

MINERALOGÍA
TEMA 25
ÓXIDOS E HIDRÓXIDOS

ÍNDICE

25.1 Óxidos

25.2 Hidróxidos

Celia Marcos Pascual

25.1 ÓXIDOS

La clase Óxidos incluye un número relativamente grande de minerales en los que el oxígeno, O, está enlazado a uno o más cationes metálicos.

Agrupar a minerales que se caracterizan por ser relativamente duros, densos, refractarios y generalmente aparecen como minerales accesorios en rocas ígneas y metamórficas y como detritos resistentes en sedimentos.

El tipo de enlace en las estructuras de los óxidos es fuertemente iónico, generalmente.

La clasificación normal de los óxidos considera la relación de cationes a oxígenos en la fórmula química estándar. Así están:

Óxidos simples, X_2O , XO , X_2O_3

Óxidos múltiples, XY_2O_4

Otra clasificación es la de Zoltai basada en los poliedros de coordinación.

Óxidos tetraédricos

Óxidos octaédricos

Óxidos mixtos

Óxidos cúbicos

Óxidos mixtos octaédricos y cubooctaédricos

Óxidos cúbicos con coordinación no usual

ÓXIDOS TETRAÉDRICOS

CINCITA (ZnO)

- **Cristalografía**

Cristaliza en el sistema hexagonal, grupo espacial, $P6_3mc$

$a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.19 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$; $Z = 2$

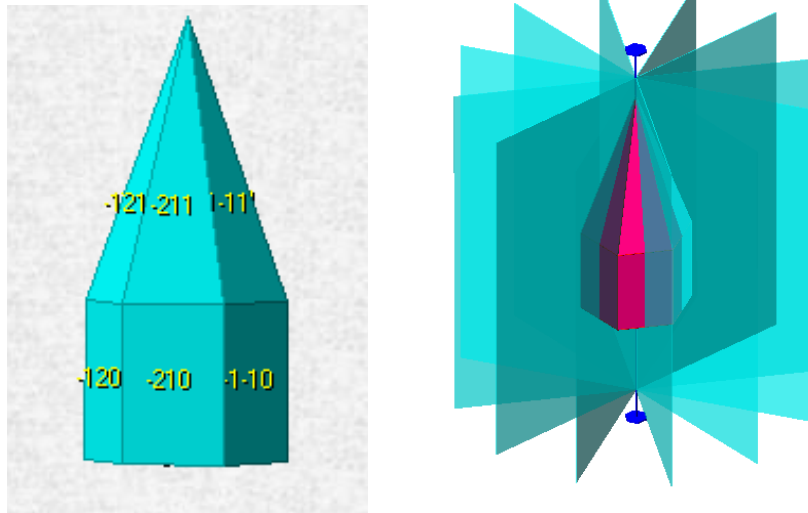


Figura 25.1.- Formas cristalinas (izquierda). Simetría (derecha).

- **Estructura cristalina**

Es un mineral con empaquetado compacto AB de O, en el que el Zn ocupa los huecos tetraédricos. Es isoestructural con wurtzita (ZnS).

- **Características químicas**

Forma solución sólida hacia el Mn^{2+} .

- **Propiedades físicas**

Color: rojizo

Raya: amarillo naranja

Brillo: subadamantino

Exfoliación: $\{10\bar{1}0\}$ excelente

Partición: $\{0001\}$

Dureza: 4,5 a 5

Peso específico: 5.5

Óptica: Opaco de color blanco.

- **Origen y Yacimientos**

Se presenta en arcillas metamorfozadas y aparece casi exclusivamente en depósitos de cinc, siendo el más importante el de Sterling Hill y Franklin, New Jersey (Estados Unidos).

ÓXIDOS OCTAÉDRICOS

PERICLASA (MgO)

- **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial, $Fm\bar{3}m$

$a = 4 \text{ \AA}$, $Z = 4$

- **Estructura cristalina**

Su estructura consiste en un empaquetado compacto ABC de O y el Mg está ocupando todos los huecos octaédricos. El O y el Mg tienen coordinación octaédrica (6). Es una estructura como la de la halita (NaCl).

- **Características químicas**

La periclase muestra solución sólida hacia el hierro, pues hay sustitución de Mg^{2+} por Fe^{2+} .

- **Propiedades físicas:**

Color: incoloro, verde, blanco gris, amarillo, amarillo parduzco

Raya: blanca

Brillo: vítreo

Dureza: 6

Peso específico: 3,79

Óptica: Opaco de color blanco.

GRUPO DE LA HEMATITES

Incluye a:

Corindón Al_2O_3

Hematites Fe_2O_3

Ilmenita $FeTiO_3$

- **Cristalografía:**

Cristalizan en el sistema romboédrico

	Corindón	Hematite s	Ilmenit a
Grupo espacial	$R\bar{3}c$		
a	4.76 Å	5.04 Å	5,09 Å
c	12 Å	13.76 Å	14,06 Å
Z	6		

