

CAPÍTULO SEIS

CINÉTICA

ÍNDICE DO CAPÍTULO

1. DIFUSÃO.....	3
1.1. FLUXO ATÓMICO, LEIS DE FICK E CONSTANTE DE DIFUSÃO.....	3
1.2. SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE FICK E DETERMINAÇÃO DE D.....	5
1.3. MECANISMOS ATOMÍSTICOS DA DIFUSÃO.....	5
1.4. VARIAÇÃO DE D COM A TEMPERATURA.....	7
2. O ESTADO ACTIVADO.....	8
2.1. ENTALPIA E ENTROPIA DE ACTIVAÇÃO.....	8
3. VELOCIDADES DE NUCLEAÇÃO E DE CRESCIMENTO.....	9
3.1 CINÉTICA DA NUCLEAÇÃO E DO CRESCIMENTO.....	10
3.2 O DIAGRAMA TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO.....	12
3.2.1. CURVAS TTT PARA A NUCLEAÇÃO HOMOGÉNEA E HETEROGÉNEA.....	13
3.2.2. CURVAS TTT PARA A FORMAÇÃO DE FASES DE TRANSIÇÃO.....	14
3.2.4. CURVAS TTT PARA PROCESSOS CONTÍNUOS.....	15
3.2.5 CURVAS TTT E VELOCIDADE DE ARREFECIMENTO.....	15
3.4. CURVAS TTT E PROCESSOS DE AQUECIMENTO.....	16
3.5. IMPORTÂNCIA DOS DIAGRAMAS TTT EM MINERALOGÉNESE.....	17
4. APLICAÇÕES.....	18
4.1. TRANSFORMAÇÕES DA ALBITE.....	18
4.1.1. INVERSÃO ALBITE MONOCLÍNICA - ALBITE TRICLÍNICA.....	18
4.2. ORDENAMENTO NOS FELDSPATOS POTÁSSICOS: SANIDINA-ORTÓCLASE- MICROCLINA.....	21
4.3. TRANSFORMAÇÕES DA ANORTITE.....	23
4.4. ORDENAMENTO NA CALCOPIRITE.....	24
4.5. TRANSFORMAÇÕES DA CUBANITE.....	27

1. DIFUSÃO

Todos os processos de transformação mineralógica que descrevemos até agora dependem, de um modo ou de outro, do movimento de átomos de sítio para sítio na rede cristalina. Este movimento tem lugar em consequência das oscilações térmicas que fazem com que os átomos troquem entre si energia; pontual e ocasionalmente, essa energia pode ser suficiente para permitir um salto de um sítio para outro sítio vizinho. Desde modo, podem existir flutuações aleatórias da composição, de carácter puramente pontual ou mesmo de carácter regional, como sucede, por exemplo, na formação de embriões e núcleos e das modulações; como é óbvio, tais flutuações serão particularmente mais frequentes a temperaturas elevadas.

Se, em uma solução sólida desordenada, não houver diferença de energia livre entre as diversas configurações, tais flutuações não poderão subsistir; porém, logo que começam a surgir estados mais estáveis que o estado desordenado, certas configurações desviadas da norma podem tornar-se mais estáveis que outras, isto é, gradientes de concentração podem tornar-se tendencialmente permanentes e poderão resultar tendências maiores de os átomos se moverem em certas direcções que em outras, resultando em um fluxo macroscópico de matéria ao longo desses gradientes. É uma tal deriva estatística que se torna, em última análise, a responsável pelas transformações de fase que observamos.

1.1. FLUXO ATÓMICO, LEIS DE FICK E CONSTANTE DE DIFUSÃO

Consideremos, na figura, uma sucessão de planos reticulares 1, 2, ... de uma estrutura cristalina e suponhamos que um dado átomo pode saltar com uma frequência w de um plano para outro, com igual probabilidade de salto em uma direcção ou na oposta. Para simplificação da descrição consideraremos apenas uma situação bidimensional.

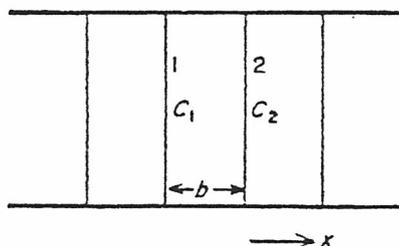


Fig. 1- Planos atômicos e concentrações: k é o espaçamento reticular

Se existir uma concentração volumétrica (número de átomos por cm^3) C_1 no plano 1 e C_2 no plano 2, suponhamos que $C_1 > C_2$. Então, o número de átomos, n_1 , por unidade de área ($S=1$) do plano 1 será $n_1 = k.C_1$, com $k = S.dx$, em que dx é a distância entre dois planos consecutivos; do mesmo modo para o plano 2, $n_2 = k.C_2$. Em um pequeno intervalo de tempo dt , o número de átomos que sai do plano 1 será $n_1.w.dt = k.C_1.w.dt$; em média, só metade destes átomos saltará do plano 1 para o plano 2; o fluxo de átomos que passa por unidade de área e por unidade de tempo do plano 1 para o plano 2 será então

$$J_{12} = \frac{1}{2}.(n_1 - n_2).w = \frac{1}{2}.k.(C_1 - C_2).w$$

Se $n_1 = n_2$ (ou, o que é o mesmo, $C_1 = C_2$), não haverá, em média, fluxo e o sistema permanecerá homogéneo; porém, logo que se estabilize uma heterogeneidade (núcleo ou simples modulação), estabelecer-se-á um fluxo com carácter mais ou menos permanente.

Na prática, o valor de C para um dado plano não será coisa fácil de medir, mas se pudermos medir a concentração C em pequenas regiões afastadas umas das outras e admitirmos que varia continuamente com a distância x , podemos definir um gradiente de concentração

$$dC/dx = -(C_1 - C_2)/k$$

de modo que

$$J = -\frac{1}{2}.k_2.w.dC/dx$$

A razão $-J/(dC/dx) = \frac{1}{2}.k_2 .w$ chama-se coeficiente de difusão e nota-se D (unidades $cm^2.s^{-1}$), significando o fluxo de átomos produzido por um gradiente de concentração unitário.

Teremos então

$$J = -D.dC/dx$$

equação que é conhecida por *primeira lei de FICK* e que estabelece que o fluxo material é proporcional ao gradiente de concentração (o sinal significa apenas que o fluxo se dirige no sentido contrário ao do gradiente, isto é, dos pontos de concentração mais alta para os de concentração mais baixa).

Em um mineral isótropo o coeficiente de difusão D terá um valor único independente da direcção considerada, mas em um mineral anisótropo poderá variar violentamente com a direcção; neste caso, deixa obviamente de ser um escalar para passar a exigir uma caracterização matemática muito mais complexa (tensor).

A primeira lei de FICK descreve uma situação de estado permanente em que a concentração em cada ponto não varia com o tempo; porém, mais frequentemente estaremos interessados em situações em que a concentração varia, por efeito dos próprios fluxos de matéria, com o tempo.

Um caso simples deste tipo é o do crescimento de uma lamela rica em átomos B que se forma à custa de uma solução sólida $A-B$. Como o precipitado tem maior densidade de átomos B que as suas vizinhanças, esta fica ainda mais empobrecida, de modo que os átomos de B difundem-se para a vizinhança da lamela a partir de regiões mais longínquas para suprir esse empobrecimento, mas são constantemente absorvidos pela lamela em crescimento. Assim, a concentração de B em torno da lamela decresce continuamente no tempo até que, no equilíbrio, o gradiente seja zero em toda a matriz.

A figura mostra de modo esquemático a variação dos perfis de concentração com o tempo, em torno de uma lamela em crescimento isotérmico.

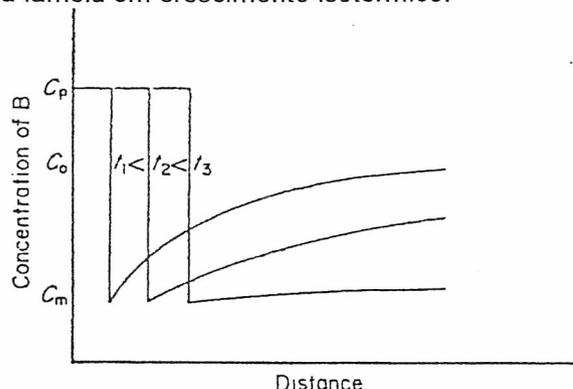


Fig. 2 - Sucessão de perfis de concentração em torno de uma lamela cristalina em crescimento isotérmico

Para tratar este novo tipo de situação precisamos de uma outra equação que descreva o modo como C varia tanto com a posição como com o tempo. Para a obter, consideremos uma pequena porção do perfil de difusão da figura anterior, considerando dois pontos x_1 e x_2 distanciados de dx e consideremos o fluxo resultante do gradiente de concentração variável ao longo do perfil. O fluxo J_1 em x_1 que abandona a região é maior que o fluxo J_2 que nela penetra; logo, a concentração de B entre x_1 e x_2 terá que diminuir. A diminuição do número de átomos de B neste volume em um intervalo de tempo dt é

$$(J_1 - J_2).S.dt = S.dx.dC$$

Dado que J varia continuamente com x , J_1 e J_2 estão ligados pela relação

$$J_2 = J_1 + (dJ/dx).dx$$

de modo que

$$dC/dt = -dJ/dx$$

ou, ainda, substituindo J de acordo com a primeira lei de FICK, obtemos

$$dC/dt = D.d^2C/dx^2$$

equação que é conhecida pelo nome de *segunda lei de FICK* e cuja interpretação física é imediata: dado que d^2C/dx^2 é a curvatura do perfil de concentração, $C(x)$, ela significa que,

onde quer que o perfil de concentração seja côncavo para baixo, a concentração diminui com o tempo. Esta era, como vimos, a situação representada na figura 2.

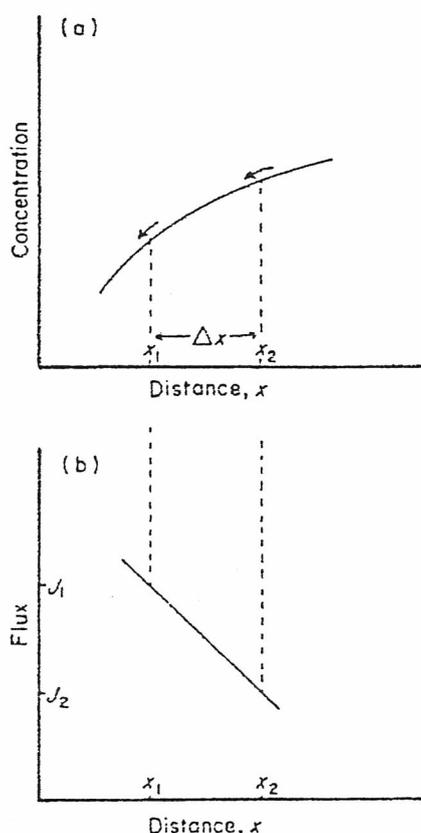


Fig. 3 - Perfil de difusão e fluxos atômicos resultantes

1.2. SOLUÇÕES DAS EQUAÇÕES DE FICK E DETERMINAÇÃO DE D

A teoria dos processos contínuos e descontínuos de decomposição e crescimento exige a solução das equações da difusão devidamente modificadas pelas exigências termodinâmicas de cada um dos processos (isto é, pela consideração das variações da energia livre associada a cada processo particular e pelos parâmetros interfaciais e elásticos relevantes. Ora uma tal solução não só é matematicamente de uma complexidade extrema, como exige o conhecimento prévio de todos os parâmetros relevantes, o que implica, no caso dos minerais, problemas experimentais extremamente difíceis de resolver, principalmente no que se refere aos coeficientes de difusão. Não podemos, portanto, entrar nos pormenores de tal problema geral, bastando referir que os coeficientes de difusão têm que ser determinados usando pares de difusão adequados e envolvendo muitas vezes composições isotópicas apropriadas, a fim de se tornar possível a determinação não só dos **coeficientes de interdifusão** (que envolvem a permuta de posições de átomos que se trocam em determinadas reações, mas também os **coeficientes de autodifusão**.

De qualquer modo, sabe-se que, em tais pares de difusão, **a distância x à fronteira a que ocorre um dado valor da concentração varia com o tempo de forma aproximadamente quadrática**, o que permite muitas vezes obter estimativas semi-quantitativas dos coeficientes de difusão a partir da distância entre lamelas cujo crescimento possa ser seguido dinamicamente ao microscópio electrónico.

