

# TECTOSILICATOS

- INTRODUCCIÓN
- GRUPO DE LA SILICE
- ESTRUCTURAS
- POLIMORFISMO

Magdalena Rodas

# TECTOSILICATOS

Grupo de la sílice ( $\text{SiO}_2$ )

Grupo de los feldespatos ( $\text{Si}_3 \text{Al O}_8$ )<sup>-1</sup>

Grupo de los feldespatóides ( $\text{Si AlO}_4$ )<sup>-1</sup>

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

- 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)<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e incluso moléculas de agua.

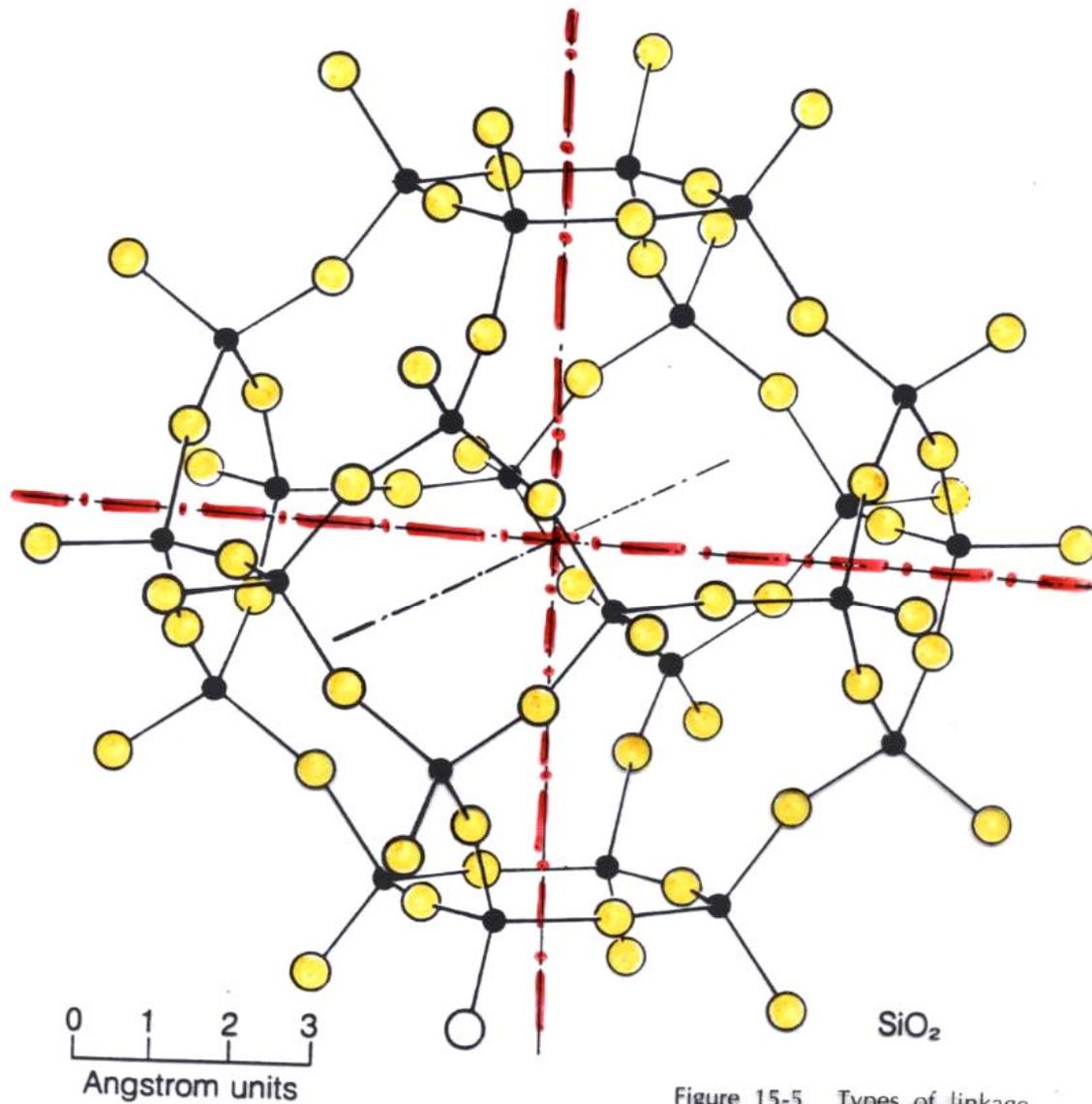


Figure 15-5. Types of linkage of silicon-oxygen tetrahedra. Three-dimensional network.

## 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 ( $\text{SiO}_2$ )

- 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 ( $\beta$ ) y baja T ( $\alpha$ ).

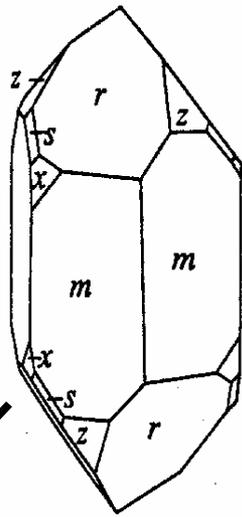
El cuarzo → Es el polimorfo más abundante

