

Química para geología Aplicación en laboratorio y campo

Sergio Gaviria Melo



К÷

Nat

HCO,

SO ?

AP+

Mg2

Ca2+

CI

Fe2+



Motas .: CLASE - Yu Takeuchi -

Química para geología Aplicación en laboratorio y campo

Notas de CLASE

— Yu Takeuchi —

Química para geología Aplicación en laboratorio y campo

Sergio Gaviria Melo



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SEDE BOGOTÁ

Bogotá, D. C., Colombia, septiembre de 2015

Catalogación en la publicación Universidad Nacional de Colombia

Gaviria Melo, Sergio, 1956-

Química para geología : aplicación en laboratorio y campo / Sergio Gaviria Melo. -- Primera edición. -- Bogotá : Universidad Nacional de Colombia (Sede Bogotá), 2015.

214 páginas : ilustraciones, figuras, tablas -- (Colección Yu Takeuchi. Notas de clase).

Incluye referencias bibliográficas

ISBN 978-958-775-429-2 (papel) -- ISBN 978-958-775-430-8 (digital). --

ISBN 978-958-775-431-5 (IBD).

 Geoquímica 2. Cristalografía 3. Química mineralógica 4. Equilibrio ácido-base - Aspectos geológicos - Manuales de laboratorio
Ciencias de la tierra 6. Química atmosférica - Manuales de laboratorio 7. Sedimentos (Geología) - Experimentos de campo I. Título IV. Serie

CDD-21 551.9 / 2015

©Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá Facultad de Ciencias, Departamento de Geociencias ©Dirección Académica, Sede Bogotá ©Editorial Universidad Nacional de Colombia ©Sergio Gaviria Melo, autor Primera edición, 2015 ISBN 978-958-775-430-8 (digital)

Colección Yu Takeuchi

Edición

Editorial Universidad Nacional de Colombia

www.unal.edu.co www.editorial.unal.edu.co ciencias.bogota.unal.edu.co/departamentos/geociencias direditorial@unal.edu.co

Diseño de la colección Carlos Andrés Ortiz Valle

Diseño de ilustración de <mark>po</mark>rtada Magda Hernández Arévalo

Presentación

El desarrollo de las ciencias básicas —física, química y matemáticas— ha sido fundamental en el estudio e interpretación de los procesos ocurridos durante la conformación del universo, el sistema solar y los planetas, entre estos la Tierra. Esta última, de reducidas proporciones comparada con el tamaño del universo, es el asiento de las diferentes formas de vida conocidas y de la especie humana. Hombres y mujeres destacados por su capacidad de observación, análisis e interpretación han tratado de entender, a lo largo de la historia, los fenómenos que durante millones de años han venido moldeando el entorno natural, del cual se toman los recursos para el desarrollo civilizado.

Las ciencias básicas apoyan a las ciencias naturales y brindan la posibilidad de reconocer fenómenos naturales que ocurren y se modifican con el tiempo. Los equilibrios fisicoquímicos en los sistemas naturales son inestables y producen transformaciones a diferentes velocidades, que modifican las condiciones del entorno. Es necesario comprender la evolución de los fenómenos que afectan el ambiente para lograr adaptarse a los cambios, sean estos naturales o inducidos, con el fin de asegurar la supervivencia.

Para ello, la química es una excelente herramienta de análisis, que se basa en el estudio de la composición íntima de la materia expresada en los diferentes elementos. Estas unidades básicas han sido agrupadas en la reconocida *tabla periódica*, que ordena los elementos de acuerdo con su estructura atómica. Ello permite reconocer las propiedades comunes que los hacen afines, o entender las interacciones que conducen a la reactividad química. La evolución de la Tierra es en parte una consecuencia de procesos químicos que han ocurrido en su interior y en la interfase con el medio externo.

"Química para Geología" es el nombre del curso que se presenta en este texto, dirigido a estudiantes y profesionales interesados en las geociencias. Pretende señalar herramientas de la química que contribuyen a la comprensión de los procesos que han dado origen a la Tierra y a los fenómenos acaecidos durante su evolución pasada y actual. Este texto intenta integrar desde el conocimiento sobre composición y propiedades químicas de la Tierra a escala macroscópica, hasta los constituyentes químicos elementales a escala atómica, pasando por las diferentes escalas espaciales. El ordenamiento de los componentes geológicos se aborda en unidades de tamaño variable: la Tierra en su conjunto, grandes cuerpos de roca o fluidos expuestos en superficie, unidades geológicas locales, fragmentos de roca que se toman en muestras de mano, partículas de diferente tamaño, desde arenas hasta arcillas, estructuras cristaloquímicas ultramicroscópicas, unidades elementales y formas subatómicas presentes en el núcleo y en las nubes de electrones.

El curso presenta los diferentes objetos de estudio junto con las herramientas que aprovechan las propiedades químicas de los elementos. El fin principal es ofrecer a los estudiantes de primeros semestres de geología y otras ciencias naturales conocimientos sobre los principios teóricos y metodológicos que integran las diferentes escalas de trabajo del enfoque geoquímico. Por ser una ciencia que estudia sistemas complejos, la geología requiere bases mínimas de conocimiento en química. Los conceptos de "composición" y "estructura elemental" se complementan con actividades prácticas para reconocer la importancia y la utilidad de la química en la interpretación de la realidad geológica. Como es lógico, el curso no pretende abarcar todos los campos de este conocimiento. Aprovecha las facilidades que brindan el aula, los laboratorios y el trabajo de campo para reconocer reacciones químicas de las rocas y los minerales en los medios naturales más comunes y que se encuentran al alcance: la interfase roca-medio ambiente.

Se recomienda fuertemente a los estudiantes abordar estudios complementarios en materias relacionadas con el tema, tales como fifisicoquímica, termodinámica, química analítica, química ambiental, geomicrobiología, entre otras. La caracterización de los materiales geológicos y de los procesos que ocurren en el medio es la base a partir de la cual se pueden entender los fenómenos geoquímicos. La práctica profesional de la geología con el enfoque integral que se obtiene cuando se incorpora el conocimiento químico es vital para el aprovechamiento racional de los recursos naturales no renovables y para la conservación del entorno. Los geólogos están llamados a cumplir esta misión fundamental para un futuro nacional que asegure mayor bienestar a la sociedad y a las nuevas generaciones.

Dedico esta obra a Thomas van der Hammen, maestro en historia natural de la sabana de Bogotá, que me impulsó a estudiar los procesos geoquímicos en la región; a Fernando Etayo, que me animó a implementar pruebas químicas de campo en rocas sedimentarias de la Cordillera Oriental, y a Alberto Maldonado, que compartió conmigo su amplia experiencia docente en química inorgánica.

Introducción

Los principios químicos ayudan a entender muchos de los procesos que ocurren en la Tierra, objeto de estudio de las ciencias geológicas. Este curso proporciona nociones de química con aplicación al entorno geológico natural. Aporta conocimientos que sirven de base para los cursos de cristalografía, mineralogía y geoquímica; contribuye a la interpretación petrológica, de yacimientos de minerales y al entendimiento de los equilibrios inestables del medio ambiente, debidos a los cambios climáticos y su efecto sobre la calidad de las aguas, el aire y el suelo.

El curso está inspirado en varios textos que resumen y sintetizan algunos de los tópicos base para el desarrollo de esta asignatura en el Departamento de Geociencias de la Universidad Nacional de Colombia, junto con las experiencias adquiridas y desarrolladas durante las actividades prácticas en campo por parte del autor. Entre tales documentos se debe mencionar el libro de R. Gill (1996), Chemical fundamentals of geology, que resume el objetivo de esta asignatura. La tabla periódica aplicada a las geociencias del profesor B. Railsback (2003), junto con su particular manera de interpretar procesos químicos de la geología, fue un estímulo importante para el desarrollo de esta materia. Los cursos de química inorgánica de los profesores, G. E. Rodgers (1995), Rayner-Canham (2000) y R. Wulfsberg (2000) ayudaron a la consolidación de algunos de los temas tratados en cristaloquímica y reactividad química. Aqueous environmental geochemistry, del profesor D. Langmuir (1997) ayudó a visualizar algunos aspectos del comportamiento de las especies químicas en los medios acuosos naturales. Aunque el tema puede ser tratado de manera más profunda con la inclusión de aspectos relacionados con la termodinámica química, estos son apenas esbozados con el apoyo de los conceptos desarrollados por Krauskopft y Bird (1995) en Introduction to geochemistry. Muchos de estos autores fueron inspirados por grandes maestros de

la química, entre los que se destacan Goldschmidt (1958) y Pauling (1960). Una reseña sobre estos antecedentes científicos se encuentra, en versión de libre acceso, en "Mineral-aqueous solution interfaces and their impact on the environment" de Brown y Calas (2013).

El texto se presenta en seis capítulos que toman información básica y aplicada de diferentes escalas espaciales y llevan al lector en un recorrido por la química desde el macrocosmos hasta el microcosmos y viceversa.

En el capítulo 1 se hace una síntesis de la literatura sobre el origen y la abundancia de los elementos químicos en el universo, la conformación del sistema solar y la evolución química de la Tierra en sus diferentes capas. Se pasa al otro extremo de la escala al abordar la estructura de los núcleos atómicos y su estabilidad y la reconstrucción de la curva de distribución de los elementos en relación con los eventos cosmogénicos. Finalmente, se presenta el espectro resultante de las transiciones ocurridas en la nube electrónica de los átomos, que producen señales de rayos X características para cada elemento, de acuerdo con la teoría desarrollada por Moseley a comienzos del siglo xx.

El capítulo 2 aborda el estudio de la capa externa de los átomos, donde se localizan los electrones de valencia responsables de formar enlaces con otras partículas atómicas. Para ello se presenta un resumen, con aplicación en las geociencias, de los parámetros que definen las propiedades periódicas, tamaño, carga y electronegatividad de los átomos y sus iones. Se discuten tanto los modelos de enlace que ponen en relación las especies con afinidad química como las reacciones de combinación que generan los compuestos y minerales constituyentes de las diferentes capas de la Tierra: gases covalentes, fluidos acuosos, moléculas orgánicas, sales iónicas, estructuras minerales, metales nativos, entre otros.

El capítulo 3 presenta los factores que rigen la organización de las especies en estructuras cristaloquímicas. Se basa en los modelos

discutidos en el capítulo anterior, que se combinan para producir redes de átomos o iones distribuidos espacialmente de acuerdo con su tamaño y relación de cargas eléctricas. De los modelos de enlaces puros se pasa a modelos mixtos entre iónicos, covalentes y metálicos, que se acercan más a la realidad y explican las propiedades de los minerales. Del triángulo de enlaces clásico se pasa al tetraedro de enlaces que incluye interacciones débiles que completan el panorama y la afinidad geoquímica de las especies.

En el capítulo 4 se presenta la reactividad ácido-base en medios acuosos. Se inicia con una breve discusión sobre la estructura y las propiedades del agua y su interacción con las especies iónicas de los elementos, que es progresivamente más fuerte a medida que aumenta la densidad de carga. Los iones se hidratan o rompen enlaces O-H y producen hidrólisis ácida o básica. Se reconoce la reactividad química de estas especies, que se ordenan de acuerdo con su fuerza ácida o básica por medio de las constantes respectivas (Ka y Kb). Finalmente, se reconoce la especiación de cationes, hidrolizados y oxianiones, que se presentan en diagramas de estabilidad o predominancia en relación con el pH y su solubilidad en el agua.

El capítulo 5 se ocupa de la reactividad redox de los elementos y las especies químicas en medios acuosos. Los elementos y sus estados de valencia se ordenan de acuerdo con los valores de potenciales normales de reducción consignados en la literatura, que determinan la fuerza oxidante o reductora de unas especies con respecto a otras. Por medio de la ecuación de Nernst se establece el diagrama de estabilidad del agua en valores de potencial redox no estándar. El comportamiento de los diferentes elementos de la tabla periódica respecto a las condiciones de reacción se presenta con la ayuda de los diagramas de predominancia redox. Termina el capítulo con la aplicación de las reactividades redox y ácido-base en los medios acuosos naturales y la reactividad química de minerales respecto al pH y el Eh.

Las actividades prácticas que sirven de soporte a los diferentes

temas tratados en el curso aparecen al final de cada capítulo. Inician con el reconocimiento de elementos y su cuantificación en el microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X y con la técnica de análisis con microsonda ерма у espectrometría dispersiva de rayos X (EDX). Las estructuras cristaloquímicas se reconocen en la práctica con la elaboración de modelos de enlace en plastilina de los poliedros de coordinación y de estructuras de minerales simples. Esta práctica permite reconocer el efecto de la combinación de enlaces en la estructura, estabilidad, dureza y densidad de algunos minerales para complementar los capítulos 2 y 3. Una práctica de recristalización y crecimiento de cristales referenciada en la literatura sobre el tema ilustra el capítulo 3 e introduce el 4. El tema central de este último es la reactividad en medios acuosos, así que la práctica correspondiente se enfoca en la disolución de especies iónicas y su efecto sobre el pH del agua, la reacción de cationes y aniones en tubo de ensayo y la predominancia de las especies en función del pH. La reactividad de especies susceptibles a oxidarse o reducirse en el medio acuoso es el tema de la práctica redox del capítulo 5.

El capítulo 6 describe las prácticas de campo. Integra los diferentes temas tratados a lo largo del curso, tanto en la teoría como en el laboratorio. Visitas a lugares donde están expuestas rocas y minerales de diferente origen y composición permiten evaluar la solubilidad y recristalización de sales y reconocer reacciones de hidratación e hidrólisis ácida y básica, y reacciones redox en ambientes naturales. Con base en las características de composición de las rocas y de sus ambientes de formación, se ponen en evidencia cambios por exposición en las condiciones ambientales actuales en diferentes situaciones naturales o por exposición antrópica en zonas de minería. Se realizan ensayos *in situ* de identificación de especies solubles o insolubles en agua por medio de reactivos químicos y se toman muestras de agua y roca para realizar pruebas de identificación y cuantificación en laboratorio.

Los resultados de estas prácticas, junto con la información acumulada durante el desarrollo del curso, contribuyen a la interpretación geoquímica de ambientes naturales para sintetizar los conocimientos adquiridos. Los ejemplos pueden variar dependiendo de los lugares escogidos para las prácticas de campo. En esta versión se ilustran los temas con estudios sobre minerales y rocas de ambientes sedimentarios cuyo origen y transformación química ocurre en medios acuosos: sal, caliza, carbón, sulfuros, arcillas, óxidos de hierro, entre otros. Los agentes químicos naturales son el agua, el ácido carbónico, productos orgánicos, gas carbónico y oxígeno, principalmente. Las reacciones que se reconocen entran dentro de los diagramas de predominancia redox vs. ácido-base (Eh/pH).

El enfoque del curso lleva de lo infinitamente pequeño en la escala atómica a lo infinitamente grande en la escala planetaria y universal. Para entender dichos conceptos se pasa de una escala a la siguiente en ambos sentidos, con el fin de integrar el conocimiento que adquiere comúnmente el geólogo en la escala macro con aquel que aporta el químico en la escala microscópica de los elementos y sus iones.

CAPÍTULO

-1-

DEL MACROCOSMOS AL MICROCOSMOS

-Los elementos que componen la Tierra se generaron durante los procesos de origen del Universo.

-La segregación química en la Tierra es consecuencia de las propiedades de los elementos.

-La química y la geología se integran en la escala planetaria a partir de los átomos y sus iones.

-Los materiales geológicos se analizan con radiaciones de magnitudes crecientes de energía.

-La microscopía electrónica integra la observación con el análisis del espectro atómico. En los años cincuenta se publicó un libro titulado *Cosmic view: The universe in 40 jumps*, que explora muchos niveles de tamaño y estructura desde el vasto campo astronómico hasta el pequeño mundo atómico (Boeke, 1957). En 1977, Charles y Ray Eames elaboraron para IBM un documental titulado *Powers of ten* en el que se describen las escalas del universo mediante una serie de imágenes, en un viaje que aleja el punto de partida logarítmicamente cada diez segundos, desde un metro hasta alcanzar 10²⁴ metros del universo, y luego se acerca hasta 10⁻¹⁶ metros en el nivel subatómico. Basados en este trabajo, Philips y Phylis Morrison (1982) publican el libro *Powers of ten*.

La idea de viajar por el espacio en escalas logarítmicas permite acercar y alejar un objeto de estudio para obtener imágenes del entorno cuyas características y herramientas de observación cambian en cada nueva escala (figura 1.1). Esta visión permite explorar las metodologías de estudio de la Tierra que mejor se adaptan al objeto en cuestión. El punto de referencia es la escala humana (potencia de 10º metros), de manera que al alejarse se aprecia un entorno que abarca cada vez mayor espacio, pero disminuye la resolución, con lo cual se obtiene menor detalle. Por el contrario, el acercamiento disminuye el campo de visión a un espacio cada vez más pequeño, pero incrementa el grado de resolución, lo cual permite a cada paso mayor detalle.

De esta manera, un ejemplo en el campo geocientífico se resume en el siguiente viaje: si se parte de la Tierra en su conjunto, cuyo diámetro es de 12.742 kilómetros (10⁷ metros), se la puede observar desde un satélite; con un aumento 10X se pasa al territorio continental de Colombia (10⁶ metros), luego a la región de Cundinamarca (10⁵ metros), la sabana de Bogotá (10⁴ metros), el sector erosionado del valle de Tominé (10³ metros), un paquete de rocas arcillosas (10² metros), un afloramiento de 10 metros (10¹ metros), una persona que estudia el afloramiento (10⁰ metros). Todos estos objetos pueden ser observados a la escala humana con alejamientos sucesivos de 10⁻¹ (fi-

(figura 1.1.a).



Figura 1.1 Del macrocosmos al microcosmos: a) las escalas de los objetos naturales de las geociencias y las herramientas de observación y análisis; b) el espectro electromagnético en relación con los objetos y técnicas de estudio

Fuentes: a) elaboración propia; b) Espectro_Electromagnético.JPG, 2009.

Si en lugar de alejarnos de los objetos directamente observables nos acercamos a estos, es posible apreciar detalles de la estructura de una roca en la escala decimétrica (10⁻¹ m), tomar una muestra de esta de tamaño centimétrico (10⁻² m), reconocer con la lupa un grano de cuarzo milimétrico tamaño arena (10⁻³ m) y sentir con el diente un grano de limo (10⁻⁴ m) u observarlo en el microscopio petrográfico en la escala de las centenas a decenas de micrones. Las partículas tamaño arcilla requerirán la ayuda de un microscopio electrónico cuya resolución sobrepasa el tamaño del micrón (10⁻⁶ m). En general, la observación de objetos muy pequeños utiliza técnicas de magnificación con lentes ópticos o electrónicos que los agrandan al tamaño equivalente de la escala humana.

Sin embargo, los microcristales individuales de arcilla (10⁻⁷ m) no se podrán observar sino con ayuda de un microscopio electrónico muy potente, y paquetes discretos de láminas solamente serán "visibles" con técnicas indirectas como la difracción de rayos X, que reconoce tamaños de algunas décimas de micrón (10⁻⁸ a 10⁻⁹ m).

La observación de átomos o iones requiere alcanzar la escala de los ångström (Å = 10^{-10} m), proeza que se logra con microscopios potentes de muy alta resolución o indirectamente, con técnicas de análisis químico elemental. Si se quiere llegar al interior de las nubes electrónicas de los átomos, la estrategia consiste en reconocer saltos de electrones de un nivel energético a otro, separados por pocas décimas de ångström (10^{-11} a 10^{-12} m). Y para llegar al interior del núcleo se debe lograr un acercamiento del orden de 10^{-14} a 10^{-15} m, lo que se consigue solamente con la ayuda de un reactor nuclear.

Las longitudes de onda de las radiaciones utilizadas para observación o análisis en cada escala deben corresponder con la resolución que se requiere en cada caso. De este modo, las herramientas adaptadas a las diferentes escalas aprovechan las radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda coincide con el tamaño del objeto de estudio. Por poner algunos ejemplos: la luz visible (0,4 a 0,7mm) resuelve partículas tamaño arena y limo; los electrones acelerados de un microscopio electrónico cuya radiación está en el rango de los rayos X hasta 10⁻¹⁰ m penetran dentro de las nubes electrónicas de los átomos cuyo radio está en ese mismo orden de magnitud; un reactor nuclear produce radiación cuya longitud de onda, proveniente de reacciones nucleares, está en el rango de los rayos gamma (<10⁻¹¹ m) y se introduce en el interior de los núcleos atómicos. A medida que se aumenta la magnificación, el objeto debe ser estudiado mediante radiación electromagnética con λ (longitud de onda) cada vez más fina, es decir, radiación de mayor energía o frecuencia, de acuerdo con la ecuación de Planck:

$$\lambda = hc/E$$
 y $E = hv$

Donde E es la energía de los fotones; h es la constante de Planck; c es la velocidad de la luz; λ es la longitud de onda y v es la frecuencia de la radiación (ver espectro electromagnético, figura 1.1.b).

1.1 Química nuclear y análisis de elementos

De manera simplificada, un elemento reúne átomos con el mismo número de protones en el núcleo, lo que define el número atómico (Z). Dichas partículas subatómicas poseen carga positiva y constituyen la unidad de masa atómica. El número de neutrones (N) —partículas sin carga, cuya masa es muy similar a la del protón— puede variar para dar origen a los diferentes isótopos del mismo elemento, y la masa está dada por la suma de protones y neutrones (Z + N = A). La tabla periódica reúne 90 elementos estables, aunque existen en la naturaleza más de 250 isótopos con esa misma propiedad (figura 1.2). Se ha demostrado que los núcleos más estables tienen el mismo número de protones y de neutrones hasta el elemento 20; aquellos con número par de ambos nucleidos son los más estables, mientras que los que poseen números impares son menos estables y son radiactivos. Por encima de Z = 20, los nucleidos más estables tienen mayor número de neutrones que de protones (figura 1.2). Actualmente se conocen, en total, más de 2.900 nucleidos, si se incluyen también los nucleidos inestables (NNDC, s. f.).



Figura 1.2 Tabla de los nucleidos existentes en la naturaleza: relación entre protones (Z) y neutrones (N). La leyenda indica estabilidad de los nucleidos, emisión de partículas nucleares (α y β), nucleidos ricos en Z y N Fuente: NNDC, s. f.

Los núcleos inestables llamados "radiactivos" se rompen y decaen en elementos de diferente número atómico y liberan partículas pequeñas (α , β -, β +) y radiación de alta energía en forma de rayos gamma (γ), cuya longitud de onda está en el rango entre 10⁻¹⁵ y 10⁻¹¹ m. La partícula α corresponde al núcleo de helio, constituido por dos protones y dos neutrones, y su emisión transforma el elemento en cuatro unidades de masa y dos unidades de número atómico menor; la partícula β - es equivalente a la emisión de un electrón de alta energía con carga negativa que sale de un neutrón; esta partícula se transforma espontáneamente en protón al adquirir un excedente de carga positiva, lo que aumenta el valor Z en una unidad pero mantiene la unidad de masa; la partícula β +, se interpreta como la emitida cuando un protón se transforma en neutrón por captura de un electrón, lo cual disminuye el valor Z en una unidad y mantiene el número de masa. Algunos ejemplos prácticos de estas reacciones aplicables en geología son los siguientes:

238
U — 234 Th + a^{2+}
 87 Rb — 87 Sr + β -
 40 K — 40 Ar + β + o (40 K + e⁻ — 40 Ar)

Estas reacciones ocurren de manera espontánea a velocidades variables, lo que define el tiempo de vida media, medida que corresponde a la duración de la reacción que lleva a la mitad la cantidad del elemento inicial. Para elementos radioactivos naturales como los anteriores, el tiempo de vida medio permite calcular edades de procesos con aplicación en geocronología. En el caso de la reacción del uranio, sus isótopos, el elemento torio y otros elementos hijos también son radioactivos, lo que genera una cadena de transformaciones complejas por emisión sucesiva de partículas β y α , que conduce a la formación de núcleos estables de plomo en tiempos geológicos que van desde algunos millones de años hasta la edad de la Tierra, del orden de 4.500 millones de años:

²³⁸U — ²⁰⁶Pb + 8
$$a^{2+}$$
 + 8 β -
²³⁵U — ²⁰⁷Pb + 6 a^{2+} + 8 β -

Los protones y los neutrones se encuentran reunidos por medio

de la interacción nuclear fuerte, que actúa sobre pequeñas distancias, del orden de 10⁻¹⁴ metros. Esta fuerza contrarresta la fuerza de repulsión de los protones que poseen la misma carga positiva. Los elementos se ordenan de acuerdo con la energía potencial contenida en su núcleo. Los núcleos más pequeños son los de mayor fuerza de interacción, la cual disminuye rápidamente desde el hidrógeno (Z = 1) hasta el hierro (Z = 26), que posee la menor energía potencial porque en él se equilibran las fuerzas de atracción y de repulsión. Por encima de este valor, las fuerzas de repulsión se incrementan y los núcleos más grandes son progresivamente menos estables. Para adquirir mayor estabilidad los núcleos livianos tienden a fundirse en núcleos más grandes, lo cual produce una reacción exotérmica. Por el contrario, los núcleos grandes tienden al rompimiento progresivo por fisión, que produce núcleos más pequeños con menor fuerza de repulsión nuclear, lo que genera otra reacción exotérmica. Desde la perspectiva del listado de elementos, el resultado es una curva de energía potencial que va disminuyendo tanto desde la izquierda como desde la derecha con un mínimo en el núcleo de Fe (Gill, 1996).

Las reacciones nucleares se pueden medir indirectamente por medio del análisis de la radiación emitida por el Sol y otras estrellas, donde ocurren de forma espontánea y producen gran cantidad de energía. Las reacciones de fusión han permitido la generación de núcleos más pesados a partir del hidrógeno hasta núcleos de masa entre 50 y 60 en reacciones termonucleares estelares. A partir del de hierro, los núcleos más pesados se producen por captura sucesiva de neutrones en los últimos estados de evolución de las estrellas.

1.2 Abundancia y origen de los elementos

La medida de abundancia de elementos en nuestro sistema solar se ha logrado obtener por medio del análisis tanto del espectro de radiaradiación solar como de meteoritos, material de desecho de cuerpos celestes caído sobre la Tierra. Esta información ha permitido obtener una curva clásica de abundancia de elementos que muestra una alta proporción de hidrógeno y helio, alrededor del 98 %. Los elementos más pesados son, progresivamente, menos abundantes, con una interrupción en el elemento Fe y sus vecinos, que son anormalmente altos. Además, la mayor abundancia de elementos de masa par sobre sus vecinos impares da a la curva una característica forma aserrada (figura 1.3). Algunos elementos livianos (litio, berilio y boro), por su parte, son anormalmente escasos. La curva de abundancia de elementos tiene como base la cifra de 10⁶ átomos de silicio y es igual en prácticamente todas las estrellas.





Fuente: modificada de Railsback, 2013.

Las diferentes teorías sobre el origen y la evolución del universo se apoyan en la curva de abundancia de elementos indicada. Todas inician con el modelo del Big Bang, o Gran Explosión, evento que produjo temperaturas extremadamente altas y una gran expansión que permitió la síntesis de los elementos más livianos, hidrógeno y helio. La fusión de los núcleos livianos produjo la síntesis de los siguientes elementos en zonas de acumulación de masa. El consumo de hidrógeno durante la síntesis de núcleos de helio generó las condiciones para la formación de los siguientes núcleos hasta el silicio, y en estrellas de masa más grande, la formación de los elementos hasta el hierro. Algunas de las reacciones de nucleosíntesis se presentan como ejemplo de dichos procesos:

> 4 ¹H — ⁴He ⁴He + ⁴He — ⁸Be ⁸Be + ⁴He — ¹²C ¹²C + ¹H — ¹³N ¹²C + ⁴He — ¹⁶O ¹²C + ¹²C — ²⁴Mg ¹²C + ¹²C — ²³Na + ¹H ¹²C + ¹²C — ²⁰Ne + a ¹⁶O + ¹⁶O — ³²S ¹⁶O + ¹⁶O — ³¹P + ¹H ¹⁶O + ¹⁶O — ²⁸Si + a ²⁸Si + ²⁸Si — ⁵⁶Fe

Los núcleos más pesados tienen su origen en la captura de neutrones liberados durante las reacciones de fusión. El incremento de neutrones con respecto a los protones desestabiliza los núcleos y produce partículas β-, que transforman neutrones en protones. El nucleido incrementa su número atómico y se produce el siguiente elemento, como en la siguiente reacción:

 ${}^{56}\text{Fe} + 3n - {}^{59}\text{Co} + \beta$ -

Los demás elementos son progresivamente menos abundantes y

se producen por capturas sucesivas de neutrones hasta llegar a la formación de los núcleos de torio y uranio. Estos últimos son inestables y decaen en núcleos hijos que se estabilizan como isótopos estables del elemento plomo, otro núcleo anormalmente alto en la curva de abundancia.

1.3 Evolución química de la Tierra

Las teorías sobre la evolución del sistema solar afirman que a partir de una nube de gas caliente se condensaron los cuerpos sólidos. Por colisiones sucesivas formaron cuerpos más grandes que dieron origen a los planetas, hace alrededor de 4.600 millones de años. La estructura interna de la Tierra ha sido estudiada por técnicas indirectas de geofísica y por comparación con meteoritos de diferente composición que parecen corresponder a fragmentos de diferentes partes de otros cuerpos planetarios (figura 1.4).

La composición química de la Tierra ha sido estudiada por muchos autores, entre ellos el geoquímico Goldschmidt, quien a comienzos del siglo xx propuso las reglas de distribución de los elementos a partir de un material fundido cuyos componentes se fueron separando a medida que aquel se enfriaba.

La descripción clásica nos muestra esferas separadas por su densidad, con un *núcleo* metálico compuesto por hierro y níquel, probablemente con azufre hacia la capa externa. El *manto* es la siguiente capa; contiene una gran parte de la masa de la Tierra y está compuesto por material silíceo enriquecido con magnesio. Procesos de fusión separan los elementos refractarios de los que se funden más fácilmente, como aluminio, hierro y calcio. Estos elementos pasan progresivamente a la siguiente capa silicatada, conocida como *corteza*, cuya composición química corresponde a los fondos oceánicos basálticos, generados por fusión parcial del manto (rocas máficas).



Figura 1.4 Estructura interna de la Tierra y distribución geoquímica de los elementos

Fuente: modificada de Earth-crust-cutaway-spanish.svg, 2007.

Por interacción con el agua condensada en los mares, esta corteza es reciclada en las zonas de subducción y, sucesivamente, por procesos volcánicos, se ha transformado en la llamada *corteza continental*. Las rocas así originadas son ricas en silicio y aluminio, que se asocian con los elementos sodio y potasio en una repetición de procesos que caracteriza el ciclo de las rocas. Por último, la capa más superficial de la corteza se diferencia químicamente como resultado de la presencia de agua, que la enriquece en silicio, potasio y sodio (rocas félsicas).

La composición promedio de la corteza, obtenida a lo largo de numerosos trabajos, indica que los elementos más abundantes son: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H y Ti, que suman el 99 % y se conocen como "elementos mayores". Los otros elementos, por lo tanto, están cada uno en proporciones menores al 1 %, y la mayoría en forma de trazas (ppm). Los elementos del grupo de las tierras raras (REE por sus siglas en inglés), o lantánidos, han servido para reconocer procesos de diferenciación entre rocas, por comparación con la composición promedio del material fundido analizado en meteoritos tipo condrita, que representa el manto original. La distribución de los elementos en la corteza se puede comparar con la composición del sistema solar, en cuanto a la abundancia relativa, respecto a la base de 106 átomos de silicio (figura 1.3).

La presencia de la hidrósfera y la atmósfera ha sido clave en la evolución química de la Tierra. La composición de gases en la atmósfera ha cambiado durante la historia geológica. Los principales constituyentes eran CO_2 y, en menor proporción, N_2 y SO_2 . Se ha puesto en evidencia la presencia de agua líquida en la Tierra desde hace 3.800 millones de años. El inicio de la vida implicó la producción de carbohidratos por organismos fotosintéticos y la consecuente liberación de O_2 , que modificó la composición de la atmósfera desde hace unos 2.000 millones de años.

1.4 Configuración electrónica de los átomos

Con el objeto de reconocer los elementos químicos que constituyen los diferentes compuestos de la Tierra, regresamos a la escala atómica y nos enfocamos en la nube de electrones que rodea el núcleo. El conocimiento científico adquirido en los últimos siglos ha permitido elaborar modelos de la estructura íntima de la materia que parecen acercarse a la realidad.

Se acepta universalmente que los electrones, partículas de muy poca masa y carga negativa, ocupan niveles energéticos probabilísticamente calculables alrededor del núcleo, y que la distancia máxima entre este y aquellos determina el volumen del átomo. De acuerdo con la teoría cuántica, los electrones poseen, a la vez, propiedades de partícula y de onda. Según la mecánica ondulatoria desarrollada por Schrödinger, cada electrón tiene un comportamiento que depende tanto de las fuerzas de atracción electrostáticas que establece con el núcleo como de sus propiedades ondulatorias, definidas matemáticamente por la ecuación de onda. Esta última, por su parte, permite determinar los estados en que se encuentra la partícula dentro de la nube electrónica, cuya probabilidad de localización posee una geometría específica que constituye el orbital.

Los electrones se mueven en orbitales característicos que están definidos por los números cuánticos n (principal), l (secundario), m (magnético) y s (espín). El número n define los niveles de energía -1 o K, 2 o L, 3 o M, 4 o N, etc.-.. El número I define el subnivel que corresponde al volumen probabilístico dentro del cual se mueve cada electrón. Se reconocen los orbitales s = 0, p = 1, d = 2 y f = 3. Cada orbital está separado en volúmenes más específicos definidos por el número cuántico magnético. Por ejemplo, el orbital s, de simetría esférica, es uno solo; existen tres orbitales p, con formas lobulares, cada uno orientado en los ejes cartesianos p_x, p_y y p_z; los subniveles d y f son más complejos y contienen cinco y siete orbitales respectivamente. En cada caso, la mínima probabilidad de localización de los electrones es el propio núcleo. Se tiene una nube difusa cuya densidad electrónica se reparte en el volumen ocupado por el orbital. Cada uno de los orbitales puede contener máximo dos electrones, pero con spin contrario, lo que significa que uno gira alrededor de su eje en un sentido y el segundo, en sentido contrario, de acuerdo con el número cuántico de espín: +1/2 y -1/2.

Según el principio de exclusión de Pauli, ningún electrón en un átomo puede poseer los cuatro números cuánticos iguales. Por lo tanto, en cada átomo, la estructura energética y el movimiento de cada electrón son únicos y característicos. Se considera que la energía cero es la que posee un electrón que se encuentra libre. Este valor es la línea base a partir de la cual se ordenan los electrones contenidos en el átomo desde el punto de vista energético. Los valores de energía de los electrones son cada vez más altos a medida que se encuentran más cerca al núcleo. Debido a esto, los electrones del primer nivel (K) son atrapados por aquel, mientras que los que se sitúan en niveles superiores sufren menos su efecto de atracción. Los niveles de energía más externos se acercan progresivamente entre sí hasta llegar al valor cero en el límite del átomo. Los electrones se sitúan en la configuración electrónica que posea la menor energía potencial cuando se encuentran en su estado fundamental. Por lo tanto, ocuparán los niveles energéticos más internos.

La configuración electrónica que adquieren los electrones en los diferentes niveles energéticos se modifica por las repulsiones mutuas entre cargas negativas, lo que produce el orden de acomodación (figura 1.5) que es común a todos los elementos.

El valor de energía para cada electrón depende de la carga protónica que recibe del núcleo. Este valor es, por lo tanto, dependiente del número atómico (Z, número de protones) menos la interferencia que exista por la presencia de otros electrones más internos que contrarrestan parcialmente la carga positiva del núcleo, lo que se conoce como "efecto de pantalla" (σ). La carga neta que atrae a cada electrón es conocida como "carga nuclear efectiva": Zef = Z - σ . Las reglas que permiten calcular el valor Zef para cada electrón asociado a cada núcleo atómico se pueden consultar en Rodgers (1995).

Los núcleos de elementos con Z alto atraen los electrones con mayor fuerza y contraen la nube electrónica. Por el contrario, los elementos con Z bajo poseen una nube electrónica menos densa. Sin embargo, la configuración de la nube electrónica de los elementos es común en su orden de llenado, pues cambia solamente la magnitud en la escala de energía. En el estado fundamental del átomo, el número de electrones es igual al número de protones.



Figura 1.5 Estructura de los niveles de energía y configuración electrónica de los átomos Fuente: Gill, 1996, fig. 5.7, p. 124, con el amable permiso de Springer

Science+Business Media B.V.

1.5 Transición de electrones y espectro atómico

Cuando ocurre una interacción con el entorno, los electrones pueden absorber un determinado valor de energía y adquirir un estado excitado que les permite saltar de un nivel energético a otro o salir del átomo, si el valor de la energía absorbida los libera de la influencia de su núcleo. Esos valores de energía, llamados "cuantos" y que se miden en electronvoltios (eV), son únicos y característicos para cada electrón de cada elemento. Si el electrón pertenece al nivel más externo (de valencia), se forman los iones de carga positiva, o *cationes*, cuando se pierden electrones y, por ende, se genera un déficit de carga negativa. Los aniones, con carga negativa, se forman cuando el átomo recibe y acomoda electrones externos en exceso.

El cuerpo interno de la nube lo constituyen electrones que no están en la capa de valencia. El electrón puede saltar y acomodarse en niveles más externos si existe la vacancia en un orbital, situación que no es energéticamente estable. El electrón regresa a la posición de menor energía y emite un fotón o cuanto de energía cuyo valor corresponde a la diferencia entre su valor inicial y el del nuevo orbital ocupado. Esta radiación se manifiesta en forma de una onda cuya longitud es característica y se relaciona con el valor de energía por la ecuación de Planck. El resultado es una señal para cada transición al interior de la nube electrónica, que depende del número atómico. Las transiciones de electrones internos producen un espectro de emisión de rayos X, cuya λ se sitúa en el rango entre 10⁻¹¹ y 10⁻⁸ m, característico para cada elemento, por lo cual se conoce como "espectro atómico".

Las transiciones reciben nombres específicos que dependen del nivel inicial y el final. Por ejemplo, aquellos electrones que provienen del nivel n = 1 constituyen transiciones de tipo K, que son las más energéticas para cada átomo. Si el salto ocurre al segundo nivel, n = 2, y el electrón regresa a su posición original, la transición es de tipo K α ; si concierne al tercer nivel, será una transición de tipo K β . Adicionalmente, existen pequeñas diferencias energéticas entre orbitales del mismo nivel que definen transiciones más específicas: K α 1, K α 2. Los tipos y la probabilidad de que ocurran otras transiciones aumentan cuando se incrementa el número de electrones: el espectro atómico es más complejo pues aparecen señales de tipo L, M, N, etc. (figura 1.6).

La energía de un mismo tipo de transición aumenta cuando se mide en la serie de elementos con Z sucesivamente mayor, lo que ordena de manera absoluta las señales y permite identificar los elementos. Otras señales características del espectro atómico de cada elemento lo confirman. Adicionalmente, las intensidades relativas de las señales no son iguales porque unas transiciones son más probables que otras. En general, las transiciones α son más intensas que las β .

El ejemplo clásico es el espectro del hierro y otros elementos de la tercera serie de transición de la tabla periódica. Estos elementos producen cuatro tipos de señales: K α , K β , L α y L β . Las señales de mayor energía corresponden a las transiciones K, entre las cuales K β proviene del salto a un nivel energético más externo que K α . Las transiciones L involucran electrones de un nivel menos energético que las K; por lo tanto, su valor es menor. El orden de mayor a menor energía emitida es: K β , K α , L β y L α (figura 1.6.a).



Figura 1.6 Transiciones electrónicas de la nube interna de los átomos: a) espectro atómico de emisión de energía del hierro en transiciones K y L de intensidades variables; b) representación gráfica de la ley de Moseley para varios elementos Fuente: modificada de Gill, 1996, fig. 6.5, p. 138 y fig. 6.6, p. 141, con el amable permiso de Springer Science+Business Media B.V.

Los elementos con Z menor de 18 registran espectros atómicos muy simples, en los que solamente aparecen las transiciones K. Otras posibles transiciones no ocurren por razones probabilísticas. Los elementos del tercer período de la tabla periódica emiten señales K α y K β bien diferenciadas. Los elementos con Z muy grande requieren una gran cantidad de energía para liberar electrones K. Usualmente ocurren transiciones en los niveles energéticos más externos y se registran señales L, M o superiores, por ejemplo, en los elementos plomo o uranio.

1.6 Aplicación de la ley de Moseley

Como se indicó anteriormente, los electrones internos, que producen el espectro atómico, se excitan cuando reciben radiación externa con el mismo rango de energía con el cual los atrae su núcleo. Esta radiación proviene de fuentes externas de emisión de rayos X o de electrones acelerados en campos magnéticos, que adquieren energía dentro de esos mismos rangos.

Los niveles de energía donde se localizan los electrones están más cerca del núcleo en la medida en que Z aumenta y existe mayor carga protónica. Así mismo, hay un incremento progresivo en la diferencia de energía (o la disminución de λ) entre los niveles de dos elementos sucesivos y la producción de señal de mayor energía. Esta dependencia se representa mediante la ecuación de Moseley:

$$E/hc = 1/\lambda = k (Z - \sigma)^2$$

Donde E es *energía*, λ es *longitud de onda*, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, Z es el número atómico y k y σ son constantes. La figura 1.6.b muestra de manera gráfica la ley de Moseley, con Z en el eje x y E en el eje y.

Cada señal correspondiente a la transición de los mismos tipos de electrones se organiza a lo largo de una línea recta cuyo valor aumenta a medida que se incrementa Z, con pendiente k y cuya intersección con el eje x es la constante de pantalla σ, que corrige el valor de la carga nuclear Z de los protones sobre el electrón para obtener Zef. La constante de pantalla es la misma para todas las señales K, pues corresponde a la transición de electrones 1s, pero se incrementa para los electrones de niveles superiores —L, M o N—.

Esta ecuación se aplica al análisis químico elemental de muestras sólidas preparadas para ser irradiadas con rayos X y obtener el espectro atómico característico de cada elemento. En materiales constituidos por varios elementos, el resultado de tal análisis combina las señales individuales de cada uno de ellos y produce un espectro compuesto en el que se identifican las diferentes especies. En la relación de intensidades de las señales de cada elemento se mantiene y constituye la huella característica de cada uno de ellos. Sin embargo, los valores de intensidad absolutos son indicativos del contenido del elemento en la muestra, lo que permite realizar análisis de composición cuantitativa aplicando algunas correcciones y procedimientos específicos.

1.7 Identificación de minerales por microscopía electrónica de barrido (MEB)

La herramienta que mejor ilustra la relación entre la química y la geología es el microscopio electrónico. Este instrumento, desarrollado desde los años cincuenta del siglo xx, permite, simultáneamente, observar y analizar especímenes de roca y otros materiales geológicos desde el punto de vista micromorfológico y determinar su composición química sin destruirlos. Con dicha técnica se pueden recorrer varias magnitudes de observación entre 10⁻² y 10⁻⁶ m en imágenes de la superficie de las muestras y también es posible hacer análisis de composición química de superficies o puntos de interés. La interacción química entre un haz de electrones incidente y los elementos constitutivos del material ocurre al interior de las nubes electrónicas en la escala de los 10⁻¹⁰ m (Å).

La aplicación del microscopio electrónico al análisis de materiales geológicos ha permitido un gran avance en el conocimiento de rocas y minerales durante las últimas décadas. Los resultados se pueden extrapolar a partículas de diferente tamaño, desde menos de 1 mm hasta cuerpos de roca de gran extensión.

1.8 Principios de análisis micromorfológico y químico

La interacción entre un haz de electrones acelerados y la materia produce varios tipos de señales que se pueden aprovechar para extraer información sobre la naturaleza de una muestra (figura 1.7). Las interacciones que se producen son de dos tipos (Goldstein *et al.*, 1992):

 Interacciones no elásticas, con transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra. Entre ellas están las que dan origen a los electrones secundarios (se, secondary electrons), cuya energía normalmente se encuentra entre 3 y 5 eV. Estos electrones son responsables de la generación de la imagen topográfica cuando cambian su trayectoria y la señal se recoge como imagen digital. También se producen señales de rayos X características, base para la identificación y cuantificación de los elementos químicos mediante la técnica de análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX). Otras radiaciones de mayor longitud de onda permiten obtener señales electromagnéticas en las regiones del ultravioleta, la luz visible y el infrarrojo mediante aplicación de la técnica de catodoluminiscencia.

Interacción elástica, que afecta la trayectoria de la radiación incidente cuando choca con la muestra, pero no afecta la energía cinética de los electrones. Este choque elástico es la base para obtener una señal de electrones retrodispersados (BS, backscattered) por la interacción del haz incidente, que extrae electrones de los átomos de un área de la muestra. La señal lleva información sobre la energía de la interacción, que depende de la energía del electrón incidente y del Z de los átomos que componen la muestra. Los elementos de más alto Z producen mayor cantidad de electrones BS y la imagen es más brillante; los elementos de Z más bajo muestran una imagen más opaca. La imagen es plana, pero se puede superponer a la imagen topográfica, producida por los electrones secundarios, lo que es muy útil para reconocer cambios en la composición química de la superficie analizada que reflejen contrastes de composición en la muestra. Cuando se observan especímenes de rocas, los diferentes minerales producen señales que indican si los elementos constitutivos son livianos o pesados, lo cual ayuda a una primera y rápida identificación.



Figura 1.7 Microscopio electrónico de barrido: a) equipo, b) tipos de interacciones con la muestra, c) imagen de electrones secundarios (sE) de pirita, d) imagen de electrones retrodispersados (BS) de pirita, e) espectro atómico por EDX, f) composición química

Fuentes: a) Gill, 1996, fig. 6.4, p. 140, con el amable permiso de Springer Science+Business Media B.V.; b) modificada de Pear interaction SEM german.svg, 2012; c-f) elaboración propia.