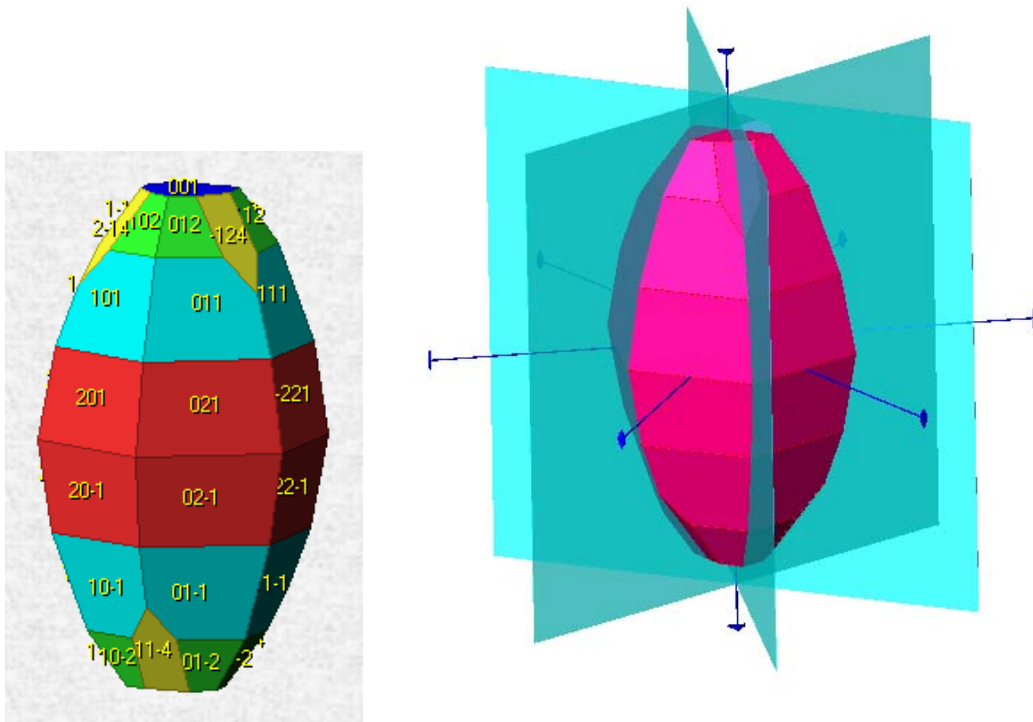


Figura 25.2.- Formas cristalinas (izquierda) y simetría (derecha) del corindón

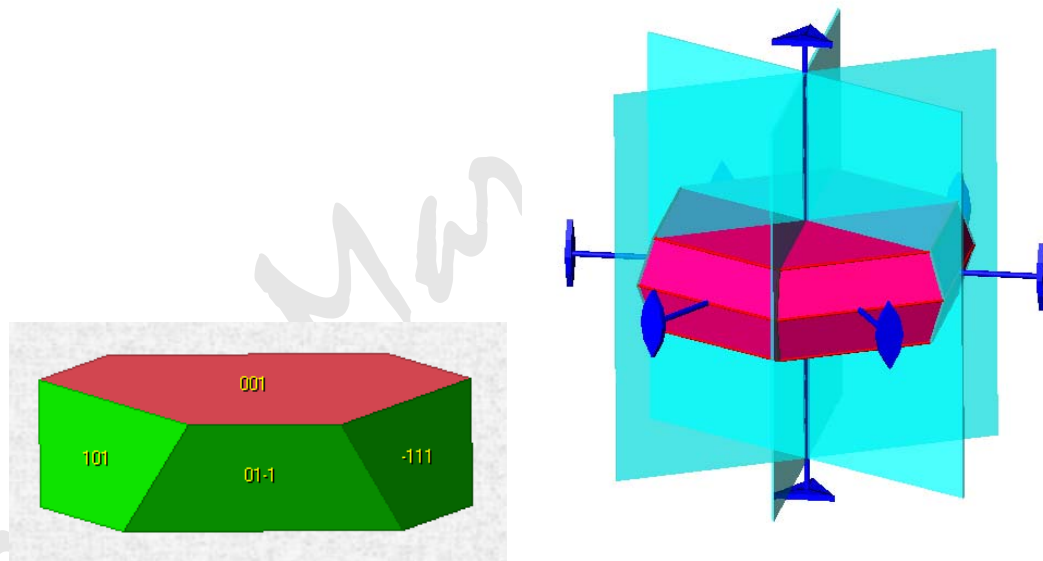


Figura 25.3.- Formas cristalinas (izquierda) y simetría (derecha) de hematites

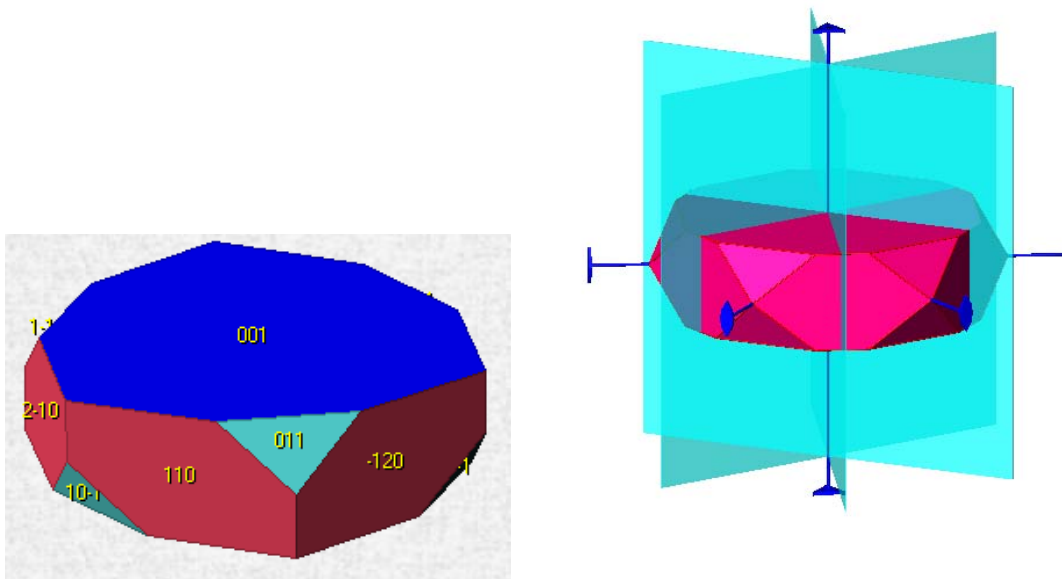


Figura 25.4.- Formas cristalinas (izquierda) y simetría (derecha) de ilmenita

- **Estructura cristalina**

Son isoestructurales. La estructura consiste de un empaquetado AB de O y 2/3 de los huecos octaédricos son ocupados por el catión, Fe^{3+} en hematites y Al^{3+} en corindón. Los octaedros están ligeramente distorsionados. La estructura de la ilmenita es casi idéntica a corindón y hematites, aunque hay orden de Fe^{3+} y Ti^{3+} , ocupando cada catión un octaedro diferente.

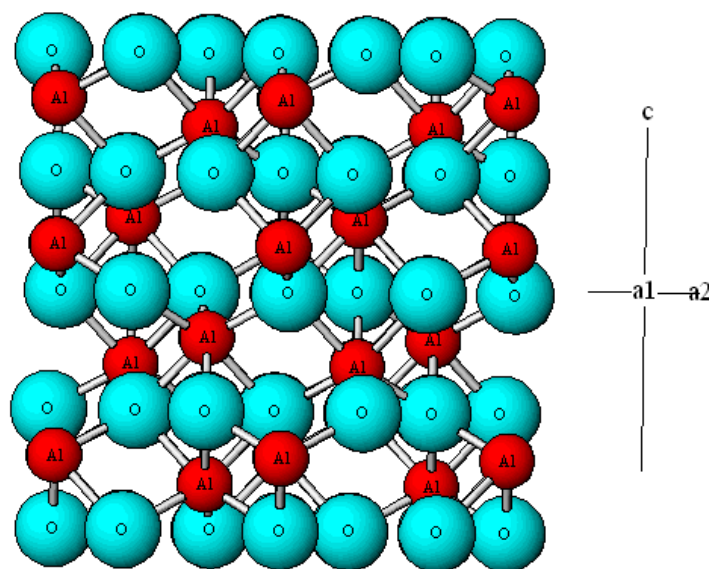


Figura 25.5.- Estructura cristalina de corindón

- **Propiedades físicas**

	Corindón	Hematites	Ilmenita
Color:	Muy variado desde el rojo	De gris a rojo	Negro

oscuro del **Rubí** hasta azul
del **Zafiro**

Raya:	-	Roja	Negra rojiza
Brillo:	adamantino a vítreo	Metálico gris a térreo en los ocre	Metálico a submetálico
Dureza:	9	5 a 6	5,5 a 6
Peso específico:	3,98 a 4,10	5,26	4,7
Óptica:	Transparente, Uniáxico negativo	Translúcido a opaco, Color blanco azulado con reflexiones internas rojas	Opaco. Gris con pleocroismo de gris rosado a pardo rojizo. Anisotropismo marcado.