1.3. MECANISMOS ATOMÍSTICOS DA DIFUSÃO

Reconhecemos na generalidade a existência de quatro tipos mais ou menos distintos de mecanismos atômicos de difusão no volume.

O mecanismo de troca compreende-se facilmente sem grandes explicações, mas torna-se necessário considerar que pode assumir formas mais ou menos complexas, envolvendo trocas em cadeia de átomos de natureza diferente ou colocados em posições diferentes, de tal modo que uma troca aparentemente simples como $AB \rightarrow BA$ pode, na realidade, envolver uma série de passos intermédios como, por exemplo, $AXYZB \rightarrow XAYBZ \rightarrow XYABZ \rightarrow XYBAZ \rightarrow XBYZA \rightarrow BXYZA$.

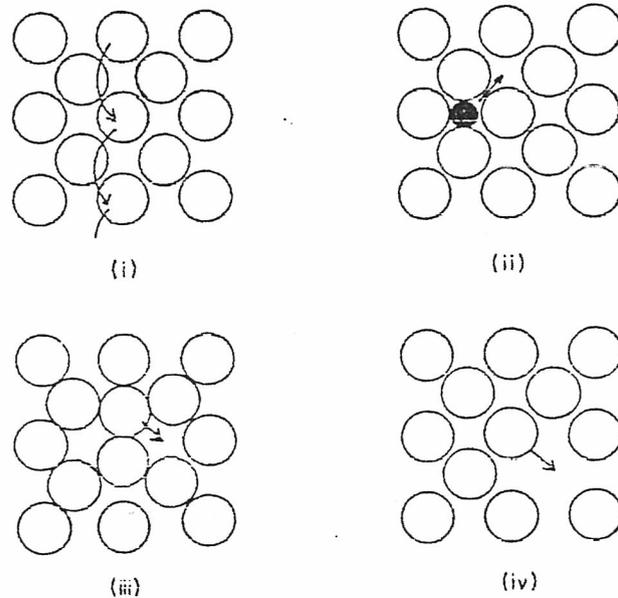


Fig 4 - Mecanismos de difusão ao nível atômico:
 (i) troca, (ii) migração de átomos intersticiais, (iii) migração de átomos normais em interstícios,
 (iv) migração através de vazios (defeitos de SCHOTTKY)

Por outro lado, haverá que considerar que tais mecanismos produzem intensas distorções locais da estrutura quando os átomos se "espremem" para passar entre outros. A essas distorções associam-se, obviamente, variações reversíveis da energia livre da rede; tais variações dependem, obviamente, da disponibilidade de uma energia de activação que, naturalmente só pode estar associada com flutuações locais da energia térmica de vibração. Um mecanismo deste tipo só pode, obviamente, ocorrer a temperaturas elevadas em estruturas de empacotamento frouxo ou com ligações atômicas fracas.

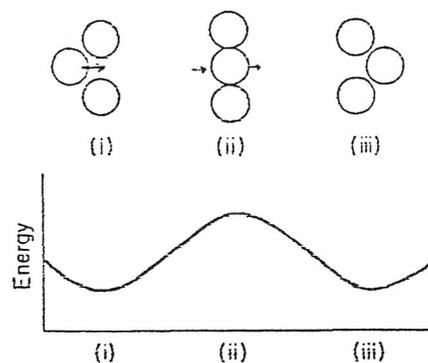


Fig. 5 - A energia livre em função da posição do átomo em processo de migração por difusão

Nas redes cristalinas que têm defeitos de tipo intersticial é possível um mecanismo de migração desses defeitos que pode ser concebido como um mecanismo de troca entre os átomos intersticiais e os interstícios vagos da rede. Em redes cristalinas caracterizadas por um empacotamento compacto de aniões, este é um mecanismo frequente de migração catiónica, mesmo a temperaturas relativamente baixas.

O mecanismo de migração de átomos normais mas excedentários em uma rede é fisicamente análogo ao anterior.

Finalmente, o mecanismo de migração de átomos normais e normalmente colocados através de defeitos de SCHOTTKY é um mecanismo frequente e importante porque a existência deste tipo de defeitos constitui uma necessidade termodinâmica a quaisquer temperaturas diferentes do zero absoluto; com efeito, embora a sua presença produza um aumento de energia interna da rede, o aumento de entropia que lhe anda associado produz uma diminuição da energia livre, pelo menos para pequenas concentrações de tais defeitos. Então, átomos normais vizinhos de um defeito de SCHOTTKY podem saltar para o local deste, deixando atrás deles um defeito de SCHOTTKY equivalente; em seguida, um outro átomo normal pode saltar para o novo defeito assim formado, e assim sucessivamente; no seu conjunto, portanto, o processo pode ser descrito como um mecanismo de troca entre átomos normais e defeitos. Em geral a distorção suplementar introduzida na rede por este tipo de mecanismo será baixa, o que faz dele um mecanismo plausível, desde que a concentração de defeitos seja suficientemente alta; ora, como sucede que a concentração de equilíbrio de defeitos de SCHOTTKY cresce necessariamente com a temperatura (quanto mais não seja porque esta surge como multiplicador da entropia na expressão da energia livre), o mecanismo torna-se, como aliás todos os outros, tanto mais provável quanto mais alta for a temperatura.

Na realidade, a maior parte destes conceitos vem-nos dos estudos realizados no campo da Metalurgia; na Mineralogia, onde as ligações metálicas são relativamente pouco frequentes, temos razões para supor que, qualitativamente, tudo se passe de modo semelhante, mas as diferenças qualitativas resultantes da diferença de natureza das ligações químicas não está ainda devidamente esclarecida. Assim, por exemplo, sabemos que, no caso da ligação iónica, a formação de defeitos estruturais, embora também ocorra, é com certeza fortemente condicionada pela intensidade e polaridade da ligação pelo que, por exemplo, é de esperar que

(a) a densidade de defeitos de SCHOTTKY de equilíbrio seja notavelmente mais baixa que no caso da ligação metálica ou predominantemente metálica,

(b) as variações de energia livre associadas à migração atômica (fig. 30) sejam notavelmente mais elevadas, porque à deformação estrutural há que somar as grandes forças electrostáticas postas em jogo, o que constitui uma barreira suplementar à difusão.

Por outro lado, sabe-se que, tal como nos metais, a velocidade de migração depende substancialmente do tamanho dos átomos; assim, por exemplo, a constante de difusão do Na^+ (raio iónico = 0.98 \AA) na rede dos feldspatos é mais de cem vezes superior à do K^+ (raio iónico = 1.33 \AA).

Além destes mecanismos de difusão no volume, ou massa, dos cristais, ocorrem também processos, ainda mais complexos, de migração na superfície, tanto nas fronteiras dos grãos cristalinos como nos deslocamentos. Destas pouco mais se sabe que o facto de serem 2 a 10 vezes mais rápidas que a primeira mas deve considerar-se que, em contrapartida, afectam necessariamente numero muito mais reduzido de átomos, salvo nos casos de granulometrias muito finas ou de cristais altamente defeituosos, pelo que os seus efeitos serão, provavelmente, relativamente pouco importantes em geral; assim sucederá especialmente a temperaturas elevadas, dada tendência a estas temperaturas para o crescimento do grão e o recozido dos defeitos estruturais.

1.4. VARIAÇÃO DE D COM A TEMPERATURA

Obtivemos atrás a relação importante $D = \frac{1}{2} k_2 w$ e no parágrafo anterior discutimos a probabilidade de actuação dos diversos mecanismos de difusão em termos da energia de activação necessária para os por em marcha. Estas considerações têm uma tradução termodinâmica relativamente simples. Com efeito, se compararmos a energia de activação G_a com a energia térmica média, que pode exprimir-se grosseiramente como $R.T$ (em que R é a constante dos gases), concluiremos que a probabilidade de encontrar um dado átomo com uma energia G_a é proporcional a $\exp(-G_a/R/T)$; então, se a frequência média da vibração dos átomos for f , a frequência de salto w pode exprimir-se como

$$w = f \cdot \exp(-G_a/R/T)$$

ou

$$D = \frac{1}{2} k_2 \cdot \exp(-G_a/R/T)$$

equação que mostra a fortíssima dependência de D em relação à temperatura T e explica o profundo efeito da temperatura sobre os processos de transformação mineralógica que são controlados pela temperatura.

2. O ESTADO ACTIVADO

Como sublinhámos atrás, a Termodinâmica aplica-se apenas aos estados inicial e final de uma transformação, e nada nos diz sobre os estados que o sistema tem que percorrer entre um e outro e, portanto, nada nos diz também sobre a cinética do processo.

Para ultrapassar esta dificuldade, utilizamos aquilo que correntemente se chama a aproximação do quase-equilíbrio, isto é, supomos que uma configuração intermédia entre o estado inicial e o final pode ser tratada como se tivesse valores univocamente definidos das funções termodinâmicas; essa configuração intermédia constitui o que chamamos o estado activado.

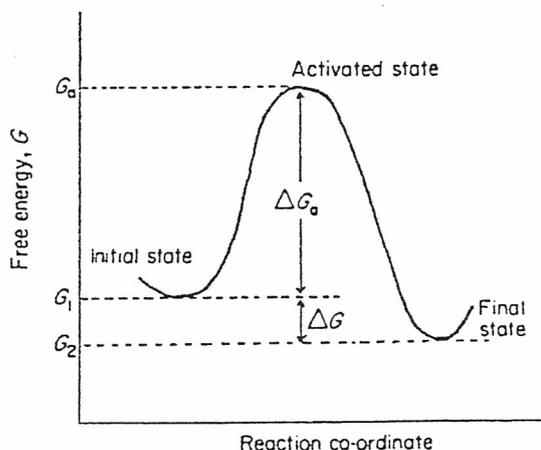


Fig. 6 - Variações de energia envolvidas na passagem de um estado inicial a um estado final

O conceito de estado activado resulta directamente da forma da curva de energia livre (esboçada na figura) em função de uma coordenada de transformação suposta adequadamente definida; esta curva, por sua vez, é uma simples consequência do facto de, se os estados inicial e final são de equilíbrio termodinâmico, corresponderem a mínimos da curva e, se esta for contínua, ter necessariamente que passar por um máximo entre eles; esse máximo define o estado activado.

A energia livre de activação depende da trajectória da transformação, a qual é independente dos estados termodinâmicos inicial e final: o caminho escolhido será aquele a que corresponder a mínima energia de activação: é o que sucede com a escolha entre os diferentes mecanismos de transformação possíveis descritos nos Capítulos anteriores; é também o que sucede quando a presença de um catalisador torna possível uma nova trajectória com menor energia livre de activação.

Por outro lado, não existe necessariamente relação directa entre a força motora de uma transformação e a energia livre de activação, embora em muitos processos ambas estejam ligadas com o grau de sobrearrefecimento no sentido de que um maior grau de sobrearrefecimento aumenta a força motora e (nos processos de nucleação, por exemplo) diminui a barreira de energia de activação (o que só pode favorecer a transformação) e, por outro lado, diminui também a energia térmica de vibração das partículas, o que a desfavorece.

2.1. ENTALPIA E ENTROPIA DE ACTIVAÇÃO

Tal como se definem a energia interna, E , a entalpia, H , a entropia, S e, portanto, a energia livre de GIBBS, $G = H - TS$ para os estados inicial e final de uma transformação, podemos, do mesmo modo, definir estas funções termodinâmicas para o estado intermédio que é o estado activado (o único problema particular ligado com este é o de ser frequentemente tão difícil de observar que muitas vezes não passa de simples conjectura).

A entalpia de activação, H_a , é, portanto, a diferença entre a entalpia de do estado activado e a do estado inicial; o andamento da curva de variação da entalpia é semelhante ao da curva de energia livre, com uma única diferença, aliás importante: enquanto a energia livre do estado final tem obrigatoriamente que ser inferior à do estado inicial, tal restrição não existe para a entalpia; se a entalpia do estado final for menor que a do inicial, a transformação será exotérmica; se for maior, a transformação será endotérmica.

A entropia de activação, S_a , é, analogamente, a diferença de entropia entre o estado activado e o estado inicial; fisicamente, a entropia de activação liga-se com o número de configurações possíveis do estado activado e, como tal, aplicam-se-lhe todas as distinções feitas no Capítulo Dois. Uma outra leitura possível e interessante é a de número de microtrajectórias possíveis de passagem do estado inicial ao final (note-se que a distinção que fazemos aqui entre trajectória e microtrajectória é rigorosamente a mesma que fazemos entre estado - enquanto conjunto de configurações - e configuração, o que aponta para a ambiguidade intrínseca do conceito de estado activado).