Las diferentes señales provienen de un volumen de muestra que es impactado por la radiación incidente y afecta desde la superficie hasta una cierta profundidad. Los se provienen de la superficie; los BS, en cambio, salen de una profundidad del orden del micrón. Los cálculos probabilísticos de las trayectorias y el alcance de la radiación dentro de la muestra indican que la penetración es proporcional al valor de energía de la radiación incidente e inversamente proporcional al número atómico de los elementos impactados. El resultado del análisis por BS da la composición promedio del pequeño volumen de material afectado por la radiación incidente (Goldstein *et al.*, 1992).
1.9 Equipo de microscopía electrónica

El microscopio electrónico aprovecha los electrones emitidos por un filamento de tungsteno que son acelerados a alta energía en el rango de los rayos X (entre 10³ y 10⁴ eV), para obtener imágenes de objetos con alta resolución. Con respecto a las imágenes que se obtienen en un microscopio óptico, que utiliza luz visible de λ comprendida entre 400-700 nm (orden de energía 10⁰ eV), la resolución de las imágenes es mucho más fina, lo que permite estudiar especímenes amplificados desde unos pocos aumentos hasta decenas de miles de veces su tamaño.

El microscopio electrónico de barrido consta de una fuente de poder cuya energía alcanza hasta 40 kV, con la que se aceleran los electrones emitidos por la fuente de tungsteno; una columna óptica que utiliza lentes magnéticos para enfocar y reducir el diámetro de la radiación incidente sobre la muestra; una cámara de alto vacío para evitar interferencias del haz de electrones con los átomos del aire, provista de un dispositivo para colocar la muestra, y una serie de detectores de las diferentes radiaciones electromagnéticas producidas, ubicados en posiciones adecuadas para recibir las señales (figura 1.7).

El haz de electrones se enfoca, por medio de los lentes magnéticos, en un punto de interés sobre la muestra, cuyo diámetro es menor de 1 mm (10⁻⁶ m). Se puede disminuir el diámetro del haz hasta 10 nm (100 Å 0 10⁻⁸ m) para aumentar la resolución y obtener imágenes de mayor amplificación. Por el contrario, cuando se amplía el diámetro del haz se obtienen imágenes que cubren mayor área con una menor magnificación. Esta radiación se orienta desde la columna, a lo largo de líneas paralelas, con el barrido del haz sobre la superficie. El resultado es una imagen tridimensional, producida por el rebote del haz primario, que refleja la topografía de la superficie debido a la desviación de la señal cuando cambia la pendiente o la rugosidad de la muestra. La imagen de los se se despliega en una pantalla de computador en forma digital y permite su registro fotográfico.

La posibilidad de amplificación depende de las características morfológicas del espécimen, su preparación, el diámetro del haz de electrones incidente y su energía. En general, una tabla de magnificación y resolución de imagen muestra lo siguiente:

Magnificación	Área <mark>barrida</mark>	Resolución de imagen		
10X	1 cm ²	10 mm		
100X	1 mm ²	ו mm		
1.000X	100 mm ²	o,1 mm		
10.000X	10 mm²	0,01 mm		
100.000X	1 mm²	1 nm		

 Tabla 1.1 Magnificación, área de análisis y resolución en microscopía

 electrónica

Fuente: elaboración propia a partir de datos de Goldstein et al., 1992.

En un análisis de imagen se acostumbra tomar un área con bajo aumento para tener una visión de conjunto del material y la ubicación de los puntos. Se incrementa progresivamente la magnificación, a manera de *zoom*, hasta el nivel de detalle que se requiera, para reconocer rasgos de interés con alta magnificación. Es conveniente tener siempre presente la escala de trabajo para ubicar los resultados espacialmente. La escala aparece junto a la información técnica de las condiciones de trabajo, en el borde inferior de la imagen (figura 1.7).

1.10 Preparación de las muestras

Los especímenes que se analizan mediante esta técnica deben presentar superficies conductoras, de modo que los electrones fluyan y produzcan la señal nítida que se necesita para el análisis. Los metales y algunos minerales que poseen enlaces de carácter metálico tienen esta capacidad, pero muchos otros minerales —como los silicatos, carbonatos, óxidos y otros materiales geológicos— no conducen la corriente eléctrica. En esos casos, los electrones generan carga estática sobre la muestra, lo que produce una nube que impide reconocer las diferentes morfologías y escoger las áreas o puntos de interés para el análisis.

Las muestras se recubren con una película de material conductor por medio de la técnica de electrodeposición. Se emplean elementos conductores como carbono (grafito), aleaciones de metales preciosos como oro-paladio (Au-Pd) u otros elementos metálicos que no reaccionen químicamente con el material. El recubrimiento es una película de unos pocos átomos del elemento conductor, que no interfiere con la morfología de la muestra, aunque sí afecta los análisis de composición. Se escoge un elemento que se presume ausente en la muestra y no se tienen en cuenta sus datos en los análisis de composición.

Las muestras son sólidos que se pueden presentar en dos formas: fragmentos de rocas o especímenes minerales que dejan ver las superficies de los materiales, al igual que las fracturas y los poros, montados con ayuda de un material adhesivo conductor sobre un portamuestras de aluminio. Generalmente las muestras utilizadas en esta preparación sencilla sirven para reconocer morfologías sobre fragmentos hasta de 1 cm de lado. Sobre las superficies expuestas se pueden realizar análisis químicos puntuales o por áreas de interés. Los resultados son solamente indicativos de composición, pues la señal no llega completamente al detector ya que la orientación de la superficie es variable y depende de la topografía (figuras 1.8 a 1.11).

Cuando se requiere un análisis químico más preciso, las muestras se deben preparar en forma de superficies o secciones delgadas pulidas para tener un plano horizontal que permita el análisis cuantitativo. La superficie regular es necesaria para que la radiación inciincidente llegue a la muestra en un ángulo adecuado. La emisión de las señales debe alcanzar los diferentes detectores de manera eficiente para obtener respuestas confiables y reproducibles. Se puede analizar la muestra en puntos de interés cuyo diámetro depende del grado de resolución que se requiera, ya sea por el tamaño que tienen los cristales o de acuerdo con la homogeneidad o heterogeneidad de composición del material. También se analizan áreas escogidas de la muestra para obtener una composición promedio.

1.11 Análisis químico puntual por energía dispersiva de rayos X (EDX)

Las transiciones de electrones en la nube interna de los átomos producen las señales de rayos X características de cada elemento tras ser excitado este por la radiación incidente, cuando sus electrones regresan a su posición energética original mientras emiten fotones. El registro del espectro atómico produce las líneas de emisión de λ (medidas en Å) o valores de energía (E, medidos en keV) propios de cada transición para cada uno de los elementos. La posición de las líneas permite identificar los elementos presentes en un análisis cualitativo. Las líneas se detectan por medio de un semiconductor de silicio dopado con litio, que recoge las señales, las separa en rangos de energía por medio de un sistema multicanal y las amplifica para producir el espectro atómico. Los resultados se registran en una gráfica que contrasta energía (keV) o longitud de onda (Å) en el eje horizontal con intensidad en cuentas por segundo (cps) en el eje vertical.

Los elementos de menor número atómico aparecen con los valores de energía más bajos, correspondientes a las señales K (transiciones de electrones del primer nivel: 1s). El rango de trabajo se encuentra entre 0,25 y 10 keV, que corresponde a la llamada "ventana analítica". El carbono es uno de los primeros elementos que se detecta, con la señal K de 0,277 keV. Los elementos de Z < 12 producen la señal K de baja intensidad debido a que ocurre una fuerte absorción de rayos X en estos valores de energía. Los elementos de Z < 18 se detectan por una única línea que corresponde a la transición K —no se diferencia K α de K β debido a que ambas señales son muy cercanas y se confunden en una sola.

A partir del elemento Z = 19 (potasio) las señales K α y K β aparecen claramente diferenciadas: la primera es mucho más intensa que la segunda. Y a medida que aumenta Z los valores de energía están más separados. Para los elementos con Z < 40 (circonio), las señales K entran dentro de la ventana analítica, tal como se aprecia en la gráfica de la ecuación de Moseley (ver figura 1.6). Esta serie de elementos produce también las señales de intensidad débil de tipo L, que se registran en el rango de baja energía. Algunas de las líneas de emisión se presentan en la tabla 1.2.

Z	Elemento	Κα	Kβ	Lα
6	С	0,277		
7	N	0,392		
8	0	0,525		
9	F	0,677		
10	Ne	0,848		
11	Na	1,041		
12	Mg	1,253		
13	Al	1,486		
14	Si	1,739		
15	Р	2,013		

Tabla 1.2 Líneas de emisión K y L, expresadas en keV, de los primeroselementos de la tabla periódica

16	S	2,307		
17	Cl	2,621		
18	Ar	2,957		
19	К	3,312	3,589	
20	Ca	3,690	4,012	0,341
21	Sc	4,088	4,446	0,395
22	Ti	4,508	4,931	0,452
23	V	4,949	5,426	0,511
24	Cr	5,411	5,946	0,573
25	Mn	5,894	6,489	0,637
26	Fe	6,398	7,057	0,705
27	Co	6,924	7,648	0,776
28	Ni	7,471	8,263	0,930
29	Cu	8,040	8,904	0,930
30	Zn	8,630	9,570	1,012

Fuente: Goldstein et al., 1992.

Desde el elemento de Z = 40 (Zr) hasta el elemento de Z = 82 (Pb), las señales características que permiten la identificación son las líneas L y M, que corresponden a transiciones de electrones provenientes de los niveles energéticos segundo y tercero, como los elementos del grupo de las tierras raras (REE). Las señales K de estos elementos están por encima de la ventana analítica debido a la pobre excitación de esos electrones, causada a su vez por la alta carga nuclear efectiva (Zef). Ante el análisis EDX, los elementos más pesados producen numerosas señales de tipo L y M provenientes de transiciones electrónicas de los niveles 3 y 4 (figura 1.6), los espectros atómicos se vuelven más complejos y se presentan algunas superposiciones con líneas K de elementos de menor Z.

Las intensidades relativas de las señales obtenidas en el espectro atómico varían de acuerdo con el contenido de cada elemento en la muestra y son la base para el análisis semicuantitativo. Cada uno de los elementos responde de forma particular a la radiación incidente, de acuerdo con su número atómico —parámetro que controla la profundidad de penetración de tal radiación dentro de la muestra—. La presencia de varios elementos en los materiales de composición compleja causa variación de la intensidad de la señal en relación con la del elemento puro, pues entre ellos ocurren fenómenos de absorción y fluorescencia que deben corregirse para lograr una cualificación más real del contenido del elemento en la muestra —método ZAF (número atómico, absorción, fluorescencia).

1.12 Análisis de algunos minerales de interés geológico

Algunos ejemplos de la práctica en el laboratorio son los análisis de fragmentos de minerales recubiertos con una película de Au-Pd que se presentan a continuación (figuras 1.8 a 1.11).

1.12.1 Biotita: K(Fe,Mg) 3 AlSi 3 O 10 (OH) 2

Imagen de sɛ : se aprecia la morfología en hojas superpuestas del mineral perteneciente a la familia de los filosilicatos llamados "micas", a diferentes escalas de amplificación. La imagen de la primera hoja expuesta sobre la superficie paralela a la laminación es plana y lisa. Se aprecia en la foto el borde de la muestra, con láminas dispuestas en forma de libro abierto. Cada capa, que se separa de la siguiente por un espacio vacío, realmente está formada por un paquete de láminas individuales de mica, cada una de ellas con un espaciado de 10 Å. La escala de trabajo no permite llegar a ese último nivel de resolución, pero se puede calcular el número de hojas en un pa-

paquete de 1 mm de espesor (104 Å) en alrededor de mil láminas individuales, como se aprecia en la figura 1.8.a.

Imagen de BS : las láminas son planas y de brillo bajo, lo que traduce la composición de los principales elementos constitutivos: Si, Al, Mg, Fe, K y O. En los bordes del mineral, las láminas están afectadas por la meteorización que extrae el hierro de la estructura interna y lo deposita en la superficie en forma de óxidos. Aparece en estos sitios mayor brillo por incremento en la concentración del hierro. Este elemento es el de mayor número atómico presente en el mineral (Z = 26) en contraste con los otros elementos de menor Z, que presentan láminas más opacas. El soporte de aluminio (Z = 13) y el pegante rico en carbono (Z = 6) dan contraste negativo en el brillo de la imagen BS, mientras la superficie de carbono es prácticamente negra (figura 1.8.b).



Figura 1.8 Análisis de una biotita mediante мев: a) imagen de electrones secundarios (se), b) imagen de electrones retrodispersados (BS), c) espectro atómico por EDX, d) composición química Fuente: elaboración propia.

Análisis químico puntual: cuando se aplica la radiación incidente de electrones acelerados sobre puntos localizados en la superficie superior de la muestra (alrededor de 1 mm de penetración), la respuesta analítica corresponde a la señal de rayos X característica del conjunto de elementos constitutivos del promedio de láminas individuales superpuestas, que son centenares. El espectro atómico muestra, en keV, las señales de transiciones K de los elementos constitutivos de menor a mayor número atómico: O, Mg, Al y Si (tabla 1.2). El potasio y el hierro presentan las dos señales diferenciadas, Ko y Kβ, con los valores de energía característicos (figura 1.8.c). La composición química se expresa en porcentaje de peso o porcentaje atómico del elemento, corregidos por las variables ZAF; el porcentaje de peso atómico ayuda a encontrar la fórmula química mínima del mineral. La respuesta real se debe contrastar con la fórmula ideal de la biotita, ya que estas micas contienen proporciones variables de hierro y magnesio. El hidrógeno no se detecta en el espectro EDX porque la Zef es demasiado baja y la señal es absorbida. El oro del recubrimiento se detecta con una señal M de baja intensidad cerca de la señal K de silicio, pero se desprecia en el cálculo porque no pertenece a la composición de la muestra (figura 1.8.d).

Algunos análisis de puntos situados en el borde del mineral permiten apreciar cambios en la composición: láminas enriquecidas en hierro respecto a magnesio; zonas ricas en hierro que se aprecian en la imagen por BS, como zonas más luminosas, y en los análisis puntuales.

1.12.2 Galena: PbS

La imagen de se muestra una superficie lisa en la cual alternan sectores con estrías paralelas que revelan el crecimiento del cristal y una fractura con ángulo de 90° típico de la estructura cristalina cúbica. La imagen de electrones as da un alto contraste de brillo respecto a los minerales que contienen elementos de bajo Z. En este caso, uno de los componentes es plomo (Z = 82, figura 1.9).



Figura 1.9 Análisis de galena mediante MEB: a) imagen general con fractura cúbica (BS), b) detalle zona oxidada opaca (BS), c) espectro atómico de rayos X, d) composición química zona brillante (*), e) composición química zona opaca (+) Fuente: elaboración propia.

Por su composición química este mineral de brillo metálico produce una respuesta al análisis químico mediante мев que dificulta su cuantificación. El azufre da una única señal K en el espectro atómico, situada en un valor de energía de 2,307 keV, que se superpone a una de las señales más intensas del plomo, la Mα, de 2,346 keV (figura 1.6). Este elemento produce también señales L por encima de 10 keV y otras señales M de intensidad baja que permiten reconocer su presencia (figura 1.9). Sin embargo, el espectro de la galena es muy parecido al del plomo puro, excepto por el cambio debido a la intensidad relativa de la señal superpuesta del azufre, que es imposible de separar mediante esta técnica. El resultado es una relación Pb/S que no corresponde a la estequiometría 1/1 de la galena. En este caso se obtuvo un porcentaje atómico de plomo cercano al 67 % y de azufre cercano al 33 %, lo que daría una relación estequiométrica 2/1 que no corresponde con la realidad. Para acercarse a la cuantificación de la composición se aplica la técnica de análisis por espectrometría dispersiva de longitud de onda (wps, wavelength dispersive spectroscopy), que separa con mejor resolución señales muy cercanas, como las indicadas anteriormente, con ayuda de la microsonda electrónica (EPMA, electron probe microanalysis).

Algunas superficies del mineral están afectadas por la acción de los agentes externos naturales. La imagen BS muestra una zona de menor brillo que corresponde a un incremento en la composición de elementos livianos. En este caso, el espectro atómico indica la presencia de oxígeno que transforma, por oxidación, sulfuro (S²-) en sulfato (SO²-) y disminuye la proporción de plomo.

1.12.3 Pirita: FeS

La pirita es un disulfuro ferroso que forma grandes cristales con brillo metálico y superficie lisa en la imagen de se (figuras 1.7 y 1.10). En ambientes expuestos a la atmósfera se transforma en óxido férrico y cambia su morfología por la aparición de microcristales en agujas de tamaño menor a 1 mm, que se asocian en formas geométricas variavariadas.

En la imagen BS, la superficie de pirita muestra el brillo de un mineral rico en el elemento hierro (Z = 26). Sin embargo, el contenido de azufre (Z = 16) es muy alto. En las zonas oxidadas el porcentaje de hierro se incrementa, y a pesar de que aparece oxígeno (Z = 8) su contenido es menor al del azufre. El conjunto de elementos da una respuesta de electrones retrodispersados más intensa que en la pirita. A partir del espectro atómico de la pirita, el porcentaje de azufre se acerca a los 2/3 de la fórmula química (66 %) en la relación estequiométrica 1 a 2 de FeS₂. En contraste, a medida que ocurre oxidación de pirita, los porcentajes de oxígeno y hierro aumentan con respecto al contenido de azufre. Los óxidos de hierro se caracterizan por una organización microcristalina de alto brillo en la imagen BS (figura 1.10).



Figura 1.10 Análisis de pirita y óxidos de Fe mediante мев: a) pirita, superficie lisa opaca, y óxidos de Fe, microcristales brillantes (вs), b) espectro atómico zona opaca (*), c) espectro atómico zona brillante (+), d) análisis químico puntual de menor a mayor grado de oxidación en % de peso y % atómico. La muestra corresponde a las figuras 1.7.c y 1.7.d

Fuente: elaboración propia.

1.12.4 Vidrio volcánico

Un vidrio volcánico visto en MEB produce una imagen de SE que muestra pequeñas vacuolas o burbujas de tamaño menor de 20 mm formadas por el gas atrapado durante una erupción a partir de un magma rico en silicio. Los gases deforman el vidrio cuando se solidifica y dejan su huella en la matriz, que atrapa también algunos minerales primarios, como micas y feldespatos en forma de cristales de hasta 500 mm (figuras 1.11.a y 1.11.b). La imagen en BS no da grandes contrastes en cuanto al brillo, pues la composición del material vítreo es bastante homogénea; sin embargo, las vacuolas dejan apreciar la morfología, pues la imagen opaca corresponde a ausencia de señal en el espacio vacío.

El análisis químico puntual mediante EDX ayuda a reconocer la composición del vidrio, que se deriva de la del magma. Se reconoce por el espectro atómico, gracias a las señales de todos los elementos mayores involucrados que no tuvieron tiempo para formar cristales, debido al enfriamiento rápido del material fundido. La composición es rica en oxígeno, silicio y aluminio con contenidos menores de potasio, sodio, magnesio y hierro (punto 1). La alteración de los vidrios produce pérdida de los elementos alcalinos y aumento relativo del contenido de aluminio (punto 3). El análisis puntual de partículas minerales confirma la presencia de biotita rica en hierro (punto 2) y de feldespatos de calcio y sodio (punto 4) (figura 1.11).



Figura 1.11 Análisis de vidrio volcánico mediante мев: a) imagen mixta (se-вs) de vacuolas de vidrio y fragmentos de feldespatos y micas, b) imagen de electrones retrodispersados de zona con vidrio alterado (вs), c) imagen de electrones retrodispersados de láminas de biotita (вs). Espectros atómicos y composición química de los puntos 1, 2, 3 y 4 están indicados en a, b y c Fuente: elaboración propia.

1.13 Mapas de elementos en rocas por microsonda electrónica (EPMA)

La preparación en sección delgada pulida de una muestra de roca es adecuada para realizar análisis por la técnica de microsonda electrónica (EPMA, por sus siglas en inglés), provista de un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS-X) o de un espectrómetro de dispersión de longitud de onda (WDS-X) para cuando se requiere obtener un análisis cuantitativo. Las secciones planas y limpias se recubren con una película conductora de un elemento que no interfiera con la composición de la muestra. En la práctica, se emplean secciones recubiertas con carbón para ver contrastes de composición en forma de mapas de elementos y reconocer los diferentes minerales presentes en la roca.

Los ejemplos que se muestran a continuación corresponden al estudio de dos rocas sedimentarias del páramo de Chingaza, Cordillera Oriental de Colombia (Gaviria, Sánchez y Tangarife, 2013): una cuarzoarenisca cementada con sílice, cuyos poros se encuentran rellenos de filosilicatos (figura 1.12), y una lodolita oscura de ambiente marino reductor, de matriz arcillosa y cuyos minerales accesorios son cuarzo, carbonatos y pirita (figura 1.13).

1.13.1 Cuarzoarenisca

En la imagen as del área escogida de la sección de arenisca se observa una superficie opaca constituida por cristales de cuarzo soldados entre sí, cuya composición, en análisis puntual mediante EDX, permite reconstruir la fórmula de SiO₂. Los poros de entre 50 y 500 mm están ocupados por dos tipos de filosilicatos (figura 1.12.a). El primero tiene estructura laminar en hojas paralelas bien ordenadas cuyo análisis puntual de composición determina la presencia de oxígeno, silicio, aluminio, potasio y, en menor cantidad, sodio. El análisis indica que se trata de una mica tipo muscovita, de fórmula aproximada $K_{0,7}Na_{0,14}Al_3Si_3O_{10}(OH)_2$. El segundo aparece como una matriz sin estructura claramente identificable, que corresponde a un mineral arcilloso cuya composición puntual permite reconstruir la fórmula del silicato de aluminio pirofilita, Al_2Si_4O_{10}(OH)_2.

Los mapas de los elementos Si, Al, O, K y Na muestran la misma área de la imagen BS con tratamiento en falso color, que representa la abundancia de tales elementos en orden decreciente así: rojo, naranja, amarillo, verde, azul y negro (figuras 1.12.b-f). El mapa del silicio tiene color rojo en la superficie continua que corresponde a cuarzo y cemento de sílice. En los poros el color es verde, lo que indica menor contenido de silicio entre los minerales de relleno. En el mapa del aluminio la superficie que contiene silicio aparece entre azul oscuro y negro, lo que indica ausencia de dicho elemento. En los poros, los tonos que pasan del naranja al verde indican la presencia de minerales que contienen aluminio en diferente proporción. El mapa del potasio va del azul oscuro al negro en toda la superficie excepto en el poro de mayor tamaño, que coincide con las láminas del filosilicato más desarrollado. Esta evidencia indica que el mineral en láminas es la muscovita, mica aluminosa que contiene potasio en su estructura, y el que forma el relleno del resto de la porosidad es pirofilita, aluminosilicato que no contiene potasio. El mapa del sodio muestra un tono que va del verde al azul en el sector donde hay muscovita, cuya composición puntual indica contenido menor de este elemento.



Figura 1.12 Análisis de cuarzoarenisca con microsonda EPMA, detalle de poro relleno con mica y pirofilita entre cristales de cuarzo y cemento silíceo: a) imagen de electrones retrodispersados (BS), b) mapa de Si, c) mapa de Al, d) mapa de O, e) mapa de K, f) mapa de Na. Contenido elemental de mayor a menor abundancia: rojo, naranja, amarillo, verde, azul y negro

Fuente: Gaviria, Sánchez y Tangarife, 2013.

1.13.2 Lodolita oscura

La sección delgada pulida de esta muestra da una imagen BS con fuerte contraste en brillo. La matriz, de textura muy fina, es opaca. Aparecen inmersos en ella cristales de tamaño limo, comprendidos entre 10 y 50 mm y de tono gris más fuerte, y pequeños cristales redondeados brillantes, de diámetro inferior a 5 mm (figura 1.13.a).

Los mapas de elementos en falso color siguen la misma secuencia indicada anteriormente. Los resultados confirman el contraste en la composición de las diferentes fases previamente observadas mediante BS (figura 1.13.a). Así, el mapa de silicio indica que en la matriz aparecen partículas de cuarzo de tamaño menor de 5 mm y ricas en dicho elemento, que aparece en color rojo. La matriz es verde, está constituida por silicatos con menor contenido de tal elemento y contiene algunas zonas con minerales muy ricos en aluminio, indicadas por colores que van del rojo al amarillo sobre un fondo de tono verde. El mapa del potasio y el del sodio indican que la matriz presenta un contenido menor de estos elementos, con colores que van del verde al azul.



Figura 1.13 Análisis, con microsonda EPMA, de lodolita oscura con cristales de cuarzo, carbonato y pirita en matriz arcillosa: a) imagen

de electrones retrodispersados (BS), b) mapa de Si, c) mapa de Al, d) mapa de K, e) mapa de Ca, f) mapa de Mg, g) mapa de Na, h) mapa de Fe, i) mapa de S. Contenido elemental de mayor a menor abundancia: rojo, naranja, amarillo, verde, azul y negro Fuente: Gaviria, Sánchez y Tangarife, 2013.

Los cristales tamaño limo que aparecen a la izquierda de las imágenes no contienen silicio ni aluminio, tampoco potasio ni sodio. Por eso, el color en los mapas respectivos va del azul al negro. Por el contrario, los mapas del calcio y el magnesio dan tono verde. Es probable que estos minerales sean carbonatos de calcio y magnesio; sin embargo, el carbono no se puede confirmar, pues la sección está recubierta en su totalidad por una película conductora de grafito. Los carbonatos contienen, además, algo de hierro, que aparece en el mapa en un color entre verde y azul.

Finalmente, el mapa del hierro muestra unas partículas redondeadas a la derecha de la imagen, en un color entre amarillo y verde, lo que coincide con la respuesta del mapa del azufre, donde dichas partículas aparecen en color rojo. El mineral, en forma de partículas muy finas, que en la imagen de BS son brillantes, corresponde a pirita.

En conclusión, la práctica de microscopía electrónica acoplada con microsonda utiliza una herramienta de gran interés para el estudio de muestras geológicas. Al mismo tiempo, permite reconocer la morfología de los materiales y determinar su composición química y mineralógica en diferentes escalas de observación y análisis.

CAPÍTULO

- 2 -

ENLACE Y AFINIDAD GEOQUÍMICA

-El modelo atómico permite predecir la reactividad de las especies y los tipos de enlaces químicos.

-Los tipos de enlaces entre elementos y iones determinan la afinidad geoquímica de los materiales.

 —El tetraedro de enlaces iónico-covalentemetálicofuerzas débiles, clave para entender minerales.

 —La segregación geoquímica endógena se simplifica con el estudio de los procesos metalúrgicos. Las reacciones que permiten la asociación de especies químicas¹ individuales para formar compuestos dependen de las propiedades de los elementos, definidas de acuerdo con su posición en la tabla periódica. La configuración electrónica que asegura el llenado de los orbitales internos equilibra la mayor parte de la carga protónica nuclear. Los electrones que se sitúan en la capa externa, o de valencia, son responsables de la reactividad al interactuar con otros átomos. El tipo de enlace depende de las especies que se asocian para producir compuestos y explica las afinidades geoquímicas que caracterizan los diferentes ambientes geológicos. Asimismo, tiene efecto sobre la síntesis de minerales en condiciones endógenas y su consecuente reactividad cuando quedan expuestos al medio externo.

2.1 Tabla periódica aplicada a las geociencias

La tabla periódica tradicional organiza los elementos químicos en orden ascendente de número atómico, en una distribución que reconoce propiedades comunes que se repiten en los diferentes grupos. El número de electrones en los niveles externos es el factor esencial que determina las propiedades de los elementos y su capacidad de formar los diferentes tipos de enlaces, principalmente iónicos, covalentes y metálicos.

Los grupos principales, IA a VIIIA (actual y respectivamente, grupos 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 y 18, según la nomenclatura recomendada por lupac, 2013), están constituidos por elementos que poseen entre 1 y 8 electrones de valencia en los orbitales s y p. El *bloque* s está integrado por los grupos IA (1) y IIA (2), con electrones en configuraciones externas s¹ y s², respectivamente, e incremento en el número de niveles energéticos; el *bloque* p comprende los grupos IIIA (13) a VIIIA (18), que se caracterizan por un número creciente de electrones organizados, respectivamente, en los orbitales s²p¹, s²p², s²p³, s²p⁴, s²p⁵ y s²p⁶ de los elementos de los diferentes períodos. Esta serie de elementos posee propiedades que los clasifican en dos tipos principales: metales —aquellos elementos con tendencia a adquirir una configuración más estable perdiendo los electrones de valencia; v. g., los alcalinos (Grupo 1) y los alcalinotérreos (Grupo 2)— y no metales —elementos cuya configuración más estable se adquiere por ganancia de electrones; v. g., el Grupo 16 (oxígeno y azufre) o el Grupo 17 (halógenos).

La electronegatividad (χ) es la propiedad que mejor resume la tendencia a tomar electrones, y fue Pauling quien estandarizó su representación mediante valores sencillos que van desde o,8 —para los elementos menos electronegativos del Grupo 1, como el cesio—hasta 4 —para el flúor, el elemento más electronegativo del Grupo 17—. Algunos de los elementos de los grupos 14 a 16 —como silicio, germanio, arsénico, antimonio o teluro— tienen electronegatividad intermedia, alrededor de 2, y se conocen como "semimetales" o "metaloides".

Los elementos adquieren la configuración del gas noble vecino, cuya capa de valencia se encuentra completa, condición energéticamente favorable de la conocida *regla del octeto*. Esta tendencia reúne, por ejemplo, los elementos de los grupos principales de los períodos 2 y 3 en una serie isoelectrónica ideal que se presenta a continuación:

Tabla 2.1 Configuración electrónica de elementos en su estadofundamental y especie iónica con la carga formal de la serieisoelectrónica del neón: [Ne] = (1s² 2s² 2p6)

Grupo	Elemento	Z	χ	Configuración inicial	Carga formal	Serie isoelectrónica	
VA (15)	N ⁰	7	3	1s ² 2s ² 2p ³	N ³	1s ² 2s ² 2p ⁶	
VIA (16)	O^{μ}	8	3,5	1s² 2s² 2p4	O ²	1s ² 2s ² 2p ⁶	
VIIA (17)	Fo	9	4	1s2 2s2 2p3	E_4	1s ² 2s ² 2p ⁶	
VIIIA (18)	Nen	10	8	1s² 2s² 2p ⁶	Ne ⁿ	1s² 2s² 2p6	
IA (1)	Na ⁰	11	0,9	1s2 2s2 2p6 3s1	Na ⁺¹	1s ² 2s ² 2p"	
HA (2)	Mg ^o	12	1,2	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²	Mg*2	1s3 2s2 2p6	
IIIA (13)	AI ⁿ	13	1,5	1s² 2s² 2pª 3s²3p1	Al*3	1s [‡] 2s [‡] 2p ⁶	
IVA (14)	Si ^a	14	1,8	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ²	Si ⁺⁴	1s ² 2s ² 2p ⁶	
VA (15)	\mathbf{p}_0	15	2,1	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ³	P*5	1s ² 2s ² 2p ⁶	
VIA (16)	S°	16	2,5	1s ² 2s ² 2p ⁴ 3s ³ 3p ⁴	S+*	1s ³ 2s ³ 2p ⁶	

Fuente: Whitten, Davis y Peck, 1998.

Los no metales suelen producir aniones (-) por la tendencia a capturar electrones en su nivel de valencia; los metales y algunos no metales tienden a ceder electrones de valencia y forman cationes (+). En todos los casos anteriores el número de electrones en la nube es de 10, que corresponde a la configuración del neón.

En las series isoelectrónicas el radio de los iones producidos decrece cuando aumenta el número de protones (Z), debido al incremento en la carga nuclear efectiva (Zef). Lo anterior se explica por el aumento de la fuerza de atracción sobre el mismo número de electrones por parte de un núcleo más cargado, lo que produce una contracción de la nube electrónica. Por esta razón, los cationes que pierden el nivel de valencia son generalmente más pequeños que los aniones: estos últimos ganan electrones y completan su último nivel. Desde otro punto de vista, la carga se encuentra contenida, a lo largo de la serie, en un volumen cada vez menor, lo que da como resultado un incremento en la densidad de carga electrónica de la especie química. Esta se expresa de manera simplificada por la relación carga/ radio (ϕ):

$$\phi = Z^{+/-} / r^{+/-}$$

Esta relación se conoce como "poder polarizante", debido al efecto que produce sobre los enlaces químicos en compuestos y minerales. También se le denomina "potencial iónico", debido a la reactividad química en medios acuosos. Ambos efectos, que resultan de la densidad de carga de cationes y aniones, se discutirán ampliamente más adelante, y con mayor énfasis en los capítulos 3 y 4.

Tabla 2.2 Relación carga/radio de las especies iónicas en la serie isoelectrónica del neón

Especie	\mathbb{N}^{3}	O^{2}	F.	Ne	Na^+	Mg^{2+}	AI^{5+}	Si4+	P5+	St
Radio (Å)	1,71	1,4	1,36	1,5	0,95	0,65	0,5	0,41	0,34	0,29
Carga	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
\$	1,8	1,4	0,7	÷.	1,1	3,1	6	9,8	14,7	20,7

Fuente: ϕ calculada por el autor, radios tomados de la tabla periódica de elementos de Walter.

Railsback (2003) puso a disposición de la comunidad científica internacional una tabla periódica que organiza las especies iónicas en series de isopotencial. Los grupos de cationes se separan en rangos que van incrementando el valor ϕ : 1 a 2; 2 a 4; 4 a 8; 8 a 16; 16 a 32. Estos rangos se extienden desde los grupos principales (bloques s y p) hasta los grupos de transición (bloque d) y lantánidos y actínidos (bloque f). Así, se obtienen asociaciones de especies cuyas propiedades presentan comportamientos similares en cuanto a reactividad química. El incremento de ϕ traduce mayor densidad de carga en la especie catiónica, que se manifiesta como un mayor poder de polarizar las cargas eléctricas de especies que se encuentran en su entorno directo. Lo anterior produce el efecto de recuperación de carga electrónica (-) de los aniones con los que un catión se coordina.

Los metales de transición pertenecen al bloque d de la tabla periódica, grupos IB (3) a VIIIB (12), cuya electronegatividad es mayor que la de los grupos principales, por lo cual su tendencia a ceder los electrones de valencia es menos fuerte. El poder polarizante de estas especies es mayor, lo que ocasiona una recuperación de carga que genera compartición de electrones en la unión con los aniones y un cierto grado de covalencia en el enlace.

Los aniones, por su parte no tienen una tendencia tan clara porque su relación carga/radio es generalmente pequeña debido al mayor volumen que ocupa la nube electrónica cuando la especie gana electrones. Su comportamiento químico está más influenciado por el mayor valor de la electronegatividad, que los hace más susceptibles a atraer y mantener la carga electrónica (-), como es el caso del flúor y el oxígeno. Sin embargo, los no metales menos electronegativos atraen con menor fuerza a sus vecinos y comparten carga electrónica en el enlace.

2.2 Modelo de enlace iónico

Las especies cargadas eléctricamente se pueden asociar entre sí por la atracción de cargas opuestas, lo cual da origen a los enlaces iónicos, que unen cationes con aniones mediante transferencia de carga electrónica de los primeros hacia los segundos. Las cargas que se indican en cada caso son cargas nominales ideales. En realidad, los compuestos químicos poseen cargas parciales repartidas entre las dos especies que forman el enlace, debido a la ganancia o pérdida incompleta de la carga electrónica por efecto de la polarización indicada anteriormente. La explicación más sencilla dice que a medida que se acerca el catión al anión la energía potencial disminuye hasta un valor mínimo por atracción de cargas opuestas de acuerdo con las reglas de Coulomb. Sin embargo, los iones solamente se pueden acercar hasta una distancia mínima, que se conoce como "distancia internuclear de equilibrio", dentro de la cual ocurre una fuerte repulsión tanto entre las nubes internas de carga (-) como entre los núcleos de las dos especies con carga (+). Esta distancia define el radio iónico de cada especie y, por lo tanto, la longitud del enlace².

La mayor parte de la masa de un elemento está concentrada en el núcleo, mientras que la nube electrónica, que es muy poco densa, está constituida en su mayor parte por un volumen vacío donde se mueven los electrones. Sin embargo, la interacción entre iones tiene un comportamiento similar al de esferas rígidas que no pueden penetrar una dentro de la otra, como si se tratara de cuerpos sólidos. Este comportamiento orienta el modelo de enlace iónico, aunque la definición del límite de un ión es muy difícil de precisar, pues requiere determinar hasta dónde llega su nube electrónica. Esta distancia máxima depende de la interacción mutua que exista entre las diferentes especies iónicas de carga opuesta.

Adicionalmente, se conocen varios valores de radio iónico para una misma especie, que dependen del tipo y número de contraiones que se encuentren en su entorno, lo que define, a su turno, el número de coordinación. El modelo iónico predice que cada catión se rodea, en todas las direcciones, del mayor número de aniones que pueda tocar para obtener el mejor efecto de atracción. Para contrarrestar los excesos de carga, cada anión debe rodearse a su vez del mayor número posible de cationes. El resultado es una red empaquetada de cationes y aniones que se tocan mutuamente entre sí en una disposición que neutraliza las cargas opuestas, modelo a partir del cual se construyen los cristales iónicos. Si las especies poseen cargas iónicas de magnitud diferente, el número de iones que pueden interactuar para formar la red estará reducido a la proporción que permita la neutralización de las cargas eléctricas. Lo anterior se aplicará más adelante, en el capítulo 3, en la construcción de los modelos iónicos de minerales como halita (NaCl), fluorita (CaF2), rutilo (TiO2) y olivino (Fe,Mg)₂SiO₄, entre otros.

Enlaces iónicos puros no existen realmente en la naturaleza. Linus Pauling (1960) calculó los porcentajes de ionicidad de un enenlace en relación con la diferencia de electronegatividad entre las dos especies químicas. Esta lista aparece en las tablas periódicas publicadas para la enseñanza y ayuda a entender las propiedades de muchos compuestos. El valor más alto de ionicidad corresponde a la unión de un elemento de muy baja electronegatividad, como el sodio, con un elemento de muy alta electronegatividad, como el flúor. El porcentaje de ionicidad calculado está alrededor del 90 %. Otros enlaces entre metales y no metales poseen menor porcentaje de ionicidad, valor que disminuye progresivamente en la medida en que aumenta la electronegatividad de los metales y disminuye la de los no metales. Tal situación se observa hacia el centro de la tabla periódica. El valor "o" de diferencia de electronegatividad se obtiene cuando las dos especies que se enlazan corresponden a átomos del mismo elemento, sea este metal o no metal.

2.3 Modelo de enlace covalente

Si se parte de especies no metálicas, se sabe que estas pueden asociarse entre sí por medio de enlaces covalentes, en los que la carga electrónica de las dos partículas está repartida entre los dos núcleos. Es un enlace en el cual cada átomo aporta un electrón y logra que la especie adquiera una configuración más estable. Cada uno de los átomos posee electronegatividad alta, lo que induce a la captura de electrones. Sin embargo, ambos átomos poseen fuerzas de atracción similares que equilibran y localizan los electrones de enlace entre los dos núcleos, en orbitales que se deforman y se sobreponen. Los enlaces covalentes puros se presentan cuando se unen dos átomos del mismo elemento no metálico.

Existen teorías avanzadas sobre el modelo covalente, las cuales indican la formación de orbitales híbridos que combinan matemáticamente las formas probabilísticas de los orbitales simples. Otras teorías más elaboradas consideran la formación de orbitales moleculares, aunque su aplicación se vuelve muy compleja cuando se trata de moléculas que contienen más de dos átomos. Así, es común considerar la formación de orbitales mixtos entre s y p cuya simetría ayuda a explicar la formación y las propiedades de moléculas y compuestos covalentes.

Por ejemplo, la molécula de gas metano, CH₄, se forma por medio del enlace entre el electrón 1s de cada H, en orbitales híbridos que se producen por la deformación de un orbital s esférico, y tres orbitales p de forma lobular del átomo central de carbono (1s² 2s² 2p²). Para lograr este efecto, un electrón del orbital 2s pasa a un orbital 2p vacío, los cuatro orbitales contienen ahora cada uno un electrón (1s² 2s¹ 2px¹ 2py¹ 2pz¹) y la hibridación conduce a la formación de cuatro orbitales idénticos sp³, que se orientan en dirección simétrica desde el núcleo. Cada orbital híbrido comparte un electrón del carbono con un electrón del hidrógeno, lo que completa el orbital 1s de cada átomo de hidrógeno con dos electrones más (configuración del gas noble helio) y los cuatro orbitales sp³ del carbono con un electrón adicional cada uno (configuración del gas noble neón). El resultado es una molécula apolar que se puede inscribir en una figura tetraédrica con todos los orbitales llenos (figura 2.1.a).

El carbono, además, puede asociarse con otros carbonos por medio de enlaces covalentes simples para formar cadenas en las cuales los electrones de valencia que quedan disponibles forman enlaces covalentes simples con hidrógeno u oxígeno, principalmente, para formar moléculas de hidrocarburos y de multitud de especies orgánicas. También puede asociarse con otros carbonos por medio de enlaces dobles o triples, en los cuales la hibridación del orbital 2s ocurre con uno o dos orbitales p, en hibridaciones sp y sp² respectivamente. En estos casos, los otros orbitales p no se deforman y comparten sus electrones. Ejemplos de enlaces dobles son abundantes en las moléculas orgánicas, en las cuales la hibridación sp² orienta los átomos de carbono en ángulos de 120° en el plano, lo que permite la formación de ciclos de seis carbonos unidos por enlaces alternados simples y dobles, como en el caso de los compuestos aromáticos o en el de la estructura del grafito (figuras 2.1.b y 2.1.c).

El acetileno es un ejemplo de asociación de dos carbonos por medio de enlace triple con orbitales híbridos sp. El electrón que queda disponible de cada carbono se comparte con un átomo de hidrógeno, que a su vez comparte su único electrón, para formar la molécula gaseosa H-C=C-H por medio de enlaces simples (figura 2.1.d).

Si se toman los enlaces C-C que constituyen la estructura del diamante, los cuatro orbitales híbridos sp³ de cada carbono, cada uno con un electrón, se asocian con cuatro orbitales híbridos sp³, cada uno de un carbono vecino. Los enlaces covalentes que se producen en el carbono central logran completar los ocho electrones requeridos para su estabilización y, a su vez, permiten que los carbonos vecinos formen otros enlaces covalentes con más carbono. El resultado es una red simétrica de unidades tetraédricas que se extiende indefinidamente en el espacio formando uno de los cristales covalentes más perfectos y resistentes que existen en la naturaleza (figura 2.1.e).



Figura 2.1 Enlaces covalentes y estructura de algunos compuestos de carbono: a) metano, b) benceno, c) grafito, d) acetileno, e) diamante Fuentes: a) modificadas de Methane-2D-stereo.svg, 2006; Sp3-Orbital.svg, 2006; b) modificada de Benzene Representations-numbers.svg, 2010; c) Graphit gitter.svg, 2009; d) Ethyne-2D-flat. png, 2006; Acetylene-CRC-IR-dimensions-2D.png; e) modificada de Diamond Cubic-F lattice animation.gif, 2005.

Enlaces entre dos átomos de oxígeno (1s² 2s² 2px² 2py¹ 2pz¹) dan como resultado moléculas diatómicas en las que cada uno de dichos átomos comparte dos electrones p con su vecino, de modo que forman un enlace doble O=O y cada uno adquiere la configuración del neón. Esta molécula es independiente de otras moléculas de O₂ en condiciones ambientales y se comporta como gas. El carbono, a su vez, se puede asociar con dos átomos de oxígeno por medio de enlaces dobles en los cuales cada oxígeno comparte dos electrones, O=C=O, con lo cual completa la nube electrónica del carbono central. Esta molécula es apolar y también se comporta como gas en condicondiciones ambientales. Otros no metales —como hidrógeno, cloro, flúor y nitrógeno— producen especies diatómicas que constituyen los gases H-H, Cl-Cl, F-F, N=N, etc.

Finalmente, el enlace de tipo *covalente coordinado* es aquel en el cual un elemento, que se conoce como "ligando", aporta el par de electrones y el otro, el orbital que asocia dichos electrones a los dos núcleos.

2.4 Modelo de enlace metálico

Los átomos de un elemento metálico se pueden asociar entre sí por medio de un enlace de tipo metálico, distinto al covalente a pesar de que la diferencia de electro-negatividad es también cero. En este caso, las especies metálicas poseen bajo valor de electronegatividad, con tendencia a ceder carga electrónica. El resultado es la producción de una banda de valencia que integra los electrones liberados por cada átomo. Aunque la teoría es mucho más compleja, se puede simplificar en un modelo donde las cargas negativas de los electrones libres estabilizan el exceso de cargas positivas de cada catión metálico. El enlace metálico asocia las estructuras empaquetadas de cationes, que se repelen entre sí por poseer cargas del mismo signo (+) pero se estabilizan por la presencia de los electrones móviles de valencia. Los electrones se encuentran deslocalizados y se mueven libremente, lo que causa el brillo metálico y las propiedades conductoras de corriente eléctrica, entre otras.

2.5 Del triángulo al tetraedro de enlaces

Los caracteres iónico, covalente o metálico de los enlaces químicos pueden estar combinados en muchos compuestos, lo que amplía las posibilidades de reacción entre los elementos de la tabla periódica. El parámetro químico que determina el comportamiento del enlace es la electronegatividad promedio, si se comparan los enlaces covalentes con los metálicos, o la diferencia de electronegatividad (d χ), si se comparan los enlaces iónicos con los covalentes. Estas relaciones se pueden representar de manera simple en una figura triangular en la cual cada vértice corresponda a uno de los tres tipos de enlace teóricamente puro: iónico (I), covalente (C) y metálico (M) (figura 2.2).



Figura 2.2 Relación entre electrones (e⁻) en enlaces químicos de especies de interés en geología: triángulo de enlaces mixtos —iónico (I), covalente (C), metálico (M)

Fuente: modificada de Triángulo de Van Arkel-Ketelaar.svg, 2009.

2.6 Enlaces mixtos covalente-metálico

Los enlaces covalentes y los metálicos tienen en común que los átomos involucrados poseen una diferencia de electronegatividad nula o muy pequeña. Ahora bien, en el primer caso, se unen dos no metales de electronegatividad alta y en el segundo, dos metales de electronegatividad baja. Tal diferencia en la tendencia a atraer electrones determina que estos se encuentren deslocalizados y libres en una red de cationes en el enlace metálico, mientras que en los enlaces covalentes la carga electrónica está localizada entre los núcleos de los átomos que los forman.

