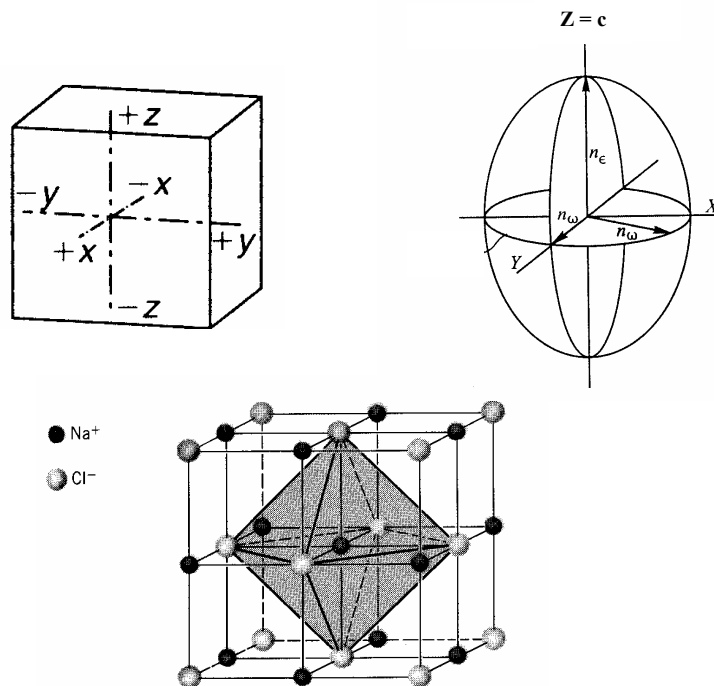




DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DA TERRA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

# SEBENTA DE MINERALOGIA

(Licenciatura em Geologia, Engenharia Geológica e Engenharia de Minas)



Elsa Maria Carvalho Gomes

2004

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Definição de mineralogia

A **Mineralogia** é a ciência que se dedica ao estudo dos minerais.

## 1.2. História

- Filósofo grego **Theophrastus** (372-287 a.C.) - atribui-se-lhe o primeiro trabalho escrito sobre minerais e rochas;
- **Plínio**, 400 anos depois (Século I A.D.) – autor de uma revista enciclopédica de mineralogia;
- O físico e engenheiro de minas **George Bauer** (conhecido pelo seu nome latinizado **Georgius Agricola**), em 1556, publica um trabalho intitulado “De Re Metallica”, com uma descrição detalhada das práticas mineiras da altura e uma definição das propriedades físicas dos minerais;
- **Niels Stensen**, em latim **Nicholas Steno** (1669) – demonstrou a lei da constância dos ângulos interfaciais;
- **Abraham G. Werner** (1750-1817) – uniformizou a nomenclatura para descrição de minerais;
- **René-Juste Haüy** (1743-1822) – mostrou que os cristais eram construídos pelo empilhamento de blocos idênticos, que designamos por células unitárias; considerado o “Pai da cristalografia matemática”;
- **J. J. Berzelius** (1779-1848) - reconheceu que os minerais são compostos químicos e proporcionou os fundamentos para a classificação química dos minerais;
- **William Nicol** (1768-1851) – inventou o prisma de Nicol, em 1828, que permitiu o estudo do comportamento da luz nas substâncias cristalinas e estabeleceu os fundamentos da mineralogia óptica;
- **James D. Dana** (1813-1895) – publicou a 1ª edição de “A System of Mineralogy”, em 1837; a 4ª edição (1854) introduziu a classificação química dos minerais , que ainda hoje é usada;
- **Max von Laue** (1912) – demonstrou que os cristais difractam os raios-X;
- **William Henry Bragg, William Lawrence Bragg** (1914) – usaram os raios-X para determinar a estrutura cristalina dos minerais.
- Século XX - Microsonda electrónica; TEM – Microscópio electrónico de transmissão.

### 1.3. Definição de mineral

“Um mineral é um sólido homogéneo<sup>1</sup>, natural<sup>2</sup> com uma composição química definida<sup>3</sup> (mas não, necessariamente, fixa) e um arranjo atómico altamente ordenado<sup>4</sup>. É, normalmente, formado por processos inorgânicos<sup>5</sup>”.

1. É um sólido homogéneo, isto é, é constituído por uma única substância sólida que não pode ser fisicamente dividida em compostos químicos mais simples. Excluem-se os gases e os líquidos.
2. Laboratórios industriais e de pesquisa produzem equivalentes sintéticos de muitos materiais que ocorrem naturalmente, incluindo pedras preciosas.
3. Tem uma composição química definida logo pode ser expressa por uma fórmula química específica.
4. Um arranjo atómico altamente ordenado indica uma estrutura interna de átomos ou iões definindo um padrão geométrico regular.
5. De acordo com a definição tradicional, um mineral é formado por processos inorgânicos. Se acrescentarmos a palavra normalmente, podemos incluir no domínio da mineralogia os compostos produzidos organicamente que cumprem todos os outros requisitos exigidos.

### 1.4. Definição de mineralóide

**São materiais semelhantes aos minerais, mas sem estrutura cristalina.** Exemplos: opala (SiO<sub>2</sub> amorfa), minerais de U e Th, como o zircão (ZrSiO<sub>4</sub>), onde a cristalinidade original é destruída pela radiação de elementos radioactivos presentes na estrutura original (minerais metamórficos) e o vidro vulcânico.

### 1.5. Definição de cristal

Quando as condições são favoráveis, os minerais podem ser limitados por superfícies planas e suaves e assumirem formas geométricas regulares conhecidas como **cristais**. Assim, no sentido tradicional o termo cristal designa um sólido geométrico regular limitado por superfícies planas e suaves que são a expressão externa do arranjo interno regular dos iões ou átomos constituintes; nesta definição está implícito o sentido de perfeição no desenvolvimento.

Actualmente, muitos cientistas usam o termo cristal para descrever qualquer sólido com uma estrutura interna ordenada, negligenciando o facto de possuir ou não faces externas. É razoável esta definição porque as faces são essencialmente um acidente de crescimento e a sua

ausência não modifica as propriedades fundamentais de um cristal. Uma definição mais ampla de cristal pode ser: **sólido homogêneo com uma ordem interna tridimensional**.

**Matéria microcristalina** Se substâncias cristalinas ocorrem em agregados de grão fino, só visíveis ao microscópio, designam-se por **matéria microcristalina**.

**Matéria criptocristalina** Se os agregados são tão finos que os grãos só podem ser identificados por raios-X, utiliza-se a designação **criptocristalina** (cripto = oculto).

**Euédrico** Sólido cristalino com faces bem definidas (do grego “hedron” que significa face + o prefixo grego “eu” que significa bom) (Fig. 1a).

**Subédrico** Sólido cristalino com faces imperfeitas (do grego “hedron” que significa face + o prefixo latino *sub* que significa qualquer coisa ou alguma coisa) (Fig. 1b).

**Anédrico** Sólido cristalino sem faces (do grego “hedron” que significa face + o prefixo grego “an” que significa sem) (Fig. 1c).

## 2. CRISTALOGRAFIA

### 2.1. Definição de cristalografia

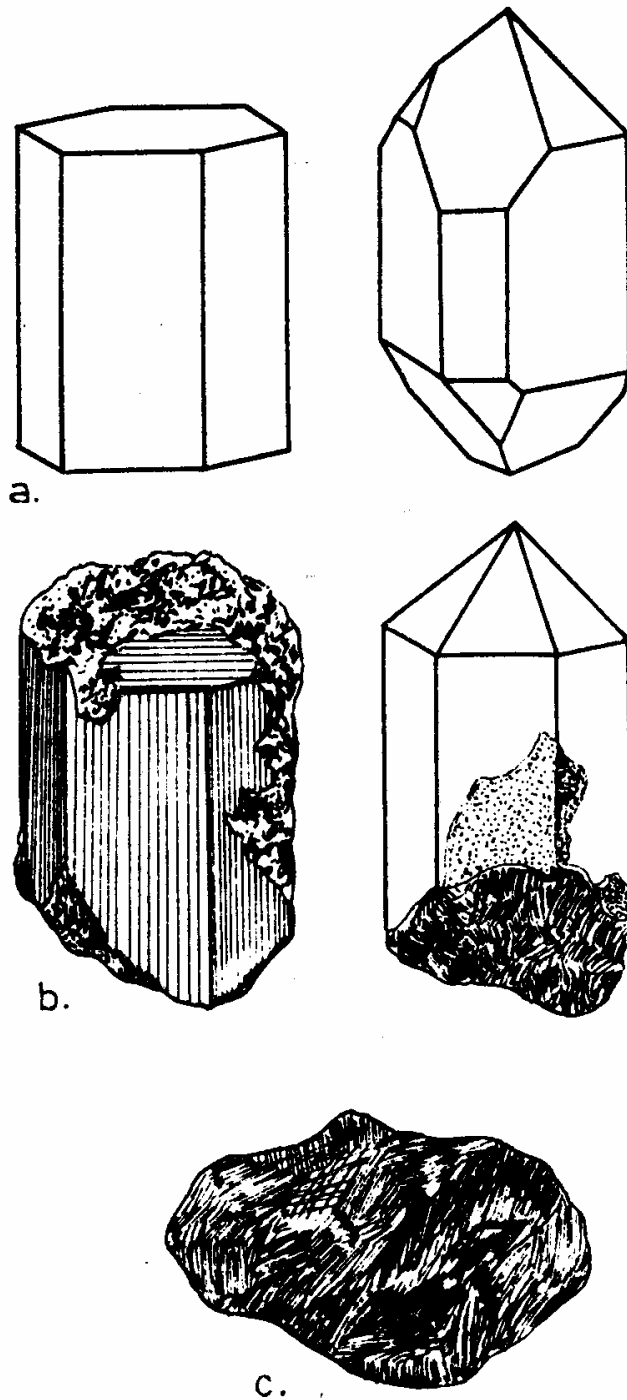
**A cristalografia descreve a forma, simetria e estrutura cristalina dos minerais. A cristalografia relaciona a estrutura cristalina dos minerais com a sua forma externa.**

### 2.2. Teoria reticular

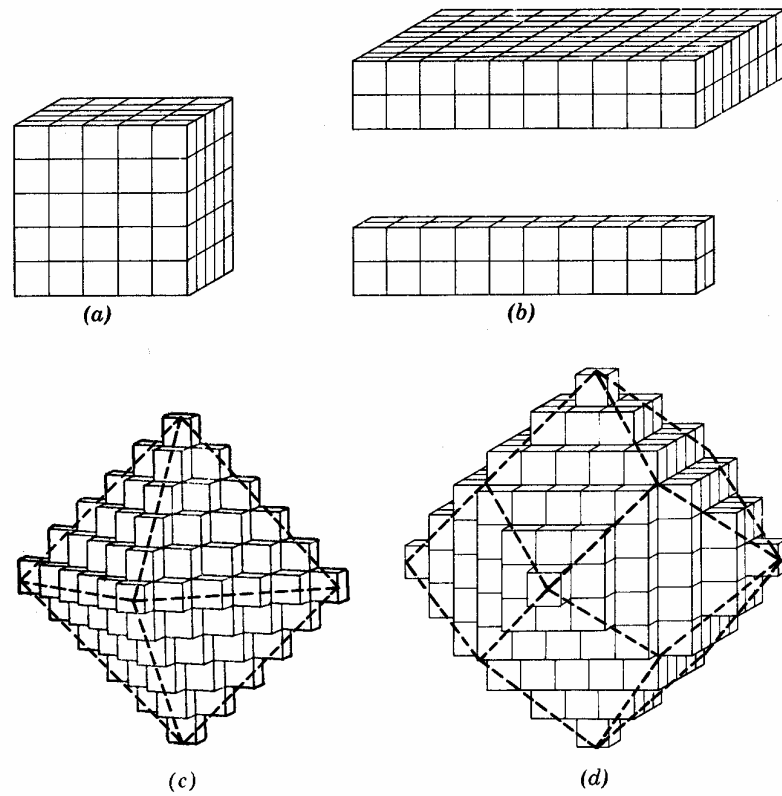
René-Juste Haüy introduziu o conceito de **“moléculas integrantes”** (correspondente ao conceito moderno de **célula unitária**) que, regularmente empilhadas, desenvolvem várias formas comuns (Fig. 2).

**A célula unitária é a menor unidade da estrutura ou padrão, que pode ser indefinidamente repetida para gerar toda a estrutura.**

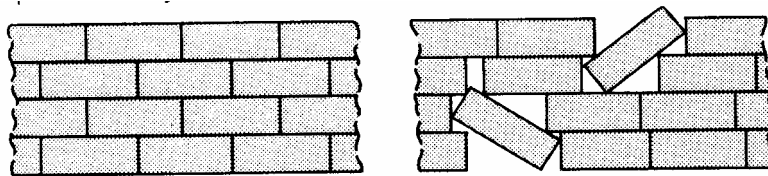
A estrutura cristalina ou a ordem interna nos cristais é o resultado da repetição de um motivo (unidades químicas - átomos ou iões) em translações regulares a três dimensões. Os padrões ordenados representam um estado de energia inferior aos padrões aleatórios (Fig. 3).



**Figura 1.** Caracterização da forma de um cristal em amostra de mão: **(a)** cristais euédricos, **(b)** cristais subédricos, **(c)** cristais anédricos (BORGES, 1996).



**Figura 2.** Diferentes formas externas produzidas pelo empilhamento de células unitárias cúbicas: **(a)** cubo perfeito, **(b)** cubos distorcidos, **(c)** octaedro e **(d)** dodecaedro (KLEIN & HURLBUT, 1999). As formas octaedro e dodecaedro são o resultado de adições sistemáticas de unidades ao longo de direcções de crescimento acelerado.



**Figura 3.** Muro construído com tijolos idênticos dispostos de forma ordenada, proporcionando uma configuração mais estável e de menor energia do que um muro construído com tijolos dispostos ao acaso (KLEIN & HURLBUT, 1999).

### 2.2.1. Ordem unidimensional (filas)

Consideremos um ponto O (Fig. 4), que representa uma unidade química, que é repetido por translação, segundo uma direcção **y** e distância **b**. Os pontos assim gerados são designados por **pontos homólogos** ou **nós** e a distância constante que separa dois pontos homólogos consecutivos é o **parâmetro de fila** (vector **b**).

**Uma sequência de pontos homólogos, igualmente espaçados, distribuídos ao longo de uma direcção dada constitui uma fila reticular.**

### 2.2.2. Ordem bidimensional (malhas planas)

A ordem bidimensional é o resultado de translações regulares em duas direcções diferentes, designadas por **x** e **y**.

A Figura 4 mostra um padrão bidimensional regular produzido com dois espaçamentos diferentes **a** e **b** e um ângulo  $\gamma$  entre as direcções **x** e **y**, diferente de  $90^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $120^\circ$ . A rede bidimensional assim criada é designada por **malha plana**. Os pontos regularmente espaçados, ou **nós**, representam a localização dos átomos, iões, moléculas ou complexos iónicos. A menor unidade de construção no padrão bidimensional é o paralelogramo a sombreado na Figura 4 (**célula unitária**). Se esta célula unitária for repetida indefinidamente por translações **a** e **b**, ao longo das direcções **x** e **y**, o resultado é a malha representada na Figura 4.

**Malha primária** Malha definida pelas filas cujos parâmetros são iguais às menores distâncias que separam os pontos homólogos (Fig. 5).

**Malha secundária** Malha cujos lados não correspondem às menores distâncias que separam os pontos homólogos (Fig. 5).

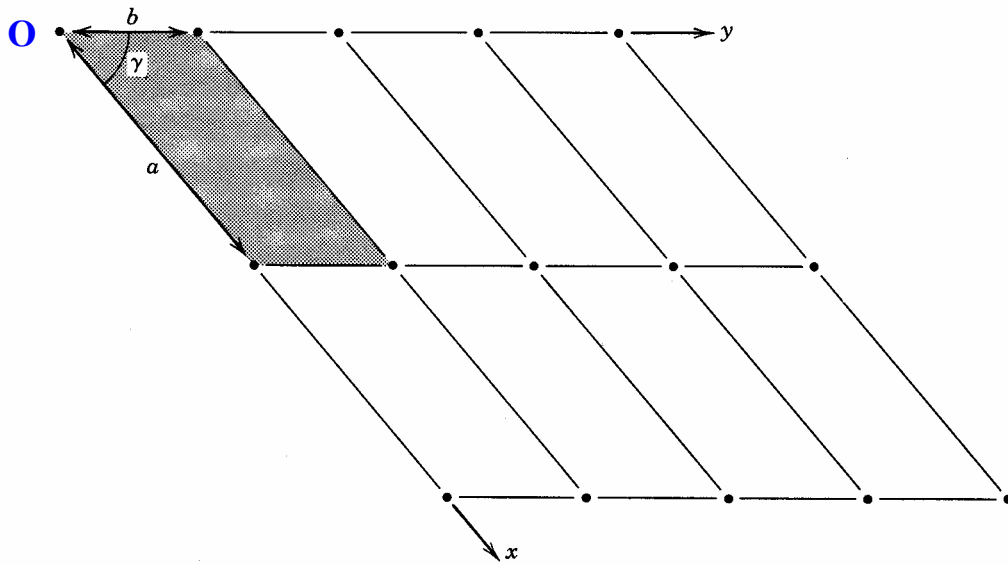
**Filas conjugadas** Quando nenhum ponto da fila está situado fora dos nós a fila diz-se conjugada (Fig. 5).

**Filas não conjugadas** Quando a fila tem pontos fora dos nós diz-se não conjugada (Fig. 5).

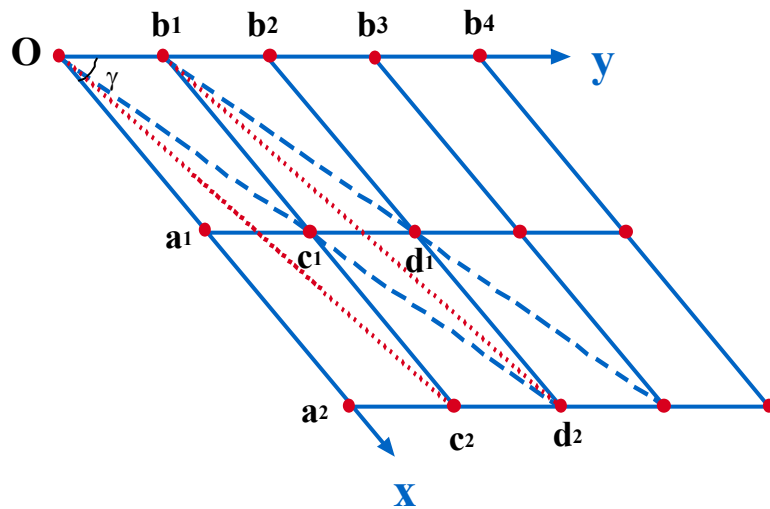
Existem apenas **5 tipos de malhas planas** possíveis que dependem do valor do **ângulo  $\gamma$** , entre as direcções **x** e **y**, e da dimensão de **a** relativamente a **b** (Fig. 6). Estas 5 malhas estão ilustradas na Figura 6 e são designadas por:

- **Malha quadrada;**

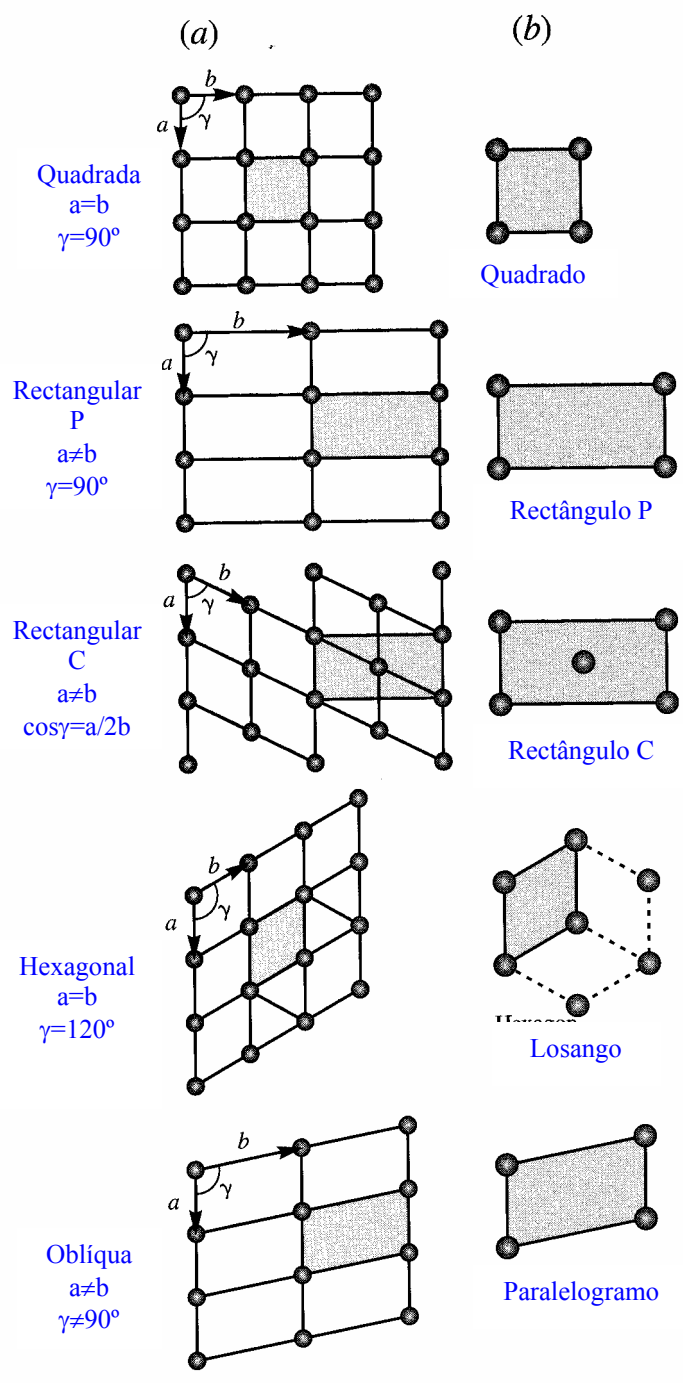
- **Malha rectangular primitiva (P)** – apenas com nós nos vértices da célula unitária;



**Figura 4.** Malha plana definida pelos parâmetros de fila  $a$  e  $b$  e pelo ângulo  $\gamma$  entre as direcções  $x$  e  $y$ . O paralelogramo a sombreado representa a unidade menor do padrão (célula unitária) (KLEIN & HURLBUT, 1999).



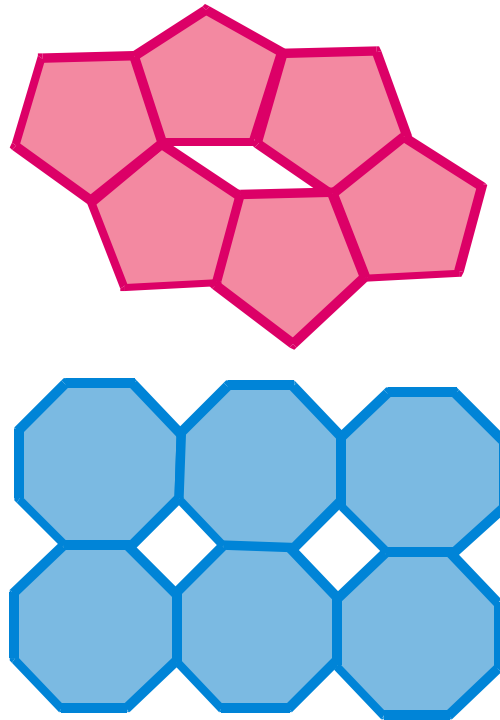
**Figura 5.** Malha primária ( $Ob_1a_1c_1$ ) e malha secundária ( $Oc_1b_1d_1$ ). Fila conjugada ( $Oa_2$  e  $Ob_4$ ) e fila não conjugada ( $Oc_2$ ).



**Figura 6.** Tipos de malhas planas (a) e células unitárias (b) (NESSE, 2000).

- **Malha rectangular centrada (C)** – tem nós nos vértices e centro da célula unitária;
- **Malha hexagonal**;
- **Malha oblíqua**.

Não existem malhas com base pentagonal ou octogonal porque por repetição sucessiva da célula unitária não seria possível cobrir a totalidade do plano reticular sem deixar espaços vazios (Fig.7).



**Figura 7.** Malhas pentagonal e octogonal não são possíveis porque por repetição da célula unitária não se consegue cobrir a totalidade do plano reticular sem deixar espaços vazios.

### 2.2.3. Ordem tridimensional (malhas espaciais)

As malhas tridimensionais podem ser construídas adicionando uma direcção de translação (vector) às malhas planas da Figura 6. Este terceiro vector não pertence ao plano da malha bidimensional.

As arestas da célula unitária são indicadas por **a**, **b** e **c** e os ângulos entre os eixos coordenados, **x**, **y** e **z**, por **α**, **β** e **γ**, sendo **α** o ângulo entre **b** e **c**, **β** o ângulo entre **a** e **c** e **γ** o ângulo entre **a** e **b**.

As dimensões da célula unitária são expressas em angstrom ( $1\text{\AA} = 10^{-8}\text{ cm}$ )

Definem-se 14 tipos de malhas espaciais diferentes (incluindo malhas simples e múltiplas) conhecidas como **malhas de Bravais** (Fig. 8):

**Malha cúbica ou isométrica (P, F e I);**

**Malha tetragonal (P e I);**

**Malha ortorrômbica (P, C, F e I);**

**Malha monoclínica (P e I);**

**Malha triclínica (P);**

**Malha hexagonal (P ou C);**

**Malha romboédrica ou trigonal (R).**

Conforme a Figura 8, as malhas de Bravais são de 6 tipos:

**Primitivas ou simples, P** Só têm pontos homólogos ou nós nos vértices; há 7 malhas primitivas;

**Centradas ou corpo centrado, I** Tem pontos homólogos nos vértices e no centro da célula unitária;

**Faces centradas, F** Tem pontos homólogos nos vértices e no centro de todas as faces;

**Bases centradas, C** Têm pontos homólogos nos vértices e no centro das faces perpendiculares a **c**; as malhas podem ser **A** ou **B** se o par de faces com pontos homólogos no seu centro for perpendicular a **a** ou **b**, respectivamente (“Side-centered”);

**Multiplicidade** - A multiplicidade corresponde ao número de nós contidos nas malhas múltiplas (Tabela 1).

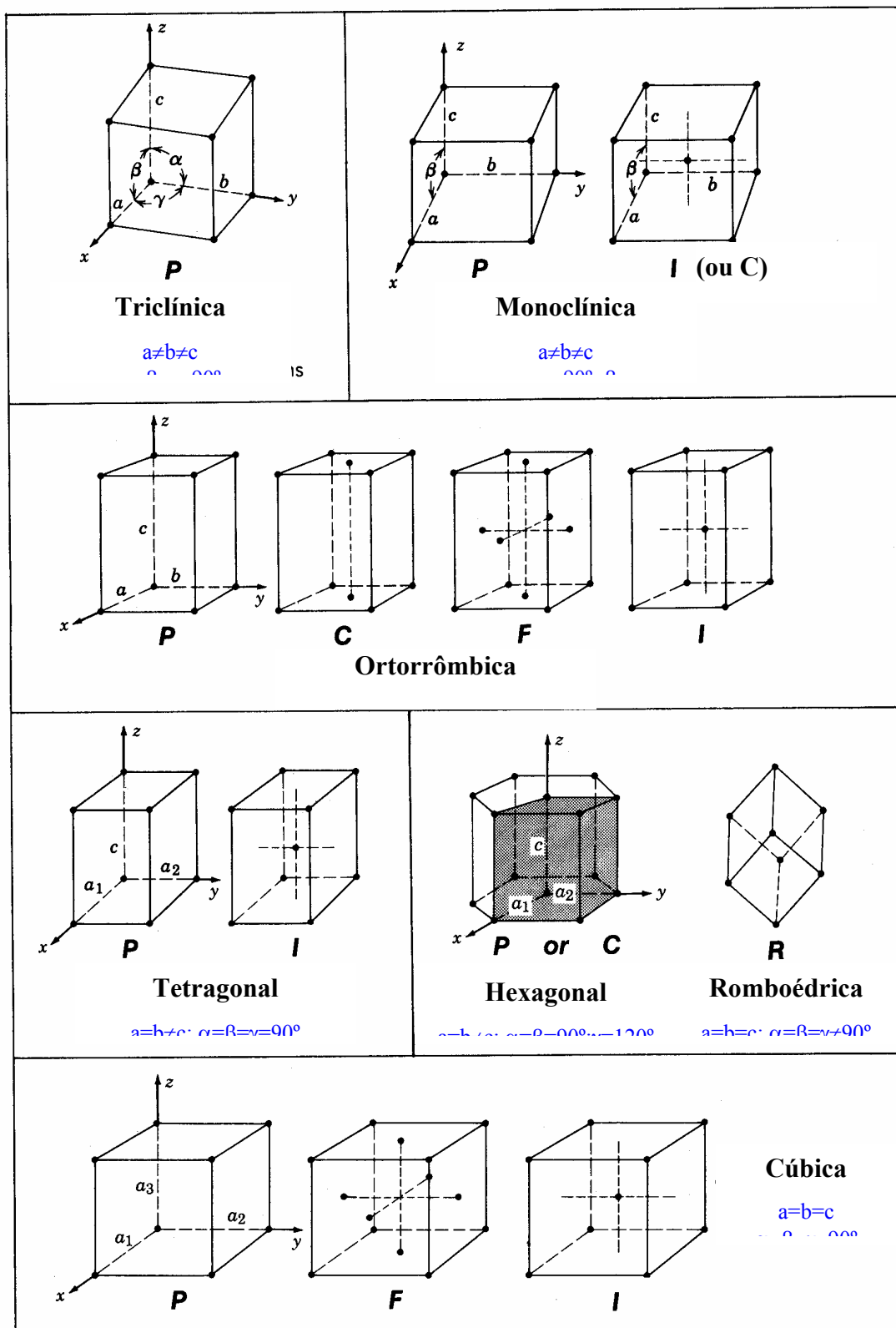
Cada nó num vértice da malha é comum a 8 malhas;

Cada nó numa aresta da malha é comum a 4 malhas;

Cada nó numa face da malha é comum a 2 malhas;

Cada nó no interior da malha só a ela pertence.