**CUARZO**  $\alpha$  (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.

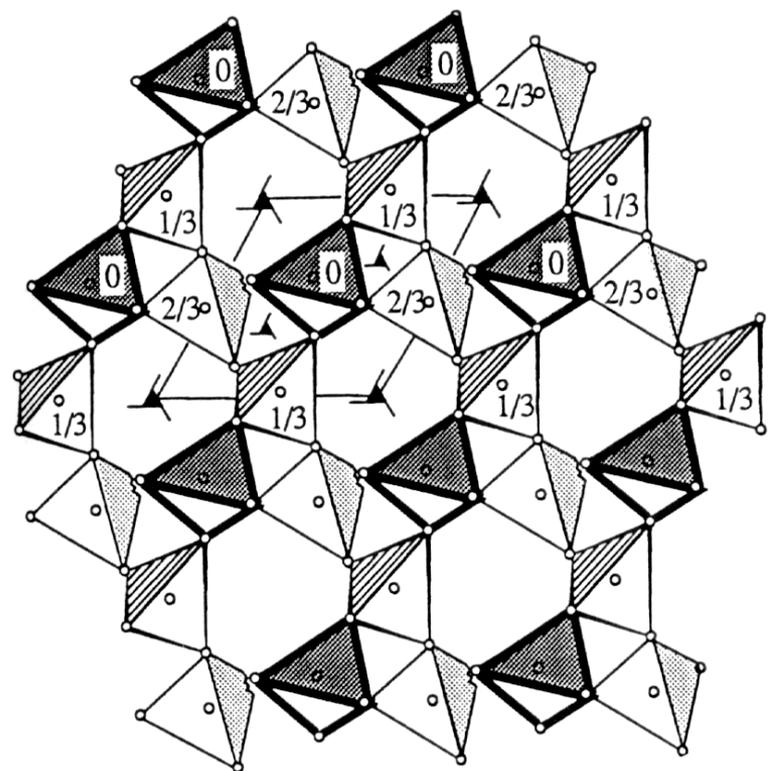
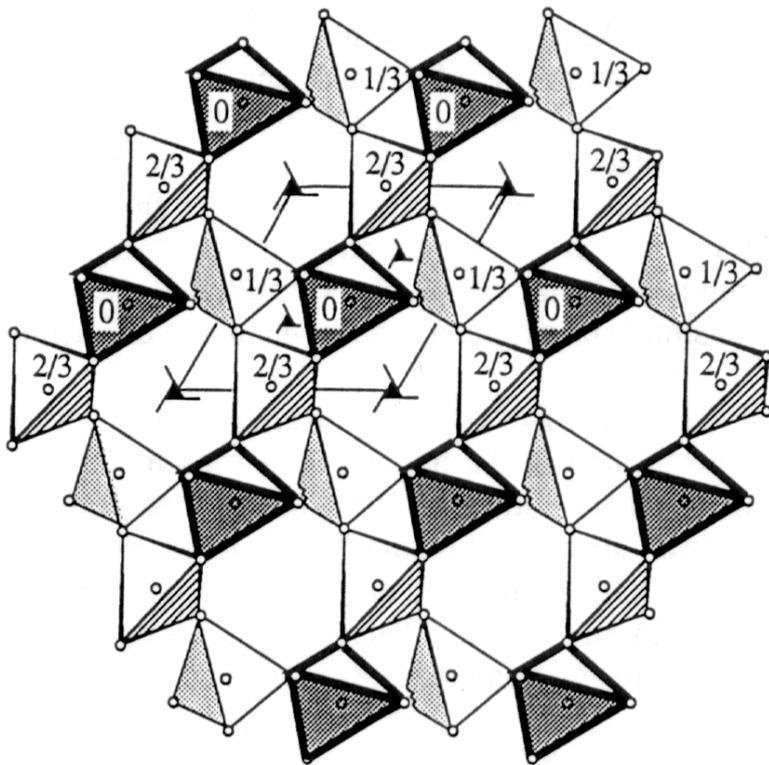
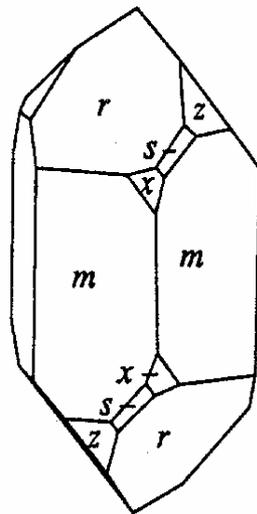
En función de que el ternario helicoidal sea  $3_1$  ó  $3_2$ ,  
tendremos respectivamente cuarzo levógiro o  
dextrógiro