Se descubre una relación entre estos dos tipos de enlace cuando se ordenan de acuerdo con el valor de la electronegatividad promedio de los elementos que los forman (figura 2.2). Si se parte del extremo F-F u O=O con χ de 4 y 3,6 respectivamente, se tienen los enlaces covalentes más puros, en los cuales los electrones de enlace se ubican mayoritariamente entre los dos núcleos. A medida que se asocian átomos de elementos no metálicos de menor electronegatividad, la localización de los electrones de enlace se vuelve menos rígida. Así, los enlaces S-S (χ = 2,6) o P-P (χ = 2,2) permiten una movilidad progresivamente mayor de los pares de electrones no enlazados de la capa de valencia en las estructuras cíclicas de S₈ o P₄.

La misma situación se presenta en enlaces dobles C=C (χ = 2,6) en los cuales quedan pares de electrones no enlazados que pueden moverse con mayor libertad en estructuras de tipo resonante, como en los ciclos aromáticos o el grafito (figuras 2.1.a, 2.1.b y 2.2), o en aniones como el carbonato CO²-₃, en el cual existen enlaces C-O y C=O resonantes (χ - = 3).

Lo anterior es característico de enlaces predominantemente covalentes que poseen un inicio de comportamiento metálico. Esta tendencia se vuelve mucho más marcada en los enlaces Si-Si o Ge-Ge, cuya $\chi = 1,9$ los sitúa en la parte intermedia de esta secuencia. Estos materiales son utilizados como semiconductores, debido a que los electrones de valencia se encuentran en bandas de energía que se mueven con la mayor libertad sobre la estructura del material (figura 2.2).

Los elementos metálicos de los grupos 1 y 2, que se asocian entre sí uniendo átomos del mismo u otro elemento, producen materiales conocidos como "metales" o "aleaciones". La baja electronegatividad promedio permite que los electrones de valencia se muevan libremente y generen las características físicas y eléctricas de los materiales metálicos.

2.7 Enlaces mixtos iónico-covalente

En un enlace iónico, los electrones de la especie catiónica metálica pierden influencia de su núcleo y su carga se transfiere, por atracción del núcleo, a la especie aniónica no metálica. Ocurre, por lo tanto, una cesión de carga electrónica hacia el entorno que da origen a especies iónicas cuya carga puede ser positiva (+) o negativa (-), las cuales se atraen electrostáticamente. Cuanta mayor sea la diferencia de electronegatividad, mayor será el carácter iónico del enlace. En el enlace covalente, por el contrario, la carga de los electrones está compartida entre ambos núcleos de dos especies no metálicas cuya tendencia es la atracción de carga electrónica. Lo anterior tendrá efecto sobre las propiedades físicas y químicas de compuestos y minerales, y, por lo tanto, sobre su comportamiento reactivo en el entorno natural, tema que se presenta en los capítulos 3 y 4.

Existe en realidad la tendencia de los átomos a contrarrestar estos efectos. Cuando un catión se asocia con un anión por medio de un enlace iónico, la carga electrónica (-) del anión es atraída por el núcleo (+) del catión. Ocurre entonces una polarización de la carga negativa del anión, que se concentra entre los dos núcleos y es, por lo tanto, parcialmente recuperada por el catión. Este efecto produce una compartición parcial de los electrones que le confiere al enlace un cierto carácter covalente. Como se mostró al comienzo del capítulo, enlaces iónicos puros no existen en la naturaleza debido a este efecto polarizante de los cationes sobre los aniones, que se vuelve más importante a medida que disminuye la diferencia de electronegatividad entre las dos especies químicas que forman tales enlaces. Si se toma el ejemplo de una serie de cloruros asociados con diferentes elementos, se encuentra que el orden de ionicidad es Na⁺ > Mg²+ > Al³+ > Si⁴+ (figura 2.2). De acuerdo con la tabla de Pauling, el enlace Na-Cl es 67 % iónico; el Mg-Cl, 55 %, y el Si-Cl, 30 %. Si se ordena la serie con no metales, se parte de d χ = o para el enlace Cl-Cl, que tiene o % de carácter iónico (enlace covalente puro). Los enlaces Cl-O, Cl-S y Cl-C adquieren un pequeño carácter iónico a medida que aumenta progresivamente la d χ : el elemento más electronegativo atrae con mayor fuerza los electrones del enlace covalente y le confiere tal carácter.

Los enlaces del oxígeno con los diferentes elementos siguen la misma tendencia. El enlace Si-O con $d\chi = 1,7$, se sitúa en el punto intermedio entre el iónico y el covalente. Se atribuye a este enlace un carácter intermedio cercano al 50 %. Los enlaces del oxígeno con elementos metálicos menos electronegativos —aluminio, calcio, magnesio, sodio o potasio— presentan mayor carácter iónico (entre 50 % y 84 %). Por el contrario, en los enlaces de oxígeno con elementos no metálicos predomina y aumenta el carácter covalente cuando los no metales son más electronegativos: H-O (39 % iónico), S-O o C-O (22 % iónico o 78 % covalente), N-O (94 % covalente) y finalmente O-O (100 % covalente).

2.8 Enlaces mixtos iónico-metálico

Finalmente, si se parte del enlace entre el metal sodio y los diferentes elementos (figura 2.2), a medida que disminuyen la diferencia de elec-

tronegatividad y la electro-negatividad promedio se pasa del enlace más iónico, Na-Cl ($\overline{\chi} = 2$), al más metálico, Na-Na ($\overline{\chi} = 0,9$). Enlaces metálicos en aleaciones poseen un ligero carácter iónico, como por ejemplo la reconocida asociación en núcleos planetarios de ferroníquel.

En realidad, algunos materiales geológicos presentan una mixtura entre los tres tipos de enlace, cuando se asocian elementos no metálicos con metálicos cuyas electronegatividades son parecidas. Estas especies se sitúan en la región intermedia de la tabla periódica, que involucra elementos de transición o metales de electronegatividad alta unidos con no metales de electronegatividad baja, como el azufre, o semimetales, como el arsénico o el selenio. En estos casos, los enlaces son una mezcla del covalente con débil carácter iónico y algún grado de carácter metálico. Ejemplos comunes son los enlaces Fe-S, Cu-S, Fe-As o Pb-S en minerales como pirita (FeS₂), calcopirita (Fe-CuS₂), arsenopirita (FeAsS), galena (PbS), entre muchos otros.

2.9 Fuerzas de atracción débiles

Además de los enlaces principales, indicados en los numerales anteriores, existen interacciones más débiles entre un ión y una molécula polar que produce atracciones de tipo electrostático. Tal es el caso de cationes o aniones asociados con moléculas de agua en una reacción de hidratación (figura 2.3).



Figura 2.3 Aplicación del tetraedro de enlaces de Grimm (1928) a la afinidad geoquímica de los elementos Fuente: Laing, 1993.

Otras moléculas o átomos de elementos no metálicos, conocidas como "fuerzas de Van der Waals", inducen atracciones débiles cuando se encuentran a corta distancia, lo que permite su cristalización a bajas temperaturas. Estos enlaces y los considerados anteriormente pueden producir estructuras moleculares que constituyen un cuarto vértice en los diagramas del triángulo de enlaces químicos: I-C-M-Molecular/Van der Waals (propuesto por Grimm en 1928 y publicado por Laing, 1993).

En Chemogenesis Web Book se pueden consultar los temas: "van Arkel-Ketelaar triangles of bonding" y "Tetraedra structure, bonding and material type" (Leach, 1999-2014).

2.10 Afinidad geoquímica de elementos
Si se separa el triángulo de enlaces por medio de líneas que unen el punto medio de cada lado con cada uno de los lados vecinos, se obtiene una figura dividida en cuatro campos triangulares iguales (figuras 2.2 y 2.3). Los tres triángulos cuyo vértice es el del triángulo original se pueden considerar campos donde predomina el enlace correspondiente a su vértice: I, C, M. El triángulo central, cuyos vértices se sitúan en el centro de cada lado, corresponde a un campo donde los enlaces son mixtos (I-C-M).

En la aplicación para las geociencias, cada tipo de enlace ayuda a reconocer la afinidad química de los elementos y su distribución en el planeta Tierra:

- Los enlaces metálicos caracterizan materiales que se concentran en el núcleo terrestre, cuya distribución geoquímica —descrita por Goldschmidt (1958) — corresponde a los elementos de afinidad siderófila: hierro y níquel principalmente. La proporción de hierro es cercana al 95 % respecto al níquel, que estaría presente en un 4 %. Muchos meteoritos metálicos encontrados sobre el suelo terrestre han sido analizados y arrojan estos valores en forma de aleaciones con estructura mineral del tipo espinela.
- Los enlaces iónicos caracterizan a los óxidos y minerales silicatados que se distribuyen en la corteza bajo la forma de ácidos y bases duras de Lewis, cuando su afinidad geoquímica los asocia a elementos *litófilos* (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, O). Según la definición de Lewis, el ácido es un catión que se rodea de aniones o moléculas, especies básicas, que actúan como ligandos. Los ácidos duros son, por su parte, los cationes de los elementos metálicos de electronegatividad baja que se unen con aniones o moléculas de elementos de electronegatividad alta por medio de enlaces iónicos en los cuales el par de electrones está cedido al ligando. Entre ellos se destacan las asociaciones de los metales de los grupos IA (1), IIA (2) y IIIA (13) con espe-

especies de oxígeno que aportan el par de electrones —óxido, hidroxilo o agua (:O²-, :OH⁻, :OH₂)—, halógenos (:Cl⁻) u oxianiones —algunos de los cuales actúan como ligandos y otros no (CO₃²-, NO⁻₃, PO³-₄, SO²-₄, SiO⁴-₄).

- Los conceptos de "acidez" y "basicidad" de Lewis implican la formación de enlaces en los cuales una especie, que es la base, participa donando un par de electrones mientras que la otra, que es el ácido, lo recibe. Este concepto amplía las posibilidades de la reactividad ácido-base a medios no acuosos. Por ejemplo, las reacciones que ocurren en los materiales fundidos entre especies metálicas, como el Mg²+ o el Fe²+, pueden aceptar un par electrónico de una especie como el O²- o el SiO⁴- 4 para formar minerales ferromagnesianos, como olivino (Fe,Mg)₂SiO₄ o silicatos ricos en aluminio y elementos alcalinos, como los feldespatos de la serie sódico-cálcico: albita (NaAlSi₃O₈) y anortita (CaAl₂Si₂O₈). Los cationes metálicos actúan como ácidos y el anión óxido o silicato actúa como base.
- Los enlaces mixtos caracterizan los elementos que, se cree, se acumulan en la parte externa del núcleo terrestre, cuya afinidad se define como *calcófila*: metales de transición y azufre que corresponden a ácidos y bases blandas de Lewis. Los elementos metálicos más electronegativos de los grupos de transición se unen con no metales menos electronegativos por medio de enlaces covalentes. La especie metálica es el ácido blando y la especie aniónica más común, sulfuro (:S²-), es la base blanda que comparte el par electrónico en el enlace. Los elementos que se asocian con estos tipos de enlaces son reconocidos por la afinidad calcófila que caracteriza a los sulfuros de elementos de transición (pirita, galena, etc.). El hierro y varios metales de transición se comportan como ácidos de Lewis intermedios, lo que explica la versatilidad en sus asociaciones químicas: se

pueden ligar tanto con el oxígeno como con el azufre.

- La presencia de azufre en el núcleo se ha deducido por técnicas indirectas que correlacionan la densidad y la respuesta de las ondas sísmicas. El contenido de azufre estaría entre el 9 % y el 13 % de la masa del núcleo.
- Los enlaces covalentes caracterizan los elementos que se acumulan en el agua y en la atmósfera terrestre y cuya afinidad se define como hidrófila o atmófila: oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, carbono, gases nobles. En ambos casos se pueden generar atracciones débiles que los separan, de acuerdo con el comportamiento químico, hacia el cuarto vértice del tetraedro de enlaces (figura 2.3).

2.11 EL PROCESO METALÚRGICO Y LA DIFEREN-CIACIÓN GEOQUÍMICA DE LA TIERRA

Goldschmidt (1958) sugirió que los componentes de la Tierra se separaron en cuatro fases: primero el núcleo metálico, luego una zona intermedia de sulfuros, más adelante la corteza de silicatos y finalmente una fase gaseosa (la atmósfera). En los procesos metalúrgicos se produce también la separación en tres fases líquidas no miscibles y una fase gaseosa. Si se hace un símil entre las capas que constituyen la Tierra desde el centro del planeta hasta su capa atmosférica y los productos generados durante la fabricación de hierro en la industria siderúrgica, se encuentra que existe una relación estrecha en esos dos procesos desde el punto de vista químico. Debe recordarse que es una primera aproximación, ya que las reacciones que ocurren en el alto horno son mucho menos complejas y se dan en condiciones de reacción a presión atmosférica³.

El núcleo metálico de la Tierra se asemeja al hierro fundido producido durante el calentamiento de un mineral de hierro en atmósatmósfera reductora a la alta temperatura del alto horno. La colada fundida, cuya densidad es mayor de siete, escurre, va al fondo y se recoge en la parte inferior del horno. Una capa enriquecida en especies metálicas asociadas al azufre, producto de la reacción entre sulfuros y metales de transición, corresponde a la capa calcófila de la Tierra que se sitúa encima del núcleo y debajo del manto. En el alto horno, esta capa nada sobre la colada debido a que se caracteriza por una menor densidad y es inmiscible con el líquido metálico.

El vidrio, rico en sílice, aluminio, elementos alcalinos y alcalinotérreos asociados, forma durante el proceso la capa de escoria que se denominada "ganga" y proviene de la fusión de la fracción silicatada que acompaña al mineral de hierro. Esta capa es menos densa que las anteriores y flota encima de ellas. Se recupera como una nata sobre las capas más densas y puede separarse por ser inmiscible y más ligera. El ambiente en el cual se produce esta fase es más oxidante que los anteriores. En la Tierra corresponde químicamente a la fase de formación de la capa litófila que constituye la corteza.

Finalmente a la atmósfera salen vapor de agua y gases producidos por la combustión del carbón (coque) utilizado durante el proceso de reducción del mineral de hierro: CO_2 , SO_2 , H_2O , aire (O_2 , N_2). Estos productos volátiles corresponden a la capa de afinidad atmófila de la Tierra.

En conclusión, los tipos de enlace y la reactividad de los elementos son la clave para establecer y entender la interrelación entre procesos geológicos y geoquímicos, objeto del presente curso. Los ambientes endógenos que involucran condiciones termodinámicas de altas presiones y temperaturas, junto con el tiempo de evolución de la Tierra, son materia de estudio que se debe incorporar y abordar en cursos más avanzados de geoquímica.

Notas al pie

1Según la International Union of Pure and Applied Chemistry (Iupac, 2014, p. 264), "especie química" se refiere a átomos, moléculas, iones o radicales definidos como un conjunto de entidades idénticas que pueden explotar el mismo nivel de energía en una escala de tiempo característica y definida.

2Para mayor detalle, consultar la figura 7.1, "Equilibrium internuclear distance", en Gill (1996, p. 113).

3Ilustraciones de altos hornos y sus reacciones químicas abundan en la literatura. Para mayor información se puede consultar en Google.

CAPÍTULO

- 3 -

PRINCIPIOS DE CRISTALOQUÍMICA

-El modelo estructural de los cristales metálicos ayuda a entender la estructura de los cristales iónicos.

 —La relación de cargas, radios y electronegatividad define las propiedades de los materiales geológicos.

—Densidad, energía de enlace, dureza y reactividad química se predicen con modelos cristaloquímicos.

Los materiales geológicos presentes en las fases sólidas de la Tierra han sido estudiados de manera directa en las rocas que afloran en o cerca de la superficie, o indirectamente en los meteoritos provenientes de otros cuerpos celestes. La información obtenida, junto con resultados de técnicas indirectas de geofísica, ha permitido reconstruir la posible estructura interna de la Tierra a escala macroscópica. Las consideraciones del capítulo anterior, que ponen en estrecha relación la estructura de la Tierra y la afinidad geoquímica de los elementos (siderófilos, calcófilos, litófilos y atmófilos) con los diferentes tipos de enlaces, obligan a abordar la génesis de las estructuras a escala microscópica. La organización de las especies químicas en redes cristalinas permite aproximarse a varias de las propiedades de las capas y los cuerpos de roca del núcleo, el manto y la corteza terrestre. Condiciones termodinámicas como altas presiones y temperaturas al interior de la Tierra deben ser tenidas en cuenta para explicar las propiedades y el comportamiento de estas capas. Sin embargo, el simple estudio de la estructura cristaloquímica ayuda a entender muchos de los procesos que han dado origen a los minerales que constituyen las rocas.

3.1 Modelos de estructuras cristalinas

Las estructuras cristalinas presentan disposiciones regulares de sus átomos o iones, los cuales tienen posiciones fijas en las intersecciones de retículos que constituyen los vértices de figuras geométricas. La celda unitaria se define como la unidad de volumen que se repite en las tres dimensiones y cuya longitud de aristas y ángulos determina el tipo de red cristalina. Los manuales de cristalografía y ciencia de materiales explican de manera exhaustiva la existencia de siete tipos de celdas unitarias sencillas que representan los reconocidos sistemas cristalinos: *cúbico, tetragonal, ortorrómbico, mono-* monoclínico, triclínico, hexagonal y romboédrico. El sistema cúbico es el más regular, con lados iguales y ángulos de 90°. El sistema más complejo es el triclínico, con todos los lados y ángulos de valor diferente. El sistema hexagonal tiene dos aristas iguales, dos ángulos rectos y uno de 120°. Los otros sistemas se caracterizan por tener uno o dos lados diferentes y valores de ángulos variados. A partir de estas celdas unitarias simples se reconocen las clásicas catorce *redes de Bravais*, que aparecen cuando los átomos o iones de las redes simples se localizan en posiciones adicionales a los vértices de la celda unitaria, ya sea en el centro o en las caras de esta.

Para efecto de reconocer algunas de las estructuras cristaloquímicas que identifican varios de los minerales más comunes, se abordan en este numeral los modelos de cristales formados por enlaces metálicos, iónicos y covalentes en los sistemas cúbico y hexagonal (Pauling, 1960; Fife, 1964; Rodgers, 1995).

3.1.1 Cristales metálicos

Los elementos que se asocian por medio de enlaces metálicos se organizan en estructuras cristaloquímicas constituidas por cationes del elemento cuyas cargas positivas son contrarrestadas por las cargas negativas de electrones deslocalizados en la red cristalina. Los estudios estructurales basados en técnicas de difracción de rayos X han demostrado que la organización interna consiste en partículas de esferas sólidas empaquetadas y rodeadas por partículas iguales, pero con un número de coordinación que varía. El tipo de empaquetamiento se deduce de la organización de las esferas en los diferentes planos. Así, existen varias formas de arreglo, las más comunes se presentan a continuación (figura 3.1).

En el empaquetamiento cúbico las esferas pueden estar organizadas en fase en los tres ejes cartesianos, con capas de cationes superpuestos que forman una celda unitaria cúbica simple (cs). Esta unidad se repite a lo largo de los tres ejes cuando se corta el cubo uniendo los centros de cada uno de los átomos que forman los vértices de la figura. Del cálculo geométrico se deduce que cada fragmento contenido en el cubo corresponde a 1/8 de esfera con el centro en cada uno de los ocho vértices. La suma es una esfera completa que ocupa el 52 % del volumen del cubo. El ejemplo es el galio (figura 3.1.a).

Otro arreglo muestra a los cationes en fase en el plano, como en el caso anterior, pero la segunda capa desfasada de la primera de tal manera que un catión se ubica en la cavidad que queda entre cuatro esferas de la primera capa. La tercera capa, por su parte, está en fase con la primera. La figura geométrica de la celda unitaria es la forma cúbica centrada en el cuerpo (BCC), en la cual una esfera central se encuentra rodeada por ocho esferas en los vértices del cubo. El corte desde el núcleo de cada vértice contiene una esfera central más 8/8, lo que da en total dos esferas completas cuya ocupación es el 68 % del volumen. El ejemplo es el hierro (figura 3.1.b).

Otra organización estructural es la de capas de cationes en arreglo hexagonal en el plano, que se superpone a una segunda capa desfasada de la primera, de manera que cada esfera se sitúa en el espacio que queda entre tres esferas de la primera capa. La tercera capa está desfasada tanto de la segunda como de la primera, lo que genera una celda unitaria más compleja, que toma la forma cúbica centrada en las caras (*face cubic centered*, FCC). En este caso, la figura cúbica contiene 1/8 de esfera centrada en cada vértice (8/8) y 1/2 esfera en cada cara (6/2), lo que da un total de cuatro esferas completas en la celda unitaria. Esta estructura posee un empaquetamiento con 74 % del volumen ocupado por las esferas. El ejemplo es el níquel (figura 3.1.c).



Figura 3.1 Empaquetamiento de cationes en el modelo del enlace metálico: a) cúbico simple (cs)—ejemplo: galio—, b) cúbico centrado en el cuerpo (BCC, por sus siglas en inglés) —ejemplo: hie rro—, c) cúbico centrado en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) —ejemplo: níquel—. Número de esferas y porcentaje de ocupación en cada celda unitaria

Fuente: Cubic crystal system, s. f.

3.1.2 Cristales iónicos

Al igual que el modelo de los cristales metálicos considerados anteriormente, los cristales iónicos están constituidos por el empaquetamiento de aniones, esferas compactas cuyo volumen generalmente es mayor que el de los cationes. La organización cristaloquímica consiste en el esqueleto de aniones que forman unidades cúbicas simples (cs) o cúbicas centradas en las caras (FCC) con los cationes que ocupan los espacios vacíos o cavidades que quedan entre los aniones. Se presentan algunos ejemplos de modelos comunes a muchos de los minerales más conocidos. Otras figuras más complejas se pueden consultar en los manuales de mineralogía (por ejemplo, Klein & Dana, 2002) y serán objeto de investigación en las prácticas de laboratorio.

La celda cúbica simple ubica un catión de tamaño similar al anión en el centro del cubo, que toma la misma ubicación que la esfera central de un cristal metálico con celda unitaria centrada en el cuerpo. En este caso —contrario al cristal metálico de estructura BCC, donde todas las partículas son del mismo elemento—, el catión pertenece a un elemento metálico diferente al anión, que pertenece al elemento no metálico. El catión se encuentra asociado con ocho aniones en una cavidad que se inscribe en el poliedro de coordinación cúbico que contiene 8/8 = 1, en una relación estequiométrica 1:1. Esta estructura ampliada en el espacio tridimensional produce un empaquetamiento de cationes en una estructura cúbica simple, coordinados con los aniones que se encuentran empaquetados en otra estructura complementaria desfasada de la primera. El ejemplo escogido es Cs⁺Cl⁻ (figura 3.2.a).

Los empaquetamientos de aniones en el plano que producen las celdas cúbicas centradas en las caras dan origen a cavidades más pequeñas que en el caso anterior. Existen cavidades de coordinación seis, que se centran en un poliedro de coordinación octaédrico (ocho caras y seis vértices), y cavidades de coordinación cuatro, que se inscriben en poliedros de coordinación tetraédricos (cuatro caras y cuatro vértices). Las cavidades octaédricas se sitúan en el centro del cubo y en el espacio que queda entre los aniones que forman las doce aristas del cubo. Cada arista, cortada en dos planos perpendiculares a las caras adyacentes del cubo, da lugar a fracciones de 1/4 de esfera. La celda unitaria posee, por lo tanto, 12/4, es decir, tres cavidades octaédricas, más una cavidad central completa, lo que suma en total cuatro cavidades octaédricas. Las cavidades tetraédricas se sitúan debajo de cada vértice del cubo, lo que genera en total ocho cavidades tetraétetraédricas completas. La celda unitaria de aniones está constituida por 1/8 de esfera en cada vértice del cubo (8/8) y 1/2 esfera en el centro de cada cara del cubo (6/2). Al sumar las fracciones, se obtienen en total cuatro aniones completos en la celda unitaria. El ejemplo clásico de este tipo de cristal es el Na⁺Cl⁻, en el cual los cationes se sitúan en todas las cavidades octaédricas, lo que arroja en total cuatro cationes y cuatro aniones en relación estequiométrica 1:1 en la estructura cúbica centrada en las caras de aniones (figura 3.2.b).

La estructura ampliada ayuda a reconocer que el empaquetamiento de aniones ocurre en planos paralelos orientados 45° respecto al cubo, y que los cationes también se organizan en planos paralelos intercalados con los aniones. Todas las posiciones octaédricas están ocupadas, pero las cavidades tetraédricas se encuentran vacías. Los aniones se sitúan a su vez en cavidades octaédricas formadas por la estructura cúbica centrada en las caras de cationes.



Figura 3.2 Empaquetamiento de cationes en el modelo de enlace iónico: a) cúbico simple (cs)—Cs⁺Cl⁻—, b) cúbico centrado en las caras (FCC) —Na⁺ClFuente: a) modificada de Caesium-chloride unit-cell-3D, 2007; b) modificada de Sodium chloride-unit-cell-3D.png, 2007.

3.1.3 Cristales covalentes

Finalmente, el modelo de cristales covalentes se diferencia de los anteriores en que los elementos se asocian por medio de orbitales con electrones compartidos orientados por los enlaces que salen de las nubes electrónicas en direcciones específicas, contrario a lo que ocurre en los cristales metálicos y iónicos, que se caracterizan por no estar orientados en ninguna dirección preferencial —por ejemplo, el diamante— (figura 2.1.e).

3.2 Poder polarizante de cationes, formación de enlaces mixtos

La relación carga/radio, conocida como "potencial de ionización" o "poder polarizante", determina la densidad de carga de los cationes y tiene efecto sobre la transferencia de electrones en un enlace iónico (figura 3.3).

Los cationes con $\phi < 1$, como K⁺ o Na⁺, liberan con facilidad el electrón de valencia que se transfiere al anión, mientras cationes con mayor carga y menor radio (> ϕ) recuperan carga electrónica del anión, lo que se traduce en una cierta covalencia. A mayor ϕ , el enlace producirá una mayor polarización de la carga del anión y será más covalente, como en los casos de Al³+ y Si⁴+, en los cuales el enlace es aproximadamente un 50 % covalente.



Figura 3.3 Poder polarizante o potencial iónico: relación carga/radio de cationes $(z^+/r^+ = \phi)$

Fuente: Gill, 1996, fig. 7.7, p. 165, con el amable permiso de Springer Science+Business Media B.V.

Para cationes con \u03c6 mayor de 10, como C⁴+, P⁵+ o S⁶+ la polarización es tan fuerte que el enlace con un anión como el O²- es predominantemente covalente. En el caso de enlaces covalentes que ocurren entre dos no metales, el elemento que posee la mayor electronegatividad atrae con mayor fuerza los electrones de valencia del otro elemento. Se produce entonces una polarización de la carga electrónica que estaba repartida entre ambos núcleos y se crean cargas parciales positiva y negativa, lo que brinda al enlace un cierto grado de ionicidad. La covalencia pura solamente existe cuando los dos átomos que forman el enlace son del mismo elemento y, por lo tanto, los electrones se reparten equitativamente entre ambos núcleos.

Como se indicó en el capítulo anterior, la diferencia de electronegatividad es una excelente medida para predecir el carácter iónico o covalente de un enlace. El ejemplo de los enlaces entre el oxígeno y diferentes elementos no metálicos, semimetálicos y metálicos da una medida adecuada de esta tendencia:

oxiBeilo							
Enlace	dχ	% carácter iónico	% carácter covalente				
0-0	o	o	100				
O-N	0,5	6	94				
O-C	1	22	78				
O-S	1	22	78				
O-P	1,4	39	61				
O-H	1,4	39	61				
O-Si	1,7	51	49				
O-Fe	1,7	51	49				
O-Al	2	63	37				
O-Mg	2,3	73	27				
O-Ca	2,5	79	21				
O-Na	2,6	82	18				
O-K	2,7	84	16				

Tabla 3.1 Carácter iónico de los enlaces de distintos elementos con

Fuente: datos calculados a partir de la relación de Pauling en la tabla periódica de Walter.

Los enlaces del oxígeno con no metales son covalentes con ionicidad baja. Estos enlaces son comunes en la formación de especies oxianiónicas, como nitratos (NO₃⁻), carbonatos (CO₃²-), sulfatos (SO₄²-) y fosfatos (PO₄³-).

El enlace covalente polar O-H confiere al H₂O las características de dipolo responsable de las propiedades especiales de esta molémolécula, que se discutirán con detalle en el capítulo siguiente.

El enlace Si-O se puede representar de dos maneras: a) como un enlace iónico en el cual la relación $r^+/r^- = 0,26$ asigna un número de coordinación 4 en un modelo de empaquetamiento iónico, con poliedro de coordinación tetraédrico; b) como el enlace covalente entre cuatro orbitales híbridos sp³ del Si, que comparten electrones con orbitales p de cuatro átomos de oxígeno orientados hacia los vértices de una figura tetraédrica. Ambos modelos coinciden en la forma, aunque se puede deducir que solamente la mitad de la carga electrónica del silicio central es transferida a los oxígenos asociados en una estructura de fórmula SiO⁴-_A con carga formal 4⁻ (figura 3.4).



Figura 3.4 Enlace Si-O: a) según el modelo iónico, b) según el modelo covalente, c) estructura FCC de cristobalita (SiO₂)

Fuentes: a) Silicate-tetrahedron-plan-view-2D.png, 2007; b) Silicate te-

trahedron.svg, 2013; c) Sp3-Orbital.svg, 2006.

3.3 Relación de radios y cargas en cristaloquímica

La relación de radios entre catión y anión determina el volumen que ocupan las dos especies y, por lo tanto, el número de cationes que se pueden acomodar alrededor de un anión. La relación de cargas entre catión y anión controla el número máximo de cationes en la red para que la carga neta del cristal sea teóricamente igual a cero.

3.3.1 Relación de radios

El número de coordinación que determina el tipo de poliedro en el que se acomodan los cationes determina también el tamaño relativo de cada especie. La relación de radios entre catión y anión para una coordinación perfecta es, de acuerdo con los cálculos trigonométricos:

Número de coordinación 4 (tetraédrico) 6 (octaédrico) 8 (cúbico) Relación de radios $(2 \frac{1}{2} - 1) = 0,414 (3 \frac{1}{2} - 1) = 0,732 (4 \frac{1}{2} - 1) = 1$

En realidad, los cationes se comportan como esferas elásticas que se pueden comprimir, expandir o deformar por las interacciones con partículas que se encuentran en su entorno directo. Como se indicó, el número de aniones en coordinación con el catión en las diferentes estructuras cristaloquímicas produce cavidades de diferentes tamaños. La interacción con un número mayor de partículas de carga opuesta produce el efecto expansivo del catión. Por lo tanto, el radio de los cationes puede variar a medida que cambia el número de coordinación. Los radios de Shannon-Prewitt dan cuenta de estas variaciones para cada especie catiónica (tabla 3.2).

Número de coordinación	4	6	8
Radio iónico (A) : Cs ⁺	(5)	1,81	1,88
Ca ² +	1	1,14	1,26
Na ⁺	1,13	1,16	1,32
Mg ² +	0,71	0,86	1,03
Al3+	0,53	0,67	2
Si4+	0,4	0,54	22

Tabla 3.2 Número de coordinación de algunos cationes y radio iónico de Shannon-Prewitt

Fuente: Rodgers, 1995.

Los aniones tienen un exceso de electrones que completan la capa de valencia y generan repulsiones entre cargas negativas, las cuales a su vez obligan a la expansión de la nube. El tamaño del anión no se ve afectado de manera importante cuando la densidad de carga de los cationes asociados aumenta, solamente se produce un cierto grado de polarización.

En la naturaleza la relación de radio catión/anión es menos rígida de lo que indican los modelos de esferas compactas. Existe un rango que predice el tipo de cavidad en la que se pueden acomodar los cationes en las estructuras de aniones, pero que no cumple con el valor exacto calculado matemáticamente:

Número de coordinación 4 (tetraédrico) 6 (octaédrico) 8 (cúbico) Relación de radios 0,225 a 0,414 0,414 a 0,732 0,732 a 1

El enlace de oxígeno con los elementos metálicos de menor electronegatividad sigue el modelo iónico, en el cual el número de coordinación y la acomodación de cationes y aniones en una red iónica vienen dados por la relación carga/radio (tabla 3.3).

Catión	Relación de radios (r ⁺ /r²- _O)	Coordinación			
Si4+	0,26	4 (tetraédrica)			
Al ³⁺ IV	0,36	4 (tetraédrica)			
Al ³⁺ VI	0,46	6 (octaédrica)			
Mg ²⁺	0,61	6 (octaédrica)			
Fe ² +	0,65	6 (octaédrica)			
Ca ² +	0,91	8 (cúbica)			
Na ⁺	0,94	8 (cúbica)			
K+	1,27	12 (dodecaédrica)			

Tabla 3.3 Relación de radios metal-óxido (r⁺/r²-_O) y número de coordinación

Fuente: modificada de Gill, 1996.

3.3.2 Relación de cargas

La red cristalina que se genera cuando se asocian cationes y aniones está dada por la relación r^+/r^- , que fija el número de coordinación y está controlada por la relación de cargas z^+/z^- , la cual determina la relación estequiométrica. Los aniones, en general, forman la estructura del cristal y los cationes se acomodan en las cavidades que quedan entre ellos.

Tabla 3.4 Cristales según el modelo iónico: relación de cargas (z⁺/z⁻), estequiometría (εQ), estruc tura de aniones (E.a), número de coordinación (NC), diferencia de electronegatividad (dy)

Catión	Anión	$\langle z^*/z \rangle$	EQ	E.a	NC	dχ	% iónico
Ca2*	F.	1/2	1:2	08	8	83	89
K*	a	1/1	1:1	CS	8	2,2	70
Na*	Cl	1/1	1:1	FCC	6	2,1	67
Ca2+	Cl	1/2	1:2	FOC	6	2	63
Mg ^z	C	2/1	1:2	FCC	6	1,8	55
Fe ²⁺	Ct	2/1	1:2	FOC	6	1,2	30
K*	O^2	1/2	2:1		12	2,7	84
Na*	O2-	1/2	2:1	68	8	2,6	82
Ca ²⁺	O ²	2/2	1:1	CS	8	2,5	79
Mg ²⁺	O2	2/2	1:1	FCC	6	2,3	74
Al ⁵⁺	O2	3/2	2:3	FCC	6	2	63
Ti ⁴⁺	O^2	4/2	1:2	FCC	6	2	63
Fe ²⁺	O2-	2/2	1:1	FOC	6	1,7	51
Si**	O ²	4/2	1:2	FCC	4	1,7	51
Zn2+	S ^b	2/2	1:1	FCC	4	0,9	19
Pb ²⁺	S ²	1/1	1:1	FCC	6	0,7	12
Fe2*	(S.) ²	2/2	1:1	FCC	6	0,7	12

Fuente: Rodgers, 1995.

3.4 Redes cristalinas según el modelo iónico

Una diferencia de electronegatividad entre catión y anión mayor de 50 % determina la predominancia de enlaces iónicos y la aplicación de los modelos de empaquetamiento. Estas asociaciones caracterizan a los elementos de afinidad litófila en la Tierra. La relación de carga (z^+/z^-) determina el número de cationes que pueden entrar en la celda unitaria.

El sistema cúbico simple que toma CsCl en coordinación 8 ubica cada cesio en el centro de la celda cúbica (figura 3.2.a). En la fluorita (CaF₂), por su parte, el catión se ubica en cavidades de coordinación 8 con una estructura de fluoruro cúbica simple, pero es el calcio el que está presente en medio de las celdas cúbicas (figura 3.5.a). Si se toma la red de cationes calcio, la estructura es cúbica centrada en las caras (FCC), con los aniones fluoruro en posición tetraédrica. La celda que se construye está constituida por cuatro cationes calcio que corresponden a la suma de fragmentos (de 1/8 en los vértices y de 1/2 en las caras del cubo). La relación de cargas obliga a que se acomode el doble de fluoruro que de calcio en la red cristalina. Como en la celda cúbica centrada en las caras existen ocho cavidades tetraédricas, el mineral se puede visualizar como la estructura de calcio cúbica centrada en las caras con todas las posiciones tetraédricas ocupadas por fluoruro.



Figura 3.5 Modelos iónicos de cristales con diferente relación de carga: a) fluorita — $Ca^2+F_2^-$, b) rutilo — $Ti^4+O^2_2$ Fuentes: a) Fluorite-unit-cell-3D.png, 2007; Calcium-fluoride-3D-ionic.png, 2007; b) Rutile structure.png, s. f.; Rutile.htm, s. f.

Por ejemplo, los cationes divalentes en los cloruros están en una relación 1:2. Si el sistema es cúbico centrado en las caras (FCC), como el del NaCl, con cationes de coordinación 6 —Mg²+, Fe²+ o Ca²+—, solamente la mitad de las cavidades octaédricas estarán ocupadas.

En los cristales de los óxidos, aquellos cationes con relación de carga 1:1 en coordinación 6, como MgO o FeO, poseen estructura cúbica centrada en las caras de NaCl, con todas las cavidades octaéoctaédricas ocupadas; en aquellos con relación de cargas 2:1 en coordinación 6, como el rutilo (TiO2), el catión ocupa solamente la mitad de las cavidades octaédricas (figura 3.5.b). Un catión muy pequeño, como el silicio, se aloja en cavidades tetraédricas en un sistema cúbico centrado en las caras de SiO2. En este caso, por la relación de cargas solamente dos cavidades estarán ocupadas en la celda unitaria, que posee cuatro aniones. El mineral característico de esta organización estructural es la cristobalita, polimorfo de alta temperatura del mineral común cuarzo (figura 3.4.c). En las estructuras cúbicas simples de Na O y CaO, los cationes se ubican en la cavidad cúbica del centro de las celdas unitarias. El calcio ocupa todas las cavidades cúbicas; sin embargo, el sodio contiene el doble de partículas que el oxígeno, por lo cual la celda unitaria estará constituida por los cationes sodio que forman el cubo, con el anión óxido (O2-) localizado en el centro de una estructura conocida como "de tipo antifluorita" que, por la relación estequiométrica, solamente estará presente en una de cada dos celdas.

3.5 Redes cristalinas con enlaces mixtos

Los cristales en los que la diferencia de electronegatividad es menor del 50 % no cumplen con el modelo de los cristales iónicos debido al alto carácter covalente del enlace. Es el caso de muchos sulfuros en los cuales el anión sulfuro (S²-) se asocia con cationes de metales de transición por su afinidad calcófila. Entre los ejemplos clásicos se encuentran la esfalerita —ZnS (d χ = 0,9; ionicidad = 19 %)— y la pirita —FeS₂ (d χ = 0,7; ionicidad = 12 %)—. Adicionalmente, estos enlaces poseen carácter metálico determinado por el valor de la electronegatividad promedio ($\overline{\chi}$ = 2,1). Cuando se aplica el modelo de esferas compactas, que asocia especies unidas por medio de enlaces iónicos o metálicos para visualizar de manera aproximada las estructuras, se presentan las complicaciones indicadas en la figura 3.6.

En el modelo de esferas, la relación de radios entre Zn2+/S2- está alrededor de 0,5, valor que acomoda al zinc en cavidades de coordinación 6 (octaédricas) y en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Sin embargo, se ha demostrado que el zinc se acomoda mejor en las cavidades tetraédricas de una estructura cúbica centrada en las caras de aniones sulfuro, debido a la superposición de los orbitales que se produce en un enlace de alto carácter covalente. La estructura cúbica centrada en las caras contiene ocho cavidades tetraédricas; por lo tanto, el catión Zn solamente ocupará la mitad de las cavidades de coordinación 4 para respetar la relación de cargas 1:1. En la celda unitaria se ubican, entonces, cuatro cationes Zn2+ y cuatro aniones S2- estructurales. Si se observa la red de cationes zinc que forman la estructura, los aniones adquieren también coordinación 4; por lo tanto, la red estructural es simétrica con ambas especies, ordenadas mutuamente en coordinación tetraédrica (figura 3.6.a). Por otro lado, existe el polimorfo wurtzita, que acomoda los cationes zinc en la misma coordinación 4, pero en una estructura de aniones sulfuro hexagonal compacta.



Figura 3.6 Cristales con enlaces mixtos covalente-iónico dentro de la estructura: a) esfalerita —ZnS—, b) calcita —CaCO₃ Fuente: a) Sphalerite polyhedra.png, 2008; b) Shaffer, 2015.

La pirita, por su parte, está constituida por aniones disulfuro, esto es, dos sulfuros asociados por medio de un enlace covalente, que generan un anión más complejo: (S-S)²-. A pesar de que el azufre se une al hierro por medio de un enlace predominantemente covalente, posee la carga negativa propia de los sulfuros, por exceso de electrones que completan la capa de valencia, y genera una red cúbica centrada en las caras con los cationes Fe²+, que ceden carga electrónica ocupando todas las posiciones octaédricas en una estructura tipo NaCl. Esta misma estructura caracteriza a la galena (PBS), que, al igual que la pirita, forma cristales cúbicos.

Otro ejemplo de enlaces compuestos es la calcita, que une el oxianión carbonato $(CO_3^2)^2$ con el catión Ca²+. En este mineral, el carbono se une con los oxígenos por medio de enlaces de carácter covalente simples y dobles en una estructura plana con los oxígenos diri-

gidos hacia el vértice de un triángulo. Un exceso de electrones aporta a la especie aniónica la carga formal 2⁻, repartida de manera equitativa entre los tres enlaces C-O, que se comportan como enlaces intermedios entre simples y dobles. El anión adquiere una forma triangular en el plano y se acomoda en una estructura cúbica centrada en las caras. Sin embargo, la red está deformada por los aniones y genera una celda romboédrica, con enlaces predominantemente iónicos entre el oxígeno del carbonato y los cationes Ca²+. Estos ocupan todas las cavidades de coordinación 6, en una relación estequiométrica 1:1 (figura 3.6.b).

Muchos minerales forman cristales más complejos, que generan diferentes figuras geométricas resumidas en las conocidas *redes de Bravais*, basadas en redes cúbicas y hexagonales. Muchas de ellas se derivan de las redes cúbicas que se deforman por cambios en los ángulos y en la longitud de los lados (tetragonal, ortorrómbica, monoclínica, triclínica) debido a la presencia de iones complejos que no poseen necesariamente una geometría esférica, como la calcita.

Minerales más complejos, que asocian varios tipos de cationes en la misma estructura de aniones, multiplican las posibilidades de organización, lo que produce gran diversidad de especies. En esos casos, la celda unitaria es mucho más compleja que lo que se ha mostrado hasta ahora e involucra muchas veces un número grande de celdas mínimas.

3.6 Redes cristalinas en silicatos

Los silicatos se caracterizan por los enlaces predominantemente iónicos entre el anión O²- y muchos cationes de afinidad litófila. Como se discutió anteriormente, el enlace Si-O es el menos iónico (50 % covalente) de todos los enlaces metal-óxido. Por ser un semimetal con cuatro electrones de valencia, forma enlaces simples con cuatro oxíoxígenos que se orientan hacia los vértices de un tetraedro según el modelo covalente. Lo anterior equivale a la coordinación con cuatro oxígenos en un poliedro tetraédrico según el modelo iónico (figura 3.4). Adicionalmente, este enlace mixto entre iónico y covalente confiere la rigidez estructural necesaria para formar redes en las que comparte los O²- de coordinación con otros cationes. Esta tendencia permite que se formen monómeros de sílice cuando el enlace en cuestión comparte oxigeno con cationes diferentes, como Al, Fe, Mg, Na, Ca o K. Pero también puede compartir oxígeno con otros cationes silicio, lo que produce las diferentes familias de silicatos poliméricos con enlaces del tipo -O-Si-O-Si-O-Si-O- (figura 3.7).

Es el caso de muchos silicatos, como aquellos de la familia de los olivinos, constituidos por tetraedros de silicio monomérico. En cada tetraedro los O²- forman un enlace simple con el catión silicio y queda un electrón de cada anión óxido disponible para enlazarse con otros cationes. Por lo tanto, cada tetraedro está aislado de sus vecinos, pero la estructura cristalina está asegurada, debido a la unión de estas unidades de silicato por intermedio de enlaces iónicos entre el O²- y cationes metálicos (figura 3.7.a).



Figura 3.7 Cristales en silicatos: a) olivinos, b) piroxenos, c) anfiboles, d) micas, e) cuarzos (polimorfos) y feldespatos Fuente: Silicate minerals, s. f.

Estos minerales incluyen los cationes Fe²+ y Mg²+ en coordinación 6 y Si⁴+ en coordinación 4 en una estructura tipo cúbica centrada en las caras de O²-. La fórmula mínima del mineral olivino es (Fe,Mg)₂SiO₄, con la forsterita Mg₂SiO₄ y la fayalita Fe₂SiO₄ como términos extremos de una serie continua de minerales. Se comportan como una solución sólida, donde el hierro reemplaza al magnesio en cualquier proporción entre o y 2. La unidad mínima corresponde a una celda cúbica centrada en las caras, con cuatro aniones óxido, un catión silicio en una cavidad tetraédrica y dos cationes hierro o magnesio ocupando la mitad de las cavidades octaédricas. Realmente la celda unitaria incluye dieciséis unidades de este tipo.

Existen también silicatos de polimerización intermedia, que asocian dos tetraedros de sílice en cadenas sencillas —familia de los piroxenos— o en cadenas dobles con dos o tres tetraedros unidos —familias de los anfíboles— (figuras 3.7.b y 3.7.c).

Si se toma la familia de las micas, estos filosilicatos asocian cationes silicio en coordinación 4 con el anión óxido unidos a tres tetraedros vecinos en una red polimérica hexagonal en el plano (figura 3.7.d). Un oxígeno de cada tetraedro tiene un electrón de valencia no compartido, disponible para formar enlaces con otros cationes diferentes al silicio. Estos cationes (Fe, Mg, Al) se organizan en cavidades de coordinación 6. La familia de los filosilicatos se diversifica por reemplazamiento de aluminio por silicio en coordinación 4 (Grim, 1968).