O volume de uma malha múltipla é maior que o volume de qualquer malha simples que se defina na mesma distribuição de nós. A multiplicidade da rede é dada pela razão entre esses volumes. Por exemplo, um cubo de faces centradas tem um volume quádruplo do de qualquer malha simples que se defina na mesma distribuição de nós.



**Figura 8.** As 14 malhas de Bravais (KLEIN & HURLBUT, 1999).

**Tabela 1.** Multiplicidade da célula.

Malha	Símbolo	Multiplicidade
Primitiva	P	$8 \times 1/8 = 1$
“Side-centered” centrada em (100)	A	$8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$
“Side-centered” centrada em (010)	B	$8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$
“Side-centered” centrada (001)	C	$8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$
Faces centradas	F	$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$
Centrada	I	$8 \times 1/8 + 1/1 = 2$
Romboédrica	R	<b>1</b>

Também nos arranjos tridimensionais o número de células unitárias possíveis é restrito. As restrições à escolha da célula unitária são as seguintes:

1. As arestas da célula unitária devem coincidir, se possível, com os eixos de simetria da malha (item 2.3);
2. As arestas devem estar relacionadas umas com as outras pela simetria da malha (item 2.3);
3. A célula é, normalmente, a menor possível, satisfazendo as exigências 1 e 2, ou seja, deve apresentar simetria completa;
4. A célula unitária deve possuir a possibilidade fundamental de por repetição nas três direcções construir o cristal sem deixar espaços vazios.

### 2.3. Operações e elementos de simetria

O conceito de simetria implica uma repetição em que se consideram duas entidades fundamentais: o **motivo** (aquilo que se repete) e o **período** ou **ritmo** (lei de repetição). O ritmo é constante e resulta da aplicação de **operações de simetria**, as quais se podem definir mediante os chamados operadores de repetição, operadores de simetria ou **elementos de simetria**.

**Os elementos ou operadores de simetria são entidades geométricas (pontos – centros de simetria, rectas – eixos de rotação ou planos – planos espelho) relativamente às quais se processam as operações de simetria (translações, rotações, reflexões, inversões, etc.).**

#### 2.3.1. Translação

**É uma operação de repetição que consiste no deslocamento do motivo paralelamente a si próprio. O operador de repetição é um vector (T) (Fig. 9).**

### 2.3.2. Rotação

É uma operação que consiste na repetição do motivo mediante uma periodicidade angular; sendo uma repetição periódica, em que cada figura deriva da anterior e gera a seguinte, após um certo número de repetições da operação há, necessariamente, coincidência com a figura inicial.

O operador de simetria correspondente, recta em torno da qual se pode imaginar a rotação do motivo, designa-se por eixo de rotação (Fig. 10).

O ângulo  $\alpha$  de rotação é uma alíquota de  $360^\circ$ . O número  $n$  de vezes que um motivo é repetido durante uma rotação de  $360^\circ$  designa-se por grau do eixo de rotação. Consoante o seu grau os eixos designam-se por:

- n=1 eixo monário;
- n=2 eixo binário;
- n=3 eixo ternário;
- n=4 eixo quaternário;
- n=5 eixo quinário;
- n=6 eixo senário;
- n=7 eixo de grau 7;
  
- n=n eixo de grau n.

Nos cristais os eixos podem ser: grau 1 (**monário**,  $\alpha=360^\circ$ ), grau 2 (**binário**,  $\alpha=180^\circ$ ), grau 3 (**ternário**,  $\alpha=120^\circ$ ), grau 4 (**quaternário**,  $\alpha=90^\circ$ ) e grau 6 (**senário**,  $\alpha=60^\circ$ ), dependendo do número de vezes que o objecto é visto numa rotação (Fig. 11).

Em Cristalografia descritiva os eixos de rotação representam-se pela letra E acompanhada por um índice relativo ao grau do eixo ou, simplesmente, pelo número  $n$ , indicativo daquele grau:  $E_3$  ou 3, por exemplo.

### 2.3.3. Reflexão

É uma operação que produz uma imagem espelho através de um plano espelho  $m$  (operador de simetria) (Fig. 12).

### 2.3.4. Inversão

É a operação de simetria que relaciona duas figuras tais que, a cada ponto de uma corresponde, na outra, um ponto oposto, relativamente a um dado ponto do espaço. Este

**ponto do espaço é o operador de repetição e designa-se por centro de inversão (i), ou centro de simetria, em particular na acepção de elemento de simetria de um poliedro (Fig. 13).**

Assim, quando cada ponto de um lado de um objecto pode ser ligado por uma linha imaginária, passando pelo centro, a um ponto idêntico, à mesma distância do centro, do outro lado do objecto, diz-se que possui **centro de simetria**.

### 2.3.5. Roto-inversão

**Uma operação de roto-inversão corresponde ao produto de uma rotação por uma inversão. O operador de simetria designa-se por eixo de inversão (Fig. 14).**

As operações de rotação de ordem 1, 2, 3, 4 e 6 podem ser combinadas com inversão designando-se por **operações de roto-inversão**.

A Figura 15 ilustra a combinação de operações de simetria numa roto-inversão de ordem 1. Um eixo de roto-inversão de ordem 1 é representado por  $\bar{1}$  (ler: barra um). A operação  $\bar{1}$  é equivalente a um centro de simetria (**i**).

As operações de roto-inversão  $\bar{2}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ , e  $\bar{6}$  são ilustradas na Figura 16.

### 2.3.6. Roto-reflexão

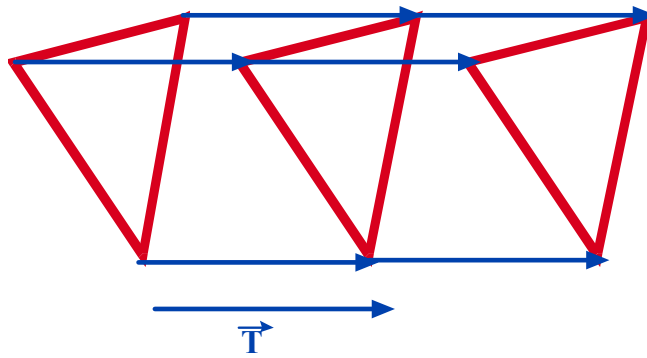
**Uma operação de roto-reflexão corresponde ao produto de uma rotação por uma reflexão, sendo os dois operadores componentes (eixo de rotação e plano espelho) normais entre si (Fig. 17). O correspondente operador de simetria designa-se por eixo alterno ou eixo alternante.**

Este tipo de combinação de elementos de simetria é representado por n/m (leia-se n sobre m) sendo n o grau do eixo de rotação.

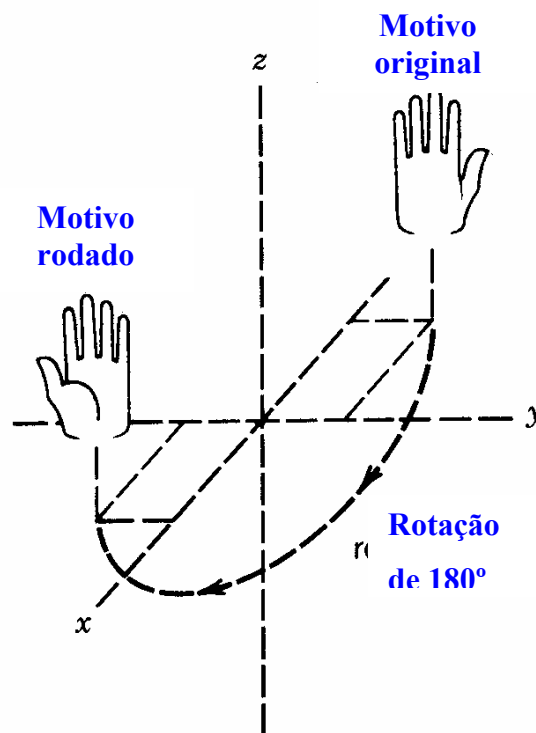
## 2.4. Operações de 1ª e 2ª ordem – Figuras congruentes e figuras enantiomórficas

**Figuras que se sobrepõem** mediante translações e rotações adequadas dizem-se **congruentes**. Qualquer operação que gere figuras congruentes diz-se de **1ª ordem**. São de 1ª ordem a **translação** e a **rotação**.

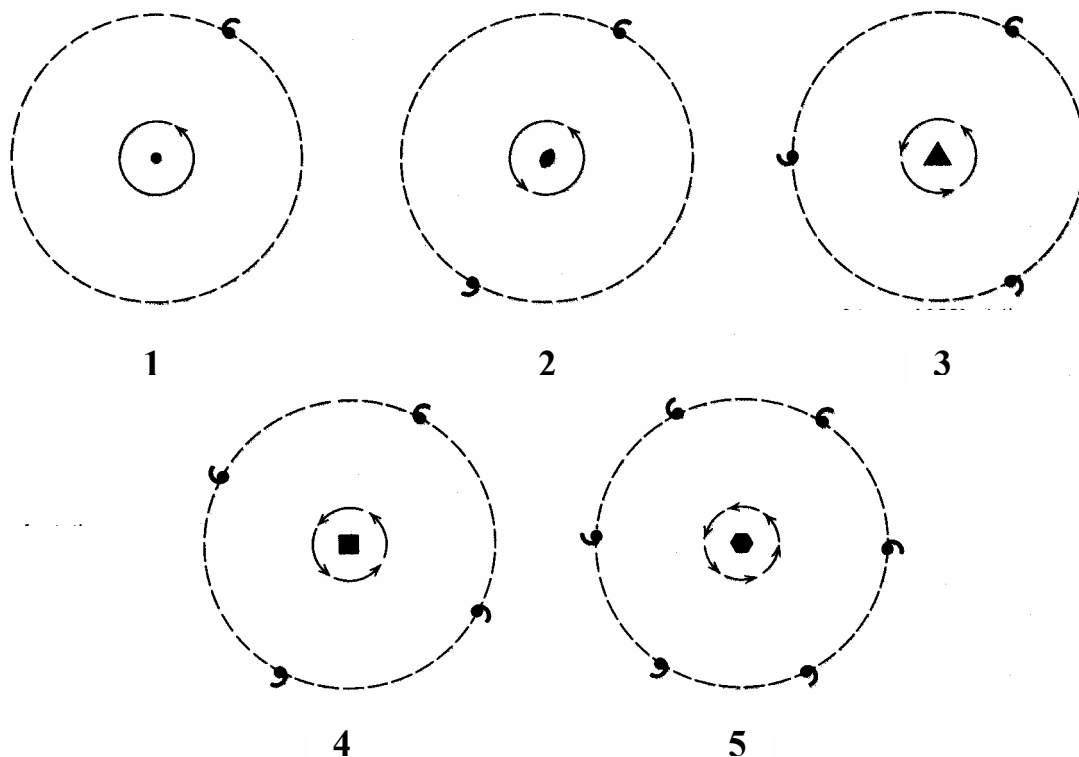
**Figuras que**, sendo simétricas, **aditem duas feições distintas**, uma direita e outra esquerda, dizem-se **enantiomórficas**. As operações de simetria que geram figuras enantiomórficas dizem-se de **2ª ordem**. São operações de 2ª ordem a **inversão**, a **reflexão** e qualquer produto de uma operação de 1ª ordem por uma de 2ª ordem.



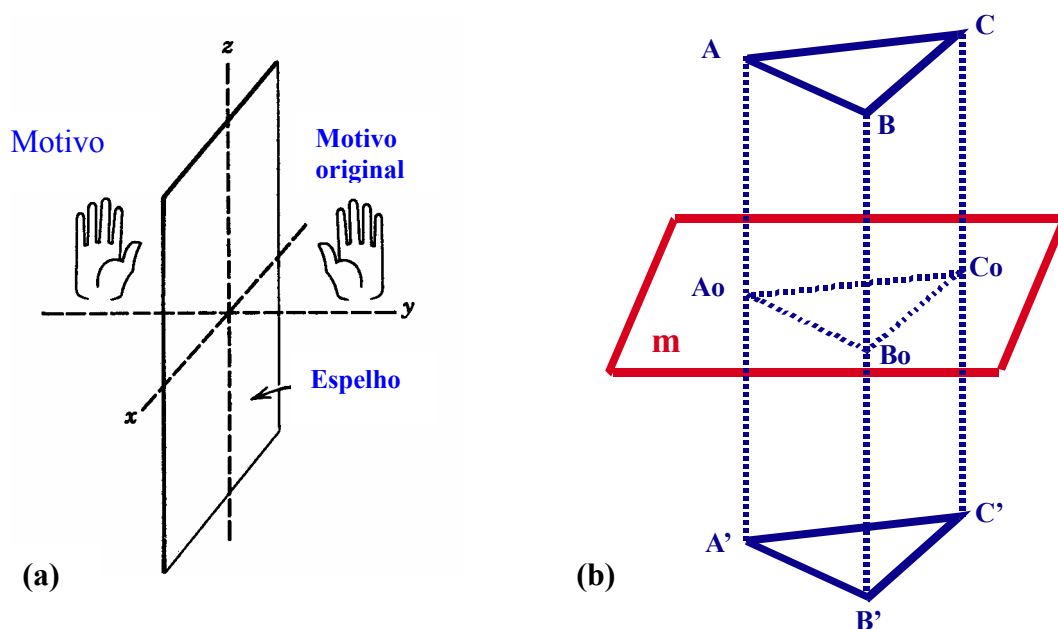
**Figura 9.** Operação de translação. O operador de simetria é o vector **T**.



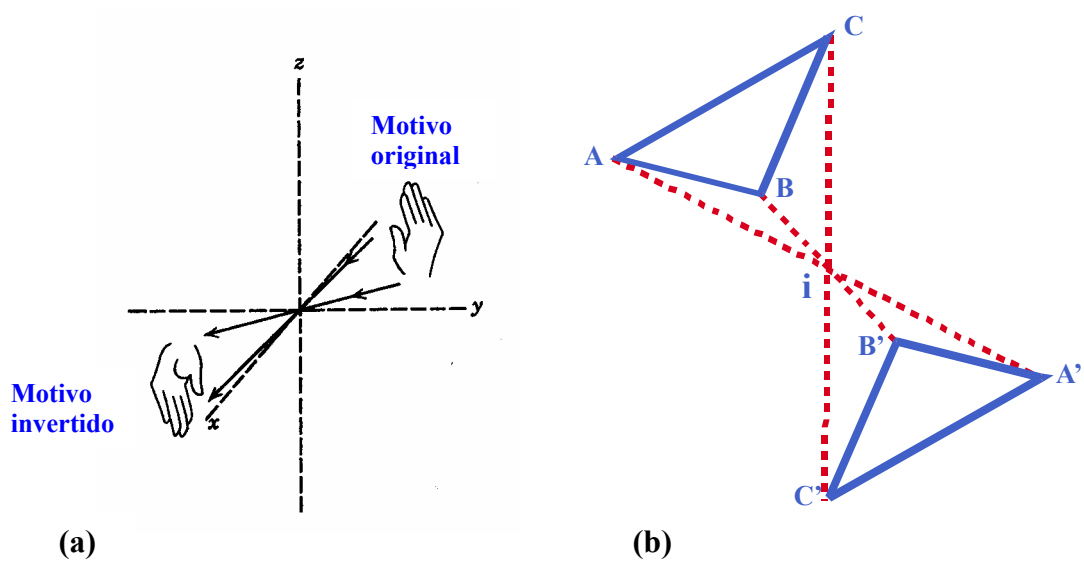
**Figura 10.** Padrão originado pela rotação de um motivo segundo um ângulo de 180° (KLEIN & HURLBUT, 1999).



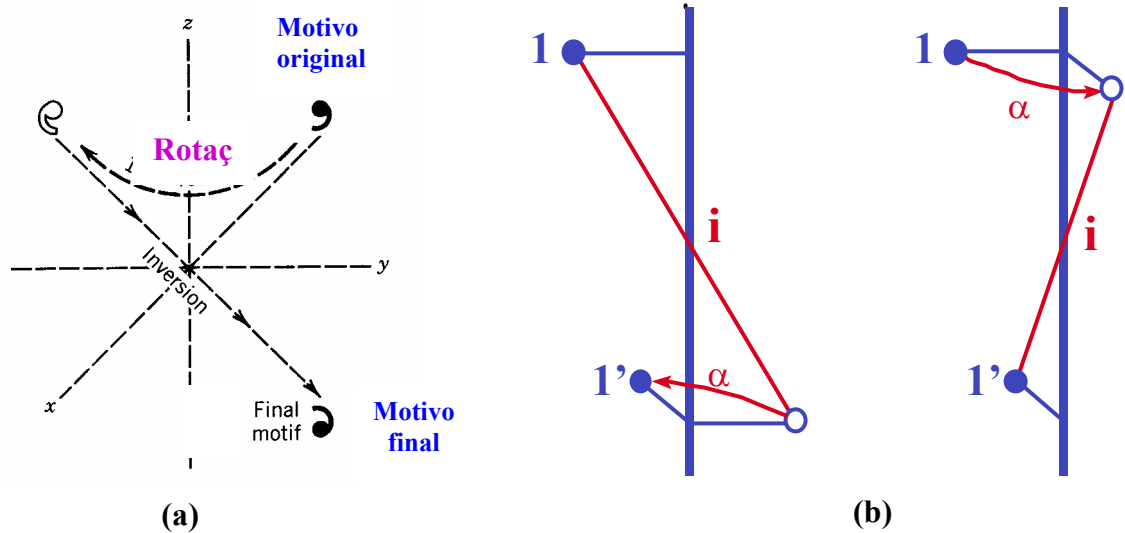
**Figura 11.** Representação de eixos de rotação de grau 1, 2, 3, 4 e 6. Os símbolos no centro dos círculos correspondem à representação gráfica dos eixos de rotação (KLEIN & HURLBUT, 1999).



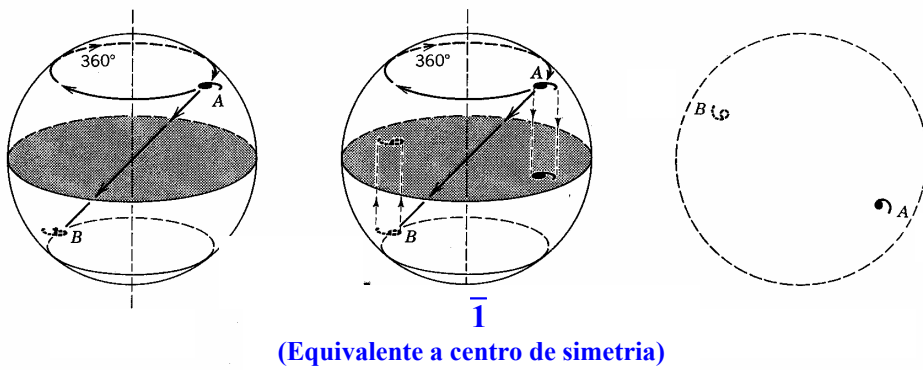
**Figura 12.** A operação de reflexão. (a) Motivo original (mão esquerda) e motivo refletido (mão direita) por um plano espelho (KLEIN & HURLBUT, 1999). (b) As figuras  $[ABC]$  e  $[A'B'C']$  dizem-se simétricas por reflexão no espelho  $m$  (BORGES, 1996).



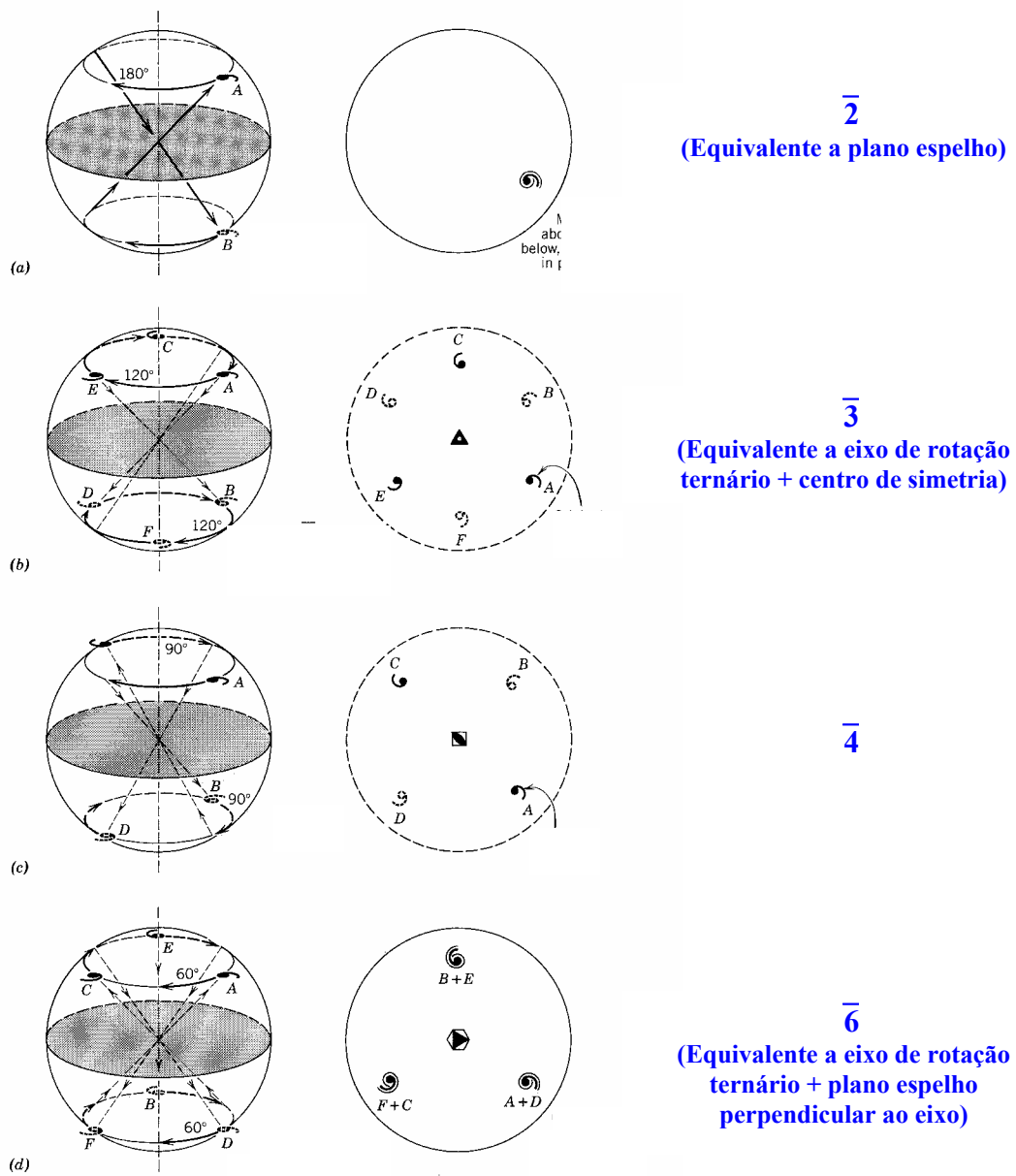
**Figura 13.** A operação de inversão. **(a)** Motivo original e motivo invertido por um centro de simetria ou inversão (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(b)** Figura [ABC] e [A'B'C'] relacionadas por um centro de inversão (ponto *i*) (BORGES, 1996).



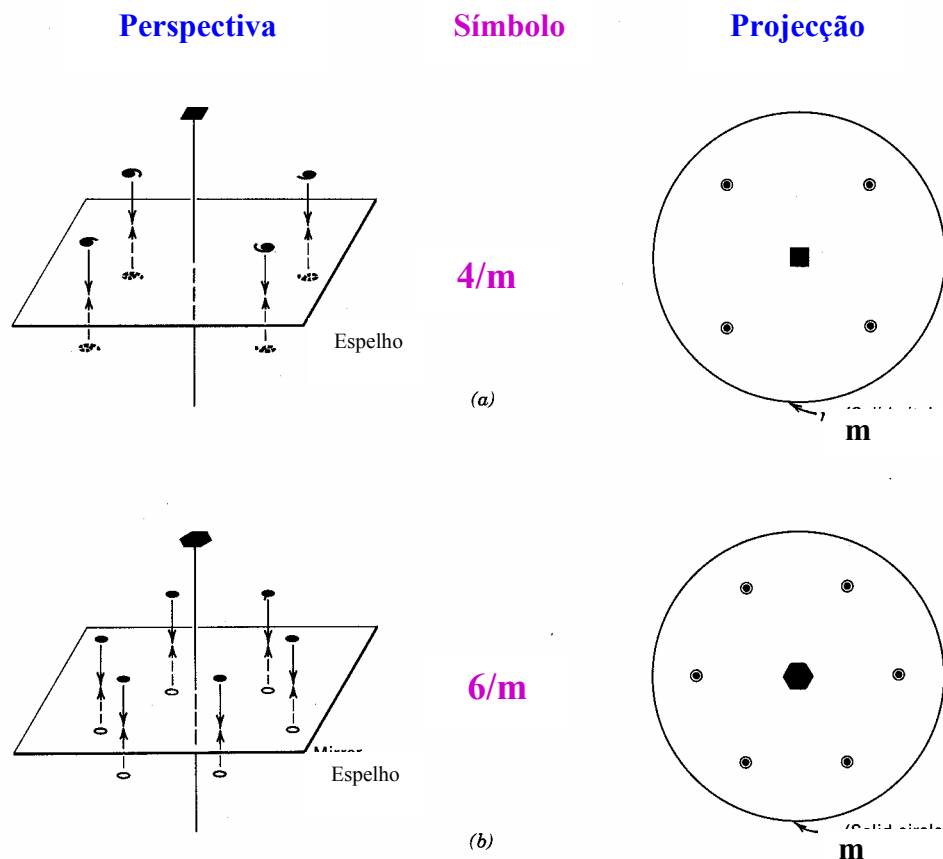
**Figura 14.** A operação de roto-inversão. **(a)** Rotação de  $180^\circ$  de um motivo e subsequente inversão (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(b)** Figura ilustrando a propriedade comutativa do produto de uma inversão por uma rotação (BORGES, 1996).



**Figura 15.** Ilustração de uma operação de roto-inversão constituída por uma rotação de 360° e subsequente inversão através do centro da esfera (KLEIN & HURLBUT, 1999).



**Figura 16.** Operações de roto-inversão envolvendo ângulos de rotação de 180°, 120°, 90° e 60° (KLEIN & HURLBUT, 1999).



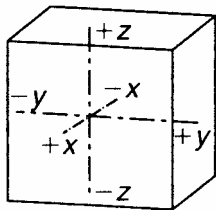
**Figura 17.** A operação de roto-reflexão. **(a)** Combinação de eixo de rotação quaternário (4) e plano espelho (m) perpendicular a ele (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(b)** Combinação de eixo de rotação senário (6) e plano espelho (m) perpendicular a ele (KLEIN & HURLBUT, 1999).

## 2.5. Eixos cristalográficos

Na descrição dos cristais a forma externa ou a simetria interna são referidas a um conjunto de 3 (ou 4) eixos de referência designados por **eixos cristalográficos**. Ao contrário dos eixos de simetria, que são entidades reais, os eixos cristalográficos são imaginários e seleccionados na base da conveniência, com a finalidade de identificar ou especificar faces particulares. Estes eixos são escolhidos de forma a coincidir com as direcções das arestas dos cristais e com os eixos de simetria, ou com normais aos planos de simetria. Idealmente, os eixos cristalográficos devem ser paralelos, e os seus comprimentos proporcionais, às arestas da célula unitária.

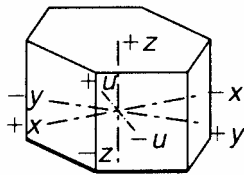
Todos os cristais, com excepção dos pertencentes ao sistema hexagonal, são referidos a três eixos cristalográficos, designados por **x**, **y** e **z** (ou a, b e c) (Fig. 18). O segmento frontal de x, o segmento direito de y e o segmento superior de z são positivos; os segmentos opostos são negativos. Os ângulos entre as extremidades positivas dos eixos são, convencionalmente, designados pelas letras gregas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

### Cúbico



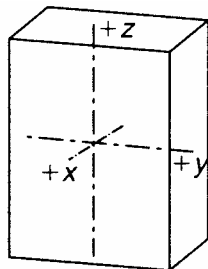
Três eixos iguais (x, y e z) perpendiculares entre si.

### Hexagonal



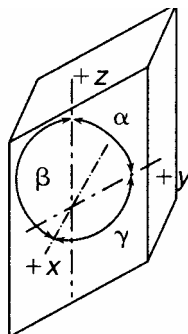
Três eixos iguais (x, y e u ou  $a_1$ ,  $a_2$ , e  $a_3$ ) a  $120^\circ$ ; z normal ao plano que contém x, y e u > ou < que eles.

### Ortorrômico

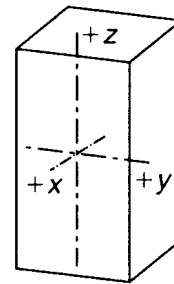


Três eixos desiguais (x, y e z) perpendiculares entre si (normalmente,  $b > a$ ).

### Triclínico

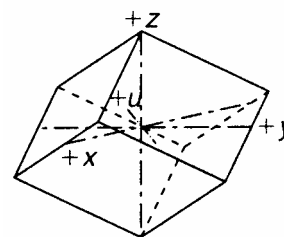


Três eixos desiguais e não perpendiculares entre si.



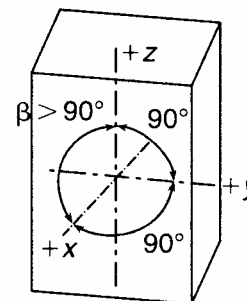
Três eixos (x, y e z) perpendiculares entre si; x e y iguais; z > ou < que x e y.

### Trigonal



Igual ao hexagonal.