# CUARZO $\alpha$

Cuarzo levógiro  
 $P3_121$

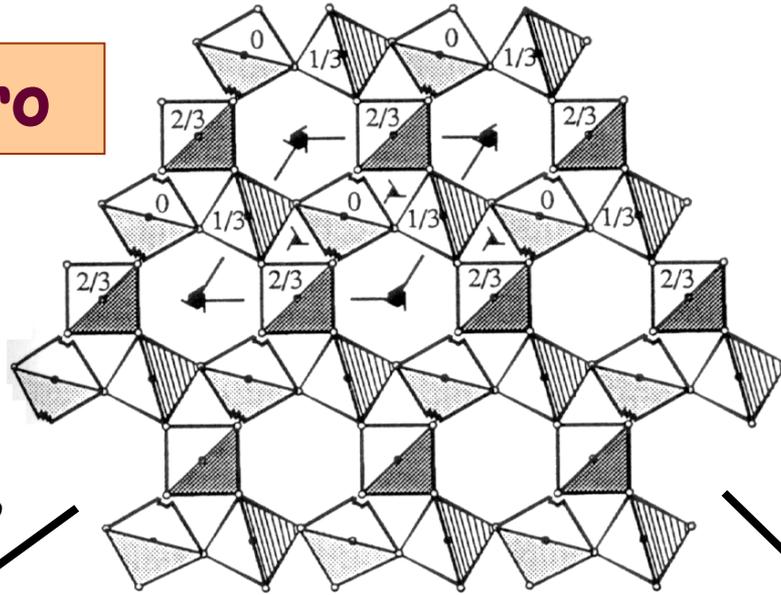


Cuarzo dextrógiro  
 $P3_221$



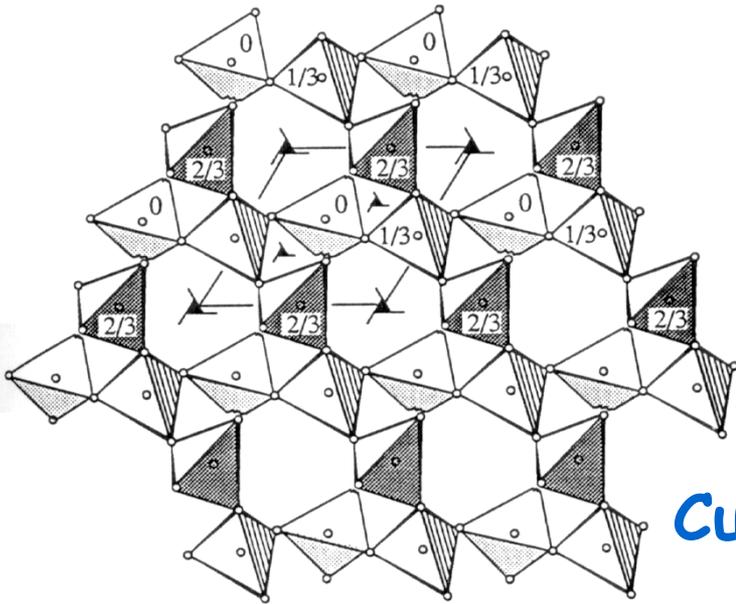
# Cuarzo levógiro

Cuarzo  $\beta$



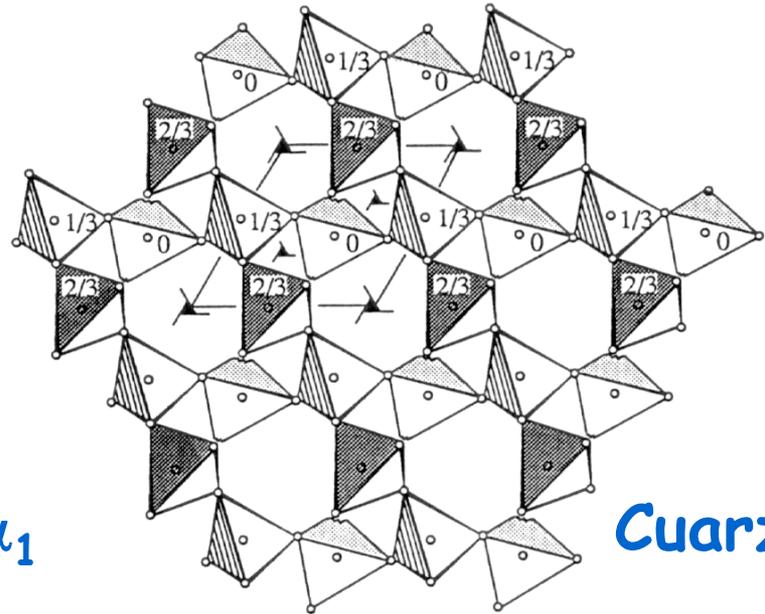
↑**573°C**, a 1 bar de presión, se da la fase de alta temperatura, o **cuarzo  $\beta$** , que corresponde a una estructura más abierta, y con simetría **hexagonal**.

