

## DR 28 9

Guión 11. Sección de Geología, por el profesor, profesora doña Margarita Morante. Isomorfismo, alteraciones en la composición química del cristal.

El concepto de isomorfismo fue introducido originalmente por Michalik en 1819 al observar que ciertos compuestos relacionados químicamente formaban cristales del mismo o semejante hábito, lo que hizo pensar que la analogía en la fórmula química era esencial a la analogía en la forma cristalográfica. Por tanto, para Michalik son isomorfas las sustancias de fórmula análoga y características morfológicas cristalográficas similares. Posteriormente se ha visto claro, sin embargo, que semejante condición no era necesaria.

Los estudios de Rayos X muestran que la forma externa del cristal es una consecuencia directa de la estructura interna de la sustancia y es en esa estructura interna donde debemos buscar la razón del isomorfismo. Estructuras del mismo tipo deben dar, evidentemente, formas idénticas o muy semejantes en cuanto a su aspecto exterior. Si dos sustancias tienen la misma estructura y diferente composición química, se dice que son isoestructurales o isotípicas.

Así, el cloruro sódico y el sulfuro de plomo son sustancias isotípicas. Ambas cristalizan en la red del cloruro sódico. Si poseen la misma estructura y sus composiciones químicas son semejantes pero no idénticas, de tal manera que puedan formar cristales mixtos, las sustancias son isomorfas.

Hoy se da menos importancia a la exigencia de una relación química estrecha y más a la analogía estructural y a la posibilidad de que formen cristales mixtos. La igualdad de tipo estructural no es siempre suficiente para que dos sustancias sean isomorfas. El mismo tipo estructural lo poseen, por ejemplo, el diamante y la blenda y no por eso son isomorfos.

Para que dos sustancias sean isomorfas deben reunir las siguientes condiciones. a. Semejanza en la forma exterior. b. Igualdad de tipo estructural.

c. Posibilidad de dar cristales mixtos. Muchos pares de elementos o compuestos químicos son capaces de cristalizar juntos. Así, soluciones que contengan cloruro potásico y bromuro potásico pueden formar cristales homogéneos con la estructura del cloruro sódico, con unas posiciones ocupadas por el catión potasio y las posiciones de aniones por cloro y bromo distribuidas al azar.

La sustitución de un elemento por otro es la regla y no la excepción. El olivino se puede describir como una solución sólida de fosterita y faialita. La capacidad de dos sustancias para formar cristales mixtos viene determinada por consideraciones geométricas más que químicas.

El tamaño de las partículas estructurales de las sustancias condiciona por sí mismo la posibilidad del isomorfismo entre ellas. La restricción del tamaño viene dada por la regla de Goldmich que indica que se puede sustituir una partícula por otra siempre que sus tamaños a

temperatura suficientemente alejada de punto de fusión del cristal no difieran en más del 15% del radio del menor. A estas alturas, con frecuencia, el grado de tolerancia permitido es mayor pero hablando en general, si la diferencia de radios excede este límite no se forman cristales mixtos.

La proximidad en los tamaños relativos de los iones integrantes es importante ya que el ión reemplazante debe ocupar en el retículo la posición del reemplazado sin provocar un excesivo disturbio en la estructura. La estructura en su morfología no sufre alteración variando y no siempre las cargas de las piezas estructurales. Como consecuencia, la energía de configuración del cristal no se altera y sí solamente la energía potencial del cristal aun cuando ésta siga siendo un mínimo y por tanto el cristal será estable.

Cuando dos elementos pueden sustituirse uno por otro en la estructura reciben el nombre de elementos vicariantes. El isomorfismo está ampliamente extendido entre los minerales. La albita y anortita son isomorfos.

Ambos son triclinicos y con casi la misma estructura aunque la celda de uno es de doble tamaño que la del otro y forman una serie continua de cristales mixtos dando la serie de las plagioclasas. Otras sustancias isomorfas son los carbonatos. La naturaleza de la estructura en estas series está determinada por el tamaño del cation divalente.

Aquellos minerales cuyos cationes son mayores que el del calcio cristalizan con estructuras rómbicas. Los que las presentan menores cristalizan con estructura trigonal. En cuanto al carbonato cálcico lo hacen ambas estructuras, fenómeno que se denomina polimorfismo.

El grupo de la calcita que cristaliza en el sistema trigonal sería de mayor a menor según el tamaño del cation calcita, rodoclosita, siderita, etnisonita y magnesita. El grupo del aragonito que cristaliza en el sistema rómbico sería de mayor a menor según el tamaño del cation viterita, cerusita, estroncianita y aragonito. Isomorfos con los citados carbonatos y cuyas fórmulas son análogas son también la nitratina, que es isomorfa con la calcita, y el nitrato potásico, isomorfo con el aragonito, hecho que refleja por una parte la igualdad de tamaño entre los grupos nitrato y carbonato, y por otra el mayor tamaño del cation potasio respecto al sodio.

