

CRISTALOQUÍMICA

TEMA 8

EL CRISTAL REAL. DEFECTOS

ÍNDICE

- 8.1 Introducción
- 8.2 Orden y desorden
- 8.3 Defectos cristalinos
- 8.4 Defectos puntuales
- 8.5 Defectos puntuales y difusión
- 8.6 Defectos puntuales y color en los cristales y minerales
- 8.7 Defectos puntuales y composición química
- 8.8 Defectos lineales o dislocaciones
- 8.9 Defectos bidimensionales: defectos de apilamiento
- 8.10 Defectos tridimensionales

8.1 INTRODUCCIÓN

La teoría cristalina define al cristal como un ente perfecto, de acuerdo a los postulados siguientes:

1. **Reticular:** El cristal es un medio periódico infinito, definido por una red que corresponde a uno de los 14 tipos de Bravais.
2. **Estructural:** El cristal posee una estructura atómica cuya simetría corresponde a uno de los 230 grupos espaciales.
3. **Energético:** Los átomos en la estructura cristalina ocupan posiciones de equilibrio para los cuales la energía es mínima.

Sin embargo, desde el momento en que un cristal o mineral se forma está sujeto a cambios en su entorno físico y químico.

La respuesta del mismo a tales cambios es la adaptación de su estructura y composición al nuevo entorno. Dichos cambios pueden ser:

- Cambios sutiles en la longitud de enlace o transformaciones estructurales mayores
- Cambios químicos a escala atómica o reacciones que originan nuevas especies minerales
 - Muchos minerales se han formado a temperaturas relativamente elevadas.
 - El estado de alta temperatura se caracteriza por la variabilidad química y una estructura más generalizada

8.2 ORDEN Y DESORDEN

- El orden en un material en estado cristalino se entiende como la distribución regular y geométrica de los átomos que lo forman.
- El grado de desorden lo define un factor estadístico llamado entropía:

$$S = k \ln \omega$$

Ecuación 8.1

Donde:

k es la constante de Boltzmann

ω representa el número de diferentes distribuciones de los átomos en el sistema

ln representa el logaritmo neperiano

Coefficiente de orden de rango largo

Es la diferencia entre la proporción de átomos correctamente colocados y los colocados incorrectamente, en relación con la estructura perfectamente ordenada.

Un cristal con átomos A y B tendrá una estructura completamente ordenada si todas las posiciones 1 y 2 están apropiadamente ocupadas por átomos A y B, respectivamente.

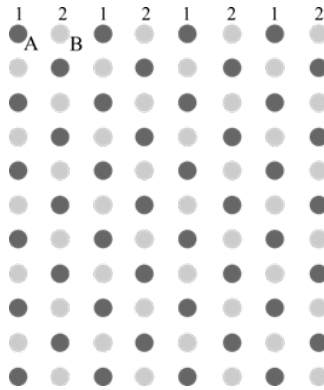


Figura 8.1.- Esquema de estructura ordenada.

Por el contrario, en la Figura 8.2 puede observarse que existen dominios (zonas) en los que existe el orden indicado en la figura anterior.

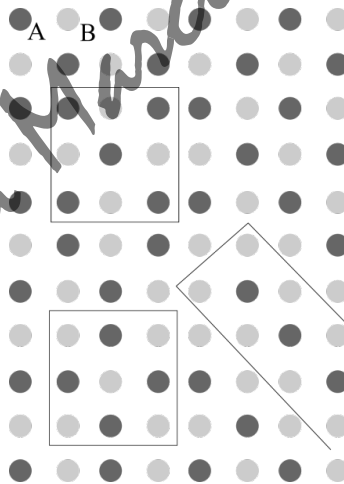


Figura 8.2.- Esquema de estructura con dominios

Coefficiente de orden de rango corto

Es la proporción de átomos vecinos más próximos a uno dado correctamente colocados.

TIPOS DE DESORDEN

Desorden de posición

- Todos los átomos en una estructura sufren vibraciones térmicas que pueden describirse como desorden de posición sobre un tiempo base. Un ejemplo de desorden posicional es el del potasio en el feldespato (Figura 8.3). En cada momento, puede ocupar una posición diferente (1, 2, 3, 4, 5, 6).

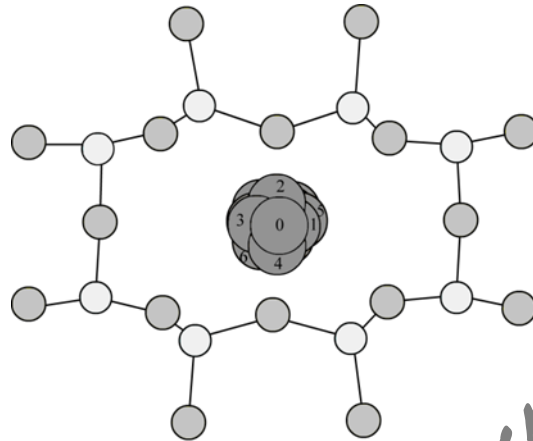


Figura 8.3.- Esquema mostrando desorden de posición.

Desorden de distorsión

El desorden de distorsión se produce como resultado de la distorsión de los enlaces. Un ejemplo es la distorsión de $\pm 16,37^\circ$, con pérdida de simetría, que presentan el cuarzo bajo, el cuarzo izquierdo o el cuarzo derecho tras la transformación del cuarzo alto (Figura 8.4b). La probabilidad de que la distorsión de los enlaces se produzca en la dirección de la Figura 8.4a es la misma que la de la Figura 8.4c.

