

Arbor

A

Nº 477.TOMO CXXI.SEPTIEMBRE 1985.MADRID

Minerales y cristales

Martín Martínez Ripoll y Félix Hernández Cano

El hecho de mencionar juntamente a los minerales y a los cristales tiene sus razones. Existen pocos minerales que no se presenten en forma de cristal y, por otra parte, la mayoría de las propiedades cristalinas se descubrieron, ya antaño, en los minerales naturales. Los minerales se encuentran a diario sin necesidad de acudir a un museo o a una exposición de piedras preciosas; una roca, una montaña, están constituidas por minerales, en grandes masas o embebidos unos en otros y tan cristalinos como el azúcar de un terrón, un trozo de porcelana o el oro de un anillo. La mayoría de las materias primas industriales son minerales.

En esencia, los minerales son los materiales de los que está hecha la Tierra. Esta, en primer lugar, está formada por diferentes clases de rocas, más o menos fragmentadas, y cada roca está formada, a su vez, por diferentes materiales, cada uno con propiedades que permiten su caracterización. Estos individuos son los minerales. Son pues entidades naturales por su origen, formados generalmente en procesos inorgánicos y constituyen la parte sólida de la Tierra; son físicamente homogéneos y específicos, con una composición química definida, aunque admiten variaciones y presentan, en la mayoría de los casos, formas geométricas más o menos regulares cuando están bien formados. Esto es lo que puede ser denominado como una «especie mineral», aunque, como toda definición, es sólo aproximada.

Los minerales se forman en la Naturaleza bajo un amplio conjunto de condiciones termodinámicas, de las cuales la presión y la temperatura son las más importantes. Frecuentemente provienen de disoluciones (magmáticas o hidrotermales) y

en su aparición pueden estar involucrados procesos cotidianos, como la lluvia, o relativamente espectaculares como el vulcanismo, y sus leyes de formación son válidas universalmente. Las muestras que el Apolo 11 recogió en la superficie lunar, corresponden a rocas muy similares a las terrestres, ya que están formadas por los mismos minerales. En otros lugares del Universo parece ocurrir algo similar, tal como lo testifican los meteoritos del sistema solar. Los componentes fundamentales de los cuerpos celestes parecen ser también los más frecuentes en la corteza terrestre (piroxenos, feldespatos y olivino).

Los minerales despiertan nuestra atención cuando los ejemplares cristalinos se presentan agrupados o son de gran tamaño, de colores intensos y formas geométricas perfectas, hasta el punto de ser codiciados desde antiguo.

El color no es frecuentemente una propiedad característica de los minerales. En ocasiones está producido por la existencia de intrusiones o impurezas que no forman parte de su composición química fundamental. El rubí, por ejemplo, es un simple óxido incoloro de aluminio que debe su intenso color rojo a mínimas cantidades de impurezas de cromo, que no afectan prácticamente al mineral, excepto en el color. Otras propiedades, como el brillo y la dureza, pueden presentarse también en materiales no cristalinos.

Incluso la forma puede ser cambiante. La presencia de una forma geométrica regular tampoco es una propiedad esencial de los minerales, pues su desarrollo se realiza sólo en determinadas condiciones adecuadas que si no se presentan no tienen por qué implicar alteraciones en el mineral. Sin embargo, la mayoría de las especies minerales se presentan en la Naturaleza como sólidos regulares, con caras superficiales planas y aristas rectas y definidas, que se repiten con un determinado ritmo o periodicidad. Esta repetición se corresponde con nuestro sentido estético, es lo que crea belleza, y muchos principios decorativos naturales o artísticos hacen uso de este principio. Estas formas regulares se denominan cristales, palabra derivada del griego para el carámbano y por generalización para el cuarzo encontrado en los Alpes. La forma en que aparece un cristal se denomina «hábito» y puede ser característico de una especie, ya que es la consecuencia externa de cómo es, a nivel atómico, un cristal. Pero aquí, una vez más, el hábito no hace al monje y la morfología externa, que antaño diferen-

ciaba la materia cristalina, hoy no es suficiente para considerar la cristalinidad de un material.