- **Características químicas:**

El **corindón** muestra muy poca sustitución, sin embargo, la sustitución de Al^{3+} por Cr^{3+} o por Fe^{2+} y Ti^{4+} , provoca un cambio drástico de color: a rojo en rubí (Cr^{3+}) o azul (Fe^{2+} y Ti^{4+}) en zafiro.

La **hematites** muestra solución sólida completa hacia ilmenita, a T sobre 800 °C. Por debajo de 800 °C existe un solvus y un hueco de miscibilidad, produciéndose desmezcla de una en otra, en forma de laminillas.

- **Origen y yacimientos:**

El **corindón** es un mineral accesorio común de algunas rocas metamórficas (caliza, esquistos micáceos, gneiss). Puede encontrarse en grandes masas en la zona de separación de peridotitas y rocas adyacentes. Diseminado como pequeños cristales en diques lamprofíricos y como grandes cristales en pegmatitas. También es frecuente encontrarlo en suelos detríticos y en arenas.

La **ilmenita** es un mineral accesorio común de rocas ígneas. Puede aparecer en grandes masas, como producto de segregación magmática y asociado a magnetita, en gabros, dioritas y anortositas. Es abundante en Noruega, Finlandia, Rusia.

La **hematites** es la mena más importante y abundante del hierro. Está extensamente distribuido en rocas de todas las edades. Localidades notables de cristales de hematites son la isla Elba, Suiza, Minas Gerais en Brasil, en las lavas del Vesubio y en Inglaterra.

GRUPO DEL RUTILO

RUTILO TiO_2

- **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema tetragonal, grupo espacial, $P4_2/mnm$

$$a = 4,59 \text{ \AA}, b = 2,96 \text{ \AA}, Z = 2$$

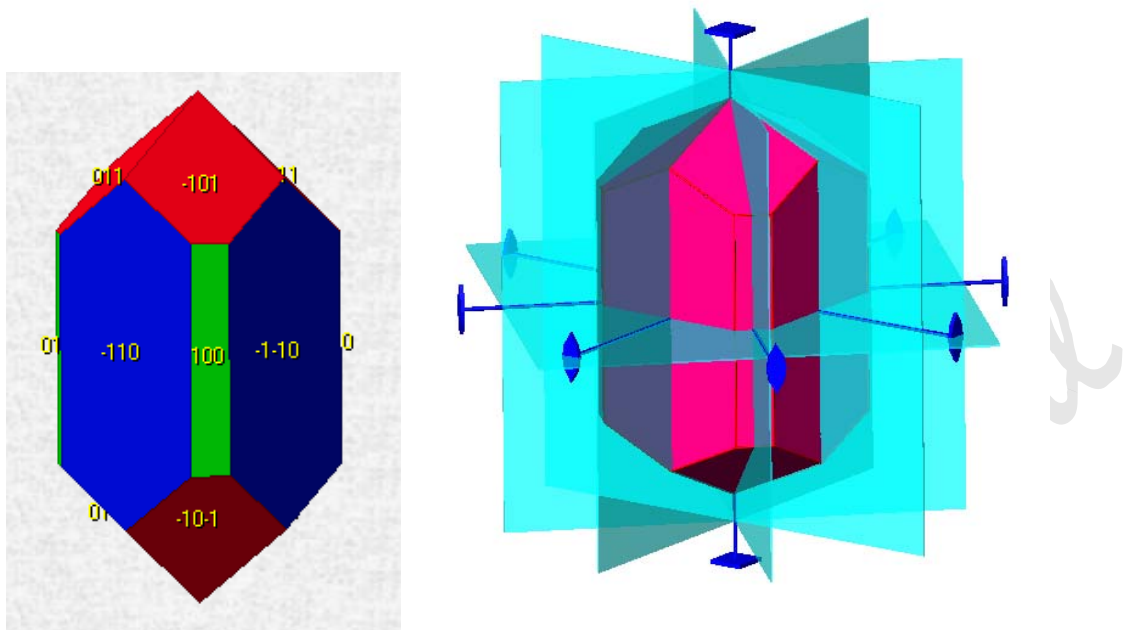


Figura 25.6.- Formas cristalinas (izquierda) y simetría (derecha) de ilmenita

- **Estructura cristalina**

Su estructura está basada en un empaquetado AB de O y la mitad de los huecos octaédricos está ocupado por Ti. El rutilo es isoestructural con estishovita (SiO_2 , polimorfo de la sílice), casiterita (SnO_2) y pirolusita (MnO_2).

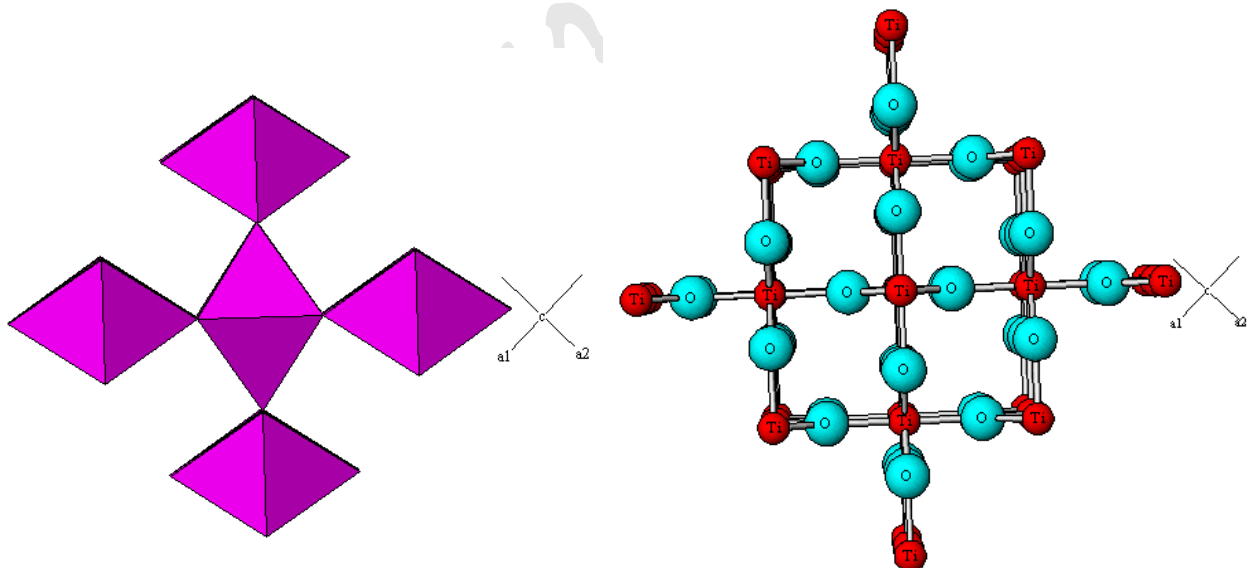


Figura 25.7.- Estructura cristalina de rutilo

El TiO_2 aparece en dos polimorfos relativamente raros: anatasa que cristaliza en el sistema tetragonal ($I4_1/amd$) y brookita que cristaliza en el sistema rómbico ($Pbca$).

