirse con facilidad lo que hace posible estudiar sus transformaciones $\alpha \rightarrow \beta$ a temperaturas en que una y otra especie son, en realidad, metaestables.

Las tres formas fundamentales de la sílice difieren básicamente en la disposición de los tetraedros y el cambio de una en otra involucra la ruptura de enlaces O-Si-O-Si.

En otras palabras, la estructura esta hecha por piezas y edificada nuevamente sobre un plano diferente. (La presencia de cationes extraños en el edificio estructural tiene a veces un efecto estabilizador sobre dichos minerales). Es importante mencionar que incluso por debajo de los 867°C , si la cristalización es rápida (con presencia de gases calientes) se forman a veces cristales de tridimita, cristobalita o de ambos, pese a que la fase estable sea el cuarzo.

La presencia de cuarzo en rocas ígneas indica que su cristalización a partir del magma ha tenido lugar por debajo de los 867°C (siempre teniendo en cuenta la P). Fig.5

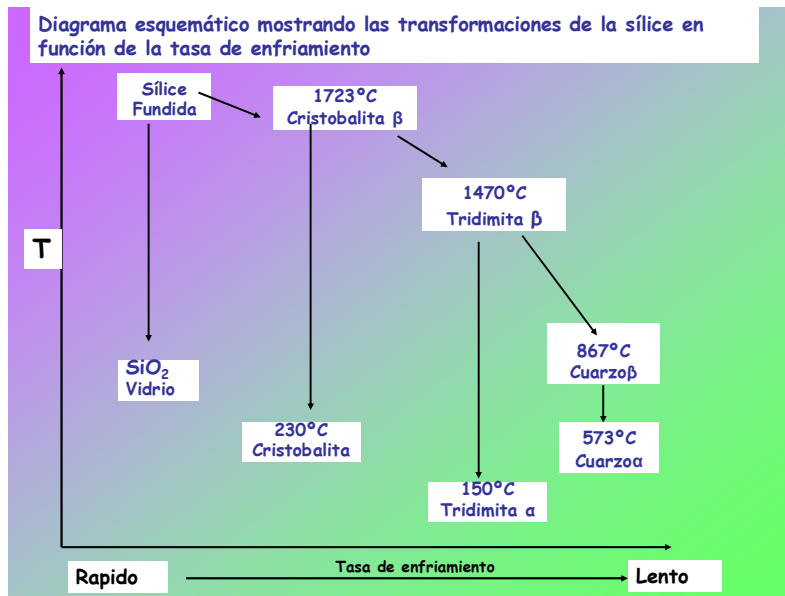


Fig.5

DIAGRAMAS DE FASE.

A presión atmosférica, la forma estable es el cuarzo hasta los 867°C , la tridimita entre los 867°C y los 1470° y la cristobalita desde esta T hasta la de fusión (1713°C). Desde la T de fusión hasta el punto de ebullición, la fase estable es un líquido de composición SiO_2 .

La diferencia de densidad, relativamente grande, entre los tres polimorfos indica que la presión tiene un efecto marcadísimo sobre las T de inversión, consecuencia de ello es la pronunciada pendiente que existe entre las líneas que limitan los campos de estabilidad de los tres polimorfos, o incluso la imposibilidad de aparición de un determinado polimorfo por encima de unos límites de presión. Las fases más densas son las más estables a alta P, por este orden: cuarzo, cristobalita, tridimita.

Densidades

Cuarzo: $2,65 \text{ g/cc}$, cristobalita: $2,32 \text{ g/cc}$, tridimita: $2,26 \text{ g/cc}$, lechatelierita: $2,20 \text{ g/cc}$. Incluso a altas presiones (por encima de 5000 Kg/cm^2) se

puede llegar a un paso directo de cuarzo a sílice fundida. La tridimita no es estable por encima de los 3000 Kg/cm², ni la cristobalita por encima de los 5000 Kg/cm². Estos hechos de carácter termodinámico justifican la ausencia de cristobalita y tridimita en rocas plutónicas, incluso en las que han cristalizado a T muy altas, ya que en la corteza terrestre estas presiones se encuentran a profundidades no muy grandes. Sin embargo, el equilibrio entre los tres polimorfos se modifica de un modo profundo con la presencia de impurezas. Fig.6