A energia livre de activação, E_a , define-se, portanto, como

$$G_a = H_a - T \cdot S_a$$

de modo que a barreira de energia livre de activação diminui quando a entropia de activação aumenta, isto é, quando aumenta o número de microtrajectórias de transformação aumenta a velocidade de transformação.

Um caso típico muito ilustrativo é o das transformações ordem-desordem: enquanto existem relativamente poucos modos segundo os quais um estado desordenado se pode transformar em ordenado, existe um número muito elevado de modos para a transformação inversa; esta é uma das razões por que a desordenação é um processo muito mais rápido que a ordenação. Do mesmo modo, a evaporação é em geral mais rápida que a condensação e a cristalização é mais lenta que a fusão.

3. VELOCIDADES DE NUCLEAÇÃO E DE CRESCIMENTO

A equação final do parágrafo 8.1.4. descreve o modo como a constante de difusão depende da temperatura e é geralmente aplicável a um processo termicamente activado porque, precisamente, descreve a probabilidade de um dado átomo conseguir reunir energia suficiente para vencer uma barreira de activação. Podemos, portanto, escrever

$$v = \text{velocidade de transformação} = \text{Const.} \cdot \exp(-G_a/RT)$$

e, substituindo G_a por $H_a - T \cdot S_a$,

$$v = C \cdot \exp(S_a/R) \cdot \exp(-H_a/RT)$$

O factor $C \cdot \exp(S_a/R)$, que é independente da temperatura chama-se factor de frequência, porque mede a frequência com que os átomos entram no estado activado, dependendo, portanto, do mecanismo da transformação. Representando-o por A obtemos a equação de Arrhenius

$$v = A \cdot \exp(-H_a/RT).$$

Quando se considera que a velocidade de processos como a ordenação ou a exsolução em minerais em vias de arrefecimento é controlada por uma função exponencial deste tipo, não surpreende que se encontrem tão frequentemente estados metastáveis na natureza.

Por exemplo, a energia de activação do ordenamento *Al-Si* na albite é da ordem de 60 kcal.mol^{-1} ; tomando $R = 2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$, obtemos:

$$\text{a } 1000 \text{ °K} = 727 \text{ °C: } \exp(-H_a/RT) = \exp(-60000/2000) = 10^{-13}$$

$$\text{a } 300 \text{ °K} = 27 \text{ °C: } \exp(-H_a/RT) = \exp(-60000/600) = 10^{-44}$$

Trata-se, portanto, de um processo que, à temperatura do ambiente exógeno é 1031 vezes mais lento que a 700 °C (no entanto, deve considerar-se que a energia de activação decresce com o sobreaquecimento, o que modera um tanto os efeitos destes números).

Segundo a equação de Arrhenius, um gráfico do logaritmo da velocidade de transformação em função de $1/T$ deve ser linear, com um coeficiente angular de $-H_a/4,6$ e uma ordenada na origem igual ao logaritmo do factor de frequência, que depende do mecanismo da transformação.

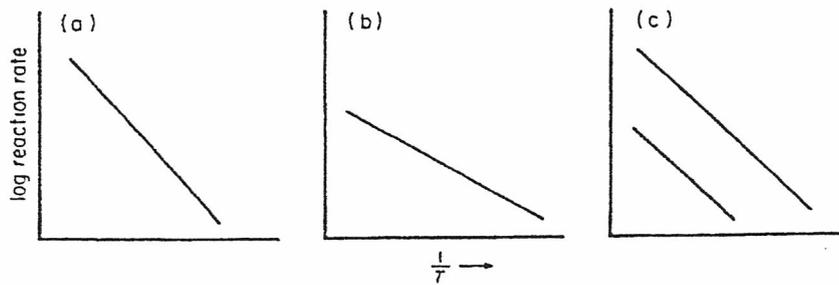


Fig. 7 - Gráficos de Arrhenius, mostrando:
 (a) alta energia de activação, (b) baixa energia de activação,
 (c) mesma energia de activação mas diferentes factores de frequência, isto é diferentes entropias de activação (à maior entropia de activação corresponde a menor energia livre de activação e, portanto, a maior velocidade de reacção)

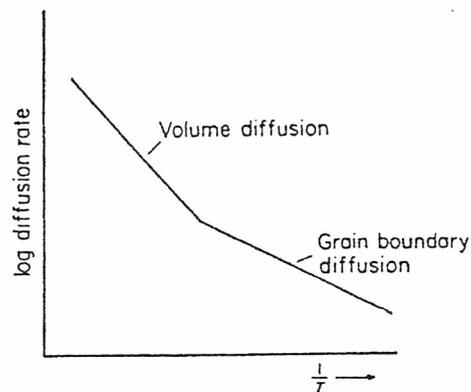


Fig. 8 - Diagrama de Arrhenius conjectural para uma transformação com dois mecanismos distintos

Um gráfico de Arrhenius experimental pode servir para identificar o modo como dependem da temperatura os diversos mecanismos de difusão; por exemplo, pode esperar-se que a altas temperaturas a difusão em volume seja o mecanismo dominante, enquanto a baixas temperaturas um mecanismo de menor energia de activação, tal como a difusão na superfície, deve predominar.

3.1 CINÉTICA DA NUCLEAÇÃO E DO CRESCIMENTO

No Capítulo anterior discutimos a nucleação de novas fases a partir de uma solução sólida somente em termos de energia livre de formação de um núcleo crítico, G^* ; porém, a velocidade de nucleação depende da velocidade a que os átomos podem difundir-se através da matriz para formar esse núcleo.

O primeiro fenómeno dá origem ao que chamamos o **factor termodinâmico** do processo, e o segundo ao seu **factor cinético**; ambos esses factores são dependentes da temperatura e, portanto, a velocidade de transformação dependerá da temperatura de forma mais ou menos complexa.

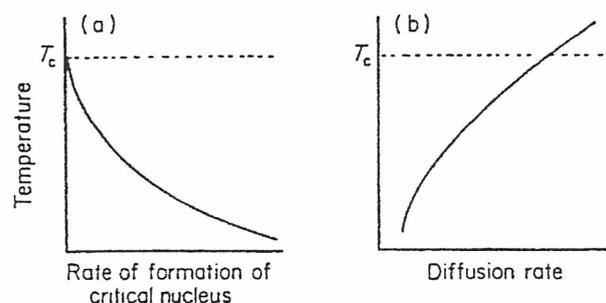


Fig. 9 - (a) velocidade de formação de um núcleo crítico; (b) velocidade de difusão

A energia livre de activação, G^* , depende da sobressaturação que está directamente relacionada com a temperatura: à temperatura do solvus de equilíbrio, T_c , G^* é infinito, mas decai rapidamente para valores próximos de zero à medida que aumenta o grau de sobreaquecimento. A equação da velocidade de formação do núcleo, tomando em consideração apenas o factor termodinâmico, é, portanto,

$$v = c \cdot \exp(-G^*/RT)$$

À temperatura teórica de transformação $\exp(-G^*/RT)$ é zero e aumenta continuamente à medida que a temperatura diminui, como se mostra na figura.

Porém, para determinar a velocidade de nucleação, este factor termodinâmico tem que ser modificado pela velocidade a que os átomos se difundem para o sítio da nucleação. A dependência da temperatura por parte da constante de difusão é, como sabemos,

$$D = D_0 \cdot \exp(-H_a/RT)$$

(deve comparar-se esta equação com a última equação do parágrafo 8.1.4: o termo pre-exponencial inclui agora o termo de entropia de activação e, portanto, usa-se H_a e não G_a). O termo $\exp(-H_a/RT)$ diminui rapidamente com a diminuição de T , dado que H_a é constante para um dado mecanismo.

A velocidade de nucleação a qualquer temperatura é o produto do termo termodinâmico pelo termo cinético:

$$v = K \cdot \exp(-G^*/RT) \cdot \exp(-H_a/RT)$$

A temperaturas próximas da temperatura do solvus de equilíbrio, T_c , a velocidade de difusão pode ser suficientemente alta, mas a velocidade de nucleação é baixa devido ao alto valor de G^* . Assim, nas vizinhanças da temperatura de equilíbrio, a velocidade de nucleação é controlada pela termodinâmica e não pela cinética. A baixas temperaturas, porém, a barreira de energia de activação é desprezável e existe uma importante força motora, mas as baixas velocidades de difusão voltam a produzir uma baixa velocidade de nucleação, isto é, esta é controlada pela cinética e não pela termodinâmica. A temperaturas intermédias a velocidade de nucleação atinge um máximo que constitui um compromisso entre a termodinâmica e a cinética.

A forma geral da curva da velocidade de nucleação em função da temperatura é a da figura. Porém, para efeitos práticos, é mais interessante representar o tempo necessário para a nucleação em vez da velocidade de nucleação, como também se mostra.

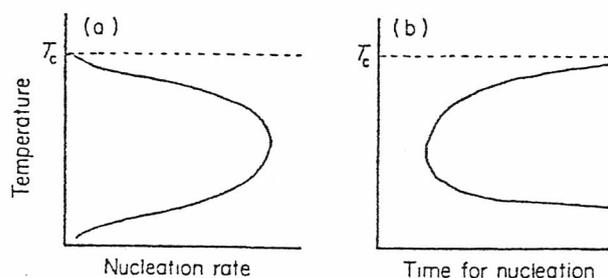


Fig. 10 - (a) velocidade de nucleação; (b) tempo de nucleação

A forma em C da curva de tempo de nucleação é característica de todos os processos controlados pela difusão no estado sólido.

O passo seguinte seria o de considerar a cinética do crescimento dos precipitados. Porém, uma análise das velocidades de crescimento é extremamente complexa devido ao número de variáveis envolvidas; por isso é usual supor que essa velocidade é controlada principalmente por um ou dois factores. O primeiro será, naturalmente, a velocidade a que os átomos são trazidos para, ou removidos da superfície da partícula pela difusão; o segundo é a velocidade a que atravessam a interface (o efeito da natureza da interface foi já discutido brevemente atrás). Nos estados iniciais do processo, o crescimento controlado pela velocidade de atravessamento da interface é, provavelmente, o factor mais importante porque as pequenas partículas têm uma pequena superfície mas um gradiente de concentração considerável nas suas vizinhanças, o que favorece a difusão, por preguiçosa que seja. À medida que a partícula cresce e vai roubando átomos à matriz à sua volta, o gradiente de concentração decresce e a força motora da difusão diminui, mas, em compensação, a área da interface cresce e, com ela, cresce o fluxo de átomos que a atravessam. A velocidade de crescimento resultante será, portanto, essencialmente limitada pela difusão.

3.2 O DIAGRAMA TEMPO-TEMPERATURA-TRANSFORMAÇÃO

A velocidade resultante dos factores cinético e termodinâmico para uma dada transformação costuma representar-se em um diagrama *TTT* que descreve o progresso da transformação em um gráfico cujos eixos são a temperatura, T , e o tempo decorrido, t . Usa-se em geral um eixo de tempos logarítmico devido à grande gama de variação dos tempos que podem interessar ao processo. A forma genérica da curva de início detectável da transformação é essencialmente a mesma da curva de tempo de nucleação vs. temperatura da figura anterior. Dado que, para muitos minerais, as durações das transformações são extremamente longas, apenas se determina experimentalmente a primeira curva.

Para se compreender bem o sentido destes diagramas, torna-se necessário compreendê-los como aquilo que realmente são: **sobreposições de cortes sucessivas, para diferentes percentagens de transformação, de uma superfície tridimensional cujos eixos são, precisamente, o tempo, a temperatura e a percentagem de transformação.** Como tal, dois outros diagramas complementares são possíveis e devem estar constantemente no nosso espírito: **as curvas de transformação isotérmica**, em que a percentagem de transformação é representada em função do tempo, com a temperatura como parâmetro, e as menos usuais **curvas de percentagem de transformação em função da temperatura**, com o tempo como parâmetro.