+ $\theta^\circ$



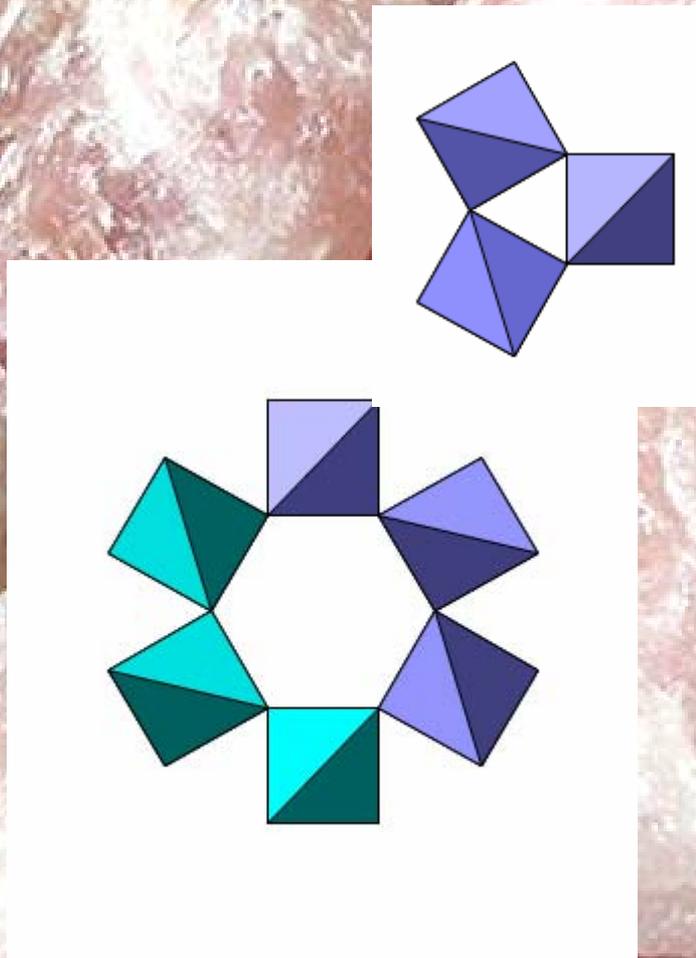
Cuarzo  $\alpha_1$

- $\theta^\circ$

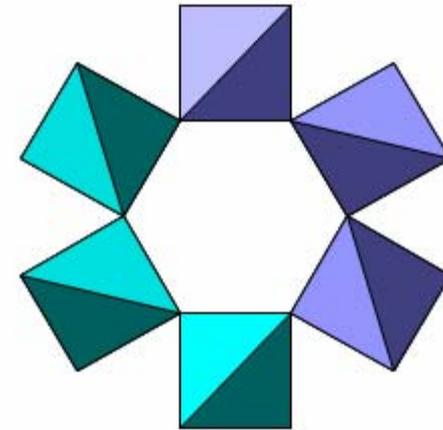
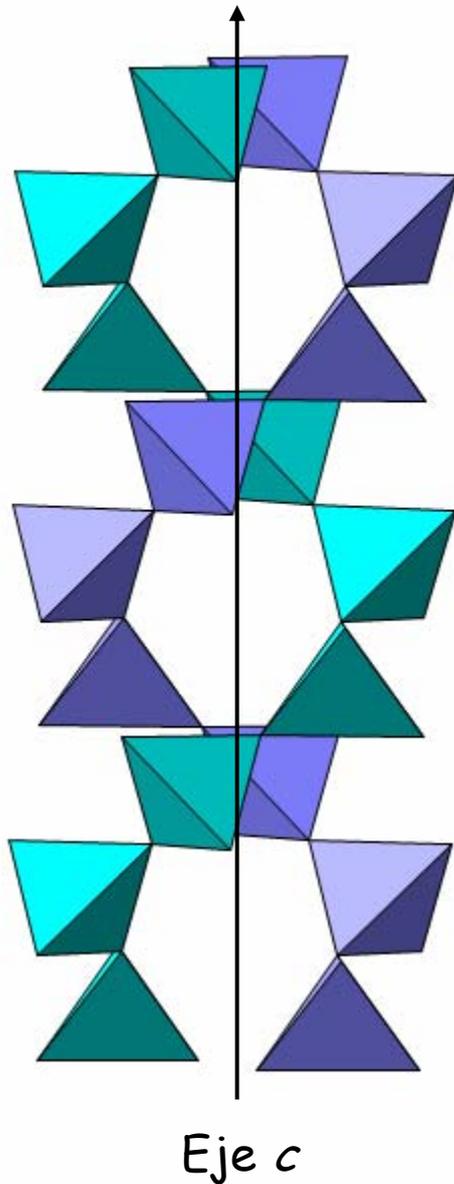