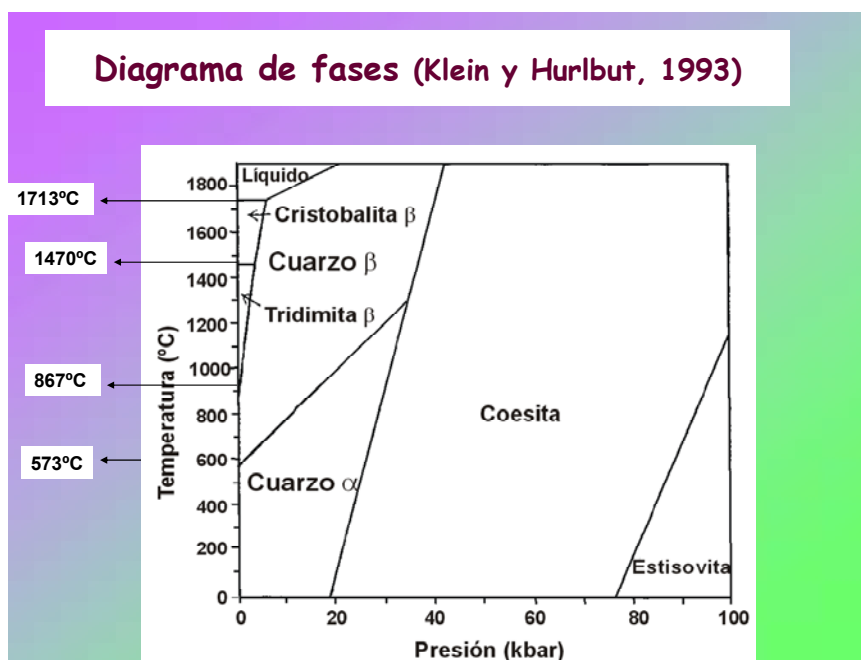


Fig.6

En la Fig. 7 se muestra el diagrama de fases hasta presiones parciales máximas de agua de 2000 Kg/cm². En él se puede observar que, bajo estas condiciones, la tridimita funde directamente, sin pasar al polimorfo

cristobalita, entre 400 y 1400 Kg/cm²; por encima de este último valor de presión, el cuarzo funde directamente.

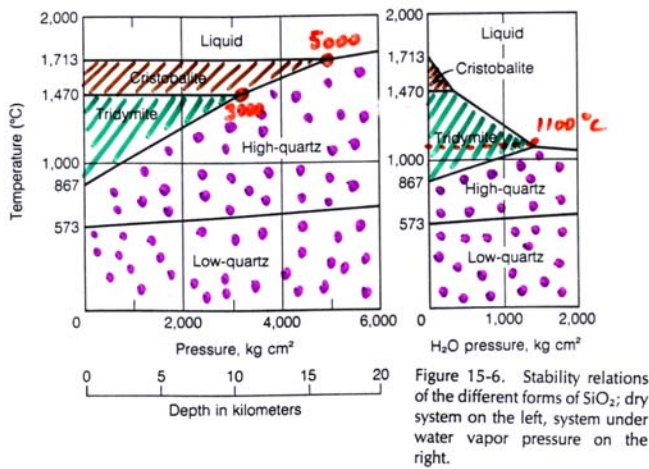


Fig.7

Más notable es aun el descenso del punto de fusión. Así, mientras que en el sistema "anhidro" la sílice funde por encima de los 1713°C, con presiones parciales de agua de 1400 Kg/cm² lo hace al pasar los 1100°C. Por tanto, pequeñas cantidades de agua (el fundido contiene alrededor de un 2.3%) ejercen, indudablemente, un enorme efecto fundente. Esto justifica el gran efecto que pequeñas cantidades de agua y volátiles tienen sobre la cristalización de fundidos naturales, justificando la formación de masas de cuarzo en filones hidrotermales y pegmatitas de baja T.

PROPIEDADES

El cuarzo, al pertenecer a la clase trigonal trapezoédrica, puede presentar formas enantiomorfas ópticamente activas, lo que se traduce, desde el punto de vista de la simetría espacial de los cristales, en la posibilidad de que existan ejes helicoidales derechos e izquierdos.

