

Juan Pablo Bernal, L. Bruce Railsback

Introducción a la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra

Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, vol. 25, núm. 2, 2008, pp. 236-246,

Universidad Nacional Autónoma de México

México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57225204>

RMCG REVISTA MEXICANA DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

Revista Mexicana de Ciencias Geológicas,

ISSN (Versión impresa): 1026-8774

rmcg@geociencias.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México

México

¿Cómo citar?

Fascículo completo

Más información del artículo

Página de la revista

www.redalyc.org

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

Introducción a la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra

Juan Pablo Bernal^{1,*} y L. Bruce Railsback²

¹ Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México, México.

² Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia 30602-2501, EE. UU.

* jpbernal@geologia.unam.mx

RESUMEN

En el presente artículo se muestran los principios y ventajas que ofrece la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra, originalmente publicada en Railsback, L.B., 2003, *An Earth scientist's periodic table of the elements and their ions*, *Geology*, 31(9): 737-740. A diferencia de la tabla periódica convencional, en donde únicamente se considera a los elementos en estado de oxidación cero, la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones acomoda a las especies de acuerdo a los estados de oxidación posibles en la naturaleza. Esto implica el reacomodo de algunas especies así como la aparición de algunos elementos en diversas posiciones.

La clasificación de las especies de acuerdo a su estado de oxidación permite que las características intrínsecas de cada ión, polarizabilidad y potencial iónico (ϕ), pongan en evidencia algunas tendencias biogeoquímicas previamente elucidadas de manera semiempírica. A partir de la polarizabilidad es posible establecer patrones de reactividad y compatibilidad de los iones, mientras que el potencial iónico permite evidenciar tendencias en el comportamiento de los iones bajo diferentes condiciones de diferenciación geoquímica. Se muestra que la interacción de los diferentes iones con el ión óxido (O^{2-}), modulada por el potencial iónico del catión, juega un papel fundamental en la mayoría de los procesos de diferenciación geoquímica, incluyendo hidrogenoquímica, intemperismo, petrogénesis ígnea, entre otros. Debido al amplio rango de aplicaciones, la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones tiene el potencial de convertirse en una herramienta de vital importancia para el estudioso en Ciencias de la Tierra.

Palabras Clave: elementos, iones, tabla periódica, polarizabilidad, potencial iónico, clasificación.

ABSTRACT

This paper presents the basic principles behind "An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions", originally published in Railsback, L.B., 2003, *An Earth scientist's periodic table of the elements and their ions*, *Geology*, 31(9): 737-740. In contrast to Mendelejeff's periodic table, where all elements are classified according to their ground state (or oxidation state = 0), the Periodic Table of the Elements and Their Ions, classifies elements and ions according to their natural oxidation state. Consequently, some elements are displayed in several positions within the table, and some others have been relocated.

The classification of the ions according to their oxidation state allows the visualization of trends based upon intrinsic characteristics of each ion (such as polarizability and ionic potential) that evidence the biogeochemical behavior of the elements and their ions. Many of those trends were only semi-empirically inferred until now. Reaction paths for different ions are deducted from their polarizability, whereas the ionic potential allows to infer the behavior of the ions under diverse geochemical differentiation processes.

It is shown that the interaction of different cations with the oxide ion (O^{2-}) plays a pivotal role in most processes of geochemical differentiation, such as aqueous geochemistry, weathering, igneous petrogenesis, among others. Because of the wide range of applications, The Periodic Table of The Elements and Their Ions is a valuable tool for the earth scientist.

Keywords: Elements, ions, periodic table, polarizability, ionic potential, classification.

INTRODUCCIÓN

La Tabla periódica de los elementos propuesta por Mendelejeff (1869) ha probado ser una herramienta de gran utilidad para predecir las propiedades químicas y físicas de los elementos, incluso de aquellos que no existen de manera natural en la Tierra. A pesar de diversos esfuerzos recientes por mejorarla, la clasificación de los elementos propuesta por Mendelejeff hace casi 150 años sigue siendo parte fundamental de la instrucción química básica. Sin embargo, desde el punto de vista geoquímico, la tabla periódica tradicional presenta una serie de limitaciones que surgen, principalmente, del hecho de que describe las propiedades físicas y químicas de los elementos en su estado basal (o estado de oxidación = 0). Sin embargo, la mayoría de los elementos en la naturaleza ocurren con un estado de oxidación diferente de cero. Un ejemplo de esto son los metales alcalinos, tales como Li, Na, K y Rb; la tabla periódica tradicional permite establecer con gran precisión sus propiedades físicas y químicas, sin embargo, en ambientes naturales, siempre se encontrarán formando cationes univalentes, con propiedades químicas y físicas significativamente diferentes de sus análogos metálicos. Por ejemplo, los metales alcalinos en estado basal son altamente incompatibles con el agua, mientras que los iones correspondientes son altamente compatibles con ésta. Al y Si son otros ejemplos de elementos que muestran un comportamiento contrastante al de sus iones; mientras que Si^{4+} y Al^{3+} se encuentran entre los iones más abundantes en la corteza terrestre (McDonough y Sun, 1995), las especies elementales son muy poco comunes, pero no inexistentes. Aunado a lo anterior, varios elementos presentan más de un estado de oxidación de manera natural, y las propiedades geoquímicas de cada uno de ellos no pueden ser explicadas utilizando la clasificación periódica de Mendelejeff.

En virtud de lo anterior, recientemente se ha propuesto una clasificación de los elementos y sus iones, que permite entender su comportamiento y asociaciones geoquímicas (Railsback, 2003), así como establecer las bases para la mineralogía sistemática (Railsback, 2005). De manera general, esta clasificación está basada en la estabilidad de los enlaces formados por los ácidos duros y blandos con los iones O^{2-} y S^{2-} (bases dura y blanda, respectivamente), así como en la densidad de carga de los diferentes cationes (potencial iónico), lo cual tiene implicaciones directas en el carácter del enlace formado con el ión O^{2-} . Lo anterior implica que la interacción de los diferentes cationes con el oxígeno regula gran parte de los procesos de diferenciación

geoquímica.

A diferencia de la tabla periódica de los elementos de Mendelejeff, la nueva clasificación permite explicar tendencias y agrupaciones de elementos y iones previamente observados de manera empírica en diversos ramos de la geoquímica. Como resultado se tiene una herramienta integral que puede aplicarse al entendimiento de diversos procesos geoquímicos, desde la diferenciación elemental en el manto de la Tierra, hasta procesos de intemperismo, hidrogeoquímica y mineralogía.

De esta manera, el presente artículo pretende difundir entre la audiencia geológica de habla española las ventajas que ofrece la clasificación de Railsback (2003) para facilitar la comprensión de las propiedades geoquímicas de los elementos y sus iones.

PRINCIPIOS PARA LA CLASIFICACIÓN

La Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones ha sido organizada de acuerdo con la dureza o blandura de los iones. Se entiende como un ión duro aquel que posee una alta densidad de carga positiva alrededor del núcleo atómico y un radio iónico pequeño, por lo que la nube electrónica (carga negativa) alrededor del núcleo es poco deformable ante la influencia de un campo eléctrico externo (Figura 1a). Por otro lado, un ión blando posee una baja densidad de carga positiva alrededor del núcleo y es relativamente grande, de manera que la nube electrónica es fácilmente deformable ante la influencia de campos eléctricos externos (Figura 1b). Los términos “duro” y “blando” provienen de la teoría de ácidos y bases duros y blandos propuesta por Pearson (1963), la cual establece, de manera cualitativa, que cationes metálicos con alta carga y radio iónico pequeño (ácidos duros o tipo “A”), tienen la tendencia a asociarse de manera preferencial con ligantes o aniones pequeños y poco polarizables (bases duras, p. ej. F^- , O^{2-}). De manera contraria, aquellos cationes grandes y de baja densidad de carga (ácidos blandos o tipo “B”), correspondientes a iones que poseen electrones en la capa de valencia y que no han alcanzado su máximo estado de oxidación, tienden a asociarse preferentemente con ligantes grandes y polarizables (bases blandas, p. ej. S^{2-} , Se^{2-}).