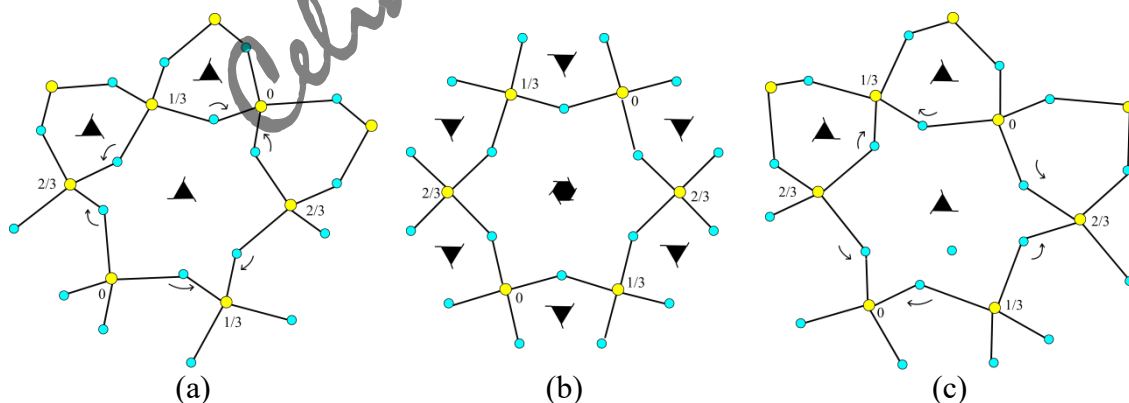


Figura 8.4.- Desorden distorsional. Representaciones de la estructura del cuarzo bajo (o α), con distorsión de los enlaces a izquierda (a) y derecha (c), y del cuarzo alto (o β) (b).

Los círculos amarillos representan átomos de Si; los tetraedros rodeados de pequeños círculos azul turquesa representan átomos de O.

Desorden de sustitución

- Implica un intercambio de átomos entre dos o más posiciones que se hacen indistinguibles al aumentar la temperatura, dando lugar a un desorden químico donde el contenido químico promedio de cada posición es el mismo.

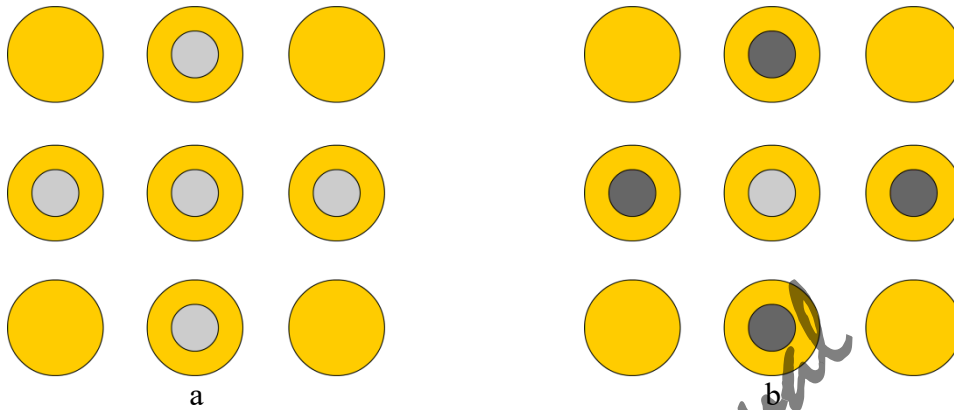


Figura 8.5.- Esquema mostrando el desorden de sustitución. En (a) algunos átomos, coloreados en gris claro, son sustituidos en (b) por otros coloreados en gris oscuro.

8.3 DEFECTOS CRISTALINOS

- Un material en estado cristalino suele presentar imperfecciones que afectan a la distribución ordenada y geométrica de los constituyentes atómicos.
- Una consecuencia de ese desorden es la existencia de defectos.
- Un defecto es la ruptura de la continuidad estructural en un material en estado cristalino.
- Su importancia radica en el efecto que tienen sobre las propiedades de los minerales.
- Tipos de defectos:

Puntuales:

- vacantes
- impurezas
- intersticiales

Importantes en procesos como: difusión en estado sólido, conductividad eléctrica, densidad, soluciones sólidas, color de los minerales.

Lineales:

- dislocaciones

Permiten explicar la deformación plástica en los cristales.

Bidimensionales:

- caras de un cristal
- bordes de grano
- politipismo

Tridimensionales:

- inclusiones

- Los defectos puntuales juegan un papel muy importante en procesos como:
 - Difusión en estado sólido
 - conductividad eléctrica
 - densidad
 - soluciones sólidas
 - color
- Estos defectos afectan quizá a una celda de cada 10.000.

8.4 DEFECTOS PUNTUALES

- Son el resultado de un error en la ocupación de una posición atómica en la estructura cristalina.
- Se distinguen 3 tipos:

Vacante:

- Posición atómica de la estructura que está sin ocupar.

Impureza:

- Posición atómica ocupada por un átomo diferente al que le correspondería.

Intersticial:

- Espacio de la estructura ocupado por un átomo que no le corresponde.