Estos dos polimorfos tienen empaquetado AB de O, pero la secuencia del empaquetado es diferente: En anatasa los octaedros TiO_6 comparten 4 aristas, en brookita 3 y en rutilo 2.

- **Propiedades físicas:**

Color: rojizo a negro castaño

Raya: Rojo castaño

Brillo: adamantino a submetálico

Dureza: 6 a 6.5

Peso específico: 4.2 a 5.6

Óptica: Rojo en luz transmitida, pleocróico y elevada birrefringencia. A veces biáxico.

- **Origen y Yacimientos**

Aparece en granitos, pegmatitas, gneises, esquistos micáceos y calizas metamórficas y dolomías. Puede aparecer como accesorio en rocas o venas de cuarzo. Aparece asociado con ilmenita, circón, magnetita y monzanita en arenas negras.

En España caben destacar los rutilos que aparecen en Carballo (La Coruña) y Lalin (Pontevedra), Horcajo de la Sierra y Horcajuelo en Somosierra (Madrid)

CASITERITA SnO_2

- **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema tetragonal, grupo espacial, $P4_2/mnm$

$a = 4,73 \text{ \AA}$, $b = 3,18 \text{ \AA}$, $Z = 2$

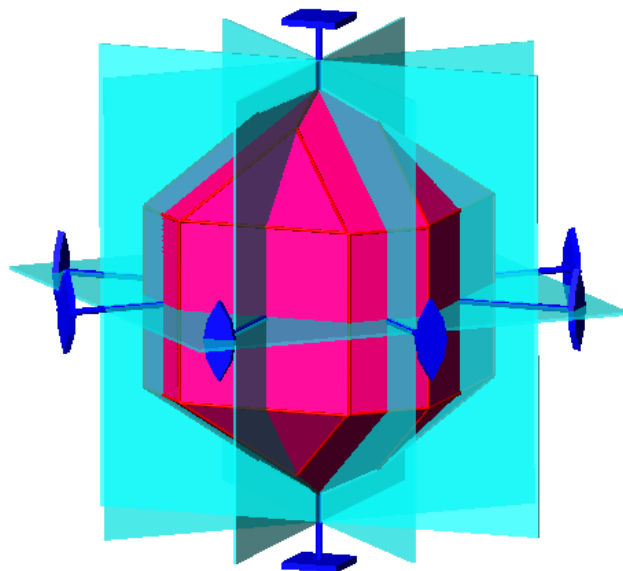
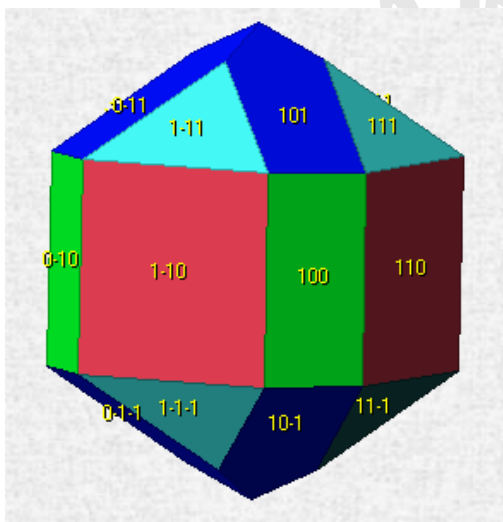


Figura 25.8.- Formas cristalinas (izquierda) y simetría (derecha) de ilmenita

- **Estructura cristalina**

Es isoestructural con rutilo.

- **Propiedades físicas:**

Color: De negro a blanco, aunque el más común es el blanco

Raya: Rojo castaño

Brillo: adamantino craso a resinoso

Dureza: 6 a 7

Peso específico: 7

Óptica: Opaco, Color gris mate, con reflexiones internas pardo amarillentas.

- **Origen y Yacimientos**

Pegmatítico, neumatolítico de impregnación y contacto, hidrotermal, sedimentario en placeres. En España está muy diseminada por toda Galicia, aunque también se encuentra en el granito de Asturias (Ablaneda, Salas y Tineo) y buenos ejemplares se han recogido en Montánchez (Badajoz)

ÓXIDOS MIXTOS

ESPINELAS NORMALES

Fórmula general XY_2O_4 ,

X e Y son cationes de diferente valencia en la relación X:Y=1:2. Hay el doble de cationes Y que X, los X ocupan las posiciones tetraédricas

Los cationes Y ocupan las octaédricas (los octaedros que alterna con los tetraedros en la misma capa y los octaedros que están en la capa de arriba y en la de abajo a ésta).

Ejemplo:

ESPINELA ($MgAl_2O_4$)

- **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial, $Fd\bar{3}m$

$a = 8,10 \text{ \AA}$, $Z = 8$

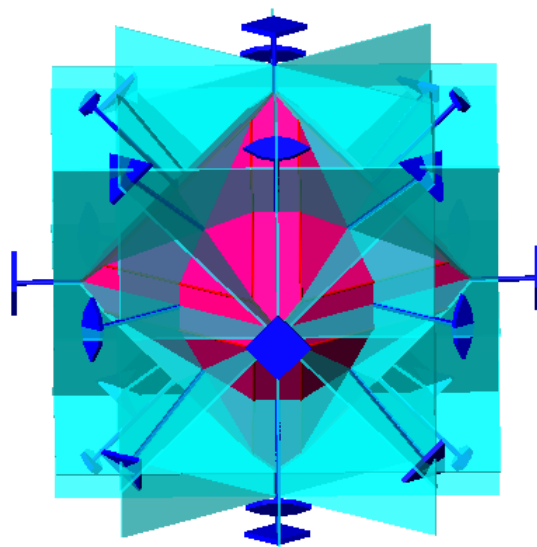
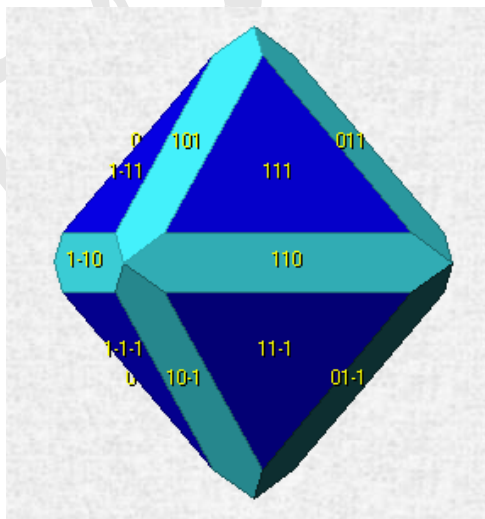


Figura 25.9.- Formas cristalinas (izquierda) y simetría (derecha) de espinela

- **Estructura cristalina**

Consta de un empaquetado ABC ABC de oxígenos dispuestos en capas paralelas a (111) (figura 25.8 derecha). Los tetraedros y octaedros se disponen en la siguiente manera: capa de octaedros, capa de tetraedros alternando con octaedros, capa de octaedros y así sucesivamente. La relación de tetraedros a octaedros es 1:2, debido a que los tetraedros y octaedros ocupados tienden a no compartir caras.