Como regla general, los ácidos duros reaccionan preferentemente con las bases duras y los ácidos blandos reaccionan preferentemente con las bases blandas (Cotton y Wilkinson, 1988), donde la “preferencia” debe entenderse como mayor velocidad de reacción y mayor conversión al

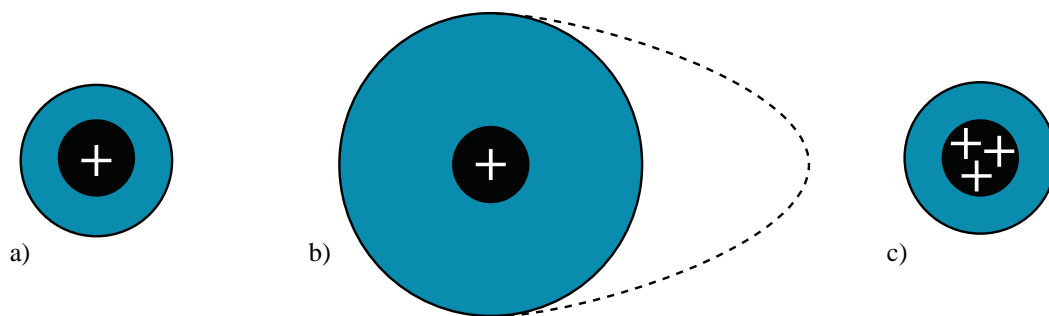


Figura 1 Modelo conceptual simplificado ilustrando la polarizabilidad de dos cationes y las diferencias en potencial iónico (ϕ). a: Ejemplo de un ácido duro: catión monocargado y radio iónico pequeño lo que hace que la nube de electrones a su alrededor sea difícil de distorsionar. b: Ácido blando: ión con radio iónico grande y baja carga, lo que permite que la nube de electrones alrededor del núcleo sea fácilmente distorsionable, es decir el ión es polarizable. La línea punteada ilustra una posible deformación de la nube electrónica. c: Ión con alto potencial iónico, al poseer el mismo radio que (a), pero mayor carga (en este caso $3+$), lo que se refleja en una mayor densidad de carga.

equilibrio (Cruz-Garritz *et al.*, 1991). Asimismo, los enlaces formados entre ácidos y bases con el mismo carácter relativo de dureza son altamente estables y difíciles de romper, mientras que la interacción entre un ácido y una base con diferente carácter de dureza es poco estable.

Como todo sistema de clasificación, existen casos de frontera donde las propiedades de dureza o blandura no están claramente definidas, tal es el caso de la mayoría de los elementos de transición, en donde el estado de oxidación es el factor determinante de la dureza del ión. De manera general, los ácidos intermedios o de frontera reaccionan preferentemente con bases blandas o de frontera, aunque el mismo carácter limítrofe de éstos los hace más proclives a generar casos “excepcionales”, tal es el caso de la anglesita (PbSO_4), la cual es el producto de un ácido intermedio (Pb^{2+}), con una base dura (SO_4^{2-}).

A pesar de diversos esfuerzos para parametrizar la dureza de los iones (Yamada y Tanaka, 1975; Parr y Pearson, 1983), dichos modelos no han facilitado la conceptualización de la propuesta cualitativa de Pearson (1995), por lo que resulta más sencillo asociar la dureza de los iones con la polarizabilidad. Ésta se refiere a la tendencia que presenta la nube electrónica alrededor de un ión a ser distorsionada por un campo eléctrico externo causado por un dipolo u otro ión cercano (Cruz-Garritz *et al.*, 1991). Un ión duro presenta alta densidad de carga positiva cerca del núcleo, por lo que la nube electrónica alrededor de él no es fácilmente deformable, es decir es poco polarizable (Figuras 1a, 1c). Por otro lado, un ión blando se caracteriza por tener baja densidad de carga positiva cerca del núcleo, por lo que una carga o campo eléctrico externo puede deformar o polarizar fácilmente la nube electrónica alrededor de él (Figura 1b) (Cotton y Wilkinson, 1988). De manera formal, la polarizabilidad se define como la relación del momento dipolar inducido (μ_i) de un átomo a la intensidad del campo eléctrico (E) que produce el dipolo α_i , de manera que:

$$\alpha_i = \mu_i E \quad (1)$$

Debido a que la polarizabilidad es una variable dependiente tanto de las características intrínsecas del ión (p. ej., carga, radio iónico, configuración electrónica, etc.), como de la magnitud del campo eléctrico impuesto a éstos, no es posible establecer una escala absoluta de polarizabilidad de los iones, a diferencia de otros parámetros como la electronegatividad y el radio iónico. Sin embargo, es posible encontrar diversos ejemplos que demuestran el comportamiento periódico e internamente consistente de la polarizabilidad relativa de los elementos y sus iones (Cruz-Garritz *et al.*, 1991).

La segunda característica intrínseca de cada ión que permite identificar tendencias geoquímicas en la tabla periódica de los elementos y sus iones es el potencial iónico (ϕ), el cual se define como:

$$\phi = \frac{z}{r} \quad (2)$$

en donde z representa la carga del ión y r el radio iónico. En general, ϕ puede entenderse como la densidad de carga en el ión. De esta manera, dos iones con radios iónicos semejantes pero cargas diferentes tendrán valores de ϕ diferentes, y por ende diferente densidad de carga (Figura 1 a y c); al igual que dos iones con la misma carga y radio iónico diferente tendrán valores distintos de ϕ .

La clasificación de los elementos y iones de Railsback (2003) no corresponde al primer intento en utilizar el potencial iónico de los iones como factor de clasificación. Victor Goldschmidt había visualizado un sistema de clasificación similar (Goldschmidt, 1937), pero no consideró que algunos elementos podrían aparecer varias veces en dicha clasificación debido a que presentan estados de oxidación múltiple. A diferencia de Goldschmidt, y de manera previa, Cartledge (1928a; 1928b) propuso una clasificación de elementos y iones que puede considerarse precursora de la que presenta Railsback (2003), ya que ésta sí consideraba el estado de oxidación de los iones en su localización dentro de la tabla periódica. Por otra parte, en petrología ígnea es común referirse a algunos elementos relevantes como “*Large Ion*

Lithophile Elements y *High Field-Strength Elements*” (también conocidos como LILE y HFSE, o *elementos litófilos de radio iónico grande* y *elementos de alto potencial iónico o alto campo*, respectivamente) con afinidades minerales diametralmente opuestas, y cuya definición está basada, precisamente, en la relación entre la carga y el radio iónico correspondiente (Albarede, 2003). La principal diferencia entre los esfuerzos anteriores y la clasificación de los elementos y iones de Railsback (2003) es la inclusión del trazo de contornos de potencial iónico, o contornos equipotenciales (Figura 2), que permiten identificar fácilmente grupos de elementos cuyo comportamiento es similar bajo diversas condiciones y procesos de diferenciación geoquímica.

