

CAPÍTULO DOIS

TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS:
UM PONTO DE VISTA DINÂMICO SOBRE A CRISTALOGRAFIA

ÍNDICE DO CAPÍTULO

1. CONCEITOS.....	3
1. ALGUMAS TRANSFORMAÇÕES SIMPLES.....	4
1.1. POLIMORFISMO	4
1.2. TRANSFORMAÇÕES ORDEM-DESORDEM	5
1.3. EXSOLUÇÃO	6
2. TÉCNICA INSTRUMENTAL	7
2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	7
2.2. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X.....	8
2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISSÃO.....	8
3. INSTRUMENTOS TEÓRICOS	10
3.1. TERMODINÂMICA	10
3.2. MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO	10
3.3. MODELOS DE DIFUSÃO.....	11
3.4. CINÉTICA	13
4. TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS E HISTÓRIA GEOLÓGICA	15
5. CARACTERÍSTICAS DAS ESTRUTURAS DE ALTA TEMPERATURA.....	15
5.1. OS DESORDENAMENTOS DE ALTA TEMPERATURA.....	15
5.1.1. <i>DESORDEM POSICIONAL</i>	16
5.1.2. <i>DESORDEM ESTRUTURAL</i>	18
5.1.3. <i>DESORDEM SUBSTITUCIONAL</i>	19
5.1.4. <i>DESORDEM TOPOLÓGICA</i>	21
5.2. PARÂMETROS DE ORDEM A CURTA E LONGA DISTÂNCIA.....	22
6. DESORDEM E ENTROPIA: RELAÇÃO COM A ENERGIA LIVRE	25
7. SOLUÇÕES SÓLIDAS	27
7.1. SOLUÇÕES SÓLIDAS DE SUBSTITUIÇÃO	28
7.2. SOLUÇÃO SÓLIDA DE OMISSÃO.....	31
7.3. SOLUÇÕES SÓLIDAS INTERSTICIAIS, OU DE ADIÇÃO	32

1. CONCEITOS

Ao longo de uma história frequentemente longa, mesmo em termos de tempo geológico, um mineral encontra-se sujeito a frequentes variações do seu ambiente físico-químico desde que cristaliza, a partir de um banho em fusão, de uma solução ou de um vapor.

Em certo contraste com o que poderia parecer depreender-se das afirmações dos capítulos anteriores (a propósito das regras de PAULING e da óbvia rigidez geométrica da Cristalografia) e contrariamente ao ponto de vista do leigo, ou do senso comum, **um mineral não é um corpo essencialmente inerte**, absolutamente estável perante as variações do seu ambiente. Muito pelo contrário, uma das características mais notáveis dos minerais é a sua capacidade para reagir a essas variações, adaptando a sua estrutura interna e/ou a sua composição aos novos ambientes em que se encontram mergulhados; sucede apenas que, em comparação com as adaptações sofridas pelos seres vivos, as adaptações dos minerais são minúsculas e mesmo subtis.

Ora, a noção que temos da estabilidade da maior parte dos minerais resulta precisamente da sua alta capacidade de sobreviver a largas gamas de condições exteriores à custa de pequenas modificações internas que os não fazem perder a sua identidade.

Esta reactividade dos minerais às modificações do seu ambiente não significa, porém, qualquer semelhança com os seres vivos, dos quais se costuma, erradamente, dizer que se caracterizam precisamente por reagirem ao ambiente.

Com efeito, a distinção fundamental entre o mineral e o ser vivo resulta de aquele, face a um ambiente estável, encontrar em geral um estado de equilíbrio, chegado ao qual não volta a modificar-se sem que ocorram drásticas modificações externas. O ser vivo, pelo contrário, encontra-se permanentemente em um estado altamente instável, mesmo quando o meio ambiente se não modifica por si; em consequência desta instabilidade, e ao contrário do mineral, o ser vivo está constantemente a alterar o seu meio ambiente.

Na realidade, aquilo que está em questão é a extensão da gama de condições em que o ser, vivo ou não, subsiste sem modificações substanciais da sua organização e a diferença consiste na estratégia especial dos seres vivos, criada pelo próprio processo evolutivo, que consiste em mudar de posição ou de ambiente e/ou de modificar o modo como afecta o ambiente imediatamente envolvente de modo a garantir a persistência do essencial da sua organização interna.

Por outro lado não há qualquer contradição entre estes factos e as afirmações dos capítulos anteriores: na realidade é esta capacidade de adaptação às condições exteriores que gera a estabilidade das espécies minerais; com efeito, face a variações das condições externas, uma espécie mineral ou é estável e sobrevive na natureza, ou se torna instável e se modifica, evoluindo para novas formas estáveis dentro da mesma espécie; em geral, só perante modificações drásticas das condições ambientes é que se verifica transição para uma nova espécie mineral.

O caso dos vírus é típico: compartilhando as características dos seres vivos com as dos minerais (até porque, ou são cristais ou cristalizam quando as condições ambientes são adversas) conseguem uma espantosa gama de condições de estabilidade. Daí a extrema dificuldade em encontrar drogas que os destruam sem literalmente destroçar as células em que vivem; daí a facilidade com que, sob a acção de drogas, mesmo que lhes não sejam dirigidas, se modificam subtilmente, constituindo constantemente novas estirpes.

Essas adaptações aos diversos ambientes a que os minerais se encontram sujeitos podem tomar a forma de alterações mais ou menos subtis das distâncias e posições relativas entre átomos e/ou iões (transformações de curto alcance) ou de transformações estruturais de grande extensão espacial (transformações de longo alcance); podem envolver simples transformações dos arranjos de átomos e/ou iões (transformações topoquímicas) ou transformações da composição química global do mineral (transformações aloquímicas) mediante reacções com o seu meio ambiente, sem que, necessariamente, a espécie mineral varie (graças a uma certa latitude da sua composição química, tal como especifica a sua definição).

Nestas condições, um dos objectivos mais importantes do estudo da Mineralogia é a compreensão dos processos de transformação a que se encontram sujeitos os minerais em

resposta a simples variações da pressão e/ou da temperatura do meio ou a complexas modificações do seu ambiente químico, porque essa compreensão nos fornece a chave para o esclarecimento da história geológica do mineral, que se encontra gravada em código na sua microestrutura. A Geologia, como ciência histórica que é, não pode, naturalmente, ficar indiferente a esta possibilidade.

A tarefa de estudar o comportamento dos minerais em resposta às variações do seu ambiente é, porém, extraordinariamente dificultada pelo facto de ser frequentemente impossível realizar experimentação significativa em uma escala de tempo praticável no laboratório, porque muitas das transformações geologicamente interessantes são extremamente lentas; com efeito, realizando-se a maior parte delas mediante movimentação de átomos ou iões através de redes cristalinas densamente empacotadas e sob a acção de campos de forças relativamente fracos, os resultados só se tornam evidentes após intervalos de tempo muito longos, na maioria dos casos, impraticáveis à escala da vida humana.

Por esse facto, torna-se frequentemente necessário recorrer a métodos alternativos indirectos, deduzindo dos dados disponíveis sobre as microestruturas dos minerais as características dos mecanismos de reacção e as respectivas velocidades; tal não pode, porém, ser conseguido sem um conhecimento razoavelmente detalhado da natureza dos mecanismos que, à escala atómica, actuam nas redes cristalinas dos minerais e dos respectivos parâmetros cinéticos.

Contrariamente às respostas dos seres vivos às modificações do seu ambiente, que são regidas por leis e princípios muito complexos, as adaptações sofridas pelos minerais encontram-se sujeitas a um princípio único muito simples: todas elas se processam no sentido de diminuir a energia livre (isto é, a energia armazenada na rede cristalina e capaz de se transformar em outras formas de energia) do mineral ou do conjunto de minerais nas novas condições.

A compreensão das transformações sofridas pelos minerais é fundamental não só para o esclarecimento da sua história geológica individual, mas também para a compreensão de fenómenos que se desencadeiam em escalas imensamente mais vastas que as dos grãos minerais envolvidos.

Um exemplo típico e particularmente actual é a interpretação do paleomagnetismo das rochas, que forneceu a primeira prova cabal da existência do mecanismo geológico conhecido por tectónica de placas e que ainda hoje constitui o principal meio de datar os movimentos dele resultantes.

Usaremos aqui o termo **transformação** em um sentido muito geral que inclui tanto as transformações estruturais sem variação da composição química global (transformações **topoquímicas**) como as transformações químicas propriamente ditas (**aloquímicas**).

Dado que,

i) nos processos endógenos, o principal factor de transformação dos minerais é a variação da temperatura,

ii) os efeitos da temperatura sobre os materiais cristalinos são relativamente mais fáceis de descrever em termos matemáticos que os da pressão, concentrar-nos-emos inicialmente nas transformações que ocorrem em função da temperatura, que são as geralmente mais fáceis de estudar em laboratório e, por isso, as mais bem conhecidas neste momento. Deve, porém, ficar desde já bem claro que os princípios metodológicos utilizados no estudo de transformações mais complexas, tais como as ocorrentes na meteorização e no metamorfismo são exactamente os mesmos.

1. ALGUMAS TRANSFORMAÇÕES SIMPLES

1.1. POLIMORFISMO

A transformação mineralógica mais simples que se conhece é a **inversão ou transformação de uma forma estrutural a outra**, sem qualquer variação da composição química do mineral, em função, por exemplo, de uma variação de temperatura.

Este fenómeno, chamado **polimorfismo**, é muito corrente e pode ser ilustrado pelas diferentes formas estáveis conhecidas da sílica, SiO_2 .

Na figura estão representados os diversos campos de estabilidade conhecidos para a sílica em um domínio que, na temperatura, se estende desde os 0 aos 2000 C e, na pressão, se estende de 0 a 50 Kbar (1 Kbar = 1000 bar = 1000 atm). Para se dar conta do significado e interesse deste diagrama, o leitor procurará, por meio dos conhecimentos geológicos que já possui, determinar quais são os limites de profundidade aproximadamente correspondentes a estes valores.

Cada uma das seis estruturas cristalinas indicadas no diagrama (quartzo alfa, quartzo beta, tridimite, cristobalite, coesite), tal como a estrutura líquida, é estável apenas dentro dos limites da sua região específica de pressão e temperatura assinalada no diagrama: assim, por exemplo, nas condições normais de pressão e temperatura (0 C, 1 bar) há apenas uma fase estável, o quartzo alfa, também chamado por isso quartzo de baixa temperatura ou, simplesmente, quartzo de baixa.

No entanto, em certas rochas expostas à superfície da terra, isto é em condições em que apenas deveria existir quartzo alfa, encontram-se por vezes tridimite ou cristobalite ou coesite; significa isto que a transformação destas estruturas em quartzo alfa deveria ter ocorrido, mas que a lentidão da transformação não permitiu ainda que se concretizasse; por outro lado, resulta evidente, que nas condições normais de pressão e temperatura, as redes cristalinas da tridimite, da cristobalite e da coesite se devem encontrar mais ou menos severamente deformadas e/ou sujeitas a tensões anormais.

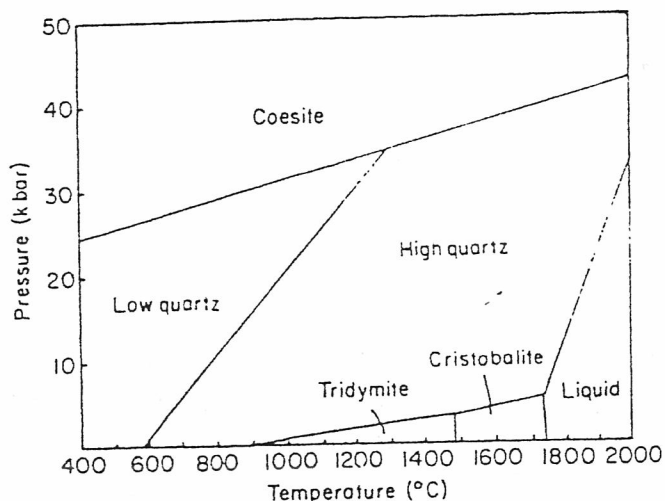


FIG.1 - Campos de estabilidade de alguns polimorfos da sílica

Observar-se-á, também, que por vezes se encontram, mesmo dentro dos limites deste diagrama, outras formas e estruturas cristalinas da sílica (como a stishovite, por exemplo) mas que, tal como nos casos citados, são estruturas fora do equilíbrio.

Estes problemas cinéticos, isto é, de velocidade de transformações que idealmente poderiam considerar-se instantâneas mas que, em dadas condições reais de pressão e temperatura, efectivamente o não são, constituem, pelas razões apontadas, problemas muito comuns em Mineralogia.

O polimorfismo é um fenómeno muito comum em Mineralogia porque as diferentes estruturas cristalinas assumidas por um dado composto químico dependem largamente da temperatura e da pressão a que ele cristaliza; uma vez bem compreendido o comportamento das transições polimórficas ou inversões de fase, podem definir-se com razoável segurança as condições em que se formou um determinado mineral. O estudo do polimorfismo apresenta, assim, elevado interesse no esclarecimento da história dos corpos geológicos, sejam eles os simples minerais ou mesmo as rochas que deles são formadas.

1.2. TRANSFORMAÇÕES ORDEM-DESORDEM

Uma transformação mais subtil que a do simples polimorfismo é a transformação ordem-desordem.

O exemplo mais simples de tal fenómeno ocorre em ligas metálicas de elementos com raios atômicos da mesma ordem de grandeza e com as mesmas cargas eléctricas.

Considere-se a figura que representa dois estados possíveis de uma liga AB de dois elementos A e B em proporções sensivelmente iguais e suponha-se que, a uma dada tempe-

ratura, essa liga se encontra completamente **desordenada**, isto é, que, dentro de um retículo regular, os átomos dos dois metais se encontram colocados em **posições completamente aleatórias**, como se encontra representado na figura da esquerda.

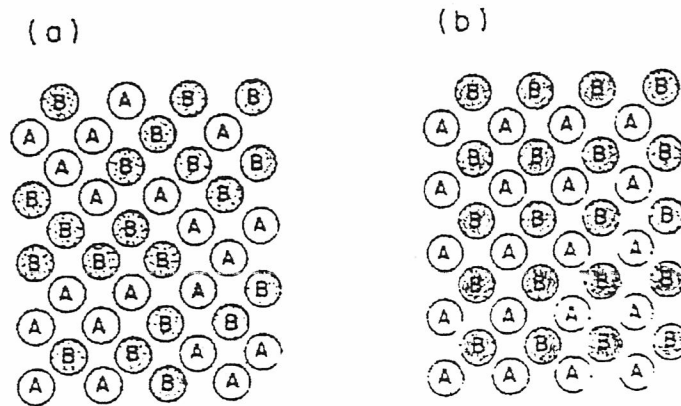


FIG. 2 Distribuição desordenada (a) e ordenada (b) dos elementos A e B de uma liga metálica

Suponhamos também que, a uma temperatura mais baixa, existe uma definida tendência para cada um dos átomos se rodear de átomos de natureza diferente; se tal suceder, poderá formar-se um estado de **ordem completa** como o representado na figura da direita. A alguma temperatura intermédia deverá então verificar-se transformação do estado desordenado em estado ordenado.

Este tipo de transformação tem sido muito estudado pelos metalurgistas nas ligas e, embora a estrutura da maior parte dos minerais seja muito mais complexa que a dos metais, transformações semelhantes ocorrem também com frequência nos minerais. Estas transformações ordem-desordem nos minerais são notáveis pela sua lentidão, como sucede nos feldspatos e nas piroxenas; por isso pode estudar-se com grande facilidade a sua evolução no decorrer do tempo mediante a observação muitos dos estados intermédios entre a ordem completa e a desordem completa.

Assim, a lentidão das transformações, sendo uma praga do ponto de vista experimental, torna-se uma bênção do ponto de vista da observação, desde que disponhamos, com a indispensável base físico-matemática, de teorias capazes de permitir a interpretação de tais observações.

Deste modo, torna-se evidente que a Mineralogia, tendo uma base experimental ainda muito reduzida, é, essencialmente, uma ciência em que se combinam harmoniosamente os métodos de observação, por vezes altamente sofisticados, com os métodos teóricos.

1.3. EXSOLUÇÃO

Nos dois tipos anteriores de transformação não ocorrem transportes de átomos a grandes distâncias, mas apenas alguns pequenos reordenamentos mais ou menos locais; por esse facto, não houve transformação substancial da composição química. Há, porém, muitos casos em que, sob certas condições, uma fase mineral homogénea pode vir a decompor-se em duas regiões de composição diferente, dando origem a duas novas fases ambas homogéneas mas diferentes. Isto sucederá quando, partindo de um estado de total desordem em uma liga AB como a do caso anterior, a tendência a baixa temperatura for para cada um dos átomos se rodear de átomos idênticos: no estado ordenado, o sistema não será então homogéneo, mas formado por, pelo menos, duas regiões de composição diferente, formando duas fases homogéneas distintas. Estas duas fases homogéneas constituem um outro tipo de estado completamente ordenado.

É um estado deste novo tipo que se encontra representado na figura.

Um processo deste tipo chama-se correntemente de exsolução porque a fase homogénea AB pode ser considerada como uma solução sólida de A em B ou vice-versa, por analogia com o que se passa nos líquidos. Porque um tal processo envolve movimentos dos átomos muito mais extensos que no caso anterior, ele tende a ser ainda mais lento. É, portanto, frequente poder observar-se a ocorrência de estados não estáveis em evolução tão

Exsolução
solução sólida

lenta que mais parece completamente "congelada". Existe, portanto, também aqui a possibilidade de estudar a evolução da transformação ao longo do tempo e de observar muitos dos estados intermédios por que passa a estrutura cristalina no decorrer da transformação.

Os processos de exsolução e de ordenamento local não devem ser considerados como mutuamente exclusivos: existem muitos casos em que ocorrem simultânea ou mesmo concorrentemente, criando situações que, embora muito complexas, podem fornecer importante informação sobre a história da evolução térmica do mineral.

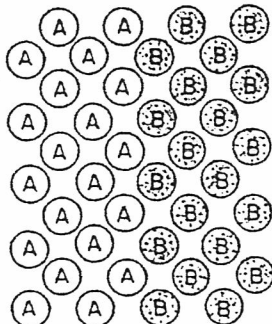


FIG. 3 - Separação dos elementos A e B de uma liga por exsolução

2. TÉCNICA INSTRUMENTAL

Para estudar as transformações mencionadas, tornam-se necessários instrumentos capazes de fornecer as ampliações necessárias para se tornar possível a observação da evolução das transformações em uma escala muito fina (idealmente, da ordem da célula unitária), sendo simultaneamente necessária informação estrutural e química sobre as regiões observadas.

Por oposição aos simples meios de observação macroscópica dos caracteres morfológicos externos dos cristais (que, como vimos, desempenharam papel historicamente muito importante no desenvolvimento da Cristalografia), os grandes meios instrumentais de que dispomos hoje para estudar as propriedades e a estrutura interna dos minerais são, por ordem crescente de finura, a **microscopia óptica**, a **difracção de Raios X** e a **microscopia electrónica de transmissão**.

2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

O interesse da microscopia óptica no estudo da estrutura interna dos minerais resulta do facto de, em consequência de as propriedades direccionais dependerem fortemente dessa estrutura, os minerais apresentarem frequentemente anisotropia nos efeitos que exercem sobre a propagação das radiações electromagnéticas no seu interior. Esta anisotropia (da velocidade, ou do índice de refração e também da absorção) faz-se sentir não só em relação à direcção da propagação mas também (por exemplo, para a propagação segundo a normal a uma lâmina de faces paralelas) em relação à direcção de vibração do vector campo eléctrico (que define, com a direcção de propagação, o plano de polarização da onda).

Ora, dado que as redes cristalinas têm escalas espaciais próprias, elas actuam de modo diferente sobre as radiações electromagnéticas de diferentes comprimentos de onda, mesmo dentro da gama relativamente estreita dos comprimentos de onda da radiação visível; estas diferenças de actuação traduzem-se, ao nível da microscopia, por efeitos cromáticos característicos.

Por outro lado, utilizando esta anisotropia, torna-se possível construir dispositivos - ditos **polarizadores** - que da luz natural (não polarizada porque resultante da sobreposição de ondas provenientes de diferentes átomos que emitem independentemente uns dos outros) filtram todas as componentes do campo eléctrico normais a um dado plano.

Toma-se então possível estudar as características da anisotropia da propagação através de uma lâmina de cristal suficientemente delgada para ser transparente, iluminando-a com luz proveniente de um polarizador e examinando-a através de um outro polarizador, dito, neste caso, **analizador** (microscopia óptica de transmissão).

No caso dos minerais opacos, procede-se de modo semelhante, mas sobre o feixe reflectido por uma superfície polida do mineral (**microscopia óptica de reflexão**)

2.2. DIFRACTOMETRIA DE RAIOS X

O fundamento físico-matemático geral da difractometria de Raios X é demasiado complexo para poder ser aqui abordado com um mínimo de rigor; porém, uma das suas formas mais simples pode compreender-se com alguma facilidade: **cada série de planos reticulares paralelos pode funcionar, para um feixe colimado de Raios X, como uma série de planos reflectores** ⁽¹⁾; os respectivos feixes reflectidos são paralelos e apresentam entre si atrasos de fase que dependem do distanciamento entre os planos, do ângulo de incidência e do comprimento de onda do feixe; desses atrasos de fase resultam **interferências** que, apenas em condições muito bem definidas, produzem reforço do feixe reflectido; ora, as direcções dos feixes reflectidos reforçados são fáceis de identificar através da impressão de placas fotográficas convenientemente colocadas; conhecido que seja o ângulo de incidência e o comprimento de onda incidente, a distância entre os planos reticulares determina-se com facilidade mediante a lei de BRAGG.

Procedendo deste modo para todas as reflexões obtidas para diversas incidências e, eventualmente, para uma gama de comprimentos de onda do feixe incidente, pode conseguir reconstituir-se a rede cristalina do mineral - mas não sem grande trabalho e habilidade. Identificada esta e conhecida a composição química da célula unitária, as regras de combinação adequadas, do tipo das de PAULING, a determinação da estrutura do mineral torna-se possível.

2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISSÃO

O microscópio electrónico de transmissão é actualmente o instrumento ideal para este tipo de estudo e a larga difusão do seu uso nos últimos decénios tem contribuído largamente para o aprofundamento do nosso conhecimento dos processos de transformação que afectam os minerais.

O microscópio electrónico é um aparelho semelhante ao microscópio óptico, mas em que os feixes utilizados não são de luz mas de electrões. Em virtude da curiosa propriedade quântica das pequenas partículas como são os electrões, de se comportarem, dadas certas condições adequadas, como se fossem verdadeiros feixes de ondas, os electrões podem sofrer fenómenos em tudo idênticos aos característicos das ondas, nomeadamente reflexões, refacções e difracções. O microscópio electrónico explora esta propriedade quântica dos electrões criando as condições necessárias para que esta se manifeste. O desvio dos feixes necessário para criar a imagem faz-se, não por meio de lentes convencionais, mas por meio de "lentes" electromagnéticas que não são senão regiões do espaço em que campos electromagnéticos adequadamente controlados produzem os desvios desejados dos electrões.

Para tornar possível a **microscopia electrónica de transmissão**, o espécime mineral tem que apresentar-se com espessura suficientemente pequena para ser transparente ao feixe de electrões. Em um microscópio de 100 KV (a tensão que acelera os electrões é uma medida da sua energia) o espécime tem, para ser transparente ao feixe, que ser levado a uma espessura de 0.05 a 0.5 micron, dependendo da densidade do mineral, o que desde logo põe delicados problemas de preparação da amostra. Sem pretender entrar nos pormenores, aliás complexos, da física do microscópio electrónico, daremos aqui as indicações mínimas necessárias para que o leitor possa compreender e interpretar algumas micrografias electrónicas de transmissão.

O feixe electrónico é difractado pela rede cristalina do espécime (de modo análogo ao que sucede com os Raios X) e os raios difractados interferem uns com os outros; em consequência, a intensidade dos feixes electrónicos difractados depende

- a) das dimensões da célula unitária e
- b) da posição da rede cristalina em relação ao feixe incidente;

⁽¹⁾ O leitor que possua, da Óptica a noção mínima do princípio de HUYGHENS pode demonstrá-lo com toda a facilidade.

Logo, a intensidade do feixe que, não substancialmente desviado pela difracção, continua o seu trajecto ao longo do eixo óptico do instrumento e contribui para formar a imagem depende destas duas características da amostra (visto que os feixes desviados pela difracção são retidos pelo diafragma colocado no plano focal da objectiva); torna-se, portanto, possível, distinguir, pela iluminação da imagem, os grãos dos diferentes minerais da amostra e, mesmo, as diferentes orientações dos diversos grãos do mesmo mineral, podendo chegar a distinguir-se, por exemplo, os diferentes indivíduos de uma macla.

Esta técnica de observação, dita de **campo claro**, aproveita para a formação da imagem apenas os feixes não substancialmente desviados.

Porém, na técnica de **campo escuro**, podem formar-se imagens, selectivamente, a partir dos feixes desviados por difracção; dado que a difracção depende das características do retículo cristalino, esta técnica, afim da difractometria de raios X convencional, proporciona importante informação de natureza estrutural, nomeadamente sobre finos intercrescimentos e defeitos estruturais.

No entanto, para se obter informação completa sobre a estrutura de um dado grão torna-se necessário recorrer a combinações adequadas destas e de outras técnicas de modo a permitir um eficaz tratamento quantitativo, como a difractometria de raios X ou a difractometria de neutrões; eventualmente utilizar-se-á também a micro-sonda electrónica que, mediante a identificação do espectro da radiação electromagnética emitida por fluorescência pela amostra quando atingida por um feixe electrónico de alta intensidade e altamente focado, permite a identificação dos elementos presentes na amostra e mesmo, eventualmente, o seu doseamento.

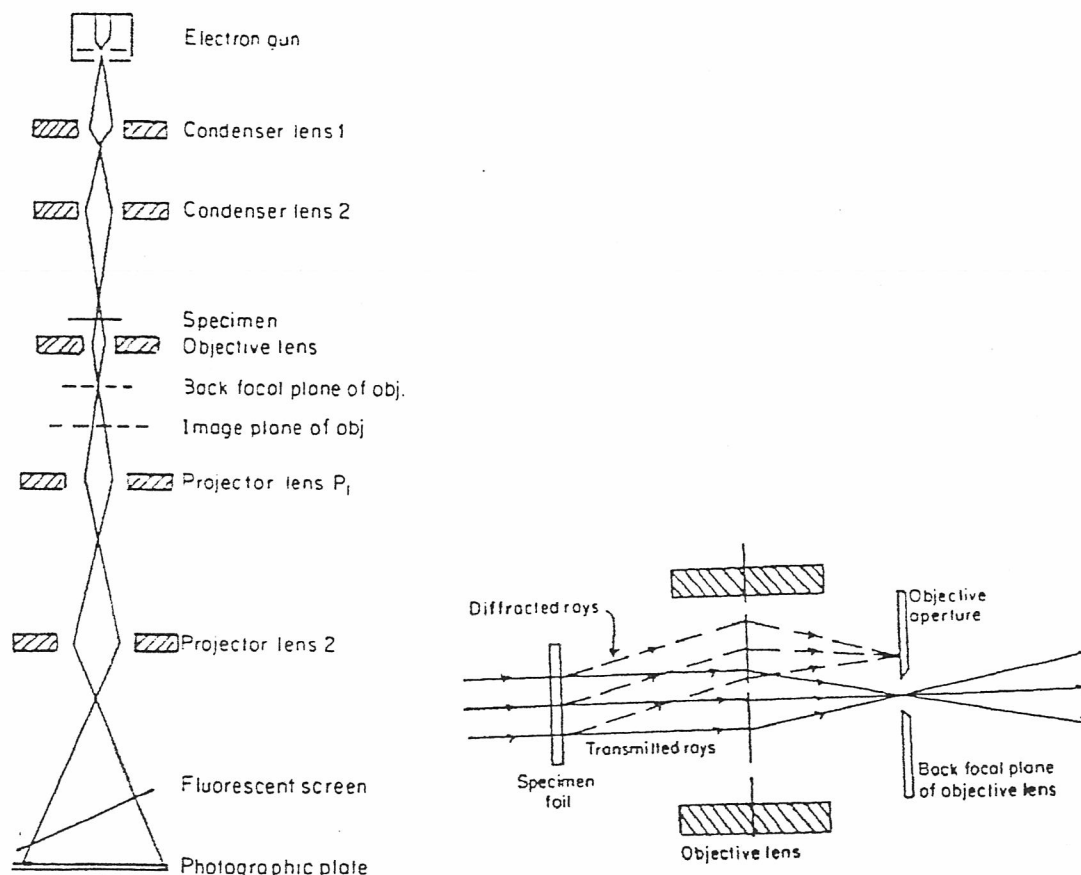


FIG. 4 a) Esquema da coluna de microscópio óptico de transmissão
b) Diagrama de raios que mostra a origem do contraste por difracção no microscópio electrónico

A presença de heterogeneidades estruturais ou composicionais da amostra afecta, naturalmente, a transmissão dos electrões e, portanto, também, a intensidade de iluminação da zona correspondente da imagem, o que permite distingui-las e, eventualmente, identificá-las.

A extrema dificuldade de preparação das lâminas extremamente delgadas necessárias para a prática da microscopia electrónica de transmissão dá origem a imperfeições nos espécimes, o que resulta em perturbação da respectiva imagem electrónica. Assim, dado que é virtualmente impossível garantir a planaridade de uma lâmina extremamente delgada como as utilizadas em microscopia óptica de transmissão, esta apresentar-se-á em geral ligeiramente ondulada, de modo que os efeitos de difracção variam gradual e lentamente de ponto para ponto da preparação, dando origem a flutuações da intensidade de iluminação da imagem; estas flutuações não têm, evidentemente, qualquer significado estrutural e podem perturbar seriamente a observação pretendida ou a interpretação dos efeitos observados.

Como é natural, estas perturbações de imagem causadas pelos defeitos da preparação constituem a maior dificuldade prática actual da microscopia electrónica de transmissão.

3. INSTRUMENTOS TEÓRICOS

3.1. TERMODINÂMICA

Como se disse acima, as transformações sofridas pelos minerais tendem a reduzir a energia livre do sistema. Por outras palavras, as forças motoras da transformação podem ser calculadas através da consideração da termodinâmica do sistema.

Porém, a Termodinâmica trata apenas das funções de energia do sistema e, portanto, dos seus estados de equilíbrio, não dos mecanismos das passagens de estado de equilíbrio para estado de equilíbrio. Neste sentido, a Termodinâmica permite, quando muito, descrever um certo tipo de comportamento ideal do sistema, sem considerar os pormenores reais dos processos de transformação, supondo implicitamente que o sistema se encontra em cada momento em equilíbrio perfeito com o seu meio ambiente; isto corresponde a supor que é dado ao sistema todo o tempo necessário para se adaptar a uma modificação infinitesimal das suas condições, antes que ocorra nova modificação infinitesimal; por outras palavras, os resultados obtidos pela Termodinâmica pressupõem transformações infinitamente lentas. Porém, mesmo as mais lentas das transformações geológicas (arrefecimento de um maciço ígneo plutónico, por exemplo) estão, em muitos casos, longe de poderem ser consideradas, mesmo aproximadamente, como infinitamente lentas; transformações indiscutivelmente rápidas como o arrefecimento em contacto com as águas oceânicas de uma escoada lávica submarina, obviamente não o são de todo.

Não há, portanto, em geral, garantias de que uma determinada transformação mineralógica se processe em constante equilíbrio interno e com o meio ambiente; com efeito, muitas transformações mineralógicas têm cinéticas condicionadas pela difusão de átomos ou iões dentro de uma rede cristalina altamente compacta e são, portanto, extremamente lentas.

Quando sucede a velocidade de variação das condições exteriores (isto é, do que, por contraposição, chamamos o processo geológico) ultrapassar a capacidade de adaptação dos minerais à variação das condições (isto é, dos processos mineralógicos), sucederá em geral verificarem-se substanciais desvios do equilíbrio, isto é, da sequência de acontecimentos prevista pela Termodinâmica. Sob condições de não-equilíbrio, o comportamento dos minerais, ditado pelos mecanismos da transformação em causa, pode ser substancialmente diferente do seu comportamento em equilíbrio estável.

3.2. MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO

Voltando ao exemplo esquemático da liga desordenada AB que, a uma dada temperatura inicial sofre um processo de arrefecimento para dar origem a um estado final ordenado AB, podemos perguntar: e como é que essa transformação ocorre ?