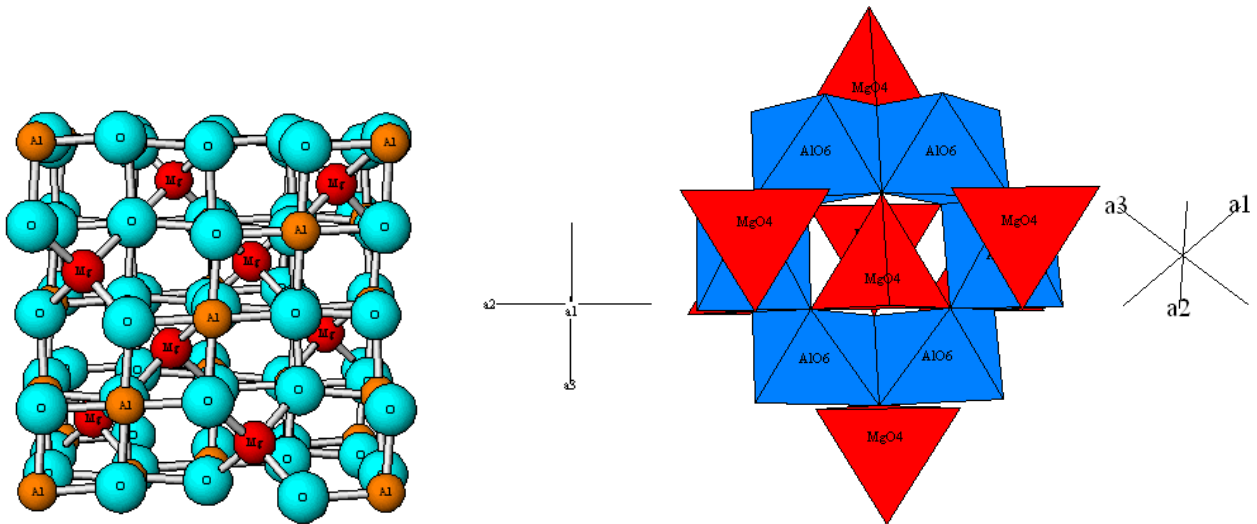


Figura 25.10.- Estructura cristalina de la espinela

- **Propiedades físicas:**

Color: puro incoloro, con impurezas coloreado

Raya: Gris verde o parda

Brillo: Vítreo

Dureza: 7,5 a 8

Peso específico: 3,5

Óptica: transparente, isótropo con alto índice de refracción

- **Origen y Yacimientos**

Aparición Las espinelas aparecen como accesorios en rocas ígneas y metamórficas y también como detritos en sedimentos clásticos.

ESPINELAS INVERSAS

La fórmula general es $Y(XY)O_4$, donde X e Y entre paréntesis están en coordinación octaédrica y el catión Y fuera del paréntesis tiene coordinación tetraédrica.

La distribución catiónica está invertida: todos los cationes X y la mitad de los cationes Y ocupan la mitad de los huecos octaédricos; la otra mitad de cationes Y ocupan las posiciones tetraédricas.

Ejemplo:

MAGNETITA (Fe_3O_4)

- **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial, $Fd\bar{3}m$

$a = 8,40 \text{ \AA}$, $Z = 8$

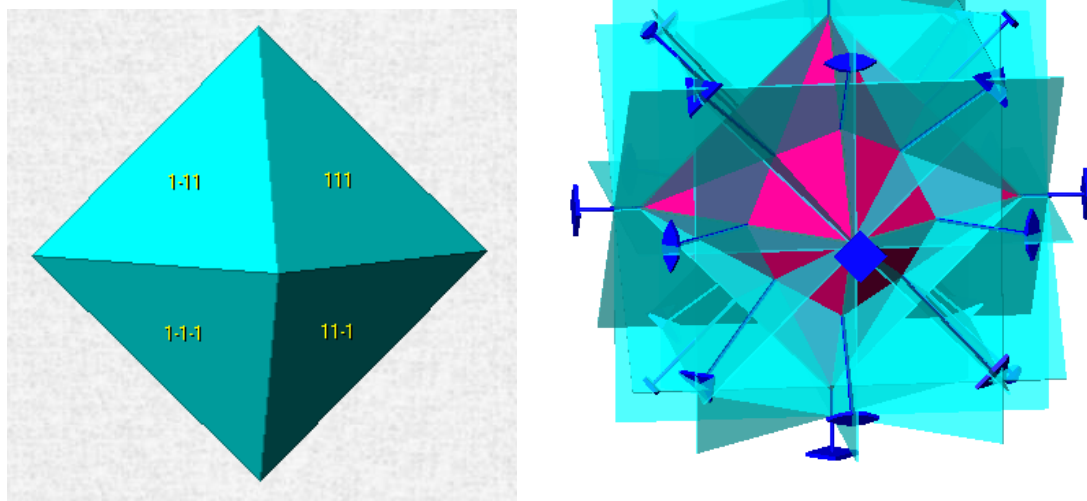


Figura 25.11.- Formas cristalinas (izquierda) y simetría (derecha) de magnetita

- **Estructura cristalina**

Es como la de la espinela pero con las posiciones invertidas

- **Características químicas:**

Prácticamente (Fe_3O_4), aunque puede haber alguna sustitución de hierro divalente por Mg^{2+} y Mn^{2+} y hierro trivalente por Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} y Ti^{4+} .

Puede existir solución sólida completa entre magnetita y ulvöespinela (Fe_2TiO_4) debido a la sustitución de (similar a la de hematites-ilmenita).

- **Propiedades físicas:**

Color: Negro

Raya: Negra

Brillo: Metálico

Dureza: 5 a 6,5

Peso específico: 5,2

Óptica: Opaco, de color gris e isótropo

Otras: Fuerte magnetismo

- **Origen y Yacimientos:**

Es un mineral común como accesorio en rocas ígneas. Cuando se concentra en grandes cantidades puede constituir depósito de mena. Es un constituyente común en formaciones bandeadas de hierro del Precámbrico, de origen sedimentario y metamórfico.