Cabe subrayar que la dureza o blandura de un ión es equivalente a su polarizabilidad, y es función del radio iónico y del número de electrones que posee en la capa de valencia. Aquellos iones sin electrones en la capa de valencia son poco polarizables y, por lo tanto, de mayor dureza que aquellos de tamaño similar pero que cuentan con electrones en la capa de valencia. Por otra parte, ϕ se refiere únicamente a la relación carga/radio del ión, por lo que dos iones con carga y radios similares tendrán valores de ϕ similares, lo cual no implica necesariamente que ambos iones compartan propiedades y/o afinidades geoquímicas. Los iones Na^+ y Cu^+ representan un buen ejemplo para ilustrar lo anterior: ambos cationes poseen radios iónicos semejantes (0.96 y 0.95 Å, respectivamente) por lo que, al poseer la misma carga, tienen valores muy similares de ϕ . Sin embargo, mientras que el Na^+ es un ácido duro por no poseer electrones en la capa de valencia, el Cu^+ es un ácido blando por poseer un electrón en la capa de valencia. Lo anterior tiene como consecuencia que el Cu^+ no pueda sustituir al Na^+ en los feldespatos debido a la incapacidad del primero para formar enlaces covalentes estables con O^{2-} (Ringwood, 1955a). De manera similar, el Tl^+ (ácido blando) no sustituye de manera isomórfica al K^+ (ácido duro) en ningún mineral, a pesar de que los radios iónicos de ambas especies (1.40 y 1.33 Å) permitirían pensar que dicha sustitución es factible. Cabe mencionar que, a pesar de la poca difusión de estos principios en las Ciencias de la Tierra, éstos han sido utilizados previamente para la descripción de distintos procesos geoquímicos (p.ej., Lasaga y Cygan, 1982; Abbott, 1994; Auboiroux *et al.*, 1998; Tomkins y Mavrogenes, 2001).

DESCRIPCIÓN DE LA TABLA

La Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra (Figura 3) se encuentra organizada de acuerdo con la carga de cada una de las especies. La gran mayoría de las especies aparecen en posiciones similares que en la tabla periódica convencional. Sin embargo, algunos elementos que típicamente se encuentran en la parte derecha en una tabla periódica clásica (p. ej., B, C, Si), se han reubicado hacia la parte izquierda de la tabla como B^{3+} ,

C^{4+} y Si^{4+} . Además, como ya se mencionó anteriormente, algunos elementos aparecen en varias posiciones como resultado de los diversos estados de oxidación que pueden presentar. Tal es el caso de P y U que aparecen dos veces, mientras que V, Fe, C y N lo hacen en tres ocasiones, y S hasta en cuatro ocasiones (S^{2-} , S^0 , S^{4+} y S^{6+}).

La tabla se encuentra separada en diversos bloques para diferenciar entre gases nobles, ácidos duros o tipo A, ácidos blandos o tipo B, especies elementales (sin carga) y aniones (Figura 3). Dicha separación permite racionalizar la interacción entre las diversas especies, ya que los ácidos duros reaccionarán preferentemente con las bases duras, mientras que los ácidos blandos son más compatibles con bases blandas. Un ejemplo de dicha tendencia es la solubilidad de los haluros de cationes duros y blandos. Como se puede observar en el recuadro 8 de la Figura 3, la mezcla de un ácido duro (Mg^{2+}) con una base dura (F^-), o un ácido blando (Ag^+) con una base blanda (I^-) produce los halogenuros sólidos más insolubles para los respectivos cationes. Por el contrario, los productos de un ácido duro con una base blanda (p. ej., NaI) o un ácido blando con una base dura (p. ej., AgF) resulta en los halogenuros más solubles de la serie correspondiente, debido a que el enlace catión-anión es poco estable. De la misma manera es posible explicar la inexistencia de sulfuros de Ca^{2+} , o de otros ácidos duros, y justificar la existencia de óxidos y sulfatos de dichas especies. Por otra parte, la existencia de sulfuros minerales de elementos del grupo del Pt, y no de sus óxidos, representa un ejemplo del caso contrario.

Otra diferencia importante entre la “Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra” y la tabla convencional, consiste en la aparición de los elementos naturales del grupo de los actínidos con los ácidos intermedios y duros, de esta manera Th^{4+} se encuentra por debajo del Hf^{4+} , el U^{4+} por debajo del W^{4+} (todos intermedios) mientras que el U^{6+} se encuentra debajo del W^{6+} (ambos duros). Aunque dicho acomodamiento es poco convencional, las tendencias descritas en las siguientes secciones justifican dicho arreglo.

La tabla también proporciona información útil como el nombre del elemento y/o ión, número y masa atómica, radio iónico, isótopos naturales de cada elemento, así como rutas de decaimiento radioactivo. Cada elemento y/o ión está acompañado por una simbología (Figura 4) que permite identificar algunas de las principales características biogeoquímicas de la especie, lo que ayuda al usuario en la identificación de tendencias naturales en la distribución de las especies correspondientes. Asimismo, el tamaño del símbolo del elemento/ión está escalado a su abundancia en la corteza terrestre.

PATRONES Y TENDENCIAS EN LA TABLA

Los símbolos asociados a cada elemento y ión (Figura 3 y 4) indican si éstos se encuentran enriquecidos en mi-