Dentro de los límites de tamaños en los que se tolera el isomorfismo es posible que no se formen cristales mixtos. Esta restricción aparece cuando a pesar de cumplirse la limitación del 15% en el tamaño de las partículas estructurales existe una gran diferencia en la solubilidad de las dos sustancias. Por este motivo no originan cristales mixtos el carbonato cálcico y el nitrato sódico.

La dependencia del isomorfismo del tamaño de las partículas hace suponer que dicho fenómeno sea independiente de la valencia de los elementos vicariantes. En estas series isomorfas no se conserva la valencia de los elementos vicariantes, pero sí las relaciones tiquiométricas. De esta manera diferentes partículas podrán sustituirse entre sí para formar

series isomorfas con tal que tengan tamaños semejantes o den origen a configuraciones iguales, independientemente de su propia valencia.

Sin embargo, la necesidad de neutralidad eléctrica hace que no se pueda sustituir una partícula de un signo por otra de signo contrario. El balance electrostático debe mantenerse constante. La naturaleza debe resolver este problema siempre que una isomorfía presente un cambio de valencia, lo que alteraría la neutralidad eléctrica del cristal.

Cuando existe sustitución de una partícula por otra de distinta carga, suele producirse otra sustitución acoplada que compense el aumento o disminución de carga. Por ejemplo, en la albita y anortita. En este caso ha habido dos sustituciones acopladas y se conserva la neutralidad.

Tales sustituciones por parejas son particularmente comunes en los silicatos, siendo esta la causa de que resultase sumamente difícil interpretar su composición antes que el fenómeno se conociese. Existen casos en que la sustitución de una partícula por otra de igual tamaño y distinta carga no va acompañada de otra sustitución acoplada, por ejemplo, en el fluoruro cálcico en el que se puede sustituir el calcio por ytrio sin alterarse la red. Como es necesario que se conserve la neutralidad eléctrica es de suponer que quedan en la red huecos vacíos.

Otro ejemplo de posiciones vacantes lo suministra el mineral pirrotina, cuyo análisis dan siempre más azufre del que corresponde a su fórmula. Hoy día se sabe que en realidad el exceso de azufre se debe a la ausencia de algunos átomos de hierro que dejan libres sus puestos en el retículo. Hay, pues, deficiencia de hierro y no exceso de azufre.

En algunos casos la pérdida de unión queda compensada por el cambio de valencia de otro existente en la red. ELEMENTOS ENMASCARADOS Cierta número de elementos raros y en general pesados son difíciles de poner de manifiesto debido a que sus átomos sustituyen con frecuencia a un reducido porcentaje de átomos de otros elementos abundantes y químicamente análogos a ellos. Este fenómeno, que se produce cuando el tamaño y la carga de los iones son prácticamente iguales, se conoce con el nombre de enmascaramiento, camuflado o larvación y puede hacer que durante mucho tiempo no se conozca el elemento más escaso porque un determinado elemento arrastre siempre en el momento de su cristalización a otro distinto.

Este hecho puede tener gran importancia técnica pues favorece en determinadas menas el enriquecimiento de elementos raros. El caso quizá más conocido es la riqueza de cerio en la monacita, mineral de Torio, que se explota precisamente por su riqueza en cerio. La limitación de formación de cristales mistos debido al tamaño deja de cumplirse en algunos casos y de este modo cristales no isomorfos se convierten en isomorfos.

De los estudios realizados sobre numerosos cristales mezclados se deduce que a la temperatura ambiente es posible siempre una amplia gama de sustituciones con tal que los radios del átomo que ha de ser sustituido y del que ha de sustituirlo no difieran más de un 15%.

Temperaturas más altas toleran mayores diferencias en los radios. Así, por ejemplo, el cloruro sódico y el cloruro potásico forman cristales mistos a altas temperaturas.

El par hortosa y albita también puede dar cristales mistos a temperaturas altas. Puesto que la sustitución iónica es mayor a temperaturas elevadas, es lógico que un cristal formado en estas condiciones deje de ser estable cuando dicha temperatura desciende. Una solución sólida en la que los elementos A y B son totalmente intersustituibles a elevadas temperaturas pero no a otras más bajas tenderá a desdoblarse por enfriamiento dando dos fases separadas, una rica en A y otra en B. Así, en el caso de los feldespatos citados, el intercambio potasio-sodio es menor a temperaturas bajas, por lo que las soluciones sólidas de composición intermedia se desdoblarán en general al enfriarse, dando lugar a un intercrecimiento, es decir, a una mezcla de cristales del feldespato rico en potasio y del feldespato rico en sodio.

Este fenómeno se conoce con el nombre de desmezclado, conduciendo el enfriamiento lento del par albita-ortosa a la estructura de la apertita, constituida por separación de finas agujas de albita en la ortosa. Si el enfriamiento es rápido, se forma sanidina, sin que haya desmezclado. Esta propiedad, aumento en el grado de sustitución de partículas al elevar la temperatura, nos suministra un modo de estimar la que reinaba en el momento de producirse el depósito de los minerales, termometría geológica.

Si se ha determinado el grado de sustitución en una especie mineral a distintas temperaturas, bastará averiguar la composición de una muestra particular para conocer la temperatura a que se formó.