Depósitos importantes aparecen en el norte de Suecia y también en Noruega, Rumanía, Ucrania. En España se encuentra San Pablo de los Montes (Toledo), aunque los yacimientos más rentables están en Cotos Wagner y Vivaldi de la provincia de León; en Cala (Huelva) también se encuentran unos depósitos importantes. Cabe destacar también El Escorial (Madrid), Jerez de los Caballeros y Zafra (Badajoz), Naralázar (Sevilla), Os Civis (Lérida), Campos (Asturias), Cehégín (Murcia) y Sierra Almagrera (Almería).

ÓXIDOS CÚBICOS

Los óxidos cúbicos más importantes son:

Uraninita (UO_2)

Thorianita (ThO_2)

En ellos los oxígenos forman un empaquetado y los cationes ocupan huecos cúbicos (coordinación 8 o hexaédrica). Su estructura es la misma que la de la fluorita (Ca_2F).

Existe solución sólida completa entre uraninita y thorianita, y en la estructura pueden entrar Pb, Ce y Ra, por sustitución.

La uraninita es la fuente más importante de uranio, y aparece en venas hidrotermales de alta T, asociada con sulfuros de Sn, Fe, Cu y As.

ÓXIDOS MIXTOS OCTAÉDRICOS Y CUBOOCTAÉDRICOS

El mineral más representativo es:

PEROVSKITA (CaTiO_3)

Su estructura se caracteriza porque los Ti ocupan la cuarta parte de los huecos octaédricos en un empaquetado ABC de oxígenos, que ocupan sólo el 75% de cada capa en la secuencia del empaquetado. Los huecos tetraédricos están vacíos. Los octaedros comparten vértices en una disposición en la que se generan grandes huecos cubooctaédricos, donde se sitúa el Ca.

En la estructura pueden entrar tierras raras como Ce, La, Y, Ta, Nb.

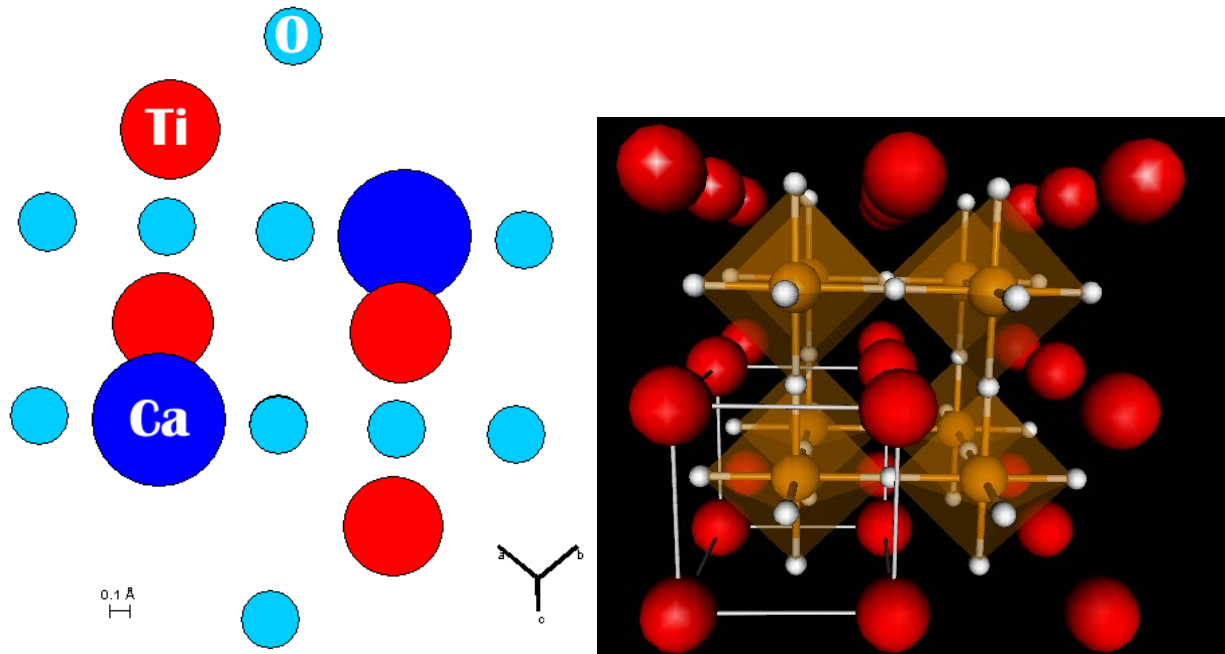


Figura 25.12.- Estructura cristalina de la perovskita. En la figura de la izquierda se muestra la disposición ABC de los oxígenos

ÓXIDOS CÚBICOS CON COORDINACIÓN NO USUAL

Los más importantes son:

CUPRITA (Cu_2O)

- **Cristalografía:**

Cristaliza en el sistema cúbico, grupo espacial, $Pn\bar{3}m$

$a = 4,27 \text{ \AA}$, $Z = 2$

- **Estructura cristalina:**

En la cuprita cada oxígeno está coordinado a 4 Cu y cada Cu está coordinado con 2 oxígenos.

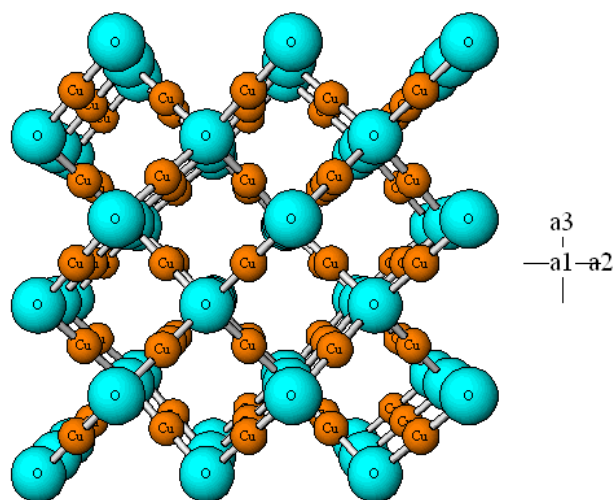


Figura 25.13.- Estructura cristalina de la cuprita

- **Propiedades físicas:**

Color: Rojo rubí cuando es pura

Raya: Rojo castaño

Brillo: Metálico a adiamantino

Dureza: 3.5 a 4

Densidad: 6

Óptica: Opaco, de color gris azulado, reflexiones internas rojas.

- **Origen y Yacimientos**

La cuprita se encuentra asociada con malaquita y azurita en las zonas oxidadas de las venas y depósitos de cobre.

En España aparece en algunas localidades aunque los mejores ejemplares provienen de la mina "La Cruz", de Linares (Jaén), cristalizado en cubos y dodecaedros con galena y caliza sacaroidea.

PSILOMELANA ($Mn_5(Ba,H_2O)O_{10}$)

La psilomelana tiene una estructura que consiste de grandes túneles enlazados por 4 dobles cadenas de octaedros que son paralelas al eje *b* cristalográfico. El O, Ba y H₂O ocupan los túneles.

La psilomelana aparece asociada con pirolusita y otros óxidos de manganeso.