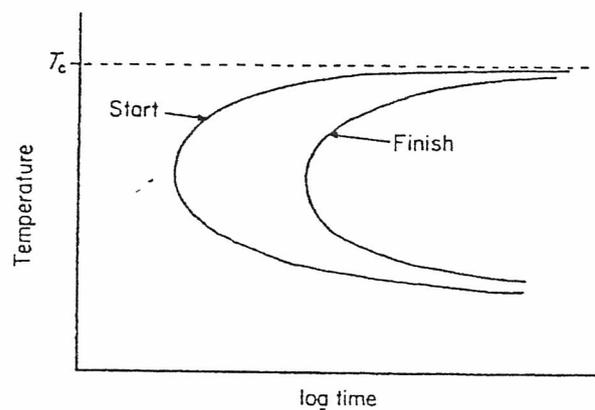


Fig. 11 - Forma típica das curvas *TTT*

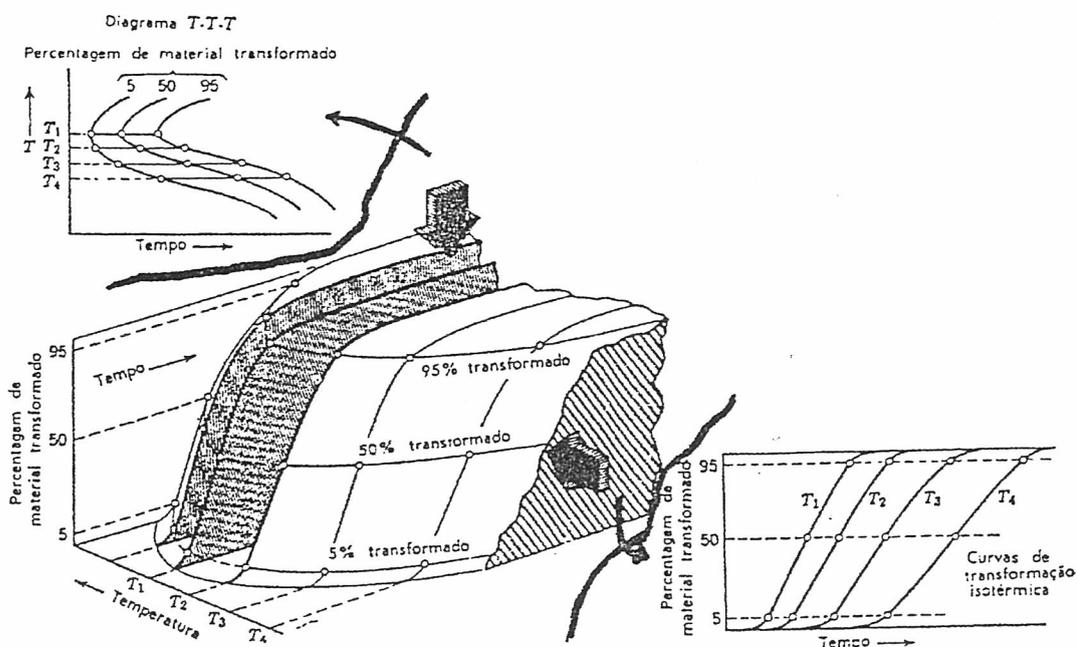


Fig. 12 - Relação entre a família de curvas de transformação isotérmica e o diagrama *TTT* obtido a partir delas

A teoria em que se baseiam estes diagramas foi já exposta no parágrafo anterior. Aqui modificaremos apenas a equação básica para mostrar como, sobre um diagrama TTT determinado experimentalmente, se pode determinar a energia livre de activação para a nucleação e a energia de activação para a difusão; estes valores são obviamente importantes porque o primeiro determina a velocidade de nucleação a temperaturas próximas das de equilíbrio, enquanto o segundo determina o modo como esta velocidade varia com o abaixamento da temperatura.

Com efeito, a velocidade de nucleação é

$$v = K \cdot \exp(-G^*/RT) \cdot \exp(-H_a/RT)$$

de modo que

$$\ln(v) = \ln(K) - G^*/RT - H_a/RT$$

e, admitindo que o tempo t necessário para atingir uma dada percentagem de transformação é inversamente proporcional à velocidade de nucleação, teremos,

$$\ln(t) = G^*/RT + H_a/RT - \ln(K')$$

e, diferenciando em ordem a $(1/T)$,

$$d \ln(t)/d(1/T) = G^*/R + H_a/R + [d(G^*)/d(1/T)]/R$$

Para baixos valores de T é, como sabemos, $G^* \sim 0$, de modo que

$$d \ln(t)/d(1/T) = H_a/R$$

Assim, se desenharmos o gráfico de $\ln(t)$ vs $(1/T)$, como se mostra na figura, a energia de activação para a difusão pode determinar-se pelo declive do tramo linear da curva para T baixo.

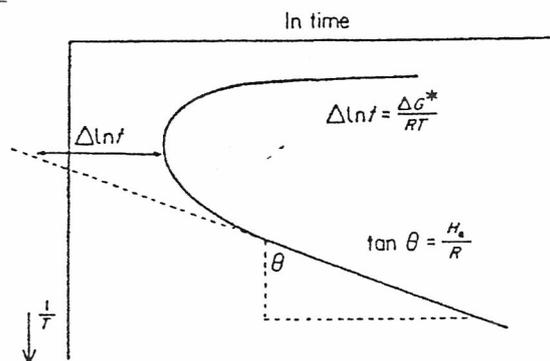


Fig. 13 - Determinação da energia de activação para a difusão, H_a , e da energia de activação para a nucleação, G^*

O tramo linear da curva tem equação

$$\ln(t) = H_a/R/T - \ln(K')$$

de modo que, comparando com a equação anterior, obtemos

$$G^* = R \cdot T \cdot \ln(t)$$

o que permite determinar a barreira de energia livre para a nucleação a qualquer temperatura T , a partir da distância $\ln(t)$ entre a extrapolação do tramo recto e a curva, como se mostra na figura. Note-se que onde a curva se torna linear, a barreira de energia para a nucleação cai para zero.

3.2.1. CURVAS TTT PARA A NUCLEAÇÃO HOMOGÉNEA E HETEROGÉNEA

Vimos atrás que a nucleação heterogénea tem uma barreira de energia livre mais baixa e que, portanto, pode ocorrer a mais baixos valores do sobreaquecimento. Por outro lado, a nucleação homogénea é altamente improvável a temperaturas acima da do solvus coerente, devido aos elevados valores dos termos de energia interfacial e de deformação.

As curvas TTT para estes dois mecanismos serão, portanto, assintóticas para diferentes temperaturas máximas, mas as inclinações dos seus tramos baixos serão idênticas se a difusão em volume dominar o processo em ambos os casos. Por outro lado, a nucleação homogénea será sempre mais lenta, qualquer que seja a temperatura, embora a disponibilidade de defeitos estruturais para escorvar a nucleação hete-

rogénea possa interferir (como vimos, há razões para supor que frequentemente seja este o caso em Mineralogia). O resultado final de todos estes fenómenos define as posições relativas destas curvas, tal como se mostra na figura.

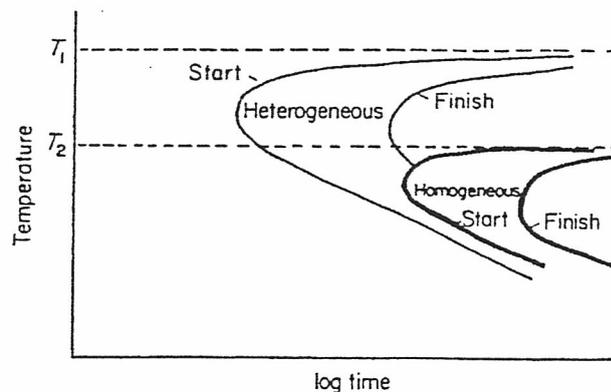


Fig. 14 - Posição relativa das curvas TTT para a nucleação homogénea e heterogénea. T_1 e T_2 são as temperaturas do solvus de equilíbrio e do solvus coerente, respectivamente.

Note-se, porém, que a nucleação heterogénea é notavelmente sensível a factores extrínsecos (como a história de deformação mecânica da matriz, a história térmica da permanência a temperaturas de recozido, a presença de impurezas, etc.), o que faz com que as respectivas curvas experimentais apresentem frequentes problemas de reprodutibilidade.

3.2.2. CURVAS TTT PARA A FORMAÇÃO DE FASES DE TRANSIÇÃO

Pela sua própria natureza, a formação de fases de transição implica um maior grau de semelhança estrutural entre a fase-mãe e a fase-filha e, portanto, menor redução de energia livre em comparação com a formação da fase de equilíbrio. As energias livres das zonas GP, das fases semi-coerentes de transição B' e da fase de equilíbrio estável A implicam um grau de sobressaturação necessário para a formação de cada uma crescente pela ordem A - B' - GP; assim, no diagrama TTT, a temperatura da assíntota superior de cada uma diminui por esta ordem.

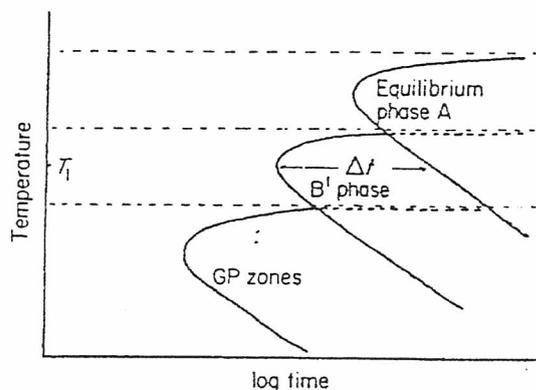


Fig. 15 - Posição relativa das curvas TTT para as fases de transição

A baixas temperaturas, a energia livre de activação para a nucleação das diferentes fases decresce pela ordem A - B' - GP, de modo que o tempo necessário para a nucleação de cada uma das fases diminui também por esta ordem, o que se traduz na respectiva posição relativa.

Os declives dos tramos baixos de todas as curvas, dependentes em todos os casos da difusão na matriz, serão iguais. A figura ilustra estes factos: durante um período de recozido isotérmico à temperatura T_1 , por exemplo, formar-se-á primeiro uma fase de transição semi-coerente B' e, após um intervalo de tempo t , a fase de equilíbrio A.

3.2.4. CURVAS TTT PARA PROCESSOS CONTÍNUOS

Como vimos atrás, o desenvolvimento de modulações de composição depende de dois factores fundamentais: em primeiro lugar a composição da solução sólida tem que estar compreendida entre os pontos de inflexão da curva $G(x)$; em segundo lugar, a amplitude das flutuações é limitada pelo termo de energia de deformação. A influência combinada destes factores dita a velocidade de um processo contínuo em função do sobreaquecimento e do tempo; a temperaturas imediatamente abaixo do solvus contínuo apenas são possíveis comprimentos de onda muito grandes e pequenas amplitudes que se formarão muito lentamente devido às grandes distâncias que a difusão tem que percorrer. À medida que o sobreaquecimento cresce o aumento de força motora fornece energia suplementar e tornam-se possíveis modulações de menor comprimento de

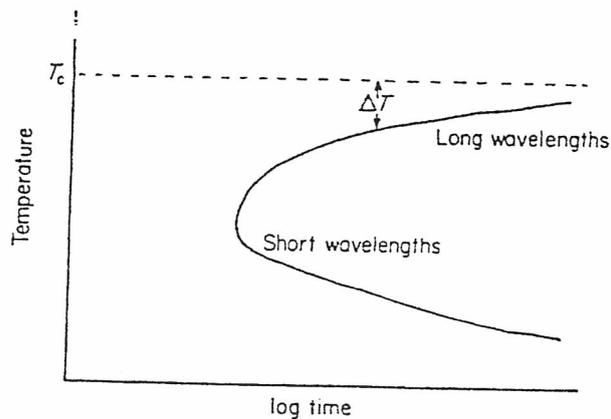


Fig. 16 - Curvas TTT para processos contínuos

3.2.5 CURVAS TTT E VELOCIDADE DE ARREFECIMENTO

As curvas TTT determinam-se experimentalmente realizando uma série de experiências de transformação isotérmica sobre a solução sólida a investigar durante diferentes períodos de tempo, a diversas temperaturas. Identificando qualitativa e quantitativamente os produtos de cada experiência, obtêm-se dados que permitem definir a posição das curvas; o conhecimento teórico do tipo do que temos vindo a estudar permite então uma interpolação correcta e sem surpresas desagradáveis.