- os átomos trocam de lugar colectiva e cooperativamente de modo a que o número de átomos cujos vizinhos são todos diferentes cresce continuamente ?

- ou, pelo contrário, começa por se formar, como que por acaso, uma pequena região perfeitamente ordenada dentro da liga desordenada, e essa região vai crescendo progressivamente até abranger todo o cristal ?

No primeiro caso, estaremos em presença do que chamamos uma transformação contínua, enquanto no segundo ocorre uma descontinuidade espacial com uma fronteira

bem definida entre a fase-mãe e a fase-filha, isto é, estamos em presença do que chamamos um processo de **nucleação**.

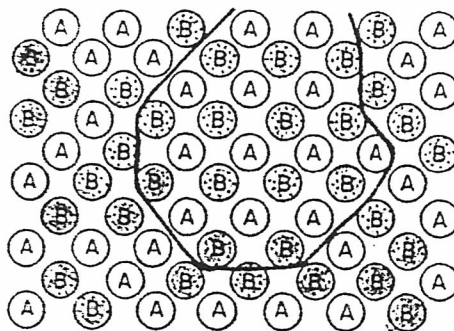


FIG. 5 Ocorrência de uma região de ordem perfeita dentro de uma matriz desordenada de uma liga AB

Perguntas análogas se podem, naturalmente, fazer para o caso da exsolução: sob certas condições de arrefecimento, um processo contínuo pode dar origem à formação de regiões progressivamente mais enriquecidas em A e a regiões progressivamente mais enriquecidas em B, enquanto, sob diferentes condições de arrefecimento, podem formar-se bruscamente dentro da estrutura desordenada domínios bem definidos de A quase puro e de B quase puro. O facto de o estudo da microestrutura fina que se forma durante a transformação poder revelar qual o tipo de mecanismo que actuou constitui um dos grandes triunfos da moderna Mineralogia.

O estudo micrográfico dos mecanismos de transformação, no sentido lato do termo, prende-se, portanto, com as relações geométricas entre as fases-mães e as fases-filhas, com as suas dimensões, distribuição e relações cristalográficas e espaciais; mais importante ainda: desejaremos saber porque determinadas reacções só se realizam parcialmente ou não chegam mesmo nunca a ocorrer. Para isso, teremos, naturalmente que combinar o estudo das microestruturas com o conhecimento da termodinâmica do sistema; o estudo da cinética das transformações possíveis dir-nos-á então alguma coisa sobre a extensão dos movimentos atômicos envolvidos, se não for possível observar em pormenor estados intermédios da transformação.

Em particular, o estudo da natureza das fronteiras entre as fases-mães e as fases-filhas, quando a transformação for suficientemente lenta para que possamos observar os seus estados intermédios, mostrar-nos-á o grau de imperfeição das redes cristalinas nas fronteiras; com efeito, esta imperfeição dá origem a um termo de **energia de superfície** que é o controlador das transformações em curso.

3.3 MODELOS DE DIFUSÃO

No caso da liga desordenada AB, supusemos que a configuração final poderia ser **uma fase única** completamente ordenada com cada átomo rodeado por vizinhos diferentes ou **duas fases distintas**, cada uma com cada átomo rodeado por vizinhos iguais. Em ambos os casos o processo envolve migração dos átomos através do cristal, embora de extensão muito diferente. Obviamente, a velocidade da transformação tem que ver com o modo como se realiza esta migração: como é que os átomos se movem e que faz movê-los?

Há dois modos de encarar os processos de difusão. Um primeiro pode ser chamado o **ponto de vista atomístico**: se durante um processo um átomo se move de um local para outro, tem que haver uma razão energética, isto é, termodinâmica, subjacente ao seu movimento, isto é, no novo local o átomo tem que ter uma energia livre menor que no primitivo, de modo a que o seu movimento produza uma redução da energia livre total do cristal.

No caso da transição ordem-desordem, visto que a **força de ligação** entre átomos diferentes é maior que a força de ligação entre átomos idênticos, a **energia livre da ligação** de dois átomos diferentes é menor ⁽²⁾ e a transformação dar-se-á nesse sentido.

⁽²⁾ Recorde-se que o trabalho, que se define como o produto da força pelo deslocamento, se define também como o acréscimo da energia.

No entanto, mesmo entre dois átomos idênticos, existirá, em geral, uma força de ligação, embora menor (caso contrário, o estado desordenado não teria, sequer, possibilidade de existir), e essa força tem que ser vencida para que o átomo possa começar a mover-se para a nova posição; para isso, torna-se necessário que lhe seja fornecida alguma energia, que chamamos **energia de activação**, embora essa energia volte a ser devolvida ao ambiente logo que o átomo se encontre na nova posição mais estável.

Uma temperatura alta, isto é, uma elevada energia cinética dos átomos aumentará a probabilidade de qualquer átomo se libertar da sua ligação com os vizinhos análogos e mover-se para uma posição próxima de átomos diferentes; a velocidade de difusão dependerá, portanto da temperatura e as transformações que se dão a favor de um aumento da temperatura ambiente serão, portanto, sempre mais fáceis, rápidas e completas que as transformações inversas.

É por este facto que as transformações do metamorfismo, que se processam a favor de um aumento de temperatura, atingem habitualmente elevado grau de completude, enquanto as transformações da diferenciação magmática raramente são completas, dando origem a "reliquias" que testemunham os estados de equilíbrio primitivos.

Por outro lado, a estrutura regular dos cristais faz com que estes sejam anisótropos, isto é, que as suas propriedades vectoriais (isto é, cujo valor depende da direcção considerada) tenham valores diferentes em diferentes direcções; em particular, a velocidade de difusão será anisótropa, isto é, existirão direcções privilegiadas ao longo das quais a difusão é mais fácil e rápida. Com efeito, tendo que relacionar uma **velocidade de migração** (vector, ou tensor de ordem um) com um **gradiente de concentração** (vector, ou tensor de ordem um), a **constante de difusão**, que, deste ponto de vista, caracteriza o meio, será, em geral, um tensor de segunda ordem.

Além disso, regiões particulares, tais como as fronteiras intergranulares e as superfícies livres dos grãos terão propriedades localmente diferentes, o que pode fazer com que a difusão ao longo delas se torne mais ou menos fácil que na massa do cristal.

Isto significa que a **difusão em um agregado cristalino é ela própria um processo altamente anisótropo e heterogéneo**, isto é, com direcções e regiões privilegiadas contrastando com outras de velocidade de difusão baixa.

O ponto de vista atomístico preocupa-se com a identificação destes trajectos reais da difusão e procura deduzir relações cinéticas usando vários **modelos** para o movimento real dos átomos. O esclarecimento dos mecanismos de reacção do ponto de vista atomístico envolve, portanto um complexo processo de tentativa-e-erro guiado pela intuição do investigador, em que as previsões resultantes do desenvolvimento são comparadas com os dados experimentais disponíveis e, caso essa comparação resulte insatisfatória, o modelo terá que ser modificado em sentido conveniente.

Na **medição experimental de velocidades de difusão**, porém, não temos meio directo de relacionar os resultados experimentais com os eventuais mecanismos que, ao nível atómico, comandam o processo de transformação. Usamos então o que chamamos o **ponto de vista fenomenológico**, isto é, pomo-nos a questão de como descrever, em termos de **parâmetros mensuráveis experimentalmente**, as velocidades de difusão, isto é, as quantidades de matéria transportadas por unidade de tempo quando um elemento se difunde através de um mineral. Por parâmetros mensuráveis entendemos, naturalmente, grandezas como a temperatura, a pressão, o tamanho do grão, a sua composição, etc.

As velocidades de difusão podem ser determinadas experimentalmente por duas técnicas basicamente diferentes.

Um primeiro método pode ser ilustrado em termos de princípios pela experiência de difusão da figura. Para medir, por exemplo, a velocidade de difusão do Fe na rede de FeS, formamos um **par de difusão** entre FeS puro (à direita, na figura) e FeS enriquecido em um isótopo de Fe (à esquerda) que funcionará como traçador. Aquecemos em seguida o par a uma temperatura que permita a difusão do isótopo traçador e, após algum tempo a essa temperatura, "temperamos" (isto é, arrefecemos rapidamente) o par até à temperatura ambiente para travar a difusão e medimos a composição isotópica ao longo de um perfil perpendicular à interface. O resultado da medida poderá ter um aspecto como o da curva tracejada da figura. Após um tempo infinito, a composição isotópica tornar-se-á uniforme.

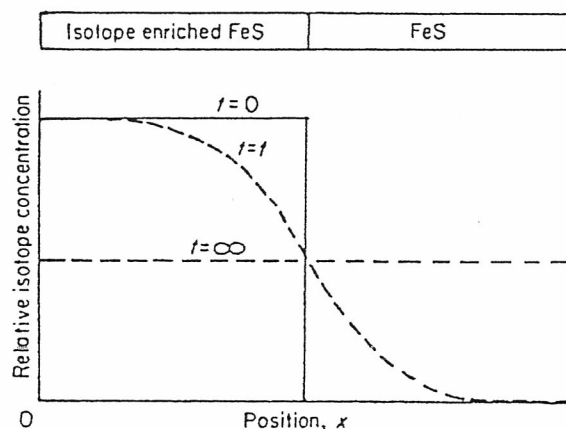


FIG. 6 Um par de difusão entre FeS enriquecido isotopicamente e FeS normal. A variação da concentração do isótopo com a distância à fronteira original mostra-se com o tempo como parâmetro com três valores: 0, t , ∞ .

Experiências deste tipo deveriam, em princípio, permitir a determinação da difusão livre (isto é, puramente resultante das vibrações térmicas aleatórias) do Fe no FeS a diversas temperaturas e para diversos graus de enriquecimento isotópico do par inicial.

Um segundo método de determinação das velocidades de difusão consiste em estudar experimentalmente o desenvolvimento de alguma transformação que dependa da difusão que pretendemos estudar, por exemplo, um processo de exsolução que envolva a segregação da espécie atômica que nos interessa; se o processo de exsolução for seguido experimentalmente, por meio de micrografia electrónica, ao longo do tempo e da distância a que a difusão ocorreu, poderemos calcular velocidades de difusão.

O inconveniente óbvio deste segundo método resulta de, em certos casos, poderem surgir complicações resultantes do facto de a difusão de uma espécie atômica depender, por exemplo, da difusão em sentido contrário de uma outra espécie, caso em que a velocidade de difusão resultante será a mais baixa das velocidades de difusão das espécies envolvidas, e não necessariamente uma velocidade de difusão da partícula em que estamos interessados. Do mesmo modo, a migração de um átomo ou ião poderá dar-se através dos interstícios reticulares, caso em que a sua velocidade de difusão dependerá das dimensões e outras propriedades desses interstícios.

Em qualquer dos casos, a noção de velocidade de difusão de um ião, em termos absolutos, não tem sentido; apenas tem sentido a noção de velocidade de difusão de um ião bem definido em uma rede bem definida, visto que esta interfere sempre de algum modo, activa ou passivamente, na difusão.

Em estruturas suficientemente simples, as velocidades de difusão medidas poderão ser comparadas com as previstas por diferentes modelos atomísticos, o que pode levar a modificar estes, até que venha a encontrar-se um mecanismo de difusão plausível.

Os mecanismos e as cinéticas da difusão nos metais são hoje bem conhecidos graças a estas técnicas; infelizmente, o mesmo não sucede para o caso dos minerais, sobretudo para os de estrutura complexa, como os silicatos; com efeito, pouco se sabe ainda hoje sobre os pormenores dos mecanismos da difusão nas estruturas complexas dos silicatos e, com raras excepções, carecemos quase inteiramente de dados sobre velocidades. O problema reside, evidentemente, na lentidão das reacções (que dificulta as determinações experimentais) e na complexidade das estruturas (que dificulta a construção de modelos atomísticos).

3.4. CINÉTICA

Como vimos, a velocidade real de uma transformação é controlada por um elevado número de factores. Uma síntese de todos estes efeitos e das respectivas contribuições para a cinética do processo pode ser obtida por meio de curvas experimentais que mostram, em cada conjunto particular de circunstâncias, qual o tempo necessário para que se atinja uma dada fracção da transformação em questão a cada temperatura. Estas curvas são chamadas

curvas Tempo-Temperatura-Transformação, ou curvas T-T-T, ou ainda curvas dos Três Tês.

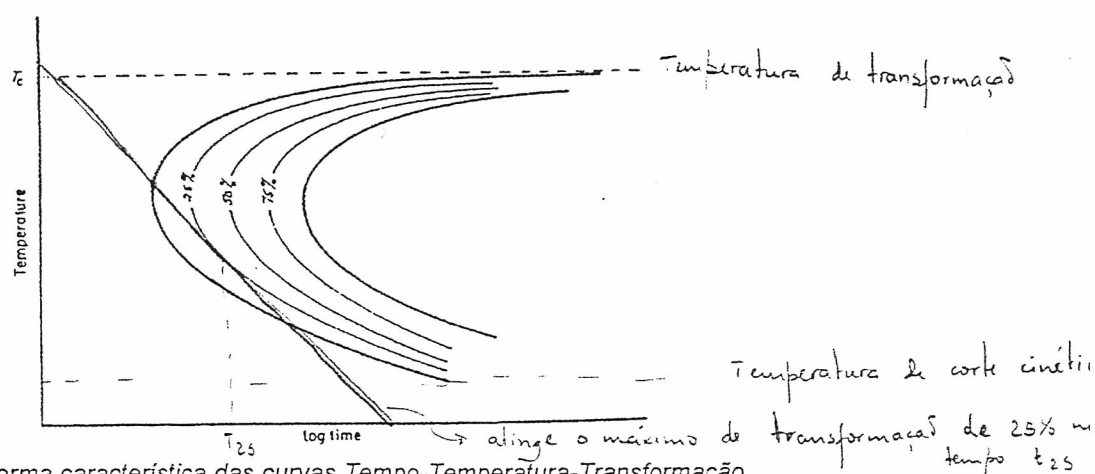


FIG. 7 Forma característica das curvas Tempo-Temperatura-Transformação para uma transformação desencadeada por arrefecimento

A figura mostra o aspecto típico de um desses diagramas: no eixo das ordenadas colocamos a temperatura; a temperatura T_c é a temperatura termodinâmica, ou ideal, da transformação, isto é, a única temperatura a que a fase-filha se encontraria em perfeito equilíbrio com a fase-mãe; no eixo das abcissas colocamos a temperatura que, por razões de carácter prático, representaremos em escala logarítmica.

A primeira curva cheia representa o tempo a que, a uma dada temperatura, se inicia a transformação, no sentido de que se detecta pela primeira vez a presença dos produtos da transformação (como é evidente, a posição exacta desta curva pode depender fortemente da precisão das determinações experimentais); a segunda curva a cheio representa o tempo a que, à mesma temperatura, a transformação está virtualmente completa ("virtualmente" significa, neste contexto, "dentro da precisão do método experimental utilizado"). As curvas finas intermédias representam diversas fracções da transformação.

A característica forma em C das curvas de transformação pode deduzir-se das seguintes considerações: a temperaturas próximas da de equilíbrio, T_c , a velocidade de transformação é, evidentemente, infinitesimal; a temperaturas sucessivamente mais baixas, a velocidade aumenta (devido às forças desenvolvidas por um desequilíbrio crescente) até um máximo e volta depois a decrescer à medida que a temperatura abaixa para além desse ponto (devido à diminuição da mobilidade das partículas). Abaixo de um certa temperatura, a transformação cessa virtualmente por a cinética se tornar excessivamente lenta; esta pode ser chamada a temperatura de corte cinético.

Deve notar-se que, se não existissem barreiras cinéticas à transformação e, portanto, a cinética acompanhasse a cada momento as exigências termodinâmicas, uma só temperatura, T_c , seria suficiente para definir a transformação; assim sucede frequentemente nas transformações sólido-líquido, em que as velocidades de difusão tendem a ser altas; o facto de transformações dentro do estado sólido se estenderem por um intervalo de temperaturas que frequentemente atinge as centenas de graus é inteiramente devido à lentidão da cinética. Por este facto, o conhecimento das curvas TTT é essencial à compreensão das transformações no estado sólido.

Com efeito, um diagrama de equilíbrio de fases, como o da Fig. 1, descreve apenas o comportamento termodinamicamente ideal e não diz absolutamente nada sobre as transformações reais, nomeadamente da velocidade a que se processam. É, portanto, absolutamente imperativo, no estudo do comportamento dos minerais, considerar simultaneamente o diagrama de equilíbrio e o diagrama dos Três Tês; no passado recente, esta necessidade foi um tanto desprezada e o resultado é que dispomos hoje de numerosos diagramas de equilíbrio para numerosos sistemas mineralógicos mas praticamente de nenhuns dados TTT.

4. TRANSFORMAÇÕES MINERALÓGICAS E HISTÓRIA GEOLÓGICA

Um dos objectivos fundamentais do estudo do comportamento dos minerais é a determinação da história geológica das rochas e dos minérios em que se encontram. A natureza e a escala das microestruturas dos minerais têm, desde há muitos anos, sido utilizadas pelos petrologistas e pelos metalogenistas para definir de modo qualitativo ou apenas semi-quantitativo, a história provável do arrefecimento das rochas e jazigos ígneos.

Assim, por exemplo, a presença de tridimite em uma rocha ígnea implica que ela provavelmente começou a cristalizar acima de 870 C e arrefeceu suficientemente depressa para impedir a transformação da tridimite em quartzo; assim, a tridimite encontra-se com razoável frequência em rochas vulcânicas do tipo das lavas riolíticas.

Pelo contrário, a presença de texturas de exsolução significa que o arrefecimento foi relativamente lento e tanto mais lento quanto mais grosseiras as texturas de exsolução.

Tipicamente, as pertites (exsoluções de albite e ortoclase a partir de uma fase homogénea e desordenada de alta temperatura, a anortoclase) são muito comuns em rochas plutónicas como os granitos; micropertites ou criptopertites são frequentes em rochas hipabissais como os pórfiros riolíticos.

Porém, isto são considerações puramente qualitativas. A quantificação da história geológica só se pode obter mediante um estudo detalhado da cinética das respectivas transformações; assim, uma microestrutura de escala extremamente fina pode indicar arrefecimento muito rápido se as velocidades das difusões envolvidas forem altas mas pode resultar de permanência a alta temperatura durante longos períodos se as difusões forem extremamente lentas (e, como vimos, basta que uma o seja, para condicionar todas as outras).

Assim, por exemplo, não existem, na Terra, virtualmente nenhuma rochas vulcânicas pré-Terciárias com texturas vítreas porque, por muito rápido que tivesse sido o seu arrefecimento, houve tempo suficiente para a cristalização; no entanto, na Lua, existem rochas vulcânicas com muitas centenas de milhões de anos e com texturas vítreas (este facto tem sido atribuído à escassez, nas rochas lunares, da água que, na Terra, acelera consideravelmente o processo de cristalização).

Em muitos minerais, as transformações são tão lentas que, mesmo após um arrefecimento muito lento ao longo de milhões de anos, as transformações podem não se ter completado. Neste caso, dispomos de uma escala de tempo de transformação capaz de acompanhar a escala de tempo da evolução geológica; se, pelo contrário, as transformações fossem rápidas relativamente à velocidade de arrefecimento, a sua utilidade como indicadores da história geológica seria consideravelmente menor. A lentidão das transformações mineralógicas, se é uma praga do ponto de vista do trabalho laboratorial, é, pelo contrário, uma bênção do ponto de vista da informação que nos podem trazer sobre um passado distante sobre o qual, de outro modo, não teríamos qualquer notícia.

5. CARACTERÍSTICAS DAS ESTRUTURAS DE ALTA TEMPERATURA

O estado estrutural dos minerais a altas temperaturas é caracterizado em micro-escala por uma elevada variabilidade química e estrutural; por outras palavras, enquanto as estruturas típicas de baixa temperatura podem exigir uma localização bastante bem definida de cada um dos tipos de átomos da rede cristalina, existe um certo grau de aleatoriedade associado às estruturas de alta temperatura.

5.1. OS DESORDENAMENTOS DE ALTA TEMPERATURA

Em uma estrutura cristalina idealmente ordenada, cada átomo ocupa uma posição bem definida na rede cristalina e as relações espaciais entre átomos definem uma regularidade de extensão praticamente infinita em relação à dimensão da célula unitária; todas as células unitárias do cristal devem ser perfeitamente idênticas, não só na sua forma geométrica como também no seu conteúdo atómico e organização interna; a estrutura fica assim especificada completamente pelas dimensões da célula unitária, bem como pelas coordenadas, natureza e estado quântico de cada um dos átomos da célula.

Significa isto que o conceito de cristal perfeito ou ideal implica, além da ideia de perfeita ordenação, também a ideia de extensão indefinida, visto que as fronteiras constituem uma alteração ao ordenamento perfeito.

Este modelo ideal da estrutura cristalina descreve uma ordem tão extremamente perfeita que se não encontra nunca nos cristais reais: desde logo, porque nenhum cristal real pode, obviamente, ser infinitamente extenso; em seguida, porque os átomos do cristal real oscilam constantemente em torno de certas posições médias bem definidas e invariáveis no tempo e diferentes para cada um.

Com efeito, se tais posições médias não fossem invariáveis no tempo, isso significaria que o átomo, e com ele o mineral, se não encontrava no estado de equilíbrio; se tal posição média nem sequer fosse bem definida e diferente para cada partícula, isso significaria que a matéria não se encontra efectivamente no estado sólido, mas sim, por definição, no estado fluido. Estas vibrações atómicas representam já por si uma forma de desordem.

A energia adicionada a um mineral por um aumento de temperatura resulta em um aumento geral da mobilidade dos átomos, aumentando a desordem resultante da vibração térmica, além de em um aumento da distância entre as posições médias dos diferentes átomos, com o conseqüente aumento, e eventual distorção, das dimensões da célula unitária (o que corresponde, à escala macroscópica, à bem conhecida dilatação térmica).

Porém, esta desordem associada à vibração térmica é apenas um dos tipos de desordem possível a alta temperatura e caracteriza-se por afectar uniformemente toda a extensão do cristal, pelo menos na medida em que ele se encontrar todo à mesma temperatura. Trata-se, por outras palavras, apenas de uma **desordem temporal**.

DESORDEM TEMPORAL

Outros tipos de desordem, porém, admitem variação espacial da forma e conteúdo das diversas células unitárias.

Os tipos de **desordem espacial** possíveis nos minerais a altas temperaturas dependem, naturalmente, da sua estrutura, da natureza dos átomos constituintes e do tipo de ligações químicas entre eles; estes dois últimos factores, em especial, determinam a extensão da desordem tolerável por uma dada estrutura.

DESORDEM ESPACIAL

Descreveremos em seguida alguns dos tipos mais importantes de desordem espacial possível nos edifícios cristalinos de alta temperatura. Seja como for, fica desde já bem claro que o nosso conceito de cristal de alta temperatura corresponde assim a uma espécie de estrutura média, em que as diferenças locais e temporais são apagadas pelo próprio processo de formação da média.

Este processo de formação de média (simultaneamente no tempo e no espaço, porque os aparelhos de análise estrutural têm simultaneamente janelas espaciais de dimensões vastamente superiores às da célula unitária, bem como janelas temporais de duração muito grande em relação à frequência dos movimentos atómicos) constitui o suporte experimental óbvio do conceito aparentemente abstracto e idealizado do cristal ideal.

5.1.1. DESORDEM POSICIONAL

Todos os átomos de uma estrutura cristalina sofrem, como vimos, vibrações térmicas que podem ser descritas como uma espécie de desordem da sua posição variável no tempo. A amplitude desta vibração dependerá, para além da temperatura, de um certo número de factores entre os quais dominam a natureza e força das ligações químicas aos átomos vizinhos. A existência de tais vibrações traduz-se naturalmente, por um certo grau de incerteza na determinação da posição de cada átomo.

Ora, os nossos meios actuais de determinação das posições dos átomos não permitem a determinação da posição individual de cada um, mas apenas a da posição média de átomos homólogos pertencentes a várias células unitárias vizinhas. Em consequência, a incerteza na determinação da posição dos átomos na rede cristalina pode, em termos de princípios, resultar não só da vibração térmica de cada um dos átomos envolvidos no processo de medida, mas também do facto de átomos homólogos de células vizinhas poderem ter posições médias não exactamente homólogas. Existirá, portanto, um outro tipo de desordem, que descreveremos como desordem posici-

onal no espaço e que é, naturalmente, particularmente característico das estruturas cristalinas abertas (isto é, de empacotamento relativamente pouco denso).

Se a **distinção conceptual** entre estes dois tipos de causas da incerteza é fácil, a **distinção dos seus efeitos experimentais** não o é de modo nenhum, pelo menos com os métodos actuais de análise da estrutura cristalina, mas torna-se crítica para a dedução, a partir de dados estruturais, da natureza das transformações sofridas por certos minerais.

Porém, dispomos hoje de **modelos teóricos** relativamente bem fundamentados que descrevem o modo como a **amplitude das vibrações varia com a temperatura média** e temos razões para supor que a **amplitude da desordem posicional no espaço não é afectada do mesmo modo pela temperatura**; a medida da incerteza na determinação experimental da posição a diversas temperaturas, quando comparada com a incerteza teoricamente resultante apenas da vibração térmica permite saber em que medida existe também um estado de desordem posicional ao longo do espaço.

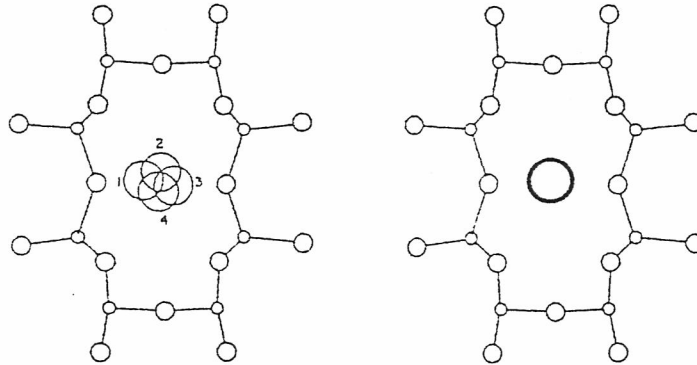


FIG. 8 Desordem posicional temporal de um átomo em um interstício grande, típica de alta temperatura e respectiva posição média

A posição do átomo de Na na rede da albite, de que a figura é uma representação esquemática é considerada como um exemplo típico deste tipo de desordem posicional espacial.

O exemplo hipotético da liga binária é apenas uma das formas possíveis de desordem em uma rede cristalina: em um sólido ferromagnético, os átomos portadores de momentos magnéticos ocupam um conjunto de sítios estruturais que se repetem periodicamente de malha em malha e os momentos magnéticos apresentam-se todos alinhados na mesma direcção e sentido a menos, naturalmente, das pequenas flutuações produzidas pela agitação térmica. Acima da temperatura do ponto de CURIE, porém, a substância ferromagnética torna-se paramagnética: os átomos portadores de momentos podem manter os seus lugares na estrutura, mas os seus momentos passam a orientar-se ao acaso porque o efeito da agitação térmica se sobrepõe ao efeito da energia de interacção dos momentos magnéticos.

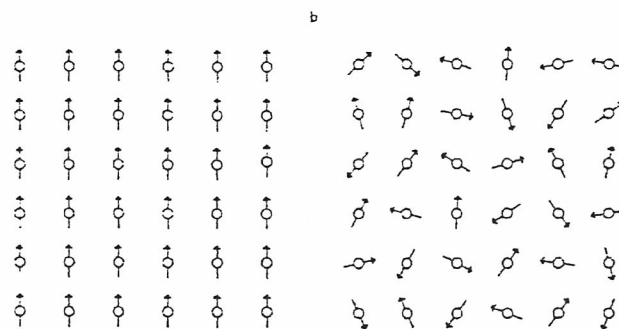


Fig. 9 - Modelo a duas dimensões da passagem da ordem ferromagnética (a) à desordem paramagnética (b)

O estado é então posicionalmente ordenado, mas magneticamente desordenado: a passagem pelo ponto de CURIE constitui uma transformação ordem-desordem magnética.

Todos os estados magnéticos ordenados (antiferromagnéticos, ferrimagnéticos, helimagnéticos, e outros ainda menos conhecidos) pertencem a este tipo.

Um outro tipo de desordem de uma rede cristalina pode ser exemplificado pela estrutura do gelo e é, por esse facto, geralmente designado por **desordem do tipo gelo**. Com efeito, na estrutura do gelo, de fórmula empírica H_2O , os iões oxigénio distribuem-se segundo um arranjo tal que cada um deles se encontra no centro de um tetraedro regular, cujos vértices são ocupados por outros iões oxigénio (ver atrás a Fig. 19 do Capítulo Zero); os hidrogénios (protões), incomparavelmente mais pequenos, colocam-se sobre as ligações O-O, mas praticamente "embutidos" nos oxigénios; assim, cada um destes apropria-se de dois (e não de quatro) hidrogénios e obtém-se, no estado sólido, uma configuração que reproduz localmente o arranjo dos átomos na molécula da água líquida; assim, o cristal de gelo pode, geometricamente, ser considerado como um cristal molecular e, efectivamente, nas forças de ligação da rede, predominam as de VAN DER WAALS.

Porém, a orientação dos pares de protões não é necessariamente a mesma em todas as malhas do cristal: a figura dá uma ideia deste tipo de desordem mediante um esquema reduzido, para simplificar, a duas dimensões. Os círculos brancos maiores representam o conjunto perfeitamente ordenado de iões A (no esquema plano, cada um se encontra no centro de um quadrado cujos vértices são ocupados por outros da mesma natureza.); os pontos negros representam os iões B. Vê-se que cada A se apropria de dois B (o que gera "moléculas" AB_2) e que, enquanto o ordenamento dos A é perfeito, o dos B não o é necessariamente: a repartição dos B pode realizar-se de um grande número de modos diferentes. No caso tridimensional do gelo esse número é igual a $(3/2)^N$ em que $2.N$ é o número de ligações (como veremos já adiante, este facto dá origem a uma entropia de

$$S_0 = N.k.ln(3/2)$$

que pode confirmar-se por medição experimental.

A título de exercício, o leitor calculará o número de arranjos diferentes para o caso da rede plana da figura.

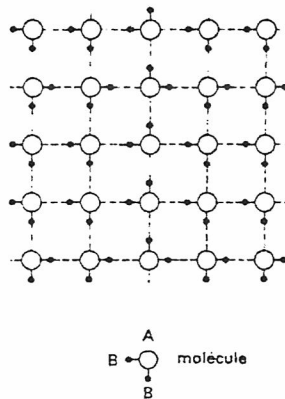


Fig. 10. Desordem do tipo gelo em uma rede plana de tipo quadrático

Muito outros exemplos poderiam apresentar-se desta desordem do tipo gelo, mas referiremos apenas o caso especialmente interessante dos cristais ferroelétricos do dihidrogenofosfato de potássio ("KDP" = KH_2PO_4) em cujos cristais, tal como no gelo, os protões que ligam os iões fosfato podem ocupar, sobre uma ligação, uma de duas posições; aqui, porém, devido à complexidade da estrutura e forma do anião, uma direcção é privilegiada sobre a outra de modo que, a baixa temperatura, prevalece uma ordem tal que todas as malhas cristalinas têm a mesma configuração no que respeita às ligações hidrogénio. O resultado é uma polarização eléctrica: o sólido torna-se ferroelétrico. Tal como os ferromagnéticos, os ferroelétricos apresentam uma transição ordem-desordem com uma temperatura crítica bem definida.

5.1.2. DESORDEM ESTRUTURAL

Como vimos, o conceito de desordem posicional aplica-se individualmente a cada átomo da rede e implica a sua liberdade de ocupar uma de várias posições médias possíveis dentro do motivo cristalino. Por contraposição, o conceito de **desordem estrutural** aplica-se globalmente a toda a rede do cristal e implica a liberdade de todas as células unitárias adoptarem uma de várias formas possíveis, sendo, obviamente, resultante da existência das forças de ligação entre as partículas, que permite a aparição de comportamentos de tipo colectivo. Tal como para a desordem posicional, também existe uma forma de vibração térmica (desordem temporal) correspondente a esta forma de desordem espacial, mas neste caso tratar-se-á de uma vibração organizada, ou colectiva, em toda a rede; naturalmente, as mesmas considerações se aplicam aqui ao problema da distinção entre desordem espacial e desordem temporal.