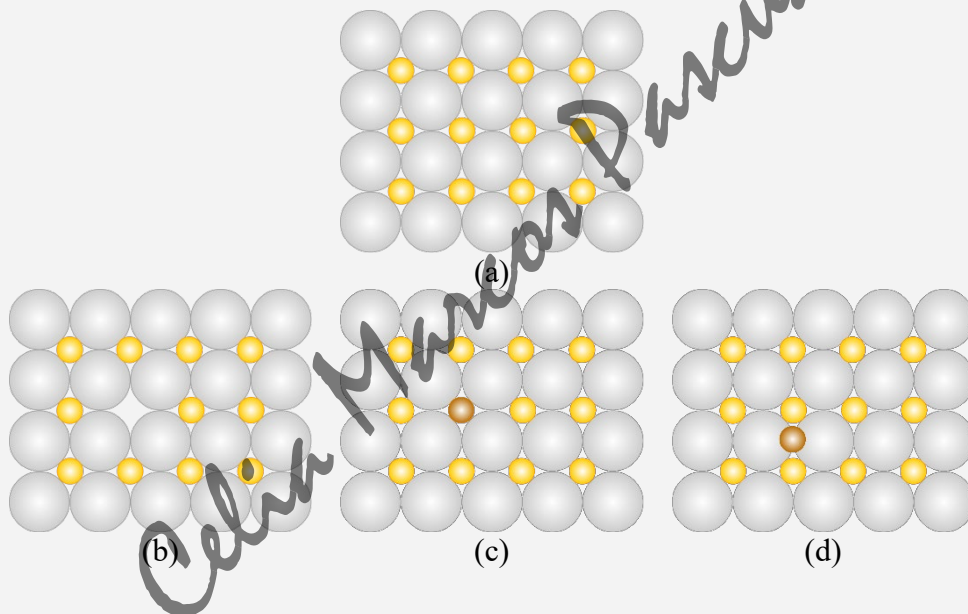


Figura 8.6.- Esquemas de estructura ordenada (a) y de estructura con defectos puntuales: vacante (b), impureza (c), intersticial (d).

Defectos Schottky

- Asociación de dos vacantes de diferente signo (vacante catiónica y vacante aniónica)

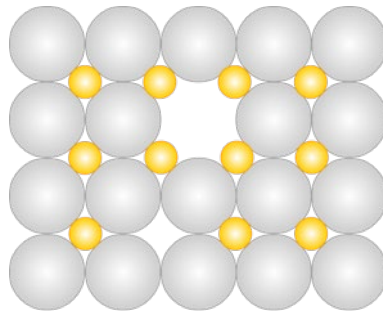


Figura 8.7.- Esquema mostrando el defecto Schottky.

Defectos Frenkel

- Asociación de vacante e intersticial.

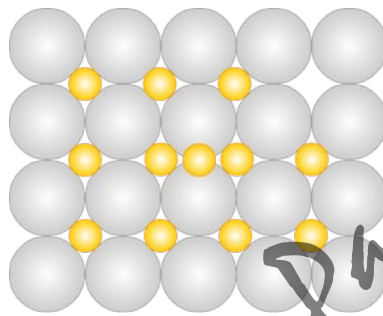


Figura 8.8.- Esquema mostrando el defecto Frenkel.

8.5 DEFECTOS PUNTUALES Y DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

- Los defectos puntuales permiten la difusión en estado sólido, es decir, el transporte de átomos en un material en estado cristalino como consecuencia de su movilidad.
- Cuando un átomo se mueve a otra posición es porque la energía potencial es menor.
- El movimiento de los átomos puede ser por:

1. Vacantes:

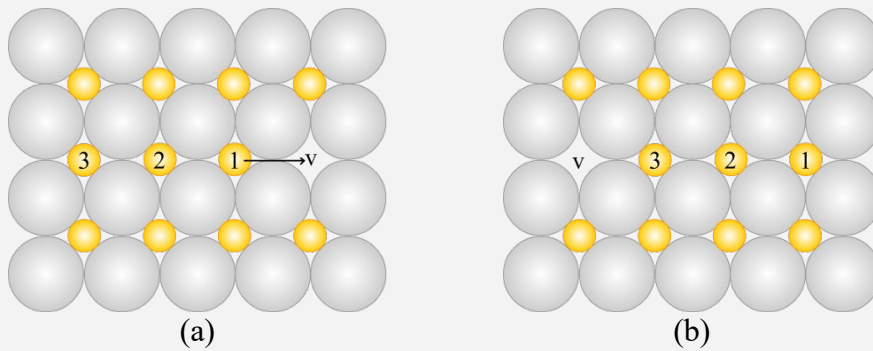


Figura 8.9.- Esquema mostrando la difusión por medio de una vacante. El movimiento del átomo 1 hacia la vacante v (a) provoca que la vacante sea ocupada posteriormente por el átomo 2 y así sucesivamente (b).

2. Impurezas:

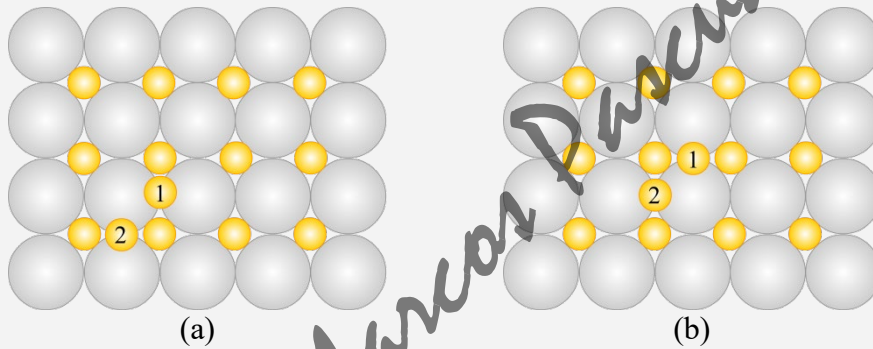


Figura 8.10.- Esquema mostrando la difusión por medio de una intersticial. Al desplazarse la impureza 1 (a), su posición sería ocupada por la impureza 2 y así sucesivamente (b).