25.2 HIDRÓXIDOS

Los hidróxidos se caracterizan por contener en su estructura grupos $(\text{OH})^-$ como anión. Agrupan a minerales que tienden a tener menor dureza y densidad más baja que los óxidos. Se encuentran principalmente como productos de alteración.

Los minerales más importantes de este grupo son:

GIBBSITA, $\text{Al}(\text{OH})_2$

BRUCITA, $\text{Mg}(\text{OH})_2$

MANGANITA, $\text{MnO}(\text{OH})$

GOETHITA $\text{FeO}(\text{OH})$

LEPIDOCROCITA, $\text{FeO}(\text{OH})$

BOHEMITA $\text{AlO}(\text{OH})$

- **Estructura cristalina:**

Se caracterizan porque los aniones, $(\text{OH})^-$, se disponen en las capas de un empaquetado compacto hexagonal AB o cúbico ABC. Sólo los huecos octaédricos están ocupados y los tetraédricos están vacíos.

Las capas del empaquetado se denominan:

- **TRIOCTAÉDRICAS** cuando los 3 huecos octaédricos alrededor de cada grupo $(\text{OH})^-$ son ocupadas.
- **DIOCTAÉDRICAS** cuando 2 de los 3 huecos octaédricos alrededor de cada grupo $(\text{OH})^-$ son ocupadas.

Estas capas son eléctricamente neutras y están enlazadas unas con otras mediante enlaces débiles, de ahí que la gibbsita y la brucita tengan buena exfoliación según (001).

Estas capas son las equivalentes encontradas en la estructura de los filosilicatos.

La estructura de la **brucita** (Figura 25.14) se basa en un empaquetado AB de hidroxilos en el que todos los huecos octaédricos están ocupados por Mg^{2+} . Las capas BA están vacantes. La estructura de la brucita está formada por capas trioctaédricas.

La estructura de la **gibbsita** (Figura 25.15) está formada por un empaquetado ABBA de grupos hidroxilos. Tanto en las capas AB como en las BA sólo 2 de los 3 huecos octaédricos alrededor de cada grupo hidroxilo están ocupados por Al^{3+} . Las capas AA y las capas BB están vacantes.

La estructura de la gibbsita está formada por capas dioctaédricas.

Las estructuras de **manganita**, **goethita**, **diásporo** están basadas en un empaquetado AB en el que la mitad de los huecos octaédricos están ocupados y los octaedros forman cadenas que comparten aristas.

La estructura de la manganita (Figura 25.16) es similar a la del rutilo. Los oxígenos y grupos hidroxilo están en capas. Su estructura también está basada en un empaquetado AB.

Goethita y diásporo son isoestructurales. Los oxígenos y grupos OH forman un empaquetado AB con la mitad de los huecos octaédricos ocupados por Fe^{3+} o Al^{3+} (Figuras 25.17 y 25.18).

Goethita y lepidocrocita son polimorfos, también diásporo y boehmita son polimorfos.

La estructura de lepidocrocita y boehmita (Figura 25.19) está basada en un empaquetado compacto ABC en la que la mitad de los huecos octaédricos están ocupados. Los octaedros se sitúan en capas onduladas, y por ello poseen exfoliación (010).