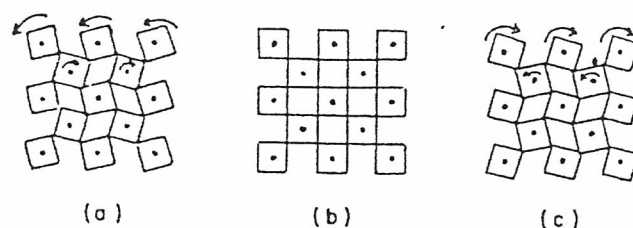


FIG. 11 - Desordem distorcional na forma de vibração entre estruturas alternativas: (a) e (c) representam dois modos possíveis de distorção; a oscilação térmica de uma configuração a outra dá em resultado a estrutura média (c), a única observável.

Consideremos o esquema reticular designado por (b) na figura e imaginemos que são também possíveis (isto é, que têm energias livres aproximadamente iguais) as formas ligeiramente distorcidas (a) e (c); então, a alta temperatura, o edifício cristalino pode oscilar entre as três configurações, e a propagação dessa oscilação tomará a forma de uma onda; em média, portanto, apresentará aos instrumentos de análise estrutural um aspecto semelhante ao de (b).

O mesmo resultado experimental se obteria, aliás, se as únicas formas possíveis fossem apenas (a) e (c) - e não a configuração (b) -, o que dá uma boa medida da dificuldade na interpretação dos dados experimentais em matéria de determinação das estruturas cristalinas, e incidentalmente mostra que a estrutura média determinada experimentalmente nem sequer é necessariamente uma estrutura possível.

Note-se, além disso, que a incerteza introduzida pela desordem distorcional na determinação experimental da estrutura se adiciona à introduzida pela desordem posicional e é da mesma natureza, e que a distinção entre as duas se torna particularmente espinhosa.

A forma de desordem espacial correspondente a este exemplo seria a representada na figura e corresponde, na realidade, a uma **micromaclagem** ou mesmo **criptomaclagem polissintética**.

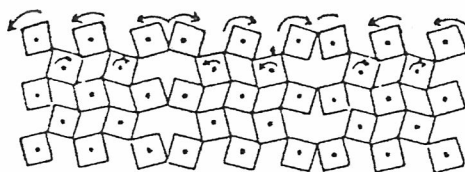


FIG. 12 - Desordem distorcional em forma espacial

A relação entre o **quartzo alfa** (trigonal) e o **quartzo beta** (hexagonal) é provavelmente deste tipo, como veremos em pormenor no Capítulo seguinte.

5.1.3. DESORDEM SUBSTITUCIONAL

Nos dois tipos anteriores de desordem não existe necessidade, nem para a vibração nem para a transição ordem/desordem, de migração dos átomos a distâncias importantes dentro da estrutura cristalina.

Porém, a todas as temperaturas, a difusão permite, embora eventualmente com pequena probabilidade, que os átomos migrem de local para local da rede, podendo mesmo trocar de lugar entre si. Deste facto resulta a possibilidade de um outro tipo de desordem, dita **desordem substitucional**, em cuja forma espacial sucede que em algumas células unitárias uma posição A se encontra ocupada por um átomo de tipo 1 e outra posição B se encontra ocupada por um átomo de tipo 2, enquanto nas restantes, a posição A se encontra ocupada por átomos do tipo 2 e a posição B se encontra ocupada por átomos do tipo 1.

Na prática ocorre mesmo que, em certos casos, determinados locais da rede se podem encontrar vazios na ocupação de sítios, sem que daí resulte importante aumento da energia livre. Daí que o vazio possa ser interpretado como "presença" de um átomo de tipo "0" e que a ocorrência de vazios na rede possa ser considerado como um caso particular de desordem substitucional (substituição de um átomo por um vazio, e vice-versa).

Em outros casos, poderão ocorrer átomos estranhos ou supranumerários em interstícios do edifício cristalino, quando estes existirem e tiverem propriedades convenientes. Estaremos então em presença da substituição de um vazio intersticial por um átomo.

No sentido definido anteriormente, toda a determinação experimental de estrutura cristalina implica apenas a averiguação da posição média dos átomos na rede, de modo que no caso da desordem substitucional terá que ser interpretada em termos de **percentagem de ocupação** de cada local (normal ou intersticial) da rede por cada tipo de átomo; neste sentido, certas posições A da rede podem, por exemplo, ser ocupadas em 30 % dos casos por átomos de tipo 2 e em 70 % dos casos por átomos de tipo 1, enquanto em outras posições B ocorrerá a percentagem de ocupação complementar. Quando existem vazios, pode, naturalmente, suceder que as percentagens de ocupação de um lugar não somem 100 %. Do mesmo modo, a percentagem de ocupação de sítios intersticiais é, normalmente, muito inferior a 100 %.

À medida que a temperatura aumenta, certos locais da rede anteriormente distintos, isto é, com propriedades nitidamente diferentes, tendem a tornar-se progressivamente mais semelhantes, de modo que as substituições são mais fáceis e a desordem substitucional é maior.

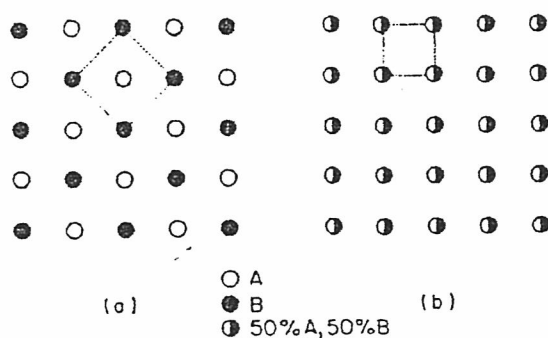


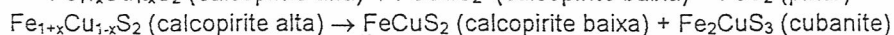
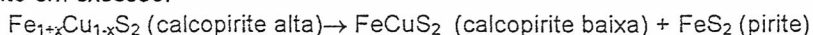
FIG. 13 - Exemplo de rede perfeitamente ordenada a baixa temperatura (a) em que a temperatura alta os locais inicialmente diferentes se tornam progressivamente idênticos originando percentagens de ocupação de 50 % (b).
Note-se como o efeito da desordem substitucional completa pode modificar a forma e dimensões da célula unitária.

Consideremos de novo o caso de uma rede quadrangular simples ocupada de modo regular por dois elementos diferentes A e B (círculos cheios e vazios na figura); se a permuta de A com B for livremente permitida, haverá igual probabilidade de que uma dada posição da rede seja ocupada por átomos A e por átomos B. Em consequência resultará uma ocupação média de 50 % A + 50 % B. O esquema da figura mostra claramente os dois estados diferentes e o modo como as características cristalográficas da rede são alteradas pela total desordem substitucional.

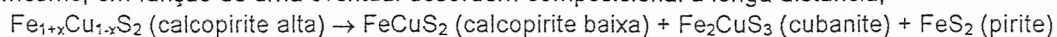
Na realidade, as estruturas dos minerais são consideravelmente mais complexas que o que este exemplo simplificado pode sugerir, mas o princípio da desordem substitucional permanece o mesmo.

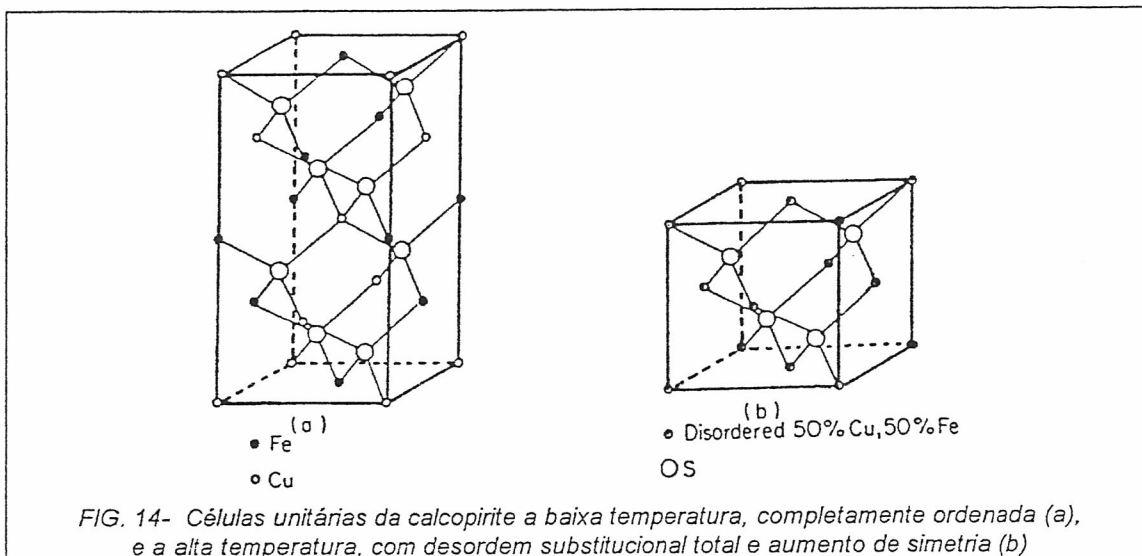
A calcopirite, FeCuS_2 exibe a elevadas temperaturas uma desordem substitucional Fe-Cu quase total, com preservação da estrutura definida pelo S, que dá origem a uma redução da célula unitária a metade e a passagem de uma simetria tetragonal alternante a uma simetria cúbica.

Uma consequência suplementar deste desordenamento substitucional Fe-Cu é que, a altas temperaturas, a equivalência dos locais catiónicos implica a possibilidade de ocorrência variações na proporção Fe/Cu; isto implica, por sua vez, a possibilidade da existência, a alta temperatura, de soluções sólidas por substituição, da forma $\text{Fe}_{1+x}\text{Cu}_{1-x}\text{S}_2$ ($-1 \leq x \leq +1$). O resultado óbvio é que, por arrefecimento, uma tal solução sólida não-estequiométrica, poderá tender, no arrefecimento, à exsolução do elemento em excesso:



ou mesmo, em função de uma eventual desordem composicional a longa distância,





5.1.4. DESORDEM TOPOLÓGICA

Em todos os tipos de desordem que estudámos até agora - com excepção deste último caso - a geometria da rede cristalina mantém-se no seu essencial, mesmo que desordenada na ocupação dos seus sítios; no último caso, embora modificada, conserva-se a existência de uma matriz regular triplamente periódica. Por isso, as designamos colectivamente por **desordens reticulares**.

As **desordens topológicas** são de natureza completamente diferente: a sua descrição parte dos modelos dos fluidos e do estado vítreo, nos quais não há qualquer periodicidade de matriz.

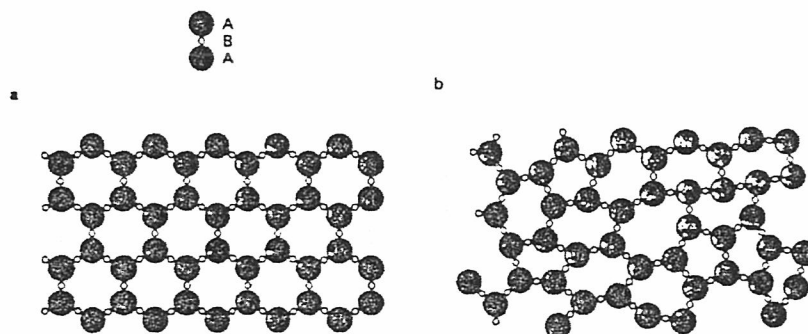


Fig. 15 - Desordem topológica: em (a) o estado ordenado em que os halteres A-B-A se dispõem de modo estritamente periódico; em (b) o estado desordenado, imagem do estado vítreo ou amorfo.

A figura mostra um esquema bidimensional da estrutura cristalina de um composto hipotético de fórmula empírica A_2B_3 , cujo elemento estrutural é o haltere A_2B , que, neste exemplo simplificado, desempenha o papel do tetraedro SiO_4 . Os pequenos círculos brancos representam os catiões da espécie B e os círculos brancos maiores os aniões da espécie A. Dado que cada anião A é comum a três halteres, a fórmula empírica é $A_{2/3}B$ ou, melhor, A_2B_3 . Os elementos estruturais encontram-se ordenados periodicamente; em (b) os halteres A_2B permanecem inalterados mas o seu arranjo já não é periódico: os ângulos ABA permanecem todos iguais a 180° , mas os ângulos BAB variam em torno do valor médio de 120° , que no caso do cristal é o valor constante.

A sílica fornece uma excelente ilustração deste novo tipo de desordem: cada ião silício, Si^{4+} , encontra-se no centro de um tetraedro regular cujos quatro vértices são ocupados pelos centros dos iões oxigénio O^{2-} . Esses tetraedros SiO_4^{4-} formam os elementos de base da estrutura e ligam-se todos entre si por todos os seus vértices. Cada vértice é, assim, comum a dois tetraedros, de modo que a fórmula empírica é SiO_2 , como seria de esperar. Nas diversas formas cristalinas da sílica, das quais a mais comum é o quartzo, o arranjo dos tetraedros uns em relação aos outros é periodicamente regu-

lar. Na sílica amorfa (lechatelierite, forma metastável que ocorre raramente como inclusões nas rochas vulcânicas recentes), desordenada, os tetraedros permanecem indeformados, mas o seu arranjo já não é regular.

Deste modo, na sílica amorfa, os ângulos O-Si-O permanecem aproximadamente iguais a $109^{\circ} 28'$ (isto é, os tetraedros SiO_4 permanecem praticamente regulares), enquanto as ligações Si-O-Si variam largamente de ponto para ponto entre os valores extremos de 120° e 180° .

A descrição geométrica destes meios sólidos amorfos ou vítreos é idêntica à dos líquidos: as funções utilizadas para essa descrição chamam-se **funções de distribuição atômica**; trata-se de funções de natureza estatística da forma

$$dP(p_1, p_2, \dots, p_s) = n(p_1, p_2, \dots, p_s) \cdot dv_1 \cdot dv_2 \dots dv_s$$

e exprimem a probabilidade dP de encontrar, simultaneamente o centro de um átomo no elemento de volume dv_1 , centrado no ponto p_1 , outro no elemento de volume dv_2 , centrado no ponto p_2 , ... e outro no elemento de volume dv_s , centrado no ponto p_s .

No caso de um sólido, em que, desprezando, em uma primeira aproximação, a agitação térmica dos átomos, pode ser considerado como imóvel, estas probabilidades são independentes do tempo (no caso de um líquido, serão simplesmente consideradas como médias temporais).

Consideremos, em primeiro lugar,

$$dP(p_1) = n(p_1)dv_1$$

que é simplesmente a probabilidade de encontrar um átomo em um ponto e $n(p_1)$ representa, portanto, a densidade atômica do meio. Se $n(p_1)$ for constante, isto é, independente do ponto escolhido, o meio diz-se homogêneo.

Consideremos agora

$$dP(p_1, p_2) = n(p_1, p_2) \cdot dv_1 \cdot dv_2$$

que é a probabilidade de encontrar simultaneamente um átomo em p_1 , e um outro em p_2 ; se o meio for homogêneo e isotrópico, esta probabilidade dependerá apenas da distância entre pontos. A função $n(p_1, p_2)$ chama-se **função de distribuição de pares**; no caso isotrópico, típico dos materiais desordenados, **função de distribuição radial**, notando-se $g(r)$; definida a origem sobre um átomo, dá a probabilidade de encontrar outro átomo à distância d . No caso de um cristal, esta função tem a forma de uma sucessão descontínua de picos ou impulsos (distribuições de DIRAC) porque as distâncias entre átomos variam de modo discreto; porém, em um meio desordenado será uma função contínua, embora de forma caprichosa.

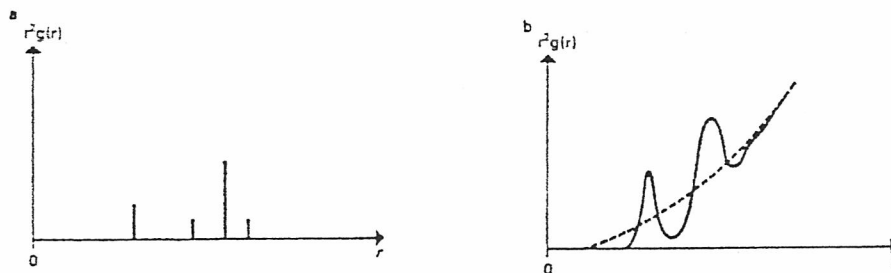


Fig. 16 - Funções de distribuição radial: (a) para um cristal; (b) para um líquido ou um vidro

A análise de $g(r)$ permite determinar o valor médio da distância entre átomos e o número médio de vizinhos mais próximos de um dado átomo. Na realidade, o essencial da informação relevante sobre o arranjo atômico está contido nesta função que descreve a **ordem local** ou a **curta distância**.

A interpretação da função de distribuição de pares é muito mais complexa quando se trata, não de uma substância simples, mas de um composto, devido à existência de uma multiplicidade de tipos de átomos.

As funções de distribuição atômica de ordem superior à segunda, embora contribuam por vezes com alguns pormenores finos da estrutura, são de manipulação brutalmente mais pesada.

5.2. PARÂMETROS DE ORDEM A CURTA E LONGA DISTÂNCIA

Voltemos agora ao tipo de desordem que atrás classificámos de reticular e procuremos definir parâmetros capazes de descrevê-la quantitativamente.

Para simplificar, consideremos o caso da liga AB que considerámos no início deste capítulo e consideremo-lo de dois pontos de vista distintos: interessemo-nos em primeiro lugar pelas vizinhanças imediatas de cada átomo, isto é, pela **ordem local** ou a **curta distância**, como acabámos de fazer para o caso da desordem topológica. Seja Z o número de vizi-

nhos mais próximos de um sítio da rede; suponhamos que esse sítio se encontra ocupado por uma átomo A; então o número Z pode decompor-se em duas partes: Z' sítios ocupados por átomos B e Z'' sítios ocupados por átomos A ($Z' + Z'' = Z$) em que Z' e Z'' representam valores médios tomados sobre o conjunto da rede. A razão

$$\eta = \frac{Z' - Z''}{Z}$$

pode ser utilizado para descrever a ordem local e chama-se **parâmetro de ordem a curta distância** ou **parâmetro de BETHE**. Com efeito, no estado perfeitamente ordenado, é $Z' = Z$ e $Z'' = 0$, logo $\eta = 1$; no estado perfeitamente desordenado, pelo contrário, todos os sítios são ocupados com igual probabilidade por A ou por B, logo $Z' = Z''$ e, portanto, $\eta = 0$; então, em todos os casos intermédios, é $0 < |\eta| < 1$.

Porém, o facto de, na desordem reticular ao contrário da topológica, subsistir uma rede cristalina, permite também definir uma **ordem a longa distância**. Designemos por α e β as redes formadas pelos sítios ocupados, no estado ordenado, respectivamente, pelos átomos A e pelos B. Em um estado desordenado, sejam: N_1 o número de átomos A que ocupam sítios α (ou o número de átomos B que ocupam sítios β) e N_2 o número de átomos B que ocupam sítios α (ou o número de átomos A que ocupam sítios β), com $N_1 + N_2 = N$, em que N é o número total de sítios; define-se, então, o **parâmetro de ordem a longa distância** ou **parâmetro de BRAGG-WILLIAMS**

$$\xi = \frac{N_1 - N_2}{N}$$

tal que, quando a ordem é perfeita ($N_1 = N$ e $N_2 = 0$), é $\xi = 1$ e, quando a desordem é total ($N_1 = N_2$), é $\xi = 0$; então, para todos os estados intermédios, é $0 < |\xi| < 1$.

Estas definições podem generalizar-se facilmente ao caso de compostos do tipo A_mB_n , em que m e n podem ser diferentes da unidade. O leitor procurará proceder a esta generalização. O que se passa, porém, com o caso de a rede ter mais de dois elementos?

Dadas estas definições, é possível utilizar os métodos da Termodinâmica Estatística para, partindo das energias de interacção A-A, A-B e B-B, estudar as variações de η e ξ com a temperatura e para estabelecer as possíveis relações entre estes dois parâmetros de ordem.

Este problema deu origem a grande número de trabalhos (BETHE, BRAGG, WILLIAMS, ISING, ...) com diferentes graus de aproximação; no entanto, mesmo no caso de uma aproximação relativamente grosseira, obtêm-se sempre (na ausência de transformações polimórficas) resultados do género dos da Figura: existe uma **temperatura crítica** T_c acima da qual a ordem a longa distância desaparece brusca e drasticamente; pelo contrário, acima desta temperatura subsiste uma ordem local que só lentamente se vai desvanecendo; este resultado não surpreende porque a desapareção brusca da ordem a grande distância acima de T_c é um fenómeno comparável ao da fusão, em que a ordem cristalina desaparece bruscamente (na temperatura, mas não necessariamente no tempo). Pelo contrário, na liga desordenada acima de T_c , tal como em muitos líquidos, subsiste um certo grau de ordem local que só se atenua progressivamente e pode mesmo nunca chegar a desaparecer completamente.

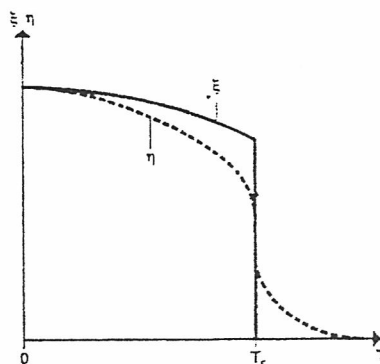


Fig. 17 - Variação típica dos parâmetros de ordem com a temperatura: note-se a diferença dos comportamentos

MÉTODOS INSTRUMENTAIS: Os métodos privilegiados para estudar as transformações ordem-desordem são a difracção de Raios X, a difracção de electrões e a difracção de neutrões.

Consideremos de novo o caso inicial da liga metálica binária. No estado perfeitamente ordenado existe uma dada periodicidade, enquanto no estado perfeitamente desordenado, em que apenas subsiste uma rede, mas o sólido deixa de ser substancialmente periódico. Isso corresponde, no esquema que adoptámos, a uma periodicidade média com período espacial de metade do da periodicidade rigorosa. Ora, como demonstrou BRAGG, a figura de difracção corresponde a uma transformação de FOURIER do espaço físico que constitui o meio difractante em um espaço simbólico ou formal, o espaço do lauegrama; a uma periodicidade duas vezes menos cerrada do espaço físico corresponde a uma densidade linear de manchas de difracção duas vezes maior: a passagem da desordem à ordem corresponde, portanto, ao aparecimento de manchas suplementares no diagrama de difracção, chamadas **manchas de ordem** ou de **superestrutura**, cujo estudo quantitativo permite caracterizar o grau de ordem e, nomeadamente, calcular os seus parâmetros, tais como definidos acima.

Precisando um pouco mais, sem entrar em pormenores sobre a transformada de FOURIER: pode observar-se que, se a periodicidade (média) for duas vezes mais cerrada, os planos reticulares "reflectores" dos Raios X são também duas vezes mais cerrados e, em consequência da lei de BRAGG

$$\lambda = 2.d.\sin(\theta)$$

em que λ é comprimento de onda do feixe monocromático de Raios X incidente, d é o espaçamento dos planos e θ é o ângulo de difracção, para novos valores de d vêm-se novas reflexões; porém, para que as manchas de superestrutura apareçam efectivamente, é necessário que os poderes difusores dos átomos A e B sejam suficientemente diferentes, senão os estados ordenado e desordenado aparecerão, no lauegrama, como praticamente idênticos; é este o caso, em particular, quando os dois elementos em questão se encontram muito próximos na tabela periódica. Neste caso, torna-se necessário recorrer a outros tipos de feixes, com maior poder discriminatório: a difracção de neutrões (cujo comprimento de onda é muito menor que o dos raios X) é, então, a ferramenta de eleição, mas a difracção de electrões pode ser útil, sob a condição de a amostra ser suficientemente delgada.

No caso da desordem topológicas estes métodos de difracção são também úteis para determinar a função de distribuição radial que se deduz, por transformação de FOURIER inversa das intensidades do diagrama de difracção (que, neste caso, como sabemos, é contínuo e não discreto).

Em difracção de neutrões, pode mesmo ir-se mais longe que nos Raios X porque, se a energia dos neutrões for suficientemente fraca (o que corresponde a comprimentos de onda ainda mais pequenos), esta pode variar substancialmente quando os átomos difractantes estão em movimento; medindo, então, não só o número de neutrões difractados nas diferentes direcções, mas também a sua energia, pode, por transformação de FOURIER, deduzir-se uma **função de distribuição espaço-temporal**, ou **função de VAN HOVE** que permite deduzir não só a geometria média do meio, mas também a sua evolução no tempo. Este método permite, portanto, embora com altos custos instrumentais e computacionais, estudar o movimento dos átomos uns em relação aos outros

EFEITOS DA ORDEM SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICAS DO MEIO: A **resistividade eléctrica** é uma das propriedades físicas mais sensíveis ao estado de ordem, visto que apresenta uma descontinuidade à temperatura crítica T_c : é mais fraca no estado ordenado que no desordenado porque a desordem, que rompe a periodicidade estrita, constitui um defeito que introduz uma causa suplementar de resistência ao movimento dos electrões de condução no cristal. A medida da resistividade eléctrica constitui, portanto, um método eficaz para a detecção das transformações ordem-desordem.

As **propriedades mecânicas** das ligas são também sensíveis à desordem e apresentam descontinuidades em T_c . Reciprocamente, o grau de ordem pode ser significativamente afectado por certos tratamentos mecânicos, nomeadamente pela deformação plástica.

As **propriedades magnéticas** de certas ligas dependem também, naturalmente, do grau de ordem, visto que o ordenamento dos alinhamentos dos momentos magnéticos dos átomos é, ele próprio, função do ordenamento das respectivas posições relativas.

As **propriedades térmicas** são especialmente interessantes: o calor específico apresenta um pico agudo à temperatura T_c o que, por analogia com o caso do ferromagnetismo acima invocado, faz com que T_c se chame, por vezes, **ponto de CURIE de ordem**. O facto de o pico da anomalia do calor específico apresentar uma "cauda" voltada para as temperaturas mais elevadas constitui uma prova de que a ordem a curta distância só desaparece progressivamente para além do ponto crítico.

Uma **têmpera**, isto é, um arrefecimento brusco a partir de uma temperatura superior à crítica pode, como vimos atrás a propósito das curvas T-T, permitir conservar em estado "metastável" a fase desordenada em um domínio de temperaturas q que só seria estável uma fase ordenada. Um **recozido**, isto é, um aquecimento prolongado a temperatura próxima, mas inferior, à crítica, pode, em seguida, repor o estado de equilíbrio.

6. DESORDEM E ENTROPIA: RELAÇÃO COM A ENERGIA LIVRE

A regra geral de que os estados de alta temperatura estão associados a um alto grau de desordem implica que alguma função termodinâmica associada ao conceito de desordem desempenhe papel importante na determinação da energia livre do sistema visto que, como se disse, é esta que determina os estados de equilíbrio.

Essa função existe efectivamente e chama-se **entropia**. Com efeito, quando falamos do estado de desordem de um sistema estamos a referir-nos a uma propriedade do sistema, tal como quando falamos da sua massa, do seu volume, da sua massa específica, do seu calor específico ou da sua energia interna. **A propriedade do sistema que mede o seu estado de desordem é a entropia.**

O conceito de desordem, ou de grau de aleatoriedade, de uma estrutura pode exprimir-se estatisticamente pelo número de modos diferentes em que os átomos podem arranjar-se dentro dessa estrutura; de acordo com os dois tipos básicos de desordem que distinguimos atrás, distinguiremos também uma **entropia de vibração** e uma **entropia de configuração**. É sobretudo desta última que nos ocuparemos.

Dado que a entropia é uma função estatística, a sua natureza física pode entender-se em termos de probabilidades. Para o mostrar, voltemos a considerar a distribuição de dois elementos diferentes em uma rede quadrática e para simplificar consideraremos um número muito reduzido de partículas (8 de cada tipo). Se as 16 partículas se dispuserem ao acaso em um "cristal" quadrado, isto é, se os locais forem todos idênticos como sucede em um cristal a alta temperatura, poderão resultar numerosos arranjos diferentes, como se mostra na figura. O número total de arranjos diferentes das 16 bolas nos 16 sítios possíveis é de

$$\frac{16!}{8!8!} = 12870;$$

destes, apenas um reduzido número pode ser considerado ordenado.

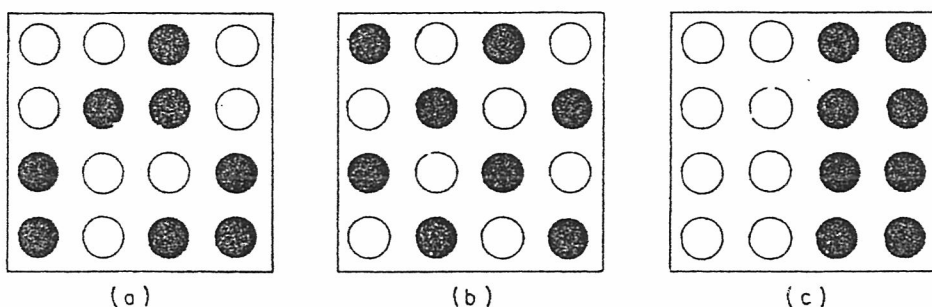


FIG. 18 - Um arranjo de um estado desordenado de 8 bolas brancas e 8 bolas pretas (a) e dois arranjos de estados ordenados diferentes (b) e (c).

Note-se que o estado (b) tem dois arranjos possíveis, enquanto o estado (c) tem, pelo menos, quatro (ou terá, realmente, oito) arranjos possíveis. Qual dos dois estados "ordenados" é, efectivamente, mais ordenado? Se as bolas forem lançadas ao acaso, qual dos dois estados é mais provável?

Esta é uma situação muito geral: o número de arranjos desordenados é muito maior que o de ordenados, mesmo no caso de um pequeno sistema como este de 16 "átomos"; na realidade, quando o número de partículas cresce, o número de arranjos desordenados em uma estrutura deste tipo cresce muito mais rapidamente que o de arranjos ordenados.

A generalidade desta afirmação é muito mais fácil de estabelecer em termos linguísticos que em termos lógico-matemáticos; com efeito, no sentido do senso comum "ordenado" significa "que pode ser descrito por uma regra simples"; ora, quanto maior for a dimensão de um sistema, tanto maior o número de regras descritivas dos estados possíveis que, aliás, serão, em geral, mais complexos; portanto, menor será a fracção delas que podem ser consideradas simples.

A título de exercício, o leitor verificará, no caso dos estados ordenados da figura, qual o que pode definir com menos palavras, e retirará do facto as conclusões adequadas.

O número de arranjos possíveis em um determinado estado constitui assim uma medida do seu grau de desordem, facto que vai assumir uma importância fundamental na construção do conceito de entropia.

Este exemplo ilustra apenas um tipo particular, muito simples, de desordem, mas o princípio é inteiramente geral e aplica-se tanto à desordem resultante de vibração como a desordem de configuração.

Como medida do grau de desordem de um sistema, utilizamos geralmente o número n de arranjos possíveis (sob a condição implícita de que todos os arranjos sejam igualmente prováveis como no caso presente, caso contrário o cálculo teria que ser um tanto mais complicado); como o número de estados n é em geral muito grande resulta mais prático tomar uma medida logarítmica; a entropia será, então,

$$S = k \cdot \log_e(n) \quad (1)$$

em que k é uma constante de proporcionalidade, em princípio qualquer, mas que, por razões que não aprofundaremos aqui, se toma em geral como igual à constante de BOLTZMANN,

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

de modo que a entropia exprimir-se-á nas mesmas unidades que a constante de BOLTZMANN.

Na realidade, a identificação, por BRILLOUIN, da informação definida por SHANNON em teoria estatística da comunicação com o simétrico da entropia definida por BOLTZMANN em mecânica estatística sugere que a entropia deveria ser uma grandeza abstracta, o que arrastaria o mesmo carácter para a constante de BOLTZMANN e as dimensões de uma energia para a temperatura. Os físicos, porém, não chegaram ainda a acordo sobre a necessidade desta redefinição.

A conclusão acima esboçada de que em qualquer sistema há muitos mais arranjos desordenados que ordenados leva-nos a uma outra questão: **porque é que existem tantas formas de matéria altamente ordenadas, sobretudo a baixas temperaturas ?**

A resposta resulta do facto de, por um lado, diferentes estados terem diferentes energias internas e, por outro lado, sistemas com diferentes energias internas terem diferentes probabilidades de ocorrência, como vamos ver em seguida.