Con todo ello nos preguntamos, ¿cuál es la peculiaridad que diferencia a los cristales de otros materiales? Una estructura cristalina está caracterizada microscópicamente por la agrupación de iones, átomos o moléculas en una masa rígida según un modelo de repetición periódica. El sólido así formado, cuando no ha sido estorbado por falta de espacio, tiempo u otras condiciones físico-químicas, aparece al exterior en forma de cristal único. Si las condiciones no son las adecuadas, pueden formarse agregados microcristalinos, maclas de unos pocos o, si el orden de repetición a largo alcance se pierde, vidrios o materiales amorfos, todo ello manteniendo la composición. Sólo muy pocos minerales son vítreos (obsidiana) o amorfos (ópalo).

La mayor parte de los materiales sólidos conocidos tienden a presentarse en forma cristalina y aun vidrios y amorfos tienden a cristalizar. Esto nos lleva a la consideración de que el ordenamiento supone una situación energética favorable a la estabilidad y no hay motivo para suponer que esto no ocurra así en el resto del Universo. Este estado ordenado está también presente en forma de microcristales (generalmente apatitos) en huesos y dientes de las formas de vida predominantes, frente a calcitas, sílice, queratinas o celulosa que sostienen a otros seres.

Macroscópicamente y aparte del hábito mencionado, lo que podemos llamar estado cristalino de la materia está caracterizado por la homogeneidad, la anisotropía y la discontinuidad de algunas de sus propiedades. Es decir, en algunos casos las propiedades no dependen del punto en que se midan, en otros dependen de la dirección y en ocasiones se manifiestan con cambios bruscos de un sitio a otro o de una dirección a otra (así ocurre con la difracción de rayos X o el crecimiento y desarrollo de las caras).

Se ha de distinguir, pues, claramente, el poliedro geométrico que limita el cristal y define el hábito, del poliedro cristalino como porción de materia cristalina con estructura interna. Sin embargo, por razones obvias de mayor accesibilidad, ha sido el primero el que comenzó a estudiarse y dio las primeras pistas para el conocimiento del segundo. Trabajando con goniómetros ópticos se llegó a una serie de leyes sobre morfología cristalina:

a) *Ley de las caras*: Las caras de los cristales, normalmente formados, son planas y limitadas por aristas rectas.

b) *Ley de constancia de ángulos diedros*: Aunque el hábito varíe, los ángulos diedros entre caras son característicos de una composición química definida. El polimorfismo (igual composición química en formas cristalinas diferentes) define fases termodinámicamente distintas.

c) *Ley de racionalidad de índices*: En todo monocristal se pueden elegir ejes, de forma y tamaño tales que las intersecciones de las caras sobre ellos den lugar a razones numéricas sencillas. Sólo podría, pues, determinarse la razón de los ejes, los cuales, por otra parte, pueden elegirse de varias maneras. Recíprocamente, podríamos elegir tres direcciones no coplanares, normales a caras, y sobre ellas elegir unidades, de forma que las normales a las otras caras se expresen en función de las primeras como combinaciones lineales, enteras y sencillas. De aquí la asignación de tres números enteros (índices) a cada cara cristalina.

d) *Ley de zonas*: Se llama zona a todo conjunto de caras paralelas. Las caras se suelen presentar agrupadas en zonas.

e) *Ley de Jungham y Goldschmidt*: La primera cara que aparece entre otras dos, formando zona con ellas, tiene por índices la suma de los de las anteriores, o múltiplos sencillos.

f) *Ley de simetría*: Los elementos simétricos (caras, aristas, vértices) tienden a modificarse a la vez, por igual.

g) A estas leyes podemos añadir un resultado de Topología elemental, *el teorema de Euler*: En todo poliedro, la suma del número de caras y vértices es igual al número de aristas más dos.