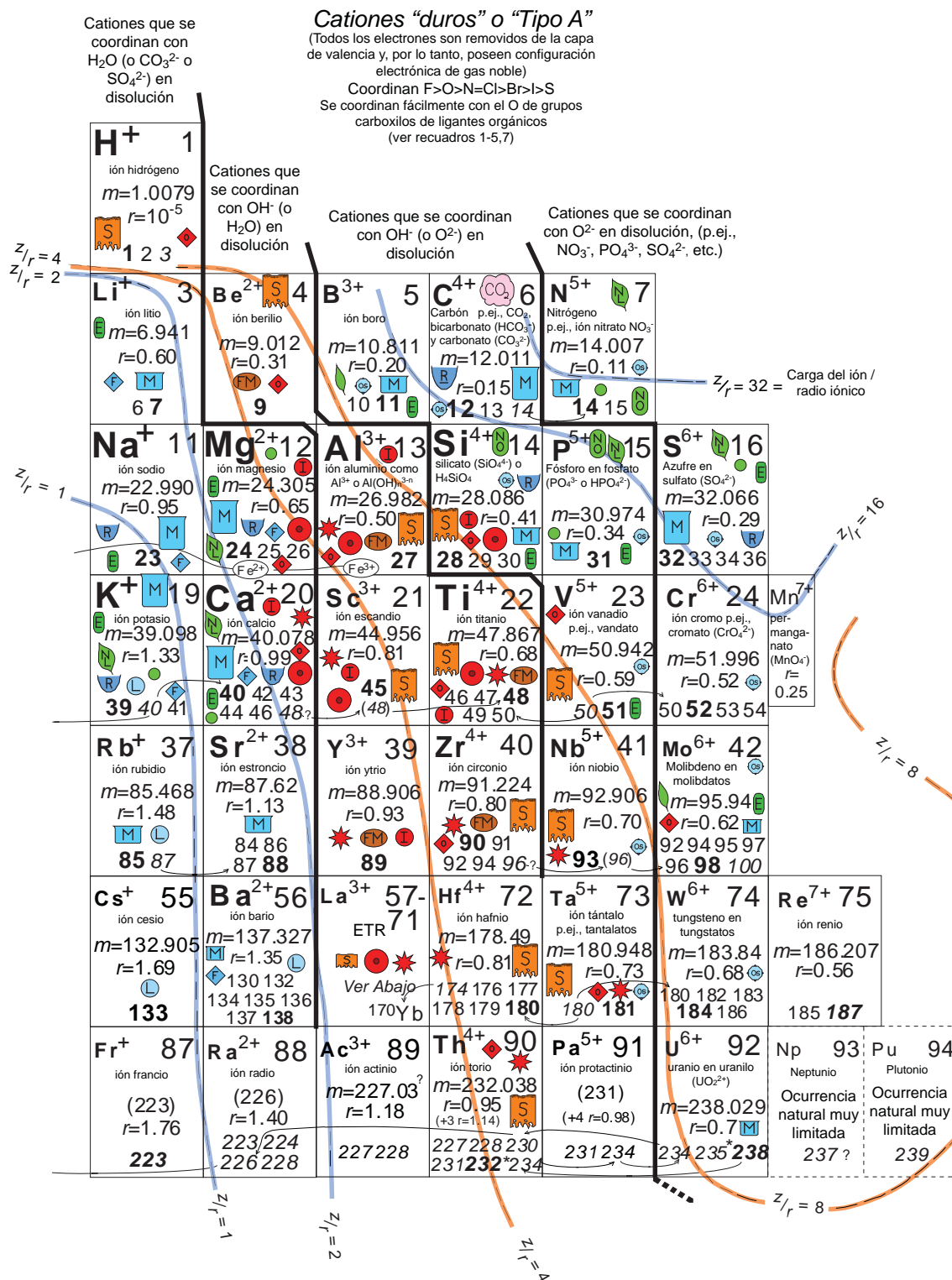
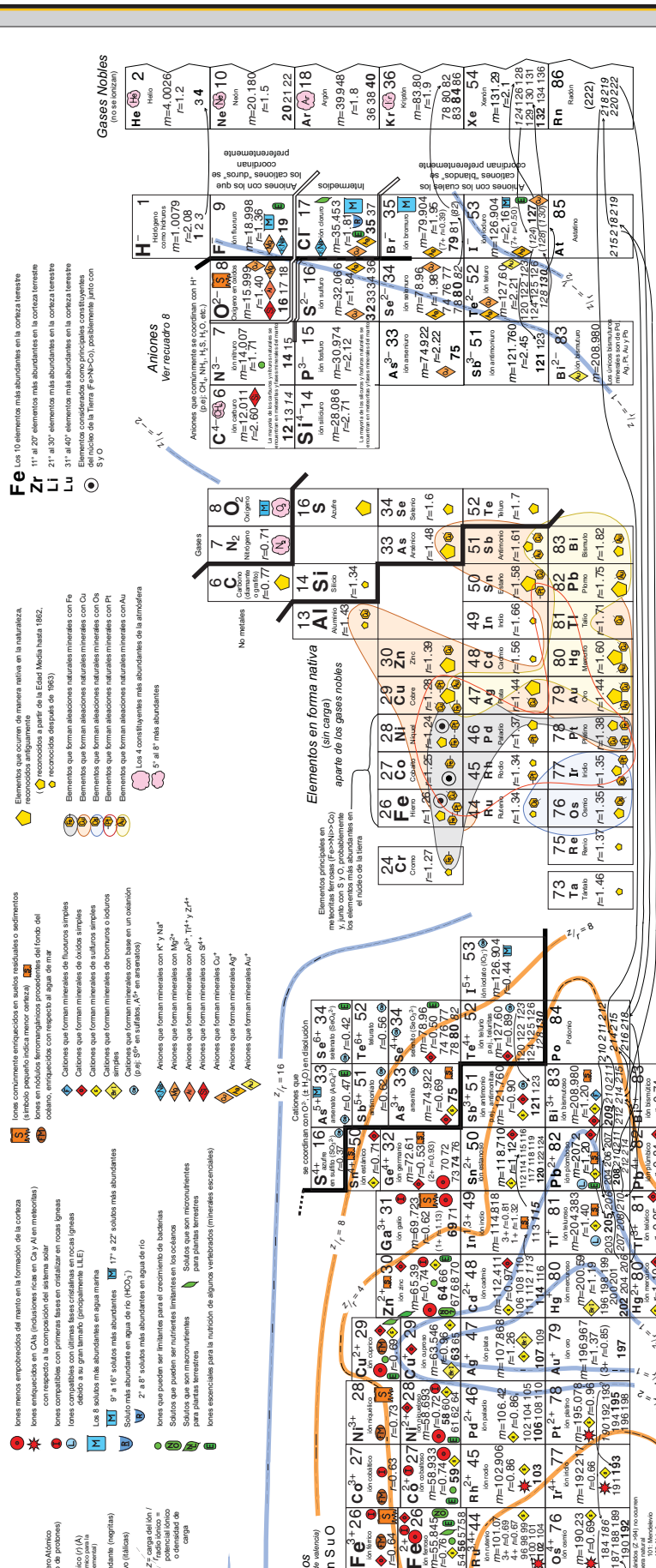


Figura 2 Sección izquierda de la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones, en la que se ilustra los contornos equipotenciales. Obsérvese como, para cualquier periodo, ϕ (Ecuación 1) se incrementa de izquierda a derecha. La zona delimitada por los contornos $\phi=4$ y $\phi=8$ corresponde a aquellos cationes que forman óxidos minerales presentes en las fases ígneas de alta temperatura, poco solubles en agua y enriquecidos en suelos, sedimentos y nódulos de hierro-manganeso

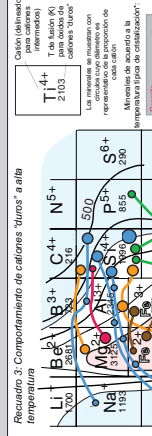
La Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra

L. Bruce Railsback, Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia, 30602-2501 U.S.A. (rlsbk@gly.uga.edu).

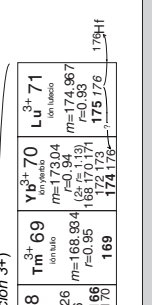
Traducción por: Juan Pablo Bernal, Instituto de Geología, UNAM (ibernal@geologia.unam.mx).
Esta tabla fue originalmente publicada por la Geological Society of America en inglés en GEOLOGY v. 31 p. 737-740; doi: 10.1306/G09842.1 ("An Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and Their Ions" por L. Bruce Railsback), con apoyo de la United States National Science Foundation, número de contrato 02-331715. La versión 4.7 de la tabla ha sido publicada por la Geological Society of America en inglés dentro de la serie *Maps & Charts*, MCH092F; doi: 10.1306/200A0MESPT y puede adquirirse a través de la Geological Society of America's Society of American Mineralogists.



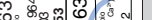
Recuadro 4: Solubilidad de óxidos minerales de cationes "duros"



Recuadro 2: Dureza de óxidos minerales de cationes "duros"



Tipos de iones auros o tipo A en estado de oxidación	Tipos de iones auros o tipo A en estado de oxidación	Tipos de iones auros o tipo A en estado de oxidación	Tipos de iones auros o tipo A en estado de oxidación
Tipos de iones auros o tipo A en estado de oxidación	Tipos de iones auros o tipo A en estado de oxidación	Tipos de iones auros o tipo A en estado de oxidación	Tipos de iones auros o tipo A en estado de oxidación



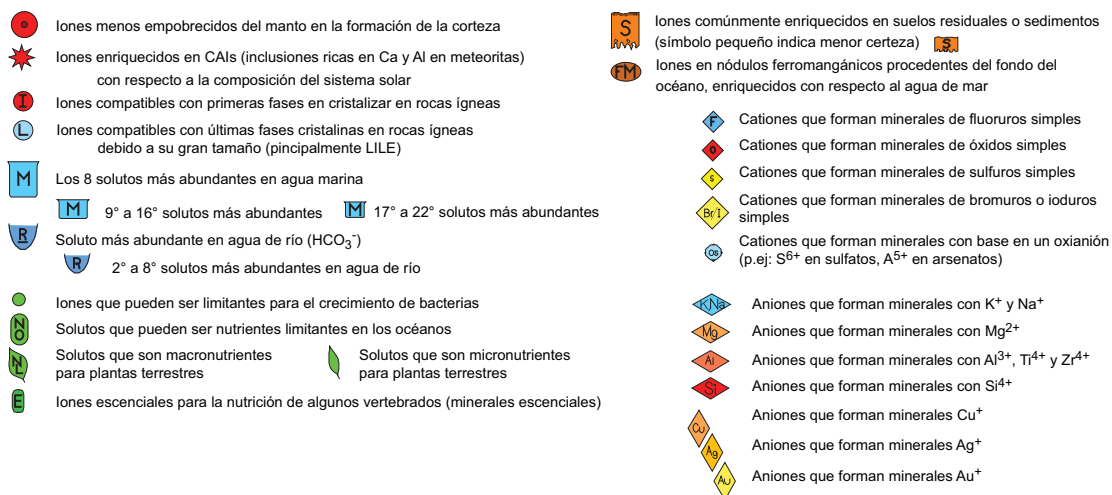


Figura 4. Detalle de la simbología utilizada en la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra.

nerales, aguas naturales (dulce y/o marina), suelos, sedimentos, rocas ígneas, el manto, o la atmósfera, o si tienen un rol preponderante como micronutrientes. Al observar la tabla (Figura 3) es evidente que los diferentes símbolos se agrupan de acuerdo a los contornos de potencial iónico, una tendencia no evidente en la tabla periódica convencional. Por ejemplo, muchos iones con valores de $3 < \phi < 10$ tienden a formar óxidos minerales, se encuentran enriquecidos en suelos y nódulos marinos de Fe-Mn, forman parte de fases minerales con mayor punto de fusión, y se encuentran menos empobrecidos en el manto. Igualmente, dichos iones forman los óxidos con mayor dureza, menor solubilidad y menor compresibilidad (Figura 3, recuadros 1-4 y 6). Estas tendencias son evidenciadas en la nueva tabla periódica por medio de los contornos de equipotenciales de color anaranjado.