3. Intercambio entre pares de átomos

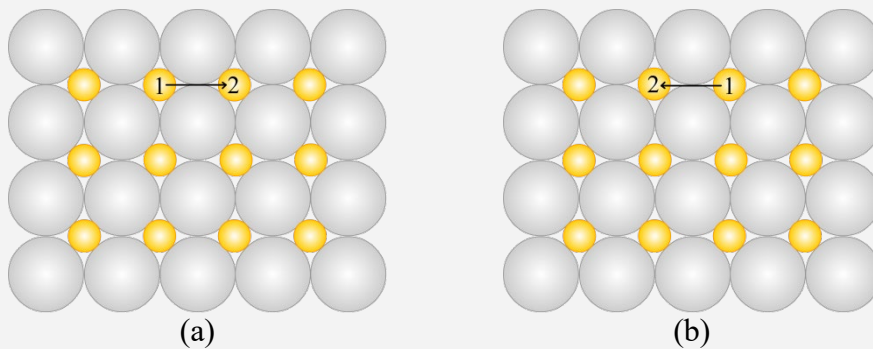


Figura 8.11.- Esquema mostrando la difusión por medio de intercambio entre pares de átomos. El átomo 1 se desplaza a la posición del átomo 2 (a),

entonces su posición sería ocupada por el átomo 2 (b).

4. Intercambio circular entre átomos

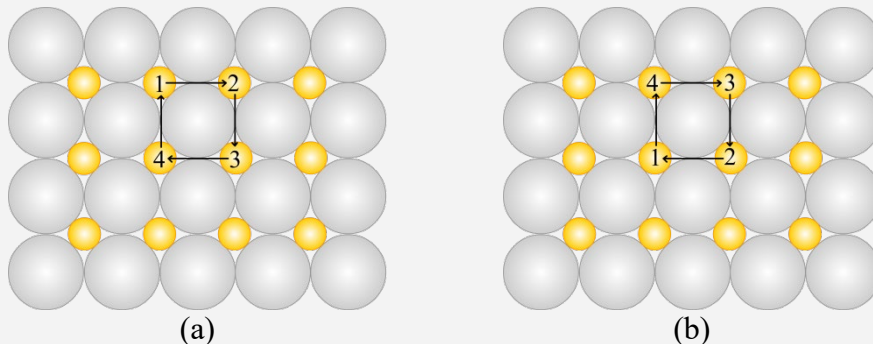


Figura 8.12.- Esquema mostrando la difusión por medio de intercambio circular entre átomos. En (a), se muestran las posiciones de los átomos 1-4 y el esquema de movimiento, y en (b), se muestra la posición de los átomos tras el intercambio circular.

8.6 DEFECTOS PUNTUALES Y COLOR EN LOS CRISTALES Y MINERALES

Todas las sensaciones de la intensidad de la luz y el color que llegan al ojo humano representan sólo una pequeña parte del espectro electromagnético que abarca desde longitudes de onda de 390 nm, correspondiente al violeta, -a los 770 nm, correspondientes al rojo. Cada longitud de onda está asociada a una frecuencia característica (ν), tal que

$$h\nu = c$$

Ecuación 8.2

siendo:

c la velocidad de propagación de la luz en el vacío.

A su vez, lleva asociada una energía, determinada por:

$$E = h\nu = h(c/\lambda)$$

Ecuación 8.3

donde:

h es la constante de Planck

λ es la longitud de onda

Al inverso de la frecuencia se le denomina **número de onda** y viene expresado en cm^{-1} .

A medida que disminuye la longitud de onda aumentan tanto el número de onda como la energía.

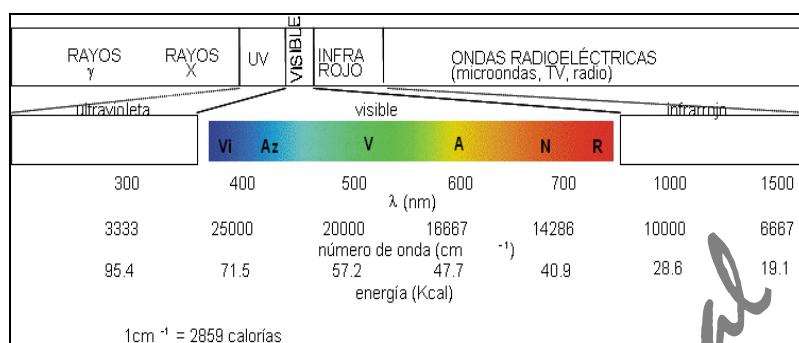


Figura 8.13.- Esquema del espectro electromagnético resaltando el espectro visible.

Existen dos tipos principales de causas de color en los minerales:

1. Absorción selectiva de ciertos componentes del espectro visible, y transmisión del resto.
2. Efectos físico - ópticos, en relación con dispersión, refracción y reflexión de la luz.

Además, existen otras como la que causa el color en el diamante y que se explica mediante la:

3. Teoría de bandas, basada en que los electrones, según su estado energético, pueden ocupar determinadas bandas de energía. Esta teoría clasifica a los sólidos en tres grupos: aislantes, semiconductores, metales

8.7 DEFECTOS PUNTUALES Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

SOLUCIÓN SÓLIDA

Disolución en estado sólido de una fase mineral en otra.

Se origina como consecuencia de la variabilidad química en los minerales debido a la existencia de defectos puntuales.