Cuarzo  $\alpha_2$

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



# La estructura del cuarzo de alta ( $\beta$ )

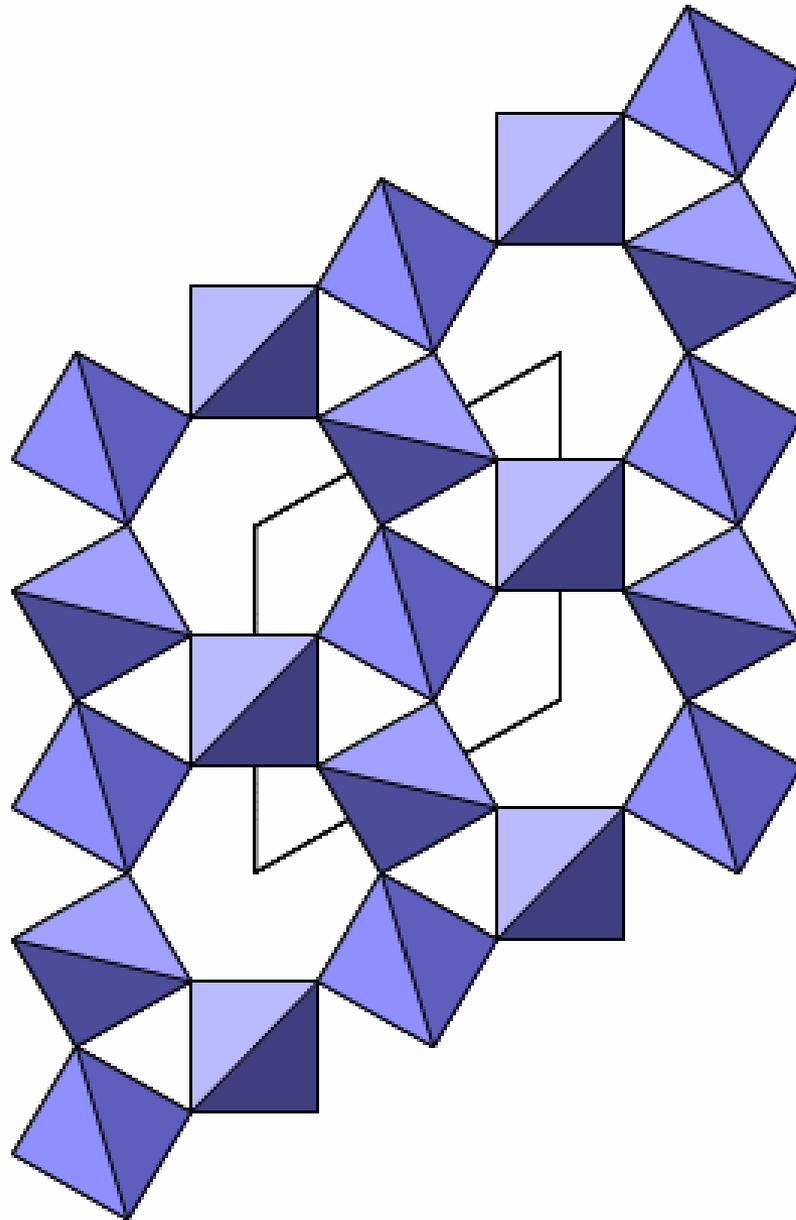


Vista a lo largo del eje  $c$

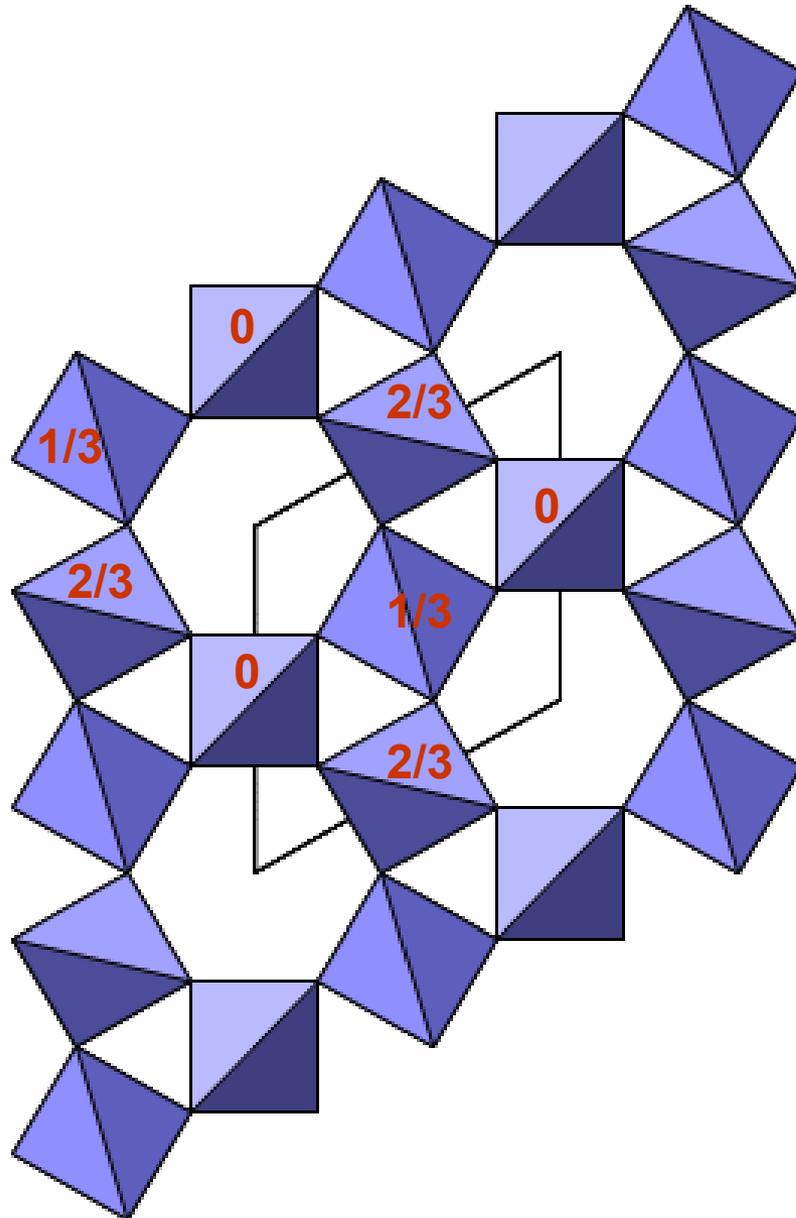
La estructura se puede construir a partir de ejes senarios helicoidales.

El eje de la espiral es el eje  $c$

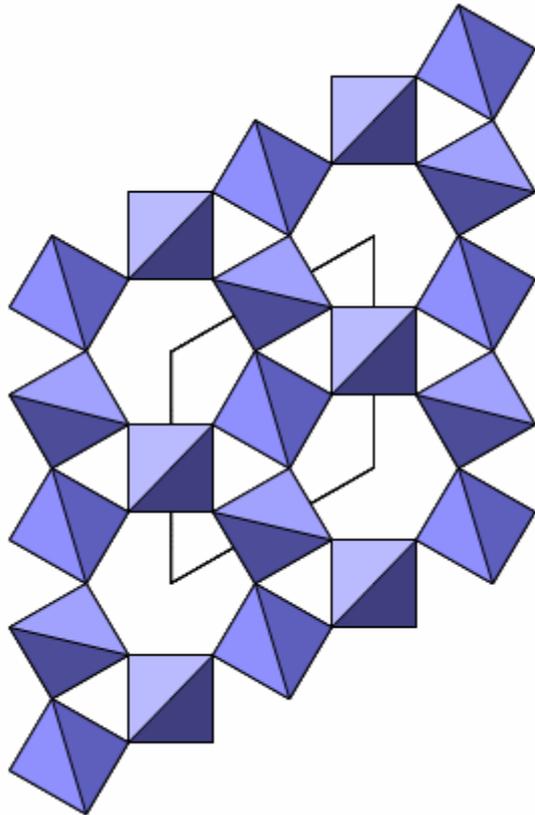
La estructura del cuarzo de alta ( $\beta$ ). Hexagonal.



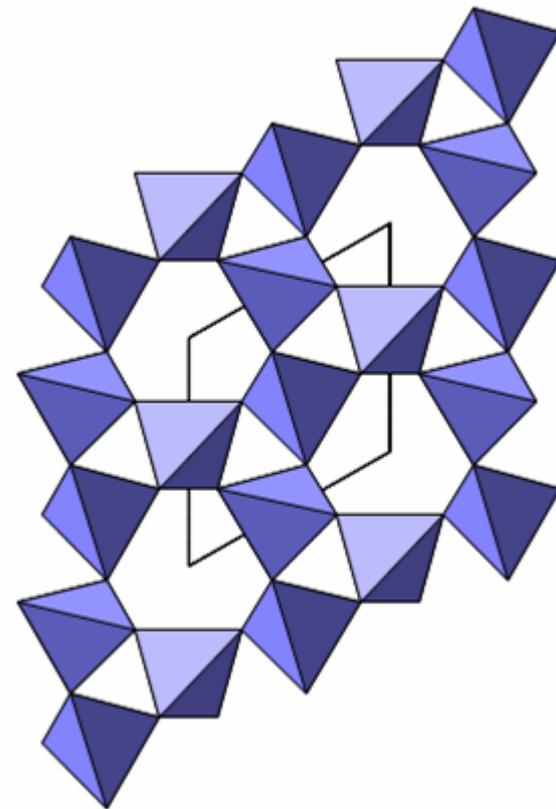
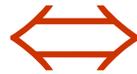
La estructura del cuarzo de alta ( $\beta$ ). Hexagonal.