Las propiedades variarán en función de su relación con factores

composicionales, o con la estructura:

Propiedades relacionadas con variaciones en la composición

- En lámina delgada, → Se caracteriza por: ausencia de color, de exfoliación, y de maclado visible, por su bajo relieve y baja birrefringencia. Sin embargo, en algunas rocas ígneas y metamórficas que han estado sometidas a deformación puede presentar extinción ondulante.
- El comportamiento plástico que indica la presencia de extinción ondulante se debe al debilitamiento hidrolítico del cuarzo.
- Sílice pura, es transparente e incoloro, y recibe generalmente el nombre de cristal de roca. El color violeta característico del cuarzo amatista está relacionado con la presencia de Fe^{3+} en posiciones sustitucionales. El cuarzo ahumado presenta tonalidades que van desde pardo amarillento a negro. Es el resultado de la acción de radiación natural sobre cristales de cuarzo que contengan Al^{3+} sustitucional. El color en el cuarzo citrino se relaciona con la presencia de Fe^{3+} sustitucional o a la presencia de partículas submicroscópicas de óxido de Fe. La mayoría del cuarzo citrino de que se dispone actualmente es producido artificialmente mediante el calentamiento de cristales de amatista (300 a 560°C). El cuarzo verde, → Prasiolita, Se produce mediante calentamiento entre 300 y 600°C de cuarzo amatista, de modo similar a lo que ocurría con el cuarzo citrino. Sin embargo, en el cuarzo verde, el color parece deberse a la presencia de Fe^{2+} en posiciones intersticiales, en coordinación octaédrica distorsionada. Cuarzo lechoso: Relacionado con la presencia de diminutas inclusiones fluidas. Cuarzo rosa: su color se debe a la presencia de impurezas en pequeñas proporciones. Se han descrito también cristales de cuarzo rosa cuyo color estaría relacionado con la

presencia de Ti^{3+} sustitucional. El resto de variedades de cuarzo natural son en realidad mezclas de cuarzo y otras fases. La crisoprasa, por ejemplo, debe su color verde oliva a la presencia de compuestos de Ni, mientras que la mayoría de los cuarzos con tonos azulados deben su color a la presencia de cristales de rutilo.

Propiedades relacionadas con la estructura

En lámina delgada el bajo relieve y baja birrefringencia, al igual que la elevada dureza, o la resistencia a la alteración mecánica, se deben a la estructura relativamente abierta formando un armazón tridimensional.

Mineral ópticamente activo → el cuarzo posee la facultad de hacer girar el plano de polarización de la luz.

La piezoelectricidad en el cuarzo → Desarrollo de cargas eléctricas en su superficie cuando es sometido a un esfuerzo mecánico, o bien el efecto contrario, es decir, la deformación mecánica del cristal cuando es sometido a un campo eléctrico.

Variedades criptocristalinas o Calcedonias:

- Agata con bandas paralelas a los bordes de colores vistosos.
- Ónice con las bandas alternantes de colores blancos y negros.
- Jaspe opaca de colores vistosos.
- Sílex opaca de colores claros y oscuros.
- Xilópalo madera silicificada.
- Heliotropo verde con manchas amarillas también llamado Jaspe sanguíneo.

GRUPO DEL ÓPALO: microcristalino y no cristalino.

- El ópalo microcristalino está constituido por un intercrecimiento

desordenado de cristobalita y tridimita, que se denomina generalmente ópalo CT.

- Los ópalos no cristalinos, presentan una estructura localmente ordenada de esferas silíceas y un contenido en agua muy variable.
→ color == → valor gemológico
- El color en los ópalos preciosos se debe a un efecto de difracción de la luz visible, por estar constituidos por partículas esféricas de sílice amorfa, de tamaño muy uniforme, y dispuestas formando una red más o menos regular.
- Cada una de las láminas presenta un empaquetamiento hexagonal casi perfecto de esferas, de manera que los huecos que quedan entre ellas son los responsables del efecto de difracción, puesto que su tamaño es comparable a la longitud de onda de la luz visible.

AMBIENTES GENÉTICOS DE FORMACIÓN:

- En rocas ígneas ácidas, → constituyente mayoritario, presente en granitos, granodioritas, riolitas, y pegmatitas como producto de la cristalización de magmas evolucionados.
- En rocas ígneas de acidez intermedia < 5 %. La presencia de cuarzo, es incompatible con la de feldespatoides o de olivino, por lo que no está presente en rocas ígneas subsaturadas.
- Común en rocas metamórficas y metasomáticas como filitas, esquistos, cuarcitas, o granulitas máficas
- Por su resistencia a la corrosión física y química, así como su baja

solubilidad en agua, el cuarzo es uno de los principales constituyentes detríticos en rocas sedimentarias

- Cuarzo como mineral principal en la ganga de venas hidrotermales