A energia interna é a soma de todas as energias cinéticas e potenciais (de interacção) de todas as partículas do sistema. As energias de interacção dependem da natureza dos átomos vizinhos entre os quais se formam enlances químicos.

No exemplo acima não tomámos em consideração possíveis interacções entre os diferentes átomos, quando é perfeitamente evidente que, sendo diferentes, devem existir entre eles preferências pela ligação ou com átomos semelhantes ou com diferentes; se, por exemplo, a preferência for para a ligação entre átomos diferentes, então a energia interna será mínima para os arranjos em que existe um número máximo de ligações entre átomos diferentes, como é o caso do arranjo ordenado (caso b da figura); se, pelo contrário, a preferência for para a ligação entre átomos idênticos, então a separação física dos dois tipos de átomos corresponderá à mínima energia interna (caso c da figura).

Para explicar a nossa observação de que os arranjos ordenados se encontram associados a temperaturas baixas e os desordenados a temperaturas altas, teremos que admitir que existe alguma relação entre a temperatura e a **probabilidade termodinâmica**, isto é, **de ocorrência, de um estado**. Esta relação é rigorosamente estabelecida na Termodinâmica, mas de momento bastar-nos-á um argumento simplificado para podermos apanhar a ideia geral.

Qualquer estado termodinâmico de energia interna E terá um certo número de arranjos possíveis; suponhamos que há n desses arranjos todos com energia interna E . Se chamarmos $p(E, T)$ à probabilidade de ocorrência de cada um estados (que deve ser igual para todos e depender apenas da energia interna E e da temperatura T), então a probabilidade do estado termodinâmico de energia E à temperatura T será

$$Z = n \cdot p(E, T)$$

Claramente, o estado de mais elevado Z será o mais favorecido.

Historicamente, a quantidade utilizada para definir este estado não é Z mas sim F , a **energia livre**, definida analogamente à entropia em forma logarítmica,

$$F = -k \cdot T \cdot \log_e(Z) \quad (2)$$

(em que o sinal negativo ocorre pelo facto de Z ser uma quantidade menor que 1 e o seu logaritmo ser, portanto, negativo e o factor T resulta de óbvias necessidades de homogeneidade dimensional: k tem dimensões de energia/temperatura e o logaritmo é, obviamente, adimensional).

A energia livre, F , é, portanto, uma função que, a dada temperatura, tem mínimo quando Z tiver máximo e que, portanto, caracteriza a estabilidade, no sentido probabilístico, do estado considerado.

Por outro lado, em Termodinâmica Estatística demonstra-se que a relação entre a probabilidade termodinâmica $p(E, T)$ de um arranjo e a respectiva energia interna E e temperatura T é da forma:

$$p(E, T) = \exp(-E/(k.T)) \quad (3)$$

de modo que, se houver n arranjos todos com energia interna E no estado considerado, a probabilidade deste será

$$Z = n \cdot \exp(-E/(k.T)) \quad (4)$$

valor que, substituído na definição (2) de F , conduz a

$$F = -k.T \cdot (\log_e(n) - E/(k.T)) = E - k.T \cdot \log_e(n).$$

Finalmente, introduzindo a definição (1) da entropia, S ,

$$F = E - T.S \quad (5)$$

que constitui uma relação termodinâmica muito conhecida e importante que, por vezes, em tratamentos mais formais, é tomada como a própria definição da energia livre, F .

Assim, o valor mínimo de F é o correspondente ao estado com maior probabilidade termodinâmica de ocorrer, isto é, o estado termodinamicamente mais estável, tal como tínhamos enunciado logo de início.

Esta relação mostra, também, que um estado é tanto mais estável quando menor for a sua energia interna e maior for a sua entropia.

Ora, como vimos a propósito do exemplo da figura anterior, um sistema com baixa energia interna terá em geral também baixa entropia, de modo que os dois termos de (5) tendem a actuar antagonicamente. Isto significa que o factor controlante do tipo de estado de equilíbrio possível é, precisamente, a temperatura: com efeito, a baixas temperaturas o termo $T.S$ é suficientemente pequeno para que E seja dominante, de modo que a baixas temperaturas são mais estáveis os estados de mais baixa energia interna, que têm em geral, também, mais baixa desorganização, isto é, mais baixa entropia; pelo contrário, a alta temperatura o termo $T.S$ torna-se grande e predomina sobre a energia interna E , de modo que os estados mais estáveis a alta temperatura são os mais desorganizados, isto é de maior entropia.

Este simples facto termodinâmico tem um campo de aplicação muito mais largo que o de um simples cristal e explica conceitos empíricos muito vastos mas relativamente mal fundamentados, como os de

- metamorfismo (a transformação sofrida pelas rochas por efeito de um aumento de temperatura) como um processo de banalização, isto é, de apagamento das organizações locais;
- diferenciação magmática (produção de grande variedade de minerais diferentes) durante a cristalização por arrefecimento de um magma;
- ambiente exógeno como o ambiente de diferenciação por excelência.

Assim, se é um facto que este raciocínio termodinâmico-estatístico não nos trouxe factos novos substanciais que não pudessem ser estabelecidos observacional ou intuitivamente, o importante é que nos trouxe conceitos novos e, principalmente, uma nova e mais rica maneira de articular os conhecimentos que já possuíamos.

7. SOLUÇÕES SÓLIDAS

Vimos acima, a propósito da desordem substitucional, que as soluções sólidas resultantes de um alto grau de substitutibilidade de átomos entre si, são uma característica dos estados de alta temperatura. Ora, o sentido termodinâmico de "alta temperatura", ligado essencialmente com o facto de o termo entrópico dominar o termo de energia interna na expressão da energia livre de um sistema, é um sentido relativizado pela própria natureza do sistema em questão e pouco tem que ver com o conceito corrente, ou do senso comum, de alta temperatura.

Este facto explica que certas estruturas cristalinas que, termodinamicamente, são consideradas de alta temperatura ocorram por vezes em minerais formados a temperaturas que, geologicamente são consideradas baixas, como as dos ambientes exógenos.

Um caso típico é o das soluções sólidas chamadas **ankerites**, perfeitamente estáveis em muitos ambientes endógenos, em que, numa rede de carbonato romboédrico, XCO_3 , o lugar do catião divalente X^{2+} é mais ou menos livremente ocupado por Ca^{2+} , Fe^{2+} ou Mn^{2+} .

A elevada importância das soluções sólidas na construção da estrutura cristalina de muitos minerais ou famílias de minerais, mesmo de temperaturas que, pelos padrões terrestres, poderiam ser pensadas como relativamente baixas, como as do ambiente exógeno, justifica que lhes dediquemos algumas considerações suplementares.

7.1. SOLUÇÕES SÓLIDAS DE SUBSTITUIÇÃO

Na maior parte dos minerais, as soluções sólidas têm estruturas baseadas em esqueletos bem definidos formados por aniões de grandes dimensões e, portanto, pouco móveis (como o S^{2-} na calcopirite e o O^{2-} nos silicatos e carbonatos, por exemplo) com catiões mais pequenos mais ou menos desordenados entre sítios bem definidos em torno desses esqueletos. Os tipos de sítios são definidos, evidentemente, pelas forças de valência dos aniões e variam substancialmente de família para família de minerais.

Os principais factores que comandam o desenvolvimento de soluções sólidas são os valores relativos dos raios iónicos dos elementos que permutam entre si, e a sua carga ou valência e a condição de substitutibilidade pode pensar-se como significando que a substituição não afecta a estabilidade geométrica e o equilíbrio de cargas da rede.

Os dois exemplos mais frequentes de pares de substituição de catiões nos minerais das rochas são:

Mg^{2+} : raio iónico = 0.66 Å <> Fe^{2+} : raio iónico = 0.74 Å
(razão dos raios iónicos = 0.89)

e

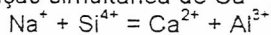
Al^{3+} : raio iónico = 0.51 Å <> Si^{4+} : raio iónico = 0.42 Å
(razão dos raios iónicos = 0.82)

Com efeito, um local reticular que aceita Fe^{2+} poderá também aceitar com facilidade Mg^{2+} , que tem a mesma carga e é um pouco mais pequeno, de modo que estes dois elementos gozam de grande liberdade de substituição mútua, podendo, portanto, existir soluções sólidas completas entre o termo extremo contendo apenas Fe e o outro extremo contendo apenas Mg.

Um exemplo típico é o das **olivinas**, minerais de altas temperaturas constituídos por soluções sólidas de substituição Fe/Mg entre os extremos Mg_2SiO_4 (forsterite) e Fe_2SiO_4 (faialite), cujas proporções são largamente determinadas apenas pela disponibilidade dos dois elementos durante a cristalização.

No caso da substituição do Al^{3+} por Si^{4+} , a necessidade de manutenção do equilíbrio local de cargas exige uma substituição simultânea de outro par de iões também com cargas diferentes.

Um exemplo típico é fornecido pelas plagioclases cujo equilíbrio de cargas é garantido pela substituição simultânea de Ca^{2+} por Na^+ :



entre os termos extremos $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortite) e $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albite).

A tábua seguinte fornece os dados relevantes para vários iões com interesse mineralógico e petrográfico. Note-se que são possíveis vastos intervalos de substituição quando a diferença de raios iónicos for inferior a 15 %; para diferenças maiores, a substitutibilidade será substancialmente limitada.

As chamadas "**regras de diadoquia**" definem as condições em que os iões podem substituir-se entre si em uma estrutura cristalina dominada pela geometria dos aniões. Trata-se de regras puramente empíricas identificadas há já longo tempo e que foram sistematizadas pelo importante geoquímico norueguês GOLDSCHMIDT:

- dois iões com propriedades químicas semelhantes só se substituem se os seus raios diferirem de menos de 15%.

Exemplos:

- substituição de Mg^{2+} (0.072 nm) por Ni^{2+} (0.070 nm) ou Fe^{2+} (0.077 nm), caso das **olivinas**;

- impossibilidade de substituição de Na^+ (0.098 nm) por K^+ (0.133 nm), excepto a muito altas temperaturas, caso da **anortoclase**;

- de dois iões quimicamente semelhantes em competição pelo mesmo sítio na rede cristalina, será preferido aquele que produzir menos perturbação na estrutura,

isto é, aquele cujo raio iónico for tão próximo quanto possível da dimensão do sítio, não sendo necessariamente preferido o mais pequeno.

Exemplo:

- Cs^+ (0.167 nm) incorpora-se mais facilmente que K^+ (0.133 nm) na rede da leucite;

- a substituição de um ião por outro de carga diferente só serão possível em simultâneo com uma outra substituição que reponha o equilíbrio global das cargas bem como os equilíbrios locais em termos da segunda regra de PAULING; exemplo:

- Na^+ + Si^{4+} substituídos por Ca^{2+} + Al^{3+} nas plagioclases;

- quando dois iões da mesma dimensão competem em um mesmo poliedro, é preferido o de menor electronegatividade (regra de RINGWOOD); exemplo:

- impossibilidade de substituição de Na^+ (0.098 nm; electronegatividade = 118 calorias) por Cu^+ (0.096 nm; electronegatividade = 177 calorias) nos óxidos;

- certos complexos aniónicos não podem substituir-se,

- quer por não terem a mesma configuração;

Exemplo SiO_4^{4-} e BO_3^{2-} ;

- quer por não terem a mesma carga embora tenham a mesma configuração;

Exemplo: SiO_4^{4-} e VO_4^{3-} ;

- quer por terem dimensões muito diferentes;

Exemplo SiO_4^{4-} e SnO_4^{4-} .

O leitor procurará justificar e interpretar estas regras em termos das regras de PAULING e, sobretudo, do princípio de energia livre mínima que lhes está subjacente.

No que se refere às substituições de elementos menores ou vestigiais de propriedades semelhantes, como os alcalinos entre si ou os alcalino-terrosos entre si, ou mesmo dos halogéneos entre si, estabeleceu-se recentemente uma regra simples que indica que a maior ou menor facilidade de substituição, medida pela energia posta em jogo, é função de um parâmetro estrutural de adaptação do ião ao sítio, que mede a deformação provocada na rede.

Há algumas décadas atrás, definia-se, em relação com estas possibilidades de substituição, um conceito de isomorfismo entre dois minerais pela presença simultânea de três propriedades:

- homeomorfismo, isto é, identidade de grupos espaciais;

- semelhança da composição química;

- existência de cristais mistos, isto é, de soluções sólidas.

A relação entre as duas últimas propriedades era assegurada pela regra de MITSCHERLICH, segundo a qual, para que existisse isomorfismo era necessário (mas não suficiente):

i) a semelhança da composição química (exemplo: cloretos e brometos dos mesmos elementos),

ii) a identidade das valências (exemplo: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} nas ilmenites, nas espinelas e nas perovskites) e

iii) a semelhança das dimensões.

Estes conceitos encontram-se hoje um tanto ultrapassados pela maior generalidade e rigor das regras de diadoquia.

Por outro lado, substâncias podem ser estruturalmente equivalente sem que daí resulte isomorfismo, pela impossibilidade de cristalização mista; é, por exemplo, o caso do cloreto de sódio (NaCl) do óxido de magnésio (MgO) e do sulfureto de cálcio (CaS); o fenómeno designa-se correntemente por isotipismo.

Criou-se o termo anti-isotipismo para designar sólidos com o mesmo tipo espacial mas nos quais as posições aniónicas em um correspondem às posições catiónicas no outro (exemplo: os óxidos alcalinos Na_2O e K_2O são anti-isotípicos da fluorite (CaF_2)).

QUADRO I
RAIOS ATÔMICOS E IÔNICOS DOS ELEMENTOS MAIS COMUNS

ELEMENTO	VALÊNCIA	RAIO ATÔMICO (Å)	RAIO IÔNICO (Å)	ELECTRO-NEGATIVIDADE (KCal/at.gr)	COORDENAÇÃO
Alumínio	Al ³⁺	1.39	0.51	220	IV,VI
Antimônio	Sb ⁵⁺	1.62	0.62	270	IV,VI
Árgon	A	1.91			
Arsênio	As ³⁺ As ⁵⁺	1.22	0.58 0.48	310	IV,VI
Astatino	At	2.45			
Azoto	N ³⁻ N ³⁺ N ⁵⁺	0.56	1.71 0.16 0.13	450	III
Bário	Ba ²⁺	2.17	1.34	115	X,XII
Berílio	Be ²⁺	1.13	0.35	210	IV
Bismuto	Bi ³⁺ Bi ⁵⁺	1.77	0.86 0.74	265	VI,VIII
Boro	B ³⁺	0.96	0.23	290	III,IV
Bromo	Br	1.14	1.95	425	IV
Cádmio	Cd ²⁺	1.47	0.97	195	VI,VIII
Cálcio	Ca ²⁺	1.91	0.99	137	VI,VIII
Carbono	C ⁴⁺	0.77	0.16	370	III
Césio	Cs ⁺	2.66	1.67	89	XII
Chumbo	Pb ⁴⁺	1.69	0.84	245	VI,VIII,X
Cloro	Cl	0.99	1.81	460	III,IV
Cripton	Kr	2.00			
Crômio	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺	1.32	0.63 0.52	370	IV
Cobalto	Co ²⁺ Co ³⁺	1.22	0.72 0.63	245	VI
Cobre	Cu ⁺ Cu ²⁺	1.24	0.96 0.72	177	VI,VIII
Enxofre	S ²⁻	0.96	1.84	385	IV
Escândio	Sc ³⁺	1.59	0.81	200	VI
Estanho	Sn ⁴⁺	1.59	0.71	235	VI,VIII
Estrôncio	Sr ²⁺	2.09	1.12	125	VIII
Ferro	Fe ²⁺ Fe ³⁺	1.24	0.74 0.64	245	VI
Flúor	F ⁻	0.73	1.36	605	II
Fósforo	P ³⁻ P ⁵⁺	1.09	2.12 0.35	320	IV
Frâncio	Fr ⁺	2.60	1.80	87	XII
Gálio	Ga ³⁺	1.34	0.62	235	IV,VI
Germânio	Ge ²⁺ Ge ⁴⁺	1.35	0.73 0.53	265	IV,VI
Háfnio	Hf ⁴⁺	1.59	0.78	180	VI
Hélio	He	1.45			
Hidrogênio	H ⁺	0.37			
Índio	In ³⁺	1.50	0.81	215	VI
Iodo	I	1.33	2.16	375	IV,VI
Iridio	Ir ⁴⁺	1.35	0.68	230	VI
Ítrio	Y ³⁺	1.75	0.92	160	VI
Lítio	Li ⁺	1.57	0.68	125	VI
Magnésio	Mg ²⁺	1.35	0.66	174	VI
Manganésio	Mn ³⁺ Mn ⁴⁺ Mn ⁷⁺		0.66 0.60 0.46		
Mercúrio	Hg ²⁺	1.50	1.10	215	VIII
Molibdênio	Mo				

↓ 1ª energia de ionização

ELEMENTO	VALÊNCIA	RAIO ATOMICO (A)	RAIO IÔNICO (A)	ELECTRO-NEGATIVIDADE (KCal/at.gr)	COORDENAÇÃO
Néon	Ne	1.52			
Nióbio	Nb ⁵⁺	1.43	0.69	240	VI
Níquel	Ni ²⁺	1.21	0.69	275	VI
Ouro	Au ⁺ Au ³⁺	1.40	1.37 0.85	212	VI,VIII,XII
Ósmio	Os ⁴⁺	1.34	0.69	221	VI
Oxigênio	O ²⁻	0.66	1.40	530	III
Paládio	Pd ²⁺	1.33	0.80	246	VI
Platina	Pt ⁴⁺	1.38	0.65	240	VI
Polônio	Po ⁶⁺	1.41	0.67	294	VI
Potássio	K ⁺	2.32	1.33	100	X,XII
Prata	Ag ⁺ Ag ²⁺	1.40	1.26 0.89	175	VI,VIII,X
Protactínio	Pa				
Rádio	Ra ²⁺	2.20	1.43	118	X,XII
Radon	Rn	2.40			
Rênio	Re ⁴⁺	1.37	0.72	260	IV,VI
Ródio	Rh ³⁺	1.30	0.68	240	VI
Rubídio	Rb ⁺	2.44	1.47	97	X,XII
Rutênio	Ru ⁴⁺	1.28	0.67	229	VI
Selênio	Se ²⁻	1.16	1.98	360	IV
Silício	Si ⁴⁺	1.17	0.42	270	IV
Sódio	Na ⁺	1.85	0.97	118	VI,VIII
Tálio	Tl ³⁺	1.66	0.95	230	VI,X,XII
Tântalo	Ta ⁵⁺	1.47	0.68	210	VI
Tecnécio	Tc ⁷⁺	0.80	0.56	314	IV,VI
Telúrio	Te ²⁻	1.43	2.21	315	IV,VI
Titânio	Ti ⁴⁺	1.41	0.68	260	VI
Tório	Th ⁴⁺	1.75	1.02	170	VI,VIII
Tungstênio	W				
Vanádio	V ⁵⁺	1.36	0.59	315	IV,VI
Xénon	Xe	2.20			
Zinco	Zn ²⁺	1.33	0.74	208	IV,VI
Zircônio	Zr ⁴⁺	1.55	0.79	200	VI,VIII

QUADRO II
SUBSTITUIÇÕES IÔNICAS MAIS FREQUENTES

PAR	RAZÃO DE RAIOS	OBSERVAÇÕES
Mg ²⁺ - Fe ²⁺	0.89	Fácil
Si ⁴⁺ - Al ³⁺	0.83	Substituição limitada
Na ⁺ - Ca ²⁺	0.98	Muito fácil
Al ³⁺ - Fe ³⁺	0.80	Substituição limitada
Ca ²⁺ - Ba ²⁺	0.74	Só a alta temperatura
Fe ²⁺ - Mn ²⁺	0.93	Fácil
Fe ³⁺ - Mn ³⁺	0.97	Muito fácil
Cu ²⁺ - Fe ²⁺	0.97	Muito fácil

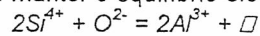
7.2 SOLUÇÃO SÓLIDA DE OMISSÃO

A simples remoção de átomos de uma estrutura cristalina, deixando vazios constitui um outro mecanismo possível, embora menos vulgar, de produção de apreciáveis variações de composição, que por óbvia extensão do conceito de solução sólida (inicialmente definida apenas como substitucional) se chama **solução sólida de omissão**.

No sulfureto de ferro FeS (troilite), iões Fe^{2+} podem ser removidos da estrutura, em quantidades naturalmente um tanto limitadas, sem a destruir. O limite prático da omissão situa-se na ordem de uma remoção por cada 8 átomos Fe , dando origem uma série da forma $Fe_{8-x}S_8$ com $x \leq 1$ [ou, se quisermos, $Fe_{7,x}S$, com $x \leq 0.125$], cujo termo extremo tem composição aproximadamente Fe_7S_8 [ou, se quisermos, $Fe_{0.875}S$]; o equilíbrio local de cargas é em geral conseguido se um número de átomos de Fe aproximadamente duplo do dos omissos, e na sua vizinhança imediata, estiver no estado férrico, Fe^{3+} . Esta é a série chamada das pirrotites cuja origem se liga, portanto, com processos de oxidação-redução.

Podem também produzir-se vazios em uma estrutura apenas como meio de compensar as cargas eléctricas em substituições entre iões de carga diferente.

As mulites, por exemplo, cuja composição química varia desde $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ até $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$, resultam de substituição de Si^{4+} por Al^{3+} conjugada com remoção de átomos de oxigénio O^{2-} para manter o equilíbrio electrostático; simbolicamente:

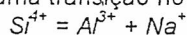


em que \square representa um vazio.

7.3. SOLUÇÕES SÓLIDAS INTERSTICIAIS, OU DE ADIÇÃO

Entre as partículas que formam uma rede cristalina existem em geral interstícios que não podem normalmente ser usados como sitios para localização de partículas; porém a temperaturas elevadas, devido à dilatação da rede cristalina, tal preenchimento pode tornar-se possível como forma particular de desordem posicional; isto implica, naturalmente, também a possibilidade de preenchimento de interstícios por átomos supranumerários, conduzindo a variações mais ou menos substanciais da composição. Um tal mecanismo, que por extensão é chamado de **solução sólida de adição**, ou **intersticial**, ocorre com certa frequência em conjunto com substituições entre iões de cargas diferentes, para manter o equilíbrio local de cargas.

Um exemplo parece ser o da tridimite, SiO_2 , em que alguns iões Si^{4+} podem ser substituídos por Al^{3+} , sendo a deficiência de carga compensada por aparecimento de iões Na^+ intersticiais, o que produz uma transição no sentido da albite, $NaAlSi_3O_8$:



a extensão da substituição é, no entanto, severamente limitada pela extensão da própria adição, que tende a distorcer severamente a rede cristalina.

Pela mesma ordem de razões, a adição de potássio, cujo ião é substancialmente maior que o do sódio, não é geometricamente possível.

Intrigante é, porém, o facto de não ser comum a adição de lítio, cujo ião é mais pequeno que o do sódio e caberia, portanto, melhor nos interstícios; uma hipótese plausível é a de que o facto resulte de razões de abundância relativa do sódio e do lítio nos magmas e não de razões cristalo-estruturais.

A distinção entre os diversos tipos de soluções sólidas presentes em um mineral não pode ser esclarecida apenas por análises químicas, que fornecem apenas as abundâncias relativas dos diferentes elementos.

Em alguns casos, medições muito precisas da densidade podem fornecer indicações interessantes, visto que as soluções sólidas intersticiais tendem a aumentar a densidade do mineral, enquanto as soluções sólidas de omissão tendem a diminuí-la.

Porém, o único método geral, capaz de abordar o caso de estruturas realmente complexas, é a análise estrutural por difracção de raios X.

CAPÍTULO TRÊS
ESTRUTURAS DOS MINERAIS

ÍNDICE DO CAPÍTULO

1. ESTRUTURAS SIMPLES.....	3
1.1. EMPACOTAMENTO DENSO DE ESFERAS.....	3
1.1.1. SÍTIOS INTERSTICIAIS DAS ESTRUTURAS DE EMPACOTAMENTO DENSO.....	5
1.2. ESTRUTURAS DE MINERAIS BASEADAS NO EMPACOTAMENTO DENSO.....	7
1.2.1. ESTRUTURAS HEXAGONAIS COM OCUPAÇÃO DOS SÍTIOS TETRAÉDRICOS.....	7
1.2.2. ESTRUTURAS HEXAGONAIS COM OCUPAÇÃO DOS SÍTIOS OCTAÉDRICOS.....	9
1.2.3. ESTRUTURAS CÚBICAS COM OCUPAÇÃO DE SÍTIOS TETRAÉDRICOS.....	12
1.2.4. ESTRUTURAS CÚBICAS COM OCUPAÇÃO DE SÍTIOS OCTAÉDRICOS.....	13
1.2.5. ESTRUTURAS CÚBICAS COM OCUPAÇÃO SIMULTÂNEA DOS SÍTIOS TETRAÉDRICOS E OCTAÉDRICOS.....	14
2. ESTRUTURAS COMPLEXAS.....	16
2.1. CARBONATOS.....	16
2.2. SULFATOS.....	18
2.3. SILICATOS.....	19
2.3.1. SILICATOS COM GRUPOS SiO_4 ISOLADOS.....	21
2.3.1.1. OLIVINAS.....	21
2.3.1.2. GRANADAS.....	22
2.3.2. SILICATOS COM TETRAEDROS SiO_4 EM CADEIAS.....	23
2.3.2.1. PIROXENAS.....	24
2.3.2.2. ANFÍBOLAS.....	27
2.3.3. SILICATOS COM OS TETRAEDROS SiO_4 EM FOLHAS.....	30
2.3.4. SILICATOS COM OS TETRAEDROS SiO_4 EM ESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS.....	31
2.3.4.1. MINERAIS DA SÍLICA.....	31
2.3.4.2. FELDSPATOS.....	32

1. ESTRUTURAS SIMPLES

Descreveremos neste Capítulo as características mais importantes de um certo número de tipos de estruturas de minerais, centrando-nos principalmente nas variações químicas e estruturais possíveis a altas temperaturas que são as mais simples de estudar, por razões que o leitor não terá dificuldade em compreender se considerar os efeitos da maior mobilidade das partículas e, portanto, a maior facilidade de aproximação a um equilíbrio termodinâmico de características mais uniformes.

Se considerarmos apenas a simetria topológica do esqueleto estrutural do cristal, isto é, a simetria máxima atingível pelo esqueleto estrutural obtida desprezando todas as distorções possíveis e ignorando a natureza exacta dos conteúdos químicos dos diversos locais reticulares, estaremos efectivamente a considerar a estrutura média a alta temperatura. Daqui procuraremos, em seguida, deduzir as possíveis estruturas de distorção do esqueleto geradas pelo arrefecimento e/ou pela especificação da natureza e distribuição dos átomos constituintes do cristal.

Em uma estrutura cristalina, os átomos dispõem-se de modo a que as suas relações espaciais geram um motivo capaz de se repetir indefinidamente em três direcções não necessariamente ortogonais. O conteúdo e dimensões de todas as células unitárias são, em média, idênticos, e a totalidade da estrutura pode ser descrita mediante a especificação das dimensões e forma da célula unitária e as coordenadas dos diferentes locais onde se centram os átomos.

Uma tal descrição estritamente cristalográfico-geométrica não é, porém, particularmente útil quando estamos especialmente interessados no modo como os átomos se associam dentro da estrutura; por isso foram desenvolvidas determinadas classificações ditas cristalográfico-estruturais que põem em especial evidência essas associações.

1.1. EMPACOTAMENTO DENSO DE ESFERAS

Consideraremos em primeiro lugar os modos como podem empacotar-se átomos esféricos todos idênticos de modo a ocuparem um espaço mínimo.

Em duas dimensões existe apenas uma maneira, a ilustrada na figura: os átomos em empacotamento denso bidimensional colocam-se com os centros em uma rede hexagonal plana, de modo que cada átomo tem seis vizinhos, isto é, um número de coordenação de seis. Obviamente, as esferas não podem preencher todo o espaço, pelo que existem vazios ou interstícios entre elas.

Porque há duas vezes mais interstícios que átomos (se o leitor observar que cada esfera é rodeada por 6 interstícios, cada um dos quais é, por sua vez, rodeado por 3 esferas, concluirá facilmente que a cada esfera corresponderão $6/3 = 2$ interstícios), distinguiremos arbitrariamente (porque na realidade eles não se distinguem se os átomos forem todos idênticos) dois grupos de interstícios, que designaremos por B e C, cada um dos quais, por si, reproduz, a menos de uma translação, as posições dos centros das esferas, que designaremos por A.

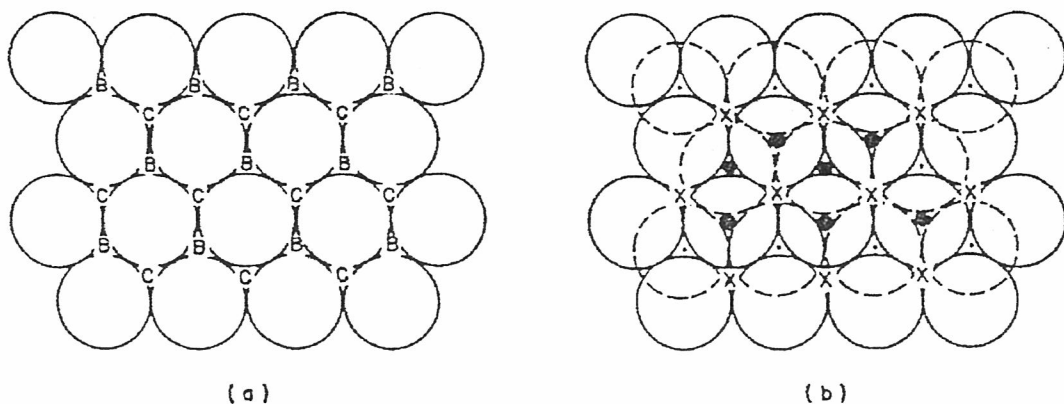


FIG. 1 (a) empacotamento denso de esferas em duas dimensões
(b) uma segunda camada sobre as posições B: formam-se dois tipos de interstícios: tetraédricos, correspondentes às posições B e octaédricos, correspondentes às posições A.

Para obter o empacotamento tridimensional, temos que colocar uma outra camada de átomos sobre a primeira e, para que o empacotamento resulte maximamente denso, essa segunda camada terá que ser colocada à mínima altura possível; isso sucede se os centros das esferas da segunda camada descerem sobre os interstícios da primeira; de todos os pontos de vista, é indiferente que desçam sobre os interstícios B ou sobre os C. Suporemos que descerem sobre os interstícios B, gerando o que chamamos um empilhamento AB (alternativamente, o empilhamento poderia ser AC, mas seria física e geometricamente indistinguível de AB).

A terceira camada pode agora ser colocada em duas posições fisicamente distintas: se os átomos se colocam directamente sobre os da primeira camada, teremos um empilhamento ABA; se os átomos se colocam directamente sobre os sítios C, teremos um empilhamento ABC.

Continuando a empilhar sucessivas camadas, concluiremos que há dois modos de empacotar átomos idênticos em um volume mínimo: ABABABAB... e ABCABCABC...

Porque o problema tem alguma dificuldade de visualização, nas aulas práticas o estudante terá oportunidade de verificar empiricamente que a sequência ABABABAB gera uma rede de simetria hexagonal que chamamos de empacotamento denso hexagonal, e que a sequência ABCABCABC gera uma rede de simetria cúbica que chamamos de empacotamento denso cúbico.

Procurará também estabelecer se a densidade é, ou não, a mesma nos dois tipos de empacotamento. Para estes efeitos é convidado a utilizar as representações sucessivamente mais abstractas da figura seguinte.