Estos minerales unen aniones O²- y OH⁻ con cationes Si⁴+, Al³+, Fe²+, Mg²+ y K⁺ y deben conciliar en la misma estructura la existencia simultánea de cavidades de coordinación 4, 6, 8 y 12. Hay que tener en cuenta que una posición de coordinación cúbica en una red cúbica simple (cs) puede coincidir con una de tipo tetraédrico en una red cúbica centrada en las caras (Fcc) superpuesta, si existen vacancias como en la fluorita. También es posible que la cavidad octaédrica de una estructura cúbica centrada en las caras se superponga a una cavidad cúbica de una estructura cúbica simple.

En el caso de la biotita, la mica ferromagnesiana, los cationes silicio y aluminio ocupan cavidades tetraédricas en una estructura cúbica centrada en las caras de aniones óxido y los cationes hierro y magnesio ocupan cavidades octaédricas en una estructura cúbica centrada en las caras de aniones O²- y OH⁻. Estas dos estructuras se organizan en planos sucesivos que forman hojas tetraédricas y octaédricas respectivamente. Se encuentran unidas entre sí por medio de oxígenos comunes al catión tetraédrico y al catión octaédrico. El grupo OH⁻ resulta del rompimiento de un enlace O-H de moléculas de agua por el proceso de hidrólisis (ver capítulo 4). En estos minerales, una hoja octaédrica está asociada a dos hojas tetraédricas, lo cual da origen a una lámina de tipo 2:1. Las láminas se apilan una encima de la otra y se asocian por medio de enlaces O-K. El gran tamaño del catión potasio requiere una cavidad grande, que se construye en el espacio que dejan seis aniones óxido en la hoja tetraédrica de una lámina 2:1 (red hexagonal en el plano), con el espacio equivalente formado por seis aniones óxido de la siguiente lámina. Esta cavidad permite una coordinación 12 con el potasio insertado en la interlámina (figura 3.7.d). La fórmula mínima ideal de la biotita es:

K(Fe,Mg)₃AlSi₃O₁₀(OH)₂

Por el número de cationes octaédricos en la fórmula y su organización estructural, se conoce como una mica de tipo trioctaédrico. La mica de aluminio llamada "moscovita" tiene la misma estructura que la biotita, solo que, en lugar de los cationes divalentes Fe²+ o Mg²+, el catión octaédrico es el Al³+ trivalente:

KAl2AlSi3O10(OH)2

La fórmula mínima tiene implícita la diferenciación estructural de dos cationes aluminio en coordinación octaédrica (VI) y un catión aluminio en coordinación tetraédrica (IV). Por el número de cationes aluminio en la lámina octaédrica, esta mica se conoce como "de tipo dioctaédrico".

Los tectosilicatos, familia de minerales que incluye los polimorfos

de SiO, (cuarzo, cristobalita, etc.), y la familia de los feldespatos son los casos extremos de polimerización (figura 3.7.e). Se componen de silicato de aluminio con cationes sodio, calcio o potasio, cuya estructura es una red tridimensional de tetraedros de sílice asociados entre sí por la compartición de los O2- con cuatro cationes silicio vecinos. Algunos de los cationes Si4+ fueron reemplazados por el catión Al3+, que adquiere coordinación 4 debido a su pequeño tamaño, lo que produce un déficit de carga que es compensado por la introducción de otros cationes. En las plagioclasas, por su parte, entra Na⁺ o Ca2+ en posiciones de coordinación 8 que se generan en la red abierta del feldespato. Para introducir catión Na⁺ en la estructura, un catión Si⁴+ de cada cuatro tetraedros es reemplazado por un catión Al3+, lo que produce el déficit de carga adecuado y la formación de albita (NaAl-Si₃O₈). La introducción de cationes Ca²+ requiere que dos cationes Si4+ de cada cuatro tetraedros sean reemplazados por dos cationes Al³⁺ para que se produzca anortita (CaAl₂Si₂O₈). La serie de las plagioclasas se caracteriza por reemplazamientos parciales con cationes Na⁺ y Ca²+ entre estos dos miembros extremos.

En la serie de los feldespatos el catión K⁺ compensa la carga que se produce al reemplazar aluminio por silicio en cavidad tetraédrica. La estructura está deformada para permitir la coordinación del K⁺ con doce aniones óxido. También existen estructuras de composición intermedia, como la sanidina, en la que el catión K⁺ es reemplazado parcialmente por el catión Na⁺.

Finalmente, las fórmulas químicas y estructurales de los silicatos pueden ser muy complejas, lo que justifica estudiarlos con mayor profundidad desde el punto de vista cristaloquímico y mineralógico, para reconocer procesos que han dado lugar a su presencia en gran variedad de rocas de la corteza terrestre.

3.7 Construcción de modelos cristaloquímicos

La coordinación entre aniones y cationes en esferas "rígidas" que se pueden inscribir en figuras geométricas es la base para la construcción de modelos iónicos que se asemejan a los cristales reales. Como se ha discutido a lo largo del capítulo, este modelo es una simplificación que considera enlaces 100 % iónicos, lo que no ocurre en la realidad. La aproximación permite reconocer la estructura real y deducir muchas de las propiedades que poseen algunos de los minerales que existen en la naturaleza. Sin embargo, la regla es la presencia de enlaces mixtos que tienen longitudes algo diferentes a las calculadas teóricamente.

Para lograr un resultado más cercano a la realidad en muchas de las especies que se alejan del comportamiento iónico, se propone una actividad práctica de construcción de estructuras, que tenga en cuenta la existencia de enlaces de carácter parcialmente covalente. Se busca reconstruir minerales a escala con un material elástico que simule el efecto de deformación por polarización y la penetración de orbitales. La plastilina cumple con estas condiciones: es deformable y permite integrar de manera adecuada las esferas para formar las estructuras. El resultado ayuda a reconocer muchas de las propiedades de los minerales, como el poder polarizante de cationes, el grado de covalencia de enlaces iónicos, la longitud de enlace, la densidad del mineral, entre otras.

3.8 Modelo de empaquetamiento de minerales

Se escogen algunos minerales reconocidos en la literatura para realizar el ejercicio. Como material de trabajo se utiliza plastilina de colores contrastados para diferenciar cationes y aniones. Se elaboran por moldeado manual los iones de cada uno de los componentes de los minerales escogidos. Una proporción adecuada para obtener modelos de tamaño práctico es 1 cm:2 Å (escala 1:2x10⁻⁸). Por ejemplo, para el catión Na⁺, de radio 1,16Å, las esferas deben tener 1,16/2 = 0,58 cm de radio, o sea 1,16 cm de diámetro (2 x r).

A continuación, se elaboran las tablas que relacionan r^+/r^- , z^+/z^- , diferencia de electronegatividad, porcentaje de carácter iónico del enlace, estructura de aniones (E.a) y estructura de cationes (E.c), número de coordinación de cationes (N.C.c), número de coordinación de aniones (N.C.a) y densidad (g/cm³).

Una lista de minerales-ejemplo de interés para reconocer las diferentes variaciones en las estructuras, la estequiometría, los tipos de enlace y la validez del modelo, se presenta en la tabla 3.5.

 Tabla 3.5 Parámetros a completar para la elaboración de los modelos

 de empaquetamiento de una serie de minerales de interés geológico

Mineral	r*/r	z^+/z	dχ	ionicidad	E.a	N.C.c	E.c	N.C.a	D
Halita (NaCl)									
Brucita (Mg(OH) ₂)									
Rutilo (TiO ₂)									
Esfalerita (ZnS)									
Cristobalita (SiO ₂)									
Olivino (FeMgSiO_)									
Pinta (FeS ₂)									
Calcita (CaCO ₅)									_
Silvita (KCl)									
Fluorita (CaF ₂)									
Óxido de sodio (Na ₂ O)									
Oro (Au)									
Hierro (Fe)									

Fuente: elaboración propia.

3.9 Construcción de la celda unitaria

Con base en los datos anteriores se procede a la construcción de la *celda unitaria*, o *celda mínima*, de los sistemas cúbico simple (cs), cúbico centrado en el cuerpo (BCC) y cúbico centrado en las caras (FCC) para los minerales escogidos. Esta se puede cortar con una cuchilla para observar su estructura, representada por la figura geométrica que se repite cuando se desplaza el modelo en los tres ejes cartesianos para los minerales simples (NaCl, KCl, Au, Fe). Por su parte, minerales que poseen aniones complejos, como carbonato o disulfuro, producen efectos particulares de deformación de la estructura que se pueden reconocer cuando se elaboran los aniones (CaCO₃, FeS₂, SiO₄, etc.).

La celda unitaria de otros minerales cuya estructura es aún más compleja está constituida por un mayor número de celdas simples. Por lo tanto, para reconocerla se deben asociar varias celdas simples en la disposición, de modo que se produzca una repetición de la estructura en las tres dimensiones $(CaF_2, Mg(OH)_2, TiO_2, SiO_2, FeMg SiO_4)$. Por ejemplo, el olivino se puede construir asociando silicio y oxígeno para formar el oxianión complejo silicato SiO⁴-4 y así obtener un modelo de mayor extensión espacial.

Una estrategia rápida para modelar la organización estructural expandida de cualquiera de los minerales escogidos es que un grupo grande de participantes elabore celdas simples. De esta manera, se pueden unir muchas piezas para obtener la celda unitaria compleja o, en el caso de especies minerales de estructura simple, recrear el modelo de crecimiento de los cristales.

3.10 Cálculo de densidad de minerales

Para hallar la densidad teórica se aplica el cálculo trigonométrico, con la premisa del modelo de enlace iónico (o metálico) puro, mediante la siguiente fórmula:

Densidad = V cubo g/cm³ = (masa iones por celda unitaria/6,023 x 10²³ átomos) (V celda unitaria x 10⁸) Å³ El volumen de la celda unitaria se determina calculando el valor de la longitud de las aristas con base en el radio de los átomos o iones en el modelo de empaquetamiento compacto (Å³) y multiplicando por el factor 10⁻⁸ para expresar el resultado en cm³. La masa de la celda unitaria se obtiene multiplicando el número de átomos o iones que pertenecen a la celda unitaria por la masa atómica y el número de Avogadro (6,023 x 10²³), con el fin de obtener el valor total de masa de partículas constitutivas en gramos. De esta manera, la densidad queda expresada en g/cm³.

Los ejemplos más sencillos en el cálculo de densidad de estructuras iónicas son los minerales de estequiometría 1:1 en los sistemas cúbico simple y cúbico centrado en las caras; por ejemplo, KCl y NaCl respectivamente. El ejercicio consiste en determinar los valores de densidad teórica de estos minerales. La misma fórmula permite obtener la densidad teórica de cualquier mineral teniendo en cuenta la extensión de la celda unitaria y el tipo y número de partículas contenidas en ella.

Para determinar la densidad real se debe contrastar la evidencia de las limitaciones del modelo teórico de esferas compactas con la realidad estructural que resulta de los enlaces mixtos en los minerales. La construcción de los modelos implica aplicar una fuerza a la estructura construida para verificar que se mantenga estable sin que se desbarate el modelo cuando se manipula. La deformación que se produce da una idea de la superposición de orbitales cuando los enlaces no son puros. El carácter covalente se puede calcular con la medida del nuevo volumen obtenido en el modelo una vez este ha sido deformado por la presión de las manos. También se puede medir, sobre el modelo, la longitud promedio de los enlaces en condiciones reales.

3.11 Cristalización y crecimiento de cristales en pro-

cesos geológicos

La cristalización es un proceso que interviene en la formación de muchos de los diferentes materiales sólidos presentes en el planeta. Por eso resulta indudable su importancia para la geología. Es básicamente la formación de un estado de agregación sólido a partir de un estado líquido. Puede ser el paso del mismo compuesto inicialmente fundido al estado sólido, con la reorganización de las especies químicas presentes al comienzo en forma desordenada, que adquieren una estructura ordenada de tipo cristalino. También puede ser la precipitación de un compuesto de una solución (generalmente acuosa, en los procesos geológicos). Tal precipitación ocurre por una disminución en la solubilidad de dicho soluto debida a cambios de composición o temperatura, que obligan a que parte de este abandone la solución, lo cual da paso a la formación de un precipitado. Cuando el abandono ocurre a velocidad suave da lugar a la aparición de cristales con formas regulares; por el contrario, cuando la velocidad de precipitación es alta los productos formados son generalmente sólidos amorfos o polvos.

Uno de los procesos más estudiados en geología es la cristalización de magmas. Un magma es una mezcla muy compleja de silicatos fundidos a temperaturas elevadas, entre 700 °C y 1.000 °C, con una proporción de agua y otros compuestos volátiles que hacen que permanezca fluido a temperaturas relativamente bajas. Cuando un magma se enfría, comienzan a formarse cristales en un orden que depende del punto de fusión de los minerales. Existe un rango de temperaturas a lo largo del cual se va produciendo la cristalización en forma fraccionada.

Un magma puede comenzar a enfriarse bajo condiciones que permiten la formación de granos minerales grandes en las primeras etapas, y a continuación puede pasar a un nuevo medio donde el enfriamiento más rápido detiene el crecimiento de los cristales grandes y produce una masa de granos más finos (*textura porfídica*). Cuando un gran cuerpo de magma se enfría muy lentamente y a profundidad dentro de la corteza, tiene lugar un alto grado de separación fraccionada y habrá tenido tiempo de formar cristales que se pueden observar a simple vista.

Cuando un magma se enfría rápidamente no hay tiempo para que los minerales reaccionen con el líquido remanente. Esto sucede cuando un magma parcialmente cristalizado es arrojado a la superficie o inyectado en forma de diques. Si un cuerpo pierde su calor rápidamente, los cristales en formación no alcanzan a convertirse en grano grueso. Los minerales individuales están presentes, pero son tan pequeños que no se les puede identificar sin la ayuda de un microscopio. Si el magma es eyectado repentinamente por un volcán o por una fisura en la superficie del terreno, se enfría tan rápidamente que no da tiempo a la formación de cristales. El producto resultante es un vidrio en el cual los elementos constituyentes están desordenados, como en un líquido.

3.12 Preparación de un núcleo de crecimiento en laboratorio

Como no es fácil seguir esos procesos, una práctica de laboratorio clásica consiste en obtener y dejar crecer cristales a partir de una solución sobresaturada. Se aprovecha la propiedad que tienen muchas sales iónicas para disolverse en el agua debido a la interacción fuerte ión-dipolo. Aspectos relacionados con la segunda ley de la termodinámica rigen el comportamiento de las especies químicas durante el proceso de disolución: la energía de hidratación de los iones es alta y la reacción es exotérmica o aumenta el grado de desorden por la separación de los iones del cristal y su dispersión en la red del agua.

En general, la solubilidad aumenta cuando se incrementa la
temperatura, lo que permite obtener soluciones sobresaturadas si se añade exceso de soluto mientras se calienta la solución. Durante el enfriamiento se produce la cristalización del exceso de sal, hasta que la solución entra en equilibrio en el punto de saturación a la nueva temperatura. Otra forma de lograr la sobresaturación es llevar la solución a saturación con la cantidad de sal requerida y dejar evaporar el agua para aumentar su concentración en la solución. En la naturaleza ocurre este fenómeno en ambientes evaporíticos como la zona costera desértica de La Guajira (figura 3.8).



Figura 3.8 Salinas de Manaure, La Guajira. La evaporación de agua marina por acción de la radiación solar en zona desértica produce sobresaturación de la solución y precipitación de sales Fuente: archivo del autor.

Cuando se mantiene la solución sobresaturada es posible inducir el crecimiento de cristales sobre la superficie de un primer cristal de menor tamaño. Si se suspende el cristal en la solución, los iones son atraídos electrostáticamente por la superficie de este, la solución se sobresatura y los iones salen de la solución para acomodarse en la superficie de la red cristalina. Si las condiciones del experimento son adecuadas en cuanto a pureza y concentración de la solución, temperatura, velocidad de evaporación, etc., el cristal germen recibe de manera homogénea los nuevos iones y crece ordenadamente en todas sus superficies.

Algunas sales forman y dejan crecer cristales a partir de las soluciones acuosas de forma fácil y rápida, otras requieren condiciones muy específicas para que el proceso ocurra en tiempos experimentales suficientemente cortos. Existen productos químicos que se prestan para este fin, como algunos cloruros y nitratos, sales de alumbre (sulfatos de aluminio y de metales de transición) y muchas especies organometálicas. Los siguientes experimentos clásicos se pueden consultar en la literatura disponible (Holden y Morrison, 1999):

Alumbre. El alumbre de aluminio-potasio —KAI(SO₄)₂.12H₂O pertenece a una familia de sales dobles (o alumbres) con fórmula general MAI(SO₄)₂.12H₂O, donde M puede ser cualquier catión, incluido el ión amonio (NH⁺₄) y excluido el Li⁺. Estos compuestos solo tienen existencia en estado sólido. Forman cristales por lo general grandes y bien constituidos. Al disolverse en agua quedan sus constituyentes independientes, de modo que las disoluciones de alumbres se comportan como mezclas de los sulfatos correspondientes. Los alumbres se forman por cristalización de la mezcla de sus sulfatos constituyentes diluidos, por ser menos solubles que estos. Por ejemplo: $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 12H_2O \rightarrow 2KAl(SO_4)_2.12H_2O.$

 Temperatura (°C)
 18
 20
 22
 24
 25
 26
 27
 29
 30
 40

 Solubilidad (g/100 ml)
 11,2
 12,8
 14,3
 15,8
 16,5
 17,3
 18
 19,5
 20,3
 28,3

Sulfato de cobre (II). Sólido cristalino azul, triclínico. El pentahidrato pierde cuatro aguas a 110 °C y la quinta a 150 °C. Cada ión cobre es rodeado por cuatro moléculas de agua en las esquinas de un cuadrado, las posiciones octaédricas quinta y sexta son ocupadas por átomos de oxígeno de los aniones sulfato y la quinta molécula de agua está sujeta a través de puente de hidrógeno.

 Temperatura (°C)
 0
 1
 20
 25
 30
 40
 50
 60
 80
 100

 Solubilidad (g/100 ml)
 14,3
 17,4
 20,7
 22,7
 25
 28,5
 33,3
 40,0
 55,0
 75,4

Procedimiento:

En un vaso de 100 ml pesar los gramos de sal necesarios para tener una solución sobresaturada 5 °C o 10 °C por encima de la temperatura ambiente en un volumen final de 50 ml de agua. Después de haber disuelto completamente el sólido mediante calentamiento, sin permitir que la solución hierva, filtrar en caliente y transferir a un cristalizador precalentado en la estufa a 80 °C. Es necesario retirar las impurezas ya que materiales extraños ofrecen núcleos de crecimiento de difícil control que conducen a la generación de cristales mal formados. Enfriar, sin cambios bruscos, hasta temperatura ambiente. Si los cristales obtenidos son de buen tamaño, decantar, separar manualmente y secar los cristales con papel Absorbente. Si los cristales obtenidos no son de buen tamaño, redisolver y repetir la cristalización. Observar los cristales impuros y los puros al microscopio o con lupa.

3.13 Crecimiento de cristales en laboratorio

A partir de los cristales y de la solución saturada obtenidos en la primera parte del experimento, redisolver la muestra utilizando la cantidad mínima posible de agua hasta obtener la total solubilidad, calentando suavemente la solución, si es necesario. Depositar la solución en un frasco de vidrio, suspender una cuerda muy delgada (nailon), en el extremo opuesto atar una semilla de cristal perfecto y mantener a media altura dentro de la solución. La temperatura debe mantenerse constante para que la solución esté saturada. Si no, se producirá una cristalización espontánea. Tampoco debe sobrepasarse la temperatura de saturación, porque los monocristales se disolverán. Colocar el montaje anterior en un lugar fresco y aireado, donde permanezca quieto por unos cuantos días, vigilando el dispositivo que permite el intercambio entre la solución y el medio externo:

- 1. Observar la forma y medir el tamaño de los cristales.
- Hacer un seguimiento del crecimiento de los cristales durante dos semanas. Si se presentan dificultades durante el proceso, realizar las correcciones en cuanto a concentración de la solución para ayudar al crecimiento natural de los cristales.
- Averiguar las condiciones de concentración, temperatura y velocidad de cristalización, que determinan los procesos de cristalización de la especie trabajada en el laboratorio.

CAPÍTULO

- 4 -

REACTIVIDAD ÁCIDO-BASE: INTERFASE LITÓSFERA-HIDRÓSFERA

-El agua es el agente químico ácido-base más común en la superficie de la Tierra.

---Cationes y aniones se hidratan o generan hidrólisis ácida y alcalina en el agua.

-Las rocas reaccionan con el agua y producen especies químicas más estables.

-El pH resume los equilibrios ácido-base en la interfase litósfera-hidrósfera.

El sustrato geológico que se encuentra en o cerca de la superficie terrestre entra en contacto con los agentes reactivos presentes en el medio externo, interfase expuesta entre la litósfera y la hidroatmósfera. En particular, la interacción de las rocas con el agua es uno de los factores más importantes que ha producido muchas de las transformaciones geoquímicas y de los minerales en la Tierra durante la historia geológica. En este sentido, reconocer las reacciones químicas que se presentan en la interfase litósfera-hidrósfera es esencial para comprender la evolución geoquímica de la corteza terrestre. En este capítulo se presentan los fundamentos de la reactividad ácidobase, con énfasis en los medios acuosos. Otras reacciones asociadas, como las de oxidación y reducción, que son comunes en estos medios de exposición subaérea, se tratarán en el siguiente capítulo.

4.1 Estructura de la molécula de agua

El agua es una molécula de características especiales pues une un átomo de oxígeno con dos de hidrógeno por medio de enlaces covalentes polares. Estas uniones se forman entre un orbital híbrido sp³ del oxígeno y un orbital s de cada hidrógeno. Adicionalmente, quedan dos pares de electrones no enlazados del oxígeno que dan a la molécula de agua la configuración de una estructura tetraédrica algo deformada debido a la repulsión que ocurre entre partículas de la misma carga. De acuerdo con la teoría RPEV (repulsión de pares de electrones de valencia), la geometría de la molécula de agua produce una figura de forma tetraédrica que se deforma por la apertura del ángulo entre los orbitales con pares electrónicos libres mientras que el enlace H-O-H con pares de electrones enlazados se cierra (figura 4.1).



Figura 4.1 Enlaces covalentes polares: a) estructura de la molécula de agua, b) puentes de hidrógeno en agua líquida y estructura del hielo Fuentes: a) modificada de H₂O (water molecule).jpg, 2005; b) modificada de Crystal structure of hexagonal ice, 2009.

Se ha calculado que el ángulo entre los dos H de la molécula es de 104,5°, en lugar de los 109,5° entre el centro de un tetraedro normal y dos de sus vértices, como en el caso de la molécula de metano. La diferencia de electronegatividad d χ entre oxígeno (3,5) e hidrógeno (2,1) es 1,4, lo que da un 39 % de ionicidad al enlace. Ocurre una separación de cargas parciales del oxígeno (δ^-) y de los hidrógenos (δ^+) en posiciones opuestas dentro de la molécula, la cual adquiere, por ende, una estructura dipolar.

Las moléculas de agua se atraen entre sí por los dipolos de carga opuesta y crean enlaces débiles, conocidos como "puentes de hidrógeno", que originan asociaciones poliméricas entre las moléculas (fi(figura 4.1.a). En el agua se crea una red de moléculas responsables de las propiedades físicas particulares, como la permanencia del estado líquido a temperatura atmosférica entre o °C y 100 °C; la posibilidad de atrapar gases no polares, como el O_2 y el CO_2 , y la capacidad de disolver moléculas polares o iones. La molécula de agua posee, por esta razón, propiedades únicas como disolvente y como reactivo químico.

También se ha reconocido que los puentes de hidrógeno se crean y se destruyen: las moléculas cambian de posición continuamente en la red líquida. Este factor permite que existan moléculas o pequeñas asociaciones de moléculas que pueden pasar fácilmente a la forma de vapor bajo ciertas condiciones ambientales. Por otro lado, cuando la temperatura desciende, estos puentes contribuyen a la formación de la fase sólida, el hielo, que cristaliza en una organización similar al sistema cúbico centrado en las caras que deja espacios vacíos en su interior, razón por la cual el hielo tiene una densidad menor que el agua líquida (figura 4.1.b).

4.2 Reactividad química del agua: pH

El concepto de "pH" está intimamente relacionado con los conceptos de "constante de acidez" (Ka) y "constante de basicidad" (Kb) en la hidrólisis de los iones hidratados, por lo cual conviene hacer un corto recuento sobre el equilibrio químico.

Como se sabe, en las reacciones en equilibrio, donde los reactivos se combinan para dar lugar a productos, la reacción reversible obliga a estos últimos, a su vez, a combinarse entre ellos para dar lugar nuevamente a los reactivos iniciales. La orientación de la reacción y las concentraciones de reactivos y productos están determinadas por el valor de una constante que resulta de la multiplicación de la concentración o actividad de los productos sobre los reactivos a una temperatura dada. La constante de disociación o constante de autoionización del agua (Kw), caracteriza la reacción en equilibrio del agua, que libera sus productos hidrolizados H_3O^+ —simplificado: H^+ , y llamado "ión hidrógeno (protón)" o "ión hidronio"— y OH⁻ —que corresponde al ión hidroxilo:

$H_2O = H^+ + OH^-$ o $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^ Kw = [H^+] [OH^-] / [H_2O] = 1 \ge 10^{-14} \ge 25^{\circ}C$

En este caso, el agua es al mismo tiempo el medio de reacción y su actividad es 1. Según la teoría de Brønsted y Lowry sobre reactividad ácido-base, el agua actúa como un ácido cuando cede un protón a otra molécula de agua, que se comporta como una base cuando recibe ese protón. Los productos de esta reacción de hidrólisis son el ácido y la base conjugados H⁺ y OH⁻, respectivamente.

En el agua pura a 25°C $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$. El muy bajo valor de la constante lleva a los conceptos de pH y pOH, que se definen como los logaritmos negativos de sus concentraciones:

$pH = -log [H^+] = 7; pOH = -log [OH^-] = 7$ pKw = pH + pOH = 14

Cuando aumenta la concentración de H⁺ en el agua, disminuye la concentración de OH⁻ para mantener el equilibrio, y viceversa. Por ejemplo: $[H^+] = 1 \ge 10^{-3} [OH^-] = 1 \ge 10^{-11} \quad pH = 3 \text{ (ácido)}$ $[H^+] = 1 \ge 10^{-9} [OH^-] = 1 \ge 10^{-5} \quad pH = 9 \text{ (básico o alcalino)}$

La reacción ácido-base del agua depende también de la temperatura: cuando esta es mayor de 25°C, aumenta el grado de autoionización y el pH medido es menor de 7; en caso contrario, a menor temperatura disminuye la producción de las especies iónicas y, por lo tanto, el pH medido es mayor de 7. Luego, el valor de pH referido en las condiciones naturales debe ser corregido y normalizado de acuerdo a las condiciones estándar.

Con el compendio de estos conceptos se puede abordar el tema de la reactividad ácido-base de los iones del agua. La teoría de Lewis sobre compartición de pares electrónicos provenientes de una de las especies que forma el enlace también incluye el concepto ácido-base de Brønsted y Lowry, pues el OH⁻ es la base que dona el par de electrones al H⁺, que es el ácido que los recibe para formar el enlace.

4.3 Interacción ión-dipolo: esferas de hidratación

Las cargas eléctricas en la molécula de agua están distribuidas de manera desigual entre el oxígeno y los hidrógenos, como se explicó en el numeral anterior. La fuerte tendencia del oxígeno a atraer el electrón del hidrógeno da origen a la carga parcial negativa en el oxígeno y a la positiva en el hidrógeno, que confieren la estructura dipolar. Si en el entorno acuoso existen cationes, estos atraen electrostáticamente las moléculas de agua, las cuales se orientan hacia el polo negativo del oxígeno. Así, se produce alrededor del catión una primera lámina de agua cuyo número de moléculas depende del tamaño y la carga de este (figura 4.2).



Figura 4.2 Esfera de hidratación alrededor de los iones: a) de un catión, hidrólisis ácida; b) de un anión, hidrólisis básica Fuente: Wulfsberg, 2000, fig. 2.1, p. 56, con el amable permiso de University Science Book.

La molécula de agua tiene un diámetro aproximado de 0,95Å (figura 4.1.a), y se comporta como un ligando neutro que aporta pares de electrones de su oxígeno a la nube electrónica del catión (acuoión). La relación de tamaño entre las dos especies determina el número de coordinación, en un cálculo aproximado similar al que se efectúa para las estructuras cristalinas. En este caso, la especie hidratada está aislada de las otras por la red del agua líquida y no posee la rigidez de las redes cristalinas, por lo cual la esfera de hidratación que se forma a su alrededor no es fija. Adicionalmente, si la carga eléctrica del catión es lo suficientemente grande, otras moléculas de agua no ligadas directamente pueden orientar su dipolo negativo y generar una segunda esfera para aumentar el número de hidratación. Los cationes actúan como núcleos que organizan las moléculas de agua, incrementan el orden y disminuyen la entropía del sistema. Este factor puede influir en la solubilidad de algunas especies iónicas en relación con la energía de hidratación, en concordancia con la segunda ley de la termodinámica:

siendo G la energía libre de Gibbs, H la entalpía o calor de reacción, T la temperatura y S la entropía. En general, la reacción de solubilidad es exotérmica y la entalpía aumenta con el incremento de la densidad de carga (ϕ). Al mismo tiempo, la entropía de hidratación es negativa debido al ordenamiento del agua en la esfera de hidratación. La reacción es espontánea cuando dG es negativa, lo que ocurre cuando el valor del término dH es negativo y mayor que TdS. Sin embargo, al aumentar la organización del sistema con la densidad de carga del catión la entropía es positiva, contrarresta el valor de entalpía y la solubilidad del catión en el agua disminuye. El aumento de la temperatura, por su parte, generalmente produce incremento en la solubilidad.

La reacción de hidratación general de un catión metálico monovalente (M⁺) es la siguiente:

$$M^{+} + x H_{2}O = [M (OH_{2})_{x}]^{+}$$

Ejemplos:

$$Na^{+} + 8 H_2O = [Na (OH_2)_8]^{+}$$

$$Mg^{2}+ + 6 H_{2}O = [Mg (OH_{2})_{6}]^{2+}$$

La hidratación produce en este caso las especies catiónicas solubles que se expresan como Na⁺(aq) o Mg²+(aq). El sufijo aq (acuoso) es un indicativo de solubilidad que incluye las aguas asociadas al catión sin expresar explícitamente el número de hidratación.

El número de coordinación depende de la relación entre el radio del catión y el tamaño de la molécula de agua representado por el diámetro: $r^+/d H_2O$. El número de hidratación (n. h.) aproximado se determina con los mismos rangos establecidos para los poliedros de coordinación de las estructuras cristalinas en los siguientes casos: n. c. = 3 para el rango 0,155-0,225; n. c. = 4 para el rango 0,225-0,414; n. c. = 6 para el rango 0,414-0,732 y n. c. > 8 para el rango > 0,732.

Cuando el catión es más grande que la molécula de agua, la atracción electrostática es muy débil y no se forma una esfera de hidratación estable. Es el caso del catión K⁺ y otros aún más grandes. Al contrario, especies como Na⁺ y Li⁺ generan una segunda esfera de hidratación, lo que hace que el ión adquiera un tamaño mucho mayor que el previsto en el estado deshidratado. Especies más cargadas y más pequeñas, como Ca²+ o Mg²+, asocian aún más capas orientadas de agua. El resultado final es el incremento en el diámetro del catión hidratado que reparte su carga (⁺) en un volumen mayor, el cual incluye las moléculas orientadas de agua (tabla 4.1).

En el caso de la hidratación de un anión en el agua, ocurre también el fenómeno de atracción electrostática, pero se orienta alrededor del anión por el dipolo positivo de hidrógeno, contrario a lo que ocurre con el catión. La esfera de hidratación tiene los oxígenos en coordinación directa y apuntando hacia afuera del anión (figura 4.2.b).

La esfera de hidratación para los aniones es, en general, comparativamente menor que para los cationes, debido a que la densidad de carga (ϕ) de aquellos es menor. Los aniones de menor potencial de ionización acusan escasa hidratación producto de una esfera de hidratación débil, cuya extensión no está claramente establecida, como en el caso del cloruro:

$$\mathrm{Cl}^{*} + \mathrm{x} \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} = [\mathrm{Cl} (\mathrm{H}_{2}\mathrm{O})\mathrm{x}]^{*}$$

Esta especie, en solución, se expresa igualmente como Cl⁻(aq).

lón	n. c.	n. h.	Radio no hidratado (Å)	Radio hidratado (Å)
K+	12	7	1,33	3,1
Na ⁺	8	13	0,95	3,58
Li ⁺	6	22	0,6	3,8
Ca²+	8	29	0,99	4,1
Mg ² +	6	36	0,65	4,26
F-	8	12	1,36	3,5
Cl	12	> 12	1,7	3,3
CIO			2,4	
O2-	8	> 12	1,49	
он	8	> 12	1,19	
S2-	>		1,7	
	12			
SO2- 4	>		2,44	
	12			
CO2-3	12		1,64	
HCO ⁻ 3	12		1,42	

 Tabla 4.1 Número de hidratación y radios hidratados de algunos cationes y aniones

Fuente: elaboración propia a partir de datos de Rodgers, 1995, y Wulfsberg, 2000.

4.4 Potencial de ionización y poder de hidrólisis del ácido de cationes

La atracción ión-dipolo no produce efectos químicos diferentes a la

atracción electrostática y a la formación de las esferas de hidratación cuando los cationes y los aniones poseen una densidad de carga baja, que se mide por la relación $z^{+/-}/r^{+/-} = \phi$. En general, los cationes cuya ϕ es menor de 3 tienen este comportamiento. Ocurre con los elementos metálicos de los grupos alcalino —Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺— y alcalinotérreo —Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺— y con los cationes divalentes de algunos elementos de transición: —Fe²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺— (figura 4.3).





Fuente: Gill, 1996, p. 165, con el amable permiso de Springer Science+Business Media B.V.

Cuando la densidad de carga medida en términos de ϕ aumenta por incremento en la carga o menor radio del catión, también aumenta el potencial de ionización. El ión ejerce una mayor fuerza de atracción sobre las moléculas de agua asociadas, que afecta los enlaces O-H por una polarización de la nube electrónica. Los pares elecelectrónicos libres del oxígeno (⁻) sienten la influencia del catión (⁺) y se acercan a este. Al mismo tiempo, los electrones del enlace O-H también son atraídos por el catión, lo que incrementa su carácter iónico, y los electrones se acercan más al núcleo del oxígeno.

Finalmente, el efecto es el rompimiento del enlace O-H y la liberación de un H +, hidrógeno que ha perdido su electrón en una reacción conocida como "hidrólisis ácida". Esta tendencia crece cuando se incrementa la ϕ del catión, que se convierte en un productor indirecto de acidez, por lo cual se conoce como "acídico". El producto de esta reacción es el hidrolizado, que asocia un grupo OH⁻ cuando el H⁺ se libera de la molécula de agua. La molécula de H₂O original es un ligando neutro que se convierte en el anión OH⁻ y forma un hidroxocomplejo. Esta especie posee todavía exceso de carga positiva. El catión libera progresivamente H⁺ de otras moléculas de agua hasta que se produce la neutralización de las cargas asociadas en la esfera de hidratación. Este producto se conoce como "hidrolizado", especie que sale de la red del agua y se precipita como un sólido insoluble (s). La reacción general de hidrólisis ácida de un catión metálico polivalente (Mⁿ⁺) es la siguiente:

$$M^{n+}(aq) + n H_{2}O = [M^{n+}(OH)_{a}]^{0}(s) + n H^{+}$$

Ejemplos:

$$Mg^{2+}(aq) + 2 H_2O = [Mg(OH)_2]^0 (s) + 2 H^+$$
$$Al^{3+}(aq) + 3 H_2O = [Al(OH)_3]^0 (s) + 3 H^+$$

Los hidrolizados más comunes en el medio natural provienen de los cationes trivalentes y tetravalentes de los elementos del Grupo IIIA, los elementos de transición, las tierras raras (REE) y los actínidos, cuya ϕ está aproximadamente entre 3 y 12: Al³+, Fe³+, Cr³+, Ti⁴+, Zr⁴+, U⁴+ y Th⁴+. El Mg²+ y el Fe²+ están en el límite entre el comportamiento de un catión hidratado soluble y el de un hidrolizado insoluble en el medio acuoso (figura 4.3).

El incremento de la densidad de carga de los cationes produce el rompimiento progresivo del segundo enlace O-H de moléculas de agua hidrolizadas; es decir, el OH⁻ produce un tercer tipo de ligando que corresponde a O²-. En este caso, los complejos con exceso de carga negativa transforman las especies inicialmente catiónicas (⁺) en aniones (oxocomplejos). Especies intermedias donde existen grupos OH⁻ y O²- se conocen como oxohidroxocomplejos. Resultan de la hidrólisis fuertemente ácida que produce el "catión" de un elemento no metálico cuya ϕ es mayor de 12. La reacción general de hidrólisis ácida de un catión no metálico polivalente (NMⁿ⁺) es la siguiente:

$NM^{n+} + x H_2O = (NM^{n+}O_x^{2-}) + x H^{+}$

Ejemplos:

 $C^{4+} + 3 H_2O = (CO_3)^{2-}(aq) + 6 H^+$ (anión carbonato) $P^{5+} + 4 H_2O = (PO_4)^{3-}(aq) + 8 H^+$ (anión fosfato) $S^{6+} + 4 H_2O = (SO_4)^{2-}(aq) + 8 H^+$ (anión sulfato) $Cl^{7+} + 4 H_2O = (ClO_4)^-$ (aq) + 8 H⁺ (anión perclorato)

En realidad, las reacciones anteriores no ocurren de esta forma, pues los "cationes" no metálicos son inestables por su muy alta densidad de carga. En el agua, estas especies se encuentran en las difediferentes formas hidrolizadas oxianiónicas, cuya estabilidad depende del pH, como se verá más adelante. Son solubles en el agua cuando no están presentes especies catiónicas, con las que producen sales insolubles. Los enlaces O-NM son predominantemente covalentes e imprimen a la asociación la estabilidad necesaria para que el complejo se comporte como una partícula donde los enlaces internos no son "visibles". El medio externo recibe solamente la influencia de la carga electrostática negativa de los oxígenos asociados en el oxianión.

4.5 Equilibrio ácido-básico de cationes: Ka

Los cationes se ordenan en la tabla periódica de abajo hacia arriba en los períodos y de izquierda a derecha en los grupos, en relación con su poder de hidrólisis. Los rangos indicados en el numeral anterior los separan en varios grupos que inician con aquellos que no producen hidrólisis y se conocen como "cationes no acídicos"; los que producen poca hidrólisis se llaman "acídicos leves a débilmente acídicos"; el incremento en el poder de hidrólisis los califica como "moderada a fuertemente acídicos". La mejor expresión para clasificar esta propiedad es la medida de la constante de acidez (Ka), valor que determina el grado de evolución de una reacción en equilibrio de las especies ácidas.

La electronegatividad (χ) de los elementos tiene efecto sobre el potencial de ionización, pues su incremento significa que dicha especie ejerce mayor atracción sobre los electrones que forman el enlace con el agua y, en consecuencia, los debilita. Por esta razón, los metales de transición son comparativamente mucho más acídicos que aquellos que poseen ϕ similar en los grupos principales. Algunos de los valores establecidos en condiciones normales se presentan a continuación (tabla 4.2).

Catión	ģ	χ	Ka (25 %)	рКа
K +(aq)	0,7	0,8	<1 x 10 ⁻¹⁴	14,5
Na ⁺ (aq)	0,9	0,9	<1 x 10 ⁻¹⁴	14,2
Ca²+(aq)	0,9	0,9	3,2 x 10 ⁻¹³	14,2
Mg ² +(aq)	3,1	1,2	3 x 10 ⁻¹²	11,4
Fe ² +(aq)	2,6	۱,8	3 x 10 ⁻¹⁰	9,5
Zn²+(aq)	2,3	1,6	2,5 x 10 ⁻¹⁰	9
Cu ²⁺ (aq)	2,9	1,9	5 x 10 ⁻⁷	8
Al ³ +(aq)	6	1,5	1,2 x 10 ⁻⁵	5
Fe(OH) ² +(aq)	4,7	1,8	1,8 x 10 ⁻³	3,5
Fe ³ +(aq)	4,7	٦,8	4 x 10 ⁻³	2,2

Tabla 4.2 Constantes de acidez de cationes, potencial de ionización y electronegatividad

Fuente: elaboración propia a partir de valores tomados de Whitten, Davis y Peck, 1998.

Los cationes no acídicos son aquellos que poseen los menores valores de potencial de ionización y electronegatividad. En este caso, la presencia del catión en el agua no ejerce ningún cambio en la hidrólisis natural de esta, pues la Ka del catión es igual o menor a la constante de disociación, o constante de autoionización, del agua (Kw). El catión atrae electrostáticamente las moléculas de agua y se hidrata: es el caso de los metales del Grupo 1 de la tabla periódica.

Sin embargo, cuando aumenta el valor de Ka por encima del de Kw el catión produce la hidrólisis de algunas de las moléculas de agua de la esfera de hidratación. Esta tendencia aumentará en la medida en que aumenta la Ka, y la especie catiónica será progresivamente más acídica, de modo que producirá la ruptura de uno de los enlaces O-H de las aguas asociadas. El Mg²+(aq) es un catión levemente acídico, de modo que en el agua se encuentra en dos formas: hidratado con seis moléculas de agua como ligando o hidrolizado con ligandos de hidroxilo y agua. La hidrólisis es una reacción en equilibrio que ocurre en dos pasos con una constante de acidez Ka = 3×10^{-12} , valor pequeño que influye tanto en el establecimiento del equilibrio como en la presencia de las especies solubles en agua:

 $[Mg^{2+}(OH_2)_6]^{2+} (aq) = [Mg(OH)(OH_2)_5]^+ (aq) + H^+$ $[Mg(OH)(OH_2)_5]^+ (aq) = [Mg(OH)_2(OH_2)_4]^0 (s) + H^+$

En estas reacciones una o dos moléculas de agua se hidrolizan, liberan un protón y asocian el grupo OH al catión junto con las moléculas de agua no hidrolizadas.

El Al³+(aq), por su parte, es un catión acídico hexahidratado. La primera reacción de hidrólisis produce un hidroxocomplejo soluble $Ka_1 = 1,2 \times 10^{-5}$ con un valor grande que influye en la predominancia de las especies solubles en agua:

$$[AlOH_2]_6]^{3+}$$
 (aq) = $[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ (aq) + H⁺

Las reacciones de hidrólisis segunda y tercera producen los siguientes hidroxocomplejos solubles en el equilibrio:

$$[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} (aq) = [Al(OH)_2(OH_2)_4]^+ (aq) + H^+$$
$$[Al(OH)_2(OH_2)_4]^+ (aq) = [Al(OH)_3(OH_2)_3]^0 (s) + H^+$$

La constante de acidez integra las reacciones intermedias cuando se parte del catión hidratado soluble y se produce el hidrolizado. Este producto no entra en la ecuación por ser insoluble:

$Ka = Ka_1 \ge Ka_2 \ge Ka_3 = [Al(OH_2)_6^{3+}][H^+]^3$

4.6 Cationes de no metales: oxianiones

Los cationes de los no metales tienen un comportamiento diferente al de los cationes metálicos, pues su alta densidad de carga produce la hidrólisis intensa de las aguas en coordinación, que se organizan en pequeñas moléculas con los ligandos acuosos fuertemente hidrolizados. Así, se forman especies oxiácidas que pueden ser débiles o fuertes. En general, como se explicó en el numeral anterior, los elementos con \u03c6 mayor de 12, correspondientes a los no metales de los grupos 14, 15, 16 y 17 de la tabla periódica, están presentes en el agua como oxianiones (figura 4.3).

En el caso del carbonato, el pequeño tamaño del carbono solamente permite asociar tres moléculas de agua en una disposición trigonal. La reacción de hidrólisis ácida produce el oxohidroxo complejo $[CO(OH)_2]^0$, que es equivalente al ácido carbónico (H_2CO_3). De acuerdo con la fórmula química este complejo de carbono está asociado a dos ligandos hidroxilo y a un ligando óxido. La especie neutra es ligeramente soluble en agua y se produce en los medios naturales durante la disolución química del CO₂ gaseoso (g) en aquella, según la siguiente fórmula:

$CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3$ (aq)

La disolución de dióxido de carbono es baja en agua, pues solo una pequeña parte reacciona con esta para producir una solución de ácido carbónico del 1 %. La concentración alcanza apenas 0,03 M en condiciones normales. Es un ácido débil que se disocia en una reacción en equilibrio y libera entonces protones y el oxianión con las constantes de acidez Ka a 25 °C indicadas en las siguientes fórmulas:

$$H_2CO_3 (aq) = HCO_3^{-}(aq) + H^+ (carbonato ácido) Ka_1 = 4,2 x 10^{-7}$$

 $HCO_3^{-}(aq) = CO_3^{-2}(aq) + H^+ (carbonato) Ka_2 = 4,8 x 10^{-11}$

El anión carbonato ácido, o bicarbonato, se puede escribir en la forma del oxohidroxocomplejo [CO₂(OH)]⁻ y está constituido por el carbono más dos ligandos óxido y un ligando hidroxilo. El oxianión carbonato CO²-₃ es un complejo de carbono con tres ligandos óxido. Como se verá más adelante, las constantes de acidez determinan, en conjunto con la concentración de los reactivos, el valor del pH en el cual se establece el equilibrio en estas reacciones.

Fósforo, azufre y cloro se asocian por su tamaño con cuatro moléculas de agua, que producen unidades tetraédricas. Durante la hidrólisis indicada en estas reacciones, algunas de las aguas de coordinación con el no metal rompen los dos enlaces O-H. La carga resultante se calcula a partir de las cargas formales que se asignan a cada especie de acuerdo con su configuración electrónica. De ese modo se forman las especies ácidas neutras que producen los oxianiones u oxohidroxocomplejos en reacciones sucesivas que liberan protones. Así, por ejemplo, las especies de fósforo que se encuentran en el agua, con sus reacciones simplificadas, son las siguientes: Ácido fosfórico $[PO(OH)_3]^0$: $H_3PO_4 = H_2PO_4^-$ (aq) + H⁺ (fosfato biácido) Ka₁ = 7,5 x 10³

Fosfato biácido $[PO_2(OH)_2]$: $H_2PO_4(aq) = HPO_4(aq) + H^+$ (fosfato ácido) $Ka_2 = 6,2 \ge 10^{-8}$

Fosfato ácido $[PO_3(OH)]^2$: $HPO_4^2(aq) = PO_4^3(aq) + H^*$ (fosfato) Ka₃ = 3,6 x 10⁻¹³

Nótese que el valor de la constante de acidez es relativamente alto en la reacción del ácido fosfórico. La hidrólisis ácida de esta especie es espontánea en el agua. La constante de acidez se vuelve cada vez más pequeña a medida que la reacción avanza hacia la derecha: en la reacción de hidrólisis del fosfato ácido para formar el oxianión fosfato, el valor es extremadamente bajo. El equilibrio en el medio acuoso lleva a la reacción inversa, como se verá más adelante.

El azufre forma el ácido sulfúrico (H_2SO_4) que equivale al oxohidroxocomplejo $[SO(OH)_2]^0$. Esta especie es un ácido muy fuerte que no existe en el agua en la forma de molécula neutra, debido a que hidroliza espontáneamente y de manera violenta en una reacción exotérmica:

 $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4 + H_3O^+ \qquad Ka >> 1$

El sulfato ácido o [SO₃(OH)]⁻ es un ácido débil y se hidroliza en una reacción en equilibrio para producir el oxianión sulfato. El valor de la constante de acidez es alto, por lo que el sulfato ácido es considerado uno de los ácidos débiles más fuertes:

$$HSO_4^-(aq) + H_2O = SO_4^{-2-}(aq) + H_3O^+$$
 Ka = 1,2 x 10⁻²

El silicio, elemento del Grupo 14, es un semimetal muy impor-

importante en la formación de los minerales de la litósfera. La ϕ mayor de 10 sugiere que su reactividad en el agua se encuentra en el límite entre las especies que hidrolizan las aguas asociadas para formar hidrolizados insolubles y aquellas que forman oxianiones (figura 4.3). En realidad, la especie predominante presente depende del valor de pH del medio acuoso:

$Si^{4+} + 4 H_20 = Si(OH)_4 (s) + 4 H^+$ (hidrolizado)

El hidrolizado de silicio es equivalente al ácido silícico: Si(OH) = H_4 SiO₄. Esta especie es muy poco soluble, pero produce la reacción de hidrólisis ácida que libera las especies oxohidroxocomplejas aniónicas solubles:

$$\begin{split} H_{4}SiO_{4}(s) &= [H_{3}SiO_{4}]^{-}(aq) + H^{+} \text{ (silicato triácido)} & \text{Ka}_{4} = 7,6 \text{ x } 10^{-10} \\ [H_{3}SiO_{4}]^{-}(aq) &= [H_{2}SiO_{4}]^{2^{-}}(aq) + H^{+} \text{ (silicato biácido)} & \text{Ka}_{2} = 1,1 \text{ x } 10^{-13} \\ [H_{2}SiO_{4}]^{2^{-}}(aq) &= [HSiO_{4}]^{3^{-}}(aq) + H^{+} \text{ (silicato ácido)} & <<< \\ [HSiO_{4}]^{3^{-}}(aq) &= [SiO_{4}]^{+}(aq) + H^{+} \text{ (silicato)} & <<< \end{split}$$

4.7 Carácter básico de los aniones: Kb

Las constantes de acidez de estas últimas reacciones son extremadamente pequeñas, de modo que en el medio acuoso normalmente la reacción ocurre de derecha a izquierda, lo que produce reacción básica. El agua que se ioniza es la que se encuentra en coordinación directa con el anión:

$$[SiO_4]^+(aq) + 3H_2O = [H_3SiO_4]^-(aq) + 3 OH^-$$

En ese mismo sentido, los aniones simples, que son especies no metálicas con exceso de electrones en su capa de valencia, forman una esfera de hidratación orientada de manera opuesta a la de los cationes (figura 4.2.b). Esta disposición permite que el anión asocie con mayor fuerza un hidrógeno proveniente del enlace O-H. Si la densidad de carga del anión aumenta, su potencial de ionización se incrementa y toma la carga electrónica del hidrógeno. Ocurre el rompimiento del enlace H-O de una molécula de agua en coordinación, pero en este caso el H⁺ queda unido al anión y el grupo OH⁻ se libera al agua en una reacción de hidrólisis alcalina. De igual manera, los oxianiones tienen el mismo tipo de reacción alcalina que los aniones simples, aunque esta tendencia puede estar disminuida por el gran tamaño de las especies complejas, que baja el valor de ϕ . La relación z^{-}/r^{-} , que determina el potencial de ionización (ϕ), ejerce entonces influencia sobre el poder de hidrólisis de los aniones (tabla 4.3).

ф	Kb (25 %)	рКЬ
0,6	<<<<	20,3
0,42	<<<<	22,6
0,56	< 10 ⁻¹⁴	16,9
0,77	8,3 x 10 ⁻¹³	12,1
0,73	1,4 x 10 ⁻¹¹	10,85
0,61	5,5 x 10 ⁻¹¹	10,3
1,22	2,1 x 10 ⁻⁴	6,8
1,18	7,7 x 10 ⁻²	3,7
1,26	2,8 x 10 ⁻²	2
0,84	>> 1	- 1,74
	φ 0,6 0,42 0,56 0,77 0,73 0,61 1,22 1,18 1,26 0,84	$ \phi $

Tabla 4.3 Hidrólisis básica de los aniones: potencial de ionización y

constante de basicidad

Fuente: elaboración propia a partir de valores tomados de Wulfsberg, 2000.

Ejemplos de este tipo de reacción se presentan a continuación:

(Óxido) $O^{2-} + H_2O = OH^- + OH Kb >>>1$ (Sulfuro) $S^{2-} + H_2O = SH^- + OH^- Kb = 7,7 \ge 10^{-2}$

Estas reacciones pueden ser muy fuertemente alcalinas, como en el caso del O²-, que sería la base más fuerte, ya que por hidrólisis se transforma en el anión hidroxilo OH⁻. El comportamiento del anión sulfuro en el agua es evidentemente alcalino, como lo traduce el alto valor de *Kb*.

En el caso de los oxianiones, la reacción de hidrólisis alcalina se da por la misma razón que en el de los aniones simples, debido a la disposición de las moléculas de agua en la esfera de hidratación.

En el caso del anión fosfato, el alto potencial de ionización (ϕ) que ejerce, en relación con su tamaño y debido a la abundancia de cargas negativas (3-), sobre las aguas de coordinación produce la ionización inducida del enlace H-O. La especie hidroliza aguas en una reacción alcalina con constante de basicidad relativamente alta. De modo progresivo, las especies menos hidrolizadas provocan una reacción alcalina menos intensa, pues su carga disminuye a medida que aumenta el número de protones asociado:

$PO_4^{3}(aq) + H_2O = HPO_4^{2}(aq) + OH^{-1}$	$Kb = 2,8 \ge 10^{-2}$
$HPO_{4}^{2}(aq) + H_{2}O = H_{2}PO_{4}^{-}(aq) + OH^{-}$	$Kb = 1,6 \ge 10^{-7}$
$H_{2}PO_{4}(aq) + H_{2}O = H_{2}PO_{4}(aq) + OH^{2}$	$Kb = 1,3 \ge 10^{-12}$

Como se aprecia, el carácter básico de las especies aniónicas de fósforo disminuye a medida que este asocia protones. En ese sentido, el fosfato es la base más fuerte de esta serie y el ácido fosfórico, la especie más ácida.

La especie aniónica sulfato es una base conjugada muy débil del sulfato ácido; por lo tanto, su reacción de hidrólisis alcalina a 25 °C es también muy débil:

$$SO_4^{2}$$
 (aq) + H₂O = HSO₄ (aq) + OH Kb = 8,3 x 10⁻¹³

4.8 Ácidos y bases conjugados: pKw = pKa + pKb

Es conocido el principio de la reactividad ácido-base de las especies químicas: los ácidos fuertes producen bases conjugadas débiles, mientras que los ácidos débiles producen bases conjugadas fuertes. Esta reactividad ácido-base ayuda a reconocer el comportamiento de las especies no metálicas y metálicas en presencia de agua.

El aluminio en el agua produce el típico *comportamiento anfótero*; es decir, es un ácido o una base dependiendo de las condiciones químicas del medio. El hidrolizado insoluble se comporta como base que resulta de la hidrólisis ácida de tres moléculas de agua del catión hidratado soluble:

$[Al(OH_2)_6]^+(aq) + 3H_2O = [Al(OH)_3(OH_2)_3]^0 (s) + 3H_3O^+$ Ácido Base

También puede producir la especie aniónica hidrolizando una molécula de agua adicional, y en ese caso se comporta como una especie ácida:

$[Al(OH)_3(OH_2)_3]^0 (s) + OH^- = [Al(OH)_4(OH_2)]^- (aq) + H_2O$ Ácido Base

Para que esta reacción ocurra hacia la derecha, se debe incrementar la concentración de OH⁻, la base fuerte encargada de retirar H⁺ de una cuarta molécula de agua en coordinación. La nueva especie es la base conjugada que se conoce como "anión aluminato". La reacción inversa, que se lee de derecha a izquierda, genera pH alcalino en el medio acuoso por liberación de OH⁻.

Otros hidrolizados de cationes de transición —Cr³+, Cu²+, Co²+, Zn²+—, así como de algunos semimetales —Sn²+/⁴+, As³+, Sb³+, Pb²+—, se comportan también como especies anfóteras. En medio ácido asocian protones para formar la especie catiónica ácida, y entonces funcionan como bases, mientras que en medio básico liberan protones de las moléculas de agua no hidrolizadas, producen la especie aniónica básica soluble y se comportan, pues, como ácidos. Por ejemplo:

Otro ejemplo de especies de comportamiento anfótero es la reac-

ción de hidrólisis ácida y básica del bicarbonato, o carbonato ácido. Se comporta como ácido cuando libera un protón para producir el anión carbonato, especie básica que en la reacción inversa toma un protón del medio acuoso para regenerar el bicarbonato.

$$HCO_{3}^{-}(aq) + H_{2}O = CO_{3}^{-2}(aq) + H_{3}O^{+} \quad Ka_{2} = 4,8 \ge 10^{-11}$$
$$CO_{3}^{-2}(aq) + H_{2}O = HCO_{3}^{--}(aq) + OH^{-} \quad Kb_{2} = 2,1 \ge 10^{-4}$$

En la otra reacción, el bicarbonato se comporta, por el contrario, como una base cuando asocia un protón de aguas vecinas para producir el ácido carbónico:

$$\begin{aligned} \text{HCO}_{3}(\text{aq}) + \text{H}_{2}\text{O} &= \text{H}_{2}\text{CO}_{3}(\text{aq}) + \text{OH}^{-} & Kb_{1} &= 2,4 \text{ x } 10^{-8} \\ \text{H}_{2}\text{CO}_{3}(\text{aq}) + \text{H}_{2}\text{O} &= \text{HCO}_{3}(\text{aq}) + \text{H}_{3}\text{O}^{+} & Ka_{1} &= 4,2 \text{ x } 10^{-7} \end{aligned}$$

Las reacciones anteriores ayudan también a demostrar la relación entre Ka y Kb en las reacciones ácido-base. En ambos casos la suma de la reacción directa y la reacción inversa da como resultado la reacción de autoionización del agua:

$$2 H_2O = H_3O^+ + OH^-$$
; Kw = 1 x 10⁻¹⁴ a 25 °C.

Para las reacciones anteriores:

$$Ka_{1} \ge Kb_{1} = 4,2 \ge 10^{-7} \le 2,4 \ge 10^{-8} = 1 \ge 10^{-14}$$
$$Ka_{2} \ge Kb_{2} = 4,8 \ge 10^{-11} \ge 2,1 \ge 10^{-4} = 1 \ge 10^{-14}$$

En general, entre las reacciones ácido-base la relación directa e inversa está dada por la fórmula:

$$Kw = Ka \times Kb = 1 \times 10^{-14}$$

También se suele expresar esta relación en forma de logaritmo:

$$pKw = pKa + pKb = 14$$

Los valores de las constantes determinan si la reacción predominante en el agua va hacia la derecha, para los ácidos, o hacia la izquierda, para las bases. En general, los oxianiones tienen reacción de hidrólisis alcalina, mientras los cationes presentan reacción ácida, condición muy importante para entender el comportamiento y la predominancia de las especies químicas en los medios naturales.

4.9 Predominancia de especies químicas en función del pH

Si se organizan las especies catiónicas y aniónicas en función del incremento del potencial de ionización o, de manera más cuantitativa, por orden del valor de las constantes de acidez o basicidad, se pueden encontrar algunas relaciones que explican su comportamiento químico en los medios acuosos. Por ser reacciones en equilibrio en el agua, conviene evaluar el comportamiento de las especies en función del pH.

Si se varía el valor de pH del agua entre o y 7 añadiendo cantidades crecientes de H⁺, y el valor de pH entre 7 y 14 con exceso de OH⁻, el Na⁺(aq) y el Cl⁻(aq) no sufren ningún efecto en su esfera de hidratación. Se dice que estas especies persisten en su forma hidratada en toda la escala del pH (figura 4.4).

Tomando los cationes levemente acídicos (pKa entre 12 y 14), la persistencia en el agua como especies hidratadas depende de la magnitud de su poder de hidrólisis medido en términos de Ka. En efecto, si tal poder es bajo, como en los cationes Sr2+(aq) o Ca2+(aq), la especie catiónica hidratada estará presente en un rango amplio de pH, desde ácido hasta muy alcalino. Para generar la hidrólisis en la esfera de hidratación será necesario forzar la reacción hacia la derecha con el fin de producir el hidrolizado. Esto se logra incrementando el pH con exceso de OH⁻, especie básica que toma H⁺ de la esfera de hidratación del catión y lo sustrae del medio al formar nuevas moléculas de agua. Con el fin de restablecer el equilibrio, la reacción se mueve para producir más H⁺, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. El efecto es el incremento en la producción del hidrolizado. El pH de equilibrio depende de la concentración inicial del catión, pero los cálculos permiten establecer un rango muy alcalino, por encima de pH 12, donde se igualan las concentraciones de las especies involucradas (figura 4.4).



Figura 4.4 Diagrama de predominancia de algunas especies iónicas en función del pH y el potencial de ionización

Fuente: Wulfsberg, 2000, p. 63, con el amable permiso de University

Science Book.

A medida que se pasa a cationes de mayor potencial de ionización o más acídicos (pKa entre 6 y 12), el equilibrio se establece a pH cada vez más bajos. El rango de equilibrio entre el catión Mg²⁺ (aq) y su hidrolizado se acerca a la neutralidad (pH 7) en condiciones naturales. En los medios acuosos ácidos predomina el catión hidratado, mientras que en medios alcalinos se precipita el hidrolizado insoluble. Este mismo comportamiento ocurre con el catión Fe²⁺ y varios cationes divalentes de metales de transición.

Especies con mayor potencial de ionización y pKa entre 1 y 6, como el catión Al3+, presentan la reacción de equilibrio en el hidrolizado de pH más ácido. En los medios acuosos naturales este valor se sitúa en un rango alrededor de pH 5. Si se compara esta especie química con el catión Fe3+, el incremento en el valor de Ka fija el pH de equilibrio en valores mucho más bajos. Se sitúa alrededor de pH 3 -el valor exacto depende de la concentración del ión en el agua- (figura 4.4). Estas especies hidratadas persisten en el agua, pero solamente predominan a pH muy ácidos, por debajo del valor de equilibrio. El hidrolizado insoluble es la especie estable a pH por encima de 3, pero en el resto de la escala de pH solamente está presente en el agua en concentraciones muy bajas. Estos valores tan ácidos se encuentran en muchos medios naturales donde el Fe2+, presente en minerales de fácil reacción como los sulfuros, se oxida y se transforma en Fe3+. Es el caso típico de las aguas ácidas de minería, que abundan en el medio natural por acciones antrópicas indiscriminadas.

Los minerales ferromagnesianos —como olivinos, piroxenos o biotita— también sufren este tipo de reacciones cuando están expuestos al medio externo, en los que se conocen como "procesos de meteorización en condiciones naturales". El resultado es la liberación de productos insolubles de hierro que se oxidan, se precipitan e imprimen a las rocas y a los suelos coloraciones amarillo-rojizas caractecaracterísticas, con pH de equilibrio que se acercan a la neutralidad. Algunos ejemplos de reactividad de rocas y minerales se discuten en detalle en el capítulo 6, que se ocupa de prácticas de campo.

El Si⁴+, por ser un catión de muy alto potencial de ionización, no existe en el medio acuoso. La especie estable es la forma hidrolizada Si(OH)₄ o H₄SiO₄ (ácido silícico), muy poco soluble, que predomina desde pH tan ácido como o y persiste hasta pH algo alcalino.

Cuando se compara la predominancia, en la escala del pH, de las especies catiónicas hidratadas solubles es clara la tendencia (figura 4.5): va desde *total*, en las especies no acídicas; es *amplia*, en toda la escala de pH, excepto en medios muy alcalinos donde predomina el hidrolizado insoluble; está *restringida* a pH menor de 7, disminuye *progresivamente* a pH más ácido en el caso de los cationes metálicos más acídicos, donde el hidrolizado insoluble existe desde pH muy ácido. Finalmente, los cationes de los semimetales ya no ocurren en el agua, así que desde pH muy ácido ya aparece la especie hidrolizada insoluble.



Figura 4.5 Diagrama general de predominancia de especies químicas

en función del pH y en relación con: a) poder de hidrólisis ácido de cationes —Ka—; b) poder de hidrólisis básico de aniones —Kb Fuente: la representación del entorno acuoso de los iones proviene de Wulfsberg, 2000, figs. 2.1, 2.2 y 4.3, pp. 56, 58 y 159, respectivamente, con el amable permiso de University Science Book.

El comportamiento de las especies a pH altos muestra lo siguiente: los hidrolizados insolubles no existen para las especies no acídicas, como sodio y potasio. Ocupan el rango más alcalino en los cationes levemente acídicos, como calcio, y su predominancia aumenta ante pH más ácidos, a medida que aumenta la Ka de cationes Mg2+, Fe2+ o Mn2+. Estos últimos se precipitan en el agua a pH por encima de 7, por lo cual las aguas naturales neutras a alcalinas son pobres en estas especies. Sin embargo, la predominancia queda restringida a la parte intermedia de la escala de pH en las especies acídicas como el aluminio, cuya especie hidratada Al3+ soluble solo existe a pH menor de 5. Por encima de pH alrededor de 9 aparece la especie aniónica [Al(OH),] (hidroxocomplejo soluble) que predomina en los pH alcalinos. Por lo tanto, en aguas naturales el aluminio está ausente entre pH 5 y 9, pero pueden estar disponibles sus especies solubles a pH ácido y alcalino, que son tóxicas para los seres vivos. Especies más acídicas, como el catión silicio, existen como hidrolizados y predominan desde pH ácido hasta un rango alrededor de pH 9. Esta especie es ligeramente soluble en agua, lo que explica la presencia común de concentraciones de sílice de varias decenas de mg/l en aguas que drenan rocas silicatadas. Por encima se encuentran las especies aniónicas solubles (oxohidroxocomplejos), lo que explica por qué las aguas alcalinas pueden contener concentraciones no despreciables de sílice cuando el pH aumenta. La solubilidad aumenta considerablemente si se incrementa la temperatura, como es el caso en los ambientes hidrotermales.

Cuando se analizan las especies derivadas de cationes no metá-

metálicos, se observa que aumenta el campo de predominancia de los oxohidroxocomplejos, que se extiende progresivamente desde pH muy ácido. Los ejemplos comunes en ese sentido son los ácidos carbónico (H₂CO₃) y fosfórico (H₃PO₄), entre otros compuestos polipróticos no cargados. Aparecen luego las especies aniónicas solubles (oxohidroxocomplejos y oxianiones), en los pH intermedios y en el medio alcalino. El ácido sulfúrico no existe en el agua en la forma no ionizada, pues se hidroliza a la forma sulfato-ácido HSO₄ soluble, que predomina a pH muy ácido. El campo de predominancia del anión sulfato se da a partir de pH 2. Finalmente, los aniones de los ácidos monopróticos muy fuertes —como nitrato (NO₃⁻), perclorato (ClO₄⁻) o cloruro (Cl⁻)— son especies solubles que predominan en todo el rango de pH.

La figura 4.6 complementa de manera sintética lo explicado anteriormente, con las especies iónicas, representadas en escala de colores en función del potencial de ionización, y los ligandos acuosos (OH₂, OH⁻ y O²-) responsables de la formación de los diferentes complejos acuosos solubles (Railsback, 2013).


Figura 4.6 Especiación acuosa de algunos cationes duros a lo largo de la tabla periódica

Fuente: modificada de Railsback, 2003.

En resumen, cuando el agua se mueve a lo largo de la escala de pH aparecen diversas especies del mismo elemento. El equilibrio entre la especie ácida y su base conjugada ocurre en diferentes rangos de pH. Algunos elementos metálicos, por su parte, existen y son estables en el agua en las tres formas —como catión hidratado soluble, como hidrolizado insoluble y como oxianión soluble—, en rangos de pH que se mueven de acuerdo con su valor de Ka o Kb. Finalmente, el catión más ácido en el agua es el H⁺ y el anión más básico es el OH⁻. El campo de predominancia de estas especies hidrolizadas solubles determina la escala de pH: el H⁺ se incrementa de derecha a izquierda (pH ácido) y el OH⁻, de izquierda a derecha (pH básico). El punto de equilibrio es el pH 7 cuando la concentración de las dos especies es igual a 1 x 10⁻⁷ M.

La reactividad de compuestos y minerales expuestos en la superficie de la Tierra está ligada íntimamente al comportamiento de las especies químicas en el agua en función del pH. Los equilibrios que se establecen orientan dichas reacciones en función de la formación de especies químicas solubles o insolubles. En un sistema abierto, las primeras se pierden por lavado y desplazan el equilibrio hacia la derecha, lo cual incrementa la desaparición del material reactivo.

4.10 Reactividad de especies químicas y solubilidad en el agua

Los cationes de los elementos metálicos son neutros o productores de acidez. Los elementos no metálicos existen en forma de aniones simples o forman en el agua los oxianiones, especies químicas que pueden ser neutras o básicas. Las especies catiónicas neutras son los ácidos conjugados muy débiles de bases muy fuertes. Las especies aniónicas neutras son las bases conjugadas de ácidos muy fuertes. Asimismo, los cationes muy acídicos son los ácidos conjugados de bases débiles y los aniones muy básicos corresponden a bases conjugadas de ácidos débiles.

De acuerdo con el comportamiento ácido-base, los cationes cuyo Ka se aproxima a Kw están rodeados por su esfera de hidratación y son neutros, ya que no producen ningún efecto de hidrólisis sobre el agua. De la misma manera, los aniones cuyo Kb se aproxima al valor de Kw tampoco afectan el pH del agua. En los dos casos, si los valores de las constantes de acidez y basicidad son cercanos a 10⁻¹⁴ (pKa y pKb 14), los cationes y los aniones tienen comportamiento ácidobase muy débil y conforman especies neutras. Sabemos igualmente que el catión Na⁺ es el ácido conjugado muy débil de la base fuerte OH⁻ en el compuesto Na⁺OH⁻. El anión Cl⁻, por su parte, es la base conjugada muy débil de H⁺ en el H⁺Cl⁻. La sal neutra Na⁺Cl⁻ es, por lo tanto, la unión de dos especies con reactividad ácido-base muy débil (nula) solubles en agua, mientras H₂O sería el producto de neutralización de dos especies ácido y base muy fuertes:

$Na^{+}(OH)^{-} + H^{+}Cl^{-} = Na^{+}Cl^{-} + H-OH$

Para reconocer la reactividad química de cationes y aniones se organizan los cationes en orden creciente de Ka en un eje de la gráfica y los aniones en el otro eje en orden ascendente de Kb.

Se comprueba en un ensayo experimental que los cationes no acídicos en presencia de los aniones no básicos no afectan el pH del agua y no se forma ningún producto precipitado. Los cationes no acídicos en contacto con cualquier anión imprimen a la solución el pH resultante del poder de hidrólisis básico del anión y tampoco se produce precipitado. Los aniones no básicos con cualquier catión dan a la solución el pH de la hidrólisis ácida del catión y la sal formada tampoco se precipita.

Al contrario, cuando un catión acídico se pone en contacto con un anión básico en el medio acuoso ocurre una reacción de neutralización ácido-base cuyo producto es una sal que se precipita como un sólido iónico con Kps muy bajo, correspondiente a la especie poco soluble en el agua. Por otra parte, cationes poco acídicos con aniones poco básicos producen especies químicas con valor de solubilidad intermedio. Algunos ejemplos de especies poco solubles se presentan en la tabla 4.4.

 Tabla 4.4 Constante de producto de solubilidad de algunas especies

interesantes en geología

Compuesto	Kps (25 °C)	Compuesto	Kps (25 °C)
		CaE	2.0.2

		CaF ₂	3,9 x 10 ⁻¹¹
Fe(OH) ₃	6,3 x 10 ⁻³⁸	FeCO ₃	3,5 x 10 ⁻¹¹
AI(OH) ₃	1,9 x 10 ⁻³³	Mg(OH) ₂	1,5 x 10 ⁻¹¹
Ca ₃ (PO ₄₂)	1 x 10 ⁻²⁵	BaSO 4	1,1 X 10 ⁻¹⁰
Cu(OH) ₂	1,6 x 10 ⁻¹⁹	CaCO 3	4,8 x 10 ⁻⁹
FeS	4,9 x 10 ⁻¹⁸	Ca(OH) ₂	7,9 x 10 ⁻⁶
Zn(OH) ₂	4,5 x 10 ⁻¹⁷	MgCO3	4 x 10 ⁻⁵
Fe(OH) ₂	7,9 x 10 ⁻¹⁵	CaSO ₄ .2H ₂ O	2,4 x 10 ⁻⁵

Fuente: elaboración propia a partir de valores tomados de Whitten, Davis y Peck, 1998.

Aluminio, hierro y otros metales acídicos de transición reaccionan con el anión OH⁻ muy básico, para generar hidrolizados casi insolubles en agua; el sulfuro de hierro es también muy poco soluble, así como lo son los compuestos de magnesio y de hierro algo acídicos con aniones algo básicos. Las especies de calcio en general son más solubles, excepto el fosfato y el fluoruro. Cloruros, sulfatos y nitratos no aparecen en esta tabla porque, en general, son especies muy solubles en agua. Las excepciones son el sulfato de bario, que es muy insoluble, y el de calcio, que forma el yeso, especie algo soluble.

En general, se confirma que las especies formadas a partir de iones poco reactivos en el agua producen sales solubles, mientras que aquellas formadas a partir de iones muy reactivos producen sales muy poco solubles.

Por otro lado, se ha medido en laboratorio la solubilidad en función del pH de muchas especies químicas de interés en geología. Las medidas resultantes ayudan a reconocer las especies predominantes cuando reaccionan los diferentes cationes con el anión OH⁻. Entre otros, es interesante reconocer el comportamiento de los cationes calcio, magnesio, hierro, aluminio y silicio, que son muy abundantes en las rocas de la corteza terrestre.

Las curvas de solubilidad de algunas especies químicas, expresadas en mg/l (ppm) vs. pH, aparecen en la figura 4.7.



Figura 4.7 Curvas de solubilidad de especies químicas comunes en los medios naturales, en función del pH expresado en mg/l (ppm) Fuente: elaboración propia a partir de datos provenientes de diversas fuentes.

El catión Ca2+ es soluble en todo el rango de pH excepto por en-

encima de pH 13, cuando se precipita el Ca(OH), y el catión desaparece de la solución. Los cationes Mg2+ y Fe2+ son solubles en todo el rango ácido y se precipitan en un rango de pH alrededor de 7. Por encima, los hidrolizados son las especies estables muy poco solubles; magnesio y hierro no se encuentran en solución a pH alcalinos. El catión Al3+ es muy soluble a pH menor de 5. Su solubilidad disminuye rápidamente por encima de este valor y llega a un mínimo a pH intermedio, cuando las especies catiónicas desaparecen y predomina el hidrolizado. Este compuesto es bastante estable hasta pH alrededor de 9. Por encima de este valor la solubilidad aumenta rápidamente por la formación de la especie aniónica aluminato, que es soluble. El catión Fe3+ es una especie muy acídica, por lo cual solamente se encuentra en solución cuando el pH es muy ácido (por debajo de 3). A pH más alto esta especie se precipita como un hidrolizado que es extremadamente insoluble. El Si(OH), es casi insoluble a pH muy ácido y alrededor de pH 9. Por encima de este rango se forman las especies aniónicas, que son solubles y aumentan rápidamente su presencia en la solución. La solubilidad del cuarzo, por su parte, es extremadamente baja, pues la sílice amorfa libera unos pocos iones en la solución en el rango desde pH ácido hasta pH 9.

Las especies más comunes de carbonatos de calcio, magnesio y hierro divalentes también pueden reconocerse en el agua en función del pH. Estos compuestos son muy poco solubles mientras el pH se mantiene por encima de 9, donde la especie predominante es el anión básico carbonato. Por debajo de este pH el carbonato se transforma, por hidrólisis básica, en bicarbonato, que forma especies solubles. En esas condiciones, y a pH ácido, la solución se enriquece en cationes a medida que las especies hidratadas solubles predominan. Los compuestos de cationes con otros aniones básicos, como fosfato o sulfato, también se solubilizan, aunque requieren un rango de pH muy ácido que promueve la formación de los oxiácidos solubles y la liberación de los cationes hidratados.

4.11 Comportamiento ácido-base en la interfase litósfera-hidrósfera: meteorización

Las reacciones ácido-base entre cationes y aniones, la predominancia de las especies en función del pH y la solubilidad de los productos son factores que influyen en la reactividad de los minerales cuando las rocas quedan expuestas a la acción del agua en la superficie de la Tierra. La reactividad redox, que se discute más adelante, es otro factor muy importante para entender la reactividad química en la superficie de la Tierra. Los pH de los medios naturales se mueven normalmente en rangos intermedios de la escala; por ejemplo, entre pH 4 y pH 10. Valores más extremos hacia abajo o hacia arriba también ocurren, pero en condiciones particulares que se discutirán más adelante.

Como se mostró anteriormente, muchas sales iónicas de cloruros, nitratos y sulfatos son solubles y liberan en el medio acuoso natural especies hidratadas de cationes y aniones. Su origen evaporítico indica que solamente persisten en estado sólido cuando las condiciones del medio son muy secas y las soluciones se sobresaturan. Por el contrario, otras especies acídicas o básicas que reaccionan entre sí para formar productos poco solubles se pueden encontrar en los medios naturales como precipitados. Es el caso común de los hidrolizados de Fe³+, los cuales forman precipitados que aparecen como productos insolubles de colores amarillo a rojizo en aguas de escorrentía subsuperficial en suelos y en muchos manantiales cuando salen a la superficie.

Los carbonatos de la mayoría de los cationes metálicos son poco solubles en agua mientras el pH se mantenga por encima de 8-9. Las rocas que contienen estos minerales se disuelven si el medio es más ácido y liberan así los cationes y el bicarbonato solubles en agua. Este fenómeno es común en zonas donde rocas sedimentarias, como las calizas, o rocas metamórficas, como los mármoles, ricas en carbonato de calcio, están expuestas en la superficie terrestre y son somesometidas a la acción reactiva ácida del agua lluvia. El proceso que ocurre es la producción de bicarbonatos solubles que se lavan, lo que da origen a cavernas que se desarrollan con el tiempo. En las zonas expuestas, el paisaje se caracteriza por la presencia de rocas "corroídas" por el ataque químico, con formas caprichosas y que presentan filos y cavidades. La misma reacción ocurre sobre formaciones coralinas expuestas al ambiente subaéreo por levantamiento tectónico o por disminución del nivel del mar. De manera complementaria, al interior de las cuevas se producen fenómenos de precipitación de los carbonatos en reacciones inversas ácido-base que dan origen a las formaciones conocidas como estalactitas y estalagmitas. Los paisajes se reconocen como morfologías de tipo kárstico. Las reacciones que ocurren se discuten en la práctica de laboratorio sobre materiales de origen kárstico al final del capítulo. Ejemplos de estos paisajes se reconocen en zonas de Santander, donde afloran espesos niveles de caliza de la Formación Rosablanca, del Cretáceo Inferior (figura 4.8).



Figura 4.8 Paisaje kárstico sobre calizas de la Formación Rosablanca, en el municipio de La Paz, Santander: a) Hoyo del Aire: diámetro aproximado de 200 m, profundidad de 150 m; b) estalactitas en la cueva Colombia

Fuente: archivo del autor.

En contraste, los silicatos son estables mientras el pH se encuentre por debajo de 8-9. Por encima de este valor se liberan las especies aniónicas solubles. Los cationes asociados pueden quedar en solución (Na⁺, K⁺, Ca²+, Mg⁺, Fe²+) o precipitar hidrolizados insolubles, lo cual depende del valor del potencial de ionización (ϕ). Entre tales cationes es común la baja solubilidad de los hidrolizados de aluminio Al(OH)₃ (gibbsita) y hierro Fe(OH)₃ (ferrihidrita o lepidocrocita), que permanecen en los suelos durante la meteorización de las rocas en condiciones intermedias de pH o producen especies en diferente grado de deshidratación, como goethita —FeO(OH)— o hematita (Fe₂O₃):

$$Fe(OH)_3 = FeOOH + H_2O$$
$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Estos productos de meteorización se reconocen en extensas zonas planas, especialmente marcados en oxisoles de altillanura en los Llanos Orientales de Colombia. Corresponden a sedimentos finos de planicies aluviales que han sido sometidos a intenso lavado y meteorización durante el Cuaternario (figura 4.9). Los suelos tienen horizontes superficiales amarillos debido a la presencia de goethita (HUE-10YR en la tabla de color Munsell), mientras que horizontes más profundos se caracterizan por el color rojo de la hematita (HUE-2,5 YR a 10R en la tabla de color Munsell). Estas formas de hierro, producto de meteorización laterítica en condiciones variables de lavado por aguas lluvias, fueron estudiadas en detalle por el autor en su tesis de doctorado (Gaviria, 1993).

Titanio, niobio, tantalio y zirconio son elementos metálicos de alto potencial de ionización. Sus productos hidrolizados insolubles, generalmente deshidratados en forma de óxido —como el rutilo (TiO₂) y el así llamado coltán (óxidos de niobio y tantalio)—, o especies minerales más complejas, como el zircón (ZrSiO₄), son estables en toda la escala de pH y constituyen minerales resistentes a la meteorización. Se acumulan en depósitos residuales, como las arenas negras, o se conservan indefinidamente en los sedimentos.



Figura 4.9 Óxidos de hierro asociados a suelo laterítico de la altillanura oriental, Vichada. En los horizontes superiores predomina el color amarillo de goethita; en los horizontes profundos, el rojo de hematita

Fuente: modificada de Gaviria, 1993, pp. 32 y 135.

4.12 Poder de hidrólisis de los cationes en laboratorio

Para confirmar la reactividad de cationes y aniones en el agua y la formación de sales, se realizan actividades prácticas de laboratorio. Las reacciones se llevan a cabo en tubos de ensayo con el objeto de reconocer el comportamiento de las especies en diferentes condiciones que se controlan midiendo el pH y vigilando los cambios de color, la formación de precipitados o la producción de gases.

Como punto de partida se construye una gráfica que ordena los cationes y los aniones de acuerdo con su poder de hidrólisis, y se determina la reactividad con base en los cambios de pH, la formación de precipitados o la evolución de gases. La figura 4.10 sirve como guía general para la experimentación en el laboratorio.

La medida experimental de estas reacciones requiere colocar cada uno de los cationes en el agua sin que se presente ninguna interferencia por la presencia de otras especies químicas que afecten el pH. Para ello se escogen compuestos que contengan el catión asociado con un anión de baja ϕ , como el Cl⁻, que forma una sal neutra con enlaces de carácter iónico. El cloruro se hidrata y se disuelve en el agua junto con el catión pero no produce hidrólisis. El caso más simple de este proceso es la disolución del Na⁺Cl⁻ pues la Ka del Na⁺ y la Kb del Cl⁻ tienen el mismo valor de Kw. Los otros cationes reaccionan en el agua produciendo hidrólisis ácida.



Figura 4.10 Esquema-guía de reactividad ácido-base entre cationes y aniones

Fuente: Wulfsberg, 2000, fig. 4.1, p. 151, con el amable permiso de University Science Book.

4.12.1 Objetivos

- 1. Ordenar los cationes de acuerdo con su potencial iónico.
- Determinar el pH de soluciones de cationes a varias concentraciones.
- Determinar la predominancia de las especies hidrolizadas en función del pH.

4.12.2 Materiales y reactivos

- Tubos de ensayo, marcador, cinta de enmascarar, espátula, gradilla, agitador, vidrio de reloj, pipeta Pasteur y papel indicador de pH cortado en pequeños fragmentos.
- Cloruros de los cationes: Na⁺, Mg²+, Ca²+, Ba²+, Al³+, Cu²+,Zn²+, Fe²+, Fe³+.
- Acido clorhídrico HCl o,1 M; hidróxido de sodio NaOH o,1 M; agua destilada y desmineralizada.

4.12.3 Procedimiento

- Lavar con agua destilada 28 tubos de ensayo y marcar con los símbolos de los cationes por triplicado. Dejar un tubo como testigo o blanco, con 1 ml de agua destilada y desmineralizada.
- Añadir a la primera serie de tubos la medida de una punta de espátula de cada sal de catión (1x); a la segunda serie, dos veces la medida (2x); a la tercera, tres veces la medida (3x).
- Disolver por agitación la sal del catión y medir el pH de cada solución y del agua (blanco) con papel indicador y la ayuda de un agitador de vidrio.
- 4. Escoger la solución de mayor concentración (3x) de los cationes más acídicos y añadir gota a gota solución de NaOH para aumentar el pH; observar cambios en la solución o aparición de precipitado.
- Medir nuevamente el pH cuando se produzca el cambio y añadir más NaOH; observar si se producen más cambios.
- Si hubo cambios, agregar solución de HCl para devolver la reacción y determinar el pH en el momento de cada cambio.

4.12.4 Resultados

1. Construir una gráfica de carga iónica vs. radio iónico para los

elementos de Z = 1 hasta Z = 36. Trazar sobre ella las rectas correspondientes a los valores 3 y 10 de la relación carga/radio.

- Determinar en la gráfica anterior la posición de los cationes estudiados experimentalmente.
- Construir una gráfica de pH vs. concentración o (agua), 1x, 2x y
 3x para cada catión.
- Graficar el diagrama de predominancia experimental de cada especie en función del pH.

4.13 Reactividad química de cationes y aniones en laboratorio

4.13.1 Objetivos

- Relacionar la estabilidad en agua de cationes y aniones con su potencial iónico.
- 2. Establecer la reactividad ácido-base entre cationes y aniones.
- Determinar algunas tendencias en la solubilidad de sales inorgánicas.

4.13.2 Materiales y reactivos

- Tubos de ensayo, marcador, cinta de enmascarar, gradilla, agitador, vidrio de reloj, pipeta Pasteur, y papel indicador de pH.
- Soluciones 0,1 M de cationes: Na⁺, Mg²+, Ca²+, Ba²+, Al³+, Cu²+, Zn²+, Fe²+, Fe³+.
- Soluciones 0,1 M de aniones: Cl⁻, SO₄²-, HCO₃⁻, CO₃²-, PO₄³-, SiO₄⁴-, OH⁻.
- Acido clorhídrico HCl o,1 M; hidróxido de sodio NaOH o,1 M; agua destilada.

4.13.3 Procedimiento

- Lavar con agua destilada diez tubos y marcar con los símbolos de los cationes. Llenar cada tubo con imi de solución de catión y colocarlos todos en una gradilla en orden ascendente de acuerdo con su potencial iónico (relación carga/radio).
- Tomar en otro tubo i ml de agua destilada y determinar su pH con papel indicador.
- Tomar imi de solución de un anión de estudio asignado y determinar el pH.
- 4. Agregar gota a gota la solución del anión escogido a cada uno de los tubos hasta que se observen cambios de color, evolución de gases o formación de sólidos insolubles. Anotar los cambios y medir el valor de pH en ese momento. Continuar la adición de solución (sin superar el doble del volumen inicial), para establecer si ocurre redisolución, y medir nuevamente el valor de pH.
- Si hubo cambios, agregar solución de HCl para devolver la reacción y determinar el pH en el momento de cada cambio.

4.13.4 Resultados

- Construir una tabla de doble entrada en la que los cationes ocupan la primera columna y los aniones la primera fila. En las intersecciones, consignar la información pertinente sobre el sistema que resulta al cruzar cada catión con cada anión: color o cambio de color, formación de gases o de precipitado, redisolución o no y la fórmula del compuesto.
- 2. Registrar los valores de pH de equilibrio de cada experimento.
- Escribir la ecuación balanceada de cada una de las reacciones estudiadas.

4.14 Reactividad de minerales: disolución de caliza en laboratorio

Los fenómenos kársticos son el conjunto de transformaciones que se producen en las regiones donde afloran rocas calizas, como consecuencia de la acción del agua, lo cual da lugar a cambios en el paisaje, formación de cuevas por disolución de las rocas y aparición de las conocidas figuras de precipitación de carbonatos: estalactitas y estalagmitas (figura 4.8).

En condiciones ideales las calizas, constituidas principalmente por carbonato de calcio (CaCO₃), son materiales poco solubles en agua pura. Para que la caliza se disuelva, es necesario que el agua posea una cierta acidez, que en los medios naturales es proporcionada por el CO₂ (gas carbónico) disuelto, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3(aq)$

La capacidad del agua de disolver el gas carbónico disminuye con el aumento de la temperatura (a presión atmosférica, 1 litro de agua a o °C disuelve 2,15 litros de CO_2 , y a 15 °C disuelve 1 litro de CO_2). El ácido carbónico producido, un ácido débil, actúa sobre la caliza y la transforma en bicarbonato de calcio, que es un producto soluble en agua, según la siguiente fórmula:

$$H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2$$

solución sólido solución

La acidez del agua en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico tiene en promedio un pH de 5,7 e influye considerablemente en su poder disolvente. Las aguas con los pH más bajos son las más agresivas porque contienen ácidos en mayor proporción. Por lo tanto, aguas desprovistas de CO₂ tendrán poco poder disolvente sobre la caliza y viceversa.

Además del CO₂, el agua puede contener otros ácidos orgánicos o minerales que aumentan su poder disolvente. La reacción con ácido clorhídrico, un ácido fuerte, es exotérmica y produce la descomposición completa del ácido carbónico en CO₂ y agua con liberación del gas:

$$2HCl(aq) + CaCO_3(s) = CO_2(g) + H_2O + Ca^{2+}(aq) + 2Cl(aq)$$

El mecanismo contrario, que reintegra el carbonato disuelto y así forma depósitos por precipitación, obedece a los equilibrios que se crean en las reacciones entre el ácido carbónico, el carbonato de calcio y sus productos de disociación:

$$H_{2}CO_{3} (aq) = H^{+} + HCO_{3}^{-} (aq) Ka_{1} = 4,2 \times 10^{-7}$$
$$HCO_{3}^{-} (aq) = H^{+} + CO_{3}^{-} (aq) Ka_{2} = 4,8 \times 10^{-11}$$
$$Ca^{2+} (aq) + CO_{3}^{-2-} (aq) = CaCO_{3}(s)$$

Como se indicó anteriormente, un aumento en la temperatura, entre otros factores, expele CO₂ y disminuye la solubilidad del carbonato en el agua, lo cual ocasiona su precipitación y cristalización y, a su turno, origina diversas formaciones al interior de las cavernas.

4.14.1 Objetivos

- Estudiar las reacciones ácido-base que llevan a la disolución y reprecipitación de carbonato de calcio en medio acuoso.
- Reconocer los equilibrios gas-solución-sólido en las reacciones de los carbonatos.
- Comprender la reversibilidad de reacciones ácido-base fuertes y débiles.

4.14.2 Materiales y reactivos

- Tubos de ensayo con tubuladura, tapón de caucho, jeringa de 10 ml, probeta de 100 ml, recipiente plástico de un litro, embudo, papel filtro, pipeta Pasteur, frasco lavador, papel indicador de pH.
- Solución de HCl 10%, solución 1 M de NaOH, solución 0,1 M de Na₂CO₃, agua destilada.

4.14.3 Procedimiento

- En un tubo de ensayo con tubuladura lateral provisto de un tapón de caucho, colocar 1 g de carbonato de calcio, caliza, calcita, estalactita-estalagmita y coral o mármol previamente molidos. Tapar el tubo y colocar una manguera para recoger el gas.
- Por medio de una jeringa desechable de 10 ml, la cual habrá de ser previamente llenada con HCl al 10 %, inyectar gota a gota el ácido sobre la muestra de carbonato.
- Recoger el gas producido en una probeta graduada invertida llena de agua y medir el volumen desplazado una vez finalice la reacción.
- Neutralizar la solución residual con NaOH 1 M y añadir Na 2-CO₃ 0,1 M hasta la precipitación total del carbonato de calcio.
- 5. Filtrar y lavar el precipitado con agua destilada y desmine-

ralizada, secar y pesar.

4.14.4 Resultados

- Realizar los cálculos estequiométricos a partir del CO₂ producido y determinar el contenido de CaCO₃ en las muestras analizadas. Tener en cuenta el volumen molar del gas a las condiciones de presión y temperatura del laboratorio.
- Comparar el resultado anterior con el peso obtenido de carbonato de calcio después de la reacción de precipitación.
- Discutir comparativamente las reacciones generadas en el laboratorio con los procesos que se llevan a cabo en el medio natural.

CAPÍTULO

REACTIVIDAD DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN: INTERFASE LITÓSFERA/HIDRÓSFERA-ATMÓSFERA

-Los ambientes redox explican la afinidad geoquímica de los elementos en la Tierra.

-El equilibrio entre las especies químicas determina los rangos de pH y Eh en el agua.

---Especies de hierro, carbono y azufre son marcadoras de ambientes acuosos naturales.

-Oxidante, transicional y reductor, tres ambientes hidrogeoquímicos naturales. La tabla periódica de Railsback para las geociencias ubica los elementos químicos en varias casillas que los organizan de acuerdo con su estado de oxidación (Railsback, 2003). Los elementos de los grupos principales se ordenan como cationes llamados "ácidos duros de Lewis", con su carga positiva única que les permite coordinarse con H₂O, OH⁻, O²- 2 y oxianiones, especies químicas con propiedades de bases duras de Lewis. Según este concepto, la base dura es un no metal de electronegatividad alta, como el oxígeno con carga formal 2⁻, que aporta pares electrónicos y actúa como ligando. Por otro lado, los no metales asociados al oxígeno tienen carga formal positiva —por ejemplo, C⁴+, N⁵+, P⁵+, S⁶+ en carbonato, nitrato, fosfato o sulfato todos ellos poseen afinidad geoquímica litófila.

Los metales de transición, elementos de electronegatividad media, son cationes tipo ácido blando de Lewis que pueden tener diferentes cargas positivas. Se coordinan con una base blanda proveniente de un no metal de electronegatividad media, usualmente el anión S²-, para producir compuestos con enlace predominantemente covalente. Los elementos de estos grupos tienen afinidad geoquímica calcófila. Sin embargo, algunos metales de transición del tipo ácido intermedio, como el hierro, se combinan con las bases duras y también se comportan como elementos de afinidad litófila.

Algunos elementos se encuentran en la naturaleza en forma nativa, unidos entre sí por medio de enlaces metálicos. En esas condiciones, su número de oxidación es cero y su afinidad geoquímica es siderófila. El mismo hierro tiene este comportamiento químico al interior del núcleo terrestre.

Cuando oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre, elementos no metálicos, se encuentran asociados en moléculas unidas por enlaces covalentes su número de oxidación es cero o cercano a cero. Estos elementos, en dichas condiciones, tienen una afinidad atmófila o hidrófila y se encuentran como gases en la atmósfera terrestre o como especies iónicas en el medio acuoso.

5.1 Estados de oxidación de elementos químicos

Los elementos químicos pueden estar presentes en la naturaleza en diferentes estados de oxidación, debido a su tendencia natural, ligada a la estructura electrónica y a las condiciones de reactividad química del medio. La electronegatividad es una primera medida de la tendencia a ganar o ceder electrones que depende del elemento y del medio, según haya un exceso o un déficit de carga. Estas reacciones redox ocurren cuando la especie que se oxida pierde electrones y aumenta su número de oxidación, mientras la contraparte se reduce al ganar estos electrones y disminuye su número de oxidación.

El número de oxidación que adquieren los elementos es la representación de su respuesta a la reactividad de la capa de valencia y sigue una secuencia ordenada según los grupos principales de la tabla periódica. Los elementos del Grupo 1 (IA) forman especies catiónicas monovalentes (1+) cuando pierden el electrón s¹. Los del Grupo 2 (IIA) pierden los electrones s² y forman cationes 2+. Desde el Grupo 13 (IIIA) hasta el 17 (VIIA), el bloque p pueden ceder los dos electrones s y sucesivos electrones p para formar cationes 3+ a 7+. Los metales de transición que llenan subniveles d producen especies catiónicas con diferentes números de oxidación debido a la posibilidad de ceder electrones del último subnivel s junto con electrones d, con cargas que van usualmente desde 1+ hasta 4+. Las tierras raras y los actínidos forman también cationes polivalentes.

Adicionalmente, algunos elementos no metálicos —como nitrógeno, fósforo y arsénico, del Grupo 15 (VA)— pueden forman cationes de cargas 3+ y 5+; otros —como el azufre y el selenio, del Grupo 16 (VIA)— forman cationes con cargas 2+, 4+ y 6+ ; y otros más —los halógenos, elementos del Grupo 17 (VIIA)— forman cationes con cargas 1+, 3+, 5+ y 7+. Además, debido a su electronegatividad alta, los no metales se caracterizan por producir las especies aniónicas cuya carga negativa corresponde al exceso de electrones que son atrapados para estabilizar la nube electrónica: oxígeno, azufre y selenio con carga 2-, y halógenos con carga 1-.

Los elementos pueden estar también, en su estado fundamental, con carga cero debido a que no toman ni ceden electrones, comportamiento que caracteriza a los gases nobles, que no reaccionan por tener el nivel de valencia completo (s² y s²p⁶). Por su parte, los metales que se unen por medio de enlaces metálicos adquieren carga positiva cuando dejan libres electrones; pero mantienen la carga formal cero si se toma en cuenta la presencia de los electrones liberados que se encuentran asociados en una red cristalina. En el caso de los no metales, los enlaces covalentes implican compartición de carga electrónica y cada especie mantiene la influencia del núcleo sobre su nube electrónica original. Cuando son enlaces puros que unen el mismo elemento o elementos de electronegatividad parecida, se asigna carga cero a cada especie.

Los enlaces covalentes polares entre no metales permiten asignar diversos valores de carga a cada uno de ellos, de modo que aumentan las posibilidades de reacciones redox. Es lo que ocurre con el carbono, elemento del Grupo 14 (IVA) que puede adquirir una gran variedad de estados de oxidación, desde 4- hasta 4+ pasando por cero, lo que explica la multiplicidad de especies que estudia la química orgánica. El azufre también se caracteriza por un comportamiento redox muy diverso. Los compuestos resultantes, presentes en materiales orgánicos e inorgánicos, junto con otras especies que inducen reactividad redox en los medios naturales.

5.2 Potenciales normales de reducción E °

Si se toman los elementos de la tabla periódica y se ordenan por su valor de electronegatividad, se sabe que los no metales en su estado de oxidación cero tienden a adquirir carga electrónica para completar su nivel de valencia y pasan a un estado reducido. Por el contrario, los metales en su estado de oxidación cero pierden carga electrónica y se oxidan. Cuando se ponen en contacto, los primeros se comportan como agentes oxidantes y los segundos, como agentes reductores.

Para reconocer esta tendencia, los ensayos de electroquímica utilizan celdas voltaicas con reacciones espontáneas que producen energía eléctrica. Un elemento se oxida y libera electrones en el ánodo y el otro se reduce cuando toma tales electrones en el cátodo. Por medio de un voltímetro se mide el valor y se determina la dirección del flujo de electrones que resulta de la reacción redox. Con el fin de comparar la tendencia de cada especie, el voltaje producido en un electrodo se mide contra un electrodo de referencia. La convención internacional designó para tal efecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH), al que se le asigna un valor potencial de o V. Está construido con un dispositivo de vidrio que contiene H2 (gas) a una presión de una atmósfera y H⁺Cl⁻ 1M en un sistema que permite el paso de electrones. La reacción redox que ocurre entre el electrodo de referencia y el elemento de interés, en condiciones estándar (soluciones 1M, gases a una atmósfera, 25 °C), es el potencial normal de electrodo Eº. En el ENH ocurre la reacción:

$$H_2^{0}(g) = 2 H^+ + 2e^- E^0 = 0 V$$

El elemento problema puede mover la reacción del hidrógeno hacia la derecha y producir la oxidación de H⁺ cuando su fuerza electromotriz es mayor. En ese caso el elemento se reduce y el valor del potencial es positivo. Por el contrario, si el elemento posee menor fuerza electromotriz que el electrodo de referencia, el H⁺ se reduce a H⁰ y el elemento se oxida. Lo que ocurre en cada parte de la celda es una semirreacción cuyo valor con relación al ENH corresponde al potencial normal de electrodo E⁰. Estos valores se ordenan en semirreacciones de reducción para cada elemento: el potencial eléctrico positivo corresponde a agentes oxidantes del hidrógeno y el negativo, a agentes reductores del hidrógeno. Algunos ejemplos de interés se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Potenciales	normales de electrodo a 25 °C de agua de
	algunos elementos

Semirreacción de reducción	Potencial normal de reducción E ^o (voltios)
$F_{2}^{0} + 2e = 2F$	+2,87
$Au^{3}++3e^{-}=Au^{0}$	+1,5
$Cl_{2}^{0} + 2e^{-} = 2Cl^{-}$	+1,36
$Ag^+ + 2e^- = Ag^0$	+1,5
$Fe^{3} + + 1e^{2} = Fe^{2} + $	+0,77
Cu ² + + 1 e ⁻ = Cu ⁰	+0,34
$2H^{+} + 2e^{-} = H_{2}^{0}$	0
Ni ² + + 2 e ⁻ = Ni ⁰	-0,25
$Fe^{2} + 2e^{-} = Fe^{0}$	-0, <mark>4</mark> 4
Zn ² + + 2 e ⁻ = Zn ⁰	-0,76
$Na^+ + 1e^- = Na^0$	-2,71
$Li^+ + 1e^- = Li^+$	-3,04

Fuente: elaboración propia a partir de semirreacciones tomadas de Whitten, Davis y Peck, 1998.

El F₂ es un gas y es el agente oxidante más fuerte que existe, con el mayor valor de potencial E⁰ (+2,87 V). El Li es el agente reductor más fuerte, con el menor valor de potencial E⁰ (-3,04 V). La semirreacción espontánea es aquella cuyo valor es positivo; por ejemplo, la reducción de F⁰ a F⁻. En cambio, la semirreacción espontánea de Li⁰ es la oxidación a Li⁺ que va de derecha a izquierda, con E⁰ = +3,04V. Cuando se quiere reconocer la orientación de la reacción, esta será espontánea en el sentido del valor de potencial neto positivo:

$$2 \operatorname{Li}^{+} + \operatorname{F}_{2}^{0}(g) = 2 \operatorname{F}^{-} + 2 \operatorname{Li}^{0} = +5,915 \operatorname{V}$$

Entre mayor sea la diferencia de potencial la reacción será más exotérmica. En este caso se aplica el cálculo estequiométrico para encontrar el número de electrones liberados por el agente oxidante que son tomados por el agente reductor.

Los valores de potencial estándar para todos los elementos de la tabla periódica se sitúan en el rango comprendido entre los valores extremos indicados ante-riormente. Así, los elementos metálicos de los grupos 1, 2 y 13 (IA, IIA y IIIA) y varios metales de transición —como zinc, hierro y níquel— son agentes reductores del hidrógeno. Por el contrario, los no metales y algunos elementos de transición —como cobre, plata y oro— son agentes oxidantes del hidrógeno. Por lo tanto, la serie electromotriz ordena los elementos de mayor a menor valor de potencial redox.

5.3 Diagramas de predominancia redox de elementos

Inicialmente se puede estudiar el comportamiento redox de cualquier elemento químico en el agua en condiciones normales —semirreacciones de reducción a 25 °C, presión de gases de una atmósfera y concentración de soluciones de 1 M—. Un aumento de potencial por encima de o V causa que la especie oxidada H⁺ predomine, mientras que a valores de potencial por debajo de o V predomina la especie reducida H⁰. De igual manera, a valores mayores de +2,87 V la especie estable es F_2^{0} , y a valores menores de E⁰ prevalece la especie reducida F⁻. Para el litio, a valores mayores de -3,04 voltios la especie estable es Li⁺ y a valores de potencial más bajos, la forma reducida Li⁰. Para otros elementos metálicos más electronegativos que el litio, el rango de potencial de la especie reducida se amplía y el de la especie oxidada se reduce. El valor de potencial de otros no metales menos electronegativos que el flúor sufre el efecto inverso: se incrementa el rango de estabilidad de la especie oxidada y disminuye el de la especie reducida (figura 5.1).





Fuente: Wulfsberg, 2000, fig. 6.14, p. 268, con el amable permiso de University Science Book.

El potencial se mide en condiciones normales en el agua contra el electrodo normal de hidrógeno, lo que implica que se debe considerar la reacción a pH o, que corresponde a una concentración de [H⁺] = 1

M (figura 5.2).



Figura 5.2 Diagramas de predominancia de especies químicas en función del potencial E⁰

Fuente: Wulfsberg, 2000, fig. 6.2, p. 247, con el amable permiso de University Science Book.

Las especies químicas de los elementos metálicos estables a pH

o se presentan en forma de cationes hidratados solubles en agua cuando el potencial en voltios está por encima del valor E⁰. Por debajo de ese valor de potencial de equilibrio, la especie presente es el metal con carga cero. Elementos como oro, platino y otros metales preciosos poseen un valor de potencial tan alto que la especie estable es el metal con carga formal cero y no el catión.

Cuando los valores de potencial son superiores a E⁰, los semimetales y los no metales se encuentran a pH o en las formas hidrolizadas —por ejemplo, Si(OH)₄ o el óxido deshidratado CO₂—. Las especies más electronegativas se presentan en forma de oxohidroxocomplejos, oxiácidos como H₃PO₄ y oxianiones como NO⁻₃, HSO⁻₄ y ClO₄⁻. Por debajo del valor de potencial estándar se encuentran las especies que poseen carga cero, como C⁰, N₂, S₈ o Cl₂ y los compuestos asociados a hidrógeno —por ejemplo, PH₃ y CH₄— o los hidrácidos H₂S o HF. En algunos casos, la especie predominante es la aniónica simple —Cl⁻, Br⁻ o l⁻— (figura 5.2).

5.4 Ecuación de Nernst: Eh/pH

La aplicación de la serie electromotriz permite reconocer la espontaneidad de muchas reacciones redox, aun cuando el valor en condiciones normales no es la situación natural. Para ello, se deben considerar los estudios de Nernst, quien puso en relación el valor de potencial (Eh) y la concentración de los reactivos en la semirreacción de reducción por medio de la siguiente ecuación:

x Oxidada + n e = y Reducida:

 $Eh = E^{\circ} - (0,0592/n) \log [especie reducida]^{y} / [especie oxidada]^{x}$

El valor 0,0592 es una constante que, a su vez, incluye la cons-

constante de los gases (R), temperatura de 25 °C y la constante de Faraday (F); n, por su parte, es el número de electrones transferidos en la semirreacción. El valor de potencial normal E^o se convierte en potencial real Eh por medio de la corrección del término que incluye el cociente de las concentraciones.

5.5 Límites Eh/pH de estabilidad del agua

Para situar las reacciones redox que se discuten en este capítulo se debe tener en cuenta el rango de potencial dentro del cual se mueve el agua en las condiciones estándar. La semirreacción de reducción involucra la hidrólisis ácida y se puede expresar como:

$$2 H_3O^+(aq) + 2 e^- = H_2^0(g) + 2 H_2O(l)$$
 $E^0 = 0 V$

La reacción del agua en condiciones ácidas y oxidantes incorpora la especie oxidada O₂⁰ (g) en lugar de la especie reducida H₂⁰(g):

$$O_2^0(g) + 4 H_3O^+(aq) + 4 e^- = 6 H_2O(l) E^0 = +1,23 V$$

En la reacción anterior, el O⁰ de la molécula gaseosa se reduce a O²- en la molécula de agua mediante la captura de dos electrones por cada átomo de oxígeno. El ión hidronio en condiciones estándar está presente en una concentración de 1 M a pH o. E⁰ se encuentra a +1,23 V, valor de potencial que fija el límite superior de estabilidad del agua. En este límite las dos especies se encuentran en equilibrio; si se somete a un potencial más alto, el agua se descompone y se convierte en O₂(g).

Las dos reacciones anteriores corresponden a la electrólisis del

agua líquida (l) que ocurre en una celda electrolítica: en el ánodo se libera el O, por oxidación y en el cátodo, el H, por reducción:

$$2 H_{2}^{+}O^{2}(l) = 2 H_{2}^{0}(g) + O_{2}^{0}(g)$$

Las reacciones de estabilidad del agua también ocurren en otras condiciones de pH diferentes a las estándar. Si se considera la reacción en ambiente básico, se puede medir el valor de potencial estándar con OH⁻ 1 M, que produce pH 14. La semirreacción de reducción en presencia de H₂ es la siguiente:

$$2 H_2O(l) + 2 e^{-1} = H_2(g) + 2 OH(aq) = -0.83 V$$

En esta reacción el agua se descompone por reducción a H₂ y produce hidrólisis básica que libera el ión hidroxilo. El potencial estándar medido es -0,83 V, valor mucho menor que en la reacción de reducción a pH o.

Si en lugar de H₂ la reacción involucra al O₂, se tiene la siguiente ecuación:

$$O_2^0(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- = 4 OH^-(aq) E^0 = +0,40 V$$

El valor de E⁰ para esta semirreacción de reducción del O₂ en condiciones de pH 14 también es menor que en condiciones de pH o, al igual que las reacciones de reducción a H_2 . Las diferencias en ambos casos tienen el mismo valor numérico (figura 5.3):

pH 0:
$$E^{0}(O_{2}) - E^{0}(H_{2}) = 1,23 - 0 = 1,23 V$$

pH 14: $E^{0}(O_{2}) - E^{0}(H_{2}) = 0,4 - (-0,83) = 1,23 V$



Figura 5.3 Diagrama de estabilidad del agua a diferentes condiciones de pH, en presencia de $O_2(g)$ o $H_2(g)$ a presión de una atmósfera. Límites Eh/pH de ambientes naturales: a) en contacto con la atmósfera, b) en ambientes transicionales, c) aislados de la atmósfera Fuente: Railsback, 2013.

Si se aplica la ecuación de Nernst, el valor de potencial Eh de las reacciones anteriores se puede expresar en términos de E^o y del pH que mide la concentración de H⁺ (o H₃O⁺), ya sea en presencia de O₂ (g) o de H₂ (g) a presión de una atmósfera.

En el primer caso, la ecuación general en presencia de O₂(g) a pH variable es:

$$\begin{split} \mathrm{Eh} &= \mathrm{E^{0}} - (0,0592/4) \log ([\mathrm{H_{3}O^{+}}]^{4}/\mathrm{pO_{2}}) = \mathrm{E^{0}} - (0,0592/4) \ \mathrm{x} \ (4 \ \mathrm{pH} - 0) \\ & \mathrm{Eh} = +1,23 - 0,0592 \ \mathrm{pH} \\ & \mathrm{pH} \ 0: \ \mathrm{Eh} = +1,23 - 0,0592 \ \mathrm{x} \ 0 = +1,23 - 0 \ \mathrm{Eh} = +1,23 \ \mathrm{V} \\ & \mathrm{pH} \ 14: \ \mathrm{Eh} = +1,23 - 0,0592 \ \mathrm{x} \ 14 = +1,23 - 0,83 \ \mathrm{Eh} = +0,4 \ \mathrm{V} \end{split}$$

En el segundo caso, la ecuación general en presencia de H₂(g) a pH variable es:

$$Eh = E^{0} - (0,0592/2) \log([H_{3}O^{+}]^{2}/pH_{2}) = (0,0592/2) \times (2 \text{ pH} - 0)$$

Eh =
$$0 - 0,0592$$
 pH
pH 0: Eh = $0 - 0,0592 \ge 0$ Eh = $0 \le 0$
pH 14: Eh = $0 - 0,0592 \ge 14$ Eh = $-0,83 \le 0$

En términos generales, la ecuación de Nernst para las reacciones del agua se puede escribir así:

$$Eh = E^0 - (0,0592 \text{ m/n}) \text{ pH}$$

donde m es el número de protones consumido por la hidrólisis y n es el número de electrones transferidos en la semirreacción de reducción. Los cuatro valores de Eh/pH en condiciones estándar fijan los límites de estabilidad del agua. La reacción de oxidación del agua para producir $O_2(g)$ a cualquier pH está dada por la ecuación de la línea recta cuya pendiente negativa es 0,0592 (factor de Nernst). De igual manera, la reacción de reducción del agua para producir H₂(g) a cualquier pH está dada por la ecuación de la línea recta cuya pendiente negativa es el mismo factor de Nernst. Las dos rectas son paralelas, la primera inicia a +1,23 V dado pH o y la segunda, a o V dado pH o. Ambas terminan, dado pH 14, con valores de potencial 0,83 V más bajos. Así, se genera una figura en forma de rombo dentro de la cual el agua es una especie químicamente estable; por fuera de ella, deja de serlo.

Una complicación adicional aparece cuando se quiere medir experimentalmente el límite de estabilidad del agua. El equilibrio en presencia de O₂ ocurre en la interfase hidrósfera-atmósfera. La composición del aire incluye aproximadamente 20 % de O₂ en volumen, lo que significa una disminución del valor de potencial Eh debido a la menor presión del gas, que estaría alrededor de o,2 atm. a nivel del mar. El valor de potencial disminuye por el factor (0,0592/ 4)pO₂, lo que baja el límite de estabilidad real del agua unas décimas de voltio al contacto con la atmósfera. Los equilibrios se desplazan hacia abajo a medida que disminuye la concentración de O₂ hasta llegar a potenciales bajos, en los que predomina la presencia de H₂ (figura 5.3).

5.6 Diagramas de predominancia Eh/pH de los elementos químicos

Los diagramas de Pourbaix (Eh/pH) de casi todos los elementos han sido estudiados de manera exhaustiva desde hace muchos años (Campbell y Whiteker, 1969; Garrel y Christ, 1965; Pourbaix, 1949). La complejidad de los cálculos para determinar los límites de las reacciones de equilibrio redox se debe a que los valores de pH y Eh dependen de las concentraciones de las especies en los medios naturales. Coexisten, además, en el mismo sistema acuoso diferentes elementos, lo que complica aún más el problema. Del mismo modo, ocurren simultáneamente reacciones redox y ácido-base que producen nuevas especies asociadas, en forma de sales que o bien pueden ser solubles o bien precipitarse por ser poco solubles en agua. Es importante anotar que, a pesar de la complejidad de los sistemas en condiciones naturales, las medidas de pH, Eh y concentración de elementos solubilizados en el agua permiten obtener información razonablemente aproximada respecto a las condiciones controladas en laboratorio.

Por esta razón, estos diagramas se utilizan, en una primera aproximación, como ayuda indicativa para la interpretación de ambientes reactivos. Queda, eso sí, un amplio margen de incertidumbre en cuanto a los límites de estabilidad de las diferentes especies en los diagramas simplificados de los elementos individuales. Se presentan los diagramas, en el marco de medios acuosos, de las especies químicas que son estables en el campo de estabilidad del agua (figura 5.4).

Los diagramas más simples son los de los metales del Grupo 1 (IA), en los cuales la única especie estable en el agua es el catión hidratado soluble de carga M¹+(aq). Los metales de los grupos 2 (IIA) y 13 (IIIA) existen en la forma de cationes hidratados solubles divalentes y trivalentes, respectivamente, y sus diferentes especies hidrolizadas, que aparecen cuando se incrementa el pH. Estas especies no cambian su estado de oxidación en el medio acuoso. Los primeros elementos de transición del Grupo 13 (IIIB) —escandio, itrio y la serie del lantano— tienen un comportamiento similar: forman cationes hidratados solubles trivalentes y especies hidrolizadas insolubles a pH alcalino.

El diagrama del silicio (Grupo 14 o IVA) muestra la especie hidro-

hidrolizada insoluble o el óxido correspondiente, en el cual el silicio tiene carga formal 4+. A pH alcalino aparecen las especies más hidrolizadas en forma de aniones solubles en los cuales el silicio guarda el mismo número de oxidación.

Los metales de transición de los grupos 4 (IVB) —titanio, zirconio y hafnio— y 5 (VB) —niobio y tantalio— tienen un alto potencial de ionización y se encuentran como hidrolizados insolubles u óxidos deshidratados con carga formal 4+ o 5+ en todo el rango de potencial del agua. Estas especies son estables en prácticamente toda la escala del pH, lo que les confiere una baja reactividad en los medios acuosos.

Los elementos de transición de los grupos 6 (VIB), 7 (VIIB), 8, 9 y 10 (VIIIB) —cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre— y otros elementos reconocidos como metales pesados —zinc, cadmio, plomo y bismuto— se caracterizan por presentar diagramas Eh/pH muy complejos debido a la existencia simultánea en el medio acuoso de especies catiónicas solubles en diferentes estados de oxidación y de diversas especies hidrolizadas cuando se incrementa el pH. Los campos de estabilidad de las diferentes especies reducidas u oxidadas, hidratadas o hidrolizadas hacen que estas tengan un comportamiento geoquímico particular que debe estudiarse en forma detallada. Lo anterior es de gran utilidad para predecir los ambientes que las hacen móviles en el agua o, por el contrario, insolubles. Lo anterior determina su geodisponibilidad y su biodisponibilidad, así como su toxicidad.


Figura 5.4 Diagramas de predominancia Eh/pH de los elementos de los grupos principales de la tabla periódica

Fuente: Wulfsberg, 2000, fig. 6.22, p. 293, con el amable permiso de University Science Book.

Los metales preciosos —oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio y osmio— son elementos de electronegatividad alta (mayor de 2) y los valores de potencial de las especies metálicas de carga formal cero son amplios en el rango de estabilidad del agua, razón por la cual en los medios naturales se encuentran principalmente en forma nativa y son poco reactivos. Se mantienen estables en todo el rango de pH; solamente reaccionan cuando el potencial eléctrico aumenta por la presencia de especies altamente oxidantes y ácidas.

Entre los elementos del grupo 15 (VA) y 16 (VIA), el fósforo se encuentra en estado de oxidación 5+ en el agua. Por su alto potencial de ionización existe en las formas de oxihidroxocomplejo, ácido y sus oxianiones solubles. El arsénico tiene un comportamiento similar, aunque presenta, como el azufre, varios estados de oxidación de las especies hidrolizadas solubles en agua (3+ y 5+), lo que le confiere movilidad en condiciones tanto reductoras como oxidantes. Es altamente tóxico, de modo que son reconocidos sus efectos negativos sobre la salud cuando está presente en aguas de consumo humano. Selenio, antimonio y teluro, por su parte, son elementos muy escasos que por su similitud estructural y comportamiento reactivo se encuentran asociados a compuestos de azufre.

Especial mención merece el nitrógeno, un no metal crucial para el ciclo natural de los seres vivos. En la mayor parte del diagrama Eh/pH del medio acuoso se encuentra en la forma de $N_2(g)$, principal componente del aire. A potenciales muy altos se transforma en la especie oxianiónica nitrato $-NO_3^{-}(aq)$ — con carga formal 5+, agente oxidante muy fuerte. En condiciones reducidas pasa a la forma $NH_4^+(aq)$ con carga formal 3-, que hidrolizada en ambiente alcalino se transforma en amoniaco $-NH_3^{-}(g)$ —. El nitrógeno entra al ciclo de la vida en numerosas asociaciones orgánicas, entre ellas las del grupo de las aminas, que forman parte esencial de la estructura de las proteínas.

Los elementos del Grupo 17 (VIIA) están entre los más electronegativos de la tabla periódica. Flúor, cloro y bromo se encuentran principalmente en la forma aniónica monovalente NM⁻ dentro del campo de estabilidad del agua. Este comportamiento es típico para el anión Cl⁻(aq), que mantiene su carga y solubilidad en todo el rango. El anión F⁻(aq) es la especie predominante, pero forma la molécula ácida HF a pH mayor de 3. Las especies diatómicas $Cl_2(g)$, $Br_2(g)$, $l_2(g)$ existen en valores de potencial altos; el primero, por encima del campo del agua, por lo cual es un agente oxidante muy fuerte que se utiliza como desinfectante en el tratamiento de aguas; los otros, dentro del campo oxidante ácido.

Finalmente, los elementos del Grupo 18 (VIIIA), conocidos como "gases nobles", poseen estructura electrónica con la capa de valencia llena. Son especies no reactivas y se encuentran en el campo de estabilidad del agua en la forma elemental de átomos aislados.

Varios elementos presentes en los medios naturales son de especial interés por sus diferentes números de oxidación y sus variados productos de hidrólisis en las diferentes condiciones de Eh y pH, variedad debida a sus reacciones ácido-base y redox. Entre los más importantes para la comprensión de los procesos reactivos en los medios acuosos se deben considerar, entre otros, el hierro, el azufre, el carbono y el oxígeno, presentes en concentraciones de interés en la interfase litósfera/hidrósfera-atmósfera.

El O₂ (g) de la atmósfera es el reactivo oxidante por excelencia y, obviamente, forma parte del diagrama de estabilidad del agua discutido con detalle en el numeral anterior. Algunos metales de transición y varios no metales presentes en concentraciones anómalas ligadas a la formación de yacimientos minerales o como producto de procesos endógenos, así como resultado de la meteorización de las rocas, son también agentes oxidantes de interés natural. En contraste, especies reducidas de carbono y azufre son agentes reductores importantes en los medios naturales.

5.7 Diagrama Eh/pH del hierro

El hierro es un elemento de transición abundante en la corteza terrestre, que se encuentra asociado a muchos minerales silicatados (oxianiones) cuya afinidad geoquímica es litófila. También se encuentra asociado a sulfuros con afinidad calcófila en el límite manto-núcleo y en medios reductores cerca de, o en, la superficie terrestre. Finalmente, se encuentra en forma metálica en el propio núcleo.

El diagrama Eh/pH del hierro es muy ilustrativo, pues incluye gran variedad de comportamientos que resumen los dos tipos de reactividad química. Por ser un elemento de transición, el hierro prepresenta en la naturaleza varios estados de oxidación. Su valor intermedio de electronegatividad le permite asociarse con diferentes especies químicas, como se indicó anteriormente.

El análisis del diagrama Eh/pH integra las especies en cuatro estados de oxidación: Fe⁰, Fe²+, Fe³+ y Fe⁶+ (figura 5.5).



Figura 5.5 Diagrama Eh/pH del hierro: a) especies estables en relación con E⁰, b) especies estables en relación con el pH, c) especies estables en relación con Eh y pH

Fuente: Wulfsberg, 2000, fig. 6.20, p. 289, con el amable permiso de

University Science Book.

El Fe⁰ es una especie no estable en el medio acuoso. El valor E⁰ es de -0,44 V a pH o; por lo tanto, se encuentra por debajo del límite de estabilidad del agua. Por encima de ese valor de potencial aparece el catión Fe²+, especie cuyo rango de estabilidad se extiende hasta +0,77 V. El catión ferroso existe, por lo tanto, dentro del rango de estabilidad del agua en condiciones normales. Por encima de +0,77 V la especie estable es el Fe³+ hasta un valor de potencial de 2,20 V más allá del cual aparece la especie Fe⁶+, que se encuentra fuera del campo de estabilidad del agua en la forma del oxianión ferrato (FeO²- $_4$). El catión férrico es una especie que puede existir en el medio acuoso cuando el pH es muy ácido; da a algunos drenajes de minería una coloración rojiza (figura 5.5.a).

En el capítulo anterior se discutió la existencia de las diferentes especies de Fe²⁺ y Fe³⁺ respecto al pH. Si se comparan los diagramas de predominancia ácido-base, las especies catiónicas hidratadas existen en rangos de pH ácidos, pero el catión ferroso es más estable que el férrico cuando el pH aumenta por encima de 3. El Fe³⁺ sufre hidrolización a pH muy ácido debido a su alto potencial iónico para formar la especie insoluble Fe(OH)₃, que se aprecia como un precipitado de color naranja-rojizo. El Fe²⁺ es hidrolizado a pH alrededor de 7 para formar la especie insoluble Fe(OH)₂, que tiene un color verde-azuloso (figura 5.5.b).

Cuando se une en un solo diagrama Eh/pH el comportamiento de este elemento en las posibles condiciones de reacción, surge información, aplicable al estudio de los procesos geoquímicos, sobre los campos de estabilidad de las especies (figura 5.5.c).

El Fe³+(aq) es una especie soluble estable en el agua si las condiciones de reacción son ácidas y oxidantes. Si aumenta el pH por encima de un valor aproximado de 3 (en un rango amplio que depende de su concentración en el agua), aparece como especie predominante el hidrolizado insoluble. Si se mantiene el pH ácido por debajo del límite de estabilidad entre catión e hidrolizado y el potencial desciende por debajo de +0,77 V, el Fe³+ se reduce a Fe²+. La semirreacción de reducción es la siguiente:

$$Fe^{3+}(aq) + 1 e^{-} = Fe^{2+}(aq) = +0,77 V$$

La semirreacción de reducción de Fe²+a Fe⁰ ocurre si baja fuertemente el potencial y si el pH está por debajo del equilibrio entre el Fe²+ y su hidrolizado (alrededor de 7):

$$Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} = Fe^{0}(s)$$
 $E^{0} = -0,44 V$

Estas dos reacciones aparecen en el diagrama con un límite horizontal, que indica su dependencia del potencial, ya que ocurre solamente transferencia de electrones. Son, pues, independientes del pH mientras este se mantenga en el rango de estabilidad de las especies catiónicas hidratadas. Fe³+ y Fe²+ son estables en el agua dentro de los rangos de potencial oxidante y reductor respectivamente.

Los límites de estabilidad de los cationes hidratados y sus hidrolizados son verticales y corresponden a reacciones dependientes del pH porque hay liberación de iones hidronio, e independientes del potencial porque se conserva el mismo número de oxidación entre el Fe reactivo y el Fe producto. Sin embargo, tales reacciones son dependientes tanto del pH como del potencial cuando ocurren en rangos en los cuales la especie Fe(OH)₃ se reduce a Fe²+ o al hidrolizado Fe(OH)₂:

$$Fe(OH)_{3}(s) + 3 H^{+} + 1 e^{-} = Fe^{2+}(aq)$$
 $Eh = E^{0} - (0,0592x3) pH$
 $Fe(OH)_{3}(s) + 1 H^{+} + 1 e^{-} = Fe(OH)_{2}(s)$ $Eh = E^{0} - (0,0592) pH$

La pendiente de las rectas que forman los límites de estabilidad de las diferentes especies está determinada por la estequiometría de las reacciones. En el primer caso, la pendiente es el factor de Nernst multiplicado por 3 (-0,1776). La predominancia de cada especie depende de que el valor de pH de reacción se mantenga en un rango comprendido entre 3 y 7. En el segundo caso, la pendiente es el factor de Nernst mismo y el límite de estabilidad entre los dos hidrolizados es paralelo a los límites de estabilidad del agua. La reacción de equilibrio se establece en el rango de pH básico.

Las diferentes formas de hierro en los medios acuosos naturales son un indicativo de las condiciones de reacción y se pueden observar en campo gracias a la cromaticidad de las especies, propiedad que caracteriza a los compuestos de los elementos de transición. El Fe³+ y sus hidrolizados oxidados dan coloraciones que van del amarillo al rojo; el Fe²+ es incoloro, pero el hidrolizado ferroso adquiere tonos entre el verde y el azul. Por otro lado, la solubilidad de las formas de hierro contribuye a la interpretación de los procesos: el metal en cuestión puede pasar de la solución a las formas hidrolizadas insolubles o viceversa, lo que le da una importante movilidad. En ambientes ácidos oxidantes la forma de Fe³+ es soluble; en un amplio rango de potencial reductor y por debajo de pH 7, el Fe²+ es una especie soluble que se puede precipitar cuando se oxida e hidroliza si el pH se torna alcalino.

5.8 Diagrama Eh/pH del carbono

El carbono, elemento de Z = 6 -lo cual lo sitúa entre los más peque-

pequeños—, posee una gran variedad de estados de oxidación. Por pertenecer al Grupo 14 (IVA) de la tabla periódica puede ceder o ganar electrones para completar la estructura electrónica más estable del nivel de valencia con números de oxidación 4+ y 4- respectivamente (figura 5.6.a). En el primer caso se asocia, por ejemplo, con el oxígeno, un elemento de mayor electronegatividad, para formar el gas carbónico (CO₂), donde el carbono asume el número de oxidación 4+. En el segundo caso, la especie más simple es el metano (CH₄), donde el carbono actúa con número de oxidación 4-. Las semirreacciones de reducción ocurren por la adición de cuatro electrones a la especie de carbono correspondiente en condiciones normales (pH o y 25 °C):

$$CO_2(g) + 4 H^+ + 4 e^- = C^0(s) + H_2O(l)$$
 $E^0 = +0,21 V$
 $C^0(s) + 4 H^+ + 4 e^- = CH_4(g)$ $E^0 = +0,13 V$

El CO₂ es una especie estable en un amplio rango de potencial del medio acuoso y por encima de +0,21 V. El rango de potencial en el cual el C⁰ es estable es muy estrecho: entre 0,21 y 0,13 V. El metano (CH₄) existe en el rango inferior de estabilidad del agua y en un rango de potencial reductor inferior a +0,13 V.

Si se incrementa el valor de pH, se construye el diagrama que muestra los campos de estabilidad de las especies en relación con el Eh y el pH. Ambas reacciones guardan la misma estequiometría (m = n = 4), que se traduce en un límite de línea recta con pendiente negativa cuyo valor es el factor de Nernst (Eh = $E^0 - 0,0592$ pH). La diferencia entre los dos límites es el valor de E^0 de cada ecuación; por lo tanto, son paralelos entre sí y con respecto a los límites de estabilidad del agua (figura 5.6).



Figura 5.6 Diagrama Eh/pH: a) especies estables de carbono en relación con Eh o pH, b) especies estables de azufre en relación con Eh o pH

Fuente: modificada de Wulfsberg, 2000, fig. 6.22, p. 293, con el amable permiso de University Science Book.

El límite anteriormente descrito se mantiene hasta el pH en el cual el CO₂ se hidroliza. El dióxido de carbono es un gas que se disuelve en el agua y produce el ácido carbónico. Como se ha explicado, esta especie es un ácido débil que se disocia en una reacción en equilibrio para producir el anión bicarbonato y liberar un protón:

$$CO_2(g) + H_2O(l) = H_2CO_3(aq) = HCO_3(aq) + H^+$$

El equilibrio de esa reacción ácido-base se establece en un rango alrededor de pH 5, límite vertical que se extiende hacia el potencial oxidante del medio acuoso. A pH más alto, el equilibrio redox del C^o se establece con el bicarbonato en lugar del ácido carbónico, lo que cambia la relación m/n de 4/4 a 5/4. A pH básico, se llega al equilibrio entre bicarbonato y carbonato alrededor de pH 9 y la relación m/n es 6/4, como se observa en las semirreacciones de reducción:

$$H_2CO_3(aq) + 4 H^+ + 4 e^- = C^0(s) + 3 H_2O(l)$$
 Eh = E⁰ -(0,0592 x 4/4) pH
HCO₃ (aq) + 5 H^+ + 4 e^- = C⁰(s) + 3 H_2O(l) Pendiente: -(0,0592 x 5/4)
CO₂ (aq) + 6 H^+ + 4 e^- = C⁰(s) + 3 H_2O(l) Pendiente: -(0,0592 x 6/4)

La reacción del bicarbonato con C⁰ da una pendiente negativa de 0,0740, y la del carbonato, una de 0,0888. Estos valores, mayores que el factor de Nernst de la primera reacción, producen límites que cierran el campo de estabilidad de C⁰.

Finalmente, los límites de estabilidad entre bicarbonato, carbonato, C⁰ y CH₄ coinciden en un punto que se sitúa en un valor de potencial negativo por debajo de -o,2 V y un valor de pH alrededor de 9. El valor exacto depende de las concentraciones de las soluciones. A pH más alto, la semirreacción de reducción del carbonato produce directamente CH₄, en una semirreacción de reducción con relación m/n = 4/4. La pendiente de la línea que marca el límite de estabilidad nuevamente adquiere el valor del factor de Nernst, y tal límite es paralelo al de estabilidad del agua:

 $CO_{3}^{2}(aq) + 4 H^{+} + 4 e^{-} = CH_{4}(g)$ Pendiente: (0,0592 x 4/4)

Es interesante notar que el carbonato es todavía estable en ambientes reductores y a pH alcalino, lo que apoya las teorías de formación de hidrocarburos a partir de carbonatos.

5.9 Diagrama Eh/pH del azufre

El elemento azufre tiene un comportamiento Eh/pH que presenta algunas similitudes con respecto al del carbono. En una serie de reacciones simplificadas, las formas oxidadas de S⁶+ se reducen a S⁰ y S²-, con valores de E⁰ que sitúan las especies oxidadas en rangos similares a los del C⁴+ (figura 5.6.b).

Las reacciones que se producen son las siguientes:

$$\begin{split} \mathrm{HSO}_4^{-}(\mathrm{aq}) &+ 7 \mathrm{~H^+} + 6 \mathrm{~e^-} = \mathrm{S^0(s)} + 4 \mathrm{~H_2O(l)} & \mathrm{Eh} = \mathrm{E^0} - (0,0592 \mathrm{~x}\ 7/6) \mathrm{~pH} \ (\mathrm{E^0} = 0,39 \mathrm{~V}) \\ & \mathrm{S^0(s)} + 2 \mathrm{~H^+} + 2 \mathrm{~e^-} = \mathrm{H_2S(g)} & \mathrm{Eh} = \mathrm{E^0} - (0,0592 \mathrm{~x}\ 2/2) \mathrm{~pH} \ (\mathrm{E^0} = 0,14 \mathrm{~V}) \end{split}$$

Se pueden reconstruir todas las reacciones redox y ácido-base de la misma manera, con el fin de comprender mejor el diagrama Eh/pH para las diferentes especies de este elemento. Las reacciones ácidobase que producen las especies presentes en el agua cuyo número de oxidación es S⁶+ o S²- tienen límites verticales que caracterizan las transformaciones en las que no ocurre cambio en el número de oxidación, sino solamente formación de aniones cuyo rango de estabilidad depende del pH (figura 5.6.b):

$$HSO_{4}^{-}(aq) = SO_{4}^{-2}(aq) + H^{+}$$

 $H_{2}S(g) = HS^{-}(aq) + H^{+}$
 $HS^{-}(aq) = S^{2-}(aq) + H^{+}$

Estas especies producen reacciones redox con límites cuyas pendientes están controladas por la relación m/n, pero con mayor complejidad que en los casos anteriores. Por ejemplo: $SO_4^{2-}(aq) + 8 H^+ + 6 e^- = S^0(s) + 4 H_2O$ Pendiente: -(0,0592 x 8/6) $SO_4^{2-}(aq) + 9 H^+ + 8 e^- = HS^-(aq) + 4 H_2O$ Pendiente: -(0,0592 x 9/8) $SO_4^{2-}(aq) + 8 H^+ + 8 e^- = S^{2-}(aq) + 4 H_2O$ Pendiente: -(0,0592 x 8/8)

Al igual que en el diagrama Eh/pH del carbono, el diagrama del azufre presenta un punto de coincidencia de cuatro especies a pH alrededor de 7 y Eh alrededor de -0,2 V: SO²-4, S⁰, H₂S y HS⁻. Los límites de estabilidad fijan los campos de predominancia de cada una de las especies, el S⁰ se sitúa en una franja estrecha por debajo de pH 7 y en un rango reductor alrededor de -0,2 V. Las formas reducidas de S²- aparecen cerca al límite inferior de estabilidad del agua respecto al potencial.

5.10 Reacciones simultáneas ácido-base y redox

Las reacciones químicas ácido-base y redox en medios acuosos ocurren de manera espontánea cuando se ponen en contacto especies de reactividad opuesta, cuyos campos de estabilidad se encuentran alejados uno del otro.

Así, un ácido que es estable solamente a pH menor de 5 se asocia con una base cuyo rango de estabilidad está en pH alcalino mayor de 9 y reaccionan para producir una sal neutra que es estable porque ambos productos coexisten en valores de pH entre 5 y 9. Si ambas especies son estables en el mismo rango de pH, no ocurre reacción química.

Ejemplos de estos comportamientos se presentan en las reacciones sencillas representadas en las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned} Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) &= Na^{+}(aq) + Cl^{-}(aq) \\ Mg^{2+}(aq) + CO_{3}^{2-}(aq) &= MgCO_{3}(s) + n H_{2}O(l) \\ 3 Ca^{2+}(aq) + 2 PO_{4}^{-3-}(aq) &= Ca_{3}(PO_{4})_{2}(s) + n H_{2}O(l) \\ Fe^{2+}(aq) + 2 OH^{-}(aq) &= Fe(OH)_{2}(s) + n H_{2}O(l) \\ Al^{3+}(aq) + 3 Al(OH)_{4}^{-}(aq) &= 4 Al(OH)_{3}(s) + n H_{2}O(l) \end{aligned}$$

Un agente oxidante con carga formal alta, cuyo límite de potencial redox está por encima de +1 V, se encuentra con un agente reductor que es estable en condiciones de potencial bajo (por ejemplo menos de o V) y reacciona para producir especies que se estabilizan en valores de potencial intermedio; en estos ejemplos, entre o y 1 V:

$$4 \text{ NO}_{3}(aq) + 6 \text{ NH}_{4}(aq) = 5 \text{ N}_{2}(g) + 12 \text{ H}_{2}O(l)$$

$$CH_{4}(g) + 2 \text{ O}_{2}(g) = CO_{2}(g) + 2 \text{ H}_{2}O(l)$$

$$Fe^{0}(s) + 2 \text{ Fe}^{3+}(aq) = 3 \text{ Fe}^{+2}(aq)$$

$$H_{2}SO_{4}(aq) + 3H_{2}S(g) = 4 \text{ S}(s) + 4H_{2}O(l)$$

Las reacciones pueden ser muy variadas en todo el rango de estabilidad del agua.

Especies que son estables en ambientes ácidos y oxidantes, y que se encuentran con especies cuya estabilidad ocurre en ambientes alcalinos y reductores, dan como resultado cambios en los valores finales de pH y Eh en los cuales todas las especies son estables. Por el contrario, especies que son estables en los mismos rangos de potencial y de pH no reaccionan entre sí y coexisten en el medio acuoso. Además, como se analizó antes, los productos de las reacciones acuoso. Además, como se analizó antes, los productos de las reacciones de hidrólisis de los elementos tomados individualmente pueden ser solubles o poco solubles. Cuando existen especies de diferente número de oxidación, pueden también estar en solución o en forma de sólidos.

5.11 Diagrama Eh/pH en ambientes acuosos naturales

En los ambientes naturales existe una gran variedad de especies presentes en el mismo medio. Las reacciones que ocurren llevan a equilibrios dinámicos cuando se producen de manera simultánea reacciones ácido-base y redox. Los productos finales que se encuentran en el agua o que salen del medio acuoso en forma de precipitados ayudan a entender las reacciones que están ocurriendo en esos sistemas y permiten reconocer procesos geoquímicos que se dan en la interfase entre la roca, el agua y el aire.

Gracias a los estudios regionales y mundiales del agua se han identificado respuestas Eh/pH que caracterizan los ambientes naturales y que resultan de los equilibrios ocurridos entre los componentes de las rocas y los suelos, el agua y el aire.

Se puede separar el diagrama Eh/pH en tres campos: los ambientes acuosos en contacto con la atmósfera, en el tercio superior del diagrama, trazando una línea paralela al límite de estabilidad del agua en contacto con el O₂ atmosférico, que genera un ambiente oxidante; en el tercio intermedio, ambientes acuosos transicionales, en los cuales la influencia atmosférica es menor, lo cual produce ambientes algo reductores; y en el tercio inferior, las aguas que están aisladas de la atmósfera y se encuentran en ambientes reductores (figura 5.3).

5.11.1 Ambientes oxidantes en contacto con la

atmósfera

Las aguas que inician el tránsito por la superficie terrestre caen en forma de lluvia. En el paso por la capa atmosférica esta agua se carga con $CO_2(g)$ que se disuelve y produce una solución diluida de ácido carbónico. El agua lluvia es naturalmente un reactivo químico cuyo pH se sitúa entre 5,5 y 6. Otros procesos naturales —las erupciones volcánicas, las actividades antrópicas como la quema de combustibles fósiles o de materia orgánica, etc.—, pueden liberar y aumentar el contenido de gases ácidos en la atmósfera. Los óxidos de azufre o de nitrógeno provenientes de estos procesos forman con el agua oxiácidos más fuertes, lo que se traduce en lluvia ácida cuyo pH es menor de 5,5 (figura 5.3.a).

El agua lluvia inicia su recorrido por la superficie del terreno y por infiltración entra en contacto con los materiales geológicos expuestos. Si la escorrentía es alta, las aguas se cargan con oxígeno del aire y entran en contacto con la atmósfera. A lo largo de los drenajes ocurre interacción química con las especies minerales presentes en las rocas, principalmente silicatos, carbonatos y oxihidróxidos de elementos metálicos. Las reacciones que ocurren son principalmente de neutralización entre aniones y ácido carbónico; por ejemplo:

$$\begin{split} \mathrm{Mg(OH)_{2}(s)} + \mathrm{H_{2}CO_{3}(aq)} &= \mathrm{Mg^{2+}(aq)} + \mathrm{HCO_{3}^{-}(aq)} \\ \mathrm{CaCO_{3}(s)} + \mathrm{H_{2}CO_{3}(aq)} &= \mathrm{Ca^{2+}(aq)} + 2 \ \mathrm{HCO_{3}^{-}(aq)} \\ \mathrm{Mg_{2}SiO_{4}(s)} + 4 \ \mathrm{H_{2}CO_{3}(aq)} &= 2 \ \mathrm{Mg^{2+}(aq)} + 4 \ \mathrm{HCO_{3}^{-}(aq)} + \mathrm{Si(OH)_{4}(s)} \end{split}$$

Estas reacciones se conocen como "meteorización química" y neutralizan las aguas por el consumo del ácido, que se transforma en la base conjugada bicarbonato soluble. Se liberan en la solución especies catiónicas hidratadas solubles o hidrolizados insolubles y anioaniones solubles. El pH de las aguas se acerca progresivamente a 7 en los ríos que drenan las cuencas hidrográficas de los continentes. En el ciclo del agua, los ríos alimentan los mares y el agua se evapora nuevamente para saturar la atmósfera con la humedad necesaria para formar las nubes que descargan nuevamente sobre la superficie terrestre.

El mar es un reservorio de agua que se ha enriquecido en especies iónicas solubles a lo largo de la historia geológica. Los estudios geoquímicos indican que la composición de las sustancias disueltas fue diferente en las primeras etapas de formación de los océanos, con pH más bajo que el actual por la presencia de abundantes gases ácidos —CO2, HCl y SO2—y cationes —Ca2+, Mg2+ y Fe2+, este último presente en un ambiente pobre en O_2 — (Krauskopf y Bird, 1995). En el Fanerozoico (últimos quinientos millones de años), período en el cual evoluciona la vida en una atmósfera parecida a la actual, los procesos biogeoquímicos globales y los aportes volcánicos cambiaron progresivamente la composición de la solución. En la actualidad, la salinidad promedio se acerca al 4 % de iones en solución, con catión Na⁺(aq) y anión Cl⁻(aq) como las principales especies (más de 95 %). Adicionalmente, contenidos menores de cationes Mg²⁺(aq) y Ca²⁺(aq), y aniones SO²⁻ $_{4}$ (aq), HCO⁻ $_{3}$ (aq) y CO²⁻ $_{3}$ (aq) están presentes en el agua marina, todos los iones en un aparente equilibrio dinámico desde hace cientos de millones de años.

El agua marina se ha analizado en muchos lugares de la Tierra y el pH de la superficie es aproximadamente de 8,3. Entre las principales especies en solución anteriormente indicadas, solamente el carbonato produce la reacción de hidrólisis básica. Esta especie es la principal responsable del incremento en el pH, que queda fijado, por su concentración en la solución, en el valor de equilibrio, con el bicarbo-nato entre pH 8 y 9 por liberación de iones hidroxilo:

$CO_3^{2-}(aq) + H_2O = HCO_3^{-}(aq) + OH^{-}Kb = 2,1 \times 10^{-4}$

Las aguas marinas se evaporan en sectores de clima seco, cerca de las playas, en charcas de poca profundidad en las cuales las sales se concentran y cristalizan cuando alcanzan el punto de saturación. Las soluciones incrementan el pH hasta valores por encima de 10-11 porque aumenta el contenido de las especies aniónicas responsables de la hidrólisis básica. Un ejemplo de este proceso se observa en las charcas de Manaure, en La Guajira, donde se evapora y extrae la sal marina en un ambiente desértico al borde del mar Caribe (figura 3.8).

Todas las reacciones anteriores ocurren en presencia de oxígeno; por lo tanto, el valor de potencial es alto. A medida que aumenta el pH en el medio natural, el equilibrio se establece sobre la línea de pendiente que corresponde al factor de Nernst, ya que las reacciones en el agua dependen tanto del pH como del Eh. Esta línea se sitúa en un rango de potencial que va de +0,6 a +0,4 V (figura 5.3.a).

5.11.2 Ambientes transicionales de reducción intermedia

En las zonas de latitudes altas, o en la alta montaña tropical con clima frío y baja evaporación, el agua lluvia satura el suelo y contribuye a la acumulación de material orgánico directamente sobre las rocas, debido a la lenta descomposición del material biológico. En las depresiones se forman depósitos de agua en los cuales se acumulan productos orgánicos oscuros conocidos como "turbas". En estos ambientes, la circulación del agua es lenta, el oxígeno atmosférico que logra penetrar se consume en la oxidación del material orgánico y, así, se produce CO₂(g). Sin embargo, las láminas de agua de saturación dificultan la entrada del aire, que no se renueva suficientemente rárápido. El resultado es la reacción ácida por acumulación de ácido carbónico y de ácidos orgánicos en un ambiente transicional con potencial redox intermedio, entre +0,2 y o V, que produce aguas con pH entre 3 y 5 (figura 5.3.b).

En los valles inferiores se forman depresiones que corresponden a las ciénagas receptoras de agua, aledañas a los grandes ríos. En esos ambientes se acumula gran cantidad de material orgánico que queda sumergido en las aguas y se descompone en un ambiente anaeróbico, es decir, pobre en oxígeno. Si las ciénagas están cerca al mar ocurre un intercambio de agua marina y agua dulce, lo que produce aguas salobres cuyo pH se sitúa entre 7 y 8, intermedio entre las aguas del río y las del mar. El potencial redox es también intermedio: entre +0,2 y -0,2 V.

La descomposición orgánica en estos dos ambientes descritos da origen a depósitos de carbón que se caracterizan por su estabilidad en rangos de potencial restringidos que descienden por debajo de o V a medida que aumenta el pH, en consonancia con el campo de estabilidad del C⁰ discutido en los diagramas Eh/pH.

Finalmente, las aguas lluvias que se infiltran más profundamente interactúan con las rocas y producen las diferentes reacciones de neutralización que incrementan el pH por encima de 7. La alcalinidad de las aguas subterráneas depende de la composición de las diferentes rocas que atraviese. Las soluciones contienen las especies en estados de oxidación intermedios, factor que contribuye a mantener el pH entre 7 y 10.

5.11.3 Ambientes reductores aislados de la atmósfera

Las aguas que saturan los suelos inundados de manera permanente no circulan ni se renuevan y, por lo tanto, se mantienen aisladas de la atmósfera. En esas condiciones, las reacciones ocurren a potenciales bajos, en el límite inferior de estabilidad del agua (figura 5.3.c). Los compuestos orgánicos se descomponen y producen especies asociadas con el H en reacciones de reducción a pH entre 5 y 7. El principal producto es el hidrocarburo metano — $CH_4(g)$ —, conocido también como gas de los pantanos. También se forman otros productos de ambientes reductores, como las especies de sulfuro H₂S(g) y HS⁻(aq), que se encuentran en equilibrio a pH intermedio.

Igualmente, es común la presencia de cationes Fe²+(aq) y Mn²+(aq), especies estables en el ambiente que se forma por la reducción de minerales u óxidos que contienen Fe³+ y Mn⁴+ en forma de productos no solubles. Los cationes ferroso y manganoso se asocian con los sulfuros y producen especies insolubles que se precipitan en el fondo de los suelos y en las áreas pantanosas. En general, las condiciones reductoras ácidas incrementan la geodisponibilidad de cationes metálicos de transición que al pasar a formas móviles producen diferentes niveles de toxicidad. Los casos de mortandad de peces en los embalses de zonas húmedas del país cubiertas de selva tropical son ejemplos de interés, pues han sido efectos de la descomposición vegetal subacuática propia de un ambiente anóxico debido al agotamiento del O₂ en el agua y la liberación de especies tóxicas. Un ejemplo actual de estos procesos geoquímicos fue estudiado en deta-lle en el embalse de Riogrande II, en Antioquia (Salazar, 2013).

Los ríos que desembocan en el mar transportan partículas minerales finas y productos orgánicos que se depositan en los fondos marinos frente a los continentes, donde las corrientes ya no actúan. En condiciones de pH marino esos materiales se transforman: la materia orgánica genera varios tipos de hidrocarburos y otros productos orgánicos de ambientes reductores, especies que permanecen estables en todo el rango de pH. Tales ambientes se conocen como "euxínicos".

El agua marina, con mayor concentración de sulfatos que el agua dulce, hace que estos medios se enriquezcan y formen especies de sulfuros, producto de la reducción química en condiciones de pH por encima de 8. Los sedimentos que se acumulan se convierten en lodolitas oscuras —ricas en materia orgánica reducida, hidrocarburos y pirita (FeS₂)— como resultado del enterramiento de los sedimentos durante el proceso sedimentario. Estas lodolitas también pueden asociar carbonato, especie química que se encuentra en el límite inferior de estabilidad, en equilibrio con productos orgánicos e hidrocarburos. El carbonato reacciona con el hierro y se forma la siderita —FeCO₃(s)—, que es insoluble. Los estudios de estabilidad Eh/pH han demostrado que pirita y siderita coexisten en contextos de pH intermedio a alcalino (6 a 10) y condiciones reductoras (Garrels y Christ, 1965).

Las reacciones químicas que ocurren cuando estos materiales, formados en ambientes reductores y alcalinos, quedan expuestos a la acción de los agentes atmosféricos dan origen a drenajes ácidos que son fuente de contaminación de aguas superficiales y subterráneas. Las actividades que producen mayor impacto químico son la minería, los cortes de vías o procesos ligados a exposición por movimientos en masa y erosión. Cabe anotar que los procesos de oxidación de los sulfuros son acelerados por la presencia de bacterias. Una de las reacciones más conocidas que ocurre en estos ambientes es la oxidación de pirita:

$$4 \text{ FeS}_{2}(s) + 15 \text{ O}_{2}(g) + 14 \text{ H}_{2}\text{O}(l) = 4 \text{ Fe}(\text{OH})_{3}(s) + 8 \text{ SO}_{4}^{2}(aq) + 16 \text{ H}^{+}$$

Esta reacción produce la oxidación del anión sulfuro, que se convierte en sulfato, y del catión ferroso, que se convierte en férrico, en presencia de oxígeno atmosférico y a partir de la pirita, que es catalizada por bacterias como *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans* (Konhauser, 2007). Los productos iniciales son el hidrolizado férrico y el ácido sulfúrico. El pH final de la solución es menor de 3 —aunque puede llegar, en casos extremos, hasta 1— y el Eh se sitúa por encima de +0,5 V. Los productos finales en el equilibrio son las especies hidrolizadas solubles que caracterizan a las llamadas "aguas ácidas de minería" (figuras 5.5 y 5.6):

$$Fe(OH)_{3}(s) + 2 SO_{4}^{2}(aq) + 5 H^{+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + 2HSO_{4}(aq) + 3H_{2}O_{4}(aq) + 3H_{$$

Otras especies de metales pesados, que suelen estar asociados con la pirita en los ambientes euxínicos, también pueden pasar a la solución con graves efectos de contaminación de las aguas y consecuencias negativas para la salud.

Finalmente, en el fondo de los lagos salinos el ambiente reductor permite la acumulación de productos orgánicos a pH mayor de 10. Este valor está fijado por la concentración de las especies aniónicas que producen hidrólisis básica. También está presente el anión S²-(aq), que es estable a pH muy alcalino y se encuentra en equilibrio con la especie HS⁻(aq).

5.12 Reactividad redox en medio acuoso de laboratorio

En este aparte se presenta una práctica común en los laboratorios de química inorgánica. Utiliza diversos reactivos químicos que permiten reconocer experimentalmente reacciones redox. Otra práctica muy didáctica consiste en la observación y el análisis de este tipo de reacciones químicas en campo, pero ese tema se presenta con estudios de caso en el próximo capítulo.

Para empezar, no debe olvidarse que muchas de las reacciones químicas involucran transferencia de electrones entre las especies o sustancias que participan como reactivos. La siguiente expresión es un ejemplo que representa dicho proceso:

$$A^{n^+} + B^0 = A^0 + B^{n^+}$$

En la expresión anterior la especie A^{n+} presenta un defecto de electrones de +n, y la especie B⁰ es neutra. Luego de la reacción observamos que la especie B⁰ cede n electrones a la especie A^{n+} para dejarla en la forma neutra A⁰, de lo cual resulta la especie B con un defecto de n electrones (Bⁿ⁺).

5.12.1 Objetivos

- Estudiar y representar con ecuaciones balanceadas algunas reacciones redox comunes.
- Establecer una escala relativa del poder oxidante de las sustancias estudiadas.
- 3. Reconocer agentes reductores y oxidantes comunes.

5.12.2 Procedimiento

- Colocar en un tubo de ensayo con desprendimiento lateral o,2 g de MnO₂ y cerrar con un tapón de caucho. Conectar una manguera a la salida lateral e introducirla a un tubo donde se hayan disuelto previamente unos cristales de FeSO₄ en agua destilada Agregar 1 ml de HCl (1:1) al tubo que contiene el MnO₂ utilizando una jeringa a través del tapón. Observar los cambios y las coloraciones. Repetir la anterior experiencia utilizando, en lugar de FeSO₄, soluciones de KI y de Na₂S. Observar los cambios y las coloraciones.
- En un montaje como el de la experiencia 1, colocar granallas de Zn y adicionar cloro con la jeringa a través del tapón. Burbujear el gas que se desprende sobre una solución de CuSO₄ y otra de FeCl₃. Observar los cambios.

- Disolver unos cristales de FeSO en agua y someterlos a calentamiento. Observar el color.
- 4. Colocar limaduras de zinc en tres tubos y adicionar a uno de ellos 1 ml de H₂SO₄ diluido; a otro, HCl diluido, y al tercero, HNO₃ diluido. Observar los cambios y las coloraciones. Comparar las tres reacciones.
- Verter 2 ml de solución de KMnO muy diluida en un tubo de ensayo, añadir 1 ml de H₂SO diluido y agregar 2 ml de H₂O₂. Observar el cambio de color. Repetir cambiando el H₂SO por NaOH.
- Verter 2 ml de FeSO₄ en un tubo de ensayo y adicionar 0,5 ml de H₂O₂. Observar los cambios de coloración. Repetir la anterior experiencia utilizando Na₂S.
- Verter 2 ml de una solución de KMnO₄ muy diluido en un tubo de ensayo y adicionar 1 ml de HCl. Observar cambios.
- Verter 2 ml de KMnO₄ muy diluido y unas gotas de H₂SO₄ en un tubo de ensayo y agregar 1 ml de Na₂SO₃.

5.12.3 Resultados

- Determinar cuáles de las especies utilizadas se encuentran en la naturaleza. Dar el nombre del mineral correspondiente.
- Escribir todas las reacciones redox que ocurren indicando las semirreacciones y la reacción global.
- Clasificar las sustancias según su poder oxidante, con base en los resultados de su experiencia. Confronte sus resultados con los predichos por los potenciales redox estándar.

CAPÍTULO

ACTIVIDADES DE CAMPO: REACTIVIDAD QUÍMICA DE ROCAS Y MINERALES EN AMBIENTES SEDIMENTARIOS Las actividades prácticas que se describen en este capítulo recopilan diferentes experiencias adquiridas en salidas de campo de los cursos "Fundamentos Químicos de Geología", "Introducción a la Geoquímica" y "Procesos de Meteorización" de la carrera de Geología de la Universidad Nacional de Colombia. Los sitios de las prácticas se localizan en la región de la sabana de Bogotá, cuenca alta del río Bogotá, sobre rocas sedimentarias del Cretáceo y el Paleógeno. Se incluye un estudio de sedimentos y suelos recientes en altitudes comprendidas entre 2.600 y 3.600 m. s. n. m., sometidos a cambios climáticos en el Cuaternario, con actividad comprobada durante el último ciclo glacial/interglacial (Van der Hammen *et al.*, 2004). Los sitios de interés y las formaciones geológicas aparecen en el esquema de la figura 6.1.

Durante las salidas de campo a las regiones de Zipaquirá, Nemocón, Checua, La Calera, Guasca y Tominé se reconocen seis sectores con características particulares en cuanto a la composición de las rocas y la reactividad geoquímica en los medios acuosos. Se toman medidas de pH, potencial redox (ORP) y sólidos en suspensión y en solución (en ppm) de muestras de agua, y se realizan análisis químicos y mineralógicos de muestras de rocas y depósitos de: 1) mina de sal de Nemocón; 2) mina de caliza y nivel de lodolitas oscuras de la Formación Chipaque, en el sector La Siberia de La Calera; 3) páramo de Guasca, sobre lodolitas oscuras de la Formación Chipaque; 4) estanque Pozo Azul, sobre lodolitas grises y mantos de carbón de la Formación Guaduas; 5) mina de arcillas y pozo Choche, sobre lodolitas abigarradas de la Formación Guaduas; 6) pozo Checua, sobre arcillolitas abigarradas de la Formación Bogotá, cubiertas con cenizas volcánicas recientes (figura 6.1). Los resultados de los análisis aparecen en la tabla 6.1.



Figura 6.1 Esquema y cortes geológicos con la localización de los sitios de práctica de campo

Fuente: modificada de McLaughlin y Arce, 1975; Van der Hammen *et al.*, 2004.

Tabla 6.1 Algunos parámetros químicos medidos en las aguas. Las trazas indican contenidos muy bajos, por debajo de los límites de detección de las técnicas de análisis empleadas. Los valores en ppm

corresponden	a mg/i

Muestra agua Localización	pН	Sólidos en suspensión (ppm)	Sólidos en solución (ppm)	orp (V)	AP+ (ppm)	Fe ²⁺ / ³⁺ (ppm)	H/SO ₄ ³⁵ (ppm)	
1. Mina Nemocón	6		>>>>>		Negativo	Trazas	Positivo	
2. Mina La Calera	3,4	N. D.	2.440	440 0,5		236	2.798	
2. Mina La Calera	3	N. D.	1.580 0,42		Positivo	Positivo	Positivo	
3. Páramo Guasca	5,3	2	10 0,16		Trazas	Trazas	Trazas	
4. Pozo Azul	3,5	30	700	0,38	17,2	0,5	297	
5. Pozo Choche	6,5	8.500	80	0,145	Trazas	Trazas	Trazas	
6. Pozo Checua	8	2.000	110	0,18	Trazas	Trazas	Trazas	

Fuente: elaboración propia.

Las composiciones químicas de las rocas que afloran en las mismas áreas y otros productos minerales asociados, analizados en el laboratorio de geoquímica, se presentan en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 Composición química de muestras de rocas provenientes de la región de La Calera-Guasca. Los resultados se reportan en % (g/100 g) de elemento mayor. Se incluye la suma de pérdidas de materiales volátiles —por ej., H₂O (vapor) y CO₂(g)— por calcinación a 1.000 °C. Las muestras 2*, 3* y 4* incluyen pérdidas de compuestos de azufre por calcinación en forma de SO₂(g)

Sector	Muestra roca Localización	$\frac{\mathrm{SiO}_2}{\%}$	$\underset{\%}{\overset{\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3}{\overset{\%}{\sim}}}$	Fe ₂ O ₃	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K.O %	Pérdida 1.000 °C %
2*	Mina La Calera Lodolita oscura	63,95	19,03	2,36	0,45	0,56	0,05	1,27	11,37
2	Mina La Calera Alteración	32,93	4,96	3,68	30,83	0,24	0,05	0,46	24,9
3*	Páramo de Guasca Lodolita oscura	51,28	24,69	6,21	0,17	1,07	0,2	2,35	10,37
3	Páramo de Guasca Precipitado de Fe	4,75	2,94	43,66	0,67	0,14	0,06	0,17	31,51
4*	Sector Pozo Azul, Guasca Arcilla carbonosa	17,84	8,46	1,38	0,06	0,22	0,16	0,51	68,81
5	Sector Choche, Guasca Lodolita rojiza	60,2	16,43	6,58	0,2	0,58	0,2	1,55	8,01
5	Mina de arcillas, Guasca Lodolita g ri s	62,65	19,67	1,67	0,74	1,57	0,28	1,06	7,06
6	Valle de Checua Ceniza volcánica	65,89	15,89	3,57	2,51	2,15	3,5	3,05	3,15

Fuente: elaboración propia; muestras 2 y 2*: Cuida y Gaviria, 2014.

Con base en las observaciones de campo y los resultados analíticos de rocas y aguas en cada sector estudiado, se pueden deducir varios de los procesos químicos que ocurren en los medios naturales.

6.1 Disolución de sales solubles: minas de sal de Zipaquirá y Nemocón (sector 1) Para obtener un resultado ilustrativo y rápido del crecimiento de cristales, el mejor laboratorio es el campo. Se aprovecha un ambiente geológico de evaporitas antiguas que concentraron la sal marina en grandes depósitos encontrados cerca de la superficie: los domos de Zipaquirá y Nemocón, al norte de la sabana de Bogotá (figuras 6.1 y 6.2).

6.1.1 Origen de la sal en la sabana de Bogotá

Los estudios sobre el origen de la sal han determinado como edad de los depósitos el Cretáceo Temprano (Cenomaniano-Santoniano). En ese período se produjo una gran regresión marina que favoreció el desarrollo de evaporitas en cuencas de aguas marinas someras y depósitos de sal, principalmente halita estratiforme (McLaughlin y Arce, 1971). Esas unidades fueron enterradas por depósitos lodosos ricos en materia orgánica y sedimentos clásticos durante el resto del Cretáceo. A partir del Mioceno, la tectónica asociada a la formación de la Cordillera Oriental originó fallas inversas de alto ángulo que facilitaron el movimiento ascendente de la sal por el proceso conocido como "halotectónico". La menor densidad del mineral halita (2,1-2,2 g/cm³) respecto a la columna de rocas sedimentarias silicatadas (2,5-2,7 g/cm³), junto con su ductilidad, promueve el ascenso del diapiro de sal desde la profundidad hacia la superficie, mientras arrastra fragmentos de roca sedimentaria, principalmente lodolitas negras con cristales de pirita, durante la extrusión (figura 6.3.c). Los cuerpos salinos afloran en el núcleo de anticlinales afectados por las fallas inversas de dirección noreste, en el cruce con fallas de rumbo de dirección noroeste en estructuras diapíricas que se manifiestan en superficie (figura 6.2).





Figura 6.2 Diapiros de sal: a) panorámica de la sabana de Bogotá con el domo salino de Zipaquirá al fondo, b) estructura de los domos salinos de Zipaquirá y Nemocón

Fuente: McLaughlin y Arce, 1971 y 1975.

6.1.2 Composición del agua marina

El agua marina contiene en promedio 3,45 g/kg de iones en solución, con los principales componentes repartidos en las siguientes proporciones:

Ión	Na^+	Cl	SO42-	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K^{+}	HCO3 /CO32
g/kg	10,5	19,3	3 2,7	1,3	0,4	0,4	0,14

Cerca del 90 % de la sal marina está compuesta por cationes Na⁺ y aniones Cl, los otros componentes están presentes en menor proproporción. El equilibrio carbonato-bicarbonato confiere al agua marina un pH promedio de 8,3. Cuando se evapora el agua las diferentes sales se concentran y sobresaturan la solución. La cristalización fraccionada de las sales ocurre en orden de menor a mayor solubilidad: carbonatos, sulfatos y cloruros. Los depósitos salinos concentran principalmente el mineral halita.

6.1.3 Explotación de la sal

Se aprovecha la existencia del depósito salino y la actividad de beneficio asociada en las minas de sal de Nemocón para reconocer el depósito expuesto al interior de una antigua explotación subterránea, hoy en día convertida en el Museo de la Sal. Los procesos relacionados con la disolución de la sal y la cristalización y el crecimiento de los cristales se pueden observar en grandes estanques de acumulación de salmuera. También se presenta la formación de cristales en el techo y las paredes de las galerías subterráneas abandonadas por la explotación minera.

La primera parte del proceso consiste en la inyección de agua en ciertos niveles del depósito, que causa la disolución de la sal y produce una solución saturada. Los minerales insolubles —principalmente arcillas, cuarzo y pirita— se separan de la solución y decantan, en un intenso proceso de floculación que es propiciado por la existencia de gran cantidad de iones en la solución. La salmuera se bombea a grandes tanques dentro de la mina, donde la solución se mantiene en reposo durante varios días para terminar de decantar las impurezas sólidas finas. El agua en reposo refleja de manera sorprendente las imágenes como en un espejo muy fino. El ordenamiento de las moléculas en las abundantes esferas de hidratación contribuye a crear este efecto. La solución se concentra aún más por evaporación lenta y en las paredes se aprecia la formación de grandes cristales de tamaño centimétrico, translúcidos y de forma cúbica, típicos del mineral halita. La solución sobresaturada deja crecer los cristales libremente hacia el interior de la salmuera.

Otras sales presentes en menor proporción se separan posteriormente en un proceso de recristalización y purificación de la sal por sobresaturación a mayor temperatura. Existen en la zona hornos tradicionales de sal que concentran y llevan a cristalización todos los componentes solubles asociados, con el objeto de producir una mezcla de sales para consumo del ganado.

En el sitio de la mina se reconoce en la salmuera la presencia de cloruros por medio de la prueba cualitativa con nitrato de plata, y la presencia de sulfatos por medio de la prueba con cloruro de bario. En ambos casos se produce un precipitado de color blanco, según las siguientes reacciones:

$$Cl^{(aq)} + Ag^{+}NO_{3}^{(aq)} = AgCl(s) + NO_{3}^{(aq)}$$
$$SO_{4}^{2} + Ba^{2+}Cl_{2}^{(aq)} = BaSO_{4}(s) + 2Cl^{(aq)}$$

El pH de la salmuera preparada con el agua lluvia que se infiltra dentro de la mina está alrededor de 6, que corresponde al equilibrio bicarbonato-ácido carbónico

6.1.4 Disolución y recristalización de la sal in situ

En el techo y las paredes de las galerías de la mina, localizada a una profundidad de 80 m, hay sectores donde se presenta infiltración de agua desde la superficie del terreno. En esas fisuras se han formado, en los decenios de existencia de la explotación, depósitos de sal con formas similares a las estalactitas y otras figuras de cristalización (figura 6.3). Según medidas directas, las agujas crecen entre 1 y 3 cm al año. Llama la atención su forma irregular y, en muchos casos, su fuerte ángulo de inclinación con respecto a la vertical. Cuando se observa con atención la conformación de las estalactitas, es evidente que están constituidas por una sucesión de cristales cúbicos de tamaño diverso que se encuentran unidos entre sí por planos comunes paralelos a las paredes del cubo. Sin embargo, es fácil encontrar asociaciones de cristales unidos por planos internos que forman un ángulo de 45° respecto a las caras del cubo. Estas figuras geométricas corresponden a maclas que se unen por medio de planos de cationes o aniones orientados en la diagonal de las celdas del sistema cúbico centrado en las caras. El resultado son las sorprendentes figuras que crecen en ángulos que desafían las leyes de la gravedad (figura 6.3.a).

Depósitos a manera de cascada de sal forman agrupaciones con aspecto de coliflor, lo que corresponde al proceso de cristalización rápido. En efecto, por la evaporación rápida que se produce al contacto con corrientes de aire, que no da tiempo para la formación de grandes cristales, el agua disuelve la sal de la roca y la deposita sobre la pared húmeda de un conducto interno de la galería. Así es como los microcristales se asocian en estas curiosas estructuras macroscópicas (figura 6.3.b).



Figura 6.3 Cristalizaciones de sal en la mina de Nemocón: a) estalactitas de sal, b) cascada de sal, c) fragmento de roca extruido con el diapiro de sal

Fuente: archivo del autor.

6.2 Disolución de caliza, reactividad ácido-base: minas de caliza, La Calera (sector 2)

En la base del Cretáceo Superior, límite entre las formaciones Chipaque y Guadalupe, aparece un nivel de calizas de origen biogénico que en algunos sectores se acerca a cien metros de espesor. La roca contiene abundantes restos de fauna marina, conchas de bivalvos, en una matriz fina de color oscuro con cemento calcáreo.

En el sector de Palacio del páramo de Chingaza, a 3.600 m. s. n. m., y en inmediaciones del casco urbano del municipio de La Calera, a 2.800 m. s. n. m., estas rocas, principal materia prima para la consconstrucción de la ciudad de Bogotá, fueron explotadas por la industria cementera (figura 6.4). En algunos sectores existen las ruinas de antiguos hornos artesanales para la producción de cal agrícola, actividad tradicional en la zona que originó el nombre del municipio. La mina de Palacio fue abandonada desde los años noventa por razones ambientales y sociales, debido a su ubicación en la zona de páramo del Parque Nacional Natural Chingaza.

Otro frente de explotación, en el sector de La Siberia, aledaño a La Calera, donde existen las ruinas abandonadas de la antigua planta de Cementos Samper, fue reactivado recientemente para proveer materia prima a la cementera Cemex. Niveles calcáreos de la Formación Chipaque se encuentran intercalados en lodolitas negras, ricas en pirita, que dan paso en forma normal a las areniscas de la base del Guadalupe Inferior, el cual presenta un banco de calizas con un espesor apreciable de 48 m, arcillas físiles negras que contienen capitas de yeso y arcillas negras deleznables. En estos sedimentos se presentan manchas de asfalto (Ujueta, 1962).

Las calizas aparecen en el estado fresco como rocas macizas muy duras de color gris oscuro. Por exposición al medio externo, la roca cambia a un color claro y al mismo tiempo se vuelve más porosa.

6.2.1 Reactividad de carbonatos en clima muy frío y húmedo

El clima en el páramo es frío y húmedo (temperatura promedio de 7 °C, precipitación de 1.800 mm/año) y las rocas se encuentran en contacto con el agua lluvia y de escorrentía. El pH 5,5 del agua lluvia sube a 8 en las aguas circulantes. Lo anterior confirma la reacción de equilibrio carbonato-bicarbonato responsable de la disolución progresiva de la caliza, que se aclara y se disuelve desde la superficie. Esta reacción es más intensa en condiciones de temperatura baja del páramo porque el CO₂(g) aumenta su solubilidad en el agua cuando se enfría y concentra ácido carbónico (figura 6.4.a):

 $CaCO_3(s) + H_2CO_3(aq) = Ca(HCO_3)_2(aq)$



Figura 6.4 Niveles de caliza fosilífera expuestos por la actividad minera: a) mina de Palacio, páramo de Chingaza; b) mina La Popa, sector La Siberia, La Calera

Fuente: elaboración propia a partir de archivo del autor.

6.2.2 Reactividad de carbonatos en clima frío y poco húmedo

En la zona de La Calera de clima menos frío y menos húmedo, con temperatura promedio de 14°C y precipitación alrededor de 1.000 mm/año, la roca expuesta pierde su color oscuro. El nivel de calizas que se explota adquiere una tonalidad casi blanca (figura 6.4.b). Este efecto está ligado al contacto con aguas cargadas de oxígeno, que descompone rápidamente la materia orgánica oscura.

En la práctica de campo se evidencia la reacción redox entre la materia orgánica reducida presente en la roca caliza y el oxígeno atmosférico: el equilibrio se establece a pH intermedio y potencial alrededor de -0,5 V del diagrama Eh/pH, según la reacción representada en la siguiente fórmula simplificada:

$$C^{0} + O_{2} + H_{2}O = HCO_{3}(aq) + H^{+}$$

6.3 Meteorización de lodolitas negras con pirita: La Calera (sector 2)

En la vertiente oriental de la Cordillera Oriental se encuentra expuesta la serie estratigráfica del Cretáceo, en cuyas formaciones predominan rocas lodosas de ambientes reductores marinos: formaciones Fómeque (Kif) y Chipaque (Ksc), principalmente. Estas unidades se caracterizan por la presencia de abundantes niveles de lodolitas de textura limoarcillosa, ricas en materia orgánica reducida con presencia de hidrocarburos, entre ellos gas metano, restos de bivalvos, pirita y, en ocasiones, siderita. El ambiente de formación de estos depósitos en la cuenca marina era reductor (Eh negativo) y alcalino (pH entre 8 y 9).

La Formación Chipaque aflora en superficie sobre la divisoria de aguas entre la cuenca hidrográfica del río Bogotá y la cuenca de los Llanos Orientales (figura 6.1). Esta franja se extiende en el borde oriental de la sabana de Bogotá, a lo largo del núcleo de una estructura anticlinal conocida como Río Blanco-Machetá y siguiendo el tren estructural de la cordillera en dirección noreste (McLaughlin y Arce, 1975). También está expuesta en varios sectores al interior de la sabana de Bogotá, en el núcleo de anticlinales afectados por las fallas inversas de dirección noreste que se cruzan con fallas de rumbo de dirección noroeste, como en el caso de los diapiros de sal. En el sector de Guasca aparece expuesta en una franja amplia relacionada con la falla de Pericos, que se extiende hacia La Calera y aflora en el con-
tacto con la Formación Guadalupe Inferior (Ksgi). En este lugar se localiza la mina de caliza de La Siberia, presentada en el numeral anterior (figura 6.4.b).

6.3.1 Reactividad ácido-base y redox de las rocas

Las lodolitas oscuras en contacto con las calizas están actualmente expuestas a la acción directa de los agentes meteóricos por efecto de la actividad minera. Las lodolitas no meteorizadas están compuestas por filosilicatos de aluminio (70 %), y algunas de ellas presentan potasio, cuarzo (25 %) y un contenido de pirita significativo, entre 2 % y 5 %. El contraste Eh/pH, que se produce durante la exposición abrupta de la roca a las condiciones ambientales de origen, causa un fuerte desequilibrio geoquímico que se manifiesta en reacciones que tienden a establecer nuevos equilibrios: la meteorización mezcla componentes de las lodolitas con carbonatos, los filosilicatos producen arcillas de degradación, las piritas se alteran a óxidos de Fe y se detecta el mineral secundario yeso —sulfato de calcio— (Cuida y Gaviria, 2014).

Las aguas de drenaje que lavan las rocas se depositan en un estanque artificial, en el cual se identifican por medio de ensayos cualitativos de campo algunos de los iones presentes. Se encuentran especies indicadoras de los procesos químicos que ocurren durante la meteorización de la roca, que pasan a formas solubles de cationes y aniones o forman depósitos de precipitación química en el borde del estanque (figura 6.5).



Figura 6.5 Mina La Popa, sector La Siberia, La Calera: a) contacto entre calizas y lodolitas oscuras que produce reacciones químicas con el agua y el aire, b) depósitos químicos inducidos por la actividad minera, c) pruebas químicas de reconocimiento de cationes en las aguas y en los precipitados químicos

Fuente: elaboración propia a partir de archivo del autor.

6.3.2 Reconocimiento de cationes y aniones en campo

La práctica de campo consiste en reconocer las especies presentes en la zona de contacto de la roca con el entorno, liberadas a los medios acuosos o precipitadas después de reaccionar con el agua. Para reconocer algunos de los cationes se aplican las siguientes pruebas químicas cuyos resultados se muestran en la figura 6.5:

Para el anión SO², (aq), la prueba con cloruro de bario, que

produce el precipitado blanco de BaSO,.

Para el catión Fe²+, la prueba con K₃Fe(CN)₆, que produce el complejo de hierro conocido como "azul de Prusia" por su intenso color, según la siguiente reacción:

$$4 \operatorname{Fe}^{2+}(aq) + 3 \operatorname{K}_{3}\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}(aq) = \operatorname{Fe}_{4}^{3+}[\operatorname{Fe}^{2+}(\operatorname{CN})_{6}]_{3}(s) + 9 \operatorname{K}^{+}(aq)$$

- Fe(OH)₂, sólido de color oliva; FeCO₃, sólido de color grisamarillento: se disuelven con unas gotas de un ácido no oxidante (HCl diluido) para obtener el catión soluble antes de realizar la misma prueba anterior —con K₃Fe(CN)₆—. La solución contiene el catión Fe y el reactivo, el catión Fe³+.
- Para Fe³⁺, solución acuosa del catión de color rojizo, la prueba con sulfocianuro de potasio (KSCN), que produce el complejo férrico llamado "sangre de toro" por su intenso color rojo:

$$Fe^{3+}(aq) + 3 KSCN(aq) = Fe(SCN)_3(aq) + 3 K^+(aq)$$

 Fe(OH)₃, sólido de color naranja: se disuelve previamente con HCl diluido para realizar la misma prueba anterior (con KSCN). También se puede realizar, alternativamente, la prueba del complejo azul de Prusia, pero en este caso el catión Fe³+ está en la solución y el catión Fe²+, en el reactivo:

$$4 \operatorname{Fe}^{3+}(aq) + 3 \operatorname{K}_{4}\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}(aq) = \operatorname{Fe}_{4}[\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}]_{3}(s) + 12 \operatorname{K}^{+}(aq)$$

 El catión Al³⁺ se puede detectar en el agua por medio de la reacción de hidrólisis que produce un precipitado de color blanco de Al(OH)₃, si se incrementa el pH en una prueba cualicualitativa con NaOH:

$$Al^{3+}(aq) + 3 OH^{-}(aq) = Al(OH)_{3}(s) + Na^{+}(aq)$$

6.3.3 Reconocimiento de reacciones químicas de precipitación

Las reacciones químicas se manifiestan en una cascada de depósitos químicos de variados colores en el borde del estanque. Entre las posibles reacciones se reconocen las expresadas en la siguiente fórmula (figuras 6.5 b y 6.5.c):

$$\text{FeS}_{2}(s) + 3 \text{ O}_{2}(g) + 2 \text{ H}_{2}\text{ O}(l) = \text{Fe}^{2+}(aq) + 2 \text{ SO}_{4}^{2-}(aq) + 4 \text{ H}^{+}$$

La reacción inicia con la oxidación del sulfuro, que libera el catión Fe²+ y el anión sulfato en la solución y produce acidez. El catión Fe²+ eventualmente puede cristalizar como sulfato ferroso (FeSO₄), que forma un depósito de color blanco amarillento por evaporación de la solución sobre la roca calentada por la radiación solar. Al contacto con el aire, el oxígeno transforma el catión Fe²+ en Fe³+, que puede pasar a la solución si el pH es suficientemente ácido (menor de 3) y también se precipita por evaporación en la forma de sulfato férrico --Fe₂(SO₄)₃--, de color amarillo-naranja:

 $2 \operatorname{Fe}^{2+}(aq) + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_4(aq) + \operatorname{O}_2(g) = 2 \operatorname{Fe}^{3+}(aq) + 3 \operatorname{SO}_4^{-2-}(aq) + 2 \operatorname{H}_3^{-2-}(aq) + 2 \operatorname{H}_3^{-2-}(aq$

Las anteriores especies de hierro son solubles en agua; por lo tanto, la lluvia disuelve las sales, que pasan a la solución. Cuando el pH se sitúa alrededor de 3, se establece el equilibrio entre la especie soluble y el hidrolizado insoluble de Fe(OH)₃, que forma un precipitado de color naranja:

$$Fe^{3+}(aq) = Fe(OH)_{3}(s) + 3 H^{+}(aq)$$

La presencia de carbonato de calcio de la roca caliza cambia las condiciones de reacción y genera nuevos efectos químicos que se manifiestan en la aparición de otros productos. En ese sentido, la principal reacción es el incremento del pH, que puede llegar localmente hasta la neutralidad. En ese caso, el catión Fe²+ soluble puede precipitarse directamente en la forma del hidrolizado insoluble Fe(OH)₂, que produce una tonalidad de color oliva (figura 6.5.b).

$$\operatorname{Fe}^{2+}(\operatorname{aq}) + 2 \operatorname{OH}^{-}(\operatorname{aq}) = \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{2}(s)$$

Además, la presencia de carbonato puede precipitar, localmente, un sólido de color gris amarillento de $FeCO_3$, a partir de la solución que contiene catión Fe²+.

$$CaCO_3(s) + Fe^{2+}(aq) = FeCO_3(s) + Ca^{2+}(aq)$$

La reacción global de oxidación de pirita es muy agresiva desde el punto de vista de la reactividad ácido-base, pues libera gran cantidad de H⁺ al medio:

$$4 \text{ FeS}_{2}(s) + 15 \text{ O}_{2}(g) + 14 \text{ H}_{2}O(l) = 4 \text{ Fe}(OH)_{3}(s) + 8 \text{ SO}_{4}^{-2}(aq) + 16 \text{ H}^{+}(aq)$$

Las especies minerales de lodolita, filosilicatos o arcillas son

hidrolizados complejos de silicio y aluminio. En medio ácido, se desestabilizan algunas de las estructuras cristalinas como respuesta a la formación de la especie hidratada soluble Al³+(aq), que se reconoce por medio de la reacción de precipitación con NaOH (figura 6.5.c).

Finalmente, las lodolitas y la caliza reaccionan entre sí durante los procesos de meteorización para dar origen a otros minerales secundarios, como el yeso:

$CaCO_3(s) + HSO_4(aq) = CaSO_4 + HCO_3(aq)$

El yeso es una sal algo soluble que cristaliza en láminas translúcidas dentro de la esquistosidad de las lodolitas, donde se puede mantener preservada de la acción disolvente del agua.

6.3.4 Interpretación de resultados

La presencia de las diferentes formas de hierro en el medio ayuda a reconocer procesos que ocurren por el cambio en las condiciones de reacción en el diagrama Eh/ pH (figura 6.6.a).

La presencia simultánea de los cationes $Fe^{2}+(aq)$ y $Fe^{3}+(aq)$ y del hidrolizado $Fe(OH)_{3}(s)$ fija, por oxidación de la pirita, tanto el valor de potencial redox como el pH en condiciones de equilibrio ácido y oxidante propias de las aguas ácidas de minería. El valor Absoluto de estos parámetros depende de las concentraciones de las soluciones, que varían dinámicamente de acuerdo con las condiciones locales de lluvias y evaporación. En las prácticas de campo se han encontrado valores de pH comprendidos entre 3 y 4, con valores de potencial redox que se sitúan entre +0,4 y +0,5 V.



Figura 6.6 Reactividad Eh/pH en las prácticas de campo: a) especies de hierro, b) especies de carbono, c) especies de azufre Fuente: Wulfsberg, 2000.

La presencia simultánea de catión $Fe^2+(aq)$ e hidrolizados $Fe(OH)_2(s)$ y $Fe(OH)_3(s)$ indica un valor de potencial negativo a pH neutro, que caracteriza reacciones redox para pirita, fijado por un agente alcalino (carbonato). Igualmente, en las prácticas de campo se han medido valores de pH comprendidos entre 7 y 8, pero no se tienen datos de Eh confiables, pues en la práctica son difíciles de medir debido a que estos procesos ocurren sobre láminas de agua muy

finas que no permiten sumergir el electrodo de potencial de oxidorreducción.

La presencia del catión Fe²+(aq) y del hidrolizado Fe(OH)₃(s) indica condiciones variables de potencial por efecto de cambios en la oxigenación del medio acuoso, que puede movilizar Fe²+ a la solución cuando esta disminuye o precipitar el hidrolizado de Fe³+, cuando aumenta. Estas condiciones tienen que ver con los equilibrios que se establecen si ocurren cambios en la dinámica del proceso por aumento de lluvias o por estancamiento de las aguas durante las épocas secas.

6.4 Procesos de meteorización y especies de hierro en páramo: Guasca (sector 3)

La Formación Chipaque aflora en el núcleo del anticlinal Río Blanco-Machetá, que coincide con la divisoria oriental de aguas de la cuenca alta del río Bogotá en el páramo de Guasca, a 3.500 m. s. n. m. (figura 6.7.a; ver localización en la figura 6.1). La acción del hielo cubrió la parte alta de la cordillera y su extensión máxima durante la última glaciación, lo cual se evidencia en depósitos de morrenas que descienden hasta 3.100 m. s. n. m. Estos materiales se integran, en una mezcla caótica - fragmentos de roca arenisca de diferentes tamaños, desde bloques hasta arena-, en una matriz limoarcillosa. La erosión glacial destapó esta unidad de lodolitas oscuras, que se encontraba cubierta por rocas del grupo Guadalupe con niveles de arenisca, que conforma las topografías duras en la parte alta de la cordillera. Actualmente, las lodolitas se encuentran cubiertas por los depósitos superficiales de origen glacial o están expuestas, en algunos sectores, a la acción de los agentes meteóricos. En esta zona de alta montaña el clima es muy frío y húmedo, y la morfología del terreno es ondulada con baja pendiente.

6.4.1 Reactividad en suelos saturados de agua

Los excedentes de agua, que resultan de la alta precipitación pluvial y la baja evaporación en la zona de vida paramuna, ocasionan que los suelos, los depósitos superficiales y las rocas se encuentren casi permanentemente saturados de agua. Los suelos son profundos y acumulan materia orgánica de descomposición vegetal debido a las bajas temperaturas, que retardan las reacciones bioquímicas. La incorporación de oxígeno se dificulta por el aislamiento que genera la tabla de agua superficial cuando fluye lentamente por la topografía suave. En las depresiones naturales existen depósitos de pantano, que acumulan capas orgánicas parcialmente descompuestas de varios metros de profundidad y se conocen como "turbas". En las topografías convexas los suelos son más superficiales y la roca fresca se encuentra cerca de la superficie del terreno.

El valor de pH en las aguas fluctúa entre 5,3 y 5,7, por el equilibrio carbonato-ácido carbónico, y la medida de potencial redox (ORP) arroja valores discretos de potencial: +0,16 V (figuras 6.6.a y 6.6.b). Adicionalmente, se confirma la baja concentración de iones solubles en agua, medida por la conductividad eléctrica muy baja, entre 5 y 1 ms/cm, lo que permite inferir concentraciones de unas pocas partes por millón (menos de 10 mg/l). Los sólidos en suspensión están prácticamente ausentes, lo que sugiere una baja capacidad de transporte de partículas en el agua, a pesar de que en este sector la escorrentía ocurre sobre rocas arcillosas poco permeables (tabla 6.1).

6.4.2 Movilidad de las especies de hierro

A medida que se desciende hacia la sabana de Bogotá, la vertiente presenta topografía más alta por aumento de las pendientes en contacto con las areniscas del grupo Guadalupe. La escorrentía superficial es más intensa y se forman las primeras quebradas que adquieren carácter turbulento. El agua de las quebradas se mantiene translúcida, pero cuando incorpora el oxígeno del aire se forma un precipitado de color rojizo que tiñe los guijos y el fondo de los cauces (figura 6.7.b).



Figura 6.7 Páramo de Guasca: a) lodolitas de la Formación Chipaque expuesta en el núcleo del anticlinal Río Blanco-Machetá, areniscas del grupo Guadalupe en la parte alta de la foto; b) depósitos de hierro en el cauce de quebradas de páramo

Fuente: archivo del autor.

Las pruebas químicas de campo confirman la presencia del catión Fe²+ (aq) en baja concentración en las aguas de las turberas y al inicio del drenaje. Cuando se practica la prueba del complejo "azul de Prusia" en las quebradas, el resultado es positivo en los períodos húmedos. En cortos períodos secos la prueba es negativa. Alternativamente, se presenta hidrolizado de Fe³+ insoluble con la prueba del complejo "sangre de toro" en épocas más secas, y su desaparición en épocas muy húmedas.

La información anterior indica que el hierro se encuentra, dentro de la zona saturada de los suelos, en la forma soluble Fe²+(aq), pero se precipita como el hidrolizado Fe(OH)₃ cuando aumenta la velocidad de circulación y el medio acuoso se vuelve más oxidante. En el diagrama Eh/pH el agua se encuentra aproximadamente en el límite del equilibrio entre las dos especies (figura 6.6.a). Un aumento de la saturación hídrica o la disminución de la velocidad del flujo mantienen la especie reducida en solución; el descenso de los niveles freáticos en los suelos o el aumento en la velocidad del flujo de agua producen la insolubilización de la especie oxidada.

6.4.3 Precipitación de especies de hierro insoluble

El análisis químico de laboratorio realizado sobre una muestra de depósito de hierro tomado en el campo indica $Fe(OH)_3$ principalmente, con algo de arcilla (tabla 6.2). El análisis químico integra el compuesto deshidratado Fe_2O_3 con las pérdidas por calcinación a 1.000 °C, cuya suma estequiométrica corresponde al producto hidro-lizado:

$$2 \text{ Fe}(\text{OH})_3(s) + \text{calor} = \text{Fe}_2O_3(s) + 3 \text{ H}_2O(v)$$

El análisis de la lodolita oscura de la Formación Chipaque en el área indica que la composición es principalmente silicato de aluminio con potasio (relación 2:1). Además, este material inicial contiene hierro, presumiblemente en una forma reducida, como pirita, cuyo contenido está alrededor de 6 % (el análisis se expresa como el óxido de hierro equivalente). Estos niveles de lodolita son la fuente del hierro que se moviliza y precipita alternativamente durante el ciclo climático actual. El mismo fenómeno se evidencia en otras zonas de páramo donde afloran lodolitas oscuras con pirita; por ejemplo, en extensas zonas del páramo de Chingaza (Gaviria, Sánchez y Tangarife, 2013).

6.5 Lodolitas grises con mantos de carbón de ambiente transicional: Guasca (sector 4)

El valle de Tominé, a 2.700 m. s. n. m., es una región con microclima semiseco, cuya pluviometría promedio es de 600 mm/año. Está orientado en dirección noreste siguiendo el eje del pliegue sinclinal de Sesquilé. En el fondo del valle aflora una unidad arcillosa, la Formación Bogotá, del Eoceno (Teb), que sirve de base poco permeable para una reserva de agua de 600 millones de metros cúbicos de capacidad en el embalse de Tominé. Las unidades que conforman el valle y afloran en los flancos este y oeste son la Formación Cacho, del Paleoceno (Tpc), principalmente areniscas de grano grueso, y la Formación Guaduas, del Paleoceno, que marca el límite Cretáceo-Paleógeno (TKgu) y está constituida por lodolitas grises con mantos de carbón en la parte inferior y lodolitas abigarradas en la parte superior de la unidad (figuras 6.1 y 6.8). Las topografías altas del valle están conformadas por rocas duras del grupo Guadalupe, principalmente areniscas y liditas.

En las laderas inferiores del valle existen depósitos discordantes del Neógeno y el Cuaternario, que cubren topografías erosionadas y rellenan depresiones con material retrabajado de las unidades paleógenas que afloran. Al norte de Guasca, estos depósitos están sometidos en la actualidad a intensos procesos de erosión que dan origen a zonas de *badlands* (Van der Hammen *et al.*, 2004). El paisaje se caracteriza por cárcavas profundas que han afectado los suelos, los depósitos superficiales y las rocas. En los flancos de la estructura anticlinal de Guatavita, colinas de topografía suave caracterizan los paisajes donde aflora la Formación Guaduas (figura 6.8.a).





Figura 6.8 Lodolitas grises y mantos de carbón de la Formación Guaduas, en el valle de Tominé: a) embalse y zonas de erosión, b) residuos de minería de carbón en superficie, sector de Pozo Azul Fuente: archivo del autor.

6.5.1 Reactividad por exposición de carbones al medio ambiente

La práctica de campo se realiza en el cerro de Choche, en un sector conocido como Pozo Azul, donde los mantos de carbón han sido explotados por medio de galerias subterráneas en una actividad de minería artesanal de poca profundidad. Los socavones fueron excavados en la ladera de la colina para sacar el carbón, pero cantidades de material estéril fueron abandonadas en la boca de las minas (figura 6.8.b). Los análisis químicos de estos desechos demuestran que se trata de arcillas carbonosas con contenido en volátiles cercano al 70 % (tabla 6.2). El residuo mineral restante, que constituye las cenizas cuando se quema el material, está compuesto por silicio y aluminio

b)

en relación 2:1, con un poco de potasio y muy pequeñas cantidades de magnesio, sodio y calcio, composición que corresponde a las arcillas presentes. El contenido de hierro, menor de 2 %, proviene probablemente de la pirita o de sulfuros de hierro mal cristalizados.

Los volátiles, medidos por la pérdida de peso a 1.000 °C de la muestra seca, incluyen vapor de agua asociada a los minerales arcillosos, dióxido de carbono y óxido de azufre resultantes de la combustión del carbón. Estos dos últimos componentes están presentes en forma de productos orgánicos asociados con el carbón mineral, cuyo número de oxidación promedio se acerca a cero.

El ambiente sedimentario original de estas rocas era una zona de pantanos costeros en la cual las condiciones redox eran transicionales entre oxidante y reductor (Durán y Mojica, 1981; Mejía, 2014; Sarmiento, 1991). El rango de estabilidad de las especies de carbono y azufre es muy estrecho en el estado de oxidación intermedio (promedio o); ambos elementos son estables en valores de Eh negativos a pH entre 7 y 8, característicos de las turberas de aguas salobres (ver diagramas Eh/pH en las figuras 5.5 y 5.6).

6.5.2 Efecto químico sobre las aguas superficiales

Pozo Azul es uno de varios estanques de agua que fueron construidos en un programa de control de erosión de la cuenca para disminuir tanto el aporte de sólidos como la sedimentación en el embalse de Tominé (figura 6.8.b). El dique cierra el paso del agua sobre lodolitas de color gris en la parte superior de una zona donde se desarrollan profundas cárcavas. La tonalidad del reflejo del estanque es azulosa, aunque el agua es translúcida, con pocas partículas en suspensión (menos de 30 mg/l).

Las aguas que se acumulan por escorrentía superficial en este sector son las lluvias que interactúan con la roca poco permeable y lavan los residuos de la minería, aguas arriba del estanque. La acción combinada del aire y el agua altera los componentes de la roca, que en su ambiente original eran más reductores y pasan actualmente por oxidantes.

El agua de Pozo Azul tiene un pH muy ácido, alrededor de 3. Al igual que en el estanque sobre lodolitas oscuras de La Calera, presentado anteriormente, ocurren reacciones de oxidación de especies reducidas de carbono y azufre que liberan iones solubles y producen hidrólisis ácida, aunque no se evidencia presencia de pirita en estos depósitos. Un ejemplo simplificado de las reacciones de carbono y azufre (estado de oxidación promedio = o) está representado en las siguientes fórmulas (figuras 6.6.b y 6.6.c):

$$C^{0} + O_{2} + H_{2}O = HCO_{3}^{-} + H^{+} = H_{2}CO_{3}(aq)$$

2 S⁰(s) + 3 O₂(g) + 2 H₂O(l) = 2 HSO₄^{-}(aq) + 2 H^{+}

Por otro lado, el carbón se asocia con gas metano, que por oxidación también puede producir hidrólisis ácida y ácido carbónico:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = HCO_3(aq) + H_3O^+(aq) = H_2CO_3(aq) + OH_4(aq)$$

La mezcla de estos dos gases concentrados en las minas de carbón puede producir una reacción explosiva que se activa con chispa, lo que ocasiona frecuentes y graves accidentes en las minas, con liberación de gran cantidad de energía:

$$CH_4(g) + 2 O_2(g) = CO_2(g) + H_2O(v) + calor$$

El agua contiene iones en solución debido a la liberación de las

especies de sulfato presentes, medidas en 300 mg/l. También se encuentra en el agua aluminio soluble por la degradación de las arcillas durante la hidrólisis ácida (tabla 6.1). La concentración de iones en la solución disminuye significativamente durante el incremento de las lluvias, por dilución, y aumenta durante los períodos secos, cuando se concentra por evaporación. En estos períodos el pH puede ser aún más ácido.

6.5.3 Efecto floculante de iones solubles sobre las arcillas

El bajo contenido de sólidos en suspensión en el agua es debido a un intenso proceso de coagulación y floculación de las arcillas por la acción de especies con alta densidad de carga positiva, como H⁺ y Al³⁺. Los coloides arcillosos presentan, en la superficie externa de las partículas, cargas negativas (-) asociadas a los oxígenos del filosilicato, que en el agua se repelen naturalmente y mantienen las partículas suspendidas. La presencia de cargas opuestas neutraliza estas superficies; las partículas se aglomeran y se asocian entre sí, atrapan agua y se comportan como seudopartículas de mayor tamaño. Este fenómeno hace que las arcillas aumenten la velocidad de sedimentación y caigan rápidamente al fondo del estanque. Forman un depósito de color blanco pues no cargan óxidos de hierro, por lo que el reflejo de la columna de agua es de apariencia azulada (figura 6.10.a).

6.6 Lodolitas abigarradas de llanuras aluviales: Guasca (sector 5) y Checua (sector 6)

La reactividad química de las lodolitas grises con mantos de carbón de pantanos costeros, expuestas actualmente al ambiente semiseco de clima frío de los valles de Guasca y Checua, presenta un fuerte contraste en su reactividad fisicoquímica con respecto a las lodolitas abigarradas de planicies de inundación de ríos tropicales (figura 6.9).



Figura 6.9 Lodolitas abigarradas de planicies de inundación de ríos expuestas por la erosión de la Formación Guaduas: a) valle de Checua, sector de Hoyos Hondos, Formación Bogotá (Teb); b) estanque de aguas turbias en el sector de Choche, Guasca Fuente: archivo del autor.

6.6.1 Reactividad química de aguas en ambientes secos

En el mismo sector del numeral anterior, niveles de lodolitas con variados colores están expuestos por la erosión de las cárcavas que se localizan en la parte inferior de las laderas (figura 6.9.b). Por medio de la tabla Munsell se determinan los colores en niveles sucesivos de pocos metros de espesor, que alternan tonalidades rojiza, gris, parda, amarillenta y oliva. Estos paquetes de colores aparecen también en cortes de mina de arcillas explotados para la industria de la construcción en la parte superior de la Formación Guaduas, en Guasca, y la Formación Bogotá, que está expuesta a la erosión en el sinclinal de Checua (figura 6.1).

Numerosos diques cierran los drenajes en las cárcavas de las laderas inferiores del cerro de Choche y del sector de Checua, estanques en los que se acumula el agua de escorrentía (figura 6.9.b). En estas zonas de clima seco las aguas presentan un pH que va de neutro a alcalino y mantienen gran cantidad de partículas sólidas en suspensión, medidas en las prácticas de campo entre 2.000 y 8.000 mg/l (tabla 6.1).

6.6.2 Efecto dispersante sobre las arcillas

La reacción alcalina de las aguas es producida por la hidrólisis de las especies aniónicas presentes. En este caso las soluciones se concentran en un medio globalmente seco, cuyo balance hídrico entre precipitación y evaporación es negativo. Se establece, en particular, el equilibrio bicarbonato-carbonato responsable del incremento en el pH (figura 6.6.b). La solución se enriquece también con el hidrolizado aniónico H_3SiO_4 , producto de la degradación de arcillas a estos pH. Ambas especies aniónicas liberan grupos OH⁻ en la solución por la hidrólisis alcalina, todo lo cual contribuye al incremento en las cargas negativas de la solución y a la mayor dispersión de los coloides arcillosos, que tienen también carga negativa (figura 6.10.b). Por otro lado, las especies de aluminio y hierro se encuentran en las formas de hidrolizados u óxidos e oxihidroxidos insolubles (figura 6.6.a). Estas especies no aportan cargas positivas a la solución y adicionalmente ha disminuido dramáticamente el contenido de H⁺. Estos efectos químicos, ligados al ambiente de exposición actual, son responsables de la dispersabilidad de las lodolitas y, de manera

consecuente, aceleran el proceso de erosión. Durante los eventos de lluvias los terrenos se degradan mecánicamente y las aguas arrastran fácilmente estos materiales en suspensión, lo cual da origen a la formación de *badlands*.



b)

pH 6,5-8,0



Figura 6.10 Coloides arcillosos en el agua: a) proceso de floculación con iones de alta carga (+) y pH ácido, b) proceso de suspensión con pocos iones en solución y pH neutro a alcalino Fuente: elaboración propia.

6.7 Reactividad de cenizas volcánicas: valle de Checua (sector 6)

En el eje del sinclinal de Checua afloran los niveles de lodolitas abigarradas de la Formación Bogotá que se encuentran sepultadas por diversos depósitos de sedimentos producto de la erosión y el retrabajamiento de la misma unidad durante el Cuaternario. Sobre estos retrabajamiento de la misma unidad durante el Cuaternario. Sobre estos depósitos se encuentra una capa de ceniza volcánica reciente, probablemente originada por erupción en la Cordillera Central, que en algunos sitios se encuentra conservada gracias a las condiciones localmente secas de la zona.

Asociados a esta capa de ceniza, los suelos actuales que cubren el valle tienen una clara influencia volcánica. Todos los depósitos se encuentran actualmente sometidos a fuertes procesos de erosión que dejan ver la secuencia desde la roca lodosa hasta los suelos actuales. Estos últimos forman una capa de menos de un metro de espesor bastante endurecida, que cubre los sedimentos y las rocas protegiendo localmente los terrenos de la acción erosiva.

6.7.1 Composición de las cenizas volcánicas

Las cenizas están constituidas por vidrios que se reconocen en el microscopio por la presencia de fragmentos muy pequeños (figura 1.11). El enfriamiento rápido del magma extruido al contacto con el aire impidió la formación de minerales y los componentes se mantuvieron en estado amorfo. Algunos minerales primarios —cuarzo, biotita y feldespatos— fueron atrapados durante la erupción y quedaron asociados al vidrio. Las cenizas tienen una granulometría fina con partículas tamaño limo y arena que viajaron desde la fuente decenas de kilómetros por vía aérea y se seleccionaron granulométricamente durante el transporte hasta la caída en el área de Checua.

El análisis químico expresado en los óxidos de los elementos indica que el material es muy rico en SiO₂ (65 %) y Al₂O₃ (15 %) y que contiene valores altos de cationes alcalinos y alcalinotérreos —Na₂O, K₂O, CaO, MgO—, cuya suma alcanza el 12 %, y Fe₂O₃ hasta una suma de 3,5 % (tabla 6.2). El material se clasifica como de tipo dacítico (Gaviria, Hernández y Vargas, 2004).

6.7.2 Efecto químico sobre los suelos

Las cenizas aportan sus componentes a los suelos durante la exposición: se alteran, liberan las especies catiónicas solubles y dejan un residuo insoluble constituido por oxihidróxidos de silicio, aluminio y hierro, que se va transformando para producir minerales secundarios arcillosos y óxidos de hierro. Como el material vítreo es amorfo, su reactividad química es mucho más alta que la de los minerales que poseen una estructura cristalina. La liberación de las especies catiónicas se da por hidrólisis alcalina en el vidrio a partir de una red desordenada de óxidos de los metales:

$$M_x^{n+}O_y(s) + H_2O(l) = x Mn^+(aq) + z OH^-$$

Por ejemplo:

$$Ca^{2+}O^{2-}(s) + H_2O(l) = Ca^{2+}(aq) + 2 OH^{-}$$
$$(Si^{4+}O_4^{-2-})^{4+}(s) + 4 H_2O(l) = Si(OH)_4(s) + 4 OH^{-}$$
$$Si(OH)_4(s) + OH^{-} = H_3SiO_4^{--}(aq) + H_2O(l)$$

En este proceso, la reacción ácido-base libera cierta cantidad de especies aniónicas al medio acuoso. El clima seco obliga a la evaporación por capilaridad de las aguas atrapadas en los poros de los suelos y se produce concentración de las soluciones. Adicionalmente, el equilibrio carbonato-bicarbonato, junto con las otras reacciones indicadas, fija el pH en 8, reacción alcalina que se mide en las aguas de escorrentía (tabla 6.1).

Las soluciones también concentran cationes solubles que reac-

reaccionan con los aniones y dan como resultado productos insolubles. Entre ellos, el carbonato de calcio aparece en varios niveles intercalados de los suelos, en forma de un polvo de color blanco que se conoce como "caliche":

$$Ca^{2+}(aq) + HCO_3(aq) + OH^{-} = CaCO_3(s) + H_2O(l)$$

El silicato insoluble se precipita en la porosidad, cementa el material y produce en los suelos horizontes endurecidos conocidos con el nombre de "duripan". Estos niveles duros sobresalen en algunos niveles de suelos y sedimentos de la secuencia erosionada (figura 6.10.a):

$$2 \operatorname{Ca}^{2+}(\operatorname{aq}) + \operatorname{H}_{3}\operatorname{SiO}_{4}(\operatorname{aq}) + 3 \operatorname{OH}^{-} = \operatorname{Ca}_{2}\operatorname{SiO}_{4}(\operatorname{s}) + 3 \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}(\operatorname{I})$$

Estos procesos, que se han dado lentamente en el tiempo, fosilizan en cierta medida los paisajes. Las aguas de escorrentía reflejan algunos de estos procesos, que se reactivan por efecto de la nueva exposición de la secuencia debido a la erosión actual en la zona de cárcavas. Estas aguas contienen asimismo gran cantidad de sólidos en suspensión por el efecto dispersante del ambiente alcalino, que libera los aniones igual que en la zona seca de Guasca.

6.8 Reconstrucción geoquímica de algunos ambientes sedimentarios

La secuencia estratigráfica que aflora en la sabana de Bogotá es representativa de numerosos ambientes sedimentarios del Cretáceo y el Paleógeno. Las prácticas de campo que se presentan en este capítulo, muestran algunas de las facetas de la reactividad química de las rocas. El ambiente sedimentario fija los parámetros de reactividad ácidobase y redox en el agua. En las rocas formadas en el pasado geológico esas condiciones originales ya no están activas. Sin embargo, mientras las rocas se encuentran aisladas del medio externo, los materiales originales o los productos de transformación postsedimentarios se conservan.

El estudio de la composición de la roca permite reconocer minerales o productos estables en condiciones específicas de pH y Eh del medio acuoso. Por medio de los diagramas de Pourbaix para las diferentes especies químicas se puede correlacionar la presencia de esas especies con condiciones fisicoquímicas comparables en los ambientes que se encuentran activos actualmente. El resultado es una interpretación de los medios originales, basada en los equilibrios reactivos en el agua, por comparación con sistemas funcionales.

La confirmación de dichos procesos se logra con el estudio de la reactividad cuando las rocas quedan expuestas a la acción de los agentes externos. Los cambios que ocurren en el medio de reacción, en presencia de agua y aire, dan información sobre contrastes entre las condiciones ambientales originales y las actuales. Entre mayor sea la diferencia, más fuertes serán las reacciones químicas que lleven a nuevos equilibrios.

Un transecto o corte simplificado del territorio situado en la zona tropical actual —donde ocurren procesos de erosión, transporte fluvial y sedimentación continental, costera y marina— es el escenario para la reconstrucción de los ambientes acuosos que interesan en el estudio sedimentario de las rocas de la actual sabana de Bogotá. Inicia en las planicies inferiores de clima cálido y húmedo, llega a la zona costera en un ambiente húmedo, pasa por las playas costeras y termina en un fondo marino frente a las costas (figura 6.11).



Figura 6.11 Transecto simplificado de ambientes actuales en planicies bajas de la zona intertropical: a) llanura aluvial, b) pantano costero, c) salar, d) playas, e) fondo marino somero

Fuente: elaboración propia.

6.8.1 Llanuras de inundación de ríos

Los grandes ríos de las tierras bajas tropicales, cuya cuenca hidrográfica se extiende desde las altas montañas, reciben la carga con sedimentos que provienen de la erosión de las rocas expuestas aguas arriba. La acción mecánica libera fragmentos de roca de diferente magnitud y transporta los productos de la meteorización física y química en partículas cada vez más finas que se fraccionan granulométricamente durante el transporte por el agua a medida que se alejan de sus fuentes.

A las planicies llegan arenas con lodos producto del transporte mecánico y de coloides en suspensión (ríos de aguas blancas). En zonas de muy alta precipitación con cobertura vegetal densa de selva tropical, la influencia de la roca en la composición de las aguas es menor y las aguas cargan especies en solución asociadas con productos orgánicos (ríos de aguas negras).

En general, las aguas contienen cationes solubles poco acídicos

---Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ y K⁺-- y aniones poco básicos ---HCO⁻, SO²⁻ - 3 4 y Cl --- en una concentración promedio de 100 mg/kg (ppm). Las aguas han adquirido, por las reacciones de equilibrio, un pH neutro, alrededor de 7, medido en numerosos ríos del mundo (Langmuir, 1997). El potencial en las aguas circulantes es oxidante. Los ambientes en contacto con la atmósfera tienen un Eh que se mueve alrededor de +0,3 V (figura 6.11.a).

Durante las aguas altas, en época de lluvias, los ríos desbordan e inundan las llanuras aledañas al cauce y, por ende, llevan material enriquecido en partículas finas de tamaños limo y arcilla que se depositan y se acumulan. Los lodos depositados en la planicie de inundación de los ríos adquieren variedad de colores que reflejan cambios en las condiciones de saturación hídrica o de exposición subaérea durante los ciclos de sedimentación. Esta variación cromática es debida principalmente a las diferentes formas de hierro asociadas a cada nivel, que dependen del estado de oxidación o reducción y del grado de hidratación de los óxidos minerales. Las lodolitas abigarradas de las formaciones Guaduas y Bogotá corresponden a estos ambientes.

Los colores rojizo, pardo y amarillento corresponden a formas oxidadas de Fe³+ en diferente estado de hidratación: Fe₂O₃, hematita, o FeOOH, goethita. Estos óxidos u oxihidróxidos están íntimamente asociados a las arcillas y viajan con ellas en el río cuyas aguas turbias se caracterizan por estas tonalidades. Las lodolitas rojizas que se depositaron en las planicies quedan expuestas nuevamente al aire por descenso en el nivel de las aguas después de la depositación. El pH se mantiene alrededor de la neutralidad y el Eh, con un valor positivo, al menos allí donde predominan las formas de Fe³+ insolubles (figura 6.11.a). Los valores de hierro expresado como óxido alcanzan hasta el 6 % del material, como en el ejemplo de una lodolita rojiza de la Formación Guaduas analizada en la práctica de campo en el sector de Guasca (tabla 6.2).

Las tonalidades oliva indican presencia del hidrolizado insoluble

Fe(OH)₂. Para que esta especie sea estable los lodos debieron estar sometidos a condiciones reductoras, pH neutro a alcalino y Eh negativo. Así pues, la planicie tuvo que permanecer inundada durante largos períodos de tiempo. Adicionalmente, las reacciones de reducción de las formas de hierro, azufre y carbono contribuyen al incremento del pH (figura 6.6). También se logra llegar a estas condiciones cuando ocurre mezcla con aguas más alcalinas, como en un evento de transgresión marina que invade la planicie.

El tono blanco es el color natural de la mayoría de las arcillas. Una baja cromaticidad de la roca indica pobreza de hierro, como es el caso en el análisis de una lodolita gris de la Formación Guaduas que contiene menos de 2 % del elemento expresado en óxido (tabla 6.2). Esta disminución se da por lavado o drenaje de la forma reducida soluble de Fe²+. El ambiente redox tuvo que ser intermedio y el pH, menor de 7. Estas condiciones se logran, por ejemplo, con el incremento en los niveles de inundación por aumento de lluvias, lo que diluye las aguas y disminuye el pH.

El diagrama Eh/pH indica un punto triple en el cual coexisten las tres especies de hierro indicadas anteriormente. Un cambio ligero en las condiciones alrededor de este punto desestabiliza cualquiera de las especies y hace que predomine alguna sobre las otras (figura 6.6 a). Dichos cambios explican la sucesión de lodolitas de variados colores en estos niveles sedimentarios en ambientes de llanura de inundación fluvial.

6.8.2 Pantanos costeros o ciénagas

Los ríos pueden descargar aguas a las ciénagas que se encuentran costa adentro, cerca al borde marino. Estos ecosistemas reciben agua dulce y agua salada, lo que produce aguas salobres. El pH de la mezcla está entre 7 y 8. El potencial redox también es intermedio, entre poco oxidante y poco reductor, con Eh alrededor de +0,2 V. En los sectores donde las aguas se cargan con iones sulfato por influencia marina, el catión Fe²+ soluble se precipita en forma de pirita (FeS₂) o de sulfuros ferrosos mal cristalizados. Si la influencia mayor es la del río, el aporte de bicarbonato puede propiciar la formación de siderita (FeCO₃), que se precipita en condiciones Eh/pH similares a la pirita. Estos productos insolubles son responsables de los colores grisáceos de los sedimentos (figura 6.11.b).

El aporte de material vegetal en condiciones intermedias de pH y Eh también es adecuado para la carbonización de la materia orgánica y la formación de capas de carbón en las que el azufre está asociado a especies orgánicas. Este ambiente sedimentario transicional es típico de la parte inferior de la Formación Guaduas (Sarmiento, 1991). La exposición de estas rocas a condiciones oxidantes produce las reacciones de alteración química comunes en muchas zonas de exposición de carbones donde existe pirita. En los niveles donde predomina la siderita, los pH se mantienen cercanos a 7 por el efecto neutralizante del carbonato.

6.8.3 Fondo marino somero con aporte de sedimentos

Los ríos que desembocan en el mar traen la carga de sedimentos finos rica en coloides arcillosos. La floculación se produce rápidamente por el contacto con un medio acuoso altamente rico en iones solubles, aunque las corrientes pueden llevar las partículas y depositar sedimentos finos en fondos marinos más alejados de la costa. La carga de productos orgánicos coloidales que aportan los ríos sufre el mismo proceso de floculación y se deposita junto con las arcillas. Fuera de la acción de las olas, el ambiente rico en productos orgánicos se torna fuertemente reductor con valor de Eh negativo y es propropicio para la formación de hidrocarburos y la reducción de sulfatos a sulfuros. Las lodolitas oscuras reflejan este ambiente de sedimentación reductor y alcalino, que contrasta fuertemente con respecto a las condiciones ambientales actuales de exposición en los diferentes afloramientos de la región de alta montaña. El resultado es la generación de aguas ácidas que se tornan químicamente muy agresivas. En medio ácido se disuelven especies de metales calcófilos que entran al sistema hídrico superficial como contaminantes tóxicos, aun en concentraciones muy bajas (pocas ppm). Estas reacciones son más impactantes en ambientes secos, donde las soluciones se concentran por evaporación. En climas húmedos como el de los páramos, la dilución con aguas lluvias disminuye parcialmente el impacto, aunque la presencia de ácidos orgánicos de origen vegetal hace que persistan esas especies metálicas en solución, con los efectos negativos previsibles para la salud humana.

Conclusiones

Las ciencias químicas junto con las otras ciencias exactas, físicas y matemáticas son pilares fundamentales para el estudio y la comprensión de los procesos naturales que han ocurrido y ocurren actualmente en la Tierra. Ayudan a explicar el origen y evolución de los elementos que componen la materia conocida en el universo, reconocen eventos que dieron origen a las estrellas y los sistemas planetarios hasta la conformación de la Tierra y arrojan luces sobre los procesos relacionados con el fraccionamiento de los elementos, responsable de la separación de las capas internas en el núcleo y el manto y de la transformación de minerales a nivel de la corteza por cambios en las condiciones termodinámicas.

El curso "Química para Geología" hace un rápido recorrido por los procesos químicos del interior de la Tierra y profundiza en los que ocurren en su superficie, en la interfase entre la litósfera y el medio externo: la hidrósfera y la atmósfera. Inicia recordando la relación entre los objetos geológicos de estudio a diferentes escalas de observación y análisis, partiendo del planeta en su conjunto y acercando los objetos por medio de herramientas de magnificación hasta llegar a los diferentes tamaños de partículas —rocas, minerales y moléculas—. Finalmente, entra en la estructura interna de los átomos de los diferentes elementos químicos y sus iones, la nube electrónica y el núcleo.

El recorrido escalar también considera el incremento de energía de la radiación electromagnética que interactúa con la materia y enfoca su efecto en diferentes escalas de penetración. La longitud de onda de las señales irradiadas o emitidas proviene de diferentes sectores internos: rayos gamma, del núcleo atómico; rayos X, de las nubes electrónicas internas; radiación ultravioleta y visible, de los niveles electrónicos externos; infrarrojo, de las vibraciones de los enlaces químicos. Las herramientas de análisis están soportadas por dispositivos que logran captar o producir estas señales en interacción con la materia. El análisis elemental se logra por medio de técnicas que utilizan radiación X característica, con ayuda del microscopio electrónico acoplado con detectores de estas señales de alta energía.

La organización de los elementos en compuestos y minerales se reconoce por medio del estudio de los enlaces químicos. La reactividad de los elementos es consecuencia de la estructura interna de los átomos y de las propiedades químicas derivadas. Los conceptos de "metal" y "no metal", en los que la electronegatividad es la propiedad periódica más importante, ayudan a explicar la formación de compuestos. Enlaces iónicos, covalentes, metálicos y fuerzas de atracción más débiles son las formas de asociación que permiten la unión de las especies químicas. En el campo de las geociencias, los tipos de enlace definen la afinidad geoquímica y explican la separación de elementos en los diferentes ambientes geológicos por las tendencias a unirse en las diferentes condiciones de reacción.

La organización estructural del estado sólido en redes de especies químicas se reconoce por los modelos cristaloquímicos de los minerales, donde entran en juego los tamaños de las partículas elementales y las cargas eléctricas asociadas. Las densidades y el signo de las cargas juegan un papel fundamental en los tipos de enlace y en las propiedades de los compuestos y minerales.

La reactividad química de los minerales en relación con los agentes externos, entre ellos el agua, se explica por la interacción entre las especies químicas constitutivas y la molécula dipolar, que puede romperse por efecto de cargas externas. Las reacciones son de carácter ácido-base, debido al rompimiento de enlaces del agua durante los procesos de hidrólisis. Los productos adquieren nuevas propiedades y pueden reaccionar entre sí para formar nuevas especies químicas. Los minerales y las rocas pueden seguir reaccionando en interacción con el agua hasta establecer los equilibrios químicos a los pH en los que todos los productos resultantes sean estables. Las especies oxidantes y reductoras en la superficie terrestre cambian las condiciones de reacción de los minerales por la interacción entre las nubes electrónicas que transfieren cargas. El oxígeno del aire es el agente oxidante más común. Además, es usual encontrar especies de carbono y azufre que actúan como agentes reductores. Por medio de los potenciales redox de los elementos se explica la tendencia a la reacción de las especies químicas en nuevos productos. Finalmente, en los medios acuosos actúan los dos tipos de reactividad: ácido-base y redox. Con la ayuda de los diagramas Eh/pH de los diferentes elementos de la tabla periódica y de la combinación de elementos, se aborda el estudio del comportamiento de las especies químicas solubles e insolubles que resultan de las reacciones de rocas y minerales en los ambientes naturales.

El conocimiento de los ambientes geológicos sedimentarios da buenos ejemplos de procesos geoquímicos pasados y presentes, en la variedad de condiciones que impone la naturaleza. Los diagramas Eh/pH aplicados a diversas condiciones de reacción en la región de Bogotá ayudan a reconocer las asociaciones de compuestos y minerales en las rocas y a deducir su ambiente de formación. Expuestos a los medios actuales por procesos naturales o por la actividad antrópica, estos materiales geológicos se transforman y producen modificaciones del entorno.

Algunos de los procesos se reconocen por cambios en la química de las aguas. Los efectos deben ser tenidos en cuenta para la regulación del uso de los suelos y las actividades de exploración y explotación de recursos minerales y energéticos, con el fin de evitar deterioro en la calidad de las aguas y contaminación ambiental, tarea en la cual los profesionales de las geociencias están llamados a cumplir un papel fundamental.

REFERENCIAS

- Benzene Representations-numbers.svg (2010). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Benzene_Representations-numbers.svg
- Body-centered-cubic-unitcell (s. f.). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Body-centered-cubic-unitcell
- Boeke, K. (1957). Cosmic view. The universe in 40 jumps. Nueva York (NY): John Day Company.
- Brown, G. E. y Calas, G. (2013). Mineral-aqueous solution interfaces and their impact on the environment. *Geochemical Perspectives*, 1(4-5), 483-714.
- Caesium-chloride unit-cell-3D.png (2007). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Caesium-chloride-unit-cell-3D-ionic.png
- Calcium-fluoride-3D-ionic.png (2007). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Calcium-fluoride-3D-ionic.png
- Campbell, J. A. y Whiteker, R. A. (1969). A periodic table based on potential-pH diagrams. Journal of Chemical Education, 46(2), 90-92.
- Crystal structure of hexagonal ice (2009). Wikipedia. Recuperado de http://en.wikipedia.org/wiki/Ice#mediaviewer/File:Hex_ice.GIF
- Cubic crystal system (s. f.). Wikipedia. Recuperado de http:// en.wikipedia.org/wiki/Cubic_crystal_system
- Cuida, E. y Gaviria, S. (2014). Degradación de arcillas y contaminación de aguas por exposición de lodolitas oscuras en mina de caliza, La Calera, Cundinamarca. V Congreso Colombiano de Hidrogeología, Sociedad Colombiana de Hidrogeología, Medellín.
- Diamond Cubic-F lattice animation.gif (2005). Wikimedia Commons. Recuperado de

http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Diamond_Cubic-F_lattice_animation.gif

- Durán, R. y Mojica, P. (1981). Evaluación de reservas de carbón en siete zonas de Colombia. Publicaciones Geológicas Especiales, 6, 38-50.
- Eames, C. y Eames, R. (dirs.) (1977). Powers of ten. IBM. Recuperado de https://www.youtube.com/watch?v=ofKBhvDjuyo
- Earth-crust-cutaway-spanish.svg (2007). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Earthcrust-cutaway-spanish.svg?uselang=es
- Espectro_Electromagnético.JPG (2009). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Espectro_Electromagnético.JPG?uselang=es
- Ethyne-2D-flat.png (2006). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ethyne-2D-flat.png
- Face-centered-cubic-unitcell (s. f.). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/

File:Face-centered-cubic-unitcell

- Fife, W. S. (1964). Geochemistry of solids. An introduction. Nueva York, NY: McGraw-Hill.
- Fluorite-unit-cell-3D.png (2007). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wiki-media.org/wiki/ File:Fluorite-unit-cell-3D-ionic.png
- Garrels, R. M. y Christ, C. L. (1965). Solutions, minerals and equilibrium. Nueva York, NY: Harper & Row.
- Gaviria, S. (1993). Evolution minéralogique et géochimique du fer et de l'aluminium dans les sols ferrallitiques hydromorphes des Llanos Orientales de Colombie. Les états précoses du cuirassement. Tesis de doctorado, Universidad de Nancy, Nancy.
- Gaviria, S., Sánchez, M. y Tangarife, A. (2013). Caracterización litológica e hidrogeoquímica en la cuenca del río Chuza, páramo de Chingaza. En Páramos colombianos frente al cambio climático:

calidad y sostenibilidad de suelos y agua potable para Bogotá. Bogotá: Empresa de Acueducto de Bogotá y Universidad Nacional de Colombia.

- Gaviria, S., Hernández, O. y Vargas, O. (2004). Relación entre procesos de erosión y geoquímica de sedimentos y suelos en Checua, cuenca alta del río Bogotá. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 28*(109), 497-508.
- Gill, R. (1996). Chemical fundamentals of geology (2^a ed.). Londres: Chapman & Hill.
- Goldschmidt, V. M. (1958). Geochemistry. Londres: Oxford University Press.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy D. C., Roming, A. D., Lyman, C. E. y Lifshin, E. (1992). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: A textbook for biologists, materials scientists, and geologists (2^a ed.). Nueva York, NY : Plenum Press.
- Graphit gitter.svg (2009). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphit_gitter.svg
- Grim, R. E. (1968). Clay mineralogy (2^a ed.). Nueva York, NY : McGraw Hill.
- Holden, A. y Morrison, P. (1999). Cristals and crystal growing (12[®] ed.). Cambridge, ма: The MIT Press.
- H₂O (water molecule).jpg (2005). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/

File:H2O_%28water_molecule%29.jpg

- International Union of Pure and Applied Chemistry (Iupac) (2013). Periodic table of the elements. Recuperado de http:// www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/ IUPAC_Periodic_Table-1May13.pdf
- International Union of Pure and Applied Chemistry (lupac) (2014, 24 de febrero). *Compendium of Chemical Terminology. Gold Book* (versión 2.3.3). S. I.: Iupac. Recuperado de http://goldbook.iupac.org/ PDF/goldbook.pdf

- Klein, C. (after Dana, D. J.). (2002). Manual of mineralogy (22^ª ed.). Nueva York, NY: John Wiley and Sons.
- Konhauser, K. (2007). Introduction to geomicrobiologie. Oxford: Blackwell.
- Krauskopf, K. B. y Bird, D. K. (1995). Introduction to geochemistry (3ª ed.). Nueva York, NY: McGraw-Hill.
- Laing, M. (1993). A tetrahedron of bonding. Education in Chemistry, 30, 160-163.
- Langmuir, D. (1997). Aqueous environmental geochemistry. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Leach, M. L. (1999-2014). The Chemogenesis Web Book. Recuperado de http://www.meta-synthesis.com/webbook
- McLauglin D. H. y Arce, M. (1971). Recursos minerales de parte de los departamentos de Cundinamarca, Boyacá y Meta. Boletín Geológico, 19(1), 20-22.
- McLauglin D. H. y Arce, M. (1975). Geologic map of the Zipaquirá quadrangle (K-11), Colombia (Miscellaneous Investigations Series). Reston, vA: U. S. Geological Survey.
- Mejía, L. J. (2014). El carbón. Origen, atributos, extracción y usos actuales en Colombia (Colección Notas de Clase). Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Methane-2D-stereo.svg (2006). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/

File:Methane-2D-stereo.svg?uselang=es

- Morrison, P. y Morrison, P. (1982). Powers of ten: A book about the relative size of things in the universe and the effect of adding another zero. Redding, ст: Scientific American Library.
- National Nuclear Data Center (NNDC) (s. f.). NuDat2 database. Recuperado de http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/
- Pauling, L. (1960). The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry (3^a ed.). Ithaca, NY: Cornell University Press.

- Pear interaction SEM german.svg (2012). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Pear_interaction_SEM_german.svg
- Pourbaix, M. (1949). Thermodynamics of dilute aqueous solutions. Nueva York, NY: Edward Ar nolds.
- Railsback, B. L. (2003). An earth scientist's periodic table of the elements and their ions. *Geology*, 31(9), 737-740. Recuperado de http://www.gly.uga.edu/railsback/11111misc/PTreprint.pdf
- Railsback, B. L. (2013). Some fundamentals of mineralogy and geochemistry. Recuperado de www.gly.uga.edu/railsback.
- Rayner-Canham, G. (1996). *Descriptive inorganic chemistry*. Nueva York, NY: W. H. Freeman.
- Rodgers, G. E. (1995). Química inorgánica. Introducción a la química de coordinación, del estado sólido y descriptiva. Madrid: McGraw-Hill.
- Rutile structure.png (s. f.). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rutilestructure.png
- Rutile.htm (s. f.). Wikimedia Commons. Recuperado de http:// www.chemtube3d.com/solidstate/_ru-tile(final).htm.
- Salazar, J. P. (2013). Dinámica geoquímica del Mn en el embalse de Riogrande II, Antioquia. Tesis de doctorado, Universidad de Antioquia, Medellín.
- Sarmiento, G. (1991). Estratigrafía, palinología y paleoecología de la Formación Guaduas (Maastrichtiano-Paleoceno: Colombia). Tesis de doctorado, Universidad de Ámsterdam. Publicada en Boletín Geológico, 32(1-3).
- Shaffer, N. (2015). Rocks and Minerals-Calcite. Indiana Geological Survey. Recuperado de http://igs.indiana.edu/ RocksAndMinerals/Calcite.cfm
- Silicate minerals (s. f.). Wikipedia. Recuperado de http:// en.wikipedia.org/wiki/Silicate_minerals
- Silicate-tetrahedron-plan-view-2D.png (2007). Wikimedia Commons. Recuperado de
https://commons.wikimedia.org/wiki/

File:Silicate-tetrahedron-plan-view-2D.png

Silicate tetrahedron.svg (2013). Wikimedia Commons. Recuperado de https://commons.wiki-media.org/

wiki/File:Silicate_tetrahedron.svg

- Simple-cubic-unitcell (s. f.). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Simple-cubic-unitcell
- Sodium chloride-unit-cell-3D.png (2007). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Sodium-chloride-unit-cell-3D-ionic.png
- Sp3-Orbital.svg (2006). Wikimedia Commons. Recuperado de http:// commons.wikimedia.org/wiki/File:Sp3-Orbital.svg?uselang=es
- Sphalerite polyhedra.png (2008). Wikimedia Commons. Recuperado de http://commons.wiki-media.org/wiki/ File:Sphalerite_polyhedra..png
- Triángulo de Van Arkel-Ketelaar.svg (2009). *Wikimedia Commons*. Recuperado de http://commons.wikimedia.org/wiki/ File:Tri%C3%A1ngulo_de_Van_Arkel-Ketelaar.svg?use-lang=es
- The unit cell of rutile (2007). Wikipedia. Recuperado de http:// en.wikipedia.org/wiki/Ru-tile#mediaviewer/File:Rutile-unitcell-3D-balls.png
- Ujueta, G. (1962). Geología del noreste de Bogotá. Boletín Geológico, 19(1-2), 23-46.
- Van der Hammen, T., Gaviria, S., Caro, P., Padilla, P., Vergara, H., Vargas, G., Faivre, P., Duarte, R., Romero, F., Thorez, J., Ángel, C., Berrío, J. C., González, L. M., Vargas, O. y Cárdenas, J. F. (2004).
 Aspectos geoambientales de la sabana de Bogotá. *Publicaciones Geológicas Especiales de Ingeominas*, 27, 69.
- Whitten, K. W., Davis, R. E. y Peck, M. L. (1998). *Química general* (5^a ed.). Madrid: McGraw-Hill / Interamericana de España.
- Wulfsberg, G. (2000). Inorganic chemistry. Sausalito, cA: University Science Book.

Notas de CLASE

- YU TAKEUCHI -

Este libro forma parte de la Colección Yu Takeuchi. Se terminaron de imprimir 200 ejemplares en la Fundación Cultural Javeriana de Artes Gráficas, Javegraf, en septiembre de 2015. En su composición se utilizó fuente Garamond 10/11,5 puntos, en formato de 16,5 x 24 centímetros. La carátula va en propalcote de 240 gramos, y las páginas interiores en bond de 90 gramos.





EDITORIAL UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



www.editorial.unal.edu.co

MMXV

Queda prohibida la reproducción total o parcial de esta publicación, por cualquier medio o procedimiento, sin para ello contar con la autorización previa, expresa y por escrito del editor.

C



Motas de CLASE - Yu Takeuchi -

La Colección **Yu Takeuchi** es una iniciativa de la Dirección Académica de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, cuyo objetivo es publicar y divulgar guías de clase escritas por profesores para asignaturas de educación superior en cualquier área del conocimiento.

El nombre de esta colección honra la labor del profesor Takeuchi, pionero de la pedagogía y la

Sergio Gaviria Melo

El autor es químico de la Universidad Nacional de Colombia (1979). Trabajó con Ingeominas (Servicio Geológico Colombiano) en el Área de Geoquímica durante veinte años.

En 1994 obtuvo el Doctorado en Pedología de la Universidad de Nancy (Francia) con un trabajo sobre geoquímica de suelos de los Llanos Orientales. En 1999 se vinculó a la Universidad Nacional de Colombia como docente y ha estado a cargo de las asignaturas "Química para Geología", "Geoquímica", "Geología de Arcillas" y "Procesos de Meteorización".

Desarrolla estudios geoecológicos con énfasis en paleoambientes, arcillogénesis e hidrogeoquímica.

divulgación científica en Colombia.