Por otra parte, aquellos cationes con $\phi < 4$ forman fluoruros minerales y son componentes mayoritarios en agua de ríos y océanos, así mismo en este grupo se incluyen iones que son nutrientes fundamentales para algunos seres vivos. De manera similar, aquellos cationes con $\phi > 8$, son igualmente abundantes en agua de ríos y marina, y son nutrientes importantes para plantas. Sin embargo, a diferencia de aquellas especies con bajo potencial iónico, estos cationes se encuentran formando parte de oxianiones, tales como sulfatos (S^{6+} en SO_4^{2-}), fosfatos (P^{5+} en PO_4^{3-}), nitratos (N^{5+} en NO_3^-) y arsenatos (As^{5+} en AsO_3^-), entre otros. Ambas tendencias pueden ser identificadas en la tabla por contornos equipotenciales de color azul.

Los contornos equipotenciales se extienden hacia la zona de los cationes intermedios, comprendida por los iones de los elementos de transición. La parte superior de esta sección está comprendida por cationes que poseen valores de ϕ entre 3 y 8, e igualmente se encuentran enriquecidos en suelos, forman óxidos minerales, y son parte fundamental de fases minerales ígneas formadas en las etapas tempranas

de cristalización. En la parte central de esta sección se encuentran los ácidos blandos por excelencia, caracterizados por poseer valores bajos de ϕ . Entre ellos se encuentran los iones de los principales metales de acuñación (Cu, Ag, y Au) denotados por diamantes amarillos que indican su preferencia para formar sulfuros, bromuros y yoduros minerales.

Con excepción de los gases nobles, la única sección de la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones donde no se incluyen los contornos equipotenciales corresponde a los elementos en forma nativa, y que incluye en su mayoría a los metales acuñables, así como a aquellos componentes de la atmósfera. La posición relativa de estos elementos se mantiene idéntica a la de la tabla periódica convencional. Aun así, es posible trazar contornos agrupando las preferencias de aleación para cada elemento. Por ejemplo, aquellos elementos que forman aleaciones con Os forman un grupo discreto en la tabla, mientras que aquellos que se alían con Fe forman un grupo más grande que se traslapa con aquellos que forman aleaciones con Cu y Au.

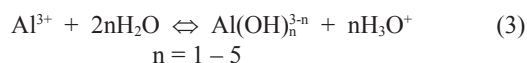
En la parte derecha de la Tabla (Figura 3) se presentan los aniones, que comprenden tanto a las bases duras como a las blandas. Los contornos equipotenciales para los aniones son similares a aquellos de los ácidos duros, sin embargo, a diferencia de los cationes, no se observan variaciones drásticas de ϕ , que varía entre $-1/2$ y -2 ; debido a que el aumento en la carga del anión conlleva, a su vez, un aumento en el radio iónico. Con respecto al comportamiento como solutos, la simbología permite observar que los aniones con valores más negativos de ϕ (bases duras), en la parte alta de la tabla periódica, presentan propiedades similares a sus análogos ácidos. Por el contrario, la parte baja de la tabla presenta a los aniones blandos: aquellos con valores de ϕ más cercanos a cero, y que preferentemente se coordinan con cationes blandos, formando sulfuros, bromuros, yoduros y teluros con ácidos blandos como Ag^+ y Au^+ . Por otra parte, de derecha a izquierda, o de F^- y Cl^- hasta C^{4-} y O^{2-} es la

transición de aniones que forman minerales con cationes duros (por ejemplo K^+ y Na^+) hasta aquellos que forman minerales con cationes duros con valores de ϕ extremos (p. ej., Al^{3+} y Si^{4+}).

LA INTERACCIÓN CATION-O²⁻

La diferencia entre los cationes de bajo y alto ϕ puede ilustrarse a partir de la interacción de éstos con el ión O^{2-} . Mientras que los iones de bajo ϕ sólo ejercen cierta atracción electrostática sobre el anión óxido, aquellos cationes con alto ϕ concentran tal cantidad de carga positiva que forman enlaces con el oxígeno de alto carácter covalente, difíciles de romper. Lo anterior adquiere mayor importancia al considerar que el oxígeno es el elemento más abundante en la Tierra (McDonough y Sun, 1995), e implica que la sola interacción catión-oxígeno es el principal regulador de los procesos de diferenciación geoquímica.

Para ilustrar lo anterior, la interacción entre iones con diferente valor de ϕ y moléculas de H_2O resulta interesante. De manera general, ϕ se incrementa gradualmente hacia la derecha en cualquier fila de la parte izquierda de la tabla. En una solución acuosa, los iones con valores menores de ϕ (p. ej., Na^+ , K^+) solamente logran inclinar ligeramente el dipolo de las moléculas de H_2O hacia el centro de carga positiva (Figura 5a) (Carrillo-Tripp *et al.*, 2003), mientras que cationes con valores de ϕ ligeramente mayores (como Mg^{2+} y Ca^{2+}) logran orientar de manera efectiva el dipolo de las moléculas de H_2O alrededor de ellos (Figura 5b) (Bernal-Uruchurtu y Ortega-Blake, 1995). Aquellos iones con valores mayores de ϕ (p. ej., Al^{3+}) inducen tal atracción al oxígeno de las moléculas del agua, que generan de manera casi espontánea reacciones de hidrólisis del tipo:



de tal manera que solamente es posible encontrar aluminio disuelto no ligado a oxígeno en ambientes muy ácidos, tales como el drenaje ácido procedente de desechos mineros (p. ej., Cidu *et al.*, 1997), mientras que en ambientes menos ácidos o neutros el aluminio se encontrará formando complejos tipo hidróxido, descritos como productos en la Ecuación 3 (Figura 5c) (Hiradate, 2004). Iones con mayor potencial iónico (p. ej., C^{4+} , Si^{4+}) no existen como tal en solución acuosa, sino que se encuentran siempre coordinados por el ión óxido o hidróxido, por ejemplo CO_3^{2-} y $Si(OH)_4$ (Figura 5d) (este último comúnmente representado como H_4SiO_4 , Krauskopf y Bird, 1995). Finalmente, la interacción entre cationes con valores extremos de ϕ (p. ej., N^{5+} , S^{6+}) con oxígeno tiene como resultado enlaces altamente covalentes, formando oxianiones muy estables, como NO_3^- y SO_4^{2-} (Figura 5e) (Cotton y Wilkinson, 1988). Los cationes de átomos muy pesados con alta carga (p. ej., U^{6+} , W^{6+} y Mo^{6+}) también formarán oxianiones como UO_2^{+2} , WO_4^{2-} o

MoO_4^{2-} , y solamente liberarán al oxígeno en presencia de una base más dura (como F^-) o al ser reducidos.