Transición entre  
cuarzo de alta ( $\beta$ ) - hexagonal y cuarzo de baja ( $\alpha$ ) - trigonal

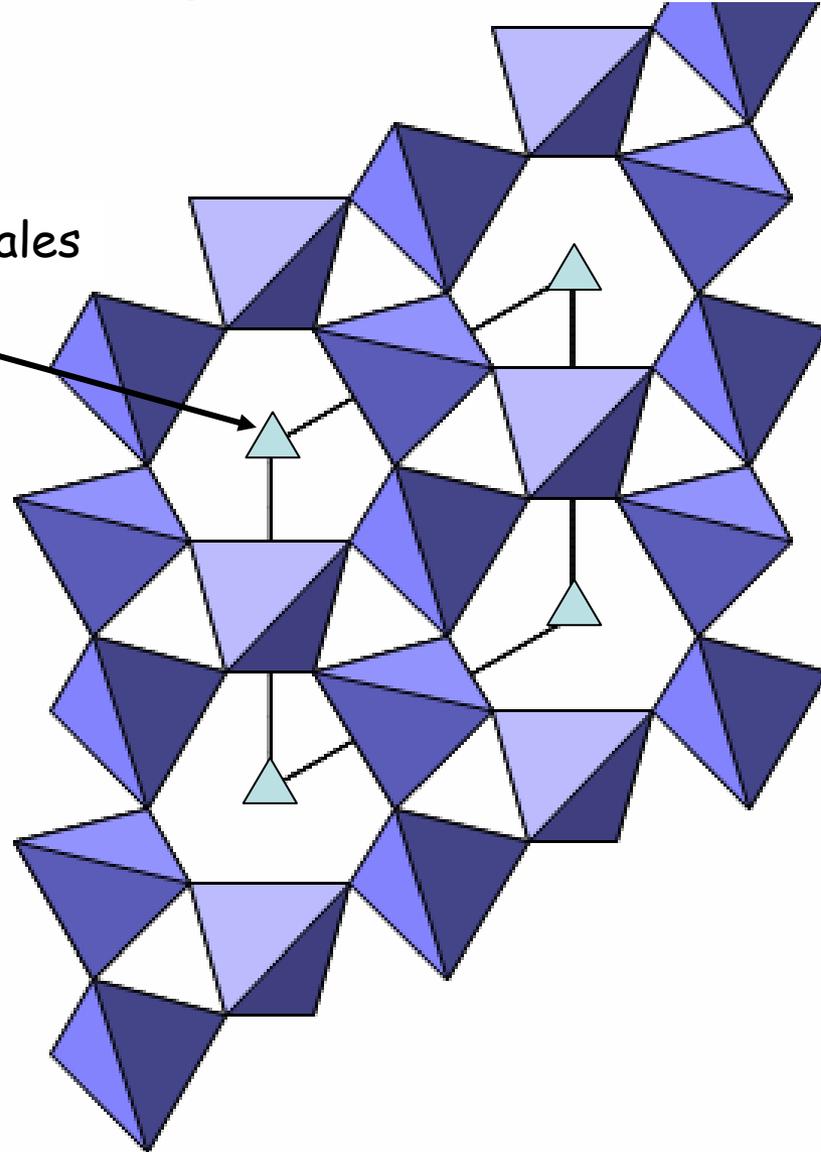


573°C

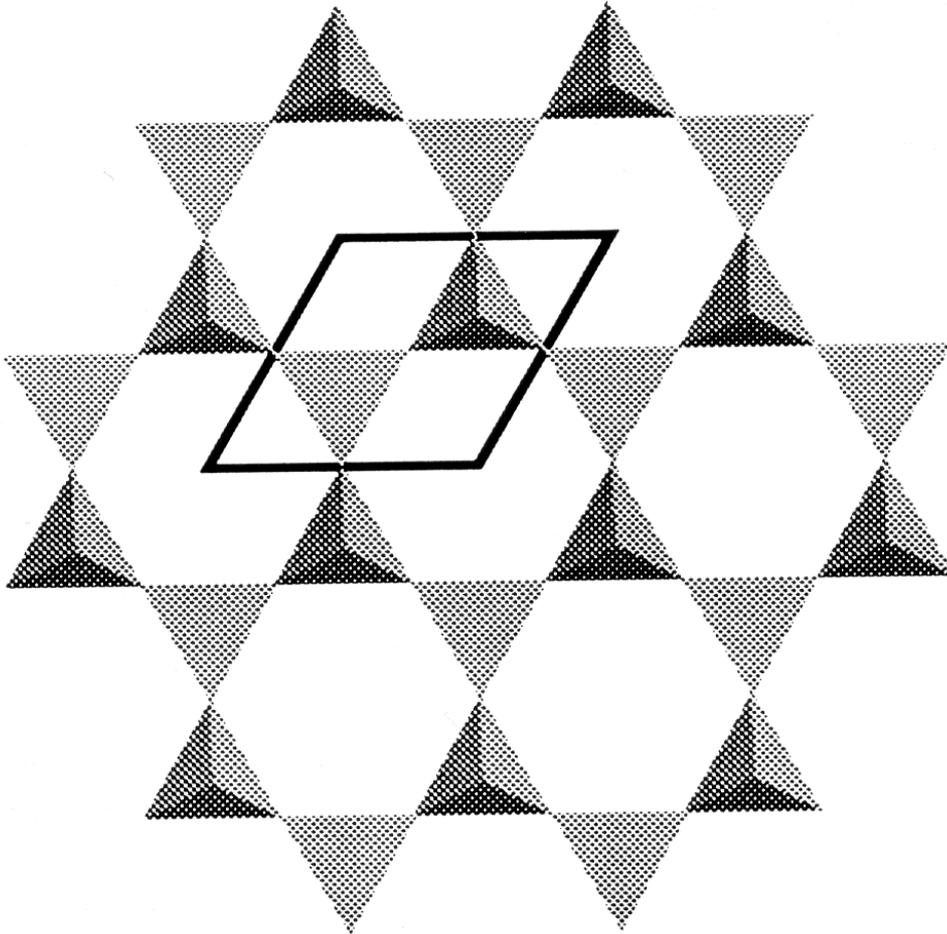


La transición de fase de cuarzo de alta a cuarzo de baja es *desplazativa*. No hay rotura de enlaces. Sólo una distorsión de la estructura. La simetría cambia de hexagonal a trigonal.