Puede producirse por los siguientes mecanismos:

- **Sustitución:**

- Consiste en la sustitución de un ión por otro en la misma posición atómica de la estructura cristalina.
- La valencia de los iones que se sustituyen tiene que ser igual.
- Los radios de los iones no pueden diferir en más de un 15% en los compuestos iónicos
- Pueden ser:
 - *Completas*: Cuando la sustitución puede ser en cualquier proporción.
 - *Incompletas*: Cuando la sustitución no puede ser en cualquier proporción.
- **Omisión**
 - Existencia de una vacante como consecuencia de la ausencia de un ión en la estructura (ver Figura)

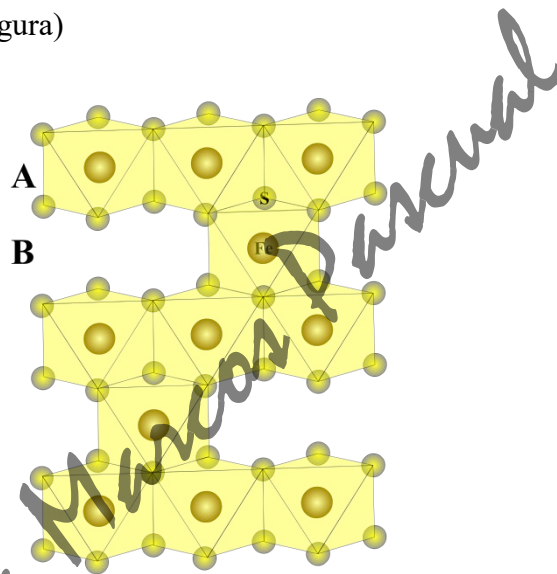


Figura 8.14.- Estructura de la pirrotita mostrando las vacantes de hierro, la posición B es una de las cuatro capas que contienen dichas vacantes.

- **Intersticial:**

Presencia de un ión en un hueco estructural como el de la Figura 8.15.

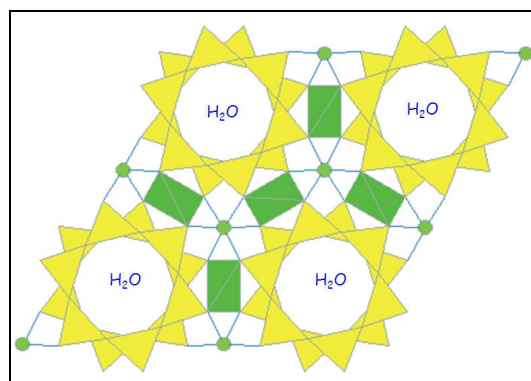


Figura 8.15.- Proyección perpendicular al eje cristalográfico c de la estructura del berilo mostrando los grandes huecos estructurales (paralelos a c) ocupados por moléculas de agua, formando una serie isomorfa

La solución sólida representa un estado desordenado y depende de la temperatura:

- A alta temperatura la sustitución atómica es mayor debido a que las vibraciones atómicas son mayores y las posiciones atómicas se dilatan.
- La solución sólida es homogénea y formada por una fase.
- A baja temperatura las vibraciones son menores y los átomos son más estáticos.
- La extensión de la solución sólida es menor.
- Aparece la desmezcla o exolución, existiendo más de una fase mineral. Se manifiesta como pequeñas inclusiones aciculares que se orientan cristalográficamente.

Ejemplo:



Figura 8.16.- Imagen tomada con microscopio polarizante de transmisión de un piroxeno mostrando exsoluciones aciculares orientadas.

- El solvus es la curva que separa la solución sólida de la desmezcla

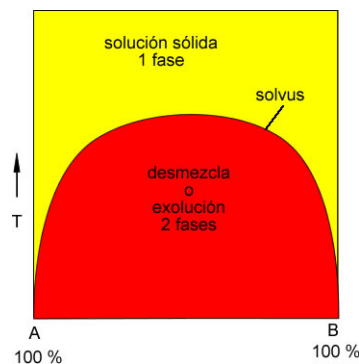


Figura 8.17.- Esquema mostrando un diagrama de composición (abscisas) - temperatura (ordenadas).

Isomorfismo:

- Es el fenómeno que hace que existan cristales o minerales isomorfos.
- Los cristales o minerales isomorfos se caracterizan porque tienen la misma estructura cristalina y distinta composición química.

OBTENCIÓN DE LA FÓRMULA QUÍMICA DE UN MINERAL

La mayor parte de los minerales son compuestos formados por dos o más elementos y sus fórmulas, recalculadas a partir de los resultados de análisis químicos cuantitativos, indican las proporciones atómicas de los elementos presentes.

Un análisis químico cuantitativo proporciona la información básica respecto a la fórmula atómica de un mineral pero no en cuanto a su posición en la estructura

La suma de los porcentajes en el análisis debería ser del 100%.

Los análisis químicos de los minerales se obtienen por técnicas diversas.

- Vía húmeda, disolviendo el mineral.
- Emisión óptica
- Fluorescencia de rayos X
- Espectroscopia de absorción atómica
- Microsonda electrónica
- Estos análisis proporcionan la información básica respecto a la fórmula atómica de un mineral, a partir del porcentaje en peso de los elementos o de los óxidos de los elementos que lo forman.
- No da información de la posición estructural que ocupan dichos elementos.

PASOS A SEGUIR EN LA OBTENCIÓN DE LA FÓRMULA QUÍMICA

Para su explicación se utilizará un ejemplo, el de un olivino. En la Tabla 1 se presentan los porcentajes en peso de los óxidos de los elementos que lo componen (1).