En el aspecto interno, varios principios o teorías fundamentan el modelo peculiar de estructura cristalina. Las propiedades observadas en la exfoliación son las que principalmente conducen al primero de estos principios, según el cual, el cristal se forma por repetición de «partículas» internas, empaquetadas según un determinado orden repetitivo, periódico entre direcciones del espacio no coplanares. Con ello no es difícil, pues, imaginarse la existencia de un «ladrillo fundamental» o «celdilla» que, conteniendo iones, átomos o moléculas, se repite y cuyo apilamiento sucesivo (traslación) forma el cristal. En rigor, esta periodicidad implicaría que el

cristal así definido carezca de fronteras en el espacio (cristal ideal) y esto es imposible de encontrar en la Naturaleza. Los cristales reales se diferencian de los ideales al menos en su aspecto finito. Sin embargo, sus propiedades y comportamiento pueden describirse satisfactoriamente con el modelo ideal, cuando el volumen del cristal considerado es suficientemente grande en comparación con su superficie, lo cual permite despreciar los efectos de esta última. El motivo fundamental para esta simplificación reside en el hecho de que las celdillas elementales son extremadamente pequeñas; sus dimensiones lineales están en el rango de 5 a $20 \cdot 10^{-8}$ cm. Si consideramos una celdilla elemental con forma de cubo, con una dimensión lateral de 10^{-7} cm, un cristal de 1 mm^3 de volumen contendrá 10^{18} celdillas elementales. Los distintos tipos de cristales se diferencian entre sí por el tamaño y la forma (desde cubo a prisma oblicuo) de sus celdillas elementales, a más de por el contenido y por la posición del mismo en el interior de la celdilla elemental. La fórmula química sólo describe el tipo de contenido, pero nada dice de su posición en el interior, que está determinado por las interacciones químicas (enlaces, etc.) del contenido.

Junto al principio del ordenamiento periódico cristalino, existen algunos otros que también conducen, por razones energéticas, a la formación de estructuras internas. Uno de ellos lo constituye el principio del «empaquetamiento». En primera aproximación podemos considerar que las partículas contenidas en la celdilla elemental de un cristal, se comportan como esferas rígidas, apiladas unas contra otras. El principio que estamos considerando, determina que estas esferas tienden a ocupar el espacio disponible de la forma más densa posible. Así, esferas rígidas del mismo tamaño pueden empaquetarse de tal modo que ocupen aproximadamente las $3/4$ partes del espacio total disponible (empaquetamiento cúbico de máxima densidad), e incluso en los huecos que dejan entre sí estas esferas se pueden colocar otras de tamaño inferior, con lo cual se incrementa aún más el índice de ocupación espacial. En la práctica, existen muchos cristales cuya estructura corresponde a un modelo de empaquetamiento como el descrito. Las condiciones físicas que posibilitan tales empaquetamientos de alta densidad, están relacionadas con una determinada isotropía de las interacciones entre partículas.

Otro principio que determina la formación de estructuras

cristalinas, el más importante, es el principio de «simetría», es decir, la indistinguibilidad o ambigüedad con la que se ve un entorno y otro, debido a la repetición. Las «partículas» en los cristales se ordenan, siempre que sea posible, dando lugar a una elevada simetría, que puede definirse mediante operaciones geométricas que reproducen elementos estructurales en otros idénticos. Tales operaciones ya nos son conocidas en la vida cotidiana; basta pensar en las alas de una mariposa; cada una de ellas es la reproducción de la otra a través de un espejo imaginario que divide longitudinalmente el cuerpo del insecto. Esta «reflexión especular» de un ala en la otra, es una operación de simetría de la mariposa. La operación de simetría más simple es la translación. En cualquier estructura cristalina existen infinitas translaciones (la periodicidad característica del cristal), que provocan la repetición del modelo estructural. Pero en una estructura hay, además, otras operaciones de simetría que varían de unos cristales a otros. Así, el giro alrededor de un eje, reflexión sobre un plano especular, inversión sobre un punto y combinaciones de éstas entre sí y con las translaciones. Las translaciones imponen alguna restricción al tipo de giros y así sólo son posibles los giros de 180, 120, 90 y 60 grados. Las combinaciones de operaciones de simetría dan lugar a la simetría total de una determinada estructura, la cual presentará mayor simetría cuanto mayor sea el número de operaciones existentes. Dicho conjunto de operaciones se denomina «grupo espacial». Matemáticamente se puede demostrar que las distribuciones en el espacio de todas las combinaciones posibles de operaciones de simetría dan lugar a 230 grupos espaciales. Con ello, las translaciones, que en principio son una simple descripción en términos de celdilla, pueden elegirse de forma que sean compatibles con el resto de la simetría. Así se obtienen 14 tipos posibles de redes tridimensionales de translación (o celdillas), las cuales difieren entre sí por su geometría y simetría.