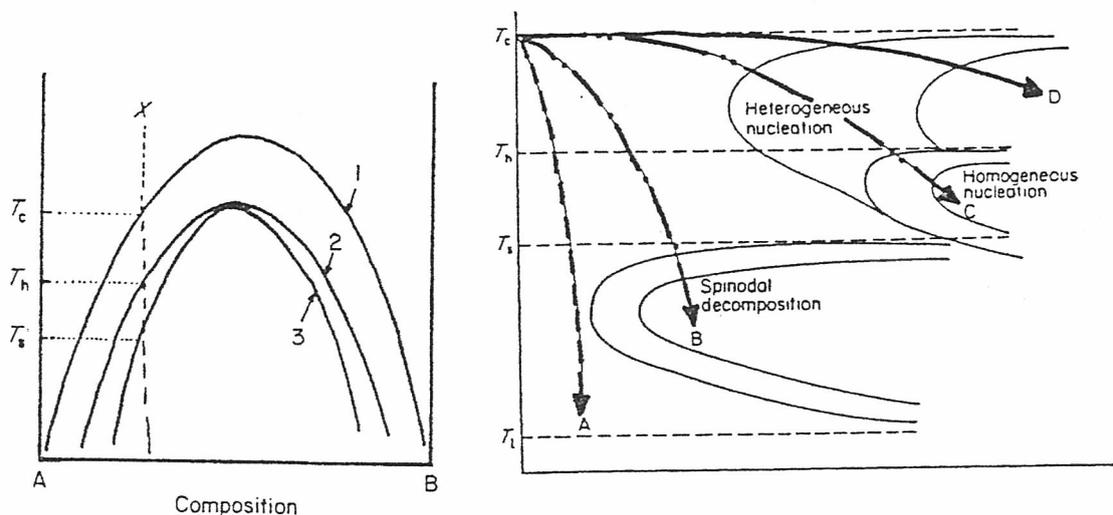


Fig. 17 - (a) diagrama de fases mostrando o solvus de equilíbrio (1), o solvus coerente (2) e o solvus contínuo (3);

(b) diagrama TTT correspondente à composição X do diagrama de fases, com curvas de arrefecimento sobrepostas

Na maior parte dos sistemas mineralógicos com interesse, porém, as transformações não se realizam de modo isotérmico mas por arrefecimento contínuo, de modo que a natureza do produto resultante depende da velocidade de arrefecimento. Em uma primeira aproximação, a curva *TTT* deduzida de condições de arrefecimento contínuo deveria ser idêntica à obtida sob condições isotérmicas, apenas deslocada para temperaturas mais baixas e para tempos mais longos. Na prática, uma família de curvas *TTT* pode ser utilizada para a previsão qualitativa das fases que se formam a diferentes velocidades de arrefecimento mediante sobreposição das curvas de arrefecimento no diagrama *TTT*.

Ilustraremos este ponto descrevendo o possível comportamento no arrefecimento contínuo de uma solução sólida de composição *X*, como na figura.

Mostram-se quatro curvas de arrefecimento sobrepostas ao diagrama *TTT*: a curva de arrefecimento mais rápida, *A*, não cruza nenhuma das curvas de início de transformação, de modo que a solução sólida fica "temperada" sem se iniciar qualquer processo de decomposição; a qualquer temperatura abaixo de T_1 permanecerá indefinidamente neste estado, porque T_1 é a temperatura de corte cinético. A uma velocidade de arrefecimento mais baixa, *B*, a decomposição contínua é o único processo que pode operar: modulações contínuas deste tipo encontram-se frequentemente preservadas em minerais de muitas rochas terrestres e lunares. À velocidade de arrefecimento *C*, inicia-se a nucleação heterogênea a temperatura relativamente alta mas o processo não se completa antes de se atingir a curva de nucleação homogênea, de modo que o resto da exsolução desenvolver-se-á quase exclusivamente por este segundo mecanismo. Para velocidades de arrefecimento extremamente lentas, *D*, a exsolução verificar-se-á apenas por nucleação heterogênea da fase de equilíbrio.

3.4. CURVAS *TTT* E PROCESSOS DE AQUECIMENTO

É também possível determinar diagramas *TTT* para processos de arrefecimento: a única diferença importante é que, em vez de se partir da solução sólida homogênea, se tem que partir da forma decomposta; a reprodutibilidade é, naturalmente, menor neste caso porque os resultados dependem fortemente da textura de partida e, portanto, da história térmica anterior da amostra utilizada.

Este tipo de diagramas é particularmente importante para o estudo das reacções do metamorfismo, que demonstraremos com o exemplo da decomposição térmica do talco, silicato em folhas de composição $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$: a alta temperatura o talco não é estável em relação à paragênese enstatite + quartzo + vapor de água, mas esta reacção de decomposição tem lugar através da formação intermédia da anfíbola antofilite de fórmula $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$. Após longos períodos de aquecimento, esta, por sua vez, decompõe-se em enstatite + quartzo.

Acima de 750°C e a 1 kbar de pressão a reacção estável é

talco = enstatite + quartzo + vapor

e as reacções intermédias são

talco = antofilite + quartzo + vapor

e

antofilite = enstatite + quartzo + vapor

Os dados relativos aos tempos necessários para estas duas últimas reacções se processarem a 50% são os indicados na figura.

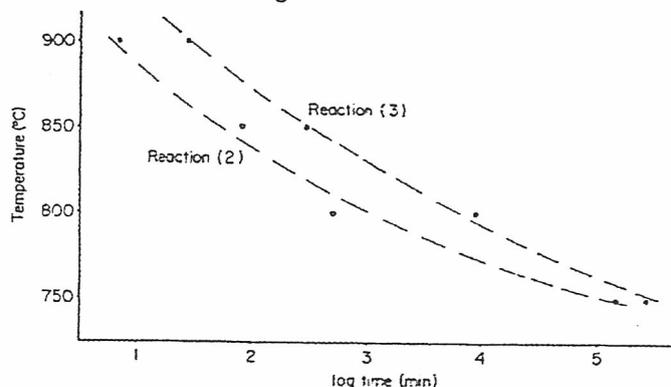


Fig. 18 - Curvas *TTT* para a decomposição térmica do talco

Notar-se-á, em primeiro lugar, que, para as reacções terem lugar à temperatura de equilíbrio (para a qual as curvas são assintóticas) tornam-se necessários tempos de experimentação muito longos (muito superiores a $105.25 \text{ min} = 124 \text{ dias}$).

Em segundo lugar, que a temperaturas superiores a 750°C em que a paragéneses enstatite + quartzo + vapor é claramente a mais estável, a antofilite é a primeira fase a formar-se por decomposição térmica do talco; experiências de curta duração poderiam mesmo levar a supor, erradamente, que a antofilite é estável nestas condições. Finalmente, o campo de estabilidade da antofilite deve ser definido pelo intervalo de temperatura entre as duas curvas de início de reacção à temperatura de equilíbrio; os dados experimentais disponíveis não são obviamente os mais indicados para estabelecer com rigor este ponto, mas apontam para a plausibilidade de o campo de estabilidade da antofilite - se existir - ser muito limitado; de qualquer modo, a cinética de formação da antofilite dentro do seu ainda não demonstrado campo de estabilidade seria com certeza muito preguiçosa.

A razão do facto de a formação metastável da antofilite a partir do talco ser cineticamente privilegiada sobre a formação estável de enstatite é óbvia: a estrutura do talco é formada por folhas de tetraedros de silício que se podem facilmente rasgar nas fitas das cadeias duplas da estrutura da antofilite por simples quebra de algumas das ligações Si-O; trata-se de um processo cristalograficamente mais simples e, portanto, cineticamente mais favorável que a formação directa da estrutura em cadeias simples da enstatite.

3.5. IMPORTÂNCIA DOS DIAGRAMAS TTT EM MINERALOGÉNESE

Tradicionalmente, o método de determinação das variações estruturais que ocorrem nos minerais por efeito de variações de temperatura, pressão, composição, etc., foi o de deduzir experimentalmente diagramas de equilíbrio de fases nos quais essas relações de fases estão representadas. O método consiste, basicamente, em tomar uma amostra de composição adequada e mantê-la a temperatura e/ou pressão bem definidas e apropriadas durante um certo intervalo de tempo; têmpera por arrefecimento brusco retém as estruturas e paragéneses formadas nessas condições e permite estudá-las nas condições normais do ambiente de laboratório.

O trabalho pioneiro de BOWEN e dos seus companheiros do laboratório de Geoquímica da Carnegie Institution de New York sobre a cristalização de silicatos a partir de banhos em fusão ígnea inspiraram a investigação de diagramas de fases para muitos sistemas geologicamente importantes.

Porém, esses trabalhos começaram no domínio das altas temperaturas em sistemas contendo uma fase líquida por fusão e mais tarde foram aplicados a sistemas inteiramente abaixo do ponto de solidificação, tendo resultado na publicação de numerosos diagramas de "equilíbrio" de fases. Porém, um facto que, durante muito tempo, não foi devidamente tomado em consideração foi o abismo que separa as transformações líquido-sólido das transformações sólido-sólido: as transformações líquido-sólido seguem geralmente muito de perto as transformações de fases indicadas no diagrama de equilíbrio, devido à rapidez da difusão no estado líquido; porém, mesmo neste caso, é bem sabido que, se a velocidade de arrefecimento for suficientemente alta podem formar-se fases vítreas (isto é, amorfas, como nos vidros vulcânicos) ou formar-se cristais zonados, se a velocidade de crescimento for maior que o fornecimento de componentes por difusão a partir da fase fundida; tais afastamentos do comportamento de equilíbrio estável, porém, são em geral razoavelmente evidentes e, portanto, fáceis de reconhecer e de tomar automaticamente em consideração.

Porém, para as transformações de fase que ocorrem inteiramente no estado sólido, as constantes de difusão podem ser várias ordens de grandeza mais baixas que nos líquidos; para estas transformações, o tempo ou, por outras palavras, a cinética, e não apenas a termodinâmica, pode ser o factor controlante; por outro lado, não só os desvios do equilíbrio são muito mais prováveis, como são também muito mais subtis e difíceis de detectar sem uma adequada consideração da cinética. Em consequência, podem obter-se produtos muito diferentes, partindo da mesma composição e condições iniciais, de acordo com a velocidade de arrefecimento. Estas transformações dependentes do tempo representam-se muito mais correctamente nos diagramas TTT, que podem ser considerados como diagramas de equilíbrios metastáveis de fases. A única séria dificuldade actual nesta matéria é o facto de hoje

ainda existirem muito poucos diagramas *TTT* publicados para sistemas geologicamente importantes.

4. APLICAÇÕES

Sem preocupações de exaustividade, daremos agora algumas indicações sobre o modo como actualmente se aplicam os conceitos desenvolvidos neste Capítulo e nos anteriores ao caso de algumas transformações mineralógicas petrológica e metalogénicamente mais significativas. Centrar-nos-emos, sobretudo, nos feldspatos e em alguns sulfuretos

Para compreender parte da discussão que segue o leitor terá que, frequentemente, rever o que no Capítulo Três se deixou dito sobre a estrutura dos minerais mencionados.

4.1. TRANSFORMAÇÕES DA ALBITE

A característica principal do ordenamento *Al-Si* na albite ($NaAlSi_3O_8$) é o facto de se realizar dentro de uma estrutura triclínica. Com efeito, a cerca de 1100°C, acima da temperatura de ordenamento, ocorre a inversão de monoclinica a triclínica, que examinaremos brevemente em primeiro lugar.

4.1.1. INVERSÃO ALBITE MONOCLÍNICA - ALBITE TRICLÍNICA

Como sabemos, o efeito da temperatura sobre a estrutura dos feldspatos é, essencialmente, o de dilatar as cadeias em cambota e aumentar a dimensão dos sítios catiónicos. Durante o arrefecimento, o esqueleto tende a esmagar-se em torno dos sítios catiónicos, o que nos feldspatos potássicos é impedido pelo maior diâmetro do catião; o átomo de sódio da albite é, porém, demasiado pequeno para esse efeito, de modo que, abaixo da temperatura crítica, o esqueleto tende a enrugar-se em torno do átomo de sódio cuja vibração térmica deixa de ser suficiente para manter o interstício dilatado.

A Fig. 20 representa a vibração conjecturada do átomo de sódio entre quatro posições básicas na albite monoclinica. Se esta hipótese (ainda não directamente demonstrada) for correcta, a albite monoclinica exhibe, em cada momento, uma desordem posicional a longa distância, com domínios ordenados em que o sódio ocupa cada uma das quatro posições possíveis. A explicação desta variabilidade da posição do sódio resulta de, dentro de cada domínio, o alumínio poder ocupar um dos quatro sítios tetraédricos que envolvem o interstício catiónico o que, pelo efeito da assimetria de cargas, determina para o sódio uma posição assimétrica no seu interstício. Note-se, porém, que a desordem posicional do alumínio não pode, por razões de equilíbrio de cargas, ser total, dada a necessidade de ser sempre rodeado por átomos de silício, o que, por sua vez, implica a existência de ordem a curta distância, no mínimo à escala da célula unitária. Neste sentido, a desordem espacial dos feldspatos é essencialmente distinta da das ligas metálicas.