	Óxidos % (1)	Pesos molecul. (2)	Proporc. molecul. (3)	Proporc. catiónicas (4)	Proporc. oxígeno (5)	Cationes en base a 4 oxígenos (6)
SiO ₂	39,30	60,09	0,654	0,654	1,308	1,004
FeO	19,30	71,85	0,269	0,269	0,269	0,413
MgO	41,40	40,31	1,027	1,027	1,027	1,578

Tabla 1

1. PROPORCIONES MOLECULARES (3)

Se obtienen dividiendo el porcentaje en peso de cada óxido (análisis de la columna 1 de la tabla) por su peso molecular. En el caso de que los análisis fueran elementales se dividiría el porcentaje en peso de cada elemento por su peso atómico.

Si se desea dar el resultado en % se multiplica por 100 el cociente.

2. PROPORCIONES CATIONICAS (4)

Se obtienen como el producto entre la proporción molecular y el subíndice del correspondiente catión.

3. PROPORCIONES DE OXÍGENO (5)

Se obtienen multiplicando el subíndice del oxígeno en cada óxido por la proporción molecular.

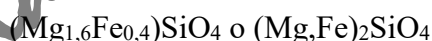
4. PROPORCIONES CATIONICAS EN BASE A UN NÚMERO DADO DE OXÍGENOS (6)

Hay que tener en cuenta la fórmula genérica del mineral, en este caso, olivino $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ que posee 4 oxígenos

Se obtienen multiplicando la proporción catiónica (columna 4) por el factor de oxígeno (cociente entre el número base de oxígenos y la suma de los oxígenos calculados).

5. RELACIONES ATÓMICAS

Se obtienen considerando la columna (6) de la tabla y la fórmula genérica del mineral, en este caso, olivino:



hay que tener en cuenta que la suma de silicio tiene que ser 1 y la suma del resto de cationes tiene que ser 2, lo cual es aproximadamente cierto.

La fórmula suele expresarse también en términos de las composiciones de los miembros extremos cuando se trata de soluciones sólidas. En el olivino se expresa en función del porcentaje de forsterita (fo), el miembro rico en magnesio, y de fayalita (fa), el miembro rico en hierro. Para ello:

1. se suman las proporciones moleculares de hierro y de magnesio (columna 3 de la Tabla 1: $0,269+1,027=1,296$)
2. se divide la proporción molecular de los cationes mencionados por 1,296
3. el cociente se multiplica por 100
4. finalmente, se obtiene como resultado el 20,76% de fayalita y el 79,24% de forsterita.

REPRESENTACIÓN DE LA COMPOSICIÓN MEDIANTE DIAGRAMAS

Las variaciones en la composición, respecto de la ideal, pueden representarse por distintos diagramas. Entre ellos están los diagramas de

- Barras
- Triangulares

Ambos sirven para representar las soluciones sólidas.

DIAGRAMA DE BARRAS

- Se utiliza cuando se quiere observar la variación de dos componentes.
- Cada extremo del diagrama representa el 100 % de una de las dos fases de la serie de solución sólida. El otro extremo representa el 100% de la otra fase.
- Los valores intermedios corresponden a la composición de las fases intermedias.

Ejemplo: Representación de la composición de un olivino, en función de los componentes extremos, forsterita Mg_2SiO_4 y fayalita Fe_2SiO_4

Dichos componentes se sitúan en los extremos del diagrama.



Figura 8.18.- Representación de la composición del olivino con un 20,76% de fayalita y un 79,24% de forsterita, ($\text{Fa}_{20.76}\text{Fo}_{79.24}$), en un diagrama de barras

DIAGRAMA TRIANGULAR

- Representa la variación de tres componentes en lugar de dos como ocurre en los diagramas de barras.
- Cada lado del diagrama triangular representaría un diagrama de barras, de forma que puede observarse la variación de dos de los tres componentes, de la misma manera que en un diagrama de barras.

Ejemplo: Representación de la composición de un piroxeno, en función de tres componentes, wollastonita (CaSiO_3), enstatita (MgSiO_3) y ferrosilita (MgSiO_3).

Dichos componentes se sitúan en los vértices del diagrama triangular.

Cualquier composición de piroxenos que incluya sólo dos de los tres componentes puede representarse a lo largo de una arista del triángulo.

La arista En-Wo representa un 0% de Fs, la arista En-Fs representa un 0% de Wo y la arista Fs-Wo representa un 0% de En.

El vértice Wo representa el 100%, el vértice En representa el 100% y el Fs representa el 100%. Por ejemplo, el vértice Wo representa el 100% de CaSiO_3 y las líneas horizontales entre este vértice y la base del triángulo indican las variaciones desde 100% a 0% de CaSiO_3 .

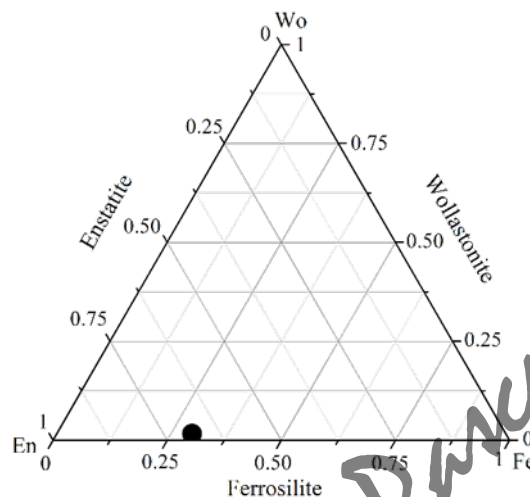


Figura 8.19.- Representación de la composición de un piroxeno con un 1,66% de wollastonita, el 68,72% de enstatita y el 29,62% de ferrosilita, ($\text{Wo}_{1.66}\text{En}_{68.72}\text{Fe}_{29.62}$), en un diagrama triangular.