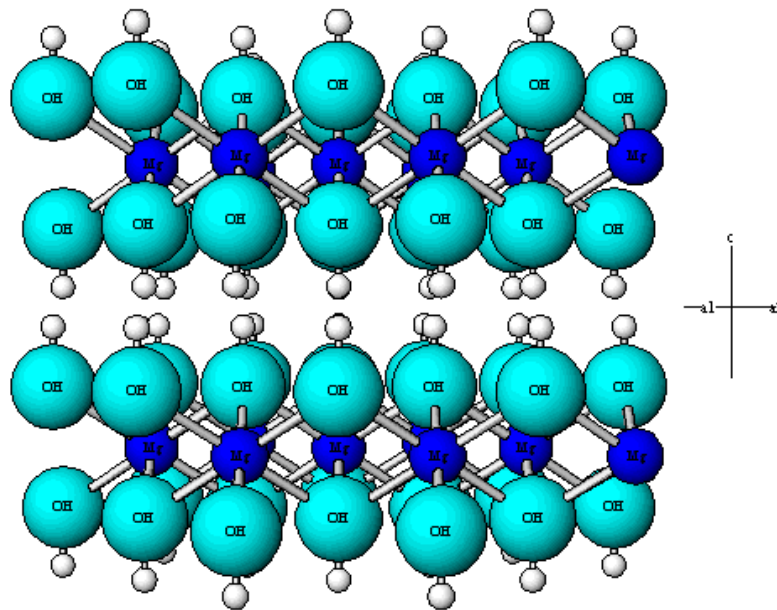


Figura 25.14.- Estructura cristalina de la brucita

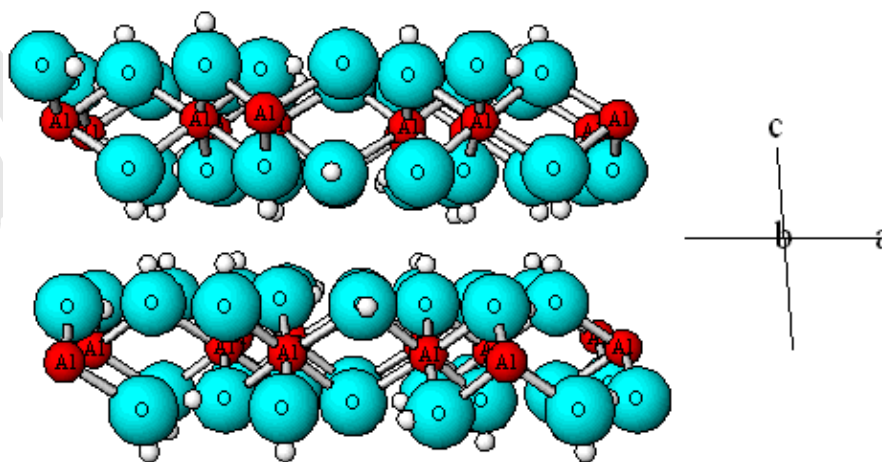


Figura 25.15.- Estructura cristalina de la gibbsita

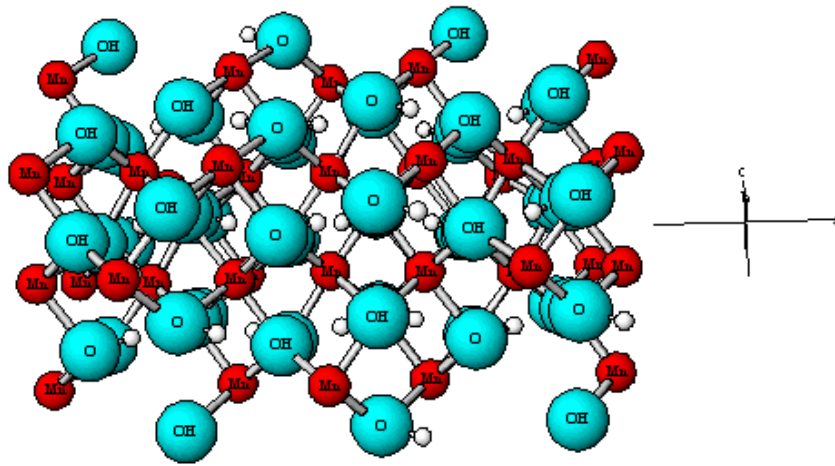


Figura 25.16.- Estructura cristalina de la manganita

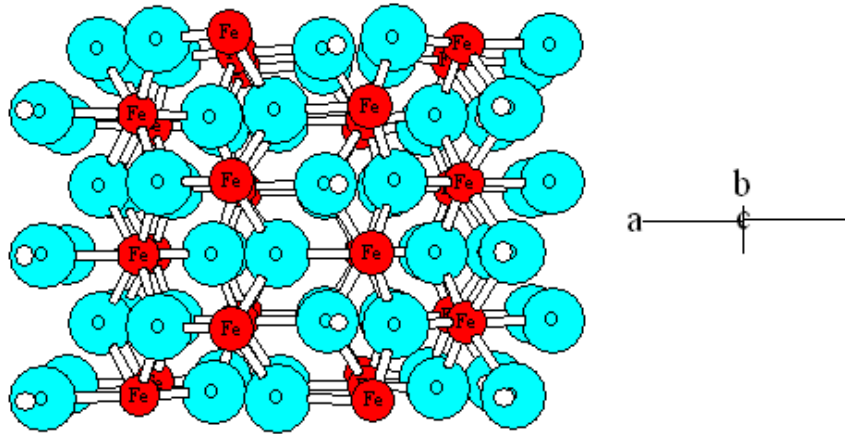


Figura 25.17.- Estructura cristalina de goethita

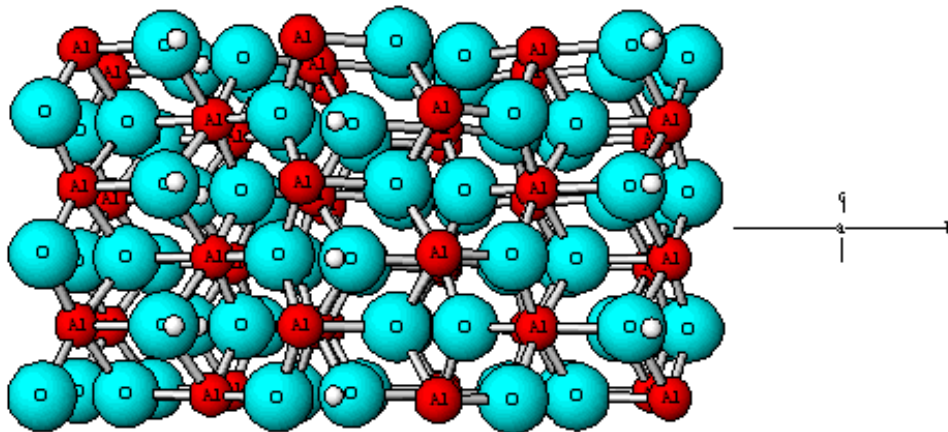


Figura 25.18.- Estructura cristalina del diásporo

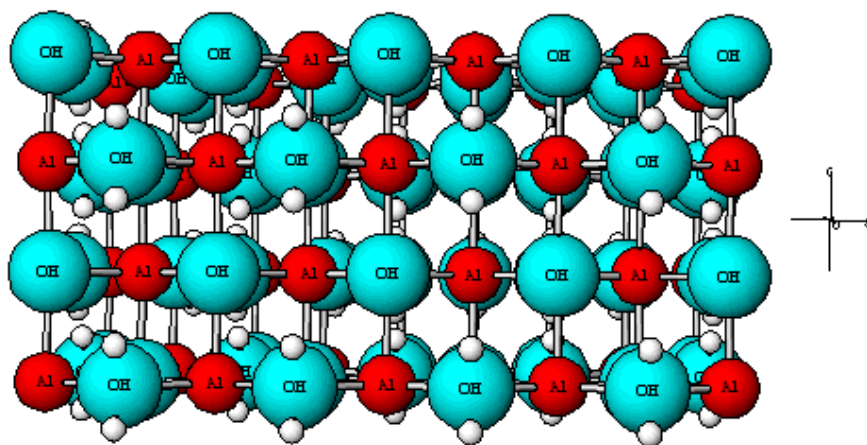


Figura 25.19.- Estructura cristalina de bohemita

- **Cristalografía:**

Goethita

Cristaliza en el sistema rómbico, grupo espacial $Pn\bar{3}m$

$a = 4.65 \text{ \AA}$, $b = 10.02 \text{ \AA}$, $c = 3.04 \text{ \AA}$; $Z = 4$.

Manganita

Cristaliza en el sistema monoclinico, , grupo espacial $B2_1/d$

$a = 8.84 \text{ \AA}$, $b = 5.23 \text{ \AA}$, $c = 5.74 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 17'$; $Z = 8$

- **Propiedades físicas:**

Goethita

Color: Negro, pardo o amarillento

Raya: Parda amarillenta

Brillo: Adamantino a terroso mate

Dureza: 5 a 5,5

Peso específico: 4,37

Óptica: Opaco. Gris. Reflexiones internas pardo anaranjadas.

Manganita

Color: Gris o negro de acero.

Raya: Pardo oscura.

Brillo: Metálico.

Dureza: 4

Peso específico: 4,3

Óptica: Opaco, de color gris blanco. Presenta un débil pleocroísmo y fuerte anisotropía.

- **Origen y Yacimientos:**

Todos los hidróxidos aparecen en entornos hidros de baja T.

Brucita es producto de alteración común de periclasa.

Gibbsita es producto de alteración de corindón.

Goethita y lepidocrocita son productos de alteración de minerales de hierro.

La **goethita** como tal existe en la mina "Sar" de Santiago de Compostela (La Coruña), Fonfría (Zamora), Luarca (Asturias), Luesma (Zaragoza), Navalvillar de Ibor (Cáceres), Zafra (Badajoz), Sevilleja de la Jara (Toledo)

La **manganita** es un mineral abundante en los depósitos manganesíferos de Huelva, especialmente en Almonaster La Real y en Zalamea la Real. En las micacitas de Maro (Málaga) en forma compacta y cristalina. También aparece en la sierra de Segura (Jaén), en Mazarrón (Murcia), en El Calerizo (Cáceres), en Gijón (Asturias), Teruel, Massanet de la Selva (Gerona), Orsavinya (Barcelona) y la Seo de Urgel y Gerri (Lérida) y en Losacio (Zamora), Barba del Puerto y Barruecopardo (Salamanca).

Celina Marcos P. D. W. 2018