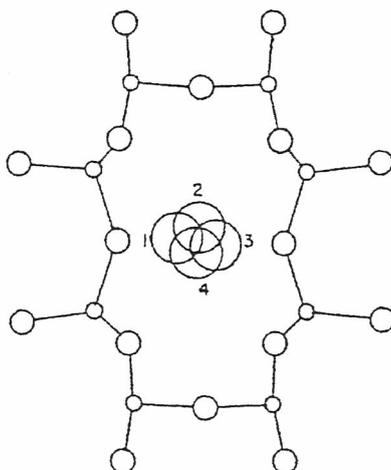


Fig. 19 - Esquema representativo da possível vibração do átomo de sódio em um interstício relativamente grande na albite monoclinica. (2.1)

A transformação da estrutura monoclinica em triclínica é, então, uma simples distorção da rede, demasiado rápida para ser temperada por arrefecimentos rápidos; no entanto, a temperatura de transformação parece ser dependente da história térmica do mineral, conjecturando-se que o seja através da estrutura do ordenamento *Al-Si* a curta distância. Por outro lado, a temperatura de transformação cai rapidamente em função de uma substituição crescente de *Na* por *K*, devido ao facto de a maior dimensão deste travar o esmagamento dos interstícios. Assim, por exemplo, 15% de substituição (em número de átomos) representa uma queda da temperatura de transformação de 1100°C para 700°C. No estado monoclinico existe solução sólida completa entre $NaAlSi_3O_8$ e $KAlSi_3O_8$, embora no estado triclínico, em que o sítio catiónico é menor, a solubilidade do potássio seja muito limitada.

Uma característica importante da transformação monoclinico- triclínico é o facto de, devido à diminuição de simetria, aparecerem quatro possíveis orientações da célula triclínica (uma para cada uma das possíveis posições originais do sódio) que se forma a partir da estrutura monoclinica. Na célula monoclinica, os eixos *c* e *b* (este diádico) são perpendiculares e colocados no plano do espelho; na forma triclínica, a célula distorce-se, os eixos deixam de ser perpendiculares e o espelho e o eixo diádico perdem-se: a distorção é igualmente provável "à esquerda" ou "à direita". Então, durante a nucleação, formam-se regiões com estas duas configurações, cujas fronteiras são planos de macla. Sucede que há duas maneiras diferentes de articular duas destas regiões: se partilham uma direcção *c* comum, com o plano de macla colocado segundo o antigo plano de simetria, a macla diz-se ter a lei da albite; se a direcção comum é *b* e os planos de macla são paralelos ao antigo eixo de simetria, temos a lei da periclina. A Fig. 21 mostra a pequena rotação necessária para relacionar a geminação da albite com a da periclina, resultando que há um total de quatro orientações possíveis com apenas dois modos de articulação entre si.

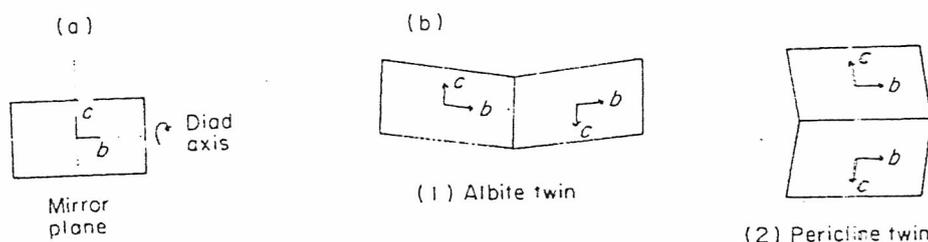


Fig. 20 - (a) célula unitária da albite monoclinica
(b) dois modos diferentes de articular as duas distorções igualmente prováveis da célula original:
(1) com os eixos *c* paralelos, lei da albite; (2) com os eixos (*c*) paralelos, lei da periclina.

O plano de macla da albite tem uma energia de superfície menor, pelo que esta macla é termodinamicamente mais favorecida e, por isso, de longe mais comum que a da periclase.

Durante a nucleação da estrutura triclínica, formam-se os domínios de cada uma das quatro orientações e o resultado é uma estrutura finamente maclada cujo grão só pode engrossar por inversão de um dos domínios, o que constitui uma operação extremamente difícil depois do esmagamento dos sítios catiónicos. Por isso, a finura estrutural persiste até às temperaturas do ambiente exógeno.

Estabilizada assim a estrutura triclínica da albite, existem quatro conjuntos distintos de sítios tetraédricos, designados por $T_1 o$, $T_1 m$, $T_2 o$, $T_2 m$, como se mostra na Fig. 22.

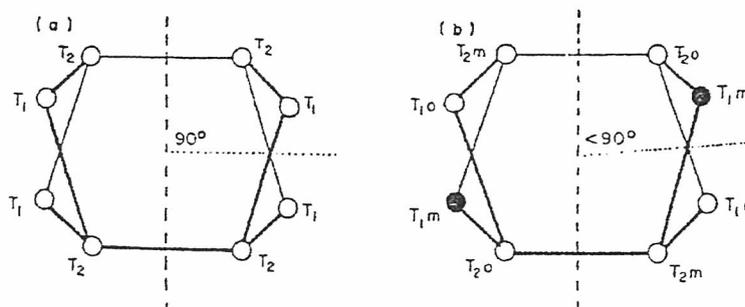


Fig. 21 - (a) estrutura monoclinica da albite com os tetraedros T_1 e T_2 igualmente ocupados por Al e Si; (b) estrutura triclínica da albite em que o Al ocupa o sítio $T_1 o$, resultando em uma quebra da simetria

Com uma razão $Al:Si = 1:3$ é possível formar uma estrutura completamente ordenada mediante a segregação dos alumínio para um apenas desses sítios. Na albite, o alumínio difunde-se para os sítios T_1 porque os tetraedros desse sítio estão mais próximos do átomo de sódio e, portanto, a menor carga, do alumínio é parcialmente compensada pela do sódio. A Fig. 23 mostra a distribuição do alumínio pelos quatro sítios em função da temperatura: no estado desordenado, vale 0.25 para cada sítio, enquanto no estado ordenado vale 1.0 para T_1 e 0.0 para os outros.

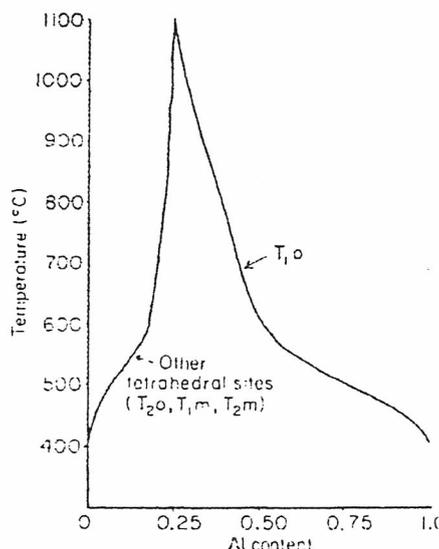


Fig. 22 - Distribuição do Al na albite em função da temperatura: no estado completamente desordenado a taxa de ocupação é de 25%; no arrefecimento, o Al migra para o sítio T_1 a partir dos outros três sítios; a 400°C encontra-se já todo em T_1 .

A albite triclinica desordenada chama-se **albite alta** e a forma ordenada de baixa temperatura chama-se **albite baixa**. A temperaturas intermédias, parecendo, na experimentação laboratorial, estabelecer-se um "equilíbrio" no estado de ordem atingido após longos períodos de recozido; estes estados intermédios costumam chamar-se **albitos intermédias**. Porém, dada a relativa raridade das albitos intermédias nas formações geológicas conhecidas, pensa-se que a **transformação alta-baixa pode não ser contínua**, mas ter uma variação descontínua do parâmetro de ordem a certa temperatura, ainda não determinada.

Embora o problema do tipo de transformação esteja ainda longe de resolvido, discutimo-lo rapidamente, pondo em evidência um dos modos por que tem sido atacado. Em primeiro lugar, é necessário estabelecer um modo prático de medir um parâmetro de ordem: dado que durante o ordenamento há uma variação significativa das dimensões da célula unitária, qualquer propriedade geométrica mensurável relacionada com essas dimensões poderia servir; o problema consiste em identificar tal propriedade e, em seguida, estabelecer o modo como o parâmetro de ordem varia com a temperatura. A Fig. 23 mostra três possibilidades distintas, mas não únicas, o que significa que existem possibilidades intermédias.

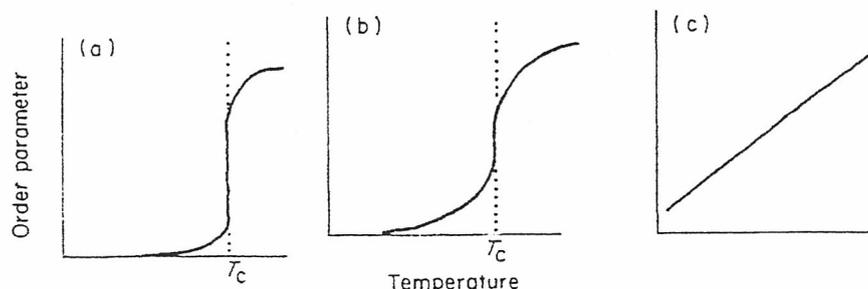


Fig. 23 - Variação do parâmetro de ordem com a temperatura: (a) transformação de primeira ordem; (b) transformação de segunda ordem (c) variação contínua, com um certo grau de ordem associado a cada temperatura.

Para transformações a seco, a velocidade de ordenamento, que exige a permuta $Al-Si$, é extremamente lenta, mas a presença do vapor de água acelera-a de um factor da ordem de 10^7 , o que indica a existência de mecanismos diferentes, embora desconhecidos, nos dois casos. Pensa-se que a presença de prótons (talvez associados com a existência de vazios) possa ser utilizada pelo Al^{3+} para equilibrar localmente a carga com Si^{4+} e, portanto, facilitar a permuta $Al-Si$ na estrutura.

Experiências para determinar o grau de ordem em função da temperatura e do tempo foram feitas por McKENZIE em 1957: entre 980 e 700°C o grau de ordem estabiliza assintoticamente para um valor constante no tempo, sendo esse valor dependente da temperatura a que é conduzido o ensaio; estes resultados parecem implicar a existência de um processo de ordenamento contínuo. Abaixo de 700°C, a situação é muito menos clara mas parece haver indicações de descontinuidade, sendo a velocidade de ordenamento muito maior a baixas temperaturas.

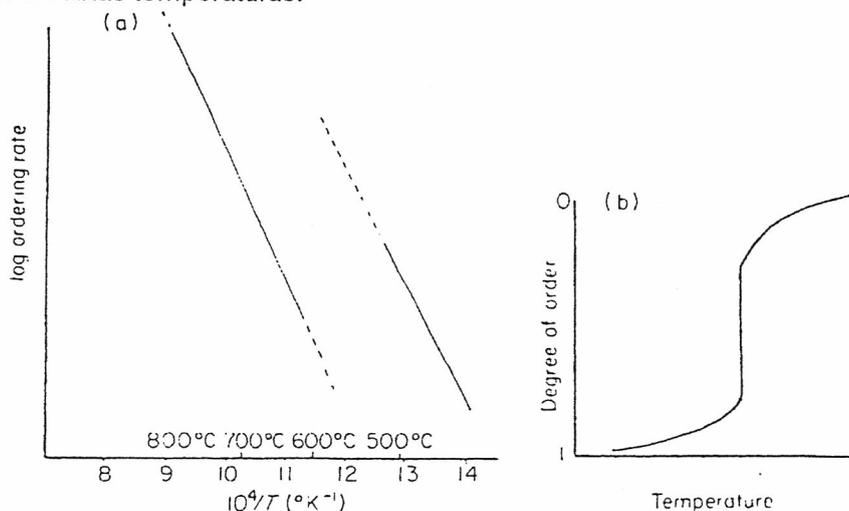


Fig. 24 - (a) Gráfico de ARRHENIUS para a velocidade de ordenamento $Al-Si$ na albite; (b) variação de um parâmetro de ordem com a temperatura, nas condições de (a)

O estudo da cinética do processo de ordenamento em função da temperatura fornece algumas indicações sobre a possível natureza da transformação. Os resultados de McKENZIE foram analisados por McCONNEL e McKIE em 1960 por esta técnica e os resultados apresentados em um gráfico de ARRHENIUS: existe uma nítida quebra no gráfico entre as temperaturas de 700 e de 550°C, o que parece indicar a existência de uma descontinuidade; a linha de baixa temperatura corresponde a velocidades cerca de 500 vezes mais altas que as correspondentes obtidas por extrapolação da linha de alta temperatura, mas os dados não são suficiente claros para permitir distinguir se se trata de transformação de primeira ou de segunda ordem.