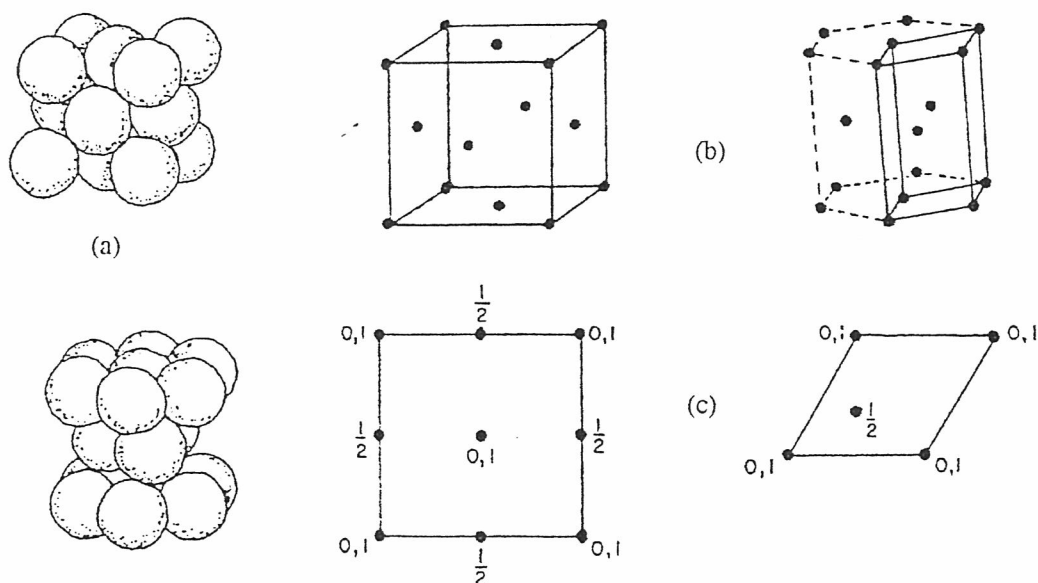


FIG. 2 (a) células unitárias das estruturas de empacotamento denso cúbico e hexagonal
 (b) representações perspécticas correspondentes às anteriores,
 em que as esferas são substituídas por pontos colocados nos seus centros
 (c) projecções cotadas sobre o plano de referência das estruturas anteriores
 Observe-se que as representações (b) e (c) são feitas em termos diferentes para a malha cúbica e a hexagonal; se a malha cúbica fosse representada na mesma projecção que a hexagonal, a respectiva célula unitária teria dois átomos colocados inteiramente no seu interior, um à altura $1/3$ e outro a $2/3$, o que demonstraria visualmente a possibilidade da existência de uma simetria superior. O leitor deverá esforçar-se por converter uma representação na outra.

Com base nos esquemas da figura, o leitor identificará o tipo de coordenação dos átomos em cada um dos dois tipos de redes compactas.

1.1.1. SÍTIOS INTERSTICIAIS DAS ESTRUTURAS DE EMPACOTAMENTO DENSO

Existem nos modelos estruturais anteriores dois tipos distintos de interstícios definidos entre duas camadas sucessivas e que, portanto, são os mesmos na **estrutura cúbica** e na **estrutura hexagonal** (visto que estas se não distinguem ao nível de duas camadas apenas).

Qualquer esfera que repouse na depressão entre três esferas da camada inferior define com elas um sítio (B, na figura 1), dito **tetraédrico**, porque é tal que qualquer átomo intersticial nele colocado teria uma **coordenação tetraédrica**, visto que as esferas vizinhas se dispõem nos vértices de um tetraedro.

O leitor verificará que, em qualquer das redes, há duas vezes mais sítios tetraédricos que átomos de empacotamento denso.

Os interstícios formados entre três esferas de uma camada e três esferas da camada adjacente (C, na figura 1) chamam-se **octaédricos** porque as esferas se dispõem nos vértices de um octaedro (tombado sobre uma face) e, portanto, qualquer átomo intersticial colocado neles teria coordenação octaédrica.

O leitor verificará que o número de sítios octaédricos é igual ao número de átomos de empacotamento denso, isto é, que, em qualquer das redes de empacotamento denso o número de sítios tetraédricos é duplo do de octaédricos.

Para isso, tentará reproduzir o raciocínio que atrás nos levou, na rede plana, a identificar o número dos interstícios como duplo do das esferas.

A figura 2 mostra, por outro lado, que há dois átomos empacotados em cada **célula unitária hexagonal** (porque cada átomo dos vértices é partilhado por oito células unitárias adjacentes, logo $8/8 = 1$, enquanto o átomo situado a meia altura no interior pertence exclusivamente à célula); haverá, portanto, nela um total de quatro sítios tetraédricos e dois sítios octaédricos.

Na célula unitária cúbica, porém, há quatro átomos ($8/8 + 6/2 = 1 + 3 = 4$), logo há oito sítios tetraédricos e quatro sítios octaédricos.

Pode, além disso, mostrar-se (e não é difícil aceitá-lo intuitivamente) que, nos dois tipos de empacotamento denso o volume total de interstícios é o mesmo.

No caso da rede cúbica existem, em cada motivo, quatro esferas (ou, melhor, seis meias esferas (as centradas nas faces) e oito oitavos de esferas (as centradas nos vértices), cujo volume total é de

$$\frac{16}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

Dado que as esferas contactam ao longo da diagonal das faces, $d = \sqrt{2} \cdot a = 4 \cdot r$, o volume do cubo é

$$a^3 = 16 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3$$

o que dá uma eficiência de empacotamento

$$\eta = \frac{\frac{16}{3} \cdot \pi \cdot r^3}{16 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3} = \frac{\pi}{3 \cdot \sqrt{2}} \cong 0.74 = 74\%$$

a que corresponde uma fracção de vazios de

$$1 - \eta \cong 0.26 = 26\%$$

O leitor procurará repetir o cálculo (que não é muito mais difícil) para o caso da rede hexagonal compacta, verificando que conduz aos mesmos resultados.

O tamanho de um sítio intersticial é certamente muito menor que o das esferas que o geram (de outro modo, o empacotamento não seria denso) e para efeitos práticos mede-se pelo tamanho da maior esfera que nele cabe sem perturbar as restantes. Se chamarmos R ao raio das esferas densamente empacotadas e r ao raio máximo das esferas intersticiais, teremos:

- para os sítios tetraédricos: $r_t = 0.225.r$
- para os sítios octaédricos: $r_o = 0.414.r$

O leitor procederá aos cálculos exactos, a fim de verificar que estes números aproximados são correctos. Calculará também os volumes totais de cada tipo de interstício (cuidado ! os interstícios comunicam entre si, de modo que é necessário definir-lhes limites convencionais).

Procurará também determinar, da percentagem total de vazios de 26%, qual a fracção correspondente aos interstícios tetraédricos e octaédricos.

Em seguida, usando os dados da tabela periódica de que dispõe ou os do Quadro I do Capítulo Dois, determinará quais os catiões que cabem nos interstícios de um e de outro tipo nas redes compactas de O^{2-} e S^{2-} .

Considerando que os compostos iónicos podem frequentemente ser descritos em termos de empacotamentos densos de aniões com os catiões em sítios intersticiais, resulta óbvio que os tamanhos relativos dos dois tipos de sítios condicionam decisivamente os tipos de catiões que os podem ocupar.

A razão de raios será assim um dos critérios que determinam a coordenação de um dado catião em uma estrutura de empacotamento denso.

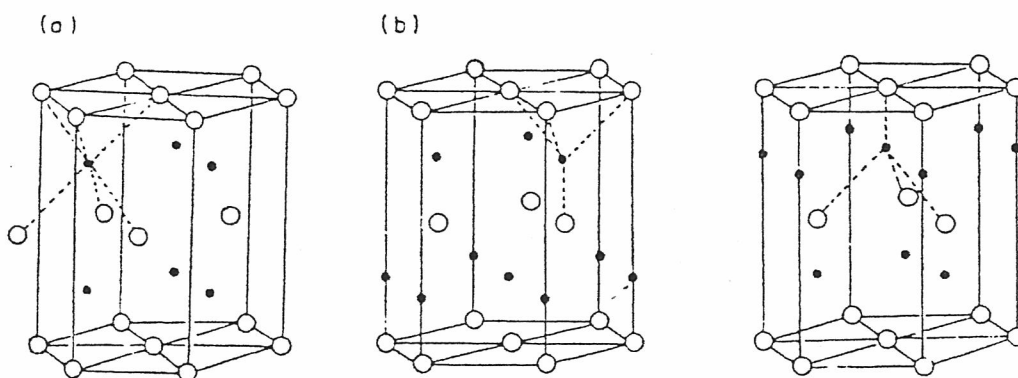


FIG. 3 (a) sítios octaédricos na célula hexagonal
(b) sítios tetraédricos na célula hexagonal

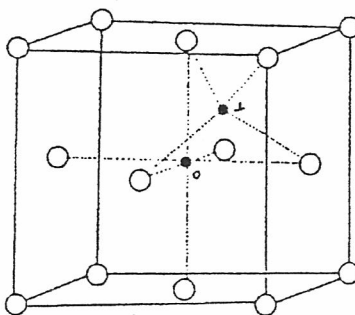


FIG. 4 Sítios octaédricos (o) e sítios tetraédricos (t) na célula cúbica

O número de sítios intersticiais relativamente ao número de átomos é também importante quando pensamos nos catiões que os podem preencher:

- os sítios octaédricos, quando completamente preenchidos, dão origem a compostos de fórmula geral $C^{2+}A^{2-}$;

- enquanto os sítios tetraédricos, quando completamente preenchidos, dão origem a $C^+{}_2A^{2-}$ ou $C^+_1C^+_2A^{2-}$; quando apenas semipreenchidos poderão dar origem a $C^{2+}A^{2-}$, mas com um tipo de coordenação inteiramente diferente.

O leitor verificará se estas previsões estão de acordo com as regras de PAULING.

1.2. ESTRUTURAS DE MINERAIS BASEADAS NO EMPACOTAMENTO DENSO

É evidente que podem imaginar-se muitas estruturas diferentes a partir dos empacotamentos densos de átomos, por simples consideração das possibilidades geométricas de preenchimento dos sítios intersticiais. Se, porém, limitarmos a nossa exploração ao caso de haver um único tipo de anião, as possibilidades de distribuição de catiões são as seguintes:

a) **ocupação total ou parcial dos sítios tetraédricos** (já vimos os tipos de composições resultantes possíveis)

b) **ocupação total dos sítios octaédricos** (também já vimos os tipos de possíveis composições resultantes)

c) **ocupação de alguns sítios tetraédricos e de alguns sítios octaédricos**

Em qualquer dos casos, o número de sítios ocupados e a natureza dos catiões ocupantes pode sofrer flutuações que resultem em ligeiras distorções do empacotamento denso ideal dos aniões.

Descreveremos sucessivamente cada uma destas possibilidades e daremos exemplos de minerais que cristalizam em cada uma das estruturas resultantes. Notaremos, no entanto, que entre estes minerais se destacam, não só pela sua importância económica, mas também por propriedades e comportamentos peculiares os sulfuretos, arsenietos, teluretos, sulfoarsenietos e outros. A razão da complexidade do comportamento destas famílias de minerais resulta da complexidade dos tipos de ligação química a que dão origem, frequentemente oscilando entre a iónica e a metálica mas por vezes, dada a polarizabilidade dos respectivos aniões, adquirindo características de orientação que a aproximam do tipo covalente.

1.2.1. ESTRUTURAS HEXAGONAIS COM OCUPAÇÃO DOS SÍTIOS TETRAÉDRICOS

O caso mais importante corresponde ao preenchimento de metade dos sítios tetraédricos, gerando assim uma razão $C:A = 1:1$; o exemplo tipo é a forma hexagonal, relativamente pouco corrente, do ZnS chamado **wurzite**, um dimorfo da mais frequente **blenda**.

Os iões sulfureto, maiores, são densamente empacotados no modo hexagonal e os iões zinco ocupam um conjunto de sítios tetraédricos, como se mostra na figura.

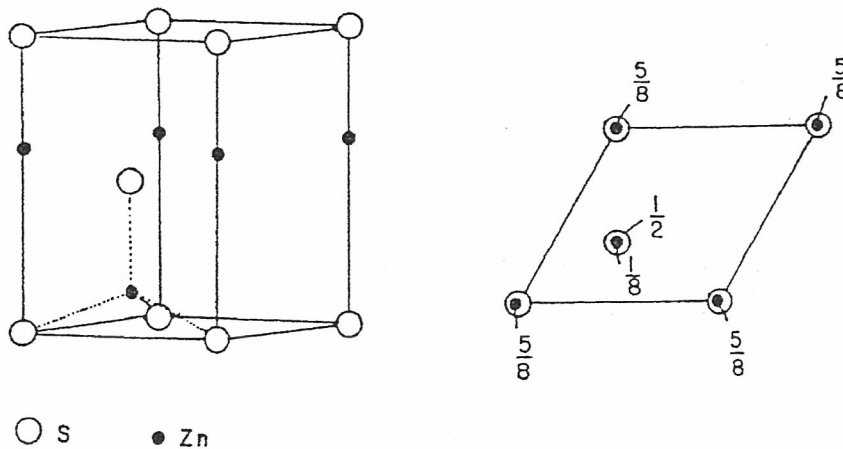


FIG. 5 A célula unitária da estrutura da wurtzite (ZnS);
note-se que o eixo ternário é polar.

Um derivado ⁽¹⁾ desta estrutura é formado pela substituição de um terço dos átomos de zinco por cobre e dos outros dois terços por ferro, produzindo $Cu_{1/3}Fe_{2/3}S$ ou, convencionalmente, $CuFe_2S_3$. Este é o mineral relativamente raro chamado **cubanite** em que, se os átomos de cobre e ferro se encontrarem completamente desordenados entre os sítios tetraédricos ocupados, a estrutura da wurtzite se conserva.

⁽¹⁾ O sentido do termo "derivado" que utilizaremos aqui e no que segue é o sentido formal ou morfológico, de que uma estrutura se pode deduzir geometricamente da outra, e não o sentido genético, de que uma estrutura se pode transformar na outra.

Se, no entanto, os átomos de cobre e ferro exibirem alguma forma de ordenação, a célula unitária torna-se múltipla da da wurzite, conservando, obviamente, uma relação geométrica com a célula original, e chamando-se, por contraposição, uma **supercélula**; do mesmo modo, a estrutura ordenada diz-se uma **superestrutura**.

Este fenómeno de ordem e desordem dos catiões em uma estrutura densamente empacotada de aniões que permanece essencialmente estática é muito frequente nestas estruturas, nomeadamente nas dos sulfuretos, e tornar-se-nos-á inteiramente familiar no fim deste Capítulo.

O arranjo ordenado do ferro e do cobre na cubanite é ilustrado na figura seguinte: trata-se de um arranjo um tanto invulgar pelo facto de, em uma das metades da supercélula, ser ocupado um dos subconjuntos de sítios tetraédricos, enquanto na outra metade é o outro subconjunto que é ocupado; os átomos de cobre distribuem-se de modo a que o catião mais próximo seja o ferro. O resultado é uma **célula unitária ortorrômbica**, sêxtupla (e não apenas tripla, como poderia sugerir a estequiometria) da célula unitária hexagonal, cuja relação com a célula unitária da estrutura desordenada é também mostrada na figura.

De acordo com as considerações anteriores, poderemos esperar que a estrutura desordenada predomine a altas temperaturas e a ordenada a baixas temperaturas. Com efeito, assim é, embora a temperaturas ainda mais altas apareça uma forma de cubanite baseada no empacotamento cúbico denso dos átomos de enxofre.

Este é um outro tipo de transição de fase em estruturas de empacotamento denso que não é de todo invulgar e que corresponde ao aumento da simetria com a temperatura.

Deste modo, uma discussão do comportamento dos minerais baseados em empacotamento denso dos aniões tem dois aspectos diferentes a considerar:

- a transição de uma simetria de empacotamento para outra;
- a transição ordem-desordem na ocupação dos sítios intersticiais.

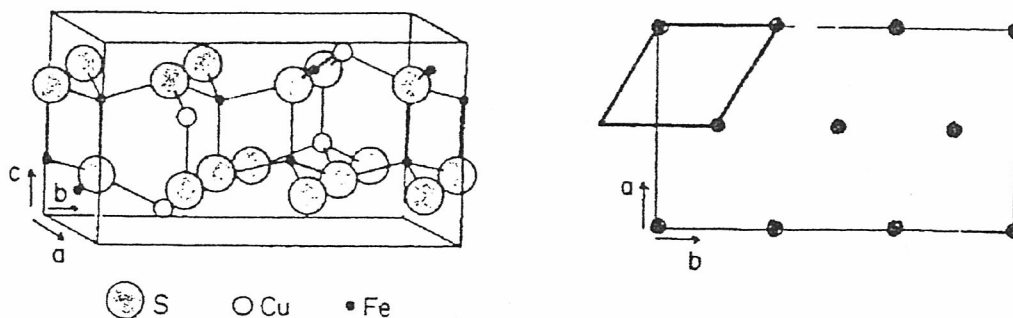


FIG. 6 Célula unitária da cubanite (CuFe_2S_3), mostrando a relação com a subcélula do tipo wurzite

Um exemplo mais complexo de desordem catiónica dentro de uma estrutura aniônica densamente empacotada verifica-se na **calcocite** de alta temperatura, Cu_2S , um importante minério de cobre.

A estequiometria sugere que a totalidade dos sítios tetraédricos se encontra ocupada, mas na realidade a desordem dos átomos de cobre é tal que, estatisticamente, ocupam três tipos de sítios:

- alguns encontram-se nos sítios tetraédricos normais, naturalmente em coordenação tetraédrica;
- outros encontram-se nos centros das faces dos tetraedros em coordenação ternária;
- os restantes encontram-se ainda mais deslocados do centro do tetraedro, localizando-se sobre a aresta encontrando-se, portanto, em coordenação binária.

Esta característica aparentemente anômala liga-se com um conjunto de factos peculiares:

- a elevada densidade de catiões que, naturalmente, se repelem;
- a reduzida carga dos catiões monovalentes, que os ligam mais fracamente aos aniões, deixando-lhes mais liberdade de movimentos;

- a elevada polarizabilidade e deformabilidade do íon cuproso.

De momento, não nos preocuparemos com a distribuição real dos átomos de cobre: considerá-la-emos simplesmente "desordenada". A célula unitária deste estado desordenado de alta temperatura é a do empacotamento denso hexagonal dos íons sulfureto.

Abaixo dos 105°C, porém, os átomos de cobre perdem a mobilidade e tornam-se fixos na estrutura. A célula unitária torna-se então em **uma supercélula que inclui 48 células da forma desordenada**; a multiplicidade notável desta supercélula resulta, evidentemente, da variedade de tipos de coordenação que o cobre pode adoptar. A simetria é ortorrômbica.

O leitor procurará identificar a causa desta maior complexidade do comportamento da calcocite, raciocinando em termos dos raios iônicos envolvidos bem como das respectivas cargas.

Comparando a descrição que se deixa feita da estrutura e comportamento dos minerais wurtzite e calcocite, procurará identificar - e, naturalmente, justificar - qual dos dois tem brilho metálico.

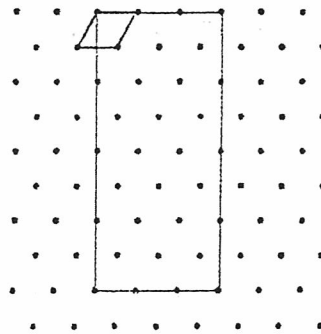


FIG. 7 Relação entre as células unitárias da calcocite de alta temperatura (hexagonal desordenada) e de baixa temperatura (ordenada, pseudo-ortorrômbica)

Estruturas semelhante à da calcocite são

- a da **stromeyerite**, $CuAgS$, que se obtém pela substituição de metade do número dos átomos de cobre por átomos de prata; também aqui existe uma forma ordenada ortorrômbica de baixa temperatura e uma forma hexagonal desordenada acima de 93 C.;

- a da **acantite** ou **argentite**, Ag_2S , que corresponde à substituição total; abaixo de 173 C, com a necessidade de ordenamento, ocorre inversão ao sistema monoclinico, sob a forma de maclagem polissintética muito densa que pode dar origem a pseudomorfoses de alta temperatura; curiosamente, através de toda esta maclagem, a rede dos íons sulfureto é perfeitamente contínua, diferindo os diferentes indivíduos apenas na colocação dos catiões.

Outro mineral com estrutura próxima das deste grupo é o sulfoarseniato **enargite** (Cu_3AsS_4).

1.2.2. ESTRUTURAS HEXAGONAIS COM OCUPAÇÃO DOS SÍTIOS OCTAÉDRICOS

O exemplo tipo deste caso é a estrutura do arsenieto de níquel, **nicolite** ou **niquelina**, $NiAs$, um minério relativamente pouco frequente do níquel, normalmente associado a rochas básicas e ultrabásicas. Na composição estequiométrica ($C:A = 1:1$) todos os sítios octaédricos são ocupados por átomos de níquel. A estrutura é então a indicada na figura.

Em muitos dos compostos que adoptam esta estrutura, os aniões encontram-se em posições um tanto distorcidas em relação às do empacotamento denso e o sítio intersticial é um octaedro distorcido; este facto deve-se a, com frequência, o catião ser demasiado pequeno para o sítio octaédrico, permitindo (ou, a rigor, facilitando, pela atracção iónica, o esmagamento; com efeito, nas estruturas em que o sítio octaédrico se encontra vazio, esta tendência para o esmagamento não se verifica).

A estrutura $NiAs$ é adoptada por muitos sulfuretos, selenetos e teluretos dos metais de transição. Mineralogicamente, os mais importantes são a **troilite** (FeS), um sulfureto de ferro comum em certos meteoritos e a **millierite** (NiS), um minério menor do níquel.

A característica mais interessante destas estruturas é a de a alta temperatura permitirem substanciais variações da composição por formação de **soluções sólidas de omissão**, permanecendo vazios alguns sítios octaédricos, o que dá origem a composições do tipo $C_{1-x}A$. Esta possibilidade sugere, obviamente, que o tipo de ligação dominante neste tipo de minerais é a metálica, e não a iônica, o que é confirmado pela própria natureza do respectivo brilho.

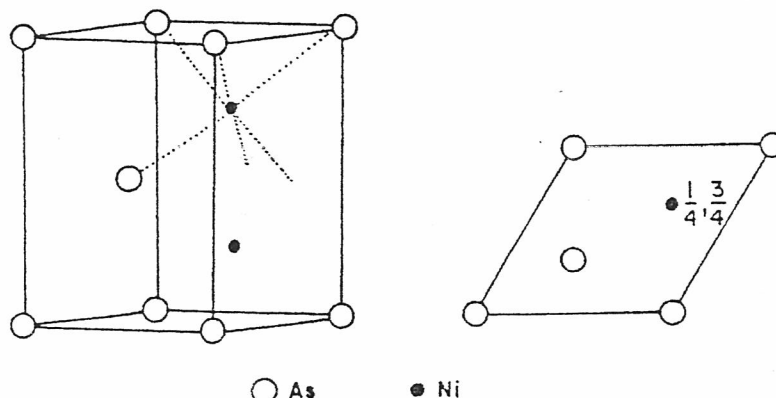


FIG. 8 Célula unitária do arsenieto de níquel ($NiAs$)

Assim, por exemplo, nos sulfuretos de ferro $Fe_{1-x}S$ chamados **pirrotites** a omissão estende-se até Fe_7S_8 ($x = 0.125$) ou mesmo Fe_4S_5 ($x = 0.2$). A altas temperaturas, os vazios estão naturalmente desordenados, enquanto a baixas temperaturas tendem para o ordenamento; neste caso, como seria de esperar, surgem complicações substanciais ligadas com a necessidade de ordenar vazios cuja proporção para os cátions não é uma proporção de números inteiros e pequenos.

Como sabemos, os sítios octaédricos da estrutura hexagonal compacta encontram-se dispostos em camadas paralelas às camadas dos aniões. Para simplificar a descrição, consideraremos apenas estas camadas de cátions. Dentro destas camadas, os sítios estão arrumados em uma rede plana hexagonal e as camadas dispõem-se verticalmente, directamente umas sobre as outras. Na estrutura de omissão desordenada $Fe_{1-x}S$, de alta temperatura, os vazios distribuem-se aleatoriamente entre as camadas e dentro de cada uma; a baixa temperatura, a tendência é para os vazios se disporem à máxima distância possível entre si, de modo a minimizar as distorções locais da estrutura, e o seu ordenamento faz-se de acordo com este princípio.

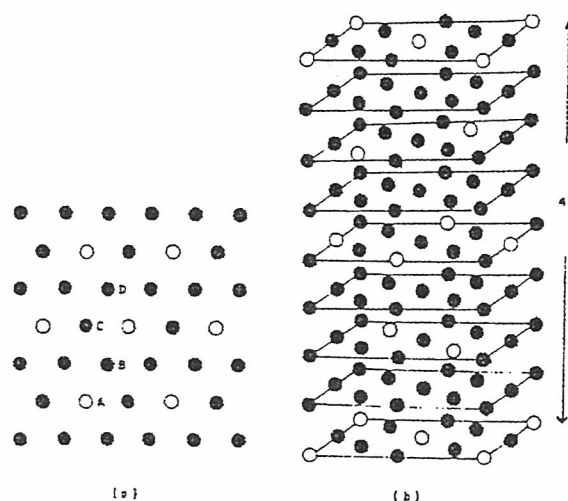


FIG. 9 Arranjo dos vazios dentro de uma camada catiônica e arranjo das camadas na estrutura ordenada $4c$ da pirrotite Fe_7S_8

Para ilustrar o problema consideraremos a estrutura ordenada de uma das composições mais deficientes em cátions, Fe_7S_8 , e notaremos em primeiro lugar que os vazios exis-

tem apenas em camadas alternadas e estão completamente ordenados dentro destas camadas. Para se obter um máximo de separação entre vazios, as camadas com vazios empilham-se umas em relação às outras por forma a que uma posição arbitrária A de uma das camadas ocupe as posições B, C, D, A, ... nas camadas subsequentes. O resultado é uma célula unitária que ocupa oito camadas, isto é, quatro células unitárias desordenadas em altura, que chamamos a **supercélula 4c** de Fe_7S_8 .

O leitor procurará identificar a multiplicidade da supercélula no plano dos vazios e daí deduzir a multiplicidade total (não esquecendo que uma célula hexagonal contém dois sítios octaédricos).

Esta estrutura foi aqui estudada com algum pormenor porque corresponde a uma composição em que o máximo de separação entre vazios pode ser obtido de modo relativamente simples, o que nos leva à questão de saber o que sucede para composições intermédias entre FeS e Fe_7S_8 . Com efeito, neste caso, uma camada de vazios tem uma razão vazios:catiões = 1:4, de modo que a razão 1:8 de Fe_7S_8 é fácil de conseguir.

Porém, o que sucede com composições como $Fe_{10}S_{11}$, por exemplo, quando o arrefecimento as obriga a ordenarem-se? Esta é, sem dúvida, uma questão básica que se põe no estudo do arrefecimento de qualquer solução sólida.

Em termos gerais, qualquer composição complexa $Fe_{1-x}S$ tem um certo número de opções para a ordenação dos seus vazios:

- idealmente, deveria tentar dispô-los do modo mais ordenado possível, à maneira do que descrevemos para o anterior caso simples, incorrendo, naturalmente, no inconveniente de uma supercélula gigantesca que corresponde a migrações a grande distância; como se compreende, esta solução será cineticamente mais ou menos satisfatória, dependendo da complexidade da composição;

- um outro comportamento extremo seria a de decompor-se em um certo número de regiões de composição Fe_7S_8 e em outras de composição FeS , em proporções volúmicas que reproduzissem a composição inicial, mas isto teria o inconveniente de não produzir a entropia efectivamente mínima, mas a vantagem de, se o grão cristalino fosse suficientemente pequeno, poder conseguir-se com migrações relativamente pouco extensas; o próprio valor da energia de fronteira associada a uma tal granularidade fina torná-la-ia termodinamicamente pouco favorável;

- finalmente, uma solução de compromisso com o mesmo tipo de inconveniente termodinâmico da anterior, mas com o mesmo tipo de vantagem cinética, seria a de decompor-se em regiões de composições intermédias cujo ordenamento resultasse mais fácil em termos de distâncias de migração das partículas e dos vazios.

No caso dos sulfuretos, estas duas últimas soluções são, em geral, as efectivamente adoptadas por razões de vantagem cinética (embora não termodinâmica) e é o principal facto responsável pela complexidade das texturas microscópicas dos minérios sulfuretados.

Daqui resultam consequências práticas extremamente pesadas, nomeadamente no plano da finura dos calibres de ocorrência das espécies minerais sulfuretadas e, portanto, da sua extrema dificuldade de libertação para efeitos de posterior separação física (a separação química, em princípio sempre possível, é muito mais cara e complexa).

Em consequência, a mineralogia dos sulfuretos, na sua vertente aplicada, obriga a estudos microscópicos profundos e sistemáticos e constitui, de direito próprio, uma especialidade cuja importância é, infelizmente, demasiadas vezes ignorada ou desprezada, frequentemente com catastróficas consequências técnicas e económicas.

No caso $Fe_{10}S_{11}$ teríamos as seguintes possibilidades:

- a) $Fe_{10}S_{11}$ (desordenada) = $Fe_{10}S_{11}$ (ordenada)
- b) $Fe_{10}S_{11}$ (desordenada) = $3FeS + Fe_7S_8$ (ambas ordenadas)
- c) $Fe_{10}S_{11}$ (desordenada) = $Fe_9S_{10} + Fe_{11}S_{12}$ (ambas ordenadas)

Qual, ou quais, os mecanismos que efectivamente funcionarão dependerá, por um lado, da termodinâmica do processo (isto é, de saber quais as energias livres resultantes) e, por outro lado, da sua cinética (isto é, de saber, quais as dificuldades concretas de cada um em termos de migração dos catiões e dos vazios). No estado actual do desenvolvimento destes estudos, esta é uma questão que sabemos já pôr em termos rigorosos, mas de que nos encontramos ainda muito longe de uma solução definitiva.

No caso das pirrotites, todos eles parecem funcionar com mais ou menos intensidade dependendo de factores que ainda não sabemos especificar com precisão. A consequência é que as pirrotites são minerais altamente instáveis a baixa temperatura, alterando-se com grande facilidade.

Pelo contrário, o sulfureto de níquel, NiS , forma também soluções sólidas de omisão $Ni_{1-x}S$ a altas temperaturas, mas a solução que encontra a baixas temperaturas é muito mais simples: decompõe-se totalmente em millerite (NiS) + polidimite (Ni_3S_4) (o que corresponderia à solução b) do caso anterior).

Dado que $Fe_{1-x}S$ e $Ni_{1-x}S$ são isostruturais na forma desordenada de alta temperatura, formam uma série completa de soluções sólidas, $(Fe,Ni)_{1-x}S$ que se chamam correntemente pentlandites e são soluções sólidas monossulfureto do sistema $Fe-Ni-S$, cujo conhecimento é essencial para a compreensão de formações metalogénicas como os jazigos de sulfuretos de níquel e ferro de Sudbury, no Ontário, Canadá, por exemplo.

1.2.3. ESTRUTURAS CÚBICAS COM OCUPAÇÃO DE SÍTIOS TETRAÉDRICOS

Os casos mineralogicamente mais importantes são baseados na estrutura da blenda ou esfalerite, a forma cúbica do sulfureto de zinco, ZnS , com o zinco a ocupar metade dos sítios tetraédricos.

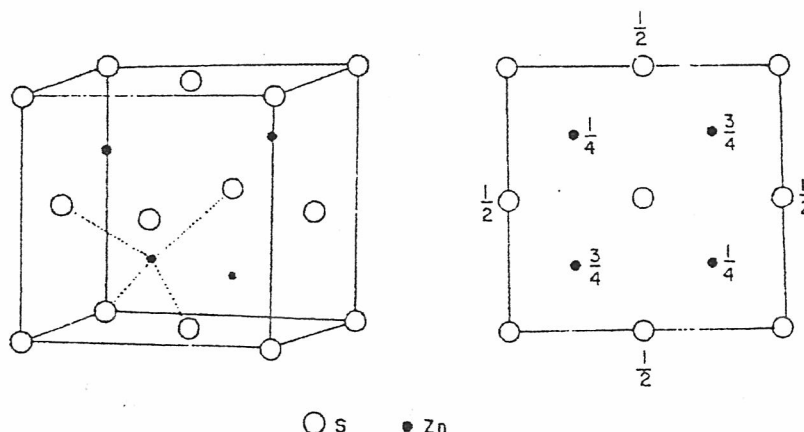


Fig. 10 A célula unitária da estrutura da blenda

Obtêm-se derivados desta estrutura substituindo átomos de Zn por outros catiões.

Se, por exemplo, metade dos átomos de Zn for substituída por Fe e a outra metade por Cu , forma-se a calcopirite, o mais importante dos minérios clássicos do cobre. Se os átomos de Cu e Fe estiverem ordenados, a célula unitária tem, evidentemente, que duplicar, dando uma cristalização tetragonal, como já se mostrou no capítulo anterior.