8.8 DEFECTOS LINEALES O DISLOCACIONES

- Son discontinuidades en la estructura cristalina que afectan a una fila reticular.
- Afectan a la estructura de una manera más profunda que los defectos puntuales y tienen energía más elevada.
- No están en equilibrio termodinámico con el cristal, a diferencia de los defectos puntuales.
- El vector de Burgers $\mathbf{b}$ define el desplazamiento y la dirección de la deformación asociada con una dislocación.
- Las dislocaciones permiten explicar la deformación plástica en los materiales en estado cristalino.
- Existen dos tipos básicos de dislocaciones:

Dislocaciones filo:

Se definen como discontinuidades lineales producidas como consecuencia de que el movimiento de un plano cristalino sobre otro no afecta por igual a todas las celdas

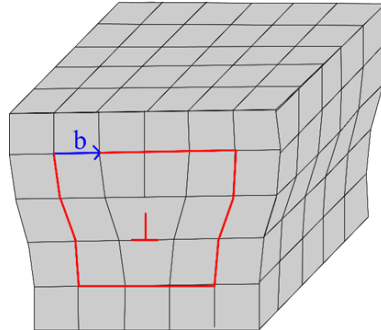


Figura 8.20.- La dislocación del filo se muestra por la T invertida y b es el vector de Burgers.

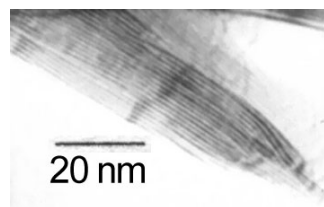


Figura 8.21.- En la imagen de la izquierda, obtenida con microscopio electrónico de transmisión, pueden observarse dislocaciones filo en una vermiculita y la figura de la derecha corresponde a un esquema de las mismas (Celia Marcos).

Dislocaciones helicoidales:

Se definen como discontinuidades lineales producidas como consecuencia de que el desplazamiento de un plano cristalino sobre otro afecta sólo a la mitad de las celdas de los planos superior e inferior pero no al resto.

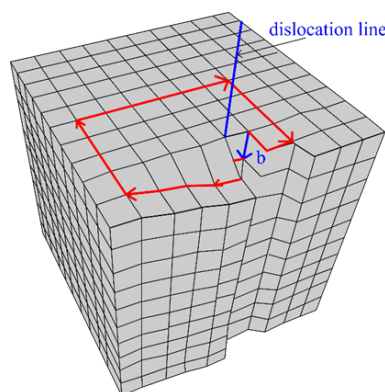


Figura 8.22.- Esquema mostrando la dislocación helicoidal; b es el vector de Burgers.

8.9 DEFECTOS BIDIMENSIONALES. DEFECTOS DE APILAMIENTO

Los defectos bidimensionales son anomalías que afectan a los planos cristalinos.

Incluyen:

- Caras de un cristal
- Borde de grano
- Defectos de apilamiento y politipismo

Los defectos de apilamiento son irregularidades en la secuencia de los planos cristalinos en la estructura. Afectan al orden de rango largo.

Tipos de defectos de apilamiento en los empaquetados compactos:

- Maclas
- Defectos intrínsecos
- Defectos extrínsecos

Para comprenderlos hay que considerar la secuencia normal de capas en los empaquetados compactos.

- Secuencia normal en el empaquetado cúbico compacto ABC ABC ABC
- Secuencia normal en el empaquetado hexagonal compacto AB AB AB

El paso de una capa A a otra B, de una B a otra C y de una C a otra A se simboliza por  mientras que el paso una capa B a otra A, de una C a otra B y de una A a otra C se simboliza por  según Frank et al. (1953)¹. Así, la secuencia normal de capas se puede representar en el

- empaquetado cúbico compacto, como
- empaquetado hexagonal compacto, como 

Las maclas aparecen cuando se produce una inversión en la sucesión normal de capas del correspondiente empaquetado, o un borde de macla (defecto intrínseco) o maclas polisintéticas (defecto extrínseco).

El defecto intrínseco es el resultado de añadir un plano en una posición que no le corresponde.

¹ Frank, F.C. y Nicholas, J.F. (1953): Phil. Mag., 44, 7, 358, 1213.

El defecto extrínseco es el resultado de extraer un plano determinado en la secuencia de apilamiento.

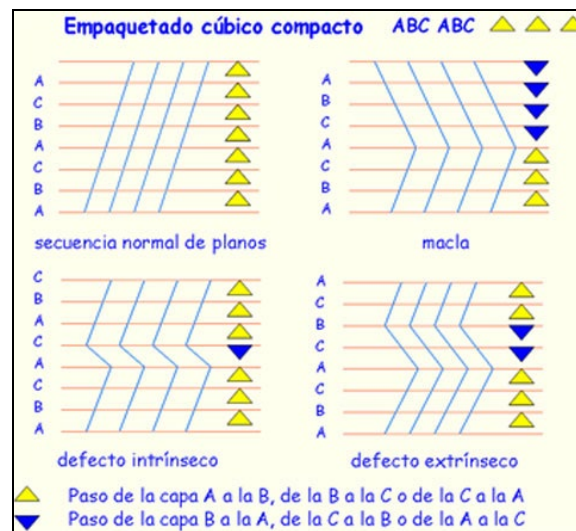


Figura 8.23.- Ejemplos de macla y defectos de apilamiento intrínsecos (borde de macla) y extrínsecos (maclas polisintéticas) en el empaquetado cúbico compacto.