En el caso más favorable, la simetría interna de un cristal se ve reflejada en la simetría de sus formas externas. Muchos ejemplares de minerales nos llaman la atención: los prismas de cuarzo, los dodecaedros pentagonales de la pirita, los cubos de feldespato, etc. Este es el principio de «correspondencia entre morfología y estructura». Naturalmente, la simetría macroscópica no puede contener elementos de repetición con componente translacional y hay sólo 32 tipos de simetría («clases

cristalinas o grupos puntuales») que se corresponden con la repetitividad de las formas externas. Estas clases pueden clasificarse a su vez en siete grupos («sistemas cristalinos»), cada uno correspondiente a ciertos tipos de forma y simetría de la red, o sea, de la celdilla. El tipo de caras, su tamaño y frecuencia de aparición, no dependen de la simetría, sino de otros factores tales como los tipos de enlaces entre átomos y las condiciones termodinámicas de formación.

Si la repetitividad se limita a sólo dos dimensiones, restan sólo 17 grupos planos, 11 grupos puntuales y cuatro sistemas. Por otra parte, si en las estructuras cristalinas se considera, no sólo la posición y forma de los grupos atómicos constituyentes, sino también otra propiedad como las orientaciones relativas de los momentos magnéticos, las relaciones de simetría se ven modificadas. Así, de los 17 grupos planos obtenemos 46 y de los 230 grupos espaciales pasamos a 1.159 (grupos espaciales en «blanco y negro»).

La simetría de las estructuras de los cristales se detecta también en las propiedades físicas de los mismos. Normalmente los cristales son anisótropos, es decir, que su comportamiento físico es dependiente de la dirección que se considere, de tal modo que en direcciones equivalentes simétricamente, las propiedades físicas de un cristal deben ser idénticas. Los espectros de difracción que produce la radiación X al atravesar un cristal, también reflejan la simetría interna del material en estudio, y su análisis es el mejor método actual para la determinación de las estructuras de los cristales. A través de estos estudios se determinan las posiciones atómicas en el interior de la celdilla elemental, sus distancias y ángulos de enlace, entornos de coordinación, etc.

El desarrollo de las técnicas experimentales (sobre todo la difracción de rayos X) y de los modelos teóricos en Cristalografía estructural, ha abierto nuevos caminos en la Mineralogía. Con ello, se ha podido obtener respuesta a muchas preguntas sobre estabilidad y condiciones de formación cristalinas. Químicamente la Cristalografía aporta datos sobre el enlace químico, tratando de descubrir los motivos a través de los cuales los materiales dan lugar a determinadas estructuras cristalinas. Con ello se trata de ver las distintas estructuras que, en condiciones extremas, pueden aparecer en el interior de la Tierra. Dado el valor adjudicado a algunos minerales, hay una larga historia de intentos para reproducir las condiciones naturales