A energia de activação para a difusão (dada pela inclinação dos gráficos de ARRHENIUS) é semelhante nos dois casos: $61.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a alta temperatura e $56.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a baixa temperatura; no entanto, o factor de frequência e, portanto, a entropia de activação são mais altos a temperaturas altas; assim, a baixas temperaturas, a energia livre de activação é mais baixa e, portanto, o processo é mais rápido. Este aumento da parte pré-exponencial da expressão da lei de ARRHENIUS pode ser interpretado como resultando de um aumento significativo da variação de energia livre do ordenamento $Al-Si$ abaixo de cerca de 600°C; isto poderia ser consequência de, abaixo dessa temperatura, o estado estável exigir um ordenamento substancialmente maior.

4.2. ORDENAMENTO NOS FELDSPATOS POTÁSSICOS: SANIDINA-ORTÓCLASE-MICROCLINA

A forma desordenada do feldspato potássico que é estável a alta temperatura é monoclinica, com estrutura semelhante à da albite monoclinica. No entanto, a presença na sanidina do ião K^+ , de maiores dimensões, impede o esmagamento da rede e a instauração da simetria triclinica característica da albite de alta temperatura. Embora esse esmagamento possa ser um factor, pensamos que a principal causa da inversão da sanidina monoclinica

em microclina triclínica a temperatura relativamente baixa é o ordenamento *Al-Si* nos sítios tetraédricos. Teoricamente, a inversão monoclínica-triclínica da sanidina à microclina deveria ser muito semelhante à inversão monoclínica-triclínica da albite. O facto de assim não acontecer resulta da extrema lentidão da difusão *Al-Si*, para a qual a escala de tempos é tipicamente geológica e impossível de simular em laboratório.

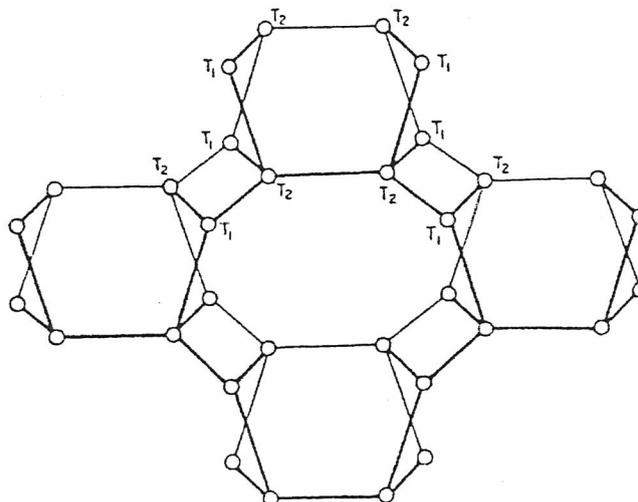


Fig. 25 - Vista perspetiva parcial do arranjo dos tetraedros na estrutura do feldspato, mostrando apenas os centros dos tetraedros.

Na sanidina monoclínica há apenas dois conjuntos de sítios tetraédricos, como mostra a Fig. 26, e, portanto, não é possível a formação de um estado completamente ordenado *Al-Si* com razão 1:3 como exige a estequiometria. Qualquer tendência do alumínio para preferir um sítio em especial leva a torná-lo distinto dos outros e, portanto a uma quebra da simetria. Na estrutura da sanidina há dois sítios possíveis que podem ser preferidos pelo alumínio, o que conduz à característica maclagem cruzada (tecido escocês) característica da microclina, em que a diferença de energia dos planos das maclas da lei da albite e da da periclase é muito menor que no caso da albite. A finura da estrutura resulta, uma vez mais, da lentidão da difusão *Al-Si*.

Na alternativa, o ordenamento pode dar-se apenas em uma escala minúscula, com transições contínuas sobre distâncias da ordem dos 100\AA entre estados que podem descrever-se como tendencialmente triclínicos, mas constituindo uma estrutura globalmente monoclínica característica da *adulária*, uma variedade de feldspato potássico cristalizado directamente a partir do estado líquido nesta forma monoclínica⁽¹⁾, a temperatura muito inferior à de ordenamento. Esta estrutura distingue-se da da maclagem da microclina pela inexistência de fronteiras internas, constituindo, assim, uma alternativa metastável à cineticamente impossível ordenação exigida pela termodinâmica, em que energia de fronteira é substituída em parte por energia elástica de volume.

Um tanto mais complexo, mas de natureza essencialmente idêntica, é o caso da *ortóclase*, igualmente metastável, que ocorre em quase todas as rochas plutónicas, excepto naquelas em que o arrefecimento foi extremamente lento (em que a transição se terá dado directamente da sanidina à microclina), sob a forma de pseudomorfozes de microclina finamente maclada depois de ortóclase. O processo de inversão parece ser do tipo descontínuo, excepto para velocidades de arrefecimento mais altas (mas não o suficiente para que a transformação seja temperada), em que pode ter sido diferente. Pensa-se que neste caso possa ter ocorrido um crescimento de grão dos indivíduos maclados, dando em resultado a formação de zonas em que uma das formas orientacionais predomina sobre a outra, sem que, no entanto, a transformação seja completada. A estas formas só parcialmente equilibradas chamou McCONNEL *microclinas intermédias*.

A Fig. 26 resume as diferentes possibilidades de transformação neste sistema.

¹ A possibilidade de cristalização directa a partir de fase líquida a temperaturas a que, normalmente, já existiriam sólidos há muito tempo resulta da complexidade dos sistemas petrográficos, em que a presença de elementos terceiros pode alterar substancialmente as relações de equilíbrio.

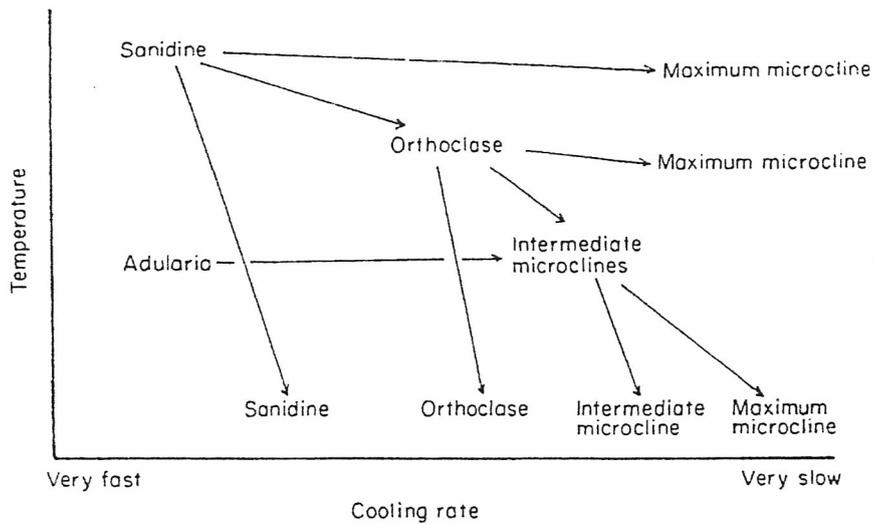


Fig. 26 - Esquemas das transições possíveis no sistema dos feldspatos potássicos em função da temperatura e do tempo.

4.3. TRANSFORMAÇÕES DA ANORTITE

Apesar de com eles poder formar soluções sólidas, a anortite distingue-se dos feldspatos alcalinos de modo drástico:

i) embora o esqueleto básico seja o mesmo, a distribuição $Al-Si$ é afectada pela presença do cátion divalente Ca^{2+} , que exige uma proporção $Al:Si = 1:1$ para manter o equilíbrio de cargas;

ii) uma consequência imediata deste facto é a muito maior tendência da anortite que dos feldspatos alcalinos para formar distribuições ordenadas; assim, a anortite pura permanece ordenada virtualmente até ao seu ponto de fusão.

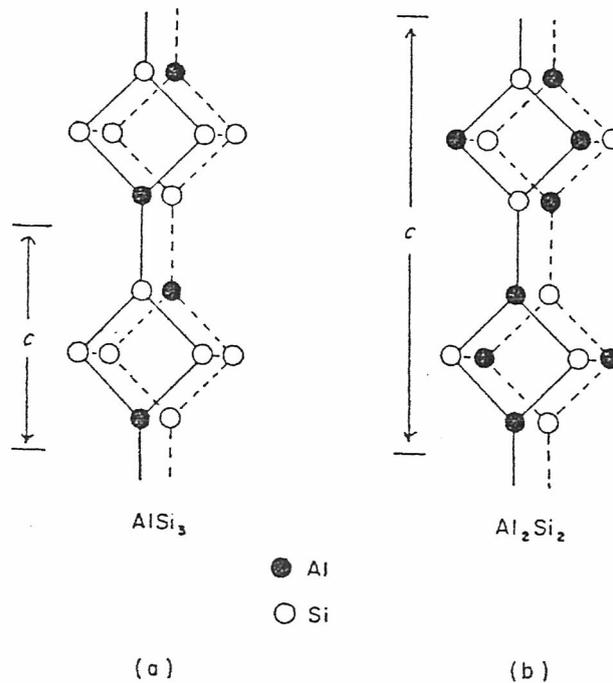
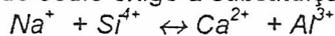


Fig. 27 - Comparação do esqueleto (a) da albite e da microclina ($Al:Si = 1:3$) perfeitamente ordenadas com (b) o da anortite ($Al:Si=1:1$)

iii) a alternância de átomos Al e Si faz com que a célula unitária da anortite tenha o eixo c com o dobro dos da albite de alta temperatura;

iv) a célula unitária é triclinica;

v) a estrutura completamente ordenada só é possível para a anortite pura, porque a adição de sódio exige a substituição acoplada:



que necessariamente introduz um certo grau de desordem.

vi) a altas temperaturas formam-se soluções sólidas desordenadas com a fase albite alta; o campo destas soluções sólidas termina do lado da anortite com a formação da supercélula devida à elevada tendência desta para o ordenamento.

vii) nas plagioclases de composições entre $An_{70}Ab_{30}$ e $An_{90}An_{10}$ a transformação da forma desordenada da albite alta para a estrutura ordenada da anortite pode dar-se durante o arrefecimento; porém, porque uma tal transformação implica a duplicação da célula unitária, aparece a possibilidade de variantes de translação, com as respectivas fronteiras antifásicas, como se representa na figura;

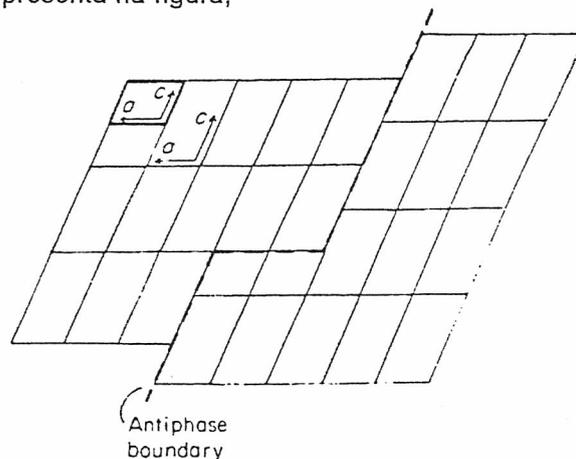


Fig. 28 - Fronteira antifásica formada pela duplicação da célula unitária na estrutura ordenada da anortite.
A célula unitária a traço grosso é a do estado desordenado.

vii) a temperatura de ordenamento diminui à medida que o teor em albite aumenta; isto tem por consequência que as estruturas observadas dependem por vezes fortemente da composição do material: os domínios espaciais são menores nas variedades mais ricas em sódio.

4.4. ORDENAMENTO NA CALCOPIRITE

Como sabemos, o ordenamento dos catiões nos sulfuretos de estrutura simples difere substancialmente do dos silicatos pelo facto de nestes existir uma variedade de sítios intersticiais e de não ocorrerem variações significativas da simetria; nos sulfuretos, pelo contrário, os catiões ocupam interstícios que são fundamentalmente equivalentes no estado desordenado de alta temperatura e que só perdem essa equivalência pelo efeito do próprio ordenamento de baixa temperatura, dando em resultado a formação de supercélulas e superestruturas e o abaixamento drástico da simetria.