### Monoclínico



Três eixos desiguais (x, y e z); y normal ao plano xz; x e z não são perpendiculares.

**Figura 18.** Ilustração do sistema convencional de eixos cristalográficos adoptado para cada um dos sete sistemas cristalinos (BATTEY & PRING, 1997).

## 2.6. Classes de simetria

O número de combinações de simetria possíveis é limitado. O número total de combinações de elementos de simetria é de apenas 32. Os 32 elementos e combinações de elementos possíveis são designados por **grupos pontuais** ou **classes de simetria**. Entre as 32 classes de simetria, há sete que correspondem às simetrias das malhas simples, definidoras dos sete sistemas cristalográficos que, por sua vez, foram previamente definidos a partir da geometria da célula unitária gerada pelas malhas de Bravais. Essas sete classes, designadas por **holoédricas**, correspondem a uma simetria de paralelepípedo, completa ou normal (Tabela 2). As 25 classes restantes correspondem a uma simetria inferior à normal do sistema e são designadas por **meroédricas**.

**Tabela 2.** Sistemas cristalográficos e simetria das classes holoédricas.

SISTEMA	Simetria das classes holoédricas
Cúbico	3E <sub>4</sub> 4E <sub>3</sub> 6E <sub>2</sub> 9P C
Tetragonal	1E <sub>4</sub> 4E <sub>2</sub> 5P C
Hexagonal	1E <sub>6</sub> 6E <sub>2</sub> 7P C
Trigonal (ou romboédrico)	1E <sub>3</sub> 3E <sub>2</sub> 3P C
Ortorrômbico	3E <sub>2</sub> 3P C
Monoclínico	1E <sub>2</sub> 1P C
Triclínico	C

E indica o eixo de simetria, P o plano de simetria e C o centro de simetria.

Nas Figuras 19, 20, 21, 22, 23, 24 e 25 são ilustrados os elementos de simetria das classes holoédricas dos sete sistemas cristalinos.

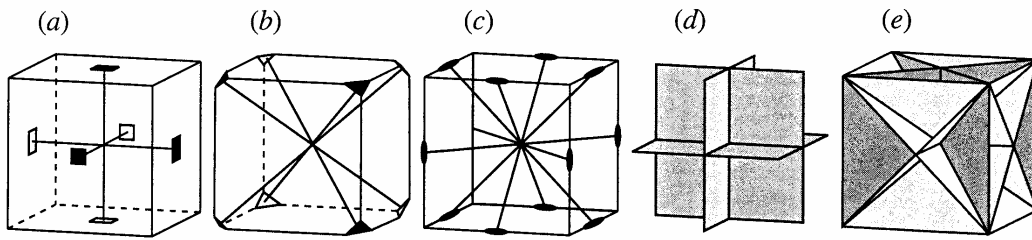
## 2.7. Índices de Miller

**Os índices de Miller constituem uma notação simples para representar as intersecções das faces do cristal com os eixos cristalográficos.**

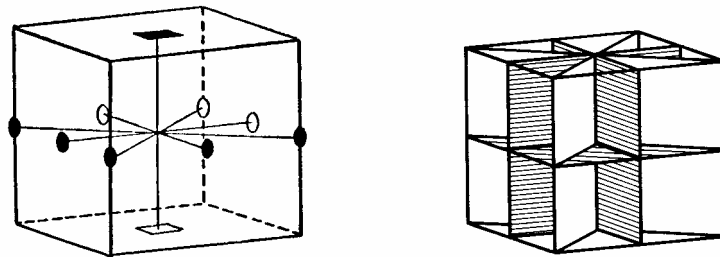
As intersecções de uma face, em termos dos comprimentos unitários a, b e c, são primeiro determinadas. Na Figura 26 as distâncias **m**, **n** e **p** a que as faces intersectam os eixos são:

- 1a 1b 1c (m=1, n=1, p=1)
- 1/2a 1/3b 1c (m=1/2, n=1/3, p=1)
- 4/3a 2b 1c (m=4/3, n=2, p=1).

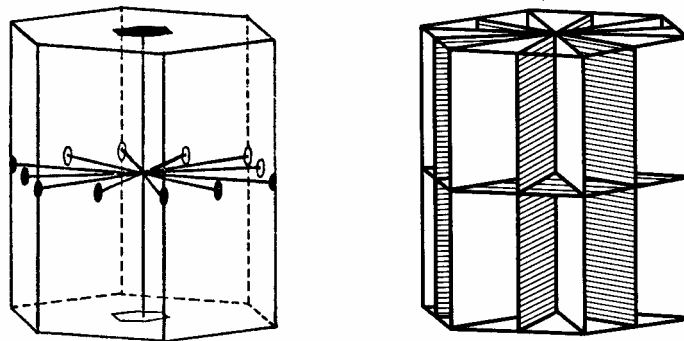
De seguida, tomamos os inversos das intersecções m, n e p (1/m 1/n 1/p) e convertemos os números fraccionários em números inteiros (Tabela 3).



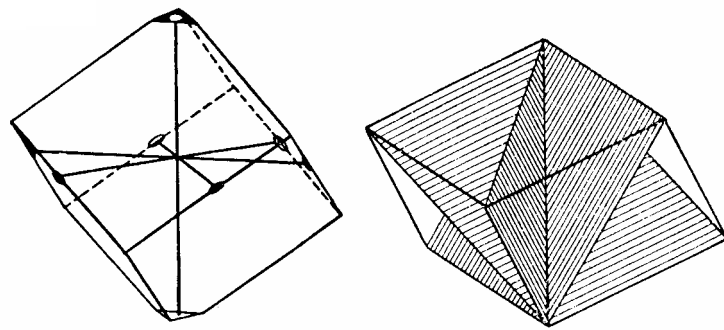
**Figura 19.** Elementos de simetria da classe holoédrica do sistema **cúbico** (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(a)** Três eixos de rotação quaternários paralelos aos eixos cristalográficos. **(b)** Quatro eixos de rotação ternários paralelos às diagonais do cubo. **(c)** Seis eixos de rotação binários intersectando os pontos médios das arestas **(d)** Três planos de simetria paralelos às faces do cubo. **(e)** Seis planos de simetria paralelos às diagonais do cubo.



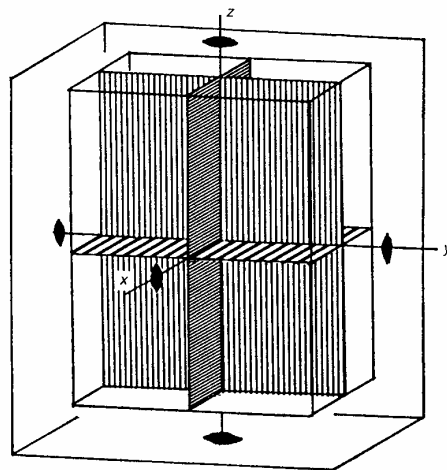
**Figura 20.** Elementos de simetria da classe holoédrica do sistema **tetragonal** (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(a)** Um eixo de rotação quaternário paralelo ao eixo cristalográfico vertical e quatro eixos de rotação binários, dois coincidentes com os eixos cristalográficos e os outros a 45°. **(b)** Um plano de simetria horizontal paralelo aos eixos cristalográficos x e y e quatro planos de simetria verticais.



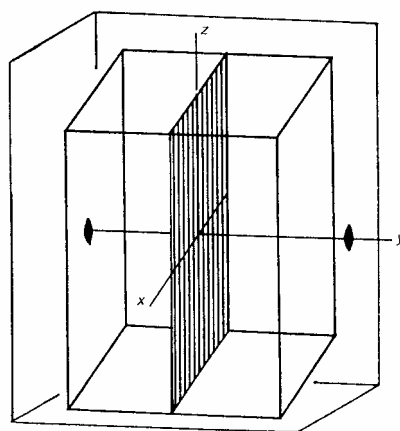
**Figura 21.** Elementos de simetria da classe holoédrica do sistema **hexagonal** (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(a)** Um eixo de rotação vertical senário e seis eixos horizontais binários. **(b)** Um plano de simetria horizontal paralelo aos eixos cristalográficos x, y e u e seis planos de simetria verticais.



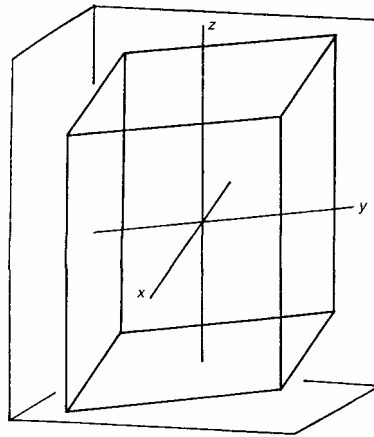
**Figura 22.** Elementos de simetria da classe holoédrica do sistema **trigonal** ou **romboédrico** (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(a)** Um eixo de rotação vertical ternário e três eixos horizontais binários. **(b)** Três planos de simetria bissectando os ângulos entre os eixos horizontais.



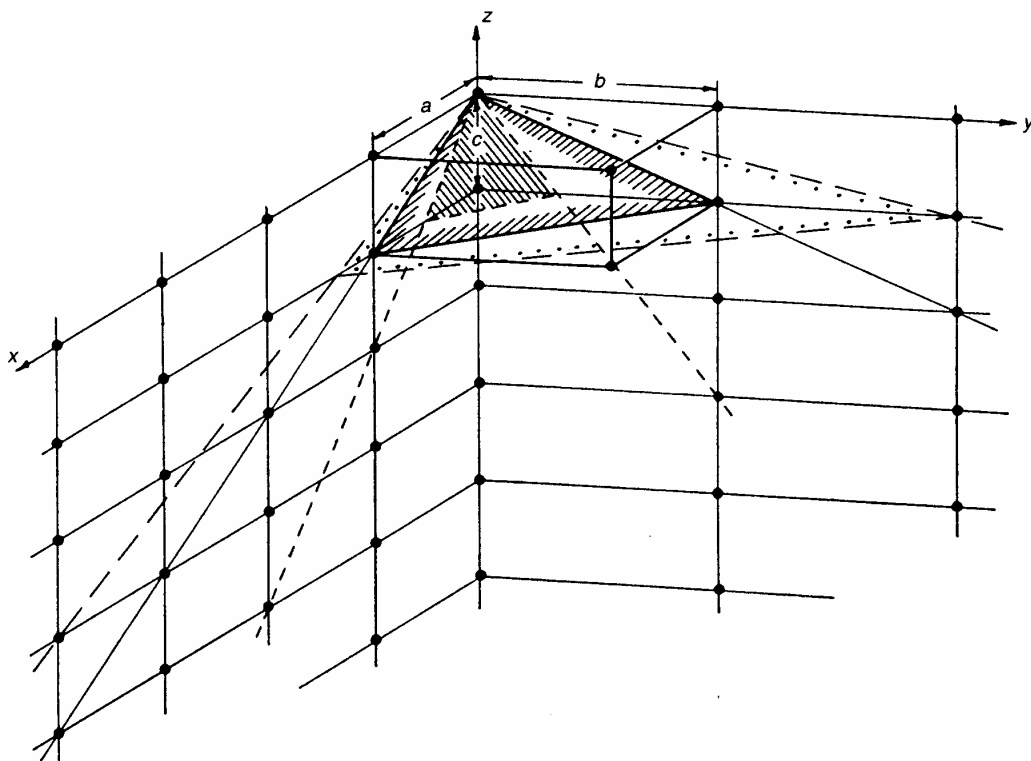
**Figura 23.** Elementos de simetria da classe holoédrica do sistema **ortorrômbico**: Três eixos de rotação binários que coincidem com os eixos cristalográficos e três planos de simetria perpendiculares aos eixos de rotação (BATTEY & PRING, 1997).



**Figura 24.** Elementos de simetria da classe holoédrica do sistema **monoclínico**: o eixo de rotação binário é paralelo ao eixo cristalográfico  $y$  e um plano de simetria perpendicular a  $y$  (BATTEY & PRING, 1997).



**Figura 25.** Elementos de simetria da classe holoédrica do sistema **triclínico**. Centro de simetria ou inversão equivalente a um eixo de roto-inversão (BATTEY & PRING, 1997).



**Figura 26.** Os planos **111** (limites a traço cheio e parcialmente sombreado), **231** (limites a tracejado e totalmente sombreado) e **324** (a ponteados) (BATTEY & PRING, 1997).

**Tabela 3.** Cálculo dos índices de Miller das faces representadas na Figura 26.

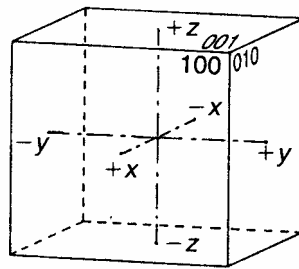
Características numéricas da face <b>m n p</b>	Inversos <b>1/m 1/n 1/p</b>	Índices de Miller <b>h k l</b>
1 1 1	1/1 1/1 1/1	<b>111</b>
1/2 1/3 1	2/1 3/1 1/1	<b>231</b>
4/3 2 1	3/4 1/2 1/1	<b>324</b>

- Se a face intersecta o segmento negativo do eixo coloca-se um sinal menos (-) sobre o índice respectivo (por exemplo, **3  $\bar{2}$  1**; lê-se: três, menos dois, um).
- Quando um dos índices é um número de dois dígitos estes são separados por pontos (por exemplo, **11.1.6**).
- Faces paralelas a um eixo intersectam o eixo no infinito (Tabela 4 e Fig. 27).

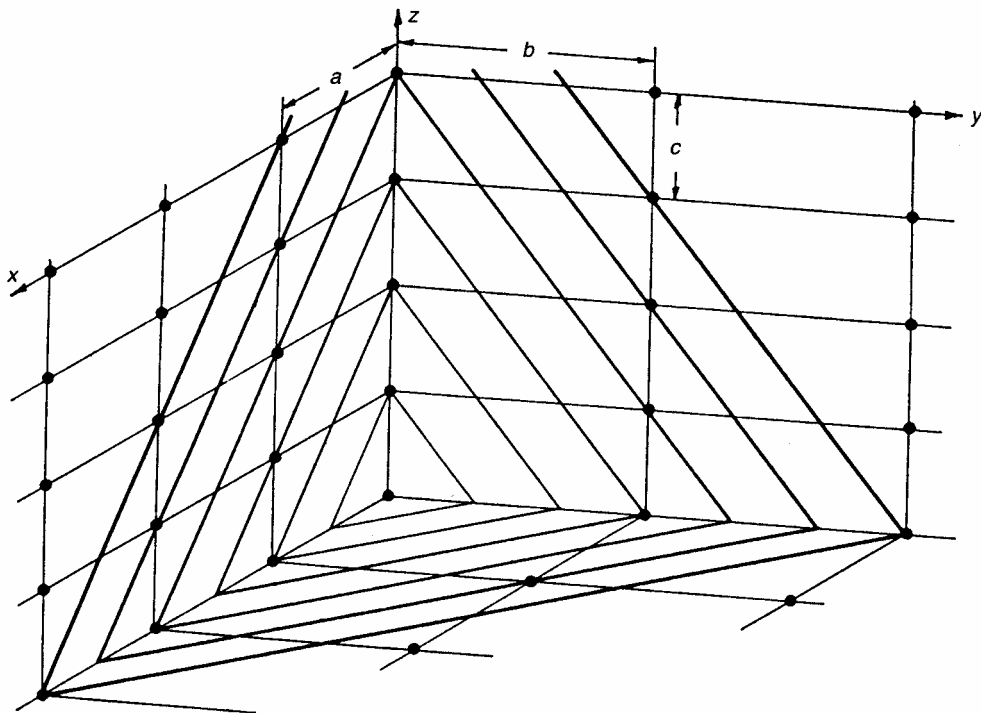
**Tabela 4.** Cálculo dos índices de Miller de uma face paralela aos eixos y e z e perpendicular a x (Fig. 27).

Características numéricas da face <b>m n p</b>	Inversos <b>1/m 1/n 1/p</b>	Índices de Miller <b>h k l</b>
1 $\infty$ $\infty$	1/1 1/ $\infty$ 1/ $\infty$	<b>100</b>

- Se uma família de planos divide os comprimentos unitários a, b e c em h, k e l segmentos, respectivamente, as intersecções são a/h, b/k e c/l e os índices são hkl. Em cristalografia, planos paralelos são representados pelo mesmo símbolo hkl (Fig. 28).
- Os índices de Miller são três números inteiros e os menores possíveis. Por exemplo, os índices **022** são equivalentes a **011** e os índices **12.10.6** são equivalentes a **653**. Se os números obtidos não são os menores dividem-se pelo mínimo múltiplo comum.
- Quanto maiores os índices menores as distâncias reticulares.
- Notação:
  - **110** representa um conjunto de planos com uma determinada orientação e distância reticular;
  - **(110)** representa uma só face ou plano;
  - **{110}** representa todas as faces de uma forma.
- Nos sistemas hexagonal e trigonal há 4 eixos cristalográficos e, por isso, os índices de Miller nestes sistemas tem quatro números (**hkil**). Todavia,  $h+k+i=0$  e, por essa razão, o índice i é omitido e substituído por um ponto (**hk.l**).



**Figura 27.** Índices de Miller de faces paralelas a dois eixos cristalográficos (BATTEY & PRING, 1997).



**Figura 28.** A família dos planos  $231$  (BATTEY & PRING, 1997).

Na Figura 29 representam-se os índices de Miller das faces de um octaedro. Note que todas as faces, excepto a (111), intersectam o segmento negativo de, pelo menos, um eixo cristalográfico.

## 2.8. Lei da racionalidade dos índices ou lei de Haüy

Haüy verificou que as relações

$$\frac{m}{n} \quad \frac{n}{p} \quad \frac{p}{m}$$

são números racionais **Lei da racionalidade**

e que **m**, **n** e **p** são números inteiros pequenos **Princípio dos pequenos números.**

Em milhares de cristais que têm sido estudados, desde Haüy, tem-se verificado, com efeito, que os valores das relações entre **m**, **n** e **p** são sempre, pelo menos, muito próximos dos de fracções racionais, o que confirma a lei da racionalidade. Da mesma forma, tem-se reconhecido que é sempre possível escolher os eixos cristalográficos **x**, **y** e **z** e as constantes **a**, **b** e **c** de maneira que os números **m**, **n** e **p** sejam números inteiros pequenos.

## 2.9. Lei da constância dos ângulos diedros e lei de Bravais

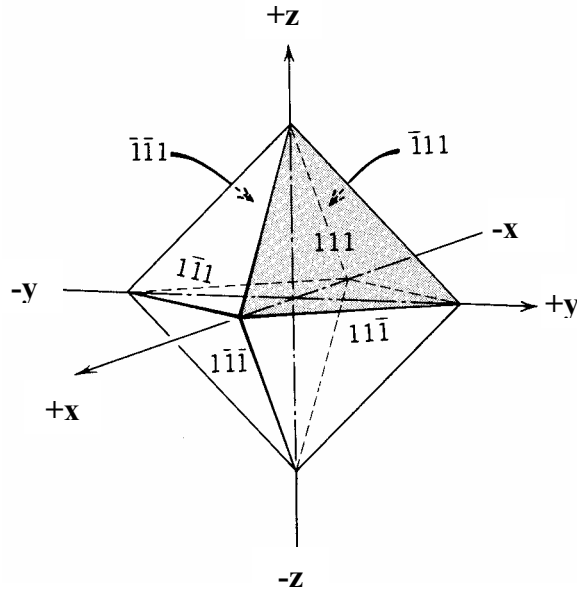
Definida pelo cristalógrafo Romeu de l'Isle a lei da constância dos ângulos diedros diz que **“faces correspondentes em diferentes cristais da mesma substância, independentemente da sua forma e desenvolvimento, a temperatura constante, definem ângulos diedros iguais”**.

Outra forma de enunciar esta lei fundamental da cristalografia é a seguinte: **“os ângulos entre faces equivalentes em cristais do mesmo mineral são constantes, independentemente das formas serem regulares ou distorcidas”**.

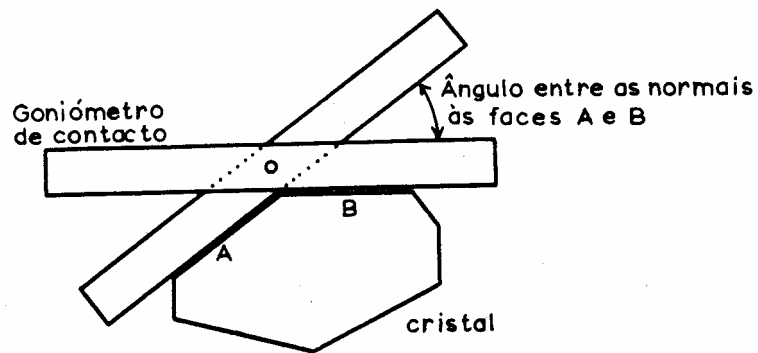
Esta lei implica que uma forma cristalográfica é caracterizada pelos ângulos que as suas faces definem e não pela sua forma geométrica.

Os ângulos entre as faces dos cristais são medidos com razoável precisão com um **goniómetro de contacto**, primeiro instrumento de medição aplicado à cristalografia (Fig. 30).

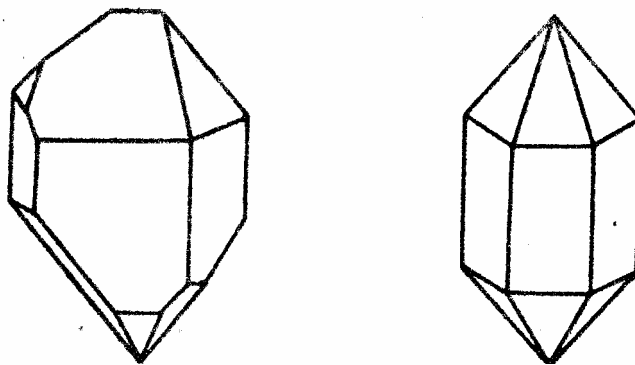
As formas em que o desenvolvimento se deu, normalmente, atingindo cada uma das faces análogas o mesmo desenvolvimento, dizem-se regulares; quando o crescimento das faces é perturbado desenvolvendo-se umas mais do que outras as formas resultantes dizem-se distorcidas. As duas formas da Figura 31, uma regular outra distorcida, são cristalograficamente equivalentes, pois os ângulos diedros são iguais e as relações das distâncias a que as faces cortam os eixos são as mesmas.



**Figura 29.** Índices de Miller das faces de um octaedro (KLEIN & HURLBUT, 1999).



**Figura 30.** O goniómetro de contacto, ilustrando-se o processo de medição de um ângulo diedro (BORGES, 1996).



**Figura 31.** Forma distorcida e regular com ângulos diedros iguais (SILVA, 1942).

A constância dos ângulos entre as faces equivalentes de cristais da mesma substância pode justificar-se com base nos seguintes pontos:

- A forma e dimensão da célula unitária são iguais para todos os cristais da substância, sendo determinadas pelo arranjo dos átomos na estrutura;

- Cada face de um cristal é paralela a planos de átomos ou grupos de átomos na malha. Há um número infinito de planos de átomos, mas nalguns os átomos estão dispersos enquanto noutros o espaçamento é apertado. O princípio conhecido por **lei de Bravais** estabelece que **os planos com maior densidade reticular tendem a formar as faces comuns dos cristais**.

## 2.10. Relação axial

A escolha da célula unitária define os comprimentos unitários dos eixos de referência e estabelece a **relação axial** que é característica de cada substância cristalina. Os comprimentos unitários nas direcções **x**, **y** e **z** são identificados pelas letras **a**, **b** e **c**, respectivamente. **A relação axial a:b:c expressa os comprimentos relativos das arestas da célula unitária.**

Os sistemas cristalográficos podem dividir-se em categorias de acordo com a relação axial:

**Sistemas trimétricos** (triclínico, monoclínico e ortorrômbico) a relação axial é da forma **a:1:c**;

**Sistemas dimétricos** (tetragonal, hexagonal e trigonal) a relação axial é da forma **1:1:c**;

**Sistemas monométricos** (cúbico) a relação axial é da forma **1:1:1**.

## 2.11. Formas

**Uma forma cristalográfica é um conjunto de faces equivalentes relacionadas pela simetria do mineral. A forma de um cristal é identificada pelos índices de Miller de uma das faces que constitui a forma, colocados entre chavetas.**

Por exemplo, um cubo, que é uma forma comum do sistema isométrico, é composto por seis faces idênticas: (100), (010), (001), ( $\bar{1}00$ ), (0 $\bar{1}$ 0) e (00 $\bar{1}$ ). É identificado pelo símbolo {100} (Fig. 27).

Sendo dada uma face da forma do cristal, todas as outras faces da forma constituem cópias da primeira, produzidas pela simetria do cristal. Considere a face (011) de um mineral do sistema ortorrômbico com os seguintes elementos de simetria  $3E_2$   $3P$   $C$  (Fig. 32). O plano espelho vertical  $m$ , paralelo a (010), produz uma imagem espelho desta face com índice (0 $\bar{1}$ 1).

O plano espelho horizontal  $m$ , paralelo a  $(001)$ , duplica estas duas faces originando as faces  $(0\ 1\ \bar{1})$  e  $(0\ \bar{1}\ \bar{1})$ . A forma assim produzida é identificada com a face original e é designada por prisma rômboico  $\{011\}$ .

**FORMAS FECHADAS** – limitam um determinado espaço ou volume (exemplos: todas as formas do sistema cúbico, bipirâmide, esfenóedro, trapezoedro, romboedro, escalenoedro)

**FORMAS ABERTAS** – não limitam qualquer porção de espaço (exemplos: pédion, pinacóide, doma, prisma)

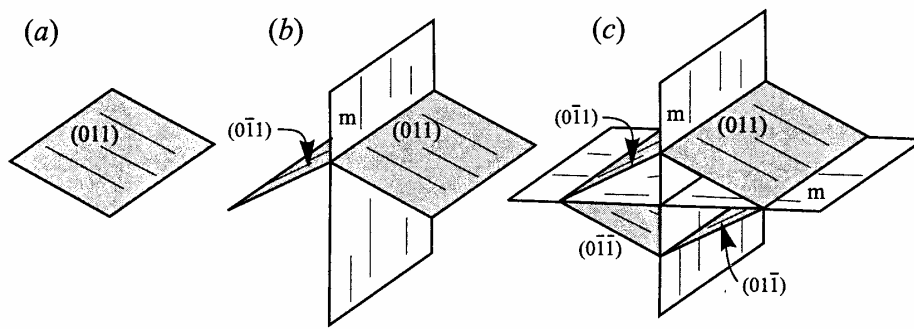
### Formas isométricas

Um total de 15 formas fechadas diferentes são possíveis no sistema isométrico (Fig. 33).

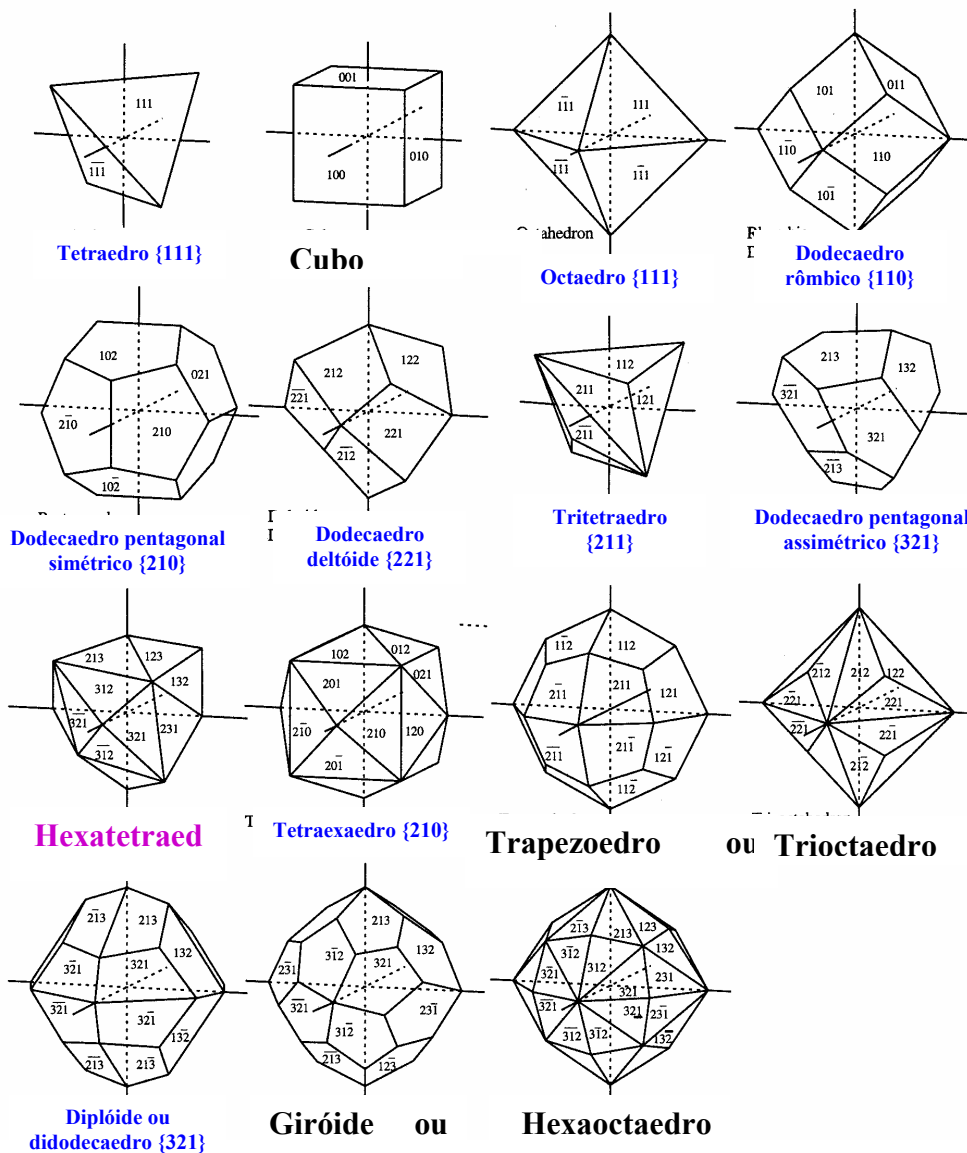
### Formas não isométricas

As formas possíveis nos restantes sistemas cristalográficos são:

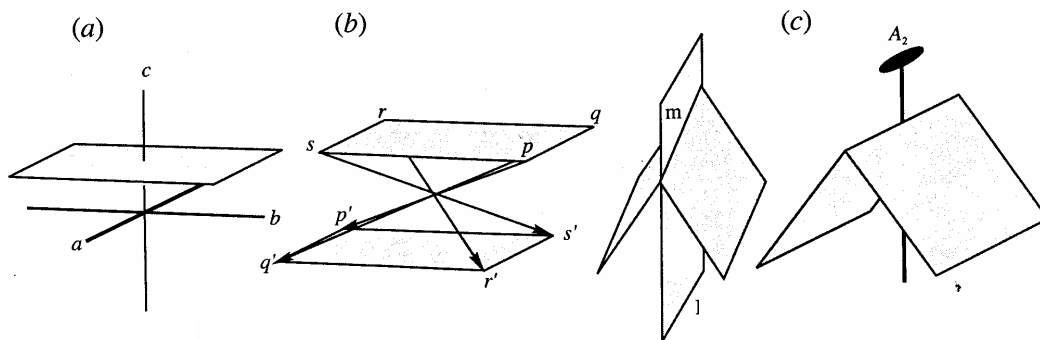
- **Pédion** (Aberta) – nenhum elemento de simetria repete a face (Fig. 34a);
- **Pinacóide** (Aberta) – duas faces paralelas em lados opostos do cristal, relacionadas por inversão ou reflexão (Fig. 34b);
- **Doma e esfenóide** (Abertas) – duas faces não paralelas simétricas relativamente a um plano espelho (**doma**) ou duas faces não paralelas relacionadas por um eixo de rotação binário (**esfenóide**) (Fig. 34c); geometricamente, um esfenóide e um doma são indistinguíveis;
- **Prisma** (Aberta) – conjunto de 3, 4, 6, 8 ou 12 faces que se intersectam segundo arestas paralelas formando um tubo (Fig. 35);
- **Pirâmide** (Aberta) – conjunto de 3, 4, 6, 8 ou 12 faces não paralelas que se intersectam segundo arestas culminantes num vértice comum (Fig. 35);
- **Bipirâmide** (Fechada) – duas pirâmides, cada uma nos extremos do cristal, com um total de 6, 8, 12, 16 ou 24 faces; as duas pirâmides estão relacionadas por reflexão (Fig. 35);
- **Trapezoedro** (Fechada) – formas constituídas por 6, 8 ou 12 faces em forma de trapézio (Fig. 36);
- **Escalenoedro** (Fechada) - formas constituídas por 6, 8 ou 12 faces em forma de triângulo escaleno (Fig. 36);
- **Romboedro** (Fechada) – forma constituída por 6 faces em forma de rombo (Fig. 36);
- **Esfenoedro/bi-esfenóide/tetraedro** (Fechada) – forma constituída por 4 faces triangulares que se intersectam, duas a duas, segundo arestas cruzadas; nos cristais isométricos cada face é um triângulo equilátero; no sistema tetragonal as 4 faces são triângulos isósceles idênticos; no sistema ortorrômboico as 4 faces são triângulos isósceles diferentes (Fig. 36).