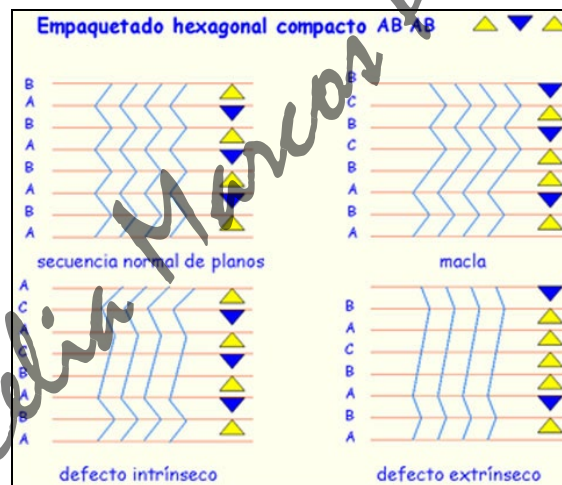


Figura 8.24.- Ejemplos de macla y defectos de apilamiento intrínsecos (borde de macla) y extrínsecos (maclas polisintéticas) en el empaquetado hexagonal compacto.

MACLA

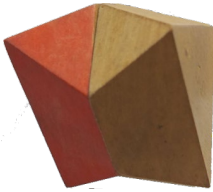
Es la asociación de individuos de la misma especie cristalina, con distinta orientación cristalográfica, y relacionados mediante algún elemento de simetría denominado ley de macla.

A las maclas se las denomina por su ley de macla. También es frecuente denominarlas por un nombre que hace alusión a:

- La localidad donde se encontró por primera vez. Ejemplo: Macla de Carlsbad de la ortosa.
- La forma de la macla.
Ejemplo: Macla en lanza del yeso.
- El mineral o minerales que más frecuentemente la presentan.
Ejemplo: macla de la espinela.

Ejemplos

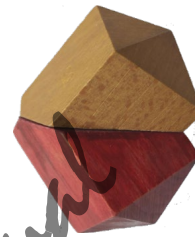
Maclas de contacto



Espinela: la cara octaédrica (111) es el plano de macla.



Yeso: el plano (010) es el plano de macla.



Casiterita: el plano (101) es el plano de macla.

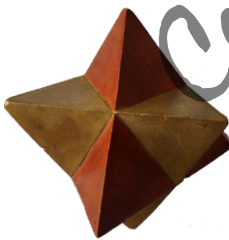


Rutilo: el plano (101) es el plano de macla.

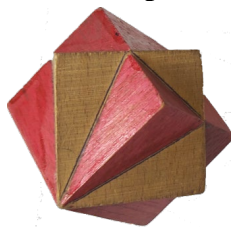


Albita: La macla suele ser de tipo laminar repetida, con láminas muy finas del mineral.

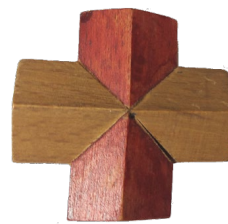
Maclas de interpenetración



Dos tetraedros



Pirita



Estaurolita: la cara (031) es el plano de macla.



Ortosa: el eje c es el eje de macla.

Figura 8.25.- Tipos de maclas (de contacto y de interpenetración).

Las maclas pueden reconocerse porque presentan ángulos entrantes, estrías, diferencias de brillo, etc. que señalan el contacto entre los individuos.

La superficie de contacto entre los individuos de la macla puede ser un plano.

Elementos de la macla:

- plano de macla
- ley de macla

Tipos de maclas:

- Maclas de contacto

Los individuos de maclas se unen por superficie plana.

- Maclas de interpenetración

Los individuos de maclas se unen por superficie irregular y están interpenetrados.

POLITIPISMO

Fenómeno que hace que existan politipos.

POLITIPOS

Cristales y minerales que se diferencian en el apilamiento de capas idénticas.

Afecta a una de las dimensiones, a diferencia de lo que ocurre en el polimorfismo.

Ejemplo: micas, esfalerita, SiC .

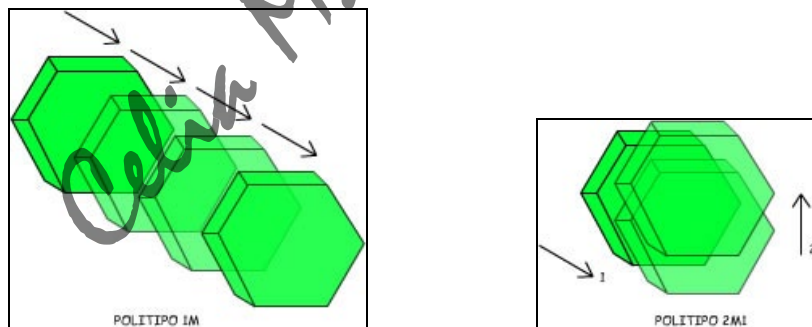


Figura 8.26.- Ejemplo de politipos en las micas.

8.10 DEFECTOS TRIDIMENSIONALES

Este tipo de defectos implica que la naturaleza tridimensional del cristal queda rota por la presencia del defecto.

Se consideran defectos tridimensionales a las inclusiones dentro de la masa cristalina, que son consecuencia del proceso de crecimiento. Pueden formarse antes (progenéticas), durante (singenéticas) o después (epigenéticas) del hospedante.

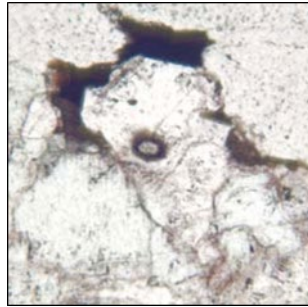


Figura 8.27.- Ejemplo de inclusión de circón en feldespato

Celia Marcos Pascual