Ejes ternarios helicoidales



## Estructura "ideal" de la tridimita $\beta$



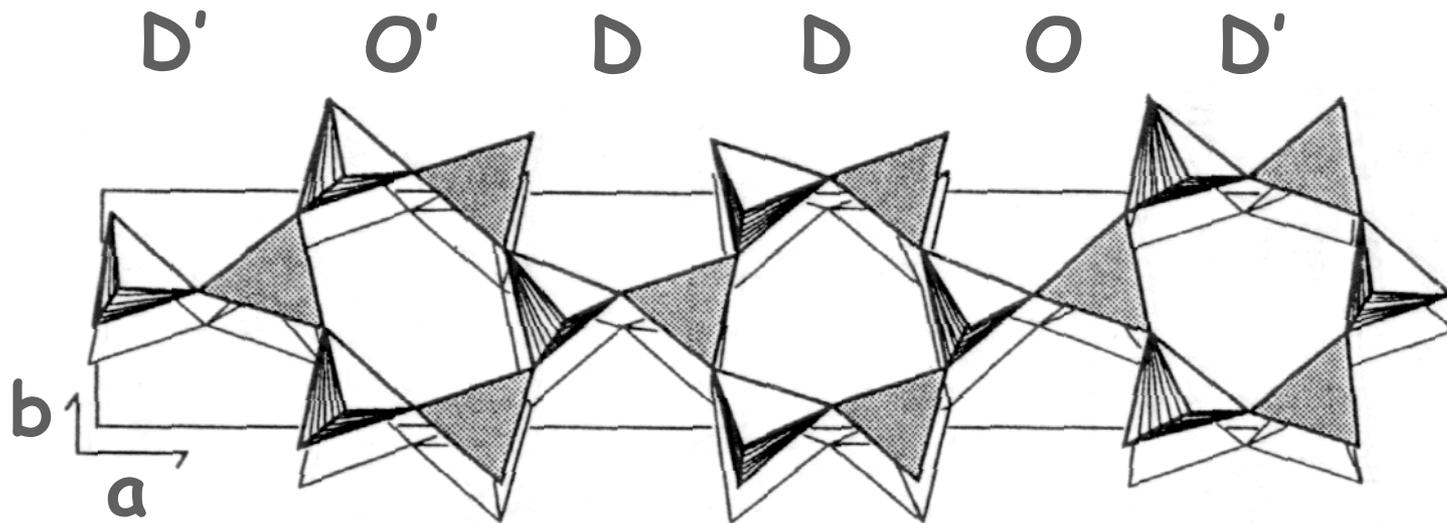
(0001)

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

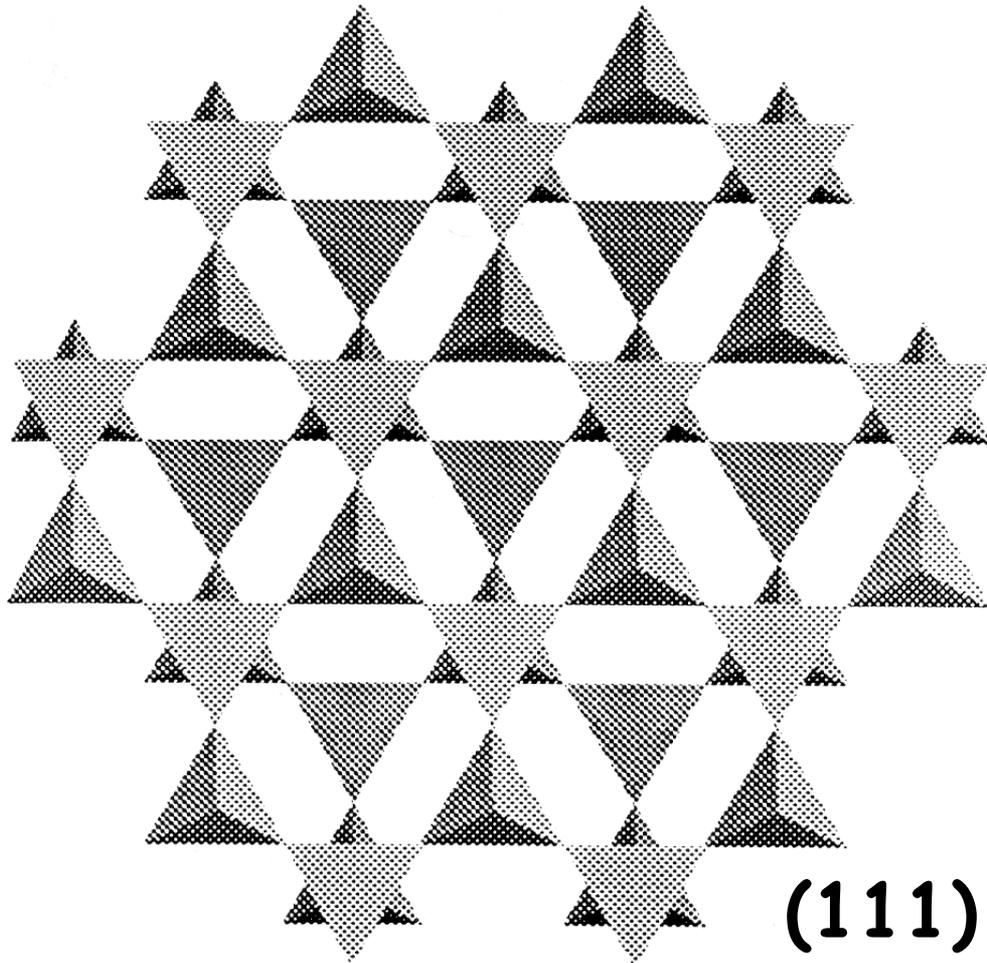
Cada lámina está relacionada con las que tiene por encima y por debajo mediante una operación de reflexión, de modo que la secuencia de apilamiento es  $ABABAB\dots$  y da lugar a una estructura **hexagonal** con láminas paralelas a (0001).