de formación de los mismos y poder, así, obtenerlos en el laboratorio. Las primeras síntesis artificiales de minerales, realizadas con éxito, tuvieron lugar a finales del siglo pasado y hoy día ya es posible obtener gran número de ellos (especialmente espinelas, usadas en la tecnología láser). Algunos procedimientos de síntesis (síntesis hidrotermales) parten de soluciones acuosas y usan altas temperaturas y presiones (así, cuarzos para «cristales de frecuencia»). Con altas presiones se llega a la obtención de cristales de diamante, pero a precios poco competitivos con el producto natural. Sin embargo, hasta hoy no se ha encontrado ninguna estructura artificial de alta temperatura o presión que no tenga su analogía con las de los minerales naturales; la coesita (una forma de alta presión de óxido de silicio) se obtuvo en el laboratorio y posteriormente se encontró en la Naturaleza. Las leyes cristalográficas que conocemos son también aplicables al interior de la Tierra y, en cualquier caso, incluso en estas condiciones extremas, lo que allí existe es lo mismo que en la superficie de la Tierra: un conjunto de minerales cristalinos.

Todos estos avances cristalográficos en trabajos de identificación y de estructuras condujeron a casos sorprendentes o inexplicables, distintos de lo que se suponía. Los estudios de Bragg sobre calcita y minerales relacionados e isomorfos (sustancias distintas pero con estructura igual o aproximada), condujeron a una reformulación del ion carbonato; en la piritita se encontró un enlace azufre-azufre covalente simple, en el dicloruro de cesio se encontró un anión lineal y simétrico. Usando difracción de neutrones se ha obtenido la distribución de momentos magnéticos en la magnetita. Y ha resultado que sustancias de las que se pensaba que eran minerales diferentes, tenían la misma estructura. Con todo ello, en nomenclatura y clasificaciones se ha pasado del criterio geológico (cómo y dónde se presentan los minerales) al químico (por composición) y luego al cristalográfico (según su estructura). Las estructuras claves como los feldespatos, fueron estudiados y ello dio lugar a un nuevo entramado de base para la Mineralogía, conteniendo información sobre las reglas que gobiernan el comportamiento de la materia: isomorfismo, intercambio isomorfo, polimorfismo, etc.

Podemos así dar un resumen de los principios generales que gobiernan las estructuras de los minerales. Los tipos de fuerzas que unen los átomos son: iónica, covalente, metálica y

de Van der Waals, aunque la separación entre ellas no es nítida. La materia sólida está formada por un conjunto de núcleos y electrones y la estructura que forman es aquella en la que se minimiza, de forma absoluta o relativa, la energía potencial del sistema. En los minerales podemos suponer que, en general, los grupos atómicos constituyentes se encuentran en estado ionizado, es decir, los electrones se han redistribuido, dando lugar a una carga eléctrica neta sobre cada centro atómico. Las fuerzas de unión son, pues, predominantemente iónicas, pero las otras también están presentes y cuando las covalentes entran en juego, los enlaces se forman en direcciones determinadas. En los metales, el enlace es «global» entre todos los iones positivos y el «mar» negativo de electrones que los rodea. Las interacciones de Van der Waals son mucho más débiles y comparten carácter iónico y covalente.

Las partículas (átomos o iones) no tienen límites definidos, pero al aproximarse entre sí aparecen fuerzas repulsivas, de forma que puede hablarse de un «radio» característico, iónico o atómico (covalente o metálico). Las relaciones de radios iónicos es importante en Mineralogía, especialmente el gran tamaño del ion divalente negativo del oxígeno (ion predominante) en comparación con los radios de los iones metálicos más comunes (sodio, magnesio, hierro ferroso o férrico, aluminio, etc.), lo cual origina que de algún modo es el empaquetamiento aniónico el que determina los huecos en los que podrán empaquetarse los cationes. Por otra parte, la función del hidrógeno es única; con sólo un electrón, casi pierde su identidad cuando se incorpora a una estructura, pero es capaz de modificarla y de acercar átomos entre sí.

Una característica también importante en la estructura de los minerales es la agrupación regular de aniones alrededor de un catión; lo inverso es menos frecuente, debido a su tamaño relativo. Los cationes se apiñan tanto como pueden adoptando formas regulares: triángulo, tetraedro, octaedro, antiprisma cuadrado, cubo, etc., cada tipo definido por una razón mínima de radios iónicos, aunque desviaciones de tal razón dan lugar a distorsiones.