La existencia de óxidos minerales puede ser explicada de manera similar a la especiación de los cationes en medio acuoso (Figura 3, recuadro 7). Cationes con valores de ϕ bajos forman enlaces débiles con el ión óxido, por lo que no forman óxidos minerales, ni son retenidos en los suelos como óxidos o hidróxidos; estos cationes se disuelven fácilmente en agua, lo que los ha convertido en nutrientes importantes para plantas y algunos otros seres vivos (p. ej., Na^+ , K^+). La incapacidad que tienen estos iones para formar enlaces estables con el ión O^{2-} también implica que estos cationes sólo son incorporados en las fases minerales de más baja temperatura (biotita, muscovita, feldespato-K) y, por lo tanto, en las últimas etapas de cristalización. Por otra parte, aquellos cationes con valores altos de ϕ (p. ej., P^{5+} , N^{5+} , S^{6+} , entre otros) forman enlaces extremadamente estables con el ión óxido; sin embargo, la alta densidad de carga positiva del catión central ejerce atracción hacia los electrones del ión O^{2-} , polarizando efectivamente la distribución de electrones en el enlace catión-oxígeno hacia el centro del oxanión, evitando que éste pueda formar enlaces con otro catión a través del oxígeno y formar la base de una posible estructura del óxido mineral correspondiente. Lo anterior tiene como resultado no sólo la ausencia de óxidos minerales de este tipo de cationes, sino también que estos iones sean muy solubles en agua y, por lo tanto, abundantes en aguas naturales (dulces y/o marinas), y que sean considerados como elementos incompatibles con fases minerales ígneas. Finalmente, aquellos cationes con ϕ intermedia, $4 < \phi < 10$ (p. ej., Si^{4+} , Al^{3+}), forman enlaces con oxígeno relativamente fuertes, sin embargo, la densidad de carga en el centro del ión no es lo suficientemente alta como para evitar que el oxígeno pueda formar enlaces con otros cationes. De esta manera, estos iones pueden formar óxidos e hidróxidos minerales, e incorporarse a fases minerales ígneas de alta temperatura que se forman en las etapas tempranas de la cristalización magmática. Su estabilidad como óxidos y/o hidróxidos les confiere poca solubilidad en agua y, por ende, son relativamente poco abundantes en aguas naturales.

El comportamiento de los iones con valores diferentes de ϕ en solución acuosa tiene también implicaciones en estudios de petrología ígnea. En particular permite explicar porqué los basaltos generados en zonas de subducción poseen composiciones de elementos traza muy diferentes a las de aquellos generados en otros ambientes tectónicos. Los basaltos de arco, por ejemplo, muestran enriquecimientos en elementos LIL (bajo ϕ), pero concentraciones de elementos HFS (muy alto ϕ) similares a las observadas en basaltos de dorsales oceánicas (N-MORB Figura 6). Tales anomalías son generalmente interpretadas como el resultado de procesos metasomáticos en la cuña del manto, originados por la deshidratación de diversos minerales de la corteza oceánica y sedimentos subducidos (p. ej., filosilicatos y anfíboles) (Tatsumi y Kogiso, 2003). De esta manera los elementos LIL, al ser solubles en agua, pueden ser transportados ha-

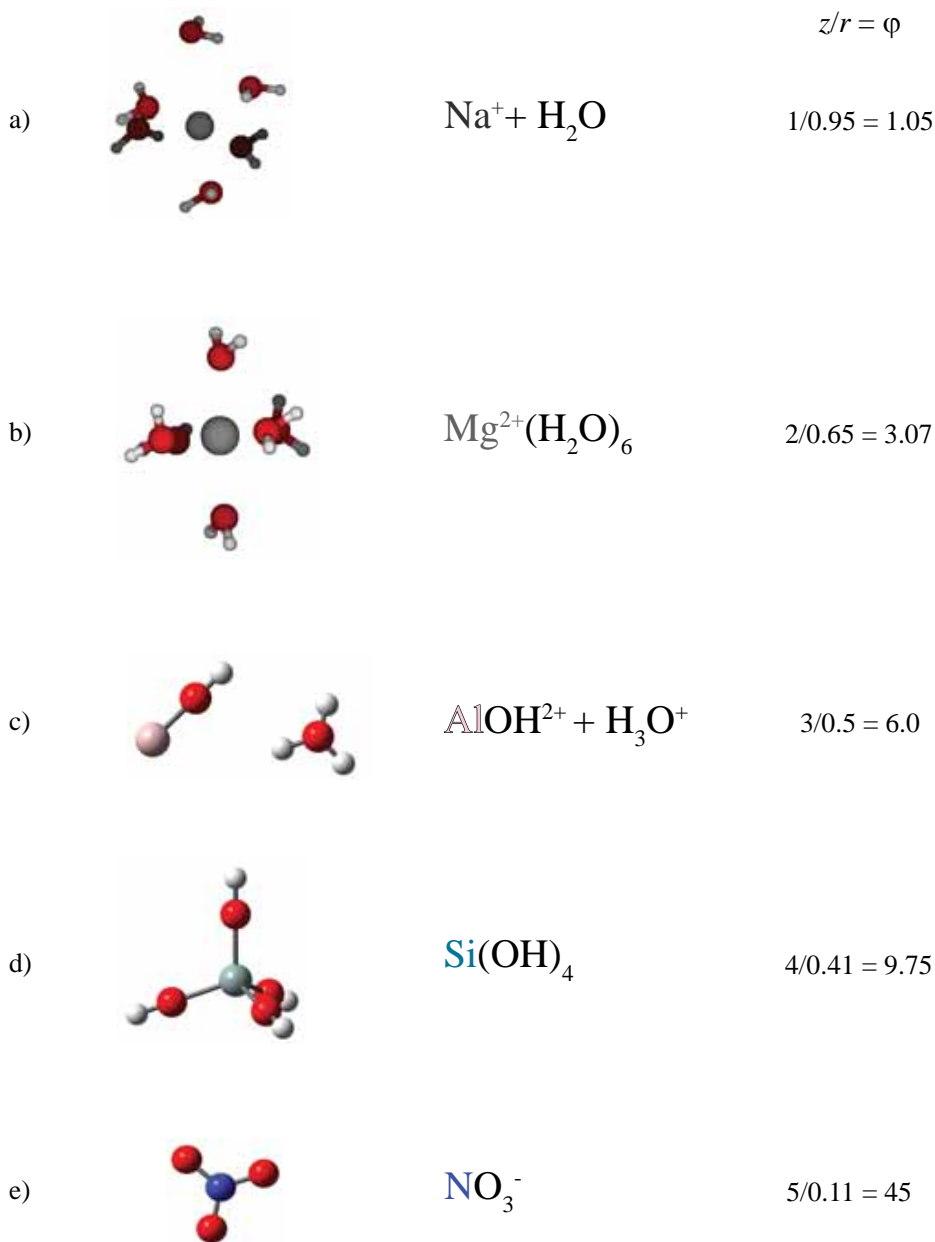


Figura 5 Modelo conceptual para ilustrar la interacción entre cationes con potencial iónico diferente (φ) con moléculas de agua y/o iones óxido. La representación de los iones no se encuentra escalada a su radio iónico. a: Moléculas de agua parcialmente inclinadas hacia el catión Na. b: Ión Mg^{2+} rodeado de moléculas de agua orientadas hacia el ion. c: Ión AlOH^{2+} y H_3O^+ , productos de la hidrólisis del H_2O por el ion Al^{3+} de acuerdo a la Ecuación 3. d: Estructura del H_4SiO_4 , un ácido débil, que no puede liberar iones OH^- , pero puede perder dos H^+ en medios muy alcalinos. e: Ión NO_3^- , en el cual la atracción generada por el nitrógeno hacia los átomos de oxígeno, impide que se estos últimos formen enlaces estables con H^+ .

cia la cuña del manto por los fluidos generados durante la subducción, mientras que la baja solubilidad en agua de los HFS (debido a su alto valor de φ) evita su movilización, por lo que es común encontrarlos en fases minerales presentes en la placa metamorfizada (p. ej., Tiepolo *et al.*, 2000; Scambelluri *et al.*, 2001). Las disoluciones generadas en estos procesos, enriquecidas en LIL y empobrecidas en HFS,

pueden interactuar con la cuña del manto (Murphy, 2007) y alterar la abundancia de elementos LIL en los magmas máficos generados en zonas de arco, dando como resultado perfiles de elementos similares al que se muestra en la Figura 6, donde los elementos LIL se encuentran enriquecidos con respecto a N-MORB, al tiempo que los HFS se encuentran en proporciones similares a los N-MORB.

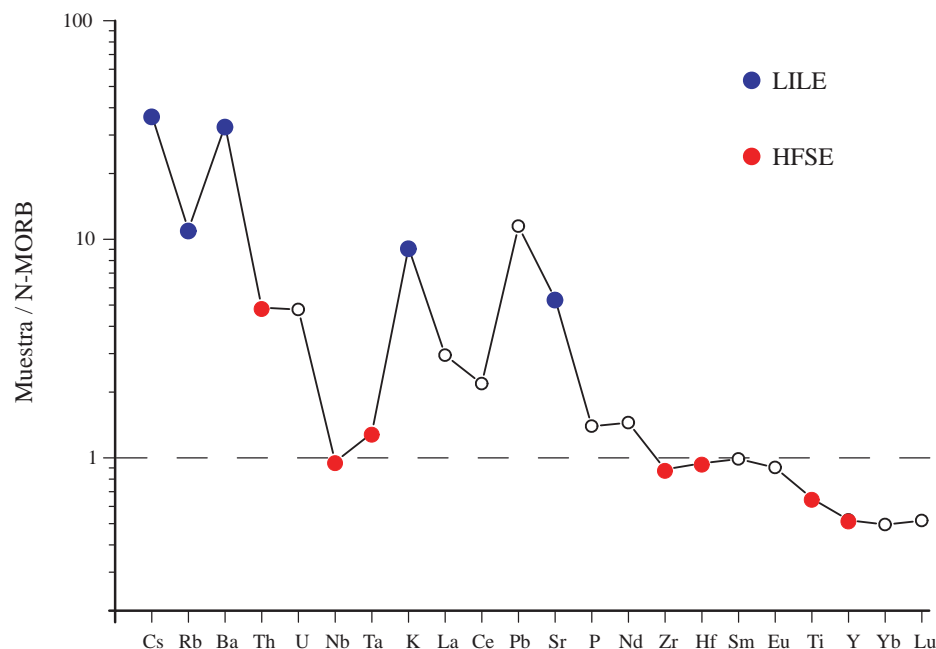


Figura 6. Distribución de elementos traza en basaltos de arco provenientes del Cinturón Volcánico Trans-Mexicano (Morán-Zenteno, comunicación personal) normalizados contra N-MORB (Sun y McDonough, 1989). Nótese como los elementos LIL se encuentran marcadamente enriquecidos, mientras que los elementos HFS se encuentran en proporciones similares a N-MORB. El enriquecimiento aparente del Th es resultado de la baja concentración de este elemento tanto en la muestra como en N-MORB, y de la incertidumbre asociada a ambos valores. Un análisis de propagación de errores demuestra que $Th_{muestra}/Th_{N-MORB} = 4.87 \pm 4.15$.

A pesar de que la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra clasifica a las diferentes especies de acuerdo con su estado de oxidación, es necesario recalcar que esta representación no necesariamente implica que todos los iones participarán en los procesos de diferenciación geoquímica como iones libres. Esto es particularmente cierto para los cationes con alto ϕ , los cuales se encontrarán en la mayoría de los casos unidos a iones óxido y/o hidróxido. De manera general, no es posible encontrar cationes con estado de oxidación $>3+$ que no estén unidos a una base dura, típicamente O^{2-} y/o F^- y/o OH^- (Cotton y Wilkinson, 1988). La universalidad de este principio es sorprendente, pues tal comportamiento se observa tanto en la diferenciación pegmatítica (Ringwood, 1955b), como en aguas naturales a temperatura ambiente (Brookins, 1988).

VENTAJAS Y LIMITACIONES

La Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra es una herramienta que permite comprender con mayor facilidad el comportamiento de los diferentes elementos y sus iones bajo diversas condiciones de diferenciación. La clasificación que aquí se presenta no busca aportar conocimientos ni teorías nuevas sobre el comportamiento de los elementos, sin embargo, permite al usuario visualizarlos de una manera más sencilla y rápida.

Por ejemplo, previamente se mencionó que el Cu^+ no sustituye al Na^+ en los feldespatos debido a que estas especies son ácidos blando y duro, respectivamente. Aunque dicho comportamiento se encuentra previsto en los principios de sustitución de Goldschmidt, en particular por el que establece que la sustitución puede ser nula o limitada a medida que se incrementa la diferencia de electronegatividad de los iones en competencia (Faure, 1991), resulta más rápido, sencillo e ilustrativo identificar dicho comportamiento por la posición de los respectivos iones en la tabla, ya que de otra manera es necesario contar con datos de electronegatividad para cada ión y elemento. Adicionalmente, el uso de la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones no sólo permite evaluar la factibilidad de una posible sustitución isomórfica rápidamente, sino que también permite extrapolar dicho comportamiento a elementos y iones vecinos a través del uso de los contornos equipotenciales.

El uso de ϕ como factor de clasificación y los contornos equipotenciales deben ser utilizados con precaución. Lo anterior es debido a que el radio iónico y, por lo tanto ϕ , (Ecuación 2) de cada ión es dependiente del número de coordinación (NC). Aunque los contornos equipotenciales en la tabla han sido trazados utilizando el NC más común, hay algunos elementos que pueden adoptar distintos NC, siendo el Al^{3+} , probablemente, el caso más notable. Este ión puede ocupar de manera indistinta sitios tetraédricos (NC=4) y octaédricos (NC=6) en la estructura de diversos minera-

les, por ejemplo las arcillas (Moore y Reynolds, 1997), lo que implica que dentro de la estructura de un mineral, los iones Al^{3+} pueden presentar dos radios iónicos diferentes (0.39 y 0.535 Å, respectivamente; Shannon, 1976), y por ende valores distintos de ϕ (7.69 y 5.60, respectivamente), dependiendo del sitio en la estructura que ocupen. Aunque lo anterior podría sugerir comportamientos diferentes para ambos tipos de Al^{3+} , los valores de ϕ se encuentran dentro del rango delimitado por los dos contornos equipotenciales de color naranja en la Figura 3 ($z/r=4$ y $z/r=8$), por lo que considerar al NC = 6 como el más común para el Al^{3+} , tan sólo resultaría en un ligero desplazamiento del contorno equipotencial $z/r=8$ hacia el centro de la tabla, más no indicaría un comportamiento geoquímico diferente para el Al^{3+} al que se presenta en la tabla. Conclusiones similares pueden obtenerse de otros iones con comportamiento similar al Al^{3+} , tales como Fe^{3+} y Mg^{2+} , entre otros.

CONCLUSIONES

La clasificación de los iones de acuerdo a sus posibles estados de oxidación en la naturaleza evidencia tendencias que permiten sistematizar el comportamiento de los elementos y sus iones ante diversos procesos de diferenciación geoquímica. Dichas tendencias habían sido ya evidenciadas de manera semiempírica en la clasificación de los elementos de Victor Goldschmidt (Goldschmidt, 1937; Goldschmidt y Muir, 1954) y de otros autores (Cartledge, 1928a; Cartledge, 1928b; Ringwood, 1955a). Asimismo, la clasificación evidencia que las dos principales propiedades intrínsecas de los iones, potencial iónico y polarizabilidad, son los factores moduladores de los principales procesos de diferenciación geoquímica elemental. Cabe mencionar que aunque dichos términos se presentan de una manera simplificada, en realidad corresponden a propiedades complejas de los iones. El lector interesado en profundizar en dichos términos, así como en la teoría de ácidos y bases duros y blandos, debe referirse a la las referencias originales (Pearson, 1963), a la literatura química especializada (p. ej., Cotton y Wilkinson, 1988; Huheey, 1993), así como a revisiones recientes (Ayers *et al.*, 2006; Ayers, 2007).

La Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra no pretende ser una sustitución de la tabla periódica tradicional; ambas son complementarias al presentar y evidenciar información que no está presente en la contraparte. Es de vital importancia, sin embargo, conocer y entender la tabla periódica tradicional, para poder valorar muchas de las ventajas que la clasificación de los elementos y sus iones propuesta por Railsback (2003) ofrece. La generalización y sistematización de los procesos de diferenciación geoquímica presentados por Railsback (2003) hace de La Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra una herramienta de vital importancia para los estudiosos de las Ciencias de la Tierra. Finalmente, el lector es referido a los trabajos originales

(Railsback, 2003; Railsback, 2005) con el fin de ampliar la comprensión de la tabla a partir de los ejemplos y aplicaciones ahí presentes.

AGRADECIMIENTOS

La versión original de la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra fue financiada por la United States National Science Foundation, número de contrato 02-03115. Los autores agradecen a M.I. Bernal-Uruchurtu por la valiosa ayuda en la preparación de la Figura 5. Asimismo agradecen a Dara Salcedo, Arturo Gómez Tuena, Dante Morán por la revisión y comentarios sobre versiones preliminares del manuscrito. La revisión exhaustiva de la Figura 3 por la Dra. Teresa Orozco, así como sus comentarios y los de un revisor anónimo resultaron en mejoras significativas del presente documento.

APÉNDICE A. SUPLEMENTO ELECTRÓNICO

Una versión en alta resolución de la Tabla Periódica de los Elementos y sus Iones para Ciencias de la Tierra está disponible en el sitio web de la revista <<http://satori.geociencias.unam.mx/>>, en la tabla de contenido de este número (suplemento electrónico 25-2-02).

REFERENCIAS

- Abbott, R.N., 1994, Electronic polarizability of oxygen and various cations in selected triclinic minerals; point-dipole theory: *Canadian Mineralogist*, 32(4), 909-918.
- Albarede, F., 2003, *Geochemistry, an Introduction*: Cambridge, UK, Cambridge University Press., 248 pp.
- Auboiroux, M., Melou, F., Bergaya, F., Touray, J.C., 1998, Hard and soft acid-base model applied to bivalent cation selectivity on a 2:1 clay mineral: *Clays & Clay Minerals*, 46(5), 546-555.
- Ayers, P.W., 2007, The physical basis of the hard/soft acid/base principle: *Faraday Discussions*, 135, 161-190.
- Ayers, P.W., Parr, R.G., Pearson, R.G., 2006, Elucidating the hard/soft acid/base principle: A perspective based on half-reactions: *Journal of Chemical Physics*, 124(19), art. no. 194107.
- Bernal-Uruchurtu, M.I., Ortega-Blake, I., 1995, A refined Monte Carlo study of Ca^{2+} and Mg^{2+} hydration: *Journal of Chemical Physics*, 103, 1588-1598.
- Brookins, D.G., 1988, *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*: Berlin, Springer, 179 pp.
- Carrillo-Tripp, M., Saint-Martin, H., Ortega-Blake, I., 2003, A comparative study of the hydration of Na^+ and K^+ with refined polarizable model potentials: *Journal of Chemical Physics*, 118(15), 7062-7073.
- Cartledge, G.H., 1928a, Studies on the periodic system. I. The ionic potential as a periodic function: *Journal of the American Chemical Society*, 50(11), 2855-2863.
- Cartledge, G.H., 1928b, Studies on the periodic system. II. The ionic potential and related properties: *Journal of the American Chemical Society*, 50(11), 2863-2872.
- Cidu, R., Caboi, R., Fanfani, L., Frau, F., 1997, Acid Drainage from Sulfides Hosting Gold Mineralization (Furtei, Sardinia): *Environmental Geology*, 30(3-4), 231-237.

- Cotton, F.A. y Wilkinson, G., 1988, *Advanced Inorganic Chemistry*: New York, Wiley, xvii, 1455 pp.
- Cruz-Garriz, D., Chamizo, J.A., Garriz, A., 1991, *Estructura Atómica. Un enfoque químico*: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A.
- Faure, G., 1991, *Principles and applications of inorganic geochemistry*. Macmillan Pub. Co, New York, Toronto, xiii, 626 pp.
- Goldschmidt, V.M., 1937, The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937: *Journal of the Chemical Society*, 655-673.
- Goldschmidt, V.M., Muir, A., 1954, *Geochemistry*: Oxford, Clarendon Press, International Series of Monographs on Physics, 730 pp.
- Hiradate, S., 2004, Speciation of aluminum in soil environments: *Soil Science & Plant Nutrition*, 50(3), 303-314.
- Huheey, J.E., 1993, *Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity*: New York, NY, Harper Collins College Publishers, 964 pp.
- Krauskopf, K.B., Bird, D.K., 1995, *Introduction to Geochemistry*: New York, McGraw-Hill, 647 pp.
- Lasaga, A.C., Cygan, R.T., 1982, Electronic and ionic polarizabilities of silicate minerals: *American Mineralogist*, 67, 328-334.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995, The Composition of the Earth: *Chemical Geology*, 120(3-4), 223-253.
- Mendelejeff, D., 1869, Ueber die beziehungen der eigenschaften zu den atomgewichten der elemente: *Zeitschrift für Chemie*, 12, 405-406.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997, *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*: Oxford [England], New York, Oxford University Press, 378 pp.
- Murphy, J.B., 2007, Igneous Rock Associations, 8. Arc Magmatism, II: *Geochemical and Isotopic Characteristics*: Geoscience Canada, 34(1), 1-29.
- Parr, R.G., Pearson, R.G., 1983, Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity: *Journal of the American Chemical Society*, 105(26), 7512-7516.
- Pearson, R.G., 1963, Hard and soft acids and bases: *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539.
- Pearson, R.G., 1995, The HSAB Principle - More Quantitative Aspects: *Inorganica Chimica Acta*, 240(1-2), 93-98.
- Ralsback, L.B., 2003, An Earth scientist's periodic table of the elements and their ions: *Geology*, 31(9), 737-740.
- Ralsback, L.B., 2005, A synthesis of systematic mineralogy: *American Mineralogist*, 90(7), 1033-1041.
- Ringwood, A.E., 1955a, The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization Part I: The influence of electronegativity: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7(3-4), 189-202.
- Ringwood, A.E., 1955b, The principles governing trace-element behaviour during magmatic crystallization: Part II. The role of complex formation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7(5-6), 242-254.
- Scambelluri, M., Rampone, E., Piccardo, G.B., 2001, Fluid and element cycling in subducted serpentinite: A trace-element study of the Erro-Tobbio high-pressure ultramafites (Western alps, NW Italy): *Journal of Petrology*, 42(1), 55-67.
- Shannon, R.D., 1976, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides: *Acta Crystallographica, Section A. Foundations of Crystallography*, A32(5), 751-767.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989, Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes, *en* Saunders, A.D., Norry, M.J. (eds.), *Magmatism in the Ocean Basins*: London, Geological Society Special Publication, 313-345.
- Tatsumi, Y., Kogiso, T., 2003, The subduction factory: its role in the evolution of the Earth's crust and mantle, *en* Larter, R.D., Leat, P.T. (eds.), *Intra-Oceanic Subduction Systems: tectonic and magmatic processes*: London, Geological Society Special Publication, 55-80.
- Tiepolo, M., Vannucci, R., Oberti, R., Foley, S., Bottazzi, P., Zanetti, A., 2000, Nb and Ta incorporation and fractionation in titanite pargasite and kaersutite: crystal-chemical constraints and implications for natural systems: *Earth and Planetary Science Letters*, 176(2), 185-201.
- Tomkins, A.G., Mavrogenes, J.A., 2001, Redistribution of gold within arsenopyrite and lollingite during pro- and retrograde metamorphism: Application to timing of mineralization: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 96(3), 525-534.
- Yamada, S., Tanaka, M., 1975, Softness of some metal ions: *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 37, 587-589.

Manuscrito recibido: Septiembre 27, 2007

Manuscrito corregido recibido: Marzo 7, 2008

Manuscrito aceptado: Marzo 11, 2008