A estanita, Cu_2FeSnS_4 , é um outro mineral derivado da estrutura da blenda e tem uma célula semelhante à da calcopirite. É um minério menor do estanho, mas em certas formações é importante, (o minério principal e mais conhecido é a cassiterite, SnO_2); o facto de se confundir visual e macroscopicamente com outros sulfuretos que não têm valor económico leva muitas vezes a ignorá-lo.

Outros compostos com estruturas relacionadas com a da blenda são os sulfoarsenietos tetraedrite (Cu_3AsS_3) e tennantite (Cu_3AsS_3) que pertencem ao grupo dos correntemente chamados cobres cinzentos.

Nas estruturas deste tipo podem formar-se soluções sólidas de substituição por modificação das proporções dos catiões (por exemplo, $CuFeS_2 - CuFe_2S_3$, isto é, calcopirite-cubanite), sem modificação da razão catiões:aniões.

Podem também formar-se soluções sólidas de adição por preenchimento parcial dos sítios tetraédricos vazios com catiões de qualquer dos tipos (por exemplo, $Cu_{1+x}Fe_{1+y}S_2$).

Os sulfuretos de cobre e ferro fornecem os exemplos mais importantes destes tipos de soluções sólidas.

No diagrama triangular $Cu-Fe-S$ da figura mostra-se a extensão destas soluções sólidas para as fases de alta temperatura. A composição mais rica em cátions é a forma cúbica da **digenite**, $Cu_2S - C_9S_5$ (dimorfo mais raro da calcocite) em que todos os sítios tetraédricos estão ocupados.

Uma outra espécie muito importante pela sua frequência é a **bornite**, Cu_5FeS_4 , de que existe também uma forma cúbica muito frequente.

Na maior parte da extensão dos campos de solubilidade, a desordem envolve os átomos de ferro e de cobre e os vazios e durante o processo de arrefecimento podem, portanto, aparecer diversos graus e estilos de ordem.

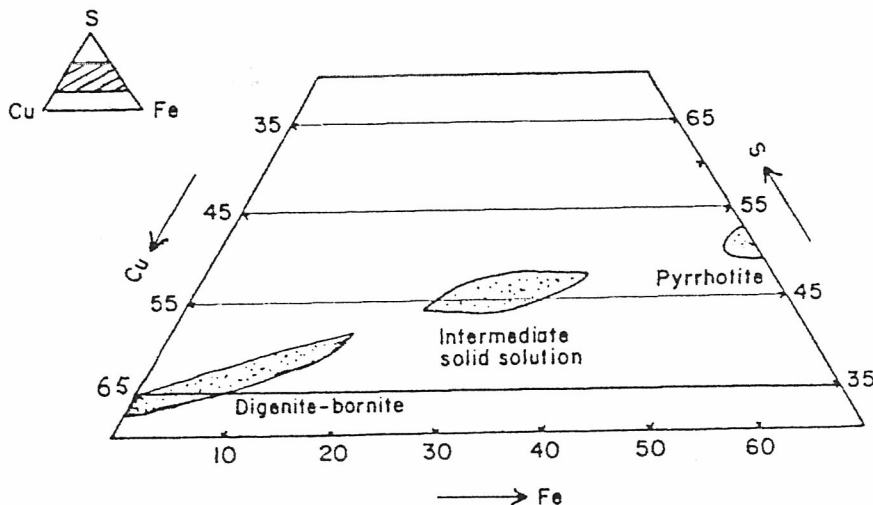


FIG. 11 Soluções sólidas no sistema $Cu-Fe-S$ a temperaturas da ordem dos 600 C.

Digenite = Cu_9S_5 (64% Cu em átomos; 78% Cu em peso)

Bornite = Cu_5FeS_4 ; (50% Cu em átomos; 64% Cu em peso; 40% S em átomos; 25% S em peso)

Pyrrhotite = $Fe_{1-x}S$ ($0 < x < 0.125$) (50-53% S em átomos; 53-57% S em peso)

Por exemplo, não é invulgar que os vazios se encontrem já quase completamente ordenados enquanto os cátions se encontram ainda completamente desordenados (um vazio tem efeitos mais drásticos que qualquer substituição).

A extensão do ordenamento dos cátions vai, naturalmente, depender muito da complexidade das composições, existindo mesmo composições para as quais não é praticável nenhum estado completamente ordenado. Isto levanta, naturalmente, a possibilidade de actuação simultânea ou sucessiva de vários processos alternativos. Também aqui a questão dos factores que condicionam a dominância de uns ou outros desses processos está ainda por esclarecer.

1.2.4. ESTRUTURAS CÚBICAS COM OCUPAÇÃO DE SÍTIOS OCTAÉDRICOS

O exemplo tipo desta estrutura é o cloreto de sódio, **halite**, $NaCl$, em que os átomos de sódio ocupam todas as posições intersticiais octaédricas.

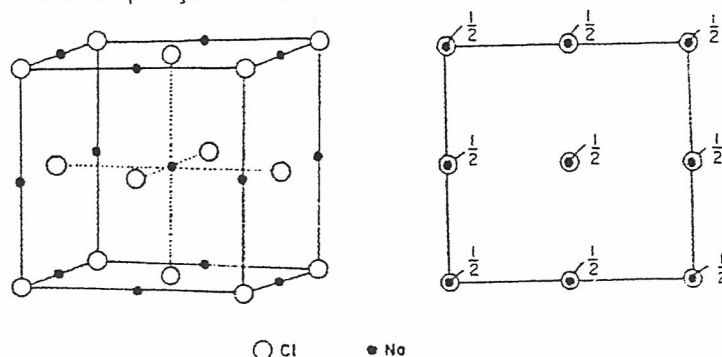


Fig. 12 Célula unitária da estrutura do cloreto de sódio

Esta estrutura é muito comum e adoptada pela maioria dos haletos alcalinos, por certos óxidos e sulfuretos dos elementos terrosos (MgO, CaS), assim como por alguns óxidos dos metais de transição.

Os minérios mais interessantes com este tipo de estrutura são a **galena** (PbS), a **clausthalite** ($PbSe$), a **altaite** ($PbTe$) e a **alabandite** (MnS).

1.2.5. ESTRUTURAS CÚBICAS COM OCUPAÇÃO SIMULTÂNEA DOS SÍTIOS TETRAÉDRICOS E OCTAÉDRICOS

No grupo dos óxidos duplos chamados **espinelas**, de fórmula geral AB_2O_4 , ambos os tipos de sítios intersticiais são ocupados por catiões; um terço dos catiões ocupa um oitavo dos sítios tetraédricos e os restantes dois terços ocupam metade dos sítios octaédricos.

Este arranjo conduz a células unitárias da estrutura das espinelas dupla da subcélula do oxigênio, que é a célula simples de empacotamento denso cúbico. Há, portanto,

- 8 destas subcélulas do oxigênio na supercélula da espinela, isto é,

- 32 átomos de oxigênio e, idealmente,

- 64 sítios tetraédricos e
- 32 sítios octaédricos.

Das razões catião:anião nas espinelas resulta que destes, 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos serão ocupados.

Devido ao grande número de átomos nesta célula unitária, uma figura não resultaria particularmente esclarecedora, sendo necessário um modelo tridimensional para a compreender completamente.

A estrutura das espinela é extremamente flexível no que diz respeito à gama de catiões que pode aceitar e, além de catiões divalentes e trivalentes, pode ainda aceitar combinações (A^{4+}, B^{2+}) e (A^{6+}, B^+).

A estrutura tipo é a do mineral chamado **espinela stricto sensu**, $MgAl_2O_4$.

Neste caso, os catiões divalentes ocupam os sítios tetraédricos e os trivalentes ocupam os octaédricos. Isto conduz ao que chamamos uma **espinela normal**, que notamos convencionalmente $A(B_2)O_4$. Por convenção, os parêntesis indicam ocupação de sítios octaédricos, enquanto os catiões fora dos parêntesis ocupam, implicitamente, sítios tetraédricos.

Quando os catiões trivalentes ocupam oito sítios tetraédricos e os restantes oito trivalentes junto com os oito divalentes ocupam os sítios octaédricos, resulta uma estrutura dita de **espinela inversa**, notada convencionalmente $B(AB)O_4$. Neste caso, os catiões distribuem-se aleatoriamente nos sítios octaédricos, mesmo a temperaturas da ordem de $0^\circ C$.

Tábua I
COMPOSIÇÕES, ESTRUTURAS E DIMENSÕES DE CÉLULAS DAS ESPINELAS MAIS COMUNS

NOME	FÓRMULA	ESTRUTURA	A
Gahnite	$Zn(Al_2)O_4$	N	8.08
Espinela ss	$Mg(Al_2)O_4$	N	8.09
Hercinite	$Fe(Al_2)O_4$	N	8.14
Galaxite	$Mn(Al_2)O_4$	N	8.28
Magnesiocromite	$Mg(Cr_2)O_4$	N	8.32
Cromite	$Fe(Cr_2)O_4$	N	8.37
Magnesioferrite	$Fe^{3+}(Mg^{2+}, Fe^{3+})O_4$	I	8.37
Magnetite	$Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})O_4$	I	8.39
Franklinite	$Zn(Fe_2)O_4$	N	8.43
Jacobsite	$Fe^{3+}(Mn^{2+}, Fe^{3+})O_4$	I	8.50
Ulvospinela	$Fe^{2+}(Ti^{4+}, Fe^{2+})O_4$	I	8.54

A tábua mostra variações das dimensões da célula devidas a diferenças nos raios iónicos dos catiões presentes e, com base neste facto, as espinelas subdividem-se em grupos em que os catiões têm raios semelhantes e em que, portanto, as células têm dimensões semelhantes. Esses grupos são:

- série das **espinelas** (espinelas aluminosas) : gahnite, espinela ss., hercinite, galaxite;

- série das **chromites** (espinela crômicas) : magnesiocromite, cromite;
 - série das **magnetites** (espinelas férricas): magnesioferrite, magnetite, franklinite, jacobsite, ulvospinela.

Os membros extremos (puros) destes grupos são raros nas ocorrências naturais: soluções sólidas extensas são a regra.

Muitas soluções sólidas de espinelas formadas a alta temperatura parecem subsistir como soluções sólidas, e desordenadas, mesmo quando permanecem longos intervalos de tempo em repouso a baixas temperaturas. Não há, obviamente a certeza de que se trate efectivamente de situações de equilíbrio: pode tratar-se de efeito da lentidão da difusão dos catiões dado que existem muito poucos estudos de microscopia electrónica de transparência para averiguar das possíveis heterogeneidades em escala muito fina.

Com base nos raios iónicos dos catiões substituintes e, portanto, nas dimensões da célula dos membros extremos, poderíamos esperar que subsistissem a baixas temperaturas apenas as soluções sólidas entre membros do mesmo grupo e que as soluções sólidas entre grupos diferentes fossem de extensão mais limitada, sobretudo a baixa temperatura.

Assim, por exemplo, poderia esperar-se que, embora se saiba que a 1000°C existe solução sólida completa entre a espinela ss. e a magnesiocromite, isso não acontecesse a baixas temperaturas, da ordem, por exemplo de 20°C. Se a estas baixas temperaturas fossem encontradas fases aparentemente homogêneas de composições intermédias, poderia suspeitar-se de heterogeneidade em muito pequena escala ou mesmo de um caso de cinética "congelada".

No entanto, os dados actuais sobre o problema são muito escassos, o que é lamentável dada a frequência com que ocorrem espinelas do tipo $(Mg,Fe)^{2+}(Fe,Cr,Al)^{3+}_2O_4$ nas rochas ígneas e o interesse da informação sobre condições de formação que poderia ser obtida.

Existe, no entanto, um ponto particularmente importante relativamente à distribuição dos catiões nas espinelas, que não devem deixar-se passar em claro: na magnesiocromite, por exemplo, os catiões maiores (Mg^{2+}) ocupam os sítios tetraédricos, que são mais acanhados, enquanto os catiões menores (Cr^{3+}) ocupam os sítios octaédricos, que são mais espaçosos. A razão para esta aparente inversão da lógica cristalográfica resulta do facto de o crómio trivalente ter nítida preferência pelos sítios octaédricos, e esta preferência dominar sobre o efeito de raio iónico. Trata-se de uma demonstração de uma clara direcionalidade da ligação química, isto é, de que o tipo dominante de ligação química é, neste caso, covalente, ou homopolar, e não iónico ou metalo-iónico, como acontecia nas estruturas estudadas anteriormente. É este carácter covalente que torna especialmente difícil o estudo teórico deste tipo de estruturas.

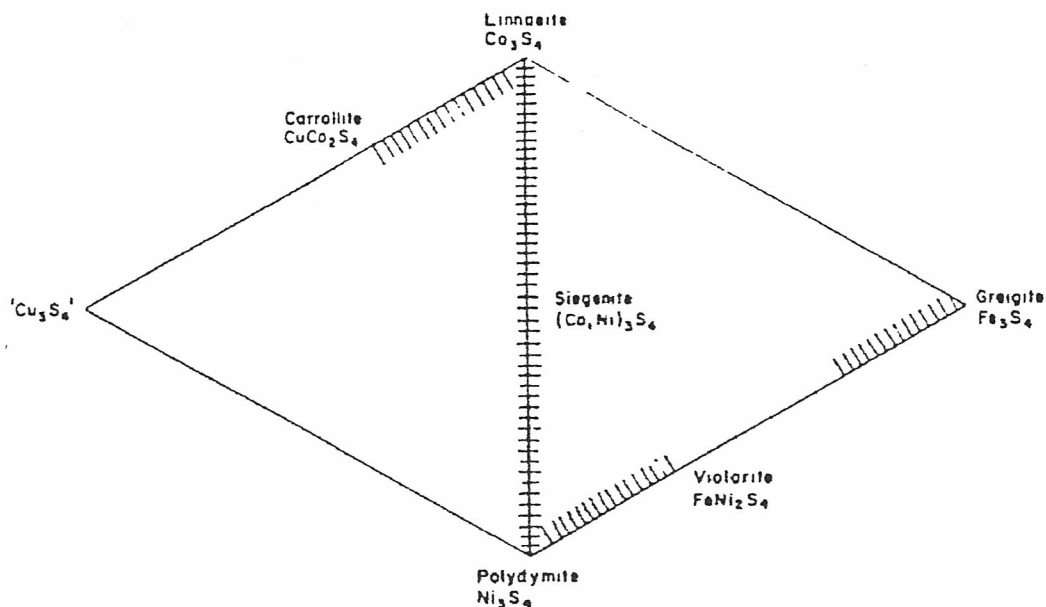


FIG. 13 O campo das tiopspinelas

Também certos sulfuretos cristalizam em estruturas do tipo espinela, e são por isso chamados de **tiospinelas**, cujas composições caem no campo Fe-Co-Ni-Cu-S.

Os membros extremos incluem os minerais **griegite**, Fe_3S_4 , **linnaeite**, Co_3S_4 , e **polidimite**, Ni_3S_4 ; o composto Cu_3S_4 não é conhecido em ambientes naturais, devido à alta instabilidade do ião Cu^{3+} . Composições intermédias muito frequentes são as da **carrollite**, CuCo_2S_4 , **violarite**, NiFe_2S_4 , e **siegenite**, $(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$.

A extensão das soluções sólidas é ainda mal conhecida, mas o diagrama mostra algumas composições naturais observadas.

Que pensa o leitor sobre a natureza das ligações químicas no caso das tiospinelas ?

2. ESTRUTURAS COMPLEXAS

Quando, por razões formação de grupos de coordenação ou de radicais acídicos, a forma das partículas a empilhar se torna irregular, o conceito de empacotamento denso de esferas à maneira de BARLOW perde em grande parte o seu sentido: as geometrias da rede tornam-se mais complexas.

Por estranho que pareça, é este o caso das estruturas cristalinas dos não-metais no estado elementar, porque a ligação entre átomos semelhantes é, então, forçosamente, covalente e, portanto, as respectivas forças são fortemente direccionadas (os metais em estado elementar, pelo contrário, devido à isotropia da ligação metálica tendem a assumir empacotamentos compactos e, portanto, estruturas simples).

O mesmo acontece no caso dos oxissais (carbonatos, nitratos, boratos, sulfatos, cromatos, molibdatos, tungstos, fosfatos, arseniats, vanadatos e outros), cujos aniões podem assumir geometrias mais ou menos estranhas.

O caso dos silicatos, cuja unidade estrutural é o tetraedro SiO_4^{4-} , com a sua tendência para a polimerização maciça, é ainda mais complexo e constitui, por si só, uma outra especialidade dentro da Mineralogia.

2.1. CARBONATOS

O carácter essencial dos carbonatos é a presença do ião carbonato, CO_3^{2-} , em que o átomo de carbono se encontra no centro de um triângulo equilátero com cada um dos vértices ocupado por um oxigênio. Os iões oxigênio não se compartilham entre iões carbonato que devem, portanto, ser considerados como unidades distintas na estrutura dos minerais carbonatados.

A ligação entre o carbono central e os oxigénios não é tão forte como no caso do CO_2 e, em particular, é fortemente assimétrica, dada a tetravalência do carbono; assim, na presença do ião hidrogénio, o radical carbonato torna-se instável, fragmentando-se para dar anidrido carbónico e água.

Quando o ião carbonato se combina com catiões divalentes (*Ca, Mg, Fe*) produzem-se estruturas relativamente simples que podem ser do tipo romboédrico (calcite) ou ortorrômbico (aragonite).

A estrutura da **calcite** foi descrita pela primeira vez por BRAGG em 1937 como sendo dedutível da do *NaCl* (halite), cúbica de faces centradas ou *ABCABC...*, imaginando

- os iões cálcio no lugar dos iões sódio dos interstícios octaédricos;
- os iões carbonato no lugar dos iões cloreto das camadas triangulares;
- a estrutura comprimida segundo um dos eixos ternários, de tal forma que as faces do cubo inicial passam a formar diedros de $74^\circ 55'$ em vez de 90° . Esse eixo de compressão é, portanto, o único que conserva a simetria ternária e é perpendicular a camadas alternadas de iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} ; o facto de estes serem triangulares e, portanto, achatados, constitui a razão da quebra da simetria.

Assim, cada ião cálcio coordena-se senariamente com o oxigénio e cada oxigênio coordena-se com dois iões cálcio.

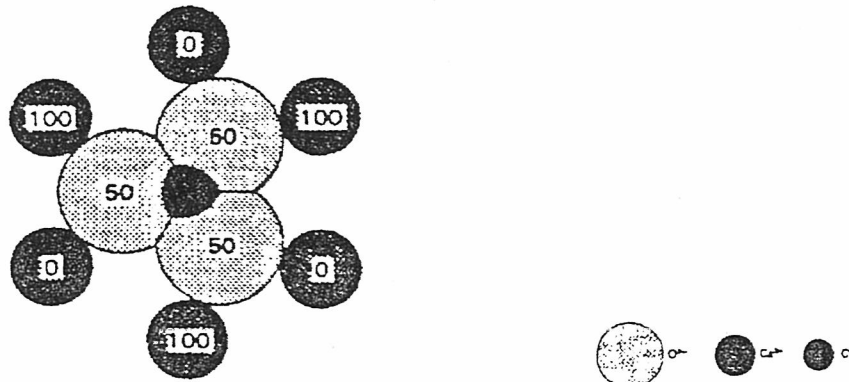


Fig. 14 - Arranjo dos aniões CO_3^{2-} em relação aos iões Ca^{2+} na estrutura da calcite (os números indicam as cotas dos diferentes iões)

A partir desta descrição da estrutura, o leitor procurará identificar na rede os três grupos de planos de clivagem que formam um romboedro.

A esta estrutura interna pode corresponder uma variedade muito grande de formas externas (mais de 300 formas diferentes têm sido reconhecidas), sendo as mais frequentes a do romboedro, do prisma e do escalenoedro.

A composição química da maior parte das calcites naturais aproxima-se bastante da do carbonato de cálcio puro; porém, a substituição do catião cálcio por outros catiões divalentes de raio iônico compatível é uma possibilidade que dá origem à família dos carbonatos romboédricos, constituída por

ANKERITES	{	- calcite	CaCO_3	(branco amarelado, incolor)
		- magnesite	MgCO_3	(branco)
		- siderite	FeCO_3	(castanho)
		- rodocrosite	MnCO_3	(rosa a castanho)
		- smithsonite	ZnCO_3	(cinzento claro, castanho, azulado)

constituindo as três primeiras espécies a série das soluções sólidas conhecidas por **ankerites**. A solução sólida $(\text{Mg,Ca})\text{CO}_3$ tem, pela sua grande frequência de ocorrência nas rochas sedimentares, o nome especial de **dolomite**, do nome do mineralogista francês DOLOMIEU (1750-1801) que pela primeira vez a estudou.

Embora a dolomite tenha sido sintetizada a elevadas temperaturas e pressões de CO_2 por GRAF e GOLDSMITH (1955), a sua síntese, nas condições de pressão e temperatura do meio marinho actual é um dos problemas mais interessantes da geoquímica.

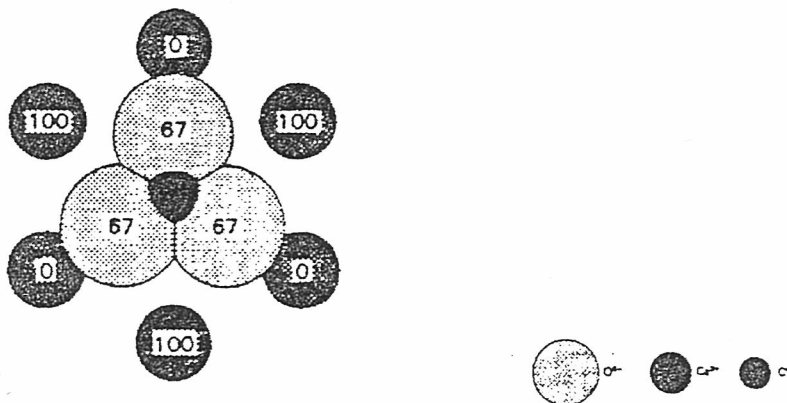


Fig. 15 - Arranjo dos aniões CO_3^{2-} em relação aos iões Ca^{2+} na estrutura da aragonite (os números indicam as cotas dos diferentes iões)

A aragonite é a forma ortorrômbica do carbonato de cálcio e resulta de um esquema semelhante ao da calcite, mas em que o cálcio se coordena com 9 oxigênios e cada oxigênio com 3 cálcios. Os íons cálcio têm um arranjo próximo do hexagonal compacto que dá origem a uma simetria ortorrômbica pseudo-hexagonal. O mineral é metastável nas condições normais de pressão e temperatura e a sua transformação em calcite será estudada mais adiante.

Os minerais com o mesmo tipo de forma estrutural são

- aragonite CaCO_3 (incolor, branco, amarelo, rosa)
- witherite BaCO_3 (incolor, branco, cinzento)
- estroncianite SrCO_3 (incolor a verde-amarelado)
- cerusite PbCO_3 (incolor a cinzento)

2.2. SULFATOS

Os sulfatos naturais correspondem a mais de 200 espécies diferentes, de entre as quais cerca de 20 com real importância geológica ou económica (considerações de ordem cristalográfico-estrutural levaram a reuni-los com os cromatos, molibdatos e tungstos em uma classe única com mais de 300 espécies).

Nestas estruturas, os aniões SO_4^{2-} formam tetraedros mais ou menos regulares; um dos planos de simetria (contendo S e dois dos oxigénios) pode conter o catião, o que concede à estrutura uma simetria ortorrômbica.

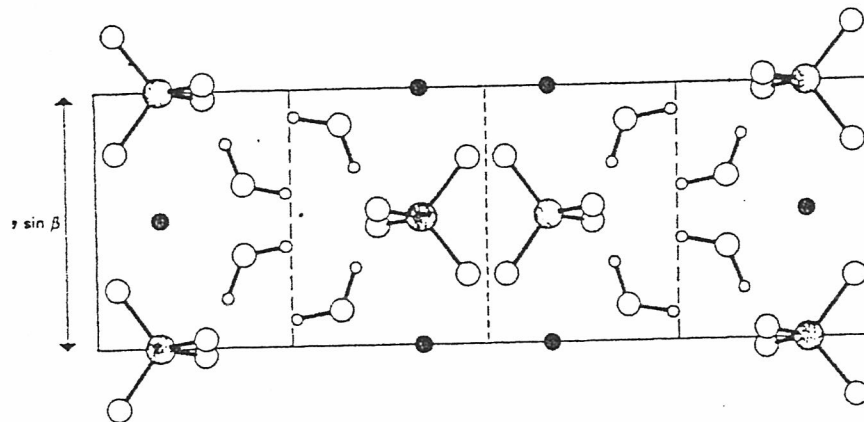


Fig. 16A - Estrutura da barite

A presença, muito comum, de moléculas de água torna a simetria monoclinica:

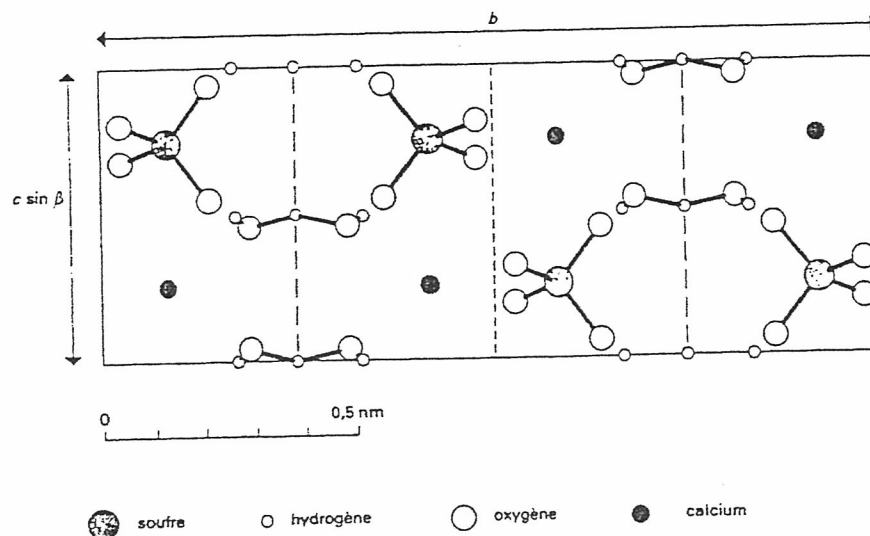


Fig. 1B - Estrutura do gesso projectada nos planos perpendiculares aos eixos (c) e (a)

As principais espécies minerais pertencentes ao sistema $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ são

- gesso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
- anidrite CaSO_4

Quando se aquece o gesso a seco, a desidratação começa a cerca de 40°C ; aparecendo a 70°C um patamar correspondente ao hemi-hidrato; a cerca de 95°C liberta-se a maior parte da água restante. O produto obtido, quase anidro, tem ainda a estrutura da bassanite e tem capacidade de rehidratação instantânea em presença da água, o que faz dele um poderoso desidratante disponível no comércio com o nome de anidrite solúvel ou reversível. É, porém, necessário aquecimento a 450°C durante mais de uma hora para obter a anidrite ortorrômbica, estável.

O conhecimento da temperatura da transição gesso-anidrite em solução tem elevado interesse em geologia; infelizmente, por estranho que pareça, trata-se de valor ainda muito mal conhecido, apesar da multiplicidade das experiências; mesmo os melhores cálculos termodinâmicos fornecem apenas uma aproximação grosseira ($46 \pm 25^\circ\text{C}$, isto é, algures entre 21 e 71°C) e as experiências mais recentes e refinadas atribuem-lhe $55 - 60^\circ\text{C}$ na água pura; no entanto, a presença de certos iões modifica substancialmente o ponto de transição: por exemplo, a saturação em NaCl abaixa-o de 25°C ; outros iões, no entanto, inibem completamente a formação de anidrite por formação, sobre os germes desta, de camadas monomoleculares de sais solúveis; este fenómeno favorece a génese do gesso metastável (efeito CONLEY-BUNDY).

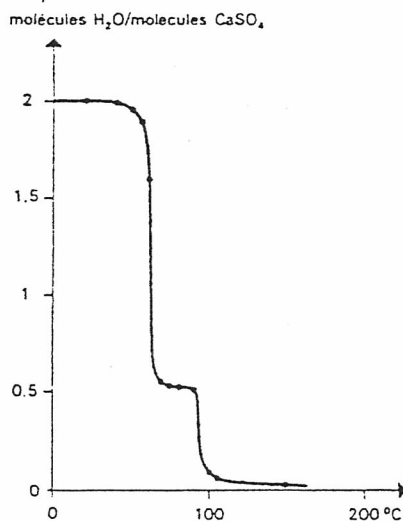


Fig. 17 - Diagrama experimental da desidratação do gesso em função da temperatura

Concluimos, portanto, provisoriamente, que a formação da anidrite em condições exógenas é altamente improvável.

A pressão afecta substancialmente o equilíbrio
 $\text{gesso} \leftrightarrow \text{anidrite} + \text{água}$

porque o volume anidrite + água é muito superior ao do gesso correspondente. A temperatura de transição, porém, não é significativamente afectada a não ser que a água tenha facilidade de remoção imediata; nestas condições, porém, resulta uma abaixamento de cerca de 1°C por cada 200 m de profundidade. Assim, a anidrite resulta do gesso por soterramento, com o correspondente aumento de pressão e temperatura e com fuga de água pelas fissuras geradas pela perda de apoio do tecto de uma camada suficientemente possante; por outro lado, a água escapada vai saturada em CaSO_4 , pelo que pode reprecipitá-lo mais acima. Este tema será retomado e desenvolvido na cadeira de Metalogénese, onde tem grande importância.

2.3. SILICATOS

Os compostos que contêm silício e oxigénio, isto é, os silicatos, formam os componentes mais abundantes da crosta e do manto terrestres e constituem cerca de um terço de todas as espécies minerais conhecidas.

A sua estrutura é formada por átomos de oxigénio que por vezes se encontram empacotados de modo denso e, outras vezes, de modo um tanto laxo.

Em geral, um modelo baseado no conceito de empacotamento denso não é adequado para a descrição da estrutura dos silicatos, dado que o elemento fundamental da sua estrutura é o tetraedro de coordenação silício-oxigénio ao qual já nos referimos no capítulo introdutório.

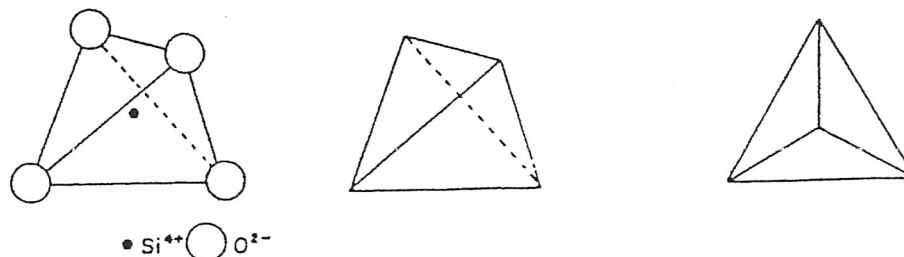


FIG. 18 - Representações convencionais do tetraedro SiO_4^{4-}

Devido ao seu tamanho, o Al^{3+} pode substituir o Si^{4+} no centro do tetraedro e de facto, em muitas estruturas de silicatos naturais isso acontece de modo mais ou menos aleatório e em quase todas as proporções. O tetraedro resultante tem fórmula AlO_4^{5-} e, em geral, tamanho um tanto maior que o do silício.

Quando se dá uma destas substituições na estrutura de um silicato torna-se, portanto, necessária alguma substituição compensatória das cargas para manter a neutralidade; as substituições do alumínio no tetraedro do silício aparecem, portanto, sempre acoplados com outras substituições de cátions.

Embora em alguns silicatos se encontrem tetraedros de silício/alumínio isolados, a regra é a de que apareçam ligados partilhando um átomo de oxigénio de um dos seus vértices. Estes arranjos de tetraedros ligados constitui o elemento estrutural principal dos silicatos naturais, isto é o seu "esqueleto", colocando-se nos interstícios dos tetraedros certos cátions que ajudam a ligá-los ainda mais fortemente. A flexibilidade na ocupação desses sítios catiónicos depende fundamentalmente do arranjo dos tetraedros e pode, em muitos casos, conduzir a soluções sólidas extensas, sobretudo a altas temperaturas.

É, portanto, natural que as estruturas dos silicatos se classifiquem em termos do modo como os tetraedros se ligam entre si.

Embora no caso dos silicatos já não seja em geral possível discutir o seu comportamento em termos de empacotamento denso de aniões, é em geral possível e interessante, ao menos para cada grupo, discutir as possibilidades de soluções sólidas e de polimorfismo a partir das características fundamentais da estrutura.