En base a todo lo anterior, Goldschmidt propuso las reglas fundamentales de la Cristalografía, que luego Pauling interpretó y extendió para estructuras iónicas. Estas reglas pueden enunciarse así:

i) En cristales iónicos, los aniones forman un poliedro alrededor del catión.

ii) En una coordinación estable, la carga eléctrica de cada anión tiende a compensar la del catión.

iii) Los grupos situados alrededor del catión menor y con mayor carga tienden a compartir vértices solamente. Las caras y las aristas de los poliedros de coordinación se comparten cuando los grupos son mayores y los cationes más débiles.

iv) El número de constituyentes fundamentales, esencialmente diferentes en un mineral, tiende a ser pequeño.

Estas reglas vienen a expresar que la energía potencial del sistema cristalino tiene un mínimo pronunciado, es decir, los minerales tienden a ser muy estables, no aparecen unidades moleculares y los cationes tienden a situarse tan lejos como sea posible uno de otro. Son reglas sencillas, pero imponen fuertes restricciones a la configuración geométrica. La mayor parte de la corteza terrestre está formada por rocas ígneas, siendo silicio y oxígeno los elementos preponderantes. Los silicatos, compuestos ligeros, son los más comunes: feldespatos, anfíboles, piroxenos, cuarzo y mica. Estructuralmente, lo más frecuente, pues, son los enlaces silicio-oxígeno, agrupados en tetraedros que comparten vértices.

Pero los minerales son compuestos químicos raramente sencillos. Las sustituciones isomorfas son lo normal y un ejemplo extremo es la turmalina. Las posibilidades de esas sustituciones dependen más del radio iónico que de la valencia. Como regla general se puede afirmar, que si dos iones entran en competencia, con igual carga, el menor de ellos será el que más fácilmente se incorpore a la red; si tienen igual radio, el de mayor carga será el preferido en la incorporación.

Por otra parte, no hay cristales perfectos y las imperfecciones pueden ser muy significativas en la formación de un mineral. Normalmente los minerales «crecen» a partir de disoluciones que contienen muchos elementos que no son necesarios para el mineral y que pueden ser incorporados al cristal. Esto conduce a encontrar, como en el caso de muchos feldespatos, «estados estructurales» con diferentes grados de orden, los cuales dependen de las condiciones termodinámicas de formación. Este es un problema central de la materia condensada,

la cinética y termodinámica de las reacciones en estados condensados, es decir, definir las condiciones que determinan una «fase».

Nos acabamos de referir a defectos puntuales generados por sustituciones isomorfas, sin embargo, además de estos defectos existen otros como las faltas de apilamiento (desorden en una dimensión) o, en general, todos los fenómenos de «politipismo». De modo que cuando surge la pregunta ¿qué es un mineral? o ¿qué es un cristal?, lo mejor es marcharse. Decíamos al principio, que un mineral es una sustancia inorgánica homogénea, producida naturalmente, pero ¿qué pasa con el ámbar?, ¿es que los procesos en los que interviene el hombre no son naturales?, o dicho de otro modo, ¿si intervienen seres vivos en las formaciones minerales, éstas no son naturales? Además, ¿qué significa «homogéneo»? depende del nivel estructural en que queramos situarnos. Mezclas de diferentes sustancias parecen homogéneas a un nivel o en un estado termodinámico y no en otro. Se tiene, pues, toda una serie de estados estructurales, intercambiándose entre sí y situados entre extremos más estables; es decir, un «mismo» mineral establece diferentes entidades homogéneas o mezclas de ellas, o maclas más o menos separables, o estados desordenados y, eventualmente, diferentes minerales. Y cada una de estas posibles transformaciones de fases tienen su propia estructura. Y surge la pregunta: ¿en qué estado y por qué un «cristal único» deja de serlo? Es decir, ¿qué es una fase?