**Tridimita de baja  $\alpha$  rómbica. :**  
**Anillos con configuración oval (O), y ditrigonal (D)**

Modificación distorsionada de la de alta temperatura, que se forma por debajo de los  $150^{\circ}\text{C}$  aprox. La transformación se traduce en un colapso de la red de la tridimita  $\beta$ , 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 $\beta$



En la **CRISTOBALITA  $\beta$**  cada lámina está rotada  $120^\circ$  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  $\alpha$ ).

**Cristobalita de baja  $\alpha$** , es una modificación distorsionada de la estructura de alta temperatura ( $\beta$ ). .

Se forma aproximadamente por debajo de  $230^{\circ}\text{C}$ , y provoca un colapso de la red de la cristobalita  $\beta$ , con anillos de tetraedros de forma oval, similares a los que veíamos en la tridimita  $\alpha$ . Como resultado, la simetría se reduce de **cúbica a tetragonal**.

# POLIMORFISMO

- Los tres polimorfos de la sílice presentan formas de alta T ( $\beta$ ) y baja T ( $\alpha$ ).
- 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.

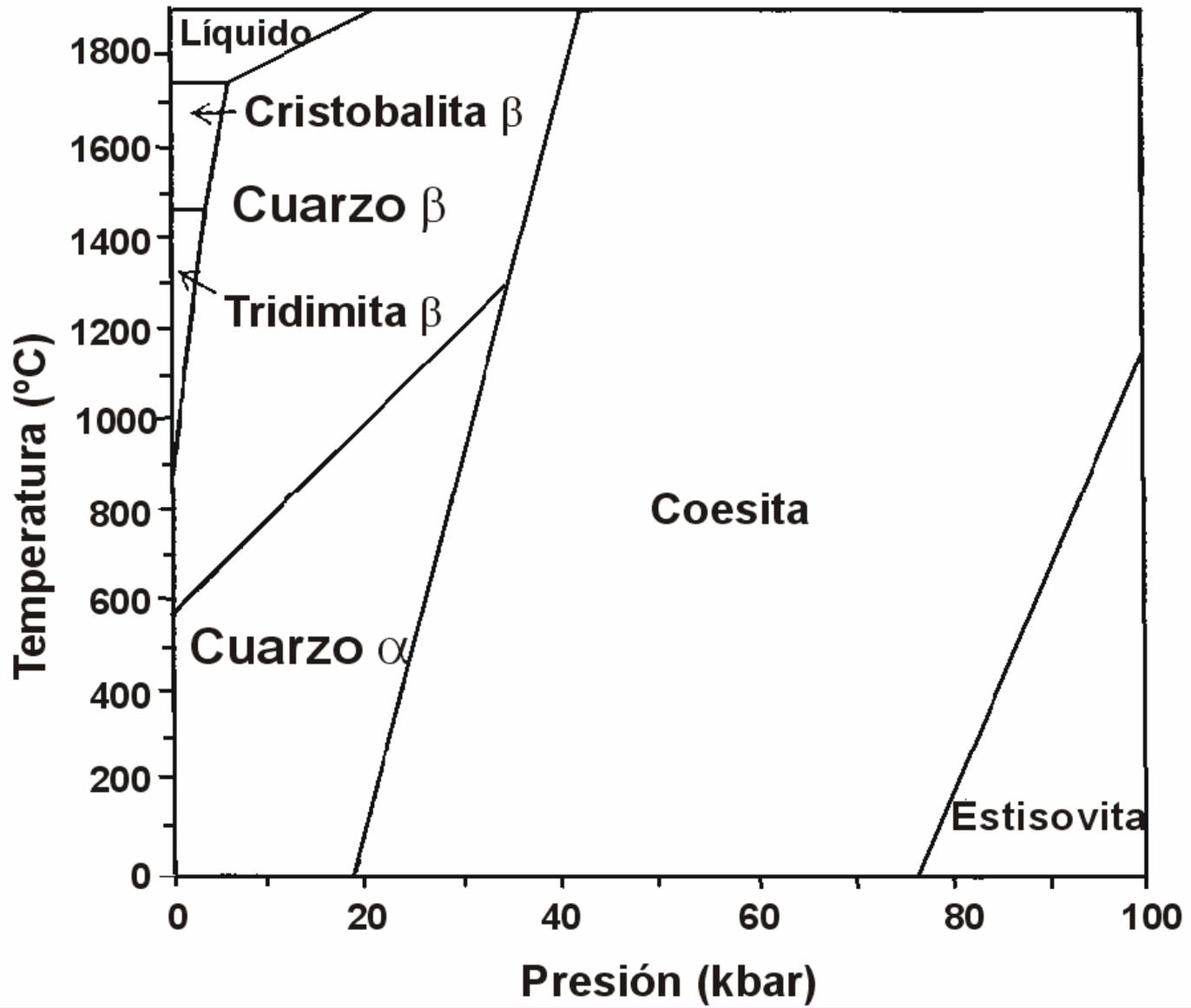
# POLIMORFISMO

## 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  $\text{SiO}_4$
- 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 ( $\alpha$ ), en la de alta T ( $\beta$ ) 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<sup>o</sup> esfera de coordinación sin que se rompan los enlaces de la 1<sup>o</sup> esfera

- 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.

- 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  $\alpha$  (TRIGONAL)–563° → CUARZO  $\beta$  (HEXAGONAL)

TRIDIMITA  $\alpha$ (ROMBICA)-120°-160° → TRIDIMITA)- $\beta$ ( HEXAGONAL)

• CRISTOBALITA  $\alpha$  (TETRAGONAL)-220-275°C → CRISTOBALITA  
 $\beta$  (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