Por exemplo, no caso dos feldspatos é possível verificar que a sua estrutura fechada, com um esqueleto de tetraedros ligados tridimensionalmente, impõe fortes condicionamentos aos cátions intersticiais; assim, em geral só serão aceitáveis cátions grandes como Ca^{2+} , Na^+ e K^+ e a estrutura mostrará grande resistência às expansões e contracções impostas pela substituição de iões de tamanhos diferentes.

Pelo contrário, o exame da estrutura em cadeias de tetraedros sem fortes ligações tridimensionais das piroxenas significa a possibilidade de fácil aproximação ou afastamento das cadeias entre si tanto em função da temperatura como de eventuais substituições dos cátions que as interligam; em particular, significa que os sítios de ligação podem ser facilmente ocupados por iões que vão do Al ao Na, o que, por sua vez implica grande variedade de composições e de soluções sólidas.

Ao contrário do que acontecia com os sulfuretos examinados nos parágrafos anteriores, os fenómenos de ordem-desordem nos silicatos não conduzem senão raramente à formação de superestruturas nas formas ordenadas.

Com efeito, nos sulfuretos de cobre e ferro o desordenamento dos cátions conduz à indiscernibilidade prática dos sítios tetraédricos que são, aliás, geometricamente todos idênticos e conduz,

portanto, a estados de maior simetria com células unitárias mais pequenas; inversamente, o ordenamento dos catiões dentro dos sítios tetraédricos conduz à diferenciação das propriedades destes, resultando em um abaixamento da simetria e em um aumento do tamanho da célula.

Na maior parte dos silicatos, pelo contrário, os catiões residem em sítios estruturais com geometrias poliédricas bem definidas e em geral bem diferenciadas; deste modo, há em geral vários sítios definidamente não equivalentes seja qual for a natureza do seu preenchimento de modo que a simetria e as dimensões da célula unitária são afectadas só de modo muito mais subtil pelos fenómenos de ordem-desordem.

Nos silicatos, as soluções sólidas mais simples apresentam variações de composição resultantes apenas das substituições nos sítios catiónicos, sem alteração do esqueleto de tetraedros SiO_4 , de modo análogo ao que sucede nos sulfuretos e óxidos dos parágrafos anteriores.

Situações mais complexas ocorrem quando o Al substitui o Si dentro dos tetraedros: em consequência da necessidade de manter o equilíbrio de cargas, têm que verificar-se outras substituições simultâneas na estrutura e as proporções dos catiões intersticiais tornam-se dependentes das proporções Si:Al. Os fenómenos de ordem-desordem dos catiões intersticiais não podem, portanto, ser encarados independentemente das desordens Si-Al, e vice-versa.

2.3.1 SILICATOS COM GRUPOS SiO_4 ISOLADOS

O arranjo estrutural mais simples nos silicatos é aquele em que grupos tetraédricos SiO_4^{4-} se ligam entre si apenas através de catiões intercalares.

Os minerais deste grupo incluem as olivinas, as granadas, o grupo do zircão, certos aluminossilicatos, a esfena e o topázio.

2.3.1.1. OLIVINAS

O arranjo dos tetraedros nos minerais deste grupo é o que se mostra na figura e desde logo torna evidente que a simetria não pode exceder a ortorrômbica.

Há dois tipos não equivalentes de sítios para os catiões que ligam os tetraedros: uns (M_1) situados a meia distância entre as arestas da base dos tetraedros e outros (M_2) entre um vértice e uma aresta. Embora ambos correspondam a coordenação octaédrica, as suas geometrias são muito diferentes.

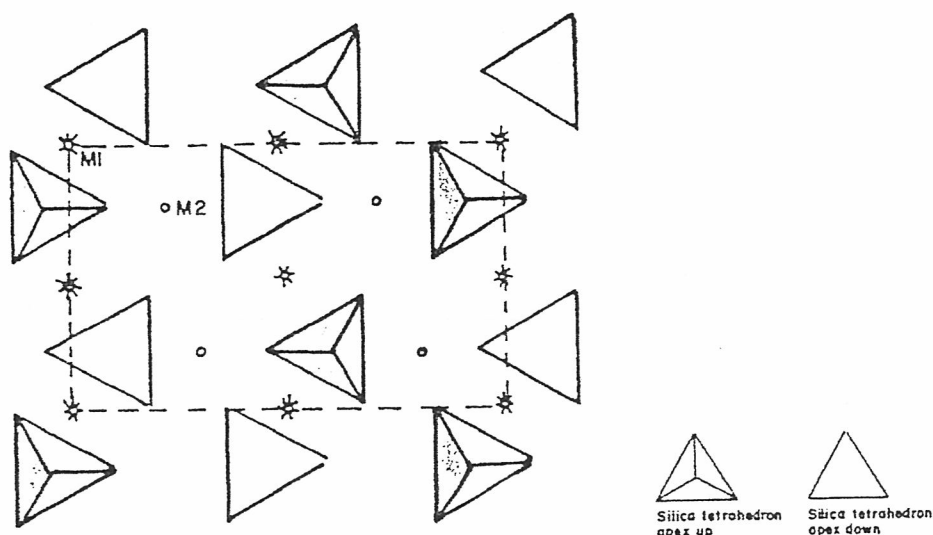


FIG. 19 - Estrutura das olivinas, mostrando os sítios octaédricos M_1 e M_2 entre os tetraedros SiO_4 isolados

À medida que a temperatura sobe, os tetraedros separam-se cada vez mais sem alterarem significativamente as suas dimensões e os sítios M_1 e M_2 aumentam significativamente de tamanho, o que testemunha uma energia de ligação Si-O maior que a das ligações catião intersticial-oxigênio.

Na maior parte das olivinas naturais, os sítios catiónicos são ocupados por ferro, magnésio ou cálcio, mas a olivina cálcica pura não existe. Por este facto, o domínio das olivinas naturais é um trapézio cujos vértices são os minerais

forsterite	Mg_2SiO_4
faialite	Fe_2SiO_4
kirschsteinite	$CaFeSiO_4$
monticelilite	$CaMgSiO_4$

A divisão em duas séries de soluções sólidas $(Mg,Fe)_2SiO_4$ e $Ca(Mg,Fe)SiO_4$ resulta da substancial diferença entre os raios iónicos do cálcio, por um lado, e do ferro e do magnésio, por outro lado. Em consequência, a miscibilidade entre olivinas cálcicas e não cálcicas é fortemente limitada.

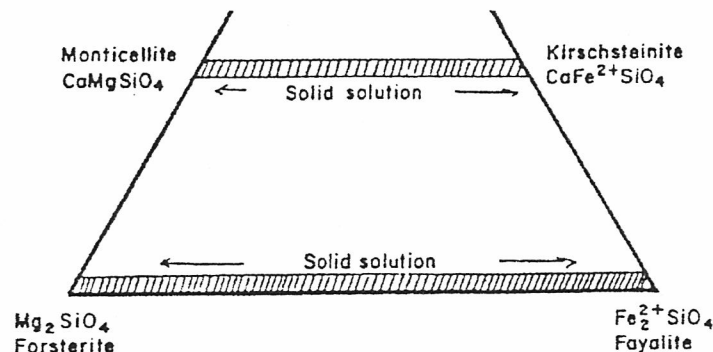


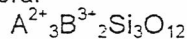
Fig. 20 - O trapézio das olivinas

Nas olivinas cálcicas, o cálcio ocupa os sítios M_2 , enquanto o ferro e o magnésio ocupam indiferente e aleatoriamente os sítios M_1 , mesmo a baixas temperaturas.

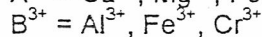
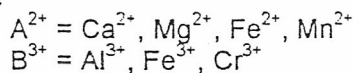
A solução sólida forsterite-faialite é frequentemente apresentada como a materialização de um caso ideal, no sentido de que parece não haver a mínima tendência para se verificar ordenamento ou exsolução. Recentemente, porém, foi identificada uma ligeira preferência do ferro pelos sítios M_1 , de modo que a distribuição Fe-Mg a baixa temperatura poderá não ser inteiramente aleatória; em todo o caso, o grau de ordenamento será sempre muito baixo.

2.3.1.2. GRANADAS

As granadas constituem um sistema de soluções sólidas multicomponente de fórmula geral



em que



Os iões maiores, A, encontram-se em coordenação dodecaédrica com o oxigénio enquanto os menores, B, se encontram em coordenação octaédrica.

Como se vê na figura, os tetraedros SiO_4 ligam-se através dos octaedros BO_6 , enquanto os sítios de coordenação dodecaédrica se distribuem entre eles. A célula unitária, que tem simetria cúbica, é muito grande e complexa, de modo que centraremos o nosso estudo apenas na extensão das soluções sólidas entre as granadas.

Um pouco à maneira do que se faz para as olivinas, as principais espécies de granadas naturais dividem-se correntemente em duas séries: aquelas em que $A = Ca$, qualquer que seja B, e aquelas em que $A = Mg, Fe, Mn$ e $B = Al$. Os membros extremos, juntamente com a dimensão das respectivas células são os listados abaixo:

Piropo	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	11.46 Å
Almandina	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	11.53
Espessartite	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	11.62
Grossularite	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	11.85
Uvarovite	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	12.02
Andradite	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	12.05

A dimensão da célula unitária relaciona-se linearmente com os raios iónicos dos catiões A e B, apesar da complexidade da estrutura e da diversidade dos catiões. Uma comparação das dimensões das células dos membros extremos dá, portanto, uma boa indicação sobre a extensão da solubilidade mútua. Em uma primeira aproximação, portanto, será razoável supor soluções sólidas extensas em ambas as séries (granadas cálcicas e não-cálcicas), mas muito limitadas entre as duas séries.

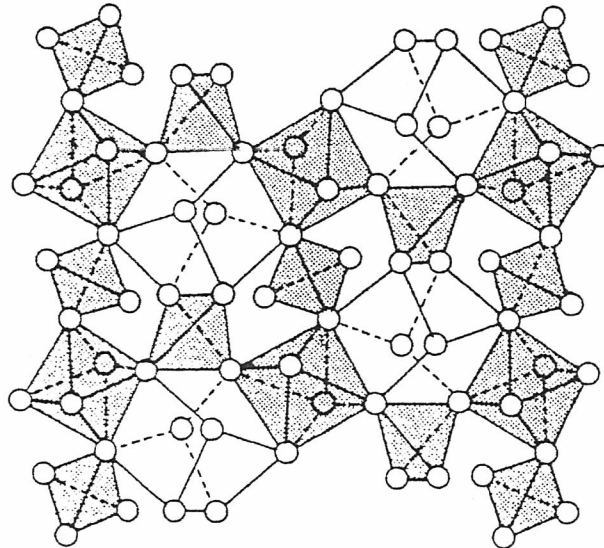


Fig. 21 - Célula unitária da estrutura das granadas

Podem obter-se outras indicações sobre o carácter mais ou menos ideal das soluções sólidas possíveis mediante a consideração da natureza dos sítios catiónicos nas granadas.

Com efeito, nas olivinas, o ferro e o magnésio trocam com grande liberdade entre os sítios octaédricos, isto é, sem grandes desvios do comportamento ideal ou, ainda, se quisermos, sem grande variação de energia.

Porém, nas granadas, o magnésio é ligeiramente pequeno de mais para os sítios dodecaédricos, facto que encontra expressão na instabilidade do pirope a baixas pressões. Consequentemente, podemos admitir que a substituição Fe-Mg nas granadas se faz com maior variação de energia que nas olivinas.

Por outro lado, o maior tamanho do sítio dodecaédrico das granadas em comparação com o sítio octaédrico das olivinas torna possível a aceitação, a alta temperatura, de algum cálcio nas granadas ferro-magnesianas, ao contrário do que sucede nas olivinas. Com efeito, embora o sítio dodecaédrico seja ainda um pouco pequeno para o cálcio, a substituição introduz menos tensões na rede que no caso das olivinas.

2.3.2. SILICATOS COM TETRAEDROS SiO_4 EM CADEIAS

Dois grandes grupos de silicatos naturais, as anfíbolos e as piroxenas, têm os tetraedros de silício ligados sob a forma de cadeias infinitas.

Quando cada tetraedro compartilha dois átomos de oxigénio com os vizinhos forma-se uma **cadeia única** de fórmula $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$. As **piroxenas** têm estruturas deste tipo.

Nas **cadeias duplas**, os tetraedros ligam-se alternando a partilha de dois e de três oxigénios, conduzindo a uma fórmula do tipo $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$. As **anfíbolos** têm estruturas deste tipo.

Tanto nas piroxenas como nas anfíbolos, as cadeias paralelas são ligadas transversalmente por catiões situados entre elas e que proporcionam a necessária neutralidade electrostática. Ambos os grupos permitem extensas e fáceis substituições catiónicas e, portanto, soluções sólidas a alta temperatura.

2.3.2.1. PIROXENAS

A característica principal da estrutura das piroxenas pode ver-se na figura seguinte, em que se mostra uma vista de topo das cadeias. O facto de cada cadeia ter uma frente (para onde estão virados os vértices dos tetraedros) e uma traseira (para onde estão viradas as bases) faz com que se formem dois tipos diferentes de interstícios entre elas, nos quais se alojam os catiões. Os sítios entre bases de tetraedros adjacentes (M_2) são em geral maiores, enquanto os sítios entre vértices (M_1) são em geral menores.

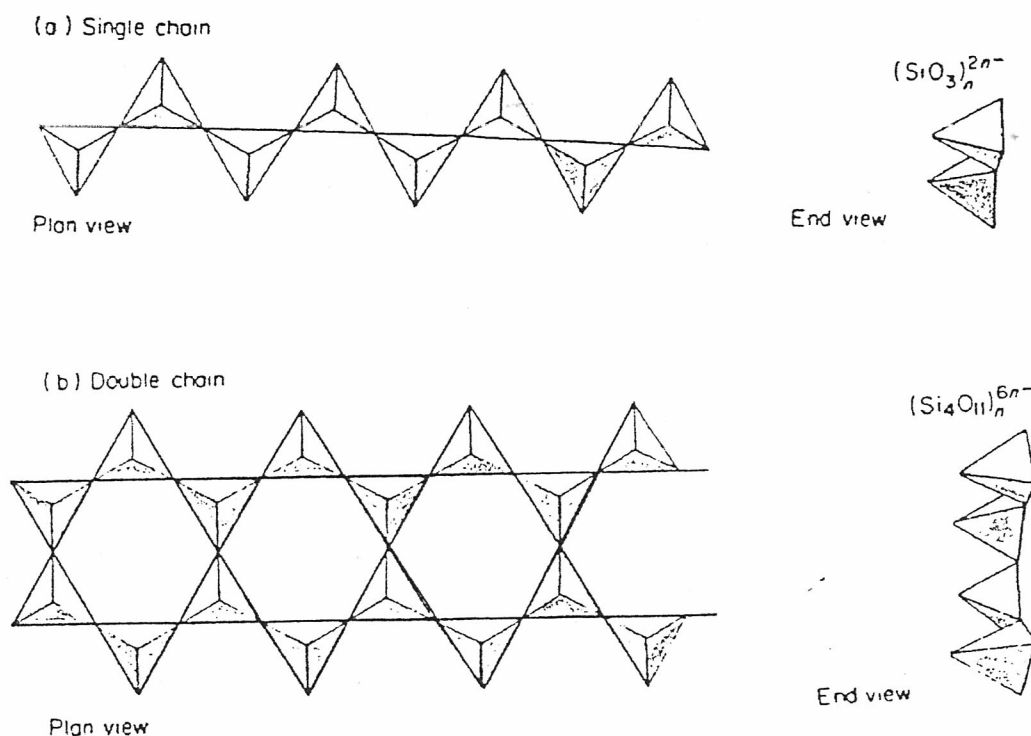


FIG. 22 - Cadeias simples e duplas dos silicatos

As variações de composição química dentro da família das piroxenas resultam da variedade de catiões que podem alojar-se nestes dois tipos de sítios.

As variações estruturais resultam do facto de as próprias cadeias poderem alongar-se ou encurtar-se mediante rotações adequadas dos tetraedros, como se mostra na figura; além disso, cadeias adjacentes podem apresentar diferentes decalagens longitudinais.

No entanto, as variações químicas e estruturais não são independentes. Conforme as situações, pode pensar-se que as substituições catiónicas provocam as modificações estruturais ou que as estruturas permitem ou impedem determinadas substituições catiónicas.

Tal como nas olivinas e nas granadas, a dimensão dos tetraedros do silício não varia substancialmente com a temperatura até, pelo menos, 1000°C; porém, os sítios M_1 e M_2 aumentam significativamente de dimensões com a temperatura, principalmente os M_2 , que aumentam mais rapidamente que os M_1 .

Dado que os tetraedros têm de continuar a coordenar-se com os sítios M, começam a aparecer desadaptações estruturais que podem, até certo ponto, ser acomodadas por alongamento das cadeias ou por dobragem dos planos das bases. Assim, a mais altas temperaturas, as cadeias são mais rectilíneas e os sítios catiónicos maiores que a baixas temperaturas. Porém, esta relação entre a deformação das cadeias e a dimensão dos sítios M impõe certas restrições à deformação quando catiões relativamente grandes como Ca e Na ocupam os sítios M_2 . Com efeito, a presença de Ca nos sítios M_2 diminui fortemente o encurtamento e deformação das cadeias quando a temperatura diminui. Assim, as piroxenas cálcicas tendem a instabilizar-se, por aumento da energia da rede, quando a temperatura desce.

O efeito sobre o sítio M_2 de um encurtamento das cadeias é o de reduzir o número de átomos de oxigénio coordenados com o catião que o ocupa, porque as rotações dos tetraedros modificam as distâncias entre os átomos de oxigénio e o centro do sítio M_2 . Assim,

quando o Ca^{2+} ocupa o sítio M_2 , coordena-se com 8 átomos de oxigénio. Se um catião mais pequeno, como o Fe^{2+} , ocupar o sítio M_2 , a coordenação reduz-se a 6, mesmo a alta temperatura. O catião do sítio M_1 , pelo contrário, coordena-se sempre com 6 oxigénios.

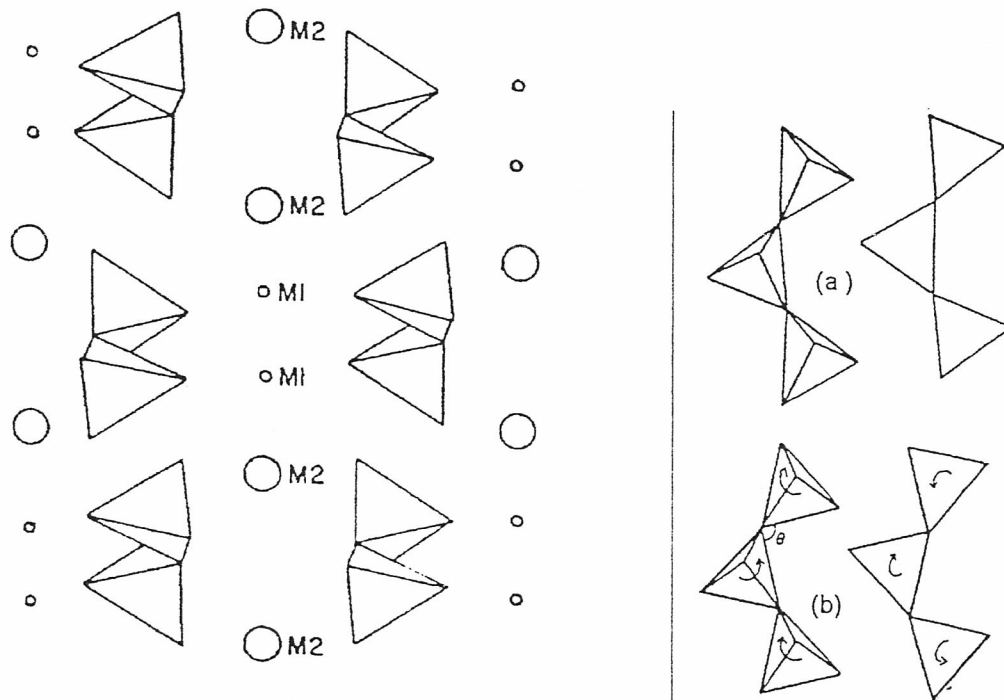


FIG. 23 - (à esquerda) Cadeias de tetraedros das piroxenas vistas normalmente ao seu comprimento: com indicação aproximada dos sítios intersticiais (à direita) (a) cadeias relativamente "direitas", como as do diópsido; (b) cadeias encurtadas por rotação dos tetraedros

Nas piroxenas com catiões pequenos tanto nos sítios M_1 como M_2 é possível uma reorganização mais drástica a baixas temperaturas: as cadeias podem rearranjar-se umas em relação às outras mediante deslocamentos longitudinais. A nova célula unitária é então ortorrômbica com uma dimensão a dupla da do diópsido e as piroxenas deste tipo, como a hiperstena, dizem-se ortopiroxenas.

A fórmula geral das piroxenas pode escrever-se na forma XYZ_2O_6 em que $\text{X} = \text{Na}^+$, Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ nos sítios M_2 , $\text{Y} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} nos sítios M_1 e $\text{Z} = \text{Si}^{4+}$, Al^{3+} nos tetraedros.

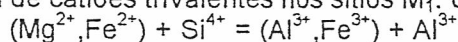
Embora o Mn^{2+} e o Li^+ ocorram em certas piroxenas, são relativamente raros e não os consideraremos neste estudo.

As composições das piroxenas mais importantes dividem-se habitualmente em dois grupos: as do "trapézio das piroxenas" e as do "triângulo da onfacite".

A maior parte das piroxenas de origem ígnea têm composições dentro do trapézio, e a alta temperatura existem soluções sólidas completas entre os membros extremos com estruturas idênticas.

Os membros extremos das clinopiroxenas cálcicas são o diópsido, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, e a hedenbergite, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ e entre eles existe solubilidade completa. Em todos os casos o Ca^{2+} encontra-se nos sítios M_2 e o Fe^{2+} e o Mg^{2+} distribuem-se mais ou menos aleatoriamente nos sítios M_1 .

Nas soluções sólidas chamadas augites, a entrada de Al^{3+} nos tetraedros permite a entrada de catiões trivalentes nos sítios M_1 . Uma dupla substituição como



é típica e conduz a uma situação em que o Al^{3+} pode estar presente simultaneamente nos sítios M_1 .

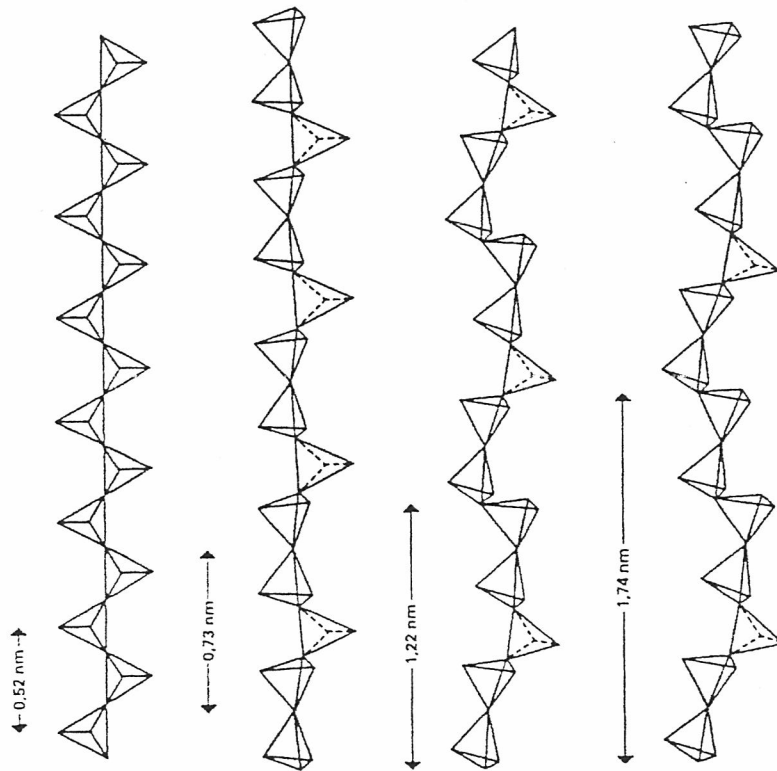


Fig. 24 - Cadeias de piroxenas com diferentes graus de distorção:
 (a) diópsido, $(Si_2O_6)_n$ (b) wollastonite, $(Si_3O_9)_n$
 (c) rodonite, $(Si_5O_{15})_n$ (d) piroxmanigite, $(Si_7O_{21})_n$

As variações de composição das augites podem ser substanciais, tanto no que se refere às proporções Fe:Mg, como devido à presença de quantidades significativas de outros cátions como Ti^{4+} .

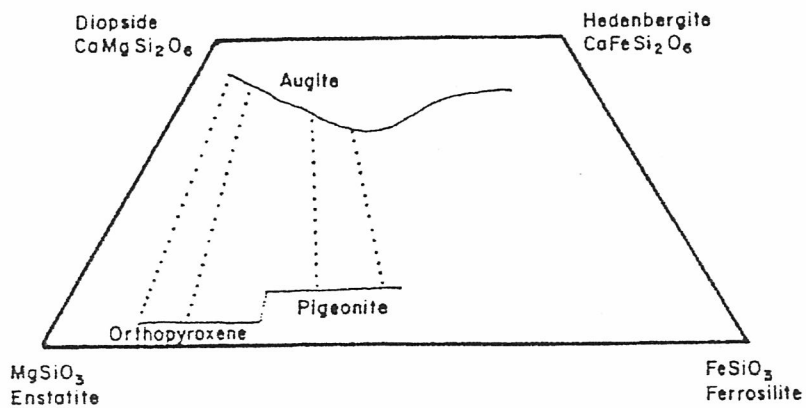


Fig. 25 - O trapézio das piroxenas.
 As linhas cheias representam as soluções sólidas de piroxenas ricas em cálcio (augites, monoclinicas) e pobres em cálcio (pigeonites e ortopiroxenas). As linhas ponteadas representam as composições das fases que coprecipitam de um magma basáltico

A série das pigeonites tem comportamento muito semelhante ao da das augites a alta temperatura, mas devido à insuficiência de Ca^{2+} nos sítios M_2 , a estrutura da pigeonite distorce-se a baixa temperatura por encurtamento das cadeias, mas permanece monoclinica.

Os membros extremos da série das ortopiroxenas são a enstatite, $MgSiO_3$, e a ferrosilite, $FeSiO_3$, que contêm o cátion divalente tanto nos sítios M_1 como M_2 .

A alta temperatura existe solubilidade completa, mas com o abaixamento de temperatura o Mg e o Fe tendem a repartir-se desigualmente, com o Fe a mostrar forte preferência pelo sítio M_2 , que é maior; a solubilidade diminui então consideravelmente.

Considerando apenas o raio iónico do Ca^{2+} em relação aos do Mg^{2+} e Fe^{2+} , poderíamos esperar que a extensão das soluções sólidas entre piroxenas ricas em Ca e piroxenas pobres em Ca diminuísse com o abaixamento da temperatura; de facto, assim acontece, embora a situação se complique pelo facto de ocorrerem simultaneamente transformações estruturais das cadeias. Dado que essas transformações são condicionadas pela composição catiónica e que a extensão da solubilidade diminui drasticamente quando as estruturas dos membros extremos se tornam diferentes, verifica-se uma sequência complexa de transformações estruturais e de reacções de exsolução durante o arrefecimento.

Durante a fase inicial da cristalização de um magma basáltico, as piroxenas que se formam são em geral augite rica em Mg e ortopiroxena.

À medida que a cristalização prossegue, as piroxenas tornam-se mais ricas em Fe e passam a cristalizar pigeonites em vez de ortopiroxenas.

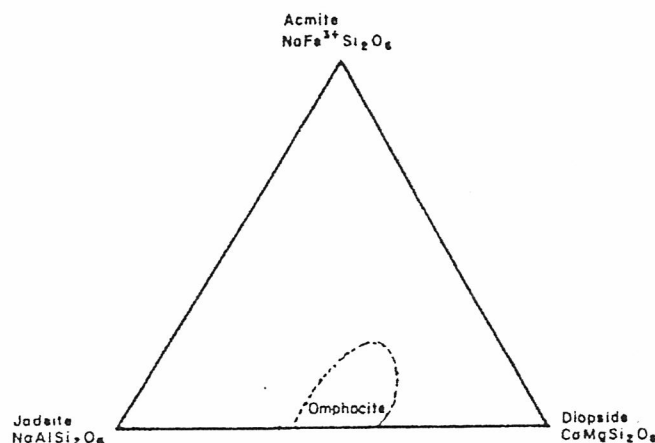
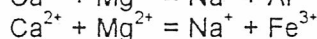
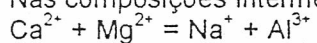


FIG. 26 - O campo da onfacite no sistema acmite-jadeite-diópsido

Nas onfacites, os membros extremos significativos são três: o diópsido, $CaMgSi_2O_6$, a jadeite, $NaAlSi_2O_6$, e a acmite, $NaFe^{3+}Si_2O_6$.

Nas composições intermédias tem que se dar um par de duplas substituições:



e as soluções sólidas possíveis admitem apenas pequenas variações na razão $(Ca + Mg):(Na + Al)$ em torno do valor 1:1 e pequenas quantidades de Fe^{3+} .

No arrefecimento tende a dar-se ordenação dos catiões em pares, e as microestruturas resultantes podem interpretar-se em termos das condições de metamorfismo dominantes no momento da formação da onfacite.

2.3.2.2. ANFÍBOLAS

A estrutura e comportamento das anfíbolas têm grandes semelhanças com as das piroxenas, embora a duplicidade das cadeias de tetraedros aumente o número de sítios catiónicos na estrutura e, portanto, a complexidade das relações e transformações dos diferentes minerais.

As principais características da estrutura das anfíbolas podem observar-se na figura que corresponde a uma vista de topo das cadeias.

Por analogia com o caso das piroxenas, os sítios catiónicos são caracterizados pelas suas posições em relação aos vértices e bases dos tetraedros das cadeias duplas. Os sítios entre as bases dos tetraedros de cadeias adjacentes chamam-se M_4 (correspondendo aproximadamente aos M_2 das piroxenas) e os sítios menores entre vértices de tetraedros opostos chamam-se M_1 , M_2 , M_3 (em correspondência aproximada com os M_1 das piroxenas)

A diferenciação destes sítios menores resulta do facto de que, na cadeia dupla, as posições catiónicas não são todas cristalograficamente equivalentes.

Por analogia com o caso das piroxenas, os sítios maiores, M_4 , têm coordenação VIII com os oxigênios quando são ocupados por cátions grandes como Ca^{2+} , ou VI, quando ocupados por cátions menores, como Fe^{2+} . Os sítios M_1 , M_2 , M_3 são octaédricos, isto é, de coordenação VI.

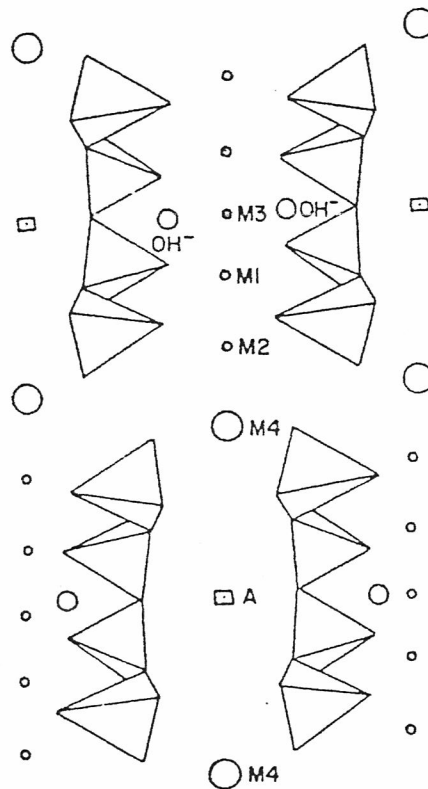


FIG. 27 - Estrutura das anfíbolos vista ao longo das cadeias

As cadeias duplas dão ainda origem a um outro sítio colocado entre os centros dos anéis formados pelas bases de tetraedros opostos: são os sítios chamados A e são de grandes dimensões, podendo encontrar-se vazios ou total ou parcialmente ocupados por Na^+ e/ou Ca^{2+} em algumas anfíbolos.

Finalmente, aniões como OH^- ou F^- residem no centro dos anéis formados pelos vértices dos tetraedros e à altura destes.

Tal como nas piroxenas, variações químicas e estruturais dentro das anfíbolos resultam dos conteúdos dos diferentes sítios e da capacidade de extensão-contracção das cadeias com as variações de temperatura.

Assim, por exemplo, quando um cátion pequeno como Mg^{2+} ocupa um sítio M_4 torna-se possível uma mudança estrutural que envolve o "esmagamento" do sítio M_4 ; porém, nas anfíbolos cálcicas, a presença do grande Ca^{2+} torna esse "esmagamento" impossível.

A altas temperaturas, portanto, existem soluções sólidas extensas mesmo entre cátions de tamanhos muito diferentes.

A contracção dos sítios catiónicos provocada pelo arrefecimento dá origem a diminuição da extensão dos domínios de solubilidade, com os consequentes processos de exsolução.

A distinção entre clinoanfíbolos e ortoanfíbolos é análoga à correspondente no caso das piroxenas.

A estrutura esquematizada na figura, com as cadeias completamente estendidas é a estrutura tipo das clinoanfíbolos. A tremolite, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, tem Ca^{2+} nos sítios M_4 e Mg^{2+} distribuído entre os sítios M_1 , M_2 , M_3 .

As outras clinoanfíbolos resultam desta estrutura básica por substituições catiónicas e encurtamento das cadeias. Este encurtamento das cadeias faz-se sempre com respeito por uma simetria por reflexão em relação ao plano que passa pelos centros dos anéis hexagonais.

As **ortoanfíbulas** formam-se a baixas temperaturas por uma reorganização mais drástica da posição relativa das cadeias duplas, resultante de deslocamentos longitudinais que são possíveis se os cátions forem pequenos.

A composição química das anfíbulas pode ser descrita por uma fórmula geral do tipo $W_{0-1}X_2Y_5Z_8O_{22}(OH,F)_2$ em que $W = Na^+$, Ca^{2+} nos sítios A, $X = Ca^{2+}$, Na^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+} nos sítios M_4 , $Y = Fe^{2+}$, Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} nos sítios M_1 , M_2 , M_3 , $Z = Si^{4+}$, Al^{3+} nos tetraedros. O limite da substituição Al/Si parece ser Al_2Si_6 .

A variedade de substituições catiónicas simples e acopladas possíveis na rede das anfíbulas conduz a uma variedade enorme de composições e a um grande número de possíveis classificações químicas.

O "**trapézio das anfíbulas**" é análogo ao das piroxenas: existem soluções sólidas completas entre as duas clinoanfíbulas cálcicas, a **tremolite**, $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ e a **ferroactinolite**, $Ca_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$, com Ca nos sítios M_4 e (Mg,Fe) distribuídos entre os sítios M_1 , M_2 , M_3 . A **actinolite** é a solução sólida deste domínio, com, eventualmente, substituição do Ca^{2+} por $(Mg,Fe)^{2+}$ nos sítios M_4 , fazendo a passagem para as **cummingtonites** pobres em cálcio. A baixas temperaturas, porém, a solubilidade reduz-se e actinolites e cummingtonites exsolvem-se. A temperaturas ainda mais baixas, as cummingtonites sofrem transformação estrutural por "esmagamento" dos sítios M_4 , possível devido ao pequeno raio dos cátions, resultando na formação de **ortoanfíbulas**. Nas actinolites, porém, tal esmagamento é impedido pelo maior raio iônico do cálcio.

Os membros extremos das anfíbulas isentas de cálcio são a **antofilitite**, $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ e a **grünerite**, $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_2$.

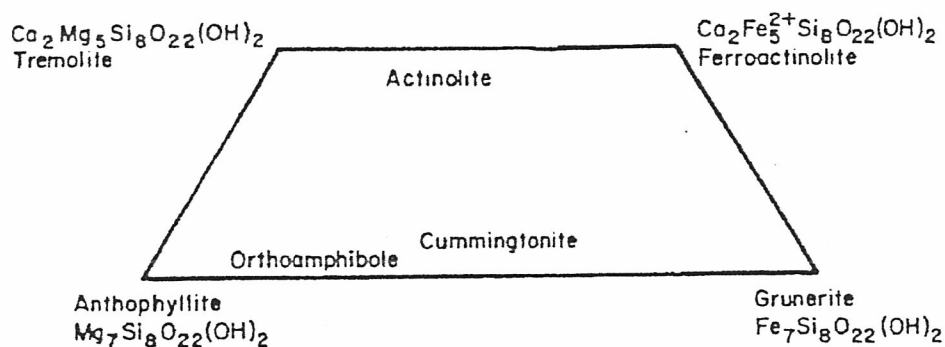


FIG. 28 - O trapézio das anfíbulas

Das clinoanfíbulas não representadas no trapézio, a mais importante é a **hornblenda** que corresponde a uma solução sólida complexa. A sua composição pode ser descrita em termos de membros extremos resultantes da tremolite por substituições acopladas e substituições simples. Em primeiro lugar, pode haver entrada de Na^+ nos sítios A habitualmente vazios, equilibrada por substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros, dando origem a $NaCa_2Mg_5Si_7AlO_{22}(OH)_2$. Em segundo lugar, pode haver substituição de Mg^{2+} por um cátion trivalente como Al^{3+} nos sítios M_1 , M_2 , M_3 , também equilibrada por substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros, dando origem a $Ca_2Mg_4AlSi_7AlO_{22}(OH)_2$. A combinação das duas substituições, isto é, $NaAl_3$ por $MgSi_2$ dá a composição $NaCa_2Mg_4AlSi_6Al_2O_{22}(OH)_2$ que pode ser considerada como um dos membros extremos da série das **augites**. O outro membro extremo resulta da tremolite mediante a simples substituição de Mg^{2+} por Fe^{2+} , isto é, é uma actinolite 4-magnésiana, 1-ferrosa.

Os princípios gerais do comportamento destas soluções sólidas complexas durante o arrefecimento são semelhantes aos estudados para as piroxenas: as transformações estruturais das cadeias são controladas pelo tamanho dos cátions nos sítios M_4 e os processos de exsolução dão-se entre membros ricos e membros pobres em cálcio.

Em outras séries, a insolubilidade a baixas temperaturas pode envolver outros cátions que não os dos sítios M_4 , por exemplo, a substituição de $(Fe,Mg)^{2+}$ por Al^{3+} nos sítios M_2 , ou de Si por Al nos tetraedros, ou de vazios por Na nos sítios A, podem tornar-se não ideais a baixa temperatura e conduzir a processos de exsolução ou de reordenamento.

2.3.3. SILICATOS COM OS TETRAEDROS SiO_4 EM FOLHAS

Nos silicatos em folhas, ou filossilicatos cada tetraedro partilha três vértices com três outros tetraedros, formando uma folha bidimensional contínua e indefinida. A fórmula das folhas é $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$.

Estas folhas empilham-se depois em camadas ligadas entre si por diversos tipos de catiões e de diferentes modos.

A estrutura da **moscovite** pode ser considerada como uma sanduíche formada por duas camadas tetraédricas com os vértices livres voltados uns para os outros, ligadas entre si por catiões coordenados octaédricamente com os oxigénios dos vértices livres dos tetraedros. Para garantir a coordenação octaédrica, as duas camadas devem estar ligeiramente decaladas, como se mostra na figura seguinte.

Os catiões entre as camadas tetraédricas formam uma camada octaédrica e os conjuntos destas camadas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica são ligados por uma segunda camada de catiões.

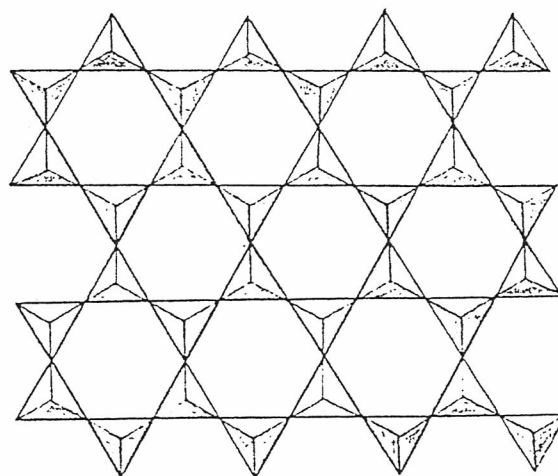


FIG. 29 - Estrutura de uma folha de silicato

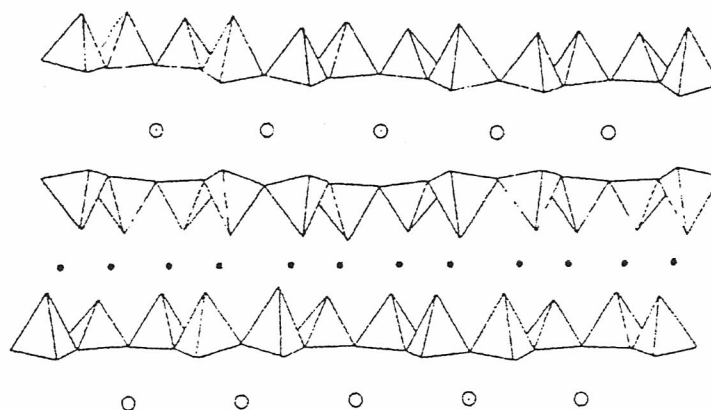


FIG. 30 - Estrutura da moscovite com as camadas vistas de topo

A fórmula geral das micas é $W_{0-1}Y_{2-3}(Z_2O_5)_2(OH,F)_2$ em que os catiões W são os que asseguram a ligação entre as unidades tetraédrica-octaédrica-tetraédrica, os catiões Y são os da camada octaédrica e Z é Si^{4+} ou Al^{3+} .

As composições dos membros extremos ideais das principais micas são

NOME	W	Y	Z
Moscovite	K	Al_2	AlSi_3
Paragonite	Na	Al_2	AlSi_3
Margarite	Ca	Al_2	Al_2Si_2
Flogopite	K	Mg_3	AlSi_3
Anite	K	Fe_{2-3}	AlSi_3
Lepidolite	Li	Li_2Al	Si_4

Substituições mais complexas conduzem a uma larga variedade de minerais de tipo estrutural semelhante.

Devido à simetria aproximadamente hexagonal da superfície das sanduíches das micas, tornam-se possíveis outras variações estruturais por modificação do modo de empilhamento das sanduíches. Assim, a rotação de sanduíches adjacentes por incrementos de 60° relativamente umas às outras não afecta as superfícies das duas unidades, mas produz um certo número de sequências de empilhamento, ou polítopos.

A maior parte das micas repete-se a cada duas sanduíches, mas em outras a unidade de repetição é de uma sanduíche e ainda em outras, é de três. Além disso, são também possíveis arranjos desordenados de sanduíches que não são raros nas micas de baixa temperatura, sedimentares. Esta desordem de empilhamento, conjugada com a larga gama de substituições catiónicas possíveis, cria inúmeras dificuldades à identificação e classificação das micas.

2.3.4. SILICATOS COM OS TETRAEDROS SiO_4 EM ESTRUTURAS TRIDIMENSIONAIS

Nos silicatos de estrutura tridimensional, também chamados tectossilicatos, todos os tetraedros partilham todos os seus vértices com outros tetraedros, formando uma estrutura tridimensional muito mais rígida que as dos tipos anteriores.

Se o Si^{4+} não for substituído por nenhum outro ião, o conjunto da estrutura tem a composição SiO_2 e não existem ligações livres para a inclusão de catiões intersticiais.

As várias formas cristalinas da sílica, SiO_2 , são estruturas tridimensionais em que os tetraedros se ligam entre si sempre do mesmo modo básico, mas dando origem a diferentes simetrias.

Os feldspatos, que constituem o grupo de minerais mais importante da crosta, são também estruturas tridimensionais em que 25 - 50 % das posições tetraédricas são ocupadas por Al^{3+} em vez de Si^{4+} , o que exige a presença de catiões intersticiais compensatórios para efeitos de equilíbrio de cargas eléctricas.

2.3.4.1. MINERAIS DA SÍLICA

Os quartzos, as tridimites, as cristobalites, a stishovite e a coesite são polimorfos de SiO_2 cujos campos de estabilidade se encontram representados na figura 1 do capítulo 1.

Interessar-nos-emos sobretudo pelas relações entre quartzos, tridimites e cristobalites, minerais que têm todas modificações estruturais de alta e baixa temperatura. Nas transformações alta-baixa temperatura ocorrem apenas pequenas distorções da rede, sem quebra das ligações Si-O. Nas transformações entre espécies, porém, ocorrem rearranjos drásticos dos tetraedros, com quebra das ligações Si-O.

Note-se que no diagrama de equilíbrio da figura citada não estão marcados os campos das formas baixas da tridimite e da cristobalite, facto que será discutido mais adiante.

A ligação dos tetraedros SiO_4 no quartzo, tridimite e cristobalite é fundamentalmente diferente, produzindo arranjos cada vez mais abertos nas formas de temperaturas sucessivamente crescentes.

A forma de mais alta temperatura, a **cristobalite alta** ou **cristobalite beta** é estável apenas acima de 1470°C. Abaixo desta temperatura deveria ocorrer transformação em **tridimite alta**, mas esta transformação exige intenso rearranjo dos tetraedros, de forma que é muito preguiçosa. Em consequência, durante um arrefecimento razoavelmente rápido não se forma tridimite e a cristobalite de alta pode persistir metastavelmente até baixas temperaturas.

A cerca de 230°C, porém, a cristobalite alta distorce-se para a forma de **cristobalite baixa**, o que envolve transformações relativamente pouco importantes e muito rápidas, mas o resultado é ainda metastável.

Fenómenos semelhantes se passam com a tridimite alta, estável entre 1470 e 867°C: a impossibilidade cinética de transformação em quartzo a esta última temperatura retém metastavelmente a estrutura da tridimite alta que, a cerca de 150°C, sofre distorção em tridimite baixa.

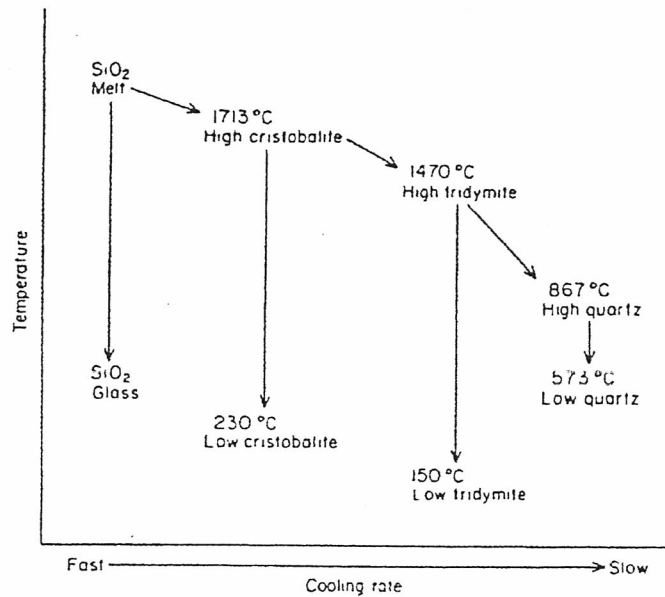


FIG.31 - Representação esquemática das transformações possíveis da sílica em função da velocidade de arrefecimento

Note-se que as transformações alta-baixa da tridymite e da cristobalite se dão inteiramente dentro do campo de estabilidade de uma outra espécie mineral inteiramente diferente. Isto constitui um exemplo de um fenômeno importante de que ainda nos não tínhamos dado conta: o facto de o percurso de uma cadeia de transformações ligadas ao processo de arrefecimento poder ser inteiramente diferente conforme as condições exteriores, caracterizando-se as sequências fora do equilíbrio não só por omissão de certas transformações (caso que já conhecíamos) mas também por aparecimento de transformações novas, não possíveis na sequência de equilíbrio.

2.3.4.2. FELDSPATOS

Nos feldspatos, 25 - 50 % dos tetraedros da estrutura contêm Al^{3+} em vez de Si^{4+} e os interstícios entre eles são ocupados por Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Ba^{2+} .

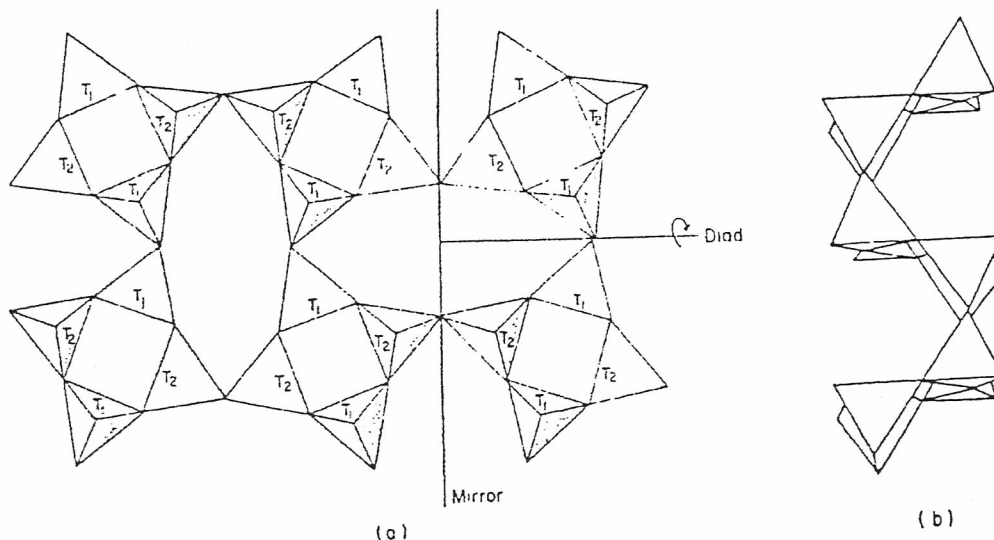


FIG. 32 - Uma representação da estrutura dos feldspatos

A estrutura básica dos feldspatos é formada por anéis de quatro tetraedros com pares alternados de tetraedros apontando em sentidos opostos. Os anéis juntam-se em camadas com uma estrutura indicada na figura 25 (a). As camadas, por sua vez, ligam-se completamente umas às outras, originando uma estrutura que, perpendicularmente ao plano dos

anéis quadrados, se apresenta formada por cadeias cuja forma se assemelha à de uma cambota, como mostra a figura 25 (b). A estrutura pode imaginar-se em termos destas cadeias estendidas ao longo do eixo cristalográfico principal e ligadas com as cadeias vizinhas pelos vértices dos tetraedros.

Os túneis entre as cadeias são os sítios para os catiões da estrutura. Existe um sítio intersticial para cada quatro tetraedros, e todos os sítios se encontram ocupados por catiões.

A fórmula teórica dos feldspatos é, portanto, MT_4O_8 . Quando um dos átomos T é Al, o sítio M é ocupado por catiões monovalentes, Na^+ ou K^+ ; quando dois dos átomos T são Al, o sítio M é ocupado por catiões divalentes, Ca^{2+} ou Ba^{2+} . Deste modo se obtêm os termos extremos das séries dos feldspatos.

Os feldspatos mais importantes são os que contêm K, Na ou Ca de modo que os três membros extremos principais são, a alta temperatura,

Sanidina	$KAlSi_3O_8$
Albite	$NaAlSi_3O_8$
Anortite	$CaAl_2Si_2O_8$

A extensão da solubilidade a alta temperatura é a representada na figura. O efeito da alta temperatura é o de expandir as cadeias em cambota e aumentar o volume dos sítios catiônicos, permitindo soluções sólidas completas entre os membros extremos K e Na, que se chamam anortoclases, ou feldspatos alcalinos e entre os membros extremos Na e Ca, que se chamam plagioclases. Só é possível, porém, uma solubilidade muito limitada entre os membros K e Ca.

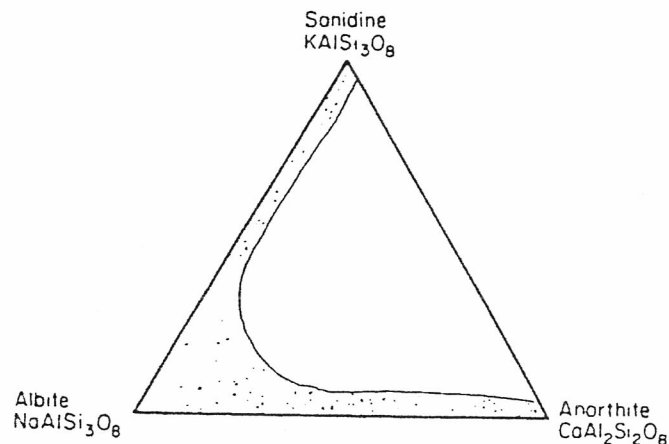


FIG. 33 - As soluções sólidas de alta temperatura no triângulo dos feldspatos

Note-se que os íons mais pequenos como o Fe e o Mg, tão frequentes entre os silicatos em cadeias e em folhas, não ocorrem em quantidades apreciáveis nos feldspatos porque os sítios catiônicos são demasiado grandes e rígidos para se poderem fechar em torno deles.

Dos catiões dos feldspatos, o K^+ (e menos frequentemente o Ba^{2+}), devido ao seu tamanho, são capazes de manter aberta a estrutura, mesmo durante o arrefecimento. Os feldspatos com Na e Ca, porém, tendem a esmagar os sítios M durante o arrefecimento, produzindo abaixamento da simetria.

Com base na proporção dos raios iónicos, não deveremos esperar que as soluções sólidas Na-K persistam a baixa temperatura. Com efeito, o esmagamento dos sítios preenchidos pelo sódio, contrastando com a resistência oferecida pelos preenchidos pelo potássio, dá origem a tensões da estrutura rígida que correspondem a aumentos da energia interna, com a consequente instabilização; assim, nos feldspatos alcalinos produz-se exsolução a baixas temperaturas.

Dada a semelhança dos raios iónicos do Na e do Ca, poderia esperar-se que, pelo contrário, a diminuição de temperatura desse origem, nas plagioclases, apenas a fenómenos de ordenamento e não a exsolução. No entanto, a situação complica-se devido ao facto de os termos extremos da série terem também proporções diferentes de Si:Al acopladas às proporções Na:Ca; deste modo, os íons Na^+ e os íons Ca^{2+} não são livres de mover-se na estrutura tetraédrica sem serem acompanhados por movimentos correspondentes dos íons

Si^{4+} e Al^{3+} . Deste modo, nos feldspatos, o Si e o Al dentro dos tetraedros desempenham um papel importante no comportamento durante o arrefecimento, o que constituiu uma singularidade em relação aos outros silicatos estudados.

O comportamento do Si e do Al são dominados por dois factores. Em primeiro lugar, existirá uma tendência definida para cada tetraedro com Al ser rodeado por tetraedros com Si, de modo a não ocorrerem ligações Al-O-Al nas redes (este facto é conhecido na linguagem corrente da Mineralogia Estrutural por princípio da repulsão dos alumínio). Por outras palavras, os átomos de Al e Si tendem espontaneamente a ordenar-se. Por outro lado, e como facilmente se compreende, a migração de átomos de Si e Al entre tetraedros é extremamente difícil e lenta.

Para compreendermos, mesmo que em linhas gerais apenas, a complexidade dos processos de distribuição Al-Si na estrutura dos feldspatos, consideremos a sua estrutura tal como representada na figura 34.

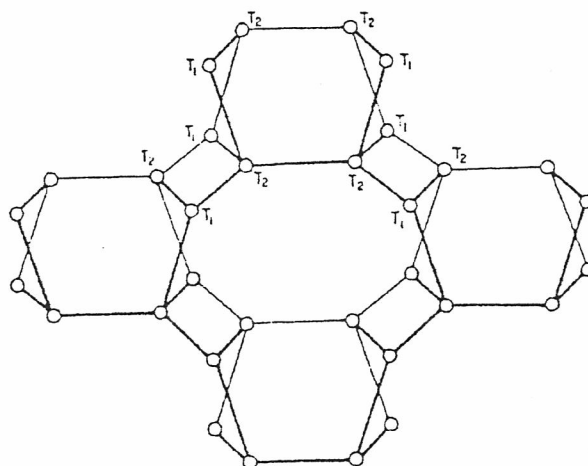


FIG. 34 - Representação esquemática da estrutura dos feldspatos, com indicação dos dois tipos de tetraedros, representados por pontos.

A simetria topológica (isto é, a mais elevada simetria que a rede pode atingir depois de eliminadas as distorções e as heterogeneidades de composição) conduz à definição de dois conjuntos de tetraedros: os marcados com T_1 são todos idênticos entre si, tal como sucede com os T_2 . Nestas condições de ausência de distorção, a rede tem uma célula unitária monoclinica, e pode ser considerada como a estrutura tipo dos feldspatos, da qual derivam as estruturas distorcidas e heterogêneas de baixa temperatura. A **sanidina**, feldspato potássico de alta temperatura, tem este tipo de estrutura.

Para mostrar mais claramente estes dois tipos de tetraedros, a figura 26 mostra esquematicamente apenas os centros dos tetraedros, isto é os átomos Si/Al sob um ângulo que mostra em perspectiva as cadeias em cambota. Identificam-se os sítios T_1 e T_2 ao longo de uma dessas cadeias. Se o Si e o Al estiverem desordenados, a estrutura é monoclinica e, na sanidina, o tamanho do potássio impede o esmagamento da estrutura durante o arrefecimento. Se, porém, ocorrer ordenação do Al e do Si, como tende a suceder quando a temperatura abaixa, a estrutura não pode permanecer monoclinica e a simetria reduz-se.

Com efeito, isto tem forçosamente que acontecer porque, com uma proporção Al:Si = 1:3 e com sítios em proporções $T_1:T_2 = 1:1$, não é possível um ordenamento que respeite a simetria. A colocação de um Al em um tetraedro T_1 e de dois Si nos tetraedros T_2 e de mais um outro Si no T_1 sobra elimina o plano de simetria por reflexão que caracteriza o sistema monoclinico e reduz a simetria a triclínica, como mostra a figura.

A **microclina** é a forma completamente ordenada do KAlSi_3O_8 , mas a ordenação é um processo tão lento que muito raramente é atingido por arrefecimento; a **adulária** e a **ortoclase** são duas formas de KAlSi_3O_8 que representam duas formas intermédias de ordenamento que estudaremos mais adiante.

No outro membro extremo dos feldspatos, no **feldspato sódico**, ou **albite**, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, existe uma forma desordenada de alta temperatura semelhante à sanidina. Porém, antes que ocorra algum ordenamento Al-Si, a estrutura esmaga os sítios ocupados pelo pequeno ião Na^+ e o resultado é um estrutura triclínica mesmo em estado desordenado.

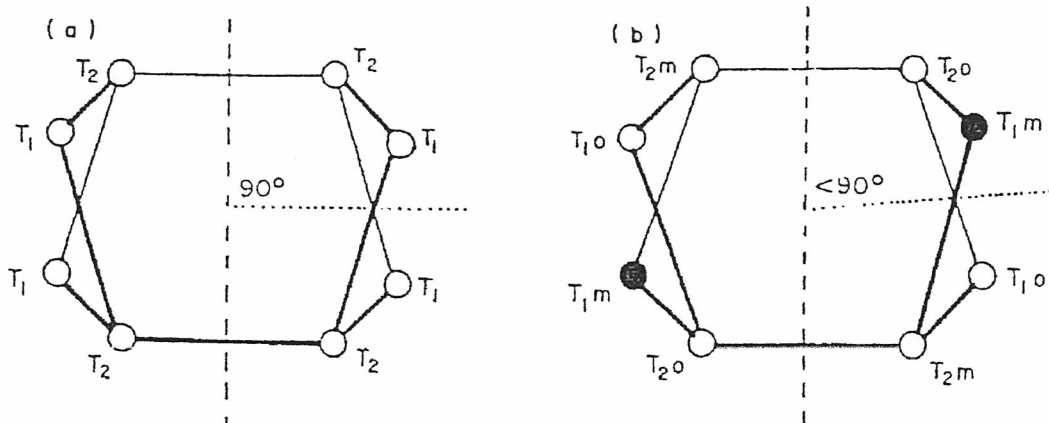


FIG. 35 - a) Estrutura de feldspato não distorcida quando os tetraedros T_1 e T_2 têm o mesmo tipo de ocupação; b) Estrutura de feldspato distorcida por ordenamento Al-Si

Dentro desta estrutura triclinica os átomos vão agora poder ordenar-se sem o problema de produzir distorções locais, visto que já não há mudança de simetria ligada com a ordenação e portanto a transformação, embora lenta devido à difícil migração do Si e do Al, desenvolve-se regularmente à medida que a temperatura vai baixando.

Dentro dos feldspatos alcalinos, a razão Al:Si é constante e igual a 1:3 e a carga dos cátions intersticiais é idêntica. Deste modo, o K e o Na podem migrar na estrutura sem afectar a o equilíbrio local de cargas. A exsolução a baixa temperatura é, portanto fácil e as estruturas macroscópicas ditas pertites são o resultado.

A mesma simplicidade não existe na série das **plagioclases**, pelo que o comportamento durante o arrefecimento é correspondentemente mais complexo. Pode obter-se uma ideia geral sobre os mecanismos envolvidos, considerando em separado a ordenação Al-Si durante o arrefecimento. O comportamento da albite foi já estudado atrás. No feldspato cálcico, a **anortite**, ao contrário do que sucede nos feldspatos alcalinos, o Al e o Si permanecem completamente ordenados até ao ponto de fusão, porque com uma razão Al:Si = 2:2 é possível um esquema simples de ordenamento que apenas causa uma duplicação da célula unitária, em relação à estrutura tipo.

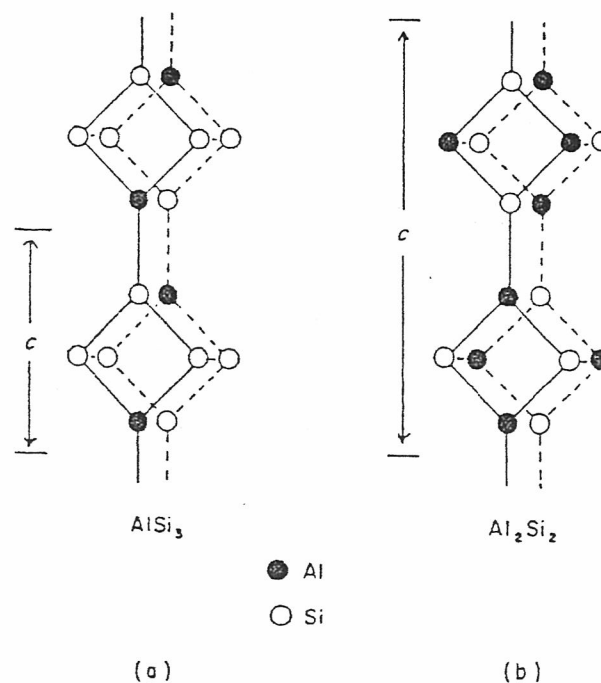


FIG. 36 - a) Ordem perfeita Al-Si na microclina e na albite baixa
b) Ordem perfeita Al-Si na anortite

A distribuição ordenada do Al e do Si resulta em uma simetria triclinica em toda a gama de temperaturas, embora às temperaturas mais baixas ocorra ainda o esmagamento dos sítios do Ca^{2+} .

O comportamento das plagioclases de composição intermédia é condicionado pelo acoplamento das trocas Na-Ca com as trocas Si-Al e a cinética destas últimas, sendo a mais lenta, é a dominante.

Teoricamente podem, portanto, admitir-se dois comportamentos distintos: ou cada composição intermédia tem o seu próprio esquema de ordenação Si-Al que obedece ao princípio de repulsão dos alumínio, ou então haverá exsolução de fases com os esquemas de ordenamento da albite e da anortite.

Na prática, porém, nenhuma destas possibilidades teóricas se concretiza completamente. Com efeito, por um lado, os esquemas de ordenamento da albite e da anortite são fundamentalmente diferentes e não é possível passar de um a outro por simples substituição do Si pelo Al: não há, portanto, estruturas completamente ordenadas possíveis entre os termos extremos. Por outro lado, a exsolução também não é possível porque envolve longas migrações do Si e do Al: mesmo que, termodinamicamente esta fosse a melhor solução, a cinética impedi-la-ia.

A complexidade das microestruturas das plagioclases intermédias resulta dos diferentes modos como as diferentes composições resolvem, ou tentam resolver, este impasse. Seja como for, dado que o processo é dominado pelos condicionamentos cinéticos, a velocidade de arrefecimento será sempre o dado fundamental.