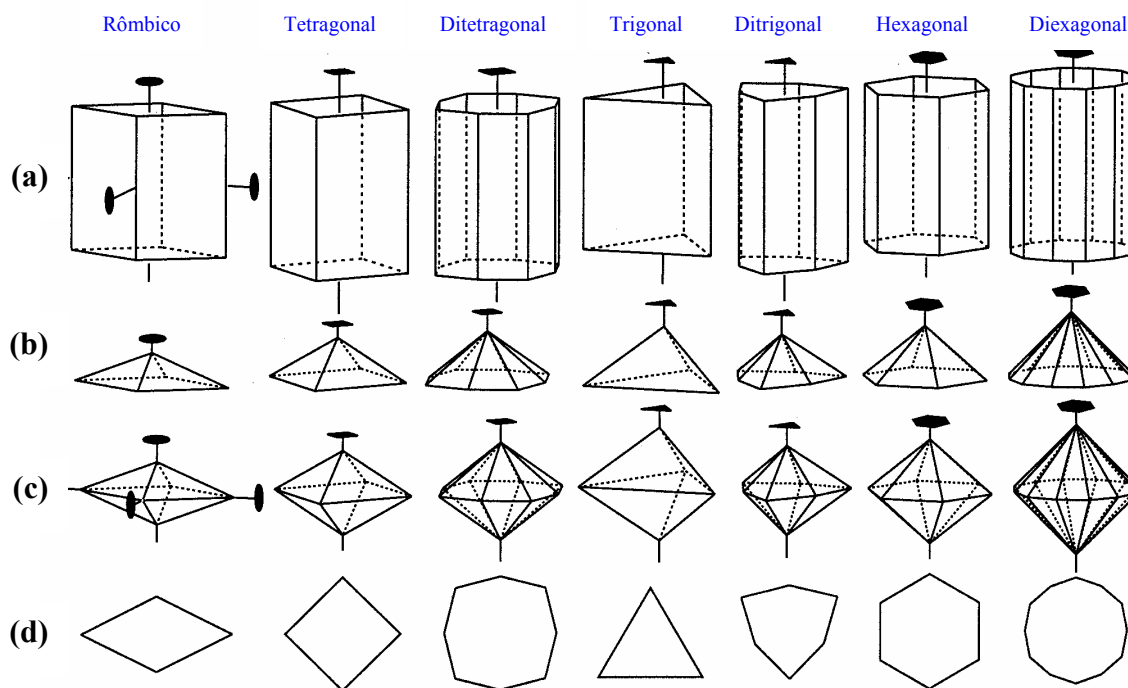
**Figura 32.** Repetição das faces de um cristal através de operações de simetria. **(a)** Face (011). **(b)** A face (0  $\bar{1}$  1) é produzida por reflexão num plano espelho vertical. **(c)** Um plano espelho horizontal produz as faces (0 1  $\bar{1}$ ) e (0  $\bar{1}$   $\bar{1}$ ) para completar as quatro faces do **prisma rômbo** {011} (NESSE, 2000).



**Figura 33.** As formas do sistema cúbico (NESSE, 2000).



**Figura 34.** Formas abertas de sistemas não isométricos: **(a)** pèdion, **(b)** pinacóide, **(c)** doma e esfenóide (NESSE, 2000).



**Figura 35.** Formas abertas e fechadas dos sistemas não isométricos: **(a)** prismas, **(b)** pirâmides, **(c)** bipirâmides, **(d)** secção transversal (NESSE, 2000).

## 2.12. Zonas

O conjunto das faces de um cristal cujas arestas de intersecção são paralelas denomina-se zona (quaisquer duas faces não paralelas estabelecem uma zona). A linha que passa pelo centro do cristal e que é paralela a todas as arestas de intersecção das faces designa-se por eixo de zona.

Uma zona é identificada pelos índices do eixo de zona  $[uvw]$ . Por exemplo, na Figura 37 as faces  $m'$ ,  $a$ ,  $m$  e  $b$  são faces de uma zona e  $b$ ,  $r$ ,  $c$  e  $r'$  são faces de outra zona. As linhas  $[001]$  e  $[100]$  são os eixos de zona.

### Cálculo do eixo de zona

Dadas as faces  $(hkl)$  e  $(h'k'l')$  os índices calculam-se pela seguinte regra prática:

- escrevem-se duas vezes, em duas linhas sobrepostas, os índices das duas faces que definem a zona;

- suprimem-se a primeira e a última coluna;

- efectuam-se os produtos cruzados, da seguinte forma:

$$\begin{array}{c|ccc|c}
 h & k & l & h & k & l \\
 h' & k' & l' & h' & k' & l' \\
 \hline
 & & u & & v & & & w
 \end{array}$$

$$u = kl' - lk'$$

$$v = lh' - hl'$$

$$w = hk' - kh'$$

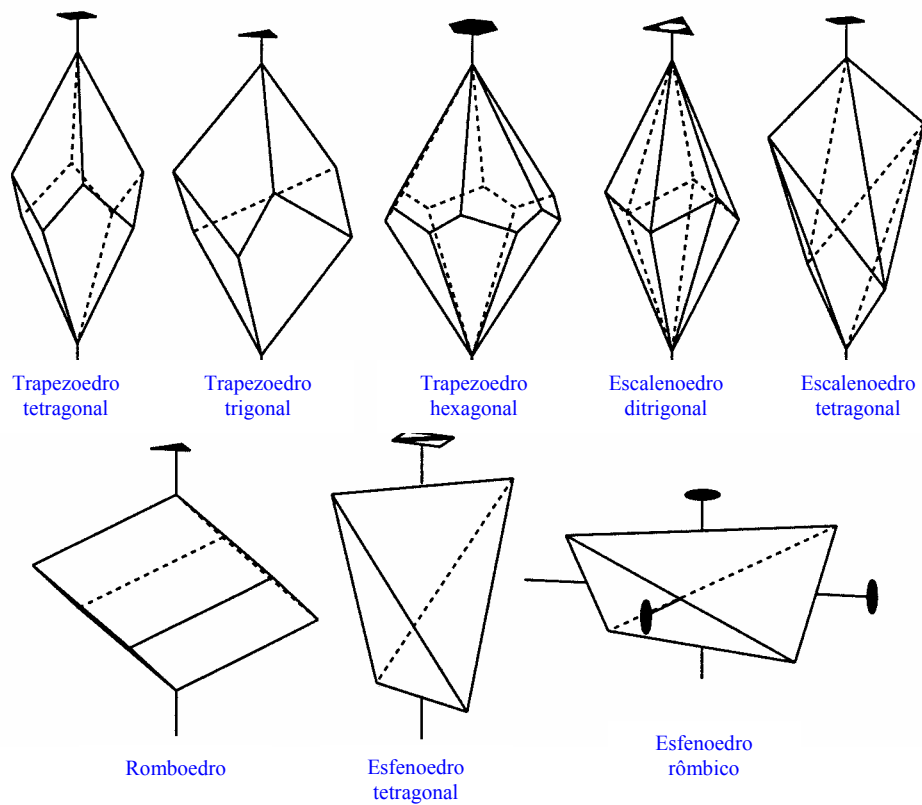
## 2.13. Maclas

As **maclas** (ou **geminacões**) constituem um tipo especial de imperfeição estrutural dos cristais. Os cristais maclados são uma consequência da simetria da estrutura interna dos cristais.

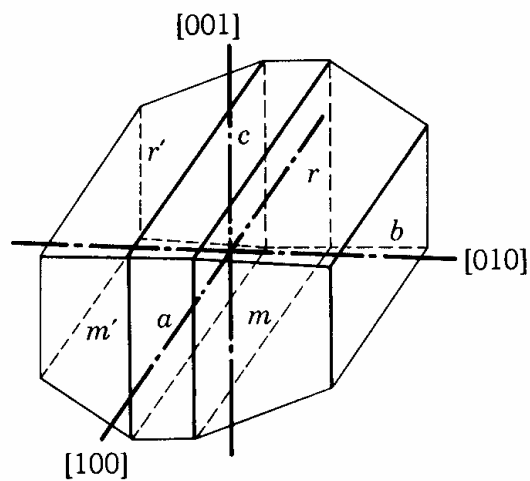
Uma macla pode ser definida como um edifício cristalino não homogéneo, constituído por duas ou mais porções homogéneas da mesma espécie cristalina, justapostas de acordo com leis bem definidas.

Entre as porções homogéneas que constituem um cristal maclado existe, assim, uma relação de orientação bem definida, designada por **lei de macla**. Mais precisamente, cada “indivíduo” componente da macla deve ter uma orientação que resulte da de outro, mediante uma operação de simetria cristalograficamente possível. A associação deve ser encontrada num número significativo de amostras, para que se excluam situações acidentais.

O operador de simetria que define a lei de macla, designado por **elemento de macla**, pode ser:



**Figura 36.** Formas fechadas dos sistemas não isométricos (NESSE, 2000).



**Figura 37.** Zonas e eixos de zona num cristal (KLEIN & HURLBUT, 1999).

- **plano de macla** (plano espelho);
- **eixo de macla** (eixo de rotação binário);
- **centro de macla** (centro de inversão).

As operações de simetria associadas são, respectivamente, a reflexão num plano, a rotação de 180° em torno de um eixo e a inversão em torno de um ponto. O plano de macla é identificado pelos índices de Miller e a direcção do eixo de macla pelo símbolo de eixo de zona.

A superfície que une os dois “indivíduos” maclados designa-se por **superfície de composição**. Por vezes, ela é praticamente plana (**plano de composição**). O plano de composição é, normalmente, mas não invariavelmente, o plano de macla. Se a lei de macla é definida por um plano de macla esse plano de macla é sempre paralelo a faces possíveis do cristal, mas nunca paralelo a um plano de simetria.

### **Morfologia das maclas**

**Macla simples** quando compreende apenas dois “indivíduos” ou partes homogéneas;

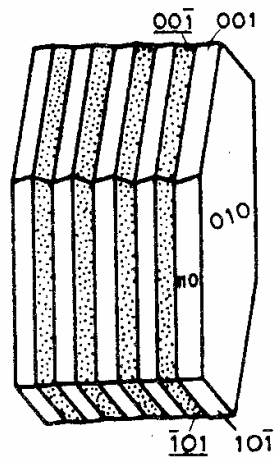
**Macla múltipla ou repetida** quando constituída por mais de dois “indivíduos”; se as superfícies de composição são paralelas e os “indivíduos” lamelares a macla diz-se **polissintética** (Fig. 38);

**Macla complexa ou compósita** quando se definem duas ou mais leis de macla distintas (exemplos: macla segundo a lei de Carlsbad-Albite na plagioclase, macla segundo a lei da albite e periclina na microclina);

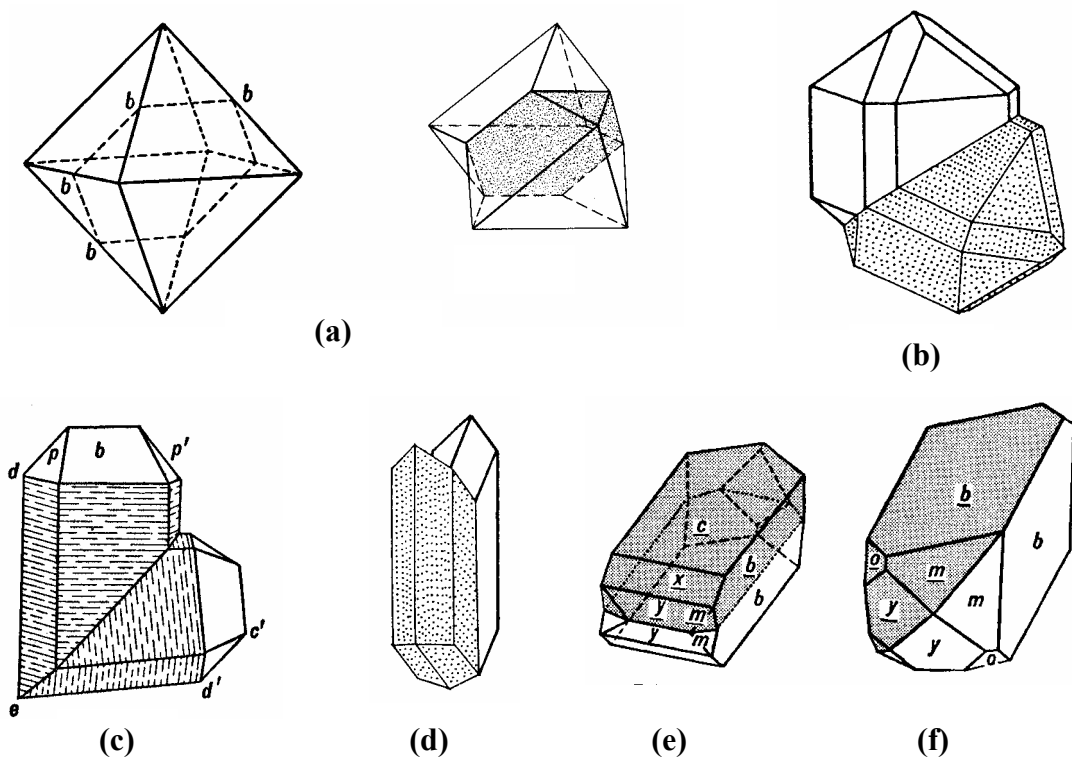
**Macla de contacto ou justaposição** quando é possível definir um plano de composição (exemplos: macla de contacto da espinela; macla “em joelho” da cassiterite; macla-do-Japão em quartzo; macla em “cauda-de-andorinha” no gesso; maclas de Manebach e Baveno na ortoclase) (Fig. 39);

**Macla de penetração** constituída por indivíduos que se interpenetram, tendo, por isso, uma superfície de composição irregular (exemplos: macla de penetração na fluorite; macla “cruz de ferro” na pirite; macla de Carlsbad na ortoclase); maclas “cruz-latina” e “cruz-de-Santo-André” na estauroлите (Fig. 40);

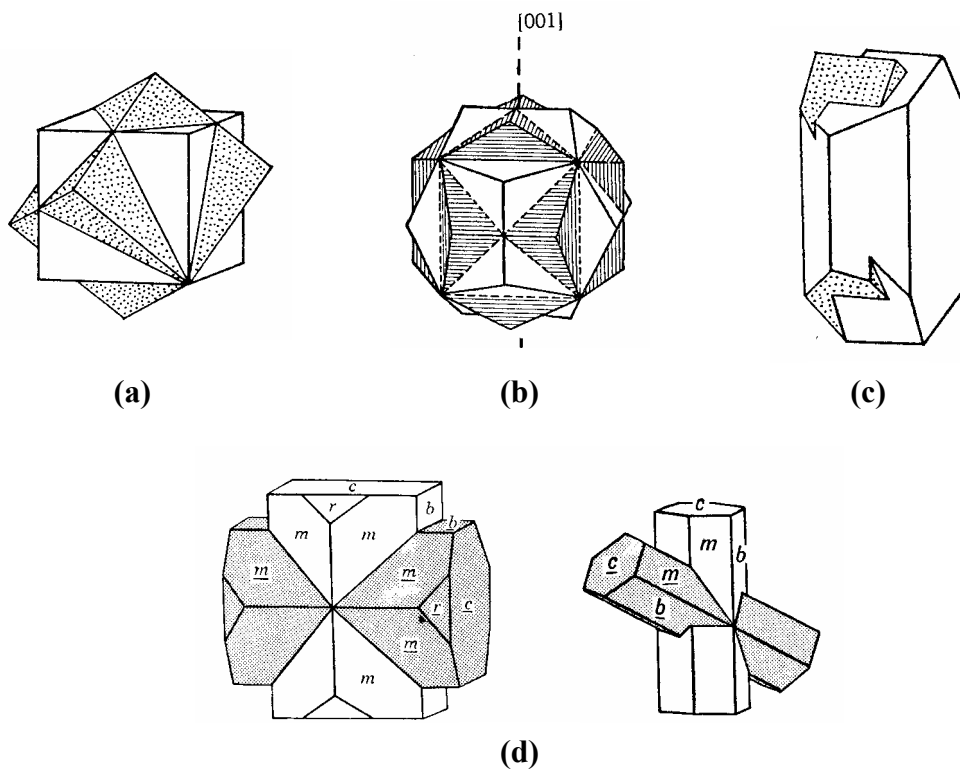
**Macla cíclica ou radial** quando os planos de composição não são paralelos e os elementos de macla irradiam de um ponto central (Fig. 41).



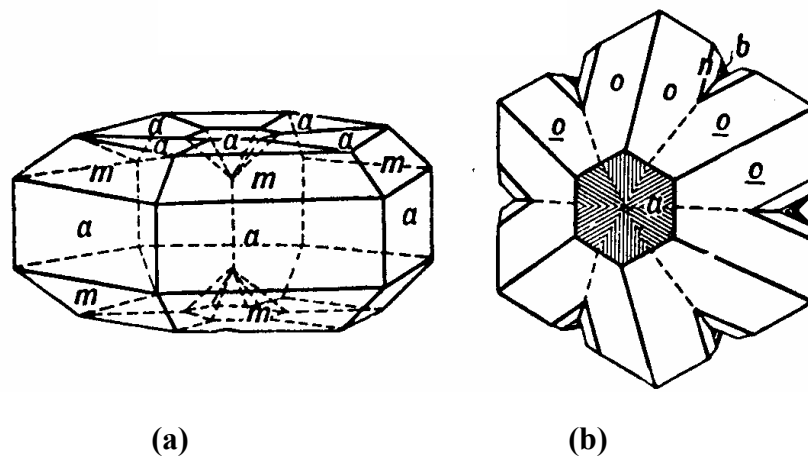
**Figura 38.** Macla polissintética, segundo (010) na plagioclase (sistema triclinico) – lei da Albite.



**Figura 39.** Exemplos de cristais com maclas de contacto. **(a)** Forma octaédrica de cristal perfeito e macla de contacto na espinela (sistema cúbico) (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(b)** Macla “em joelho” na cassiterite (sistema tetragonal) (BATTEY & PRING, 1997). **(c)** Macla-do-japão em quartzo (sistema hexagonal) (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(d)** Macla em “cauda-de-andorinha” em gesso (sistema monoclinico) (BATTEY & PRING, 1997). **(e)** Macla de Manebach em ortoclase (sistema monoclinico) (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(f)** Macla de Baveno em ortoclase (sistema monoclinico) (KLEIN & HURLBUT, 1999).



**Figura 40.** Exemplos de cristais com maclas de penetração. **(a)** Macla de penetração na fluorite (sistema cúbico) (BATTEY & PRING, 1997). **(b)** Macla “cruz de ferro” na pirite (sistema cúbico) (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(c)** Macla de Carlsbad na ortoclase (sistema monoclinico) (BATTEY & PRING, 1997). **(d)** Maclas “cruz-latina” e “cruz-de-Santo-André” em estaurolite (sistema monoclinico) (KLEIN & HURLBUT, 1999).



**Figura 41.** Exemplos de cristais com maclas cíclicas: **(a)** rútilo (sistema tetragonal) e **(b)** crisoberilo (sistema ortorrômbico) (KLEIN & HURLBUT, 1999).

## Origem das maclas

Quanto ao modo de formação, as maclas podem ser distribuídas por três categorias principais: de **crescimento**, de **transformação** e de **deformação** (ou mecânicas). Esta classificação refere-se às circunstâncias em que as maclas se produziram e não aos processos pelos quais são geradas.

### Maclas de crescimento

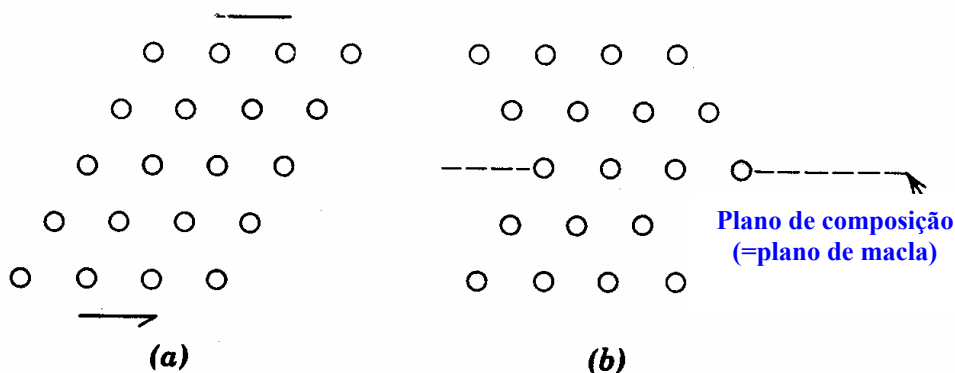
As maclas de crescimento são o resultado da fixação de átomos ou iões na face externa do cristal em crescimento, de tal forma que o arranjo regular da estrutura cristalina original é interrompido. As maclas de crescimento reflectem “acidentes” durante o crescimento (“erros de nucleação”) e podem ser consideradas como **maclas primárias**.

### Maclas de transformação

As maclas de transformação ocorrem em cristais pré-existent e representam **maclas secundárias**. Maclas de transformação podem ser originadas quando um cristal formado a altas temperaturas arrefece e subsequentemente rearranja a sua estrutura para uma simetria diferente da de alta temperatura.

### Maclas de deformação

As maclas de deformação constituem um outro tipo de **maclas secundárias**. Estas maclas resultam da deformação do cristal por tensão (Fig. 42).



**Figura 42.** Macla de deformação numa malha oblíqua devido à aplicação de tensão mecânica, conforme indicado pelas setas. Notar que a quantidade de movimento da primeira fila acima e paralela ao plano de macla em (b) é menor do que as filas sucessivas mais afastadas deste plano.

### 3. PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MINERAIS

As propriedades físicas dos minerais são o resultado directo da sua estrutura e composição química. Isto significa que, dentro dos limites da variação estrutural e química, diferentes amostras do mesmo mineral devem apresentar propriedades similares. As propriedades físicas constituem, assim, a base da identificação dos minerais em amostra de mão.

#### 3.1. Densidade

A **densidade** ( $\rho$ ) de uma substância define-se como massa ( $m$ ) por unidade de volume ( $v$ )

$$\rho = m/v$$

e é, normalmente, expressa em gramas por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ).

A densidade de um mineral está directamente relacionada com o volume da célula unitária e com a massa atómica dos átomos na célula. A relação é dada pela expressão

$$\rho = \frac{ZM \times (1,6602 \times 10^{-24})}{V \times 10^{-24}}$$

sendo  $\rho$  a densidade em  $\text{g/cm}^3$ ,  $Z$  o número de moléculas da substância por célula unitária,  $M$  a massa molecular da substância e  $V$  o volume da célula unitária em  $\text{Å}$ . A constante  $1,6602 \times 10^{-24}$  (o inverso do número de Avogadro  $6,022 \times 10^{23}$ ) é a unidade de peso atómico em gramas. O volume da célula deve ser multiplicado por  $10^{-24}$  para converter para  $\text{cm}^3$ . Por exemplo, na halite ( $\text{NaCl}$ , sistema cúbico)  $Z$  é igual a 4 e o comprimento da aresta da célula unitária ( $a$ ) é igual a  $5,64\text{Å}$ . A densidade da halite é calculada da seguinte forma

$$\rho = \frac{4 \times (22,997 + 35,457) \times (1,6602 \times 10^{-24})}{5,64^3 \times 10^{-24}} = 2,16 \text{ g/cm}^3$$

O volume da célula unitária para os diferentes sistemas cristalográficos é calculado com base nas seguintes fórmulas:

Cúbico	$V = a^3$
Tetragonal	$V = a^2 \times c$
Hexagonal/Trigonal	$V = a^2 \times c \times \text{sen}60^\circ$
Ortorrômbico	$V = a \times b \times c$
Monoclínico	$V = a \times b \times c \times \text{sen}\beta$
Triclínico	$V = a \times b \times c \times (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \times \cos\alpha \times \cos\beta \times \cos\gamma)^{1/2}$

O simples facto de um mineral ser pesado ou leve em amostra de mão é uma característica útil na sua identificação.

A relação entre a densidade e a cor pode também ter alguma utilidade. Os minerais mais escuros são, quase sempre, mais pesados e os mais claros mais leves. No entanto, a grafite ( $\text{C}$ ,  $\rho$

= 2,23 g/cm<sup>3</sup>) é escura e mais leve do que a barite (BaSO<sub>4</sub>, ρ = 4,5 g/cm<sup>3</sup>) que tem uma coloração clara.

### 3.1.1. Peso específico

**O peso específico (G) ou densidade relativa é um número que expressa a relação entre o peso de uma substância e o peso de igual volume de água a 4°C**

$$G = \rho/\rho_{H_2O}.$$

A densidade da água a 4°C é, aproximadamente, igual a 1g/cm<sup>3</sup> (actualmente, 0,999973g/cm<sup>3</sup>), logo os valores numéricos do peso específico e da densidade são idênticos se o último for expresso em g/cm<sup>3</sup>. Assim, um mineral com um peso específico igual a 2 pesa duas vezes mais que igual volume de água.

O peso específico de um mineral depende:

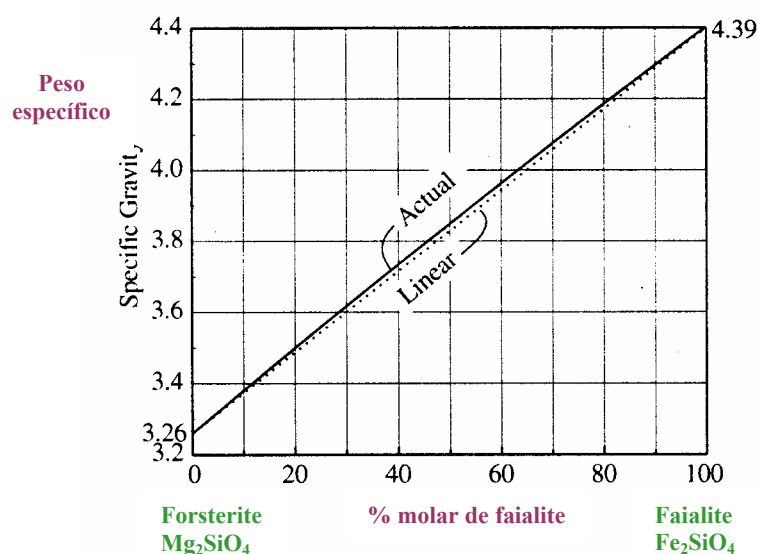
**(a) da natureza dos átomos/iões que o constituem,**

**(b) da forma como os átomos/iões estão empacotados.**

**(a)** Os minerais com elementos de massa atômica elevada têm, tipicamente, maiores valores de ρ e G (Tabela 4). Se num mineral ocorrem substituições iônicas o peso específico varia, sistematicamente, entre os valores dos termos extremos (ver exemplo da forsterite e faialite na olivina - Tabela 5). As variedades mais ricas em ferro têm peso específico mais elevado do que as variedades ricas em magnésio porque as massas atômicas do Mg e Fe são, respectivamente, 24,31 e 55,85. Todavia, a relação não é necessariamente linear. As composições intermédias têm peso específico ligeiramente superior ao que seria de esperar se a relação fosse perfeitamente linear (Fig. 43).

**Tabela 5.** Relação entre o peso específico e a massa atômica dos catiões em carbonatos ortorrômbicos e na olivina.

Mineral	Composição	Massa atômica do catião	Peso específico
Aragonite	CaCO <sub>3</sub>	40,08	2,94
Estroncianite	SrCO <sub>3</sub>	87,62	3,78
Viterite	BaCO <sub>3</sub>	137,34	4,31
Cerussite	PbCO <sub>3</sub>	207,19	6,58
Forsterite	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	24,31	3,26
Faialite	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	55,85	4,39



**Figura 43.** Peso específico da olivina (NESSE, 2000). A linha a ponteadado assume uma variação linear no peso específico entre 3,26 para a forsterite e 4,39 para a faialite. A linha a cheio corresponde ao peso específico actual das composições intermédias.

(b) O **índice de empacotamento** dá-nos uma medida aproximada de como a disposição dos iões na estrutura é mais ou menos apertada. É definido pela fórmula

$$\text{Índice de empacotamento} = V_i / V_C \times 10$$

sendo  $V_i$  o volume total de iões na célula unitária, considerando que os iões apresentam forma esférica e partindo do seu raio iónico, e  $V_C$  o volume da célula unitária. Para a maioria dos minerais o índice de empacotamento varia entre 3,5 e 7,4, ou seja, 35 a 74% do volume da célula unitária é ocupado por iões. O espaço restante é equivalente à porosidade.

Regra geral, o índice de empacotamento dos minerais formados a alta pressão é superior ao dos minerais formados a baixa pressão. Na Tabela 6 apresentam-se os valores do índice de empacotamento e da densidade para os polimorfos de alumina e sílica. Note-se que a distena (ou cianite) é o polimorfo de alta pressão e a andalusite o polimorfo de baixa pressão.

**Tabela 6.** Relação entre o índice de empacotamento e o peso específico em polimorfos de alumina e sílica.

Composição	Mineral	Peso específico	Índice de empacotamento
$Al_2SiO_5$	Distena	3,55-3,66	7,0
	Silimanite	3,23	6,2
	Andalusite	3,16-3,20	6,0

### 3.1.2. Métodos de determinação do peso específico

#### Balança de Jolly

A balança de Jolly (Fig. 44a) é um instrumento de medida do peso específico dos minerais de fácil utilização. Os dados são obtidos medindo o alongamento de uma mola em espiral.

Para determinar o peso específico com precisão o mineral deve ser homogéneo e puro, requisitos frequentemente difíceis de preencher. Deve também ser compacto, sem fracturas ou cavidades dentro das quais possam ficar aprisionadas bolhas de ar. O espécime deve ter cerca de  $1 \text{ cm}^3$  de volume.

O mineral é, primeiro, pesado no ar ( $P_{\text{ar}}$ ). Depois, é imerso em água e pesado novamente ( $P_{\text{água}}$ ). Nestas condições é menos pesado porque na água sofre a impulsão de uma força equivalente ao peso da água deslocada. Então,  $P_{\text{ar}} - P_{\text{água}}$  é igual à perda de peso na água ou ao peso de igual volume de água. A expressão

$$P_{\text{ar}} / (P_{\text{ar}} - P_{\text{água}})$$

dá-nos o peso específico do mineral ( $G$ ).

#### Picnómetro

Quando não é possível obter uma amostra homogénea do mineral, suficientemente grande para permitir o uso da balança de Jolly o peso específico da amostra reduzida a pó, ou de um agregado de fragmentos do mineral, pode ser obtido com precisão usando um picnómetro (Fig. 44b). O picnómetro é um frasco pequeno com uma rolha de vidro com um orifício. Na determinação do peso específico o frasco seco e vazio, com a rolha, é primeiro pesado ( $P$ ). Os fragmentos do mineral são depois introduzidos no frasco e obtém-se um segundo peso ( $M$ ). ( $M-P$ ) representa o peso da amostra no ar. Posteriormente, o frasco contendo a amostra é parcialmente preenchido com água destilada e leva-se a ferver durante alguns minutos, para eliminar quaisquer bolhas de ar. Depois de arrefecido é cheio com água destilada até atingir, mas não ultrapassar, o orifício na rolha e pesado ( $S$ ). A última medida ( $A$ ) é efectuada depois de o frasco ter sido esvaziado e cheio, novamente, apenas com água destilada. Nesta última pesagem o picnómetro contém mais água do que na anterior. O volume de água adicionado é igual ao volume da amostra. O peso específico pode ser determinado pela fórmula

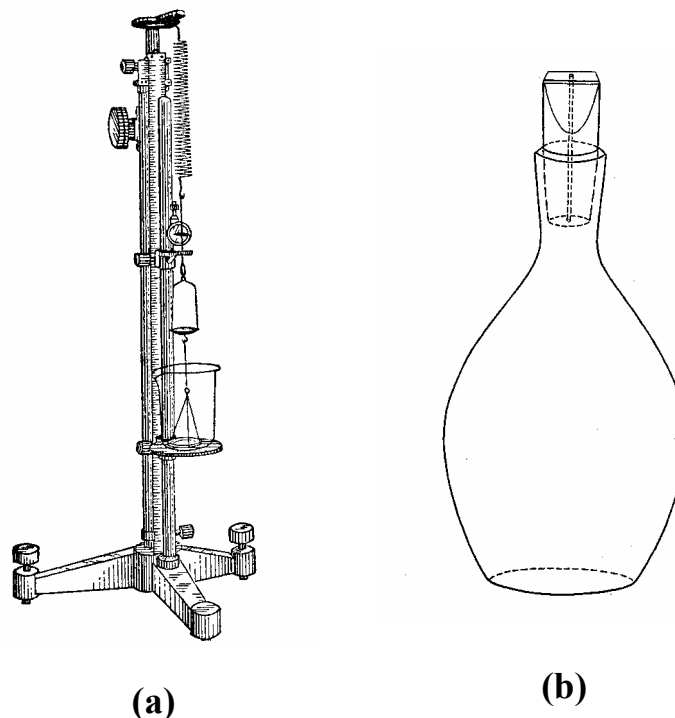
$$G = \frac{(M-P)}{A + (M-P) - S}$$

sendo  $M-P$  o peso da amostra,  $A$  o peso do picnómetro+água,  $S$  o peso da amostra+picnómetro+água e  $A+(M-P)-S$  o peso da água deslocada pela amostra.

## Líquidos pesados

Outro método de rotina para estimar o peso específico de um mineral utiliza líquidos de peso específico conhecido. Alguns dos líquidos pesados, normalmente, utilizados são o bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ,  $G=2,90$ ), o iodeto de metileno ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $G=3,325$ ) e a solução de clerici (solução aquosa de malonato e formato de tálio,  $G=4,40$ ). Se uma amostra de um mineral mergulhada num líquido de peso específico conhecido afunda tem peso específico superior ao do líquido se flutua tem peso específico inferior ao do líquido. Se a amostra permanece suspensa o seu peso específico é igual ao do líquido.

A densidade destes líquidos pode ser reduzida adicionando um solvente apropriado, por exemplo, acetona, para obter um líquido cuja densidade coincida com a da amostra. Se um dado volume deste líquido for pesado, a sua densidade, bem como a densidade da amostra, pode ser determinada. Amostras calibradas com peso específico conhecido podem ser usadas para determinar o peso específico de líquidos pesados diluídos.



**Figura 44. (a)** Balança de Jolly. **(b)** Picnómetro (KLEIN & HURLBUT, 1999).

### 3.2. Dureza

A dureza é a resistência que a superfície de um mineral oferece a ser riscada. O grau de dureza é determinado comparando a facilidade ou dificuldade com que um mineral é riscado por outro ou por um objecto de dureza conhecida.

O mineralogista austríaco F. Mohs (1773-1839) seleccionou um conjunto de 10 minerais, numerados de 1 a 10, por ordem crescente de dureza, e estabeleceu uma escala de dureza, conhecida por **escala de Mohs** (Tabela 7).

**Tabela 7.** Escala de Mohs.

Dureza	Mineral	Dureza	Mineral
1	Talco	6	Ortoclase
2	Gesso	7	Quartzo
3	Calcite	8	Topázio
4	Fluorite	9	Corindo
5	Apatite	10	Diamante

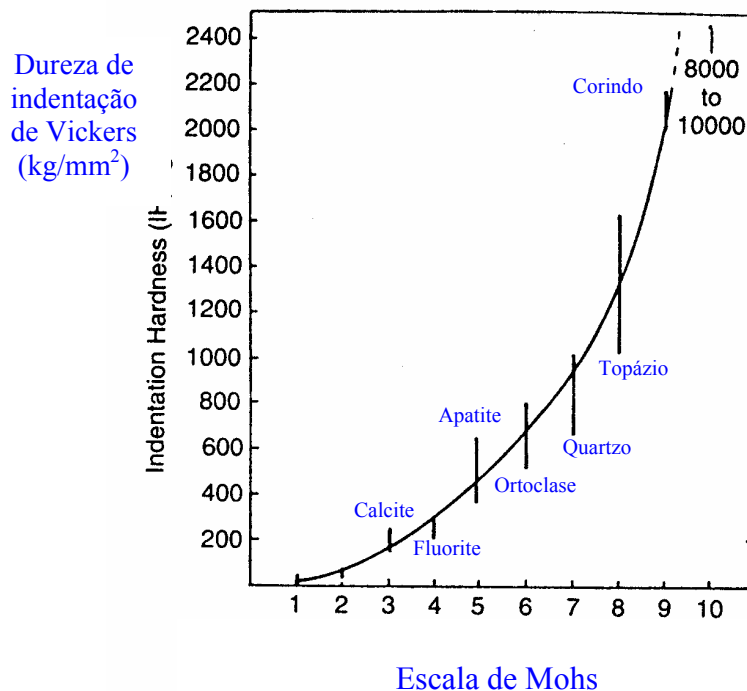
Alguns objectos de dureza conhecida (Tabela 8) podem ser utilizados em testes expeditos, no campo ou laboratório.

**Tabela 8.** Objectos de dureza conhecida, usados na determinação da dureza de um mineral.

Dureza	Objecto
2 – 2,5	Unha
3 – 3,5	Alfinete
4 – 4,5	Prego
5,5 – 6,5	Vidro
7	Porcelana

Um método alternativo e quantitativo de determinação da dureza é o da **indentação**. O método consiste em pressionar uma ponta de diamante (microdurímetro) sobre a superfície polida de um mineral. A indentação é observada ao microscópio e a profundidade de penetração é função da dureza de indentação. Na determinação da dureza de Vickers usa-se, com maior frequência, uma ponta em forma de pirâmide. A resistência à penetração, ou microdureza, é medida em unidades Vickers ( $\text{kg/mm}^2$ ), ou seja, a carga aplicada é dividida pela área da

superfície de indentação. A relação entre a dureza absoluta, ou dureza de Vickers, e a dureza relativa da escala de Mohs é mostrada na Figura 45. A posição relativa dos minerais da escala de Mohs é preservada e os intervalos são progressivamente maiores. Note-se que a dureza absoluta aumenta significativamente para o termo 10 da escala de Mohs como resultado das ligações covalentes no diamante.



**Figura 45.** Correspondência entre os valores relativos da dureza da escala de Mohs e os valores absolutos, ou dureza de Vickers, referentes aos respectivos minerais (BATTEY & PRING, 1997).

- A dureza pode ser influenciada pelo grau de alteração da amostra, por isso, é importante escolher sempre uma superfície fresca.
- A dureza é uma propriedade vectorial, por isso, pode variar com a direcção do plano cristalográfico em alguns minerais (Fig. 46). Na distena ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) a dureza determinada numa direcção paralela ao eixo maior do cristal é igual a 5 e numa direcção perpendicular a esta é 7, reflectindo a presença de ligações químicas mais fracas e mais fortes segundo uma e outra direcção, respectivamente. A halite ( $\text{NaCl}$ ), do sistema cúbico, é mais branda quando riscada paralelamente ao traço da clivagem do que a  $45^\circ$  (dureza em “roseta”) (Fig. 46).

- A dureza é influenciada pelo raio iônico e pela carga (Tabela 9). Compostos químicos diferentes com a mesma estrutura interna têm dureza maior quanto menor for o raio iônico e quanto maior for a carga.

**Tabela 9.** Relação entre a dureza, raio iônico e carga do catião em alguns minerais do sistema hexagonal.

Mineral	Raio iônico	Dureza
Calcite (CaCO <sub>3</sub> )	Ca <sup>2+</sup> – 0,99	<b>3</b>
Magnesite (MgCO <sub>3</sub> )	Mg <sup>2+</sup> – 0,66	<b>3,5 - 5</b>
Hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Fe <sup>3+</sup> – 0,74	<b>5,5 – 6,5</b>
Corindo (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Al <sup>3+</sup> – 0,51	<b>9</b>

### 3.3. Clivagem

A clivagem é uma propriedade exibida por muitas minerais e corresponde a uma maior facilidade de rotura paralelamente a determinados planos atômicos, identificados pelos índices de Miller, tal como as faces da forma externa do cristal. Esta tendência é uma consequência da estrutura triperiódica e do tipo de ligações entre os átomos. Ao longo desses planos as ligações químicas são mais débeis, comparando com outras direcções na estrutura do mineral. Os planos de clivagem são sempre planos com elevada densidade reticular paralelos a faces possíveis ou reais do cristal.

A clivagem é uma propriedade constante e importante na identificação dos minerais. Por exemplo, as clivagens são importantes na distinção das anfíbolas e piroxenas (Fig. 47).

É possível estabelecer uma classificação de acordo com a **qualidade** ou **perfeição** dos planos de clivagem, usando os seguintes termos:

**Muito perfeita** (exemplos: micas, paralela a (001), e molibdenite, paralela a (0001));

**Perfeita** (exemplos: galena, paralela a (001), calcite, paralela a (1 0  $\bar{1}$  1), fluorite, paralela a (111), e barite, paralela a (001));

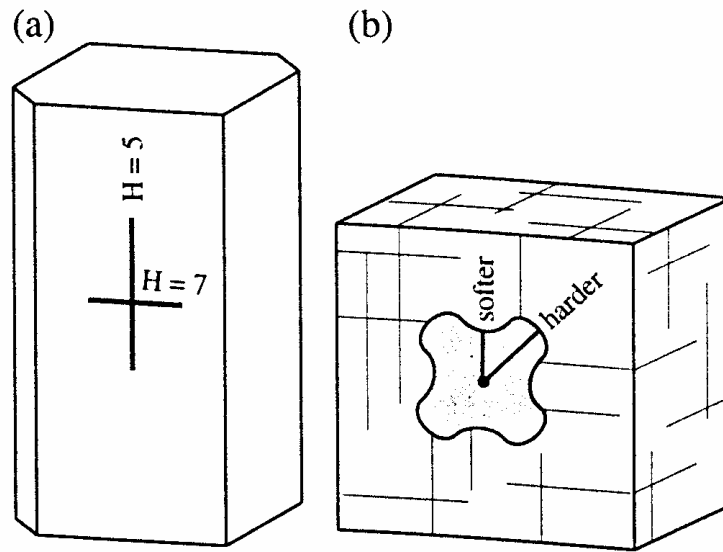
**Distinta** (exemplo: ortoclase, paralela a (010) e pigeonite, paralela a (110));

**Indistinta ou imperfeita** (exemplo: apatite, paralela a (0001), e berilo, paralela a (0001)).

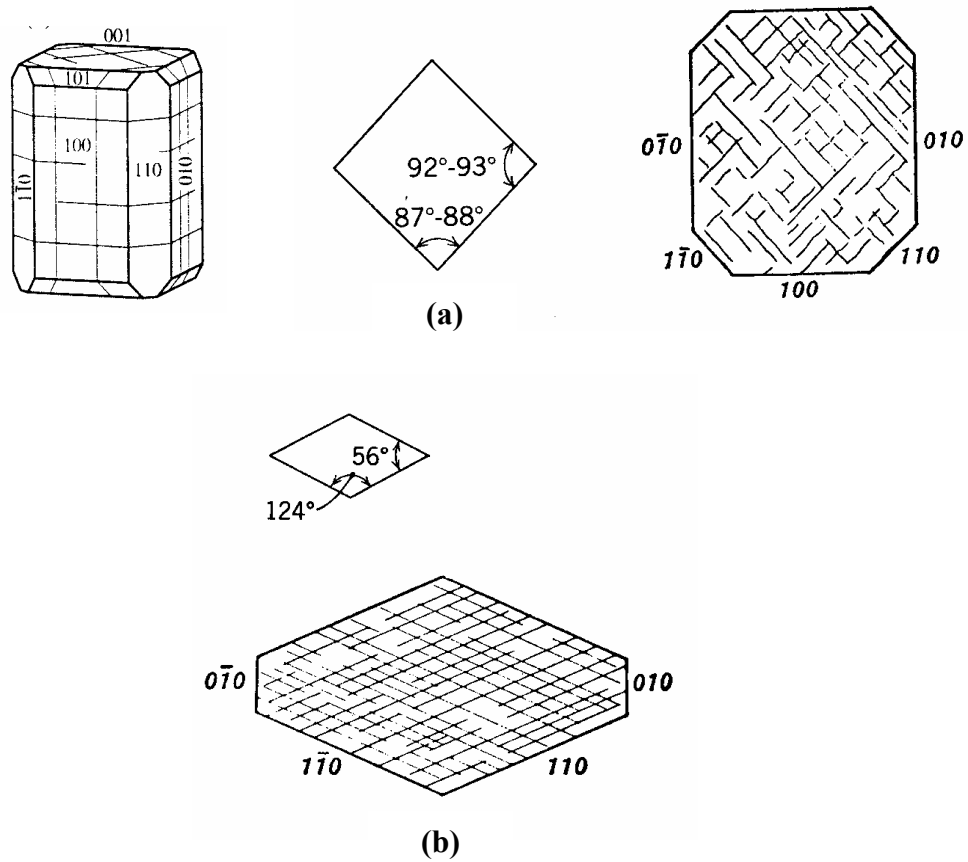
Na descrição da clivagem deve, também, indicar-se o nome ou os índices da forma definida pelos planos de clivagem (Fig. 48):

**Cúbica {001}** (exemplos: galena, halite);

**Octaédrica {111}** (exemplos: fluorite, diamante);



**Figura 46.** (a) Variação da dureza com a direcção na distena (sistema triclinico). (b) Dureza em “roseta” na face da halite (sistema cúbico) (NESSE, 2000).



**Figura 47.** Traços da clivagem em secções transversais  $\perp [001]$  na (a) piroxena e (b) anfíbola (KLEIN & HURLBUT, 1999).

**Romboédrica  $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$**  (exemplos: calcite, dolomite, magnesite, siderite);

**Prismática  $\{110\}$**  (exemplos: piroxenas);

**Pinacoidal  $\{001\}$**  (exemplo: micas).

A clivagem relaciona-se, obviamente, com a estrutura interna e com o tipo de ligações químicas nos minerais. Assim, o diamante tem apenas um tipo de ligações químicas (ligações covalentes) e os seus planos de clivagem, paralelos às faces de um octaedro, correspondem a planos atômicos com o maior espaçamento inter-planar. Por outro lado, a grafite possui clivagem muito perfeita  $\{0001\}$ . Nos planos de clivagem há fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono, mas entre os planos há débeis ligações de van der Waals, responsáveis pela clivagem. Ligações fracas são normalmente acompanhadas por um espaçamento inter-planar grande porque a força atractiva não consegue manter os planos mais próximos.

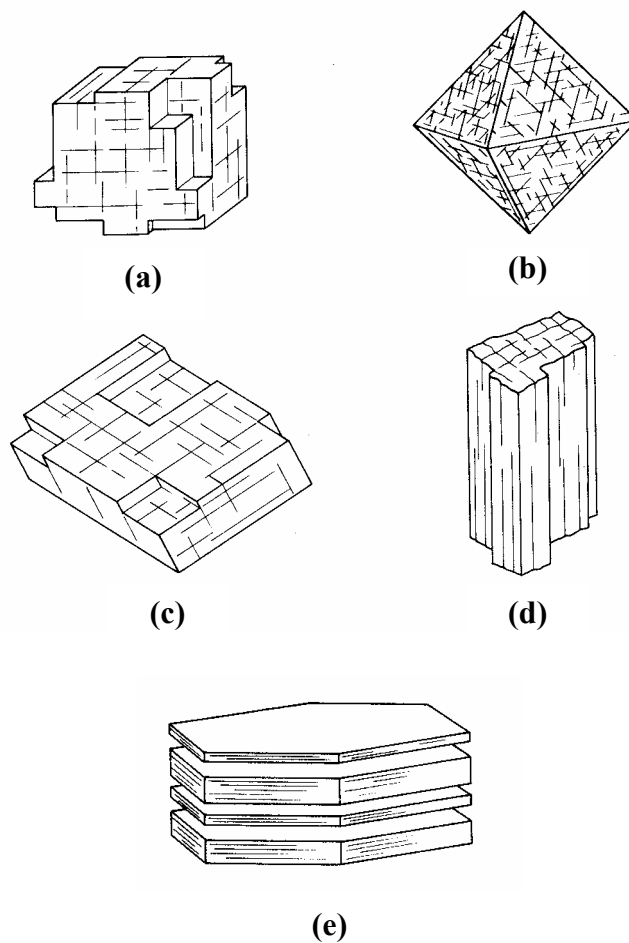
### 3.4. Fractura

**Entende-se por fractura de um mineral a forma como ele parte ao longo de superfícies que não correspondem a direcções cristalográficas particulares** (clivagens ou outras orientações de fragilidade determinadas pela estrutura cristalina), **quando sujeito a percussão**. A fractura é, evidentemente, bastante difícil nos minerais de fácil clivagem em três direcções. A natureza da superfície de fractura pode ser diagnóstica na identificação de minerais. Os termos usados para descrever as superfícies de fractura são:

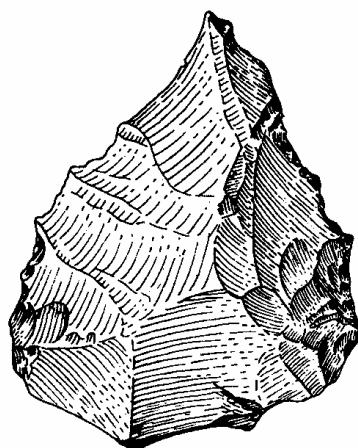
- **Concooidal** superfície de fractura côncava ou convexa, lisa ou com estrias grosseiramente concêntricas em torno do ponto de impacto, semelhante ao interior da concha de um bivalve (Figs. 49 e 50); encontra-se bem exemplificada na obsidiana, olivina, quartzo, sílex e calcedónia;
- **Esquirolosa ou estilhaçada** deixa esquirolas pontiagudas, à semelhança da madeira quando se parte, como acontece nas anfíbolas;
- **Irregular** quando o mineral rompe segundo uma superfície irregular, como é o caso da turmalina;
- **Serrilhada ou endentada** superfícies irregulares semelhantes aos dentes de uma serra.

### 3.5. Partição (“Parting”)

**Alguns minerais podem romper-se segundo planos de fraqueza estrutural, designados por partição, à semelhança da clivagem. Todavia, a partição, ao contrário da clivagem, não ocorre em todos os exemplares da mesma espécie mineral, mas somente nos cristais maclados ou naqueles que estiveram sujeitos a pressão.**



**Figura 48.** Clivagem: (a) cúbica, (b) octaédrica (c) romboédrica, (d) prismática, (e) pinacóidal (KLEIN & HURLBUT, 1999).



**Figura 49.** Os primeiros humanos utilizaram esta propriedade (fractura concoidal) das rochas e minerais para produzirem utensílios diversos, designados por “pedra lascada”, como este raspador, em quartzito (CARVALHO, 2000).

A partição está limitada a um número finito de planos paralelos, ao passo que a clivagem é penetrativa, ou seja, entre dois planos de clivagem paralelos é sempre possível obter um terceiro. Por exemplo, é comum os minerais com maclas polissintéticas apresentarem partição segundo os planos de composição. A espessura das lâminas de partição é controlada pela espessura das lamelas de macla. Se a lamela de macla tem 0,5mm de espessura as lâminas de partição não podem ter espessura inferior a 0,5mm.

Os planos de partição são descritos da mesma forma que os planos de clivagem, pelos índices de Miller da forma.

Exemplos familiares de partição são encontrados na magnetite (partição octaédrica), na piroxena (partição basal – Fig. 51) e no corindo (partição romboédrica – Fig. 51).

### 3.6. Tenacidade

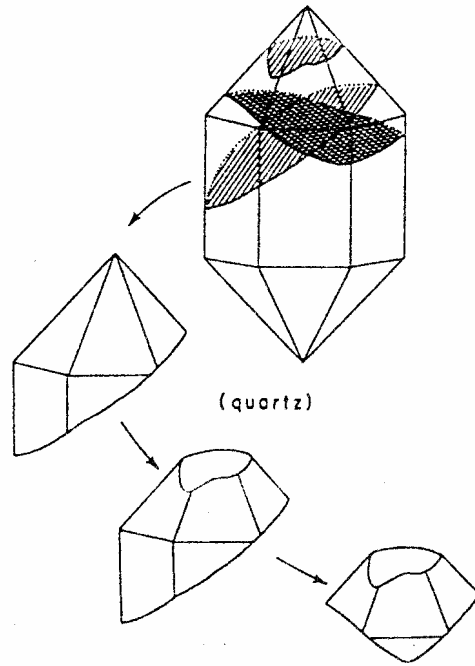
**Sob a designação de tenacidade inclui-se a resistência oferecida pelos minerais à rotura (ou corte), esmagamento (ou trituração), torção (ou flexão) e choque.** De acordo com o seu comportamento os minerais podem ser classificados de:

- **Elásticos** permitem alguma deformação, retomando a forma original após cessação da força que provocou a deformação (exemplo: as micas);
- **Flexíveis** permanecem flectidos após cessação da força que provocou a deformação (exemplo: talco);
- **Sécteis** quando se deixam cortar sem se pulverizarem (exemplo: clorargirite –AgCl);
- **Maleáveis** facilmente são reduzidos a folhas finas (exemplo: cobre, ouro e prata nativos);
- **Dúcteis** podem ser reduzidos a fios (exemplo: cobre, ouro e prata nativos);
- **Quebradiços ou frágeis** minerais que se partem e pulverizam com facilidade (exemplo: anglesite – PbSO<sub>4</sub>).

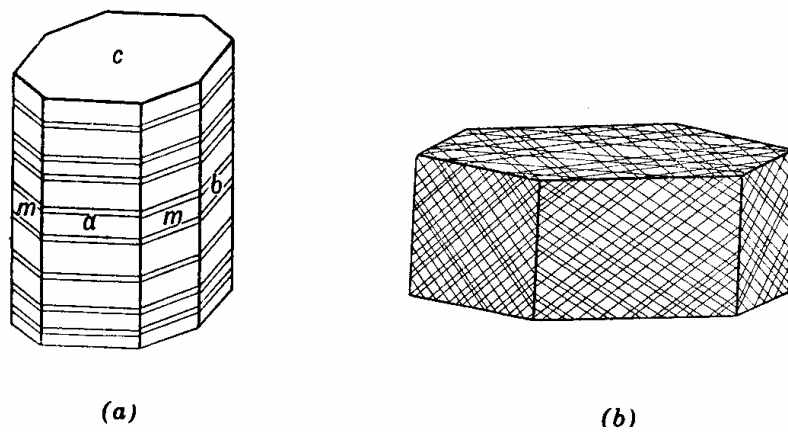
### 3.7. Cor

De todas as propriedades dos minerais a cor é normalmente a primeira e a mais facilmente observada. Para muitos é característica e permite a sua identificação (o **verde** da **malaquite** (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>), o **azul** da **azurite** (Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), o **vermelho** do **cinábrio** (HgS), o **amarelo** do **enxofre** (S)). No entanto, para a maioria dos minerais a cor é variável e perde o seu valor como elemento de diagnose rápida.

O olho humano consegue discriminar os diferentes comprimentos de onda ( $\lambda$ ) da luz visível (Fig. 52), que se situam no intervalo 350 a750nm (1nm=10Å).



**Figura 50.** Esquema exemplificando a fractura concoidal num cristal de quartzo.



**Figura 51. (a)** Partição basal na piroxena. **(b)** Partição romboédrica no corindo (KLEIN & HURLBUT, 1999).

A luz que atinge a superfície de um mineral pode ser transmitida, reflectida, refractada, difundida ou absorvida (Fig. 53). Se a luz não for absorvida o mineral é incolor. Os minerais são coloridos quando certos comprimentos de onda da luz são absorvidos, sendo a cor resultante da combinação dos comprimentos de onda que alcançam o olho. Assim, a cor de um mineral depende dos comprimentos de onda que não são absorvidos e daqueles que são reflectidos, ou atravessam o mineral, alcançando o olho. Um mineral branco reflecte todos os comprimentos de onda do espectro visível. Um mineral negro absorve todos os comprimentos de onda. Um mineral é vermelho porque reflecte ou transmite a luz vermelha e absorve uma fracção considerável da parte final do azul do espectro.

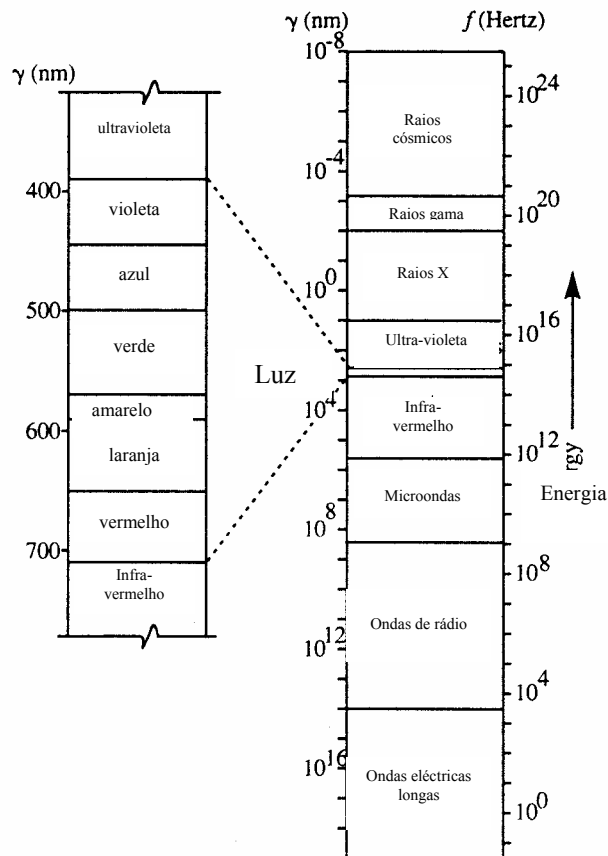
A cor depende de vários factores:

- **Composição química** (as cores **verde** e **azul** estão relacionadas com a presença de cobre, como na **malaquite** e **azurite**, e o **vermelho** com a de ferro);
- **Estrutura cristalina e tipo de ligações químicas** (o diamante é hialino e a grafite opaca e preta);
- **Presença de impurezas** (quartzo verde devido a inclusões de mica verde, quartzo ametista se contém quantidades traço de  $\text{Fe}^{3+}$  a substituir  $\text{Si}^{4+}$ , quartzo róseo se contém quantidades traço de  $\text{Ti}^{4+}$  a substituir  $\text{Si}^{4+}$ , calcite preta devido a óxidos de manganés ou carbono; a hematite é a impureza mais comum imprimindo uma cor vermelha a muitos minerais, como feldspato, calcite, variedade de grão fino de quartzo – jaspe; o crómio na rede do berilo é uma impureza e confere-lhe uma cor verde – **esmeralda**, enquanto o mesmo elemento na rede do corindo dá origem ao tão apreciado **rubi** – Tabela 10).

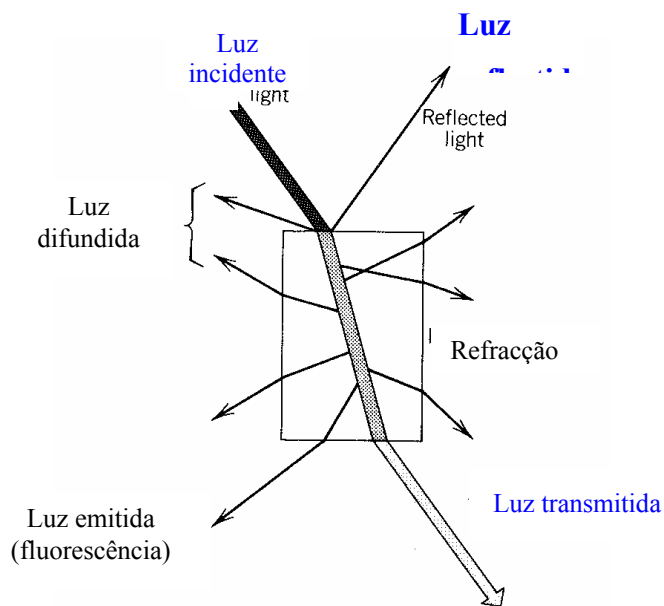
Os elementos que produzem cores características nos minerais são designados por **cromóforos (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu)**.

**Tabela 10.** Exemplos de minerais cuja cor depende de elementos químicos que constituem impurezas na estrutura.

Mineral	Fórmula	Cor	Elemento químico
<b>Quartzo ametista</b>	$\text{SiO}_2$	<b>violeta</b>	$\text{Fe}^{3+}$
<b>Quartzo róseo</b>	“	<b>rosa</b>	$\text{Ti}^{4+}$
<b>Calcite</b>	$\text{CaCO}_3$	<b>preta</b>	$\text{MnO}_2$ ou C
<b>Berilo (esmeralda)</b>	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	<b>verde</b>	$\text{Cr}^{3+}$
<b>Corindo (rubi)</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>vermelho</b>	$\text{Cr}^{3+}$
<b>Jaspe</b>	$\text{SiO}_2$	<b>vermelho</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$



**Figura 52.** Espectro electromagnético (NESSE, 2000). A luz visível, com comprimentos de onda entre 400 e 700nm, é apenas uma pequena porção do espectro ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ).



**Figura 53.** Comportamento da luz quando incide na superfície de um mineral (KLEIN & HURLBUT, 1999).

Os minerais podem classificar-se como:

**Idiocromáticos** minerais de cor constante e característica, muitas vezes própria da composição química maior e/ou da estrutura do mineral (exemplos: **malaquite**, **galena**, **pirite**);

**Alocromáticos** minerais de cor variável que, sendo geralmente incolores (ou **acromáticos**) quando puros, adquirem coloração devido à presença de certos elementos, ainda que em pequena quantidade, ou devido a defeitos cristalinos (exemplos: o azul da **safira** (corindo –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é atribuído ao  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  que substituem  $\text{Al}^{3+}$ , o vermelho do **rubi** (corindo) ao  $\text{Cr}^{3+}$ , o verde da **esmeralda** (berilo –  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) ao  $\text{Cr}^{3+}$ , o rosa da **morganite** (berilo) ao  $\text{Mn}^{2+}$ , o azul da **água marinha** (berilo) ao  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , **quartzo ametista**, **quartzo róseo**, **quartzo fumado** e quartzo leitoso);

**Pseudo cromáticos** minerais que apresentam colorações complexas devidas a efeitos de reflexão, de refração e de decomposição da luz branca; são os jogos de cores que nas plagioclases cálcicas e em certos sulfuretos se refere por iridescência e nas opalas por opalescência e fogo.

A importância da cor é posta em evidência no nome de algumas espécies e/ou variedades:

Clorite (**verde**)

Albite (**branca**)

Azurite (**azul**)

Rubelite (**vermelha**)

Quartzo citrino (**amarelo limão**).

### 3.8. Diafaneidade

**A diafaneidade traduz a permeabilidade à luz, ou seja, a capacidade de um mineral se deixar atravessar pela luz.** A diafaneidade depende da espessura e da cor do objecto, bem como da intensidade da luz que o penetra.

Quanto à diafaneidade os minerais classificam-se como (ver Figura 54):

**Transparentes ou hialinos** nos minerais incolores os objectos são visíveis através deles não perdendo os seus contornos nem a cor, como acontece com o **crystal de rocha**, o **espató da Islândia** ou com a **selenite**, variedades hialinas de quartzo, calcite e gesso, respectivamente; nos minerais transparentes corados os objectos são visíveis nos seus contornos, mas modificados na cor;

**Translúcidos ou diáfanos** quando se deixam atravessar parcialmente pela luz, mas os objectos não são claramente visíveis através deles, como os **feldspatos**;

**Opacos** quando os minerais não se deixam atravessar pela luz, mesmo em lâminas muito finas, como a **galena** e a **pirite**.

### 3.9. Risca ou traço

**A risca ou traço é a cor do mineral reduzido a pó. É uma propriedade mais constante e fidedigna na identificação dos minerais.**

A cor da risca é determinada friccionando a amostra do mineral numa placa de porcelana despolida (não vidrada). A porcelana tem uma dureza aproximadamente igual a 7 (6 a 6,5), por isso, não pode ser usada para determinar a risca de minerais com dureza superior a 7. Os minerais mais duros são pulverizados com um martelo, faca, almofariz, ou outro objecto que possa ser usado com os mesmos fins. Depois, passando o dedo no pó da amostra e, de seguida, na porcelana, pode determinar-se a cor da risca.

Os minerais com ligações predominantemente iónicas e covalentes têm risca de cor clara, mesmo que a cor do mineral seja escura. Estes minerais são transparentes ou translúcidos, de forma que apenas uma pequena quantidade de luz incidente é absorvida ao atravessar as partículas finas do pó. Os minerais com ligações metálicas produzem traços com cores fortes e características. Estes minerais são opacos e, por isso, a luz incidente é fortemente absorvida, mesmo nas partículas finas do pó.

### 3.10. Brilho

**O brilho pode ser definido como a quantidade e qualidade da reflexão da luz na superfície do mineral.**

Embora a definição pareça pouco precisa, o brilho é uma propriedade específica e útil na identificação dos minerais.

O brilho é o produto de duas propriedades fundamentais e de uma não fundamental:

1. A natureza das ligações atómicas no cristal;
2. Índice de refacção ( $n=1/v$ , sendo **n** o índice de refacção e **v** a velocidade da luz no mineral) e absorção;
3. Grau de rugosidade da superfície (não é fundamental).

Os termos que descrevem a quantidade de luz reflectida são: **brilhante** (dá imagens nítidas da fonte de luz), **reluzente** (dá imagens esbatidas) e **baço** (reflexão sem imagem).

Distinguem-se duas categorias de brilho quanto à qualidade da luz reflectida: **metálico** e **não metálico**. É frequente, o uso do termo **sub-metálico** para referir minerais com brilho intermédio.

Os minerais com brilho **metálico** reflectem a luz como os metais, são opacos, têm risca negra, possuem índices de absorção e refacção ( $n>3,0$ ) elevados e são bons reflectores. O brilho metálico é característico de minerais com ligações metálicas ou covalentes de alto grau entre os

átomos e é exibido pelos metais nativos, sulfuretos e sulfossais. Galena (PbS), pirite (FeS<sub>2</sub>) e calcopirite (CuFeS<sub>2</sub>) são exemplos de minerais com brilho metálico. Se 20 a 50% da luz incidente é reflectida o brilho é metálico normal, como um pedaço de ouro ou metal polidos. Se mais de 50% da luz é reflectida o brilho metálico é do tipo brilhante.

Se menos de 20% da luz é reflectida o brilho é **sub-metálico** e faz a transição para o brilho não metálico adamantino. Os minerais com brilho sub-metálico são opacos a semi-opacos e têm índice de refração no intervalo 2,6 a 3,0. A hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, n=3,0), rútilo (TiO<sub>2</sub>, n=2,6) e o cinábrio (HgS, n=2,9) são exemplos de minerais com brilho sub-metálico.

Os minerais com brilho **não metálico** são, em geral, transparentes ou translúcidos, têm cores claras e risca incolor ou levemente colorida. Os seguintes termos são usados para descrever as variedades de brilho não metálico:

**Adamantino** minerais excepcionalmente brilhantes como o diamante; ligações covalentes, como no diamante (n=2,42), átomos de metais pesados, como na cerussite (PbCO<sub>3</sub>, n=2,08), ou elementos de transição, como no rútilo (TiO<sub>2</sub>, n=2,61), contribuem para este tipo de brilho; os índices de refração dos minerais com brilho adamantino variam entre 1,9 e 2,6;

**Resinoso** brilho típico da resina; é exibido pela blenda (ZnS, n=2,37), enxofre (S, n=2,4) e outros cristais semi-transparentes com índice de refração superior a 2;

**Vítreo** brilho típico do vidro ou do quartzo; um grande número de minerais translúcidos com ligações predominantemente iónicas de elementos de número atómico inferior a 26 (isto é, abaixo de Fe na tabela periódica) apresentam brilho vítreo, em particular muitos silicatos; o índice de refração varia entre 1,5 e 2,0;

**Nacarado** como o da madrepérola das conchas de moluscos; é típico dos silicatos lamelares como o talco (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) e as micas; também as superfícies de clivagem da dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e da selenite (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) podem apresentar este tipo de brilho;

**Sedoso** aspecto brilhante semelhante à seda; característico de muitos minerais fibrosos; este tipo de brilho relaciona-se mais com a textura do que com a estrutura interna, como é exemplo o gesso fibroso; malaquite (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>), serpentina (crisótilo – Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), crocidolite (asbesto silicificado conhecido por olho-de-tigre – NaFe<sub>3</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>) são outros exemplos de minerais com brilho sedoso;

**Gorduroso** como se a superfície estivesse coberta por uma película de azeite; geralmente originada por rugosidades microscópicas na superfície do mineral; a nefelina ((K,Na)AlSiO<sub>4</sub>) e algumas espécies de blenda e quartzo maciço apresentam brilho gorduroso;

**Ceroso** semelhante à cera; como se a superfície estivesse encerada; a turquesa ( $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) e a calcedónia (variedade criptocrystalina fibrosa de quartzo) apresentam brilho ceroso;

**Mate ou terroso** superfícies baças, sem brilho; geralmente observada em agregados de grãos muito finos; a limonite ( $\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e os minerais do grupo das argilas, como a caulinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), apresentam brilho terroso.

### 3.11. Luminescência

A luminescência refere a emissão de luz visível por um mineral resultante da excitação do material por uma fonte de energia mecânica, térmica ou electromagnética, a temperaturas inferiores às da incandescência. Este fenómeno constitui um elemento diagnóstico decisivo em alguns minerais que contêm iões impurezas, designados por activadores.

#### Fluorescência e fosforescência

Os cristais podem absorver radiações com comprimentos de onda para além do intervalo do espectro da luz visível (radiações ultravioletas, raios X) e parte da energia absorvida pode ser emitida como radiação visível.

Se a emissão luminosa, ou luminescência, ocorre apenas durante o período de incidência da fonte de luz sobre o mineral designa-se por **fluorescência**. O nome deve-se ao facto de certas fluorites ( $\text{CaF}_2$ ) apresentarem esta propriedade. Alguns exemplos:

- A autunite ( $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$ ), de cor amarela, adquire fluorescência verde;
- A scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ) emite luz azulada-clara quando iluminada com luz ultravioleta, devido à substituição do W por Mo;
- A fluorite apresenta fluorescência em tons de azul devido à presença de matéria orgânica ou terras raras;
- A calcite fluoresce devido à presença de Mn.

Se a luminescência persiste depois de removida a fonte de radiação designa-se por **fosforescência**.

Estas propriedades resultam da absorção de energia radiante pelos electrões das camadas mais externas (electrões de valência) ou por electrões associados a defeitos da malha.

#### Termoluminescência

Chama-se **termoluminescência** à emissão de luz visível devido ao aquecimento abaixo do ponto de incandescência. A calcite, apatite, escapolite, fluorite e certos feldspatos são termoluminescentes. A termoluminescência é, geralmente, mais forte entre os 50 e os 100°C e cessa acima dos 475°C.

## Triboluminescência

A **triboluminescência** é provocada por pressão, esmagamento ou atrito. Muitos minerais que possuem esta propriedade são não metálicos e têm clivagem perfeita: fluorite, blenda e lepidolite.

### 3.12. Propriedades eléctricas

#### Condutividade eléctrica

A capacidade dos minerais conduzirem a electricidade depende da natureza das ligações químicas. Minerais com ligações metálicas, como os metais nativos (exemplo: o cobre dos cabos eléctricos), são excelentes **condutores** porque os electrões podem migrar livremente através da estrutura cristalina. Minerais com ligações covalentes ou iónicas são **não condutores** ou **isoladores**. As substâncias cristalinas com condutividade intermédia entre os condutores e os isoladores são designadas por **semicondutores**.

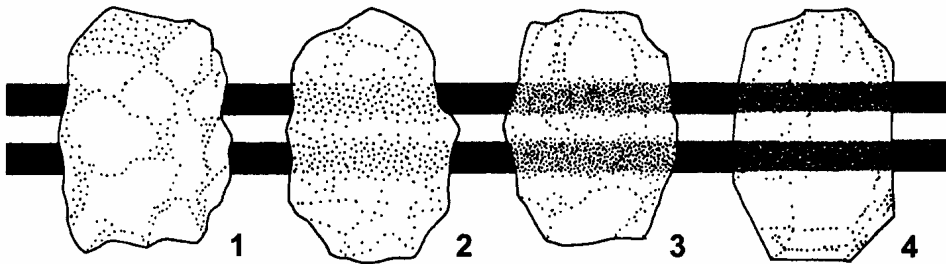
Porque a condutividade eléctrica depende das ligações químicas, varia com a direcção nos minerais não isométricos. Na grafite (sistema hexagonal), por exemplo, a condutividade eléctrica é maior paralelamente às lâminas, ou seja perpendicularmente ao eixo **c**, do que paralelamente a **c**.

#### Piezolectricidade

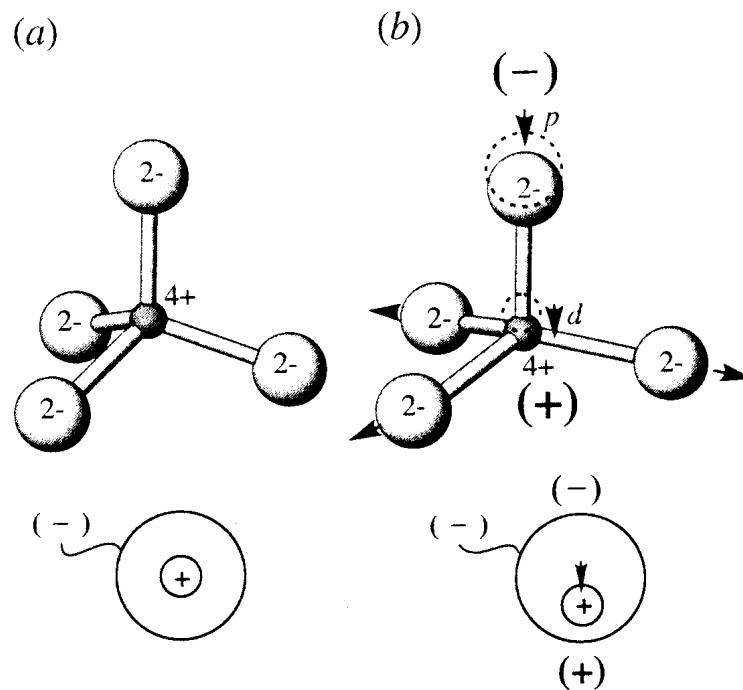
Em 1880, os irmãos Pierre e Jacques Curie demonstraram que quando os cristais são sujeitos a pressão ao longo de determinadas direcções adquirem um campo eléctrico, ficando uma superfície do cristal positivamente carregada e a oposta, negativamente carregada. Esta propriedade é designada por **efeito piezoeléctrico directo**. Minerais comuns piezoeléctricos são: o **quartzo** ( $\text{SiO}_2$ ), o **topázio** [ $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})$ ] e a **turmalina** [ $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ ]. Esta propriedade, embora sem grande significado do ponto de vista geológico, é extremamente importante para a indústria e alta tecnologia. O quartzo, em particular, é usado em relojoaria e em componentes electrónicos.

Se for exercida pressão nas extremidades de um eixo binário (eixo polar) de um cristal de quartzo, gera-se um fluxo de electrões, produzindo carga negativa numa extremidade e carga positiva na extremidade oposta. O alongamento inverte a polaridade. A Figura 55 mostra esquematicamente o que acontece com um tetraedro de sílica. Se o tetraedro for deformado, empurrando para baixo o anião  $\text{O}^{2-}$ , identificado pela letra **p**, o catião  $\text{Si}^{4+}$ , no meio do tetraedro, é deslocado, também, para baixo segundo uma distância **d**, e os três aniões  $\text{O}^{2-}$  na base estendem-se para fora, de forma que os comprimentos das quatro ligações Si-O permanecem iguais. Estas modificações resultam num movimento da carga. Relativamente à configuração original, o

tetraedro torna-se positivamente carregado na base e negativamente carregado no topo. Como no quartzo falta centro de simetria, a voltagem produzida por este tetraedro de sílica não é compensada por uma voltagem inversa noutro tetraedro. Assim, todo o cristal torna-se positivo de um lado e negativo do outro.



**Figura 54.** Níveis de diafanidade entre opaco (1) e transparente (4).



**Figura 55.** Piezoelectricidade. (a) Tetraedro de sílica constituído por um cátion  $\text{Si}^{4+}$  no meio de 4 aniões  $\text{O}^{2-}$ . (b) Tetraedro de sílica deformado por pressão.

Tal como a deformação de um cristal piezoelétrico produz uma voltagem, a aplicação de uma voltagem pode produzir uma deformação. Este fenómeno é designado por **efeito piezoelétrico inverso**.

A piezoelectricidade é uma propriedade vectorial que só ocorre nas espécies sem centro de simetria. A única excepção são os cristais da classe 432 ( $3E_4 4E_3 6E_2$ ), sem centro de simetria, mas cujos elementos de simetria impedem a manifestação desta propriedade. A ausência de centro de simetria permite a manifestação do efeito piezoelétrico em 20 das 32 classes de simetria.

### **Piroelectricidade**

A **piezoelectricidade** é uma propriedade eléctrica que se manifesta pelo deslocamento de cargas positivas e negativas e desenvolvimento de uma voltagem por efeito de variações de temperatura. O calor provoca distorções na malha do cristal, tal como a deformação na piezoelectricidade. Esta propriedade ocorre apenas em cristais com um único eixo polar, pertencentes a 10 das 20 classes de simetria consideradas para os cristais piezoelétricos. A turmalina é um exemplo de um mineral piroelétrico. A turmalina só tem um eixo polar **c**, enquanto o quartzo tem três (eixos **a**) e não pertence ao grupo das 10 classes de simetria. A turmalina quando aquecida e em contacto com enxofre e chumbo em pó, o enxofre é atraído pela face do cristal carregada positivamente, enquanto o pó de chumbo é atraído pela face carregada negativamente.

### **3.13. Propriedades magnéticas**

Os minerais, quanto ao seu comportamento num campo magnético, são classificados como:

**Diamagnéticos;**

**Paramagnéticos;**

**Ferromagnéticos;**

**Antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.**

As propriedades magnéticas dos minerais resultam dos campos magnéticos produzidos pelo movimento dos electrões em torno do núcleo e pelo movimento de rotação dos electrões em torno de si próprios (spin). Quando um cristal é colocado sob a influência de um campo magnético externo, gera-se uma força que tende a alinhar os campos magnéticos dos átomos para produzir um **momento magnético** para todo o cristal. A **susceptibilidade magnética (K)** é a relação entre o **momento magnético** resultante (**M**) e a **intensidade do campo externo (H)**

$$K = M/H.$$

Os minerais **diamagnéticos** têm valores negativos pequenos de **K** e são **ligeiramente repelidos pelo campo** (exemplos: calcite, plagioclase, quartzo).

Os minerais **paramagnéticos** têm um valor positivo pequeno de **K** e são **ligeiramente atraídos pelo campo magnético**, embora a magnetização não seja permanente (exemplos: minerais constituídos por Fe, Ti, Mn e Cr como a olivina e a piroxena).

Os minerais diamagnéticos e paramagnéticos não retêm o momento magnético depois de removido o campo magnético externo.

Os minerais **ferromagnéticos** são **fortemente atraídos por um campo magnético**, mesmo fraco, e ficam permanentemente magnetizados. Numa substância ferromagnética existem domínios contendo um número elevado de átomos paramagnéticos com os seus dipolos alinhados. Estes domínios estão orientados aleatoriamente sendo o momento magnético resultante igual a zero (Fig. 56a). Quando colocadas sob a influência de um campo externo os domínios ficam alinhados segundo a orientação imposta por esse campo (Fig. 56b). Os minerais ferromagnéticos só perdem a magnetização acima do ponto de Curie (770°C para o ferro metálico), tornando-se paramagnéticos.

O **antiferromagnetismo** é o resultado da interacção de átomos adjacentes, dando origem a um alinhamento dos spins em paralelo, mas em direcções opostas, designados por spins antiparalelos. Os dois momentos magnéticos anulam-se e não há momento magnético permanente.

Nos minerais **ferrimagnéticos** os momentos de spin antiparalelos não são iguais e, como consequência, há magnetização permanente. As substâncias com este comportamento dizem-se ferrimagnéticas. A magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a pirrotite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) são minerais ferrimagnéticos. A fórmula da magnetite pode ser escrita  $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$  considerando a forma geral do grupo das espinelas  $\text{XY}_2\text{O}_4$ . Sabendo que Z na magnetite é igual a 8, temos 8 catiões X nas posições tetraédricas e 16 catiões Y nas posições octaédricas por fórmula unitária. Os iões  $\text{Fe}^{3+}$  estão distribuídos em duas posições distintas da malha, mas com direcções de spin magnético opostos. Os iões  $\text{Fe}^{2+}$  (com momento magnético inferior) são responsáveis pelos domínios magnéticos permanentes na magnetite (Fig. 57).



## 4. PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS MINERAIS

### 4.1. Luz

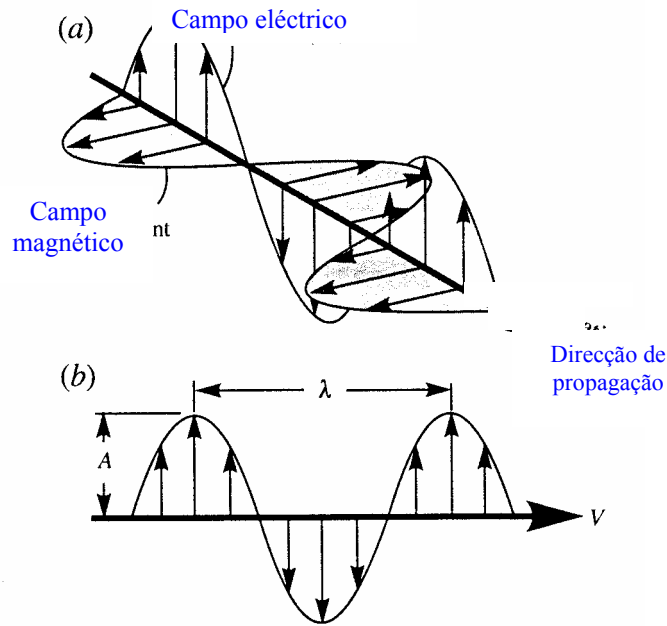
A energia radiante tem propriedades eléctricas e magnéticas e é, por isso, designada por **radiação electromagnética**. As componentes eléctrica e magnética vibram fazendo ângulos rectos com a direcção de propagação (Fig. 58a). As interacções entre as ondas eléctricas e os cristais são, geralmente, muito mais fortes do que as interacções entre as ondas magnéticas e os cristais, razão pela qual vamos somente considerar as propriedades eléctricas da luz.

A luz é assim caracterizada pelo **comprimento de onda** ( $\lambda$ , nm), **frequência** ( $f$ , ciclos/seg ou Hz) e **velocidade** ( $V$ , nm/seg), segundo a relação

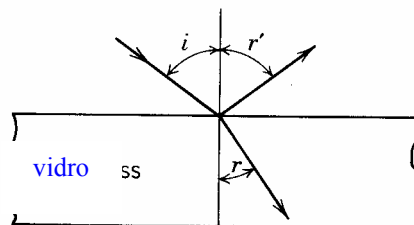
$$V = \lambda f.$$

O comprimento de onda representa a distância entre os dois pontos mais próximos na mesma fase de vibração (Fig. 58b). A frequência é o número de vibrações ou ciclos por segundo (Fig. 58b). A luz visível tem comprimentos de onda no intervalo 390nm a 770nm (3 900 a 7 700 Å). Diferentes comprimentos de onda correspondem a cores diferentes (Fig. 52). Os comprimentos de onda mais baixos correspondem à luz violeta e os mais altos ao vermelho. A luz branca é composta por todos os comprimentos de onda das cores primárias. Designa-se por luz branca policromática porque contém um intervalo, ou espectro, de comprimentos de onda.

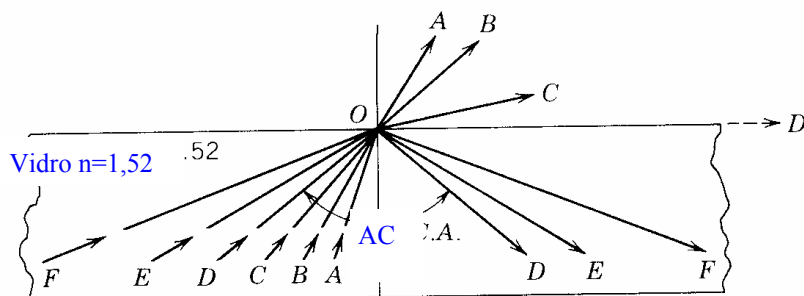
Para além de  $V$ ,  $\lambda$  e  $f$ , a luz é caracterizada pela **amplitude** ( $A$ ) e pela **fase**. A amplitude refere-se à intensidade da onda (Fig. 58b). A fase refere o movimento da onda para cima ou para baixo num momento particular. Se duas ondas se movem para cima e para baixo simultaneamente diz-se que estão **em fase**. Isto é, se no instante em que o campo eléctrico de uma das radiações for máximo em determinado sentido o da outra também o for, os dois campos somam-se e a intensidade aumenta (**interferência construtiva**). Se os campos correspondentes às duas radiações forem simultaneamente máximos mas em sentidos opostos, o campo resultante é nulo e a intensidade luminosa também (**interferência destrutiva**). A natureza da interferência depende das relações entre os comprimentos de onda e fases. As ondas de luz que atravessam os cristais podem ter uma variedade de comprimentos de onda, amplitudes e fases, dependendo da estrutura atómica. Os fenómenos de interferência resultantes conferem aos minerais propriedades ópticas distintas.



**Figura 58.** Radiação electromagnética (NESSE, 2000). **(a)** Variação periódica dos campos eléctrico e magnético de uma radiação **(b)** A onda viaja à velocidade  $V$ ; o comprimento de onda ( $\lambda$ ) é a distância entre duas cristas sucessivas; a frequência ( $f$ ) é o número de cristas que passam num ponto por segundo; a amplitude ( $A$ ) é a distância máxima relativamente à posição de equilíbrio; o brilho é proporcional ao quadrado da amplitude.



**Figura 59.** Luz reflectida e refractada (KLEIN & HURLBUT, 1999).



**Figura 60.** Raios de luz movendo-se do vidro para o ar. Ângulo crítico (AC) e reflexão total (raio D) (KLEIN & HURLBUT, 1999).

## 4.2. Reflexão e refração

Quando a luz passa de um meio mais rarefeito, como o ar, para um meio mais denso, como o vidro, parte é reflectida pela superfície e outra parte atravessa o vidro (Fig. 59). Os raios reflectidos obedecem às leis da reflexão:

- (a) O ângulo de incidência ( $i$ ) é igual ao ângulo de reflexão ( $r'$ ), medidos em relação à normal à superfície que separa os dois meios;
- (b) O raio incidente e o raio reflectido pertencem ao mesmo plano.

A luz que penetra através do vidro viaja a uma velocidade menor do que no ar e não segue a trajetória do raio incidente, sendo refractada. A inclinação do raio refractado depende da obliquidade do raio incidente e da velocidade relativa da luz nos dois meios. Quanto maior o ângulo de incidência e maior a diferença de velocidade maior a refração.

O índice de refração ( $n$ ) de uma substância é expresso pela relação entre a velocidade da luz no ar ( $V_a$ ) e a velocidade da luz na substância ( $V_s$ ). Como termo de comparação a velocidade da luz no vácuo é considerada igual a 1. No ar a velocidade da luz é igual a 0,9997 e, por isso, também é considerada unitária. O índice de refração é, assim, o inverso da velocidade

$$n = 1 / v$$

Em condições normais o índice de refração do ar é igual a 1,00029. Porque a velocidade da luz num meio mais denso que o ar é sempre inferior,  $n$  é sempre superior a 1. Valores elevados de  $n$  correspondem a materiais que transmitem a luz lentamente.

Quando a luz passa do ar para a maioria dos minerais não opacos a sua velocidade decresce de 1/3 ou 1/2. Porque a frequência permanece constante o comprimento de onda deve decrescer uma fracção similar. A maioria dos minerais tem índice de refração entre 1,5 e 2,0.

A relação entre o ângulo de incidência e o de refração é dada pela **lei de Snell** que estabelece que para dois meios  $\text{sen } i / \text{sen } r$  é constante

$$\text{sen } i / \text{sen } r = n$$

### Reflexão total e ângulo crítico

A luz pode sempre ser refractada quando passa de um meio com índice de refração mais baixo para um meio com índice de refração mais alto porque o ângulo de refração é menor que o ângulo de incidência, ou seja, o raio refractado aproxima-se da normal à superfície de separação dos dois meios. Quando as condições se invertem e a luz se move de um meio com índice de refração maior para um meio com índice de refração menor é refractada afastando-se da normal à superfície de separação dos dois meios (Fig.60). Quanto maior a obliquidade do raio incidente maior o ângulo de refração. **O ângulo crítico (AC) é o ângulo de incidência que origina um ângulo de refração igual a 90°. Os raios com ângulos de incidência superior ao**

**ângulo crítico são totalmente reflectidos no interior do meio de maior índice.** Se os índices de refração forem conhecidos o ângulo crítico pode ser calculado a partir da lei de Snell, fazendo  $i$  igual a AC e  $r$  igual a  $90^\circ$ .

$$\text{sen AC} = n = V_a/V_s$$

### 4.3. Cristais isotrópicos e anisotrópicos

Nos materiais **isotrópicos** a luz move-se em todas as direcções com igual velocidade e, por isso, as substâncias isotrópicas têm um único índice de refração. São substâncias isotrópicas os gases, os líquidos, o vidro e os cristais do sistema cúbico.

Nos materiais **anisotrópicos** a velocidade da luz varia com a direcção cristalográfica e, por isso, têm mais do que um índice de refração. São anisotrópicos todos os cristais excepto os do sistema cúbico.

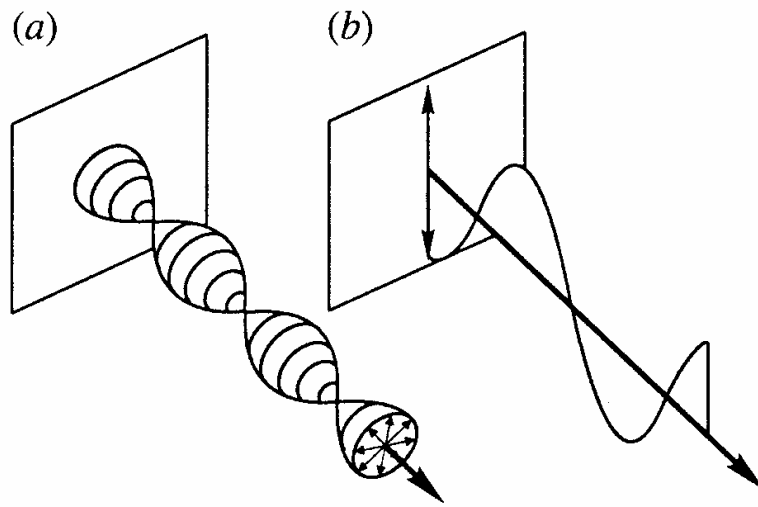
Em geral, a luz que passa através de um cristal anisotrópico é decomposta em dois raios polarizados que vibram em planos mutuamente perpendiculares. Assim, para uma dada orientação, um cristal tem dois índices de refração associados a cada um dos raios polarizados.

### 4.4. Luz polarizada

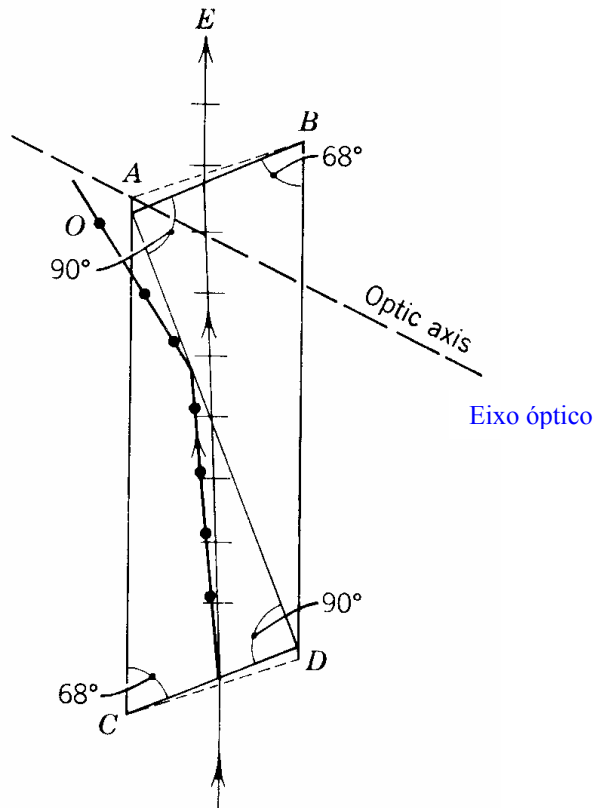
A luz do sol ou de uma lâmpada normal vibra em todas as direcções fazendo ângulos rectos com a direcção de propagação (Fig. 61a). Quando se restringe a vibração a um só plano a luz diz-se **polarizada** (Fig. 61b). As três formas principais de obter luz polarizada são: dupla refração, absorção e reflexão.

#### Luz polarizada por dupla refração

Já foi referido que quando a luz passa através de um cristal anisotrópico é dividida em dois raios polarizados. O princípio em que se baseou o primeiro polarizador foi a eliminação de um desses raios. O material cristalino usado foi a variedade transparente de calcite, o espató da Islândia, e o polarizador foi designado por **prisma de Nicol**, segundo o seu inventor William Nicol. A calcite tem uma dupla refração tão forte que cada raio produz uma imagem separada quando um objecto é observado através duma superfície de clivagem. Na construção do prisma de Nicol (Fig. 62) a clivagem romboédrica da calcite é cortada segundo um ângulo específico e as duas metades coladas com bálsamo do Canadá. As faces são depois desbastadas nas extremidades do prisma de forma a fazerem ângulos de  $90^\circ$  com a superfície cimentada. Ao entrar no prisma a luz é decomposta em dois raios **O** e **E**. Devido ao maior índice de refração do raio **O**, este é totalmente reflectido na superfície do bálsamo do Canadá. O raio **E**, com um índice de refração similar ao do bálsamo, praticamente não é desviado e emerge como luz polarizada.



**Figura 61.** (a) Luz não polarizada vibrando em todas as direcções perpendicularmente à direcção de propagação. (b) Luz polarizada; o vector eléctrico vibra num só plano (NESSE, 2000).



**Figura 62.** Prisma de Nicol (KLEIN & HURLBUT, 1999).

### **Luz polarizada por absorção**

Nalguns cristais anisotrópicos a luz divide-se em dois raios, sendo um deles completamente absorvido. A luz emergente é polarizada e a direcção de vibração depende da orientação do cristal. Este é o princípio que está na base dos filtros polarizadores. Nos microscópios modernos os polarizadores são de plástico, mas os primeiros modelos usavam cristais naturais. Os minerais que absorvem fortemente um raio e permitem a passagem do outro são designados por dicróicos e apresentam uma cor diferente dependendo da direcção em que a luz passa através deles. Algumas variedades de turmalina são dicróicas.

### **Luz polarizada por reflexão**

A luz reflectida por uma superfície suave não metálica é parcialmente polarizada com a direcção de vibração paralela à superfície reflectora. A extensão da polarização depende do ângulo de incidência (Fig. 63) e do índice de refacção da superfície reflectora. É quase completamente polarizada quando o ângulo entre o raio reflectido e o refractado é igual a  $90^\circ$  ([lei de Brewster](#)).

## **4.5. Microscópio polarizante**

O microscópio polarizante (Fig. 64), também designado por microscópio petrográfico, é um instrumento fundamental no estudo de minerais e rochas.

Na base, uma lâmpada proporciona uma fonte de luz branca. A luz passa através de filtros e diafragmas antes de alcançar a platina e a lâmina delgada. Um dos filtros mais importantes é o **polarizador** que condiciona a vibração da luz a um só plano. Nos microscópios polarizantes modernos o polarizador apenas permite a passagem da luz que vibra na direcção este-oeste. Nos microscópios mais antigos o polarizador está orientado na direcção norte-sul. Um condensador fixo e um diafragma na sub-platina ajudam a centralizar a luz na amostra. Podemos inserir uma lente especial (lente convergente) entre o polarizador e a platina produzindo luz convergente. Esta lente, também designada por **condensador**, faz convergir o feixe de raios luminosos num ponto da amostra. A **platina** do microscópio pode rodar para modificar a orientação da amostra relativamente à luz polarizada. A interferência da luz com os cristais anisotrópicos varia quando rodamos a platina. Uma escala angular calibrada permite-nos fazer medições precisas da orientação do cristal. A escala é também utilizada para medir ângulos entre clivagens, faces dos cristais, planos de macla e algumas propriedades ópticas.

Acima da platina, um “torno” rotativo segura várias **objectivas**, normalmente, com ampliações de 4x, 10x e 40x. As **oculares** são lentes adicionais que proporcionam ampliações de 8x ou 10x. Os microscópios binoculares têm duas oculares. Uma das oculares pode apresentar

dois fios perpendiculares (**fios do retículo**), indispensáveis na medição de ângulos com a platina. Podemos inserir outros filtros e lentes entre as objectivas e as oculares, quando necessário. O polarizador superior, designado por **analizador**, pode ser inserido ou removido da trajectória do feixe de luz e está orientado a 90° do polarizador inferior. Sem amostra na platina, e com o analisador inserido, a luz polarizada pelo polarizador inferior não chega ao olho porque é absorvida pelo analisador e o campo fica negro. No entanto, a maioria dos minerais, quando colocados na platina, modificam a polarização da luz, de forma que alguma pode passar através do analisador. Duas placas acessórias, de gesso e de mica, são designadas por **compensadores** e podem ser inseridas acima do analisador. Depois do compensador, muitos microscópios polarizantes têm uma **lente de (Amici-)Bertrand** e um diafragma. São usados com o condensador especial da sub-platina para observar os minerais em luz polarizada convergente.

Podemos observar os minerais ao microscópio com ou sem o analisador. Quando o analisador não é inserido diz-se que trabalhamos em **nicóis paralelos** ou com luz plano polarizada (luz PP). Quando o analisador está inserido trabalhamos em **nicóis cruzados** (luz XP). Granulometria, forma, cor, clivagem são propriedades físicas observadas em nicóis paralelos. Índice de refacção e pleocroísmo são propriedades ópticas determinadas, também, em nicóis paralelos. Em nicóis cruzados determinamos o sinal de alongamento, a figura de interferência, o sinal óptico e o ângulo 2V.

#### **4.6. Cristais uniaxiais e biaxiais**

Como foi referido atrás, na maioria dos microscópios polarizantes, a luz polarizada abandona o polarizador vibrando na direcção este-oeste. Se encontra um cristal isotrópico na platina, a velocidade da luz diminui ao atravessar o cristal, mas continua a vibrar na direcção este-oeste. Se introduzirmos o analisador o cristal fica negro.

Quando a luz polarizada atravessa um cristal anisotrópico divide-se em dois raios polarizados vibrando em direcções perpendiculares (**dupla refacção**) e cada um atravessa o cristal ao longo de trajectórias distintas, com velocidade e índice de refacção diferentes. O raio **mais rápido** tem **índice de refacção mais baixo** e o raio **mais lento** tem **índice de refacção mais alto**.

Todos os minerais anisotrópicos têm uma ou duas direcções, designadas por **eixos ópticos**, ao longo das quais a luz não se divide em dois raios. Os minerais do sistema tetragonal, hexagonal e trigonal têm apenas **um eixo óptico (eixo c)** e são designados por **uniaxiais**. Os minerais do sistema ortorrômbico, monoclínico e triclínico têm **dois eixos ópticos** e são

designados por **biaxiais**. Em muitos cristais uniaxiais o eixo óptico é paralelo ou perpendicular a faces do cristal, enquanto nos biaxiais raramente isso acontece.

### **Cristais uniaxiais**

Quando a luz se move num cristal uniaxial em qualquer direcção, excepto paralelamente ao eixo **c**, é decomposta em dois raios com diferentes velocidades, designados por: **raio ordinário (O)** que vibra no plano basal e **raio extraordinário (E)** que vibra perpendicularmente ao primeiro, num plano que inclui o eixo **c**. O índice de refacção relacionado com a vibração ao longo do raio ordinário é designado por  $\omega$  (omega), ou  $n_{\omega}$ , enquanto que o índice associado ao raio extraordinário é  $\epsilon$  (epsilon), ou  $\epsilon'$  ( $n_{\epsilon}$  ou  $n'_{\epsilon}$ ).

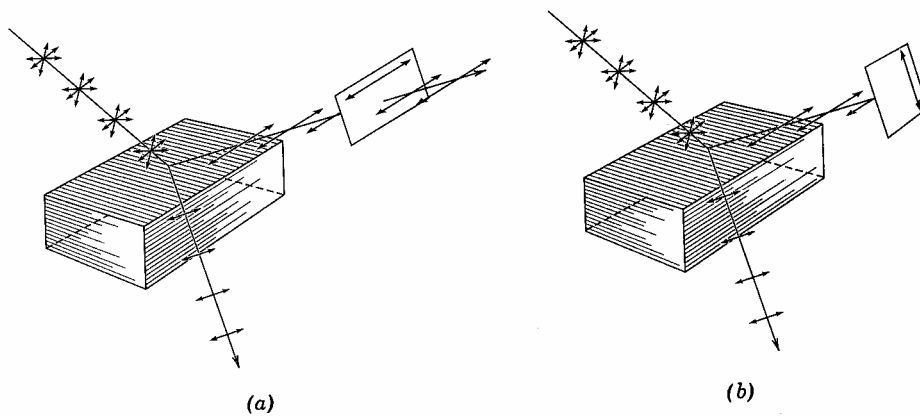
Uma **indicatriz óptica** é uma figura geométrica que permite visualizar a relação entre os índices de refacção e as direcções de vibração, perpendiculares à direcção de propagação da luz no cristal. Uma indicatriz é construída de forma que os índices de refacção são projectados como raios paralelos à direcção de vibração da luz.

Os cristais **uniaxiais** podem ser opticamente **positivos** ou **negativos**. São positivos se o raio ordinário tem velocidade maior e negativos se o raio extraordinário tem velocidade maior. A indicatriz óptica de um mineral uniaxial é um elipsóide de revolução cujo eixo é o eixo **c** (Fig. 65). O semieixo da indicatriz medido paralelamente a **c** é designado por  $\epsilon$  ou  $n_{\epsilon}$  e o raio, perpendicular, é designado por  $\omega$  ou  $n_{\omega}$ . A diferença entre os índices  $|n_{\epsilon} - n_{\omega}|$  é designada por **birrefringência**.

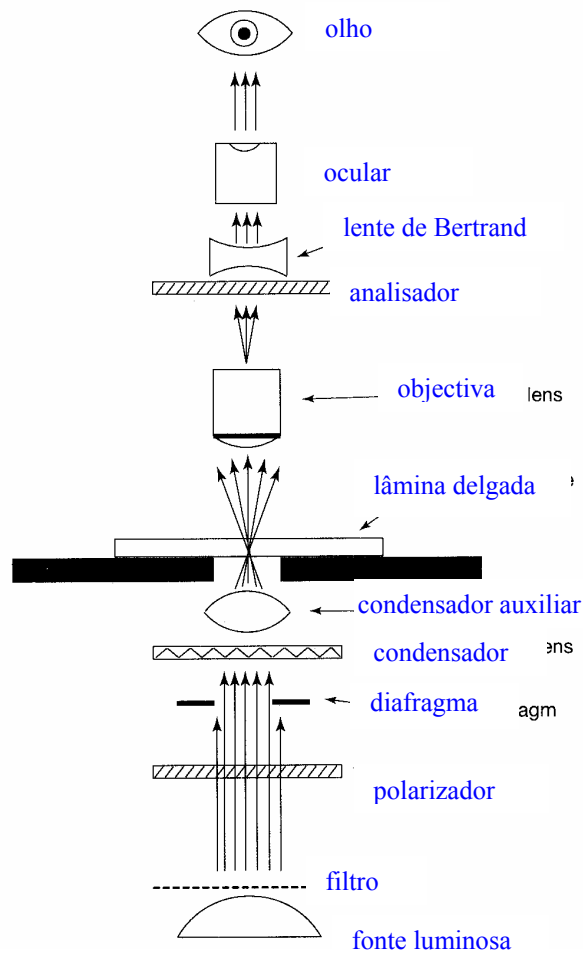
Todas as secções verticais da indicatriz que incluem o eixo **c** são elipses idênticas designadas por **secção principal**. Os eixos da secção principal são  $n_{\epsilon}$  e  $n_{\omega}$ . Todas as outras secções são elipses cujas dimensões são  $n'_{\epsilon}$  e  $n_{\omega}$ , com  $n'_{\epsilon}$  entre  $n_{\epsilon}$  e  $n_{\omega}$ . A secção perpendicular ao eixo **c** é designada por **secção circular** e tem raio igual a  $n_{\omega}$ .

### **Cristais biaxiais**

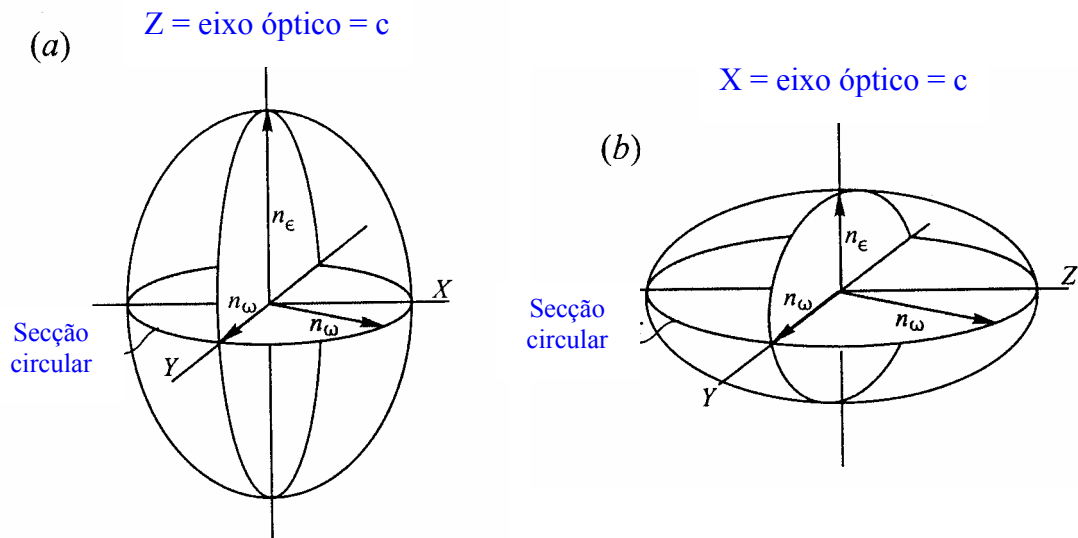
Descrevemos as propriedades ópticas dos minerais biaxiais relativamente a três direcções perpendiculares entre si: X, Y e Z (Fig. 66). A direcção de vibração do raio mais rápido é designada por X e o índice de refacção correspondente é  $n_{\alpha}$ . A direcção de vibração do raio mais lento é Z e o índice é  $n_{\gamma}$ . O índice de refacção segundo o eixo Y é  $n_{\beta}$ . Em qualquer caso,  $n_{\alpha}$  é o índice mais baixo,  $n_{\gamma}$  o índice mais alto e  $n_{\beta}$  o índice intermédio. Outros símbolos usados para designar os índices dos minerais biaxiais são:  $\alpha, \beta, \gamma; n_x, n_y, n_z; n_a, n_b, n_c; n_1, n_2, n_3; n_g, n_m, n_p; N_x, N_y, N_z; nX, nY, nZ; X, Y, Z$ . A **birrefringência** máxima de um mineral biaxial ( $\delta$ ) é sempre  $n_{\gamma} - n_{\alpha}$ .



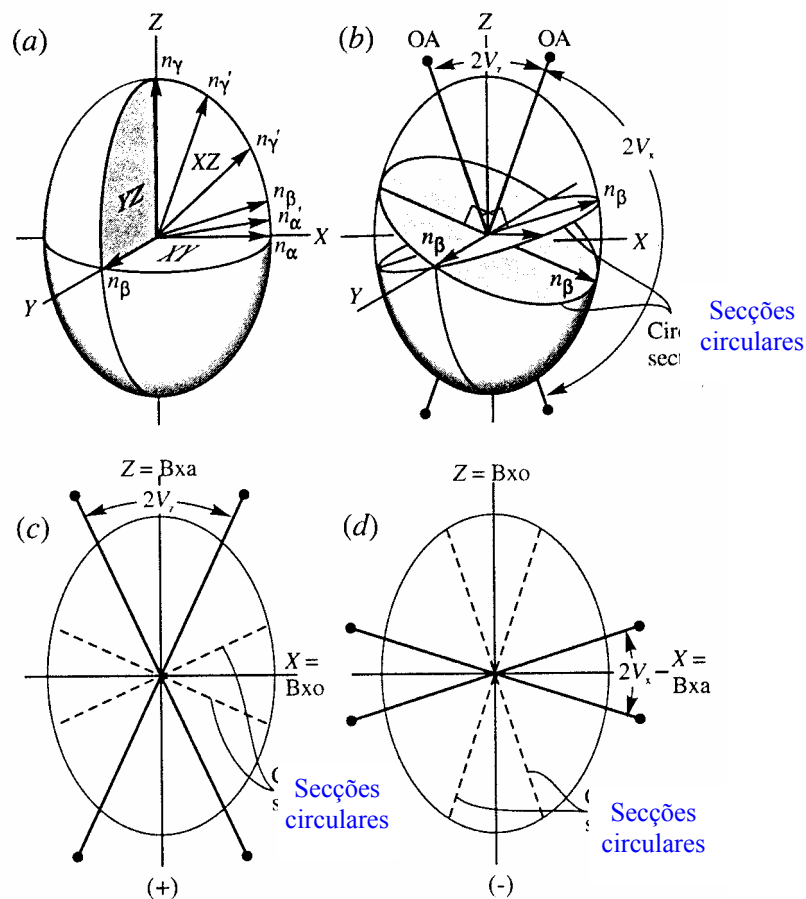
**Figura 63.** Luz polarizada por reflexão e refração (KLEIN & HURLBUT, 1999). O facto de a luz reflectida ser polarizada pode ser demonstrado usando um filtro polarizador: **(a)** se colocarmos um filtro com uma direcção de vibração paralela à superfície reflectora a luz passa através do filtro apenas com uma leve redução da intensidade, **(b)** quando a direcção de vibração do filtro está a  $90^\circ$  apenas uma pequena percentagem de luz alcança o olho.



**Figura 64.** Microscópio petrográfico ou polarizante (PERKINS, 1998).



**Figura 65.** Indicatriz uniaxial, secção circular e secção principal (NESSE, 2000). **(a)** Uniaxial positivo ( $n_e > n_\omega$ ). **(b)** Uniaxial negativo ( $n_e < n_\omega$ ).



**Figura 66.** Indicatriz biaxial (NESSE, 2000). **(a)** Índices  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$  e  $n_\gamma$  projectados segundo os eixos X, Y e Z. Secções principais XY, XZ e YZ. **(b)** Secções circulares e eixos ópticos. **(c)** Plano óptico de uma indicatriz biaxial positiva **(d)** Plano óptico de uma indicatriz biaxial negativa.

Apesar de usarmos três índices para descrever um mineral biaxial, a luz que se move através de um mineral biaxial continua a dividir-se em dois raios, com direcções de vibração perpendiculares entre si, excepto ao longo dos eixos ópticos.

A **indicatriz biaxial** é um elipsóide triaxial e tem três **secções principais**: os planos XY, XZ e YZ (Fig. 66). A secção XY é uma elipse com eixos  $n_\alpha$  e  $n_\beta$ , a secção XZ é uma elipse com eixos  $n_\alpha$  e  $n_\gamma$  e a secção YZ é uma elipse com eixos  $n_\beta$  e  $n_\gamma$ . Outras secções da indicatriz são elipses com eixos  $n'_\alpha$  e  $n'_\gamma$ .

A indicatriz tem duas **secções circulares** com raio  $n_\beta$  que se intersectam no eixo Y (Fig. 66). Os comprimentos dos semieixos são proporcionais aos índices de refração. A secção de maior interesse é a XZ porque há pontos na elipse entre os extremos  $n_\alpha$  e  $n_\gamma$  onde o raio é proporcional ao índice intermédio  $n_\beta$ . Na Figura 66c este raio está marcado com um S. O plano XZ contém os eixos ópticos e é designado por plano óptico.

O **ângulo óptico  $2V$**  é o ângulo agudo entre os eixos ópticos (Fig. 66). Nos cristais biaxiais positivos a bissetriz (**Bxa**) do ângulo óptico ( **$2V_z$** ) é o eixo Z (Fig. 66b e c) enquanto nos biaxiais negativos a bissetriz do ângulo óptico ( **$2V_x$** ) é o eixo X (Fig. 66d). A bissetriz do ângulo obtuso entre os eixos ópticos é indicada por **Bxo**.

#### 4.7. Extinção

Há situações especiais em que os cristais anisotrópicos se apresentam negros em nicóis cruzados. Nos cristais uniaxiais quando a luz se move paralelamente ao eixo óptico não é decomposta em dois raios com direcções de vibração perpendiculares. Desta forma, **as secções circulares dos cristais uniaxiais apresentam-se sempre negras ou extintas**. Quando a direcção de vibração da luz emergente do polarizador coincide exactamente com uma das direcções de vibração do cristal este, também, fica negro ou **extinto**. A **extinção** ocorre quando a direcção de vibração da luz que atravessa o mineral é paralela à direcção de vibração do polarizador ou analisador (Fig. 67a). Há quatro posições de extinção, de  $90^\circ$  em  $90^\circ$ , numa rotação completa da platina ( $360^\circ$ ). À medida que o cristal é rodado, a partir da posição de extinção, torna-se progressivamente iluminado, mostrando iluminação máxima aos  $45^\circ$  (Fig. 67b). Nesta posição (a  $45^\circ$ ) a luz polarizada é decomposta em dois raios (lento e rápido) com igual amplitude. Quando estes raios alcançam o analisador interferem e produzem **cores de interferência**.

#### 4.8. Cores de interferência

Os minerais anisotrópicos em nicóis cruzados apresentam cores designadas por **cores de interferência**.

Considerar um raio de luz polarizada, que emerge do polarizador, e atravessa um mineral anisotrópico (Fig.68). Quando a luz entra no mineral é decomposta em dois raios que vibram segundo direcções perpendiculares e que têm índices de refacção diferentes (diferentes velocidades). Devido à diferença de velocidade o raio lento atrasa-se em relação ao raio rápido e quando emergem existe uma diferença de fase porque um está à frente do outro. No momento em que o raio lento sai do mineral o raio rápido já atravessou o mineral e viajou uma distância  $\Delta$  designada por **atraso** (Fig. 68). A magnitude do atraso depende da espessura do mineral ( $d$ ) e da diferença de índice de refacção dos raios lento ( $n_l$ ) e rápido ( $n_r$ ) no mineral

$$\Delta = d \times (n_l - n_r) = d \times \delta$$

onde ( $\delta$ ) é a **birrefringência**. O valor numérico da birrefringência depende da direcção seguida pela luz através do mineral. Direcções paralelas a um eixo óptico mostram birrefringência zero, outras direcções mostram birrefringência máxima e a maior parte valores de birrefringência intermédia. A birrefringência máxima é uma propriedade diagnóstica útil na identificação dos minerais ao microscópio petrográfico.

São produzidas cores de interferência quando os raios lento e rápido alcançam o analisador e são decompostos nas suas componentes. Apenas as componentes dos raios que vibram na direcção do analisador podem passar.

Porque os raios vibram no mesmo plano do analisador interferem. Para luz monocromática, se o raio lento está um número inteiro de comprimentos de onda atrasado relativamente ao raio rápido

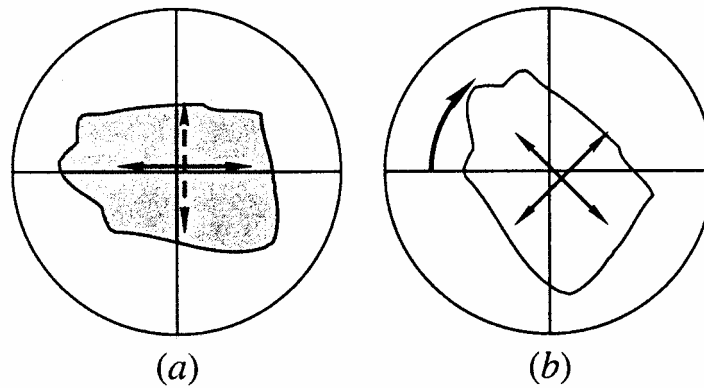
$$\Delta = n \lambda$$

nenhuma luz passa no polarizador e o mineral aparece negro (interferência destrutiva). Por outro lado, se o atraso for de  $\lambda/2$ ,  $3\lambda/2$  ou, em geral,

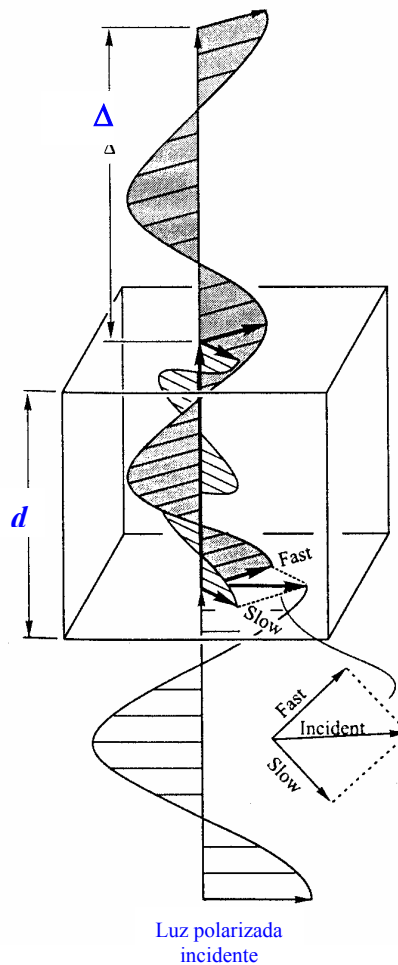
$$\Delta = (2n-1) \lambda/2$$

as ondas reforçam-se para produzir brilho máximo (interferência construtiva).

Estas relações parecem contradizer os princípios convencionados sobre interferência da luz: ondas em fase adicionam-se e ondas que não estejam em fase cancelam-se. No entanto, as relações aqui apresentadas estão correctas pois, os dois raios vibram perpendicularmente, não no mesmo plano, após atravessarem o mineral. Só quando decompostos nas direcções de vibração do analisador interferem construtiva ou destrutivamente.



**Figura 67.** Extinção (NESSE, 2000). **(a)** Quando as direcções de vibração do mineral são paralelas às direcções de vibração do analisador e polarizador o mineral fica extinto em nicóis cruzados. **(b)** Se a platina for rodada, de forma que a direcção de vibração do mineral não coincida com a dos polarizadores, o mineral fica iluminado, apresentando cores de interferência.



**Figura 68.** A luz entrando num mineral com espessura  $d$  é dividida num raio lento e num raio rápido. No momento em que o raio lento sai do mineral o raio rápido já atravessou o mineral e viajou uma distância  $\Delta$ , designada por atraso (NESSE, 2000).

Para a luz branca ou policromática todos os comprimentos de onda estão presentes e cada um é dividido em raio lento e rápido. Para uma determinada espessura de um mineral, aproximadamente a mesma quantidade de atraso é produzida para todos os comprimentos de onda. Os dois raios para alguns comprimentos de onda alcançam o analisador em fase e são cancelados, enquanto os dois raios de outros comprimentos de onda alcançam o analisador fora de fase e são transmitidos. A combinação dos comprimentos de onda que passam no analisador produz cores de interferência.

**As cores de interferência dependem de três factores: orientação, espessura e birrefringência.**

As cartas de cores de interferência mostram cores de interferência produzidas para atrasos entre 0 e 1800nm. Esta sequência de cores é dividida em **ordens**, com os limites entre as ordens de 550 em 550nm de atraso.

#### **4.9. Placas acessórias**

As **placas acessórias, ou compensadores**, são utilizadas para determinar qual é a direcção do raio rápido e do raio lento no mineral. Esta informação é usada para determinar o **signal de alongamento** e também o **signal óptico**. As placas acessórias podem também ajudar a distinguir diferentes ordens de cores de interferência.

As placas acessórias mais utilizadas são as de gesso e as de mica. São constituídas por lâminas moscovite ou gesso. Porque qualquer destes minerais é anisotrópico, quando a luz os atravessa divide-se em dois raios, um lento e o outro rápido. Estes elementos ópticos são cuidadosamente montados no microscópio de forma a produzirem uma quantidade de atraso conhecida e de forma a que a direcção de vibração do raio lento se oriente na direcção NE-SW do microscópio, enquanto a direcção de vibração do raio rápido se orienta na direcção NW-SE do microscópio, ou seja, paralelamente ao eixo maior da placa acessória.

A **placa ou compensador de gesso** (Fig. 69a), também conhecida por placa vermelha de primeira ordem, é marcada com as seguintes designações: **Gips, Gyps, Rot I,  $1\lambda$ ,  $\Delta=550\text{nm}$**  ou  **$\Delta=537\text{nm}$** . Produz um atraso de 537 ou 550 nm, dependendo do fabricante, e dá uma cor de interferência carmesim (cor de transição de primeira para segunda ordem na carta de cores de interferência) para luz branca.

A **placa ou compensador de mica**, também designada por placa um quarto de comprimento de onda, pode estar marcada com as seguintes designações: **Mica, Glimmer,  $1/4\lambda$**  ou  **$\Delta=147\text{nm}$** . Produz um atraso de 150 nm e dá uma cor de interferência branca de primeira ordem.

Considere um mineral colocado na platina do microscópio com as direcções de vibração dos raios lento e rápido a 45° (lento – NE-SW, rápido – NW-SE) (Fig. 69b). A luz que passa através do mineral é dividida em dois raios e quando emerge o raio lento está atrasado de um valor  $\Delta_M$  relativamente ao raio rápido. Se a placa acessória for inserida, as direcções de vibração dos raios lento e rápido da placa serão paralela às direcções dos raios lento e rápido, respectivamente, do mineral. Quando o raio lento e o raio rápido do mineral entram na placa acessória, o raio lento fica atrasado uma distância adicional igual ao atraso  $\Delta_A$  da placa acessória. O atraso total é a soma dos dois

$$\Delta_T = \Delta_M + \Delta_A$$

e a cor de interferência aumenta. Se o mineral produz um atraso de 250 nm (branco de primeira ordem) e se usarmos a placa de gesso ( $\Delta_A=550\text{nm}$ ) o atraso total é de 800 nm e a cor de interferência observada sobe para amarelo de segunda ordem. Assim,

adição de atrasos = lento sobre lento.

Na Figura 69c, o mineral está rodado de forma que a direcção de vibração do raio rápido é paralela à direcção de vibração do raio lento da placa acessória e vice versa. O raio lento no mineral torna-se o raio rápido na placa acessória. O atraso total produzido pelo mineral e placa acessória é o valor absoluto da diferença entre os atrasos do mineral e da placa de gesso

$$\Delta_T = |\Delta_M - \Delta_A|.$$

Se o mineral produz um atraso de 250 nm e é usada a placa de gesso ( $\Delta_A=550\text{nm}$ ), o atraso total será de 300 nm e a cor de interferência produzida é um branco amarelado. Assim,

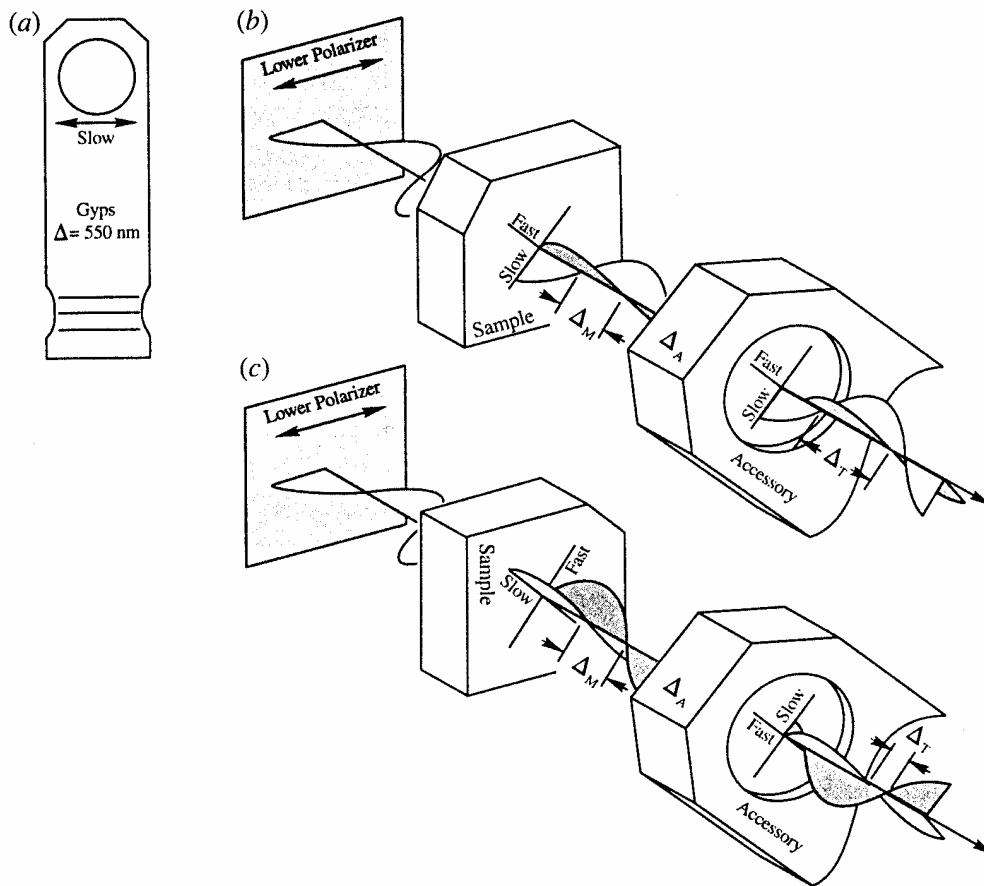
subtração de atrasos = lento sobre rápido.

#### 4.10. Sinal de alongamento

Os termos alongamento negativo e positivo são frequentemente utilizados na descrição dos minerais. **Sinal de alongamento negativo** significa que o raio rápido vibra paralelamente ao eixo maior de um mineral alongado. **Sinal de alongamento positivo** significa que o raio lento vibra paralelamente ao eixo maior do mineral. Sinal de alongamento é diferente de sinal óptico. Para determinar o sinal de alongamento procede-se da seguinte forma:

- Colocar o mineral com o traço de uma face e/ou superfície de clivagem paralelo ao fio N-S do retículo (Fig. 70a). Rodar a platina até o mineral extinguir (Fig. 70b).
- Rodar a platina 45°, a partir da posição de extinção, no sentido dos ponteiros do relógio (Fig. 70c). Inserir o compensador. Observe a cor de interferência. Se os atrasos se adicionam, o raio lento do mineral está paralelo ao raio lento do compensador, a cor sobe e o mineral tem

**sinal de alongamento positivo**. Se os atrasos se subtraem, o raio rápido do mineral está paralelo ao raio lento do compensador e o mineral tem  **sinal de alongamento negativo**.



**Figura 69.** Placas acessórias ou compensadores (NESSE, 2000). **(a)** Compensador de gesso. O elemento óptico é uma lâmina de gesso ou quartzo cuja espessura produz um atraso  $\Delta_A=550$  nm. A direcção de vibração do raio lento está indicada. **(b)** Amostra de mineral orientada de forma que os raios lento e rápido coincidem com os do compensador. O atraso total produzido pela amostra e compensador é  $\Delta_T=\Delta_M+\Delta_A$ . **(c)** A amostra está orientada de forma que a direcção de vibração do raio lento é paralela à direcção de vibração do raio rápido do compensador. O atraso total  $\Delta_T$  é igual a  $|\Delta_M-\Delta_A|$ .

#### 4.11. Ângulo de extinção

**O ângulo entre o traço de uma face ou da clivagem de um mineral e a direcção de vibração é uma propriedade diagnóstica designada por ângulo de extinção.**

O ângulo de extinção medido num mineral específico depende da sua orientação na amostra. O ângulo de extinção diagnóstico é medido em secções que apresentam atraso máximo ou cor de interferência mais elevada. Estas secções são secções principais paralelas ao eixo óptico, ou seja, nestas secções o eixo óptico é horizontal.

Para determinar o ângulo de extinção procede-se da seguinte forma:

- Rodar a platina do microscópio até que o traço de uma face ou da clivagem do mineral esteja alinhado com o fio N-S do retículo (Fig. 70a). Registrar a leitura ( $g_1$ ) no goniómetro da platina.

- Rodar a platina do microscópio (nos sentidos retrógrado e directo) até o mineral extinguir. Registe a nova leitura  $g_2$ , correspondente ao menor ângulo medido. O ângulo de extinção é a diferença entre  $g_1$  e  $g_2$ . Deve-se especificar se a leitura foi feita em relação ao raio lento ou rápido, determinando o sinal de alongamento. Por exemplo, se o ângulo medido for de  $12^\circ$  em relação ao raio lento, o ângulo de extinção deve ser indicado da seguinte forma:  $n_g^c=12^\circ$ .

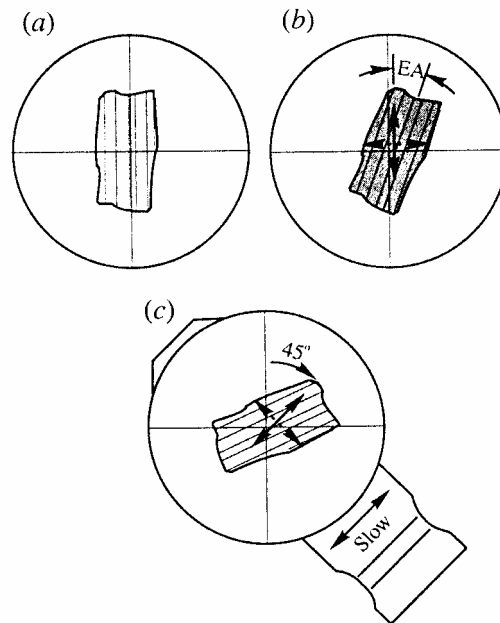
#### Tipos de extinção

**Extinção recta ou paralela** quando o traço da clivagem e/ou de uma face estão paralelos ao fio N-S do retículo o mineral está extinto (Fig. 71a); o ângulo de extinção é  $0^\circ$ ; quer o raio lento, quer o raio rápido podem ser paralelos ao traço da clivagem ou da face do mineral.

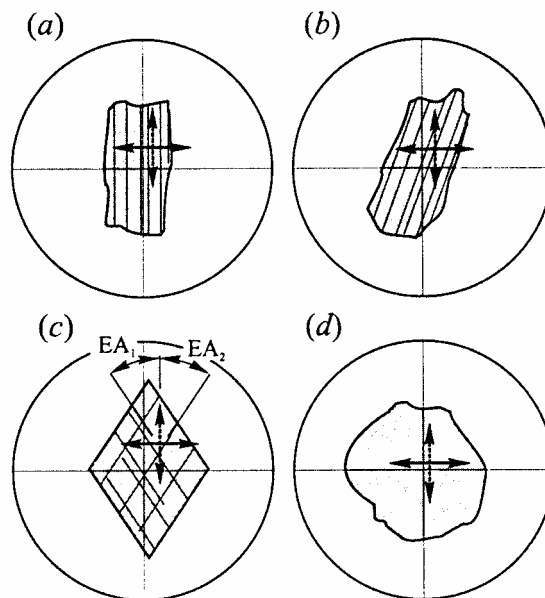
**Extinção oblíqua** o mineral está extinto quando o traço da clivagem e/ou de uma face fazem um ângulo com o fio N-S do retículo (Fig. 71b); o ângulo de extinção é superior a  $0^\circ$  e é medido como se descreveu atrás; as direcções de vibração do mineral também não são paralelas aos traços da clivagem e/ou faces.

**Extinção simétrica** pode ser observada em minerais que apresentam duas clivagens ou duas faces distintas (Fig. 71c); se os ângulos de extinção  $EA_1$  e  $EA_2$ , medidos entre as clivagens ou faces do cristal e a mesma direcção de vibração, forem iguais a extinção diz-se simétrica.

Nos grãos de minerais anédricos ou sem clivagens não existem traços de referência para determinar o ângulo de extinção (Fig. 71d). Podemos observar que o grão extingue quatro vezes durante uma rotação completa da platina, mas não podemos determinar o ângulo de extinção.



**Figura 70.** Determinação do sinal de alongamento e ângulo de extinção (NESSE, 2000). **(a)** Grão orientado com a clivagem paralela ao fio N-S do retículo. **(b)** Rotação da platina para obter extinção do mineral. Nesta posição uma das direcções de vibração do mineral é paralela ao eixo N-S. O ângulo de extinção é o ângulo EA. **(c)** Rotação da platina  $45^\circ$  no sentido dos ponteiros do relógio. A direcção de vibração do mineral está orientada NE-SW. Inserir a placa acessória. Se os atrasos se adicionam o mineral tem alongamento positivo, se os atrasos se subtraem tem alongamento negativo.



**Figura 71.** Grãos de minerais em posição de extinção (NESSE, 2000). **(a)** Extinção recta. **(b)** Extinção oblíqua. **(c)** Extinção simétrica. **(d)** Num grão anédrico e sem clivagens não é possível medir o ângulo de extinção.

Alguns grãos de minerais não apresentam extinção uniforme devido a **deformação** ou **zonamento químico**. Quando os grãos se apresentam deformados, diferentes partes do grão extinguem em diferentes momentos da rotação da platina. Se a extinção segue um padrão ondulado é designada por **extinção ondulante**. Muitos minerais, como a plagioclase, apresentam zonamento químico. Porque o ângulo de extinção pode ser determinado pela composição química nos minerais dos sistemas monoclinico e triclinico, o ângulo de extinção pode variar sistematicamente com a composição, de forma que o centro do grão pode apresentar um ângulo de extinção e o bordo outro. Os minerais que apresentam este tipo de extinção dizem-se **zonados**.

### **Extinção em minerais uniaxiais**

Os minerais dos sistemas tetragonal e hexagonal são, normalmente, prismáticos e alongados paralelamente ao eixo **c**. As formas comuns são prismas paralelos a **c**, pinacóides perpendiculares a **c** e pirâmides. Os minerais do sistema trigonal são, normalmente, romboédricos. As clivagens podem ser paralelas a qualquer uma destas formas.

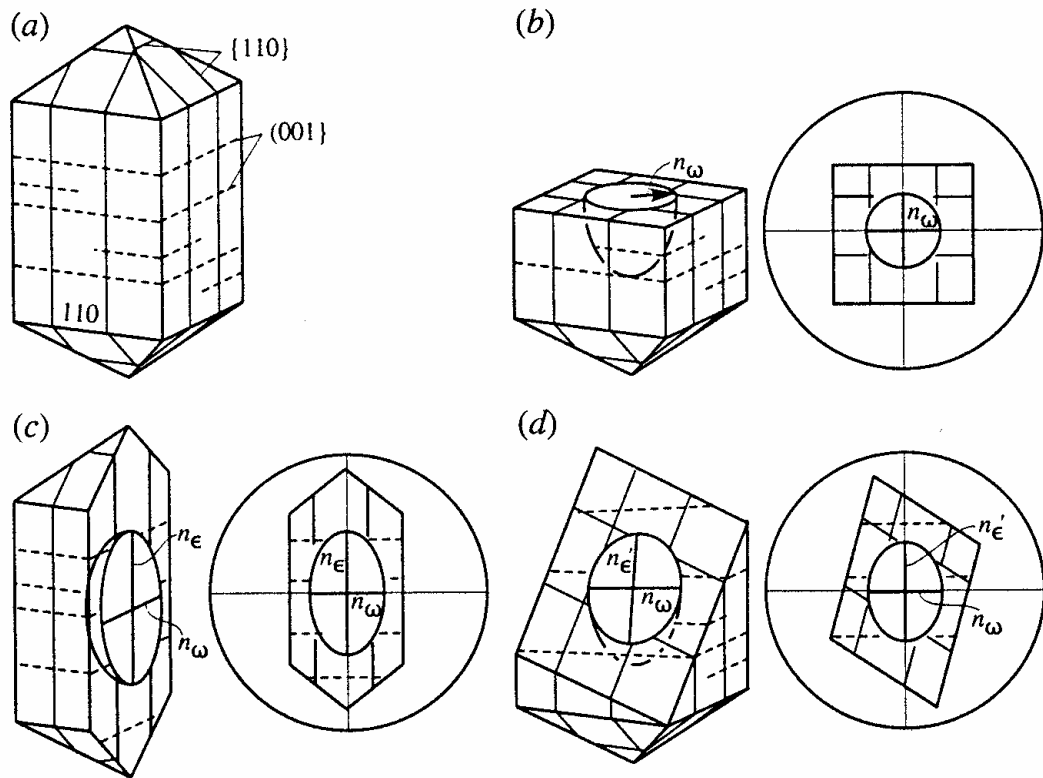
Na Figura 72 mostra-se um mineral do sistema tetragonal observado em secções com diferentes orientações, como acontece numa lâmina delgada. Numa secção paralela ao plano de clivagem {001} o eixo óptico é vertical (Fig. 72b). A secção da indicatriz é circular de forma que o mineral se comporta como isotrópico, permanecendo extinto durante a rotação completa da platina. Uma secção com birrefringência mais elevada terá o eixo **c** paralelo à platina do microscópio e mostra extinção paralela aos traços das clivagens {001} e {110} (Fig. 72c). Esta é uma secção principal da indicatriz e os índices de refração são  $n_{\omega}$  e  $n_{\epsilon}$ . Numa secção orientada ao acaso a birrefringência é intermédia e a extinção paralela ao traço {001} e oblíqua relativamente aos traços da clivagem {110} (Fig. 72d).

### **Extinção em minerais biaxiais**

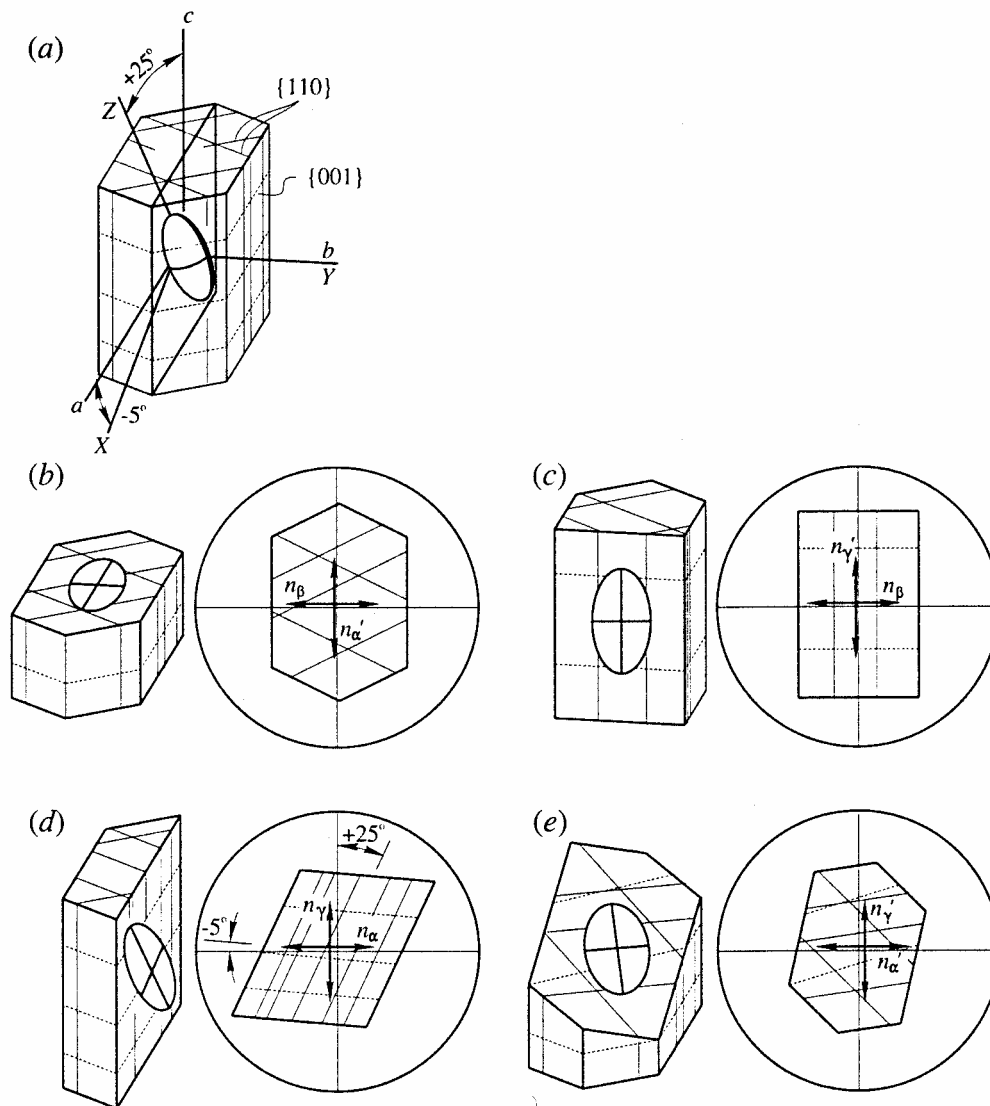
Os minerais ortorrômbicos apresentam extinção recta em secções paralelas a (100), (010), simétrica em secções paralelas a (001) e oblíqua em secções orientadas ao acaso. Os grãos com cores de interferência máximas apresentam sempre extinção paralela.

Nos minerais monoclinicos a indicatriz orienta-se, normalmente, com **Y** paralelo a **b**. Nos minerais com esta orientação, como na maioria das anfíbolos e piroxenas, as secções com cores de interferência ou atraso máximos têm ângulos de extinção que indicam a relação entre os eixos X e Z da indicatriz e os eixos cristalográficos **a** e **c**, respectivamente (Fig. 73d).

Os cristais triclinicos apresentam extinção oblíqua na maioria das secções porque os eixos da indicatriz e os eixos cristalográficos não são paralelos.



**Figura 72.** Extinção num mineral tetragonal (NESSE, 2000). **(a)** Mineral mostrando as direcções de clivagem segundo o pinacóide  $\{001\}$  (a tracejado) e o prisma  $\{110\}$  (traço cheio). **(b)** Corte paralelo à secção circular da indicatriz. **(c)** Corte paralelo a uma secção principal da indicatriz. **(d)** Secção orientada ao acaso, como a maioria das secções dos grãos de minerais em lâmina delgada.



**Figura 73.** Extinção num mineral monoclinico (NESSE, 2000). **(a)** Mineral mostrando as direcções de clivagem segundo o pinacóide  $\{001\}$  (a tracejado) e o prisma  $\{110\}$  (traço cheio). A orientação da indicatriz é  $Y=b$ ,  $Z\wedge c=25^\circ$  e  $X\wedge a=-5^\circ$ . **(b)** Secção paralela ao plano de clivagem  $\{001\}$ . A extinção é simétrica. **(c)** Secção paralela a  $\{100\}$  mostrando extinção paralela a ambos os traço da clivagem. **(d)** Secção paralela a  $\{010\}$  apresentando cores de interferência máximas. A extinção é de  $25^\circ$  (o ângulo é  $Z\wedge c$ ), medida relativamente ao traço da clivagem  $\{110\}$  e  $5^\circ$  (o ângulo é  $X\wedge a$ ), medido relativamente ao traço da clivagem  $\{001\}$ . **(e)** Secção orientada ao acaso com extinção oblíqua relativamente a todos os traços da clivagem.

#### 4.12. Pleocroísmo

**O pleocroísmo é uma propriedade óptica exibida por alguns minerais e observada em nicóis paralelos, que se traduz na mudança de cor durante a rotação da platina.** A cor muda porque os raios lento e rápido são absorvidos diferencialmente quando atravessam o mineral. Quando a direcção de vibração do raio rápido é paralela ao polarizador, toda a luz passa como raio rápido e o mineral apresenta uma determinada cor. Quando a direcção de vibração do raio lento é paralela ao polarizador, o mineral apresenta a cor do raio lento. Se a platina for rodada para permitir a passagem de ambos os raios a cor é tipicamente intermédia.

##### **Minerais isotrópicos**

Os minerais isotrópicos não são pleocróicos porque não experimentam dupla refacção. Em nicóis paralelos os minerais isotrópicos apresentam uma cor uniforme durante a rotação da platina.

##### **Minerais uniaxiais**

Os minerais uniaxiais coloridos são, normalmente pleocróicos. Para descrever o pleocroísmo é suficiente identificar a cor dos raios  $\omega$  e  $\epsilon$ . Por exemplo, o pleocroísmo da turmalina (variedade escorlite) pode ser descrito da seguinte forma:  $\omega$ =verde escuro e  $\epsilon$ =verde pálido. Uma convenção alternativa é identificar qual do raio é mais fortemente absorvido e, por isso tem cor mais escura:  $\omega > \epsilon$ . O pleocroísmo pode ser descrito como forte ou fraco, dependendo da intensidade da cor e da extensão da mudança de cor. Um grão que apresente cores de interferência ou atraso máximos em nicóis cruzados mostra, em nicóis paralelos, as cores segundo  $\epsilon$  e  $\omega$  durante a rotação da platina.

##### **Minerais biaxiais**

Para descrever o pleocroísmo de minerais biaxiais é necessário especificar três cores: segundo os eixos X, Y e Z da indicatriz. Por exemplo, o pleocroísmo da hornblenