

TECTOSILICATOS

- INTRODUCCIÓN
- GRUPO DE LA SILICE
- ESTRUCTURAS
- POLIMORFISMO

Magdalena Rodas

TECTOSILICATOS

Grupo de la sílice (SiO_2)

Grupo de los feldespatos ($\text{Si}_3 \text{Al O}_8$)⁻¹

Grupo de los feldespatóides (Si AlO_4)⁻¹

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

- Se incluyen las variedades de la sílice → por su estructura .La relación Si:O es de 1:2.
- En los restantes tectosilicatos hay una sustitución de Si por Al → la relación Si/Al desde 3/1 a 1/1.
- → déficit de carga positiva → entrada de cationes voluminosos en coordinación superior a 6.
- **LOS TECTOSILICATOS SON ALUMINOSILICATOS DE Na, K, Ca Y Ba.**
- **NO ESTÁN PRESENTES EN LA ESTRUCTURA, CATIONES EN COORDINACIÓN OCTAÉDRICA COMO EL Mg, Fe, Mn Y Al.**
- **ANIONES:** O, (OH)⁻, F⁻, Cl⁻, SO₄ y CO₃²⁻ e incluso moléculas de agua.

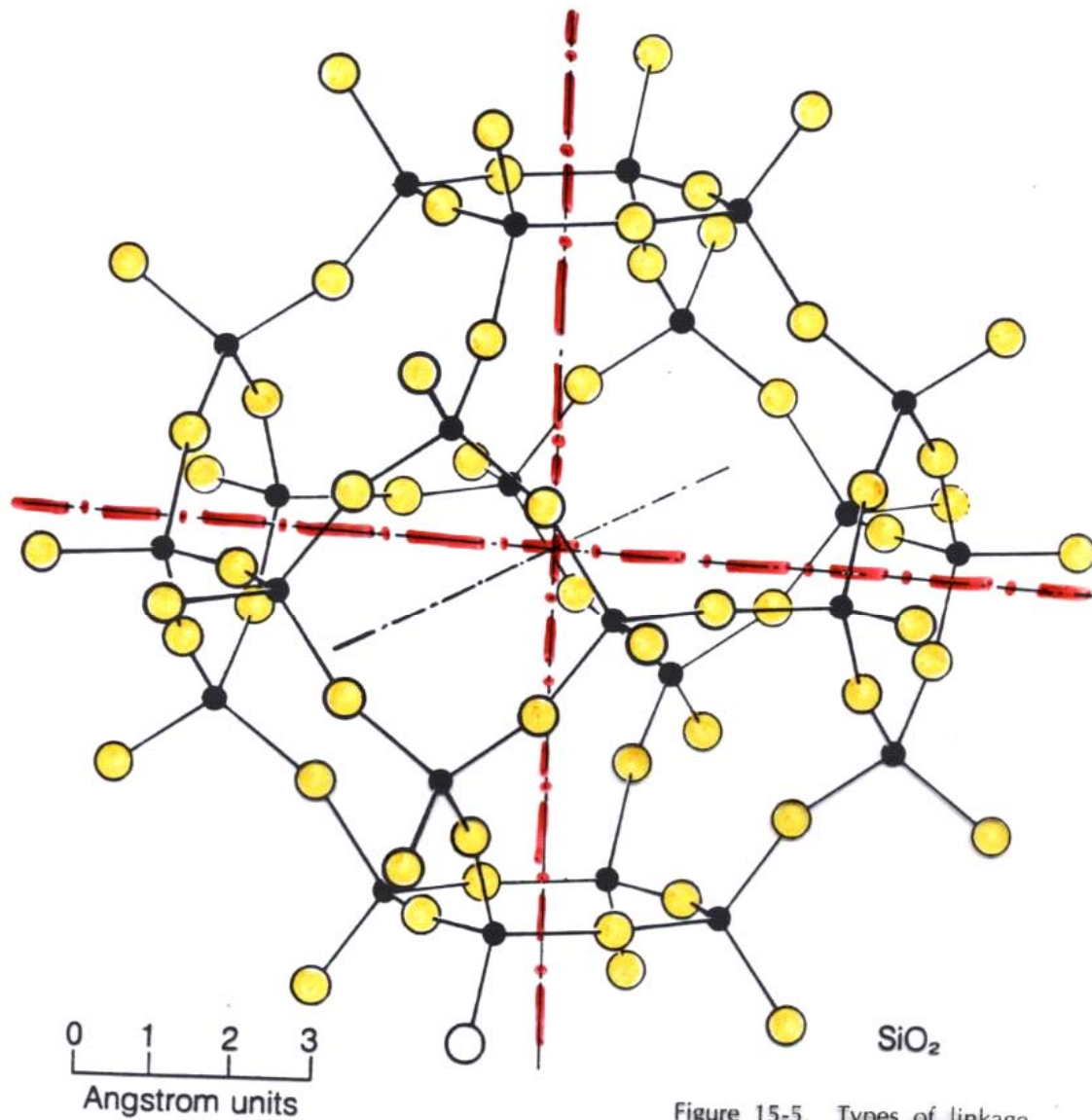


Figure 15-5. Types of linkage of silicon-oxygen tetrahedra. Three-dimensional network.

PROPIEDADES

Color → incoloros, blancos o grises pálidos.
los coloreados son apocromáticos. *Color
debido a inclusiones o defectos
reticulares.

Baja densidad

Dureza entre 4 y 6.

Grupo de la sílice (SiO_2)

- EL CUARZO:
- El más abundante
- 2° en importancia tras los Feldespatos.
- Si+O → son los más abundantes
- En todos los ambientes
- Aplicaciones industriales(electronica , vidrio...)

GRUPO DE LA SILICE

- Se han podido distinguir hasta 22 diferentes fases (en la naturaleza).

FASES CRISTALINAS → CUARZO, TRIDIMITA, CRISTOBALITA, COESITA y STISHOVITA

5 amorfas, entre las que merecen destacarse el OPALO y la LECHATIELIERITA.

ESTRUCTURAS

- Los tres polimorfos de la sílice están formados por tetraedros de 4 oxígenos dispuestos alrededor de un átomo central de Si. Los tetraedros Si-O se enlazan formando una red tridimensional en la que el tipo de unión es distinto en las tres formas .
- Los tres polimorfos de la sílice presentan formas de alta T (β) y baja T (α).

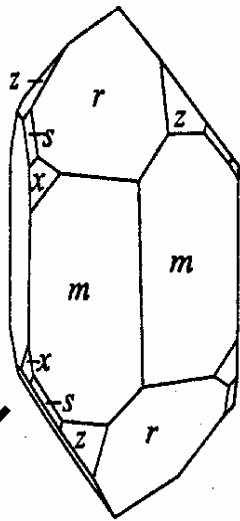
El cuarzo → Es el polimorfo más abundante

CUARZO α (baja T) presenta simetría **trigonal** →
pares de cadenas helicoidales de tetraedros que se
enrollan en el mismo sentido alrededor de ejes
ternarios helicoidales, dando lugar a canales abiertos
paralelos al eje c.

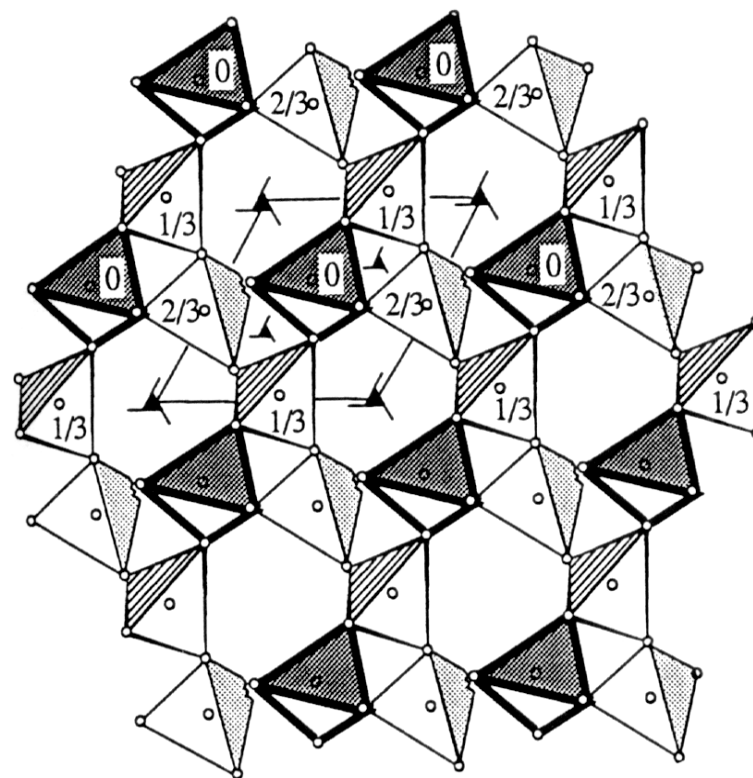
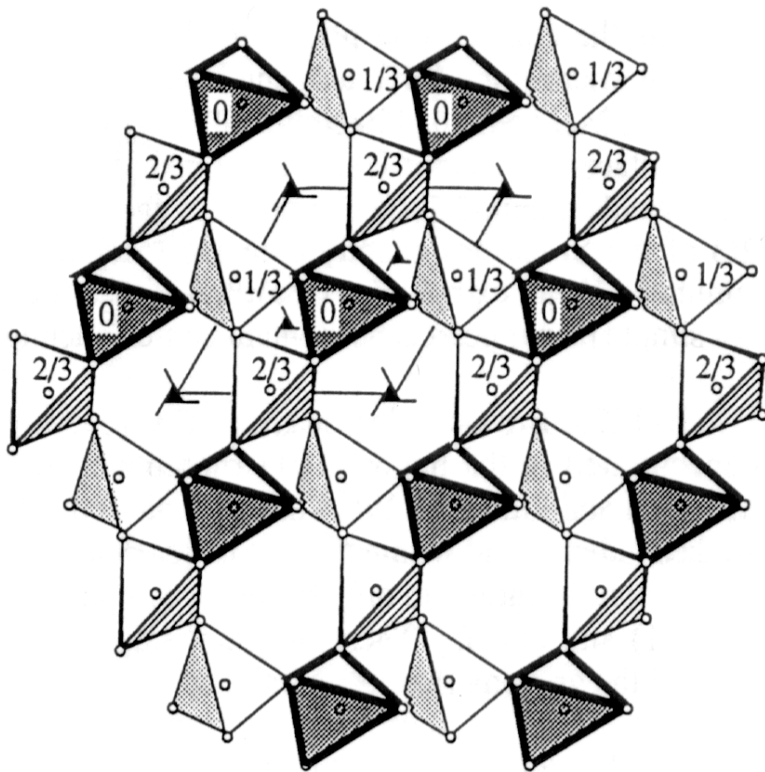
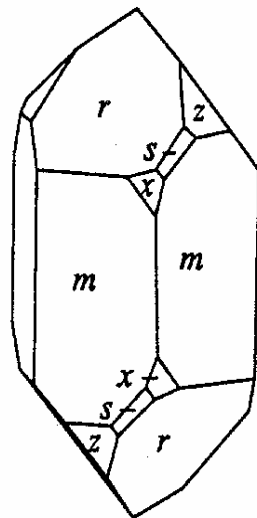
En función de que el ternario helicoidal sea 3_1 ó 3_2 ,
tendremos respectivamente cuarzo levógiro o
dextrógiro

CUARZO α

Cuarzo levógiro
 $P3_121$

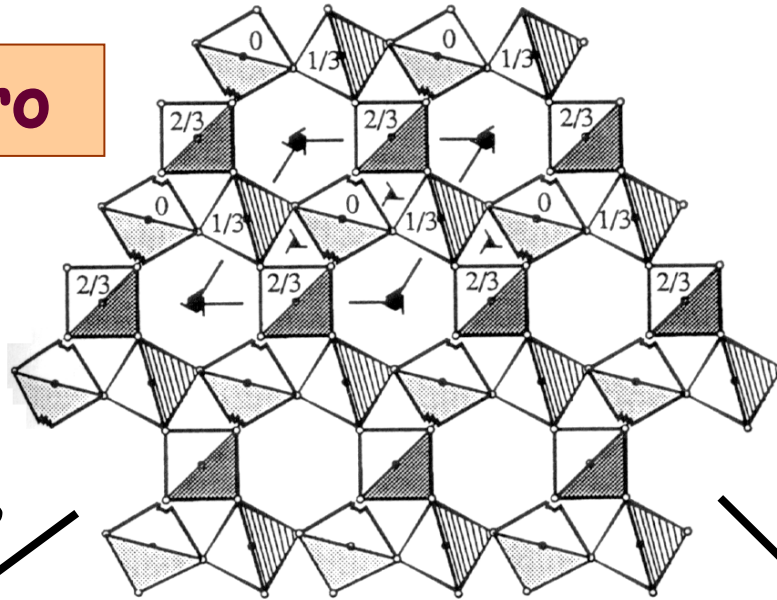


Cuarzo dextrógiro
 $P3_221$



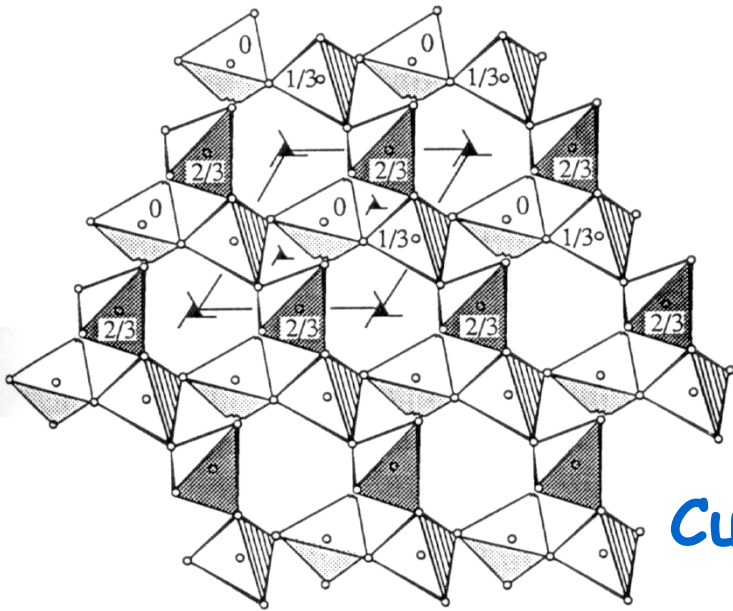
Cuarzo levógiro

Cuarzo β



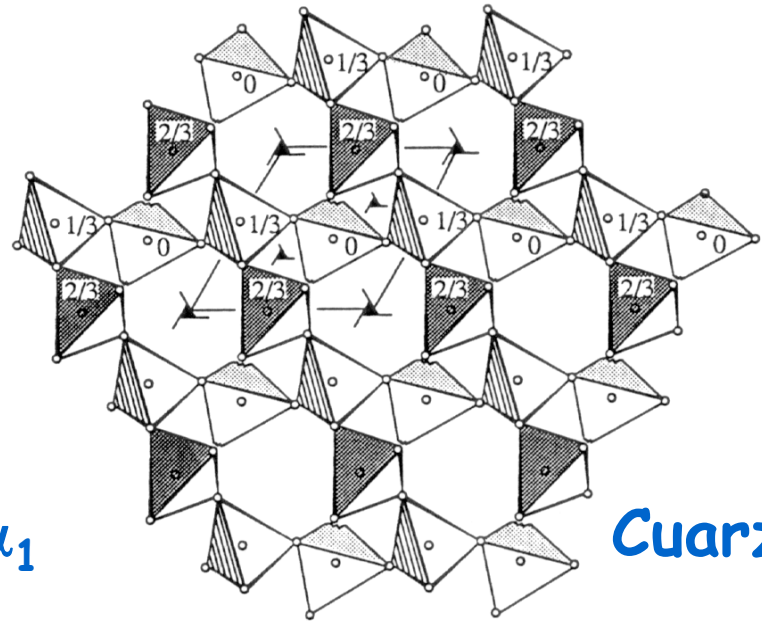
↑573°C, a 1 bar de presión, se da la fase de alta temperatura, o **cuarzo β** , que corresponde a una estructura más abierta, y con simetría **hexagonal**.

+ θ°



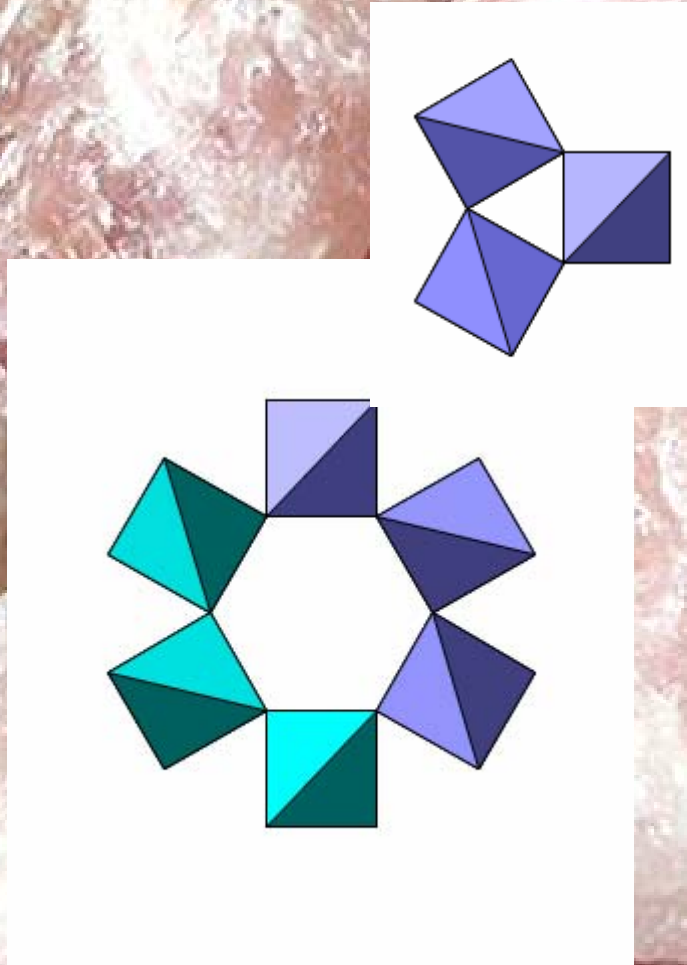
Cuarzo α_1

- θ°

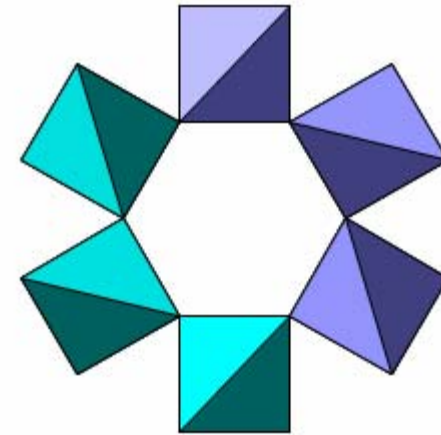
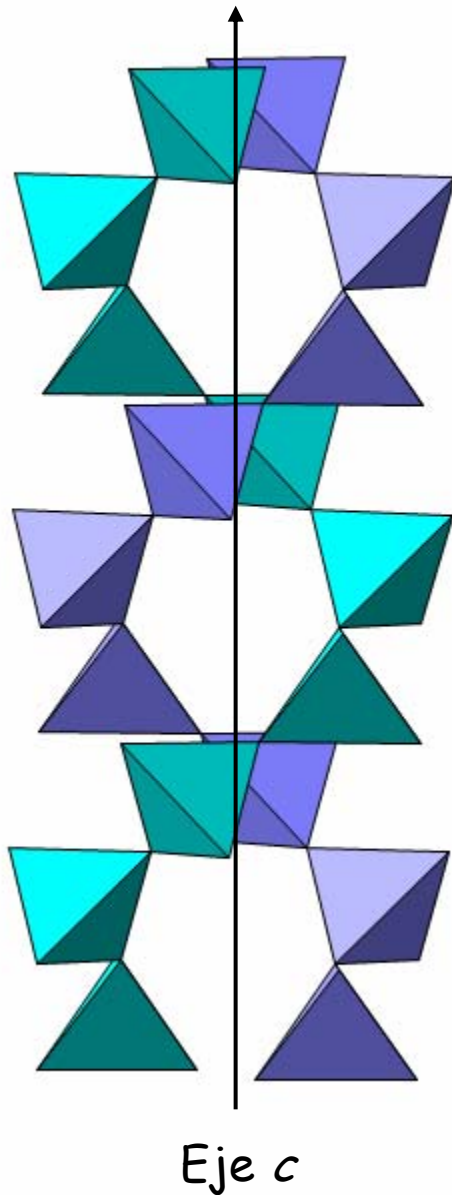


Cuarzo α_2

Parte de la estructura del cuarzo de alta (β). - las espirales resultantes de los ejes helicoidales 6 y 3



La estructura del cuarzo de alta (β)

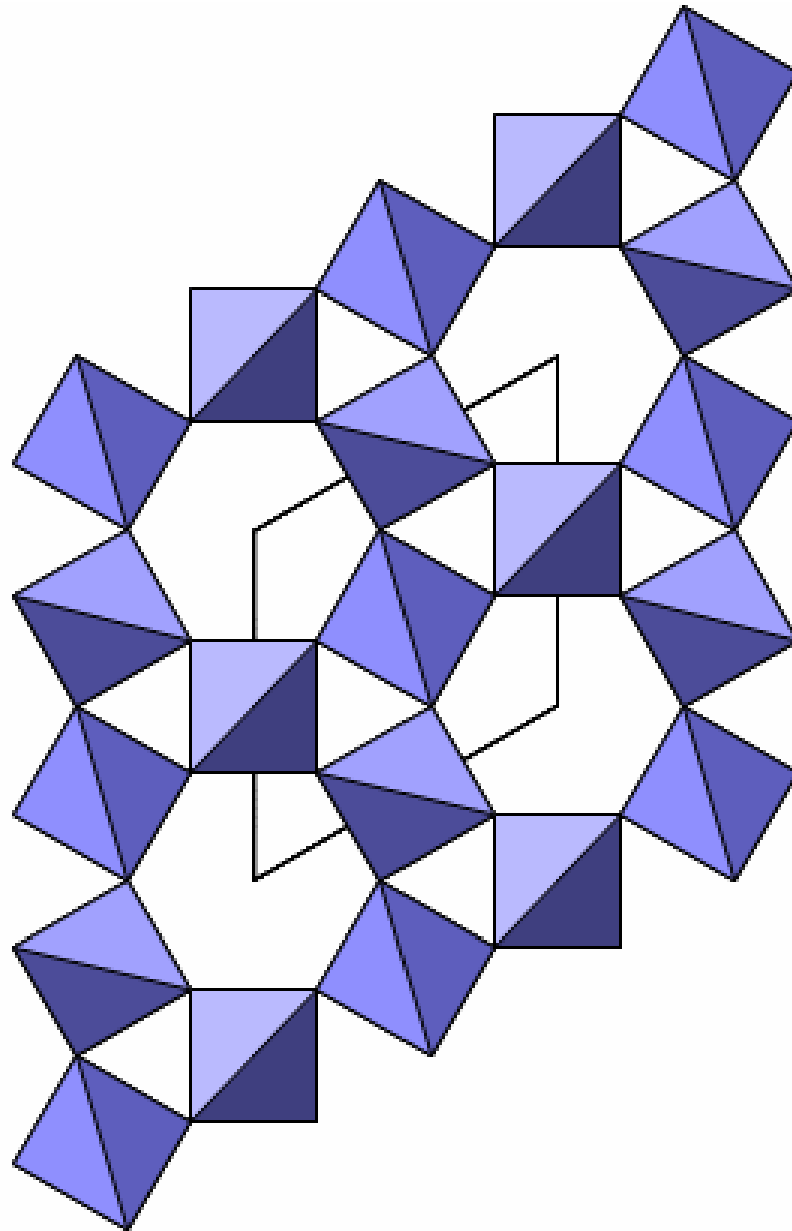


Vista a lo largo del eje c

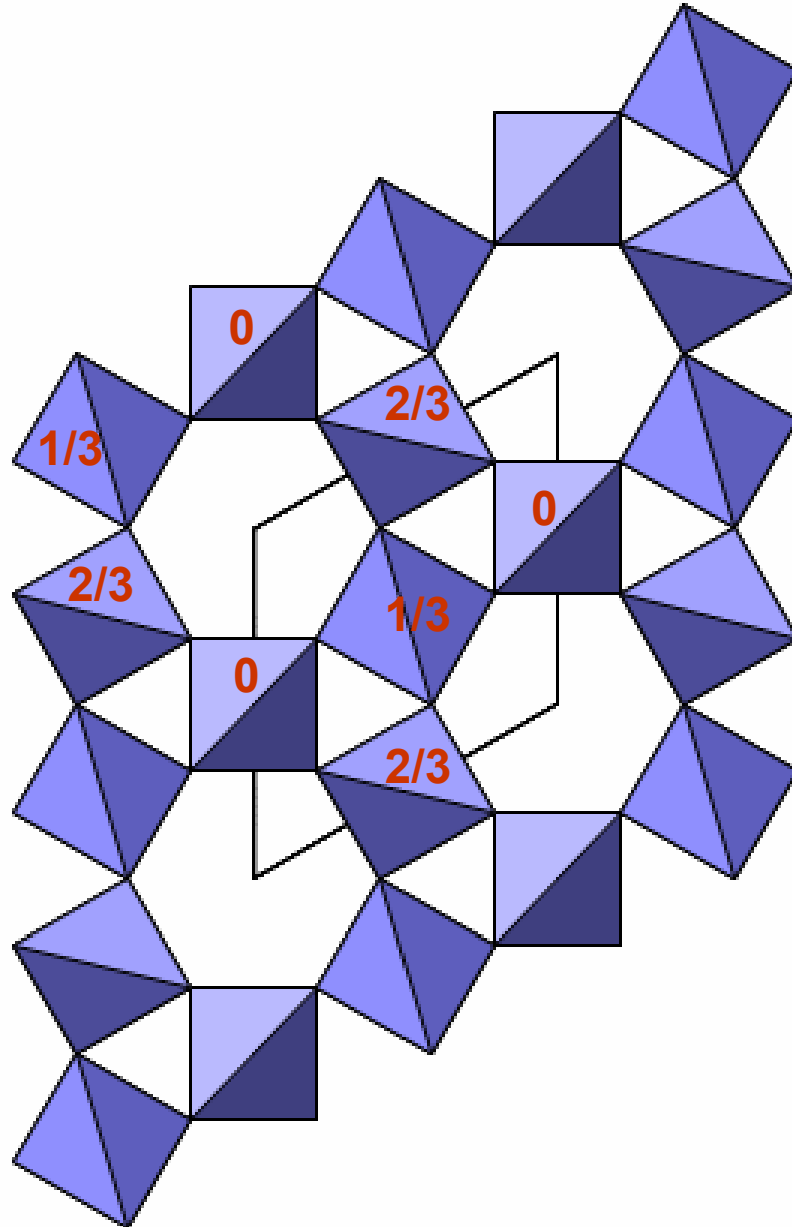
La estructura se puede construir a partir de ejes senarios helicoidales.

El eje de la espiral es el eje c

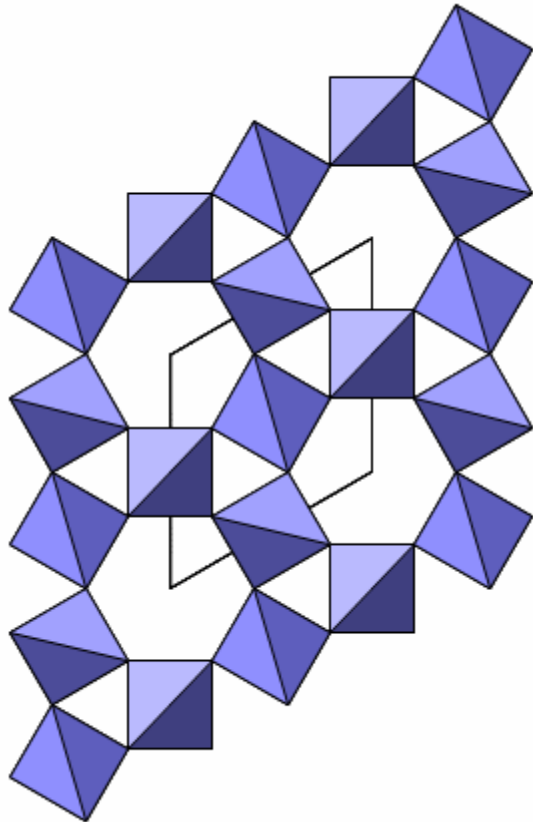
La estructura del cuarzo de alta (β). Hexagonal.



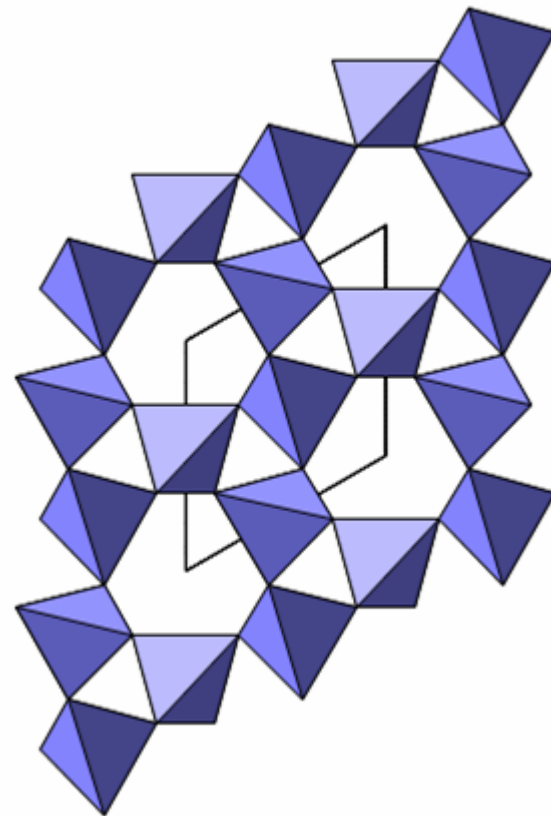
La estructura del cuarzo de alta (β). Hexagonal.



Transición entre
cuarzo de alta (β) - hexagonal y cuarzo de baja (α) - trigonal

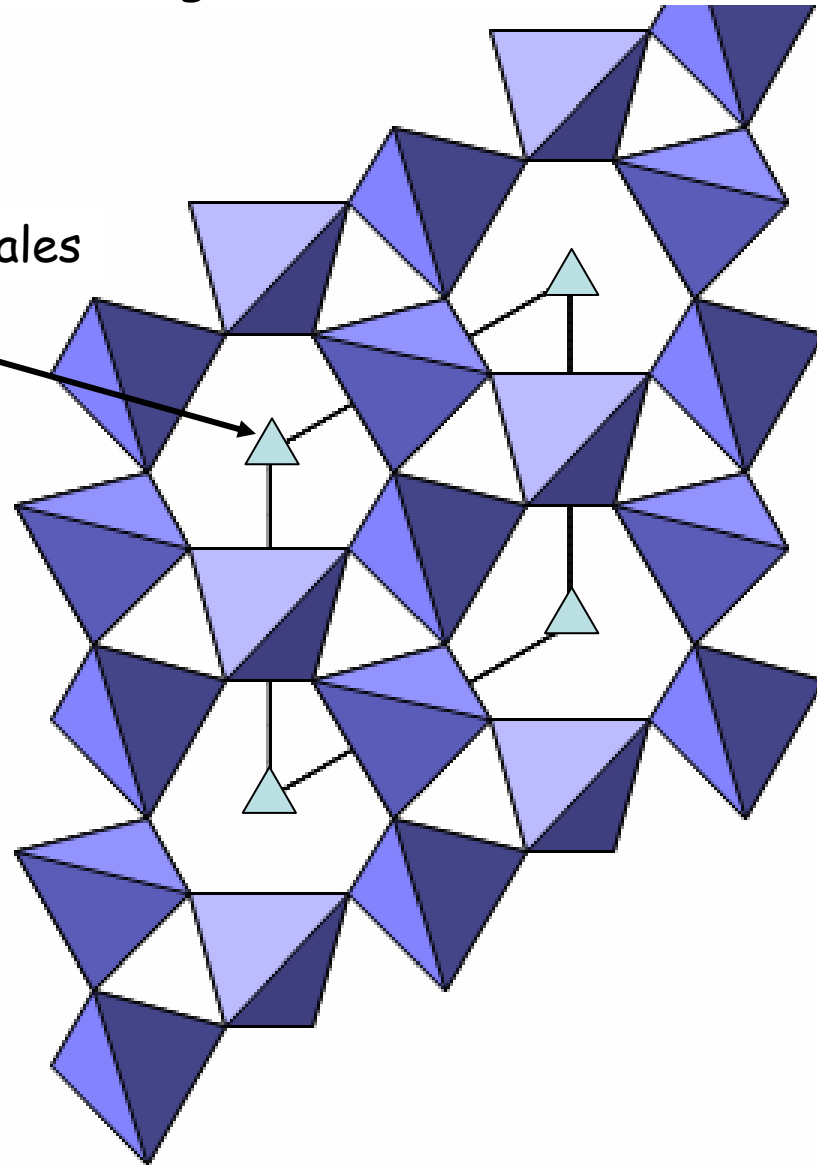


573°C

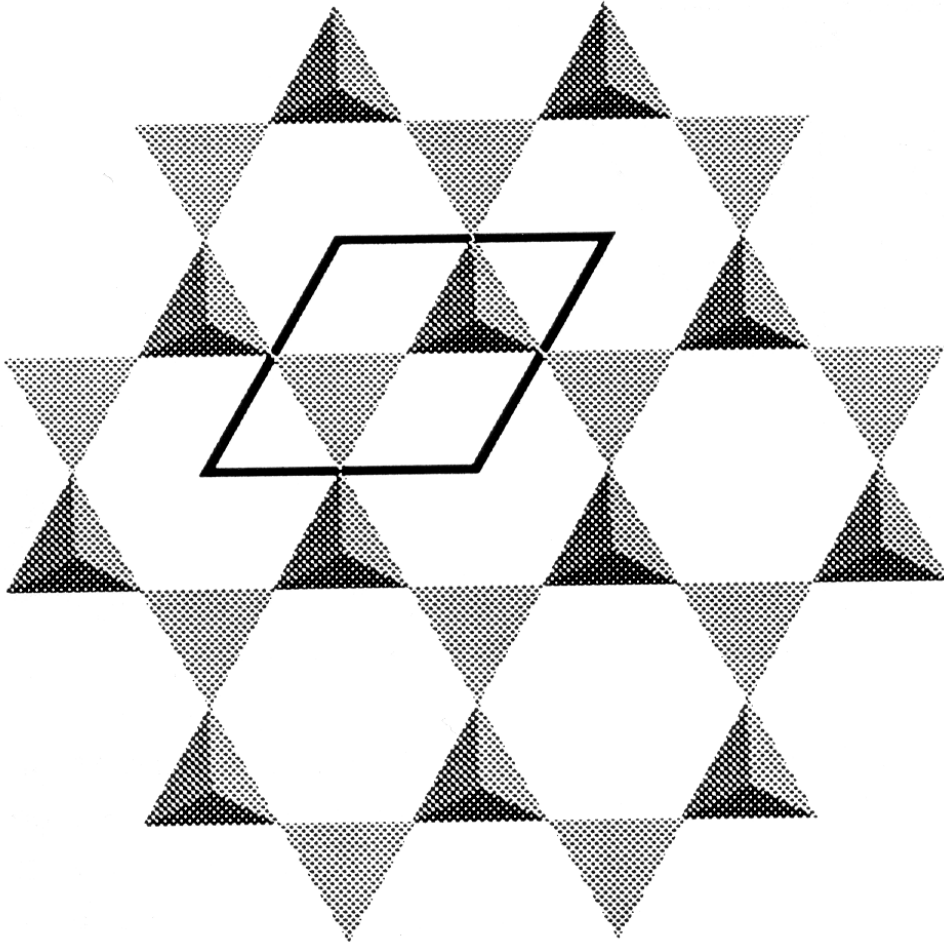


La transición de fase de cuarzo de alta a cuarzo de baja es *desplazativa*. No hay rotura de enlaces. Sólo una distorsión de la estructura. La simetría cambia de hexagonal a trigonal.

Ejes ternarios helicoidales



Estructura "ideal" de la tridimita β



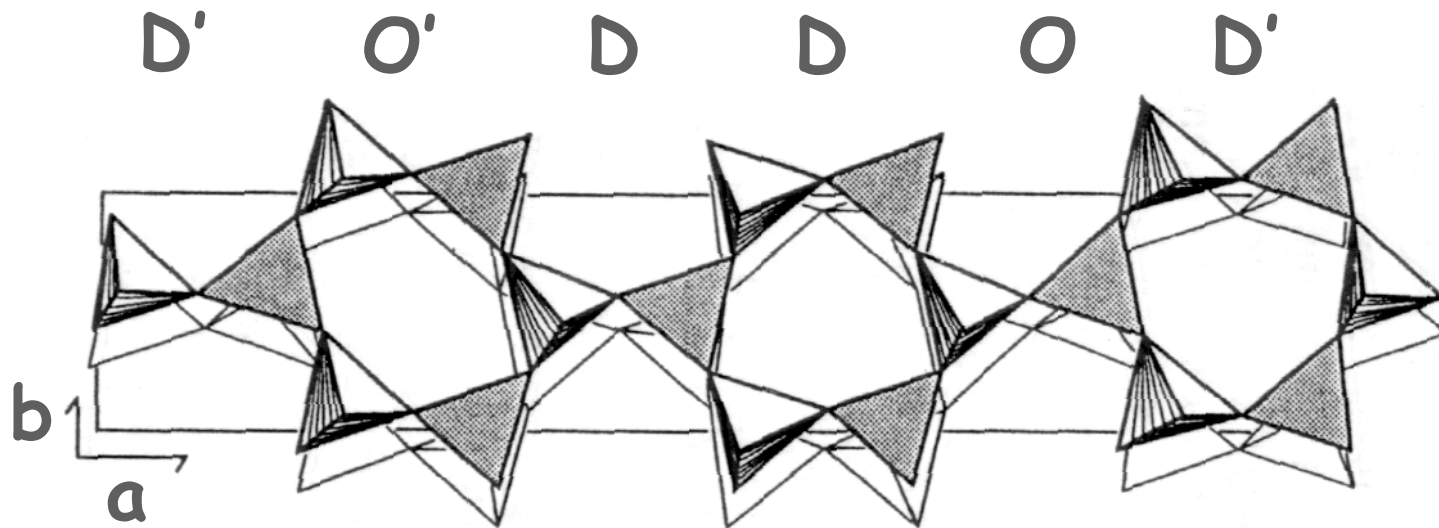
(0001)

Láminas formadas por tetraedros $[\text{SiO}_4]$ que apuntan alternativamente arriba y abajo, formando anillos hexagonales. Grupo espacial $P6_3/\text{mm}$

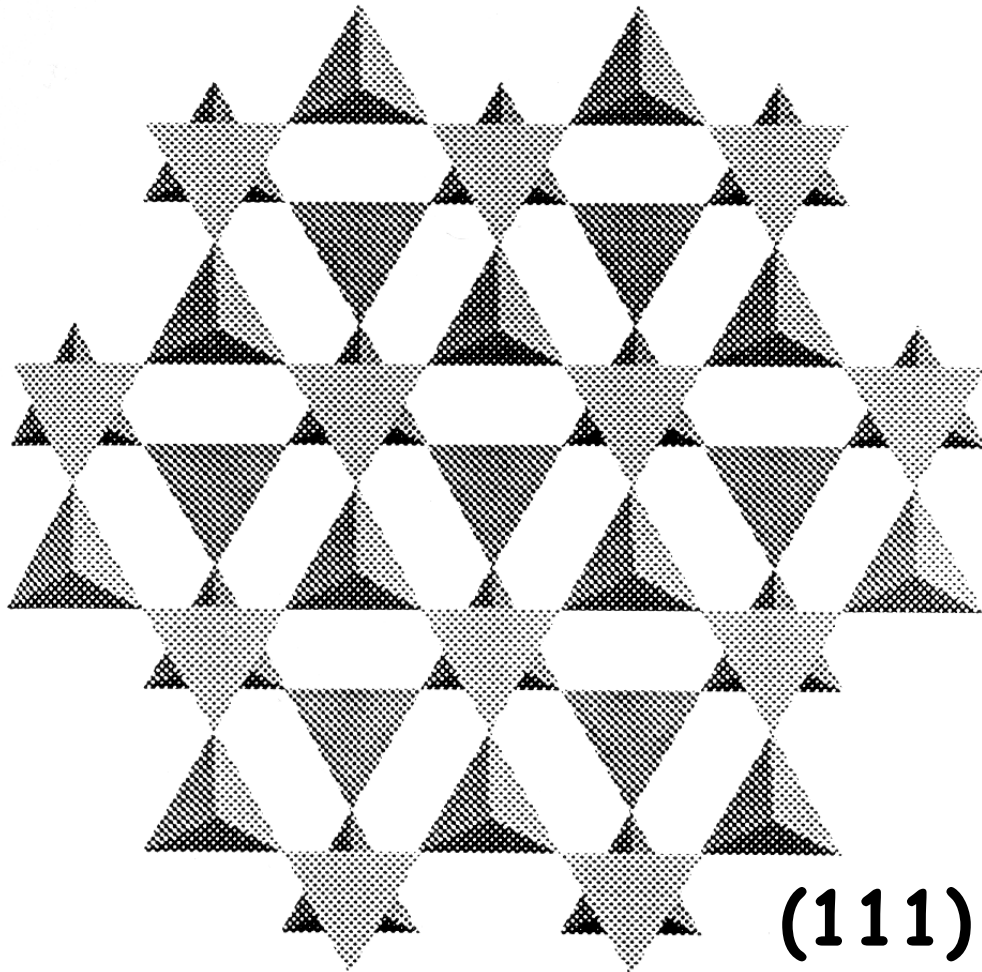
Cada lámina está relacionada con las que tiene por encima y por debajo mediante una operación de reflexión, de modo que la secuencia de apilamiento es $ABABAB\dots$ y da lugar a una estructura **hexagonal** con láminas paralelas a (0001).

Tridimita de baja α rómbica. :
Anillos con configuración oval (O), y ditrigonal (D)

Modificación distorsionada de la de alta temperatura, que se forma por debajo de los 150°C aprox. La transformación se traduce en un colapso de la red de la tridimita β , que da como resultado la aparición de anillos de forma oval y ditrigonal, de manera que **2/3 de los anillos son ditrigonales, y 1/3 ovals dentro de cada una de las láminas**. Esta transformación \rightarrow una importante reducción de simetría, de hexagonal \rightarrow **rómbica**.



Estructura "ideal" de la cristobalita de alta β



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 α).

Cristobalita de baja α , es una modificación distorsionada de la estructura de alta temperatura (β). .

Se forma aproximadamente por debajo de 230°C , y provoca un colapso de la red de la cristobalita β , con anillos de tetraedros de forma oval, similares a los que veíamos en la tridimita α . Como resultado, la simetría se reduce de **cúbica a tetragonal**.

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.

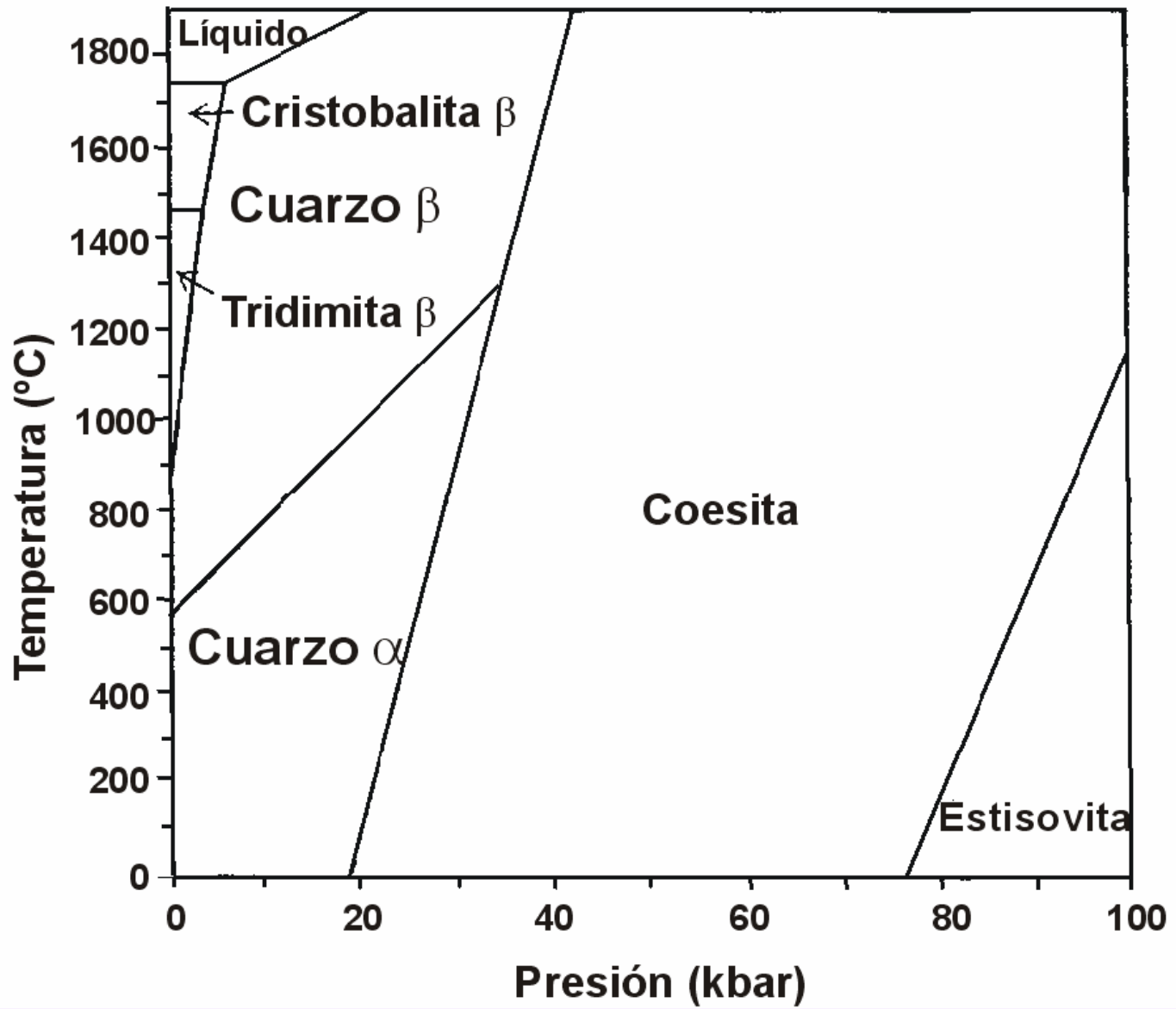
POLIMORFISMO

Transformaciones polimorficas

- **Transformaciones desplazativas:** también llamadas transiciones $\alpha - \beta$, que se dan entre modificaciones de alta y de baja temperatura. Existe una clara relación estructural entre las modificaciones de baja temperatura y las de alta, que son más abiertas y presentan mayor simetría.
- **Transformaciones reconstructivas:** Entre fases estructuralmente muy diferentes (cuarzo, tridimita, cristobalita, coesita, y estisovita).

- LAS TRES FORMAS PRINCIPALES DE LA SILICE DIFIEREN FUNDAMENTALMENTE EN LA DISPOSICIÓN, DE LOS TETRAEDROS SiO_4
- EL CAMBIO DE UNA ESPECIE EN OTRA INVOLUCRA **LA RUPTURA DE ENLACES**
- **O-Si-O-Si.** LA ESTRUCTURA ESTA HECHA POR PIEZAS Y EDIFICADA NUEVAMENTE SOBRE UN PLANO DIFERENTE.

Diagrama de fases (Klein y Hurlbut, 1993)



- La transformación de la forma de baja T (α), en la de alta T (β) o viceversa, es un CAMBIO POLIMORFICO REVERSIBLE, EN CUALQUIERA DE LAS TRES ESPECIES,
- SON TRANSFORMACIONES POLIMORFICAS DE SEGUNDA ESFERA DE COORDINACION DE TIPO DESPLAZATIVO
- Es decir, se trata de un reajuste estructural en la 2^o esfera de coordinación sin que se rompan los enlaces de la 1^o esfera

- En el caso del cuarzo la transformación de la forma α \rightarrow β 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.

- Por el contrario, las transformaciones de CUARZO EN TRIDIMITA O CRISTOBALITA, O BIEN LA DE TRIDIMITA EN CRISTOBALITA
- SON TRANSFORMACIONES TAMBIÉN DE SEGUNDA ESFERA DE COORDINACION, PERO DE TIPO RECONSTRUCTIVO.
- 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
- LA TRANSFORMACION ES NECESARIAMENTE LENTA.

• CUARZO α (TRIGONAL)–563° → CUARZO β (HEXAGONAL)

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

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

• En este tipo de transformaciones, la barrera de energía que separa a ambos polimorfos es poco sustancial y la transformación es generalmente rápida.

Diagrama esquemático mostrando las transformaciones de la sílice en función de la tasa de enfriamiento