Uma outra diferença exprime-se em termos cinéticos: o ordenamento nos sulfuretos é comparativamente muito mais rápido que nos silicatos, de tal forma que os estados desordenados não podem com facilidade ser temperados. Este facto poderia levar a pensar que a metastabilidade fosse um fenómeno raro no caso dos sulfuretos, mas frequentemente não é assim: o arrefecimento de um estado desordenado abaixo do seu limite de estabilidade dá em geral origem ao estado que seja cineticamente mais favorável e não necessariamente ao que for termodinamicamente favorecido; deste modo, o processo de ordenamento frequentemente mascara o comportamento ideal, que pode implicar difusão a longa distância e, portanto, ser mais lento.

Um dos casos extremos, o do ordenamento dos vazios na pirrotite, já aflorado no Capítulo Três, constitui actualmente um dos mais desenvolvidos temas de estudo cinético em mineralogia dos sulfuretos; é, porém, excessivamente complexo para um curso da natureza do nosso.

Limitar-nos-emos, portanto, a um exemplo menos ambicioso e metalogenicamente mais importante, o da calcopirite.

Na calcopirite de composição estequiométrica, $CuFeS_2$, a baixas temperaturas o cobre e o ferro ocorrem ordenados em metade dos sítios tetraédricos de uma estrutura cúbica compacta (faces centradas) de aniões sulfureto. A célula unitária é, portanto, dupla da correspondente ao desordenamento (cf. Capítulo Dois). No estado desordenado é, além disso, possível uma vasta gama de soluções sólidas, das quais examinaremos aqui apenas um dos mais vulgares, o das soluções sólidas de adição da forma $Cu_{1+x}Fe_{1-x}S_2$ ($x \cong 0.125$) que designaremos por **calcopirite hipermetálica**.

No estado desordenado os catiões supranumerários distribuem-se mais ou menos aleatoriamente nos sítios tetraédricos vazios, o que leva a considerar dois aspectos distintos do ordenamento:

- i) quais os sítios que ficam ocupados e quais os que ficam vazios;
- ii) como se distribuem os catiões Cu e Fe nos sítios ocupados.

Esta simples observação aponta desde logo para a possibilidade de existência de vários estados de ordem parcial. A rapidez da cinética das respectivas transformações permite a sua observação ao microscópio electrónico de transmissão durante ciclos de aquecimento e arrefecimento. Os resultados mostram que para uma composição próxima de $Cu_9Fe_9S_{16}$ ($x = 0.125$) podem formar-se três fases superestruturais dependendo da velocidade de arrefecimento que se designam por *I*, *II* e *III* no diagrama TTT semiquantitativo da figura.

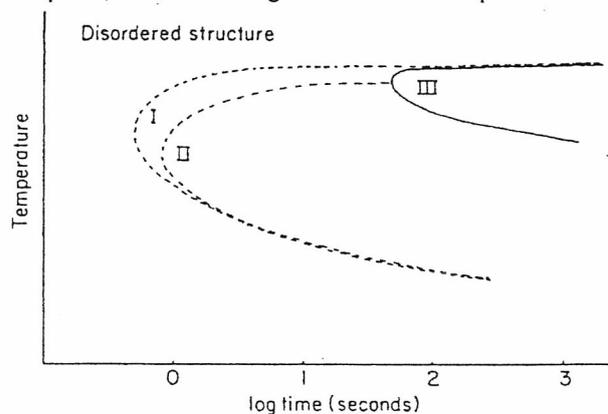


Fig. 29 - Diagrama TTT para o ordenamento da calcopirite hipermetálica; as fases *I* e *II* são metastáveis relativamente à fase *III* e formam-se durante os arrefecimentos mais rápidos.

O primeiro ponto que deve notar-se é que existe uma fase termodinamicamente estável (*III*) que se forma por arrefecimento lento; a velocidades de arrefecimento superiores formam-se estados metastáveis. A velocidades de arrefecimento muito elevadas, pode mesmo obter-se a têmpera da estrutura desordenada; a velocidades mais moderadas, forma-se a fase *I* que mantém a célula cúbica mas com um período dobrado devido a ordenamento dos sítios vagos.

Arrefecimentos ainda mais lentos dão origem à fase *II* com passagem, pelo menos parcial pela fase *I*; esta fase *II* é ainda cúbica, mas com nova duplicação da célula unitária, o que implica um novo ordenamento parcial, provavelmente dos catiões. O diagrama TTT mostra que esta estrutura se pode conservar a temperaturas próximas das do ambiente exógeno, na medida em que a temperatura de corte cinético da fase estável *III* lhe é superior. A microestrutura e o comportamento ulterior no recozido mostram que a fase *II* não é ainda completamente ordenada; com efeito, tem um aspecto pontilhado, denunciador de pequenas tentativas locais de transformação em outra fase; que assim é, é confirmado, durante o recozido, pelo crescimento progressivo dessas regiões perturbadas e a sua transformação em lamelas da fase *III*.



Fig. 30 - Microfotografias electrónicas de transmissão da calcopirite hipermetálica:
 (a) fase II com nítidos sinais de perturbação;
 (b) aparecimento de lamelas de fase III por recozido

Na alternativa, a fase II pode desenvolver uma textura em “escocês” que se desenvolve progressivamente em uma fina maclagem da fase III cujo crescimento preferencial de uma das modulações acaba por dar origem a uma fase III homogénea, o que faz lembrar a transformação da sanidina desordenada em microclina e em ortóclase.

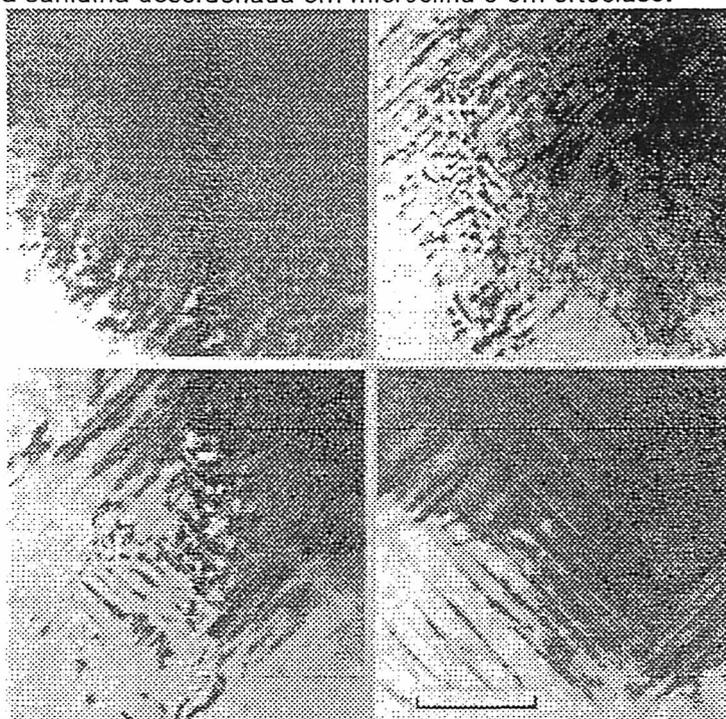


Fig. 31 - Microfotografias electrónicas de transmissão da calcopirite hipermetálica:
 outra forma de passagem da fase II à fase III

Estas observações têm grande valor na interpretação dos dados mais convencionais. Com efeito, nesta região de composições são conhecidas duas fases minerais naturais

- a talnahkrite, de composição teórica $Cu_9Fe_8S_{16}$;
- a mooihokite, de composição teórica $Cu_9Fe_9S_{16}$.

que, classicamente, se supunham distintas e estáveis. No entanto, a microscopia electrónica de transmissão mostra que a suposta talnahkrite tem microestrutura idêntica à da fase II produzida nestes ensaios, enquanto a mooihokite a tem análoga à da fase III. A interpretação que damos a estes factos é a de que a mooihokite é, efectivamente, a fase estável determinada experimentalmente, enquanto a talnahkrite é apenas uma forma metastável correspondente a uma composição que, geometricamente, não permite uma ordenação completa. Uma vez mais, é evidente a analogia com as relações entre a microclina e a ortóclase.

4.5. TRANSFORMAÇÕES DA CUBANITE

O caso das transformações sofridas pela cubanite no arrefecimento é nitidamente mais complexo que o da calcopirite hipermetálica na medida em que implica conjuntamente transformações estruturais de ordenamento e exsolução. Em consequência, a transformação é fortemente irreversível: a forma de baixa temperatura transforma-se na de alta por aquecimento, mas o arrefecimento desta produz exsolução de calcopirite.

Acima de 210°C a cubanite CuFe_2S_3 , cai dentro do grande campo de soluções sólidas de alta temperatura do diagrama de fases Cu-Fe-S da Fig. 11 do Capítulo Três. Estas soluções sólidas têm estrutura formada por empacotamento denso de aniões sulfureto com quantidades variáveis de Cu e Fe desordenadas nos sítios tetraédricos, do tipo da blenda. A cubanite alta corresponde a uma composição estequiométrica dentro deste campo.

Na natureza, a cubanite ocorre em forma de baixa temperatura, frequentemente em lamelas de exsolução dentro da calcopirite e tem uma estrutura baseada no arranjo hexagonal compacto dos aniões sulfureto, sendo, portanto, do tipo wurzite e o ordenamento dos catiões produz uma superestrutura ortorrômbica; designaremos esta fase por **cubanite baixa desordenada**. Por aquecimento, esta fase sofre uma sucessão de transformações: em primeiro lugar, os catiões desordenam-se formando o que chamaremos a **cubanite baixa desordenada**; a temperaturas da ordem de 210°C , esta transforma-se, por sua vez na forma cúbica desordenada chamada **cubanite alta**.

A transformação ordem-desordem entre as cubanites baixas é, experimentalmente, perfeitamente reversível; a transformação em cubanite alta, porém, não o é: embora a transformação estrutural de hexagonal compacta a cúbica de faces centradas seja relativamente rápida por aquecimento, a inversa é extremamente lenta, de modo que nunca foi conseguida experimentalmente.

É então evidente que a evolução por arrefecimento em condições experimentais constitui um comportamento metastável alternativo. O problema está em saber qual ou quais são essas alternativas. Considerando que o ordenamento dos catiões é, nos sulfuretos, um processo muito mais rápido que a transformação estrutural, poderemos supor que, em uma primeira fase, ocorra ordenamento no arrefecimento da cubanite alta.

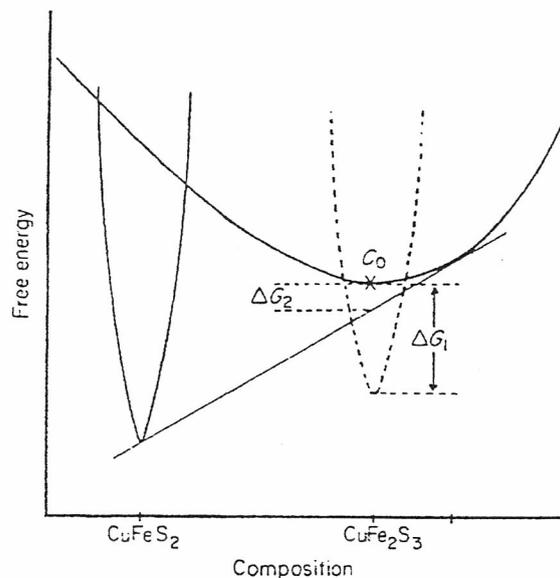


Fig. 32 - Diagrama de energias livre hipotético para parte do sistema $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$:
a traço grosso: forma desordenada (solução sólida);
a traço fino: calcopirite; a tracejado: cubanite

Ora, sucede que nem todas as composições podem dar origem a estruturas ordenadas; por exemplo, com uma proporção $\text{Cu}:\text{Fe} = 1:2$, é geometricamente impossível a ordenação dentro de uma estrutura cúbica compacta sem formação de uma superestrutura hexagonal; assim, o simples ordenamento dos catiões não é, portanto, uma alternativa plausível para a cubanite de alta.

Porém, uma composição que pode formar uma superestrutura simples da forma cúbica por ordenamento de catiões é a correspondente a $\text{Cu}:\text{Fe} = 1:1$, isto é, como sabemos, a calcopirite, sendo, como vimos, admissível um certo grau de desordem composicional, mas

que não se estende até $Cu:Fe = 1:2$. Assim, a exsolução da calcopirite por arrefecimento experimental da cubanite alta interpreta-se como correspondente à redução da energia livre resultante deste ordenamento catiónico particular.

Uma interpretação possível é a dada pelo diagrama de energias livres da figura: embora a força motora ΔG_f da formação da cubanite (composição C_0) seja maior, a alternativa da exsolução de uma pequena quantidade de calcopirite no seio de uma cubanite alta desordenada mais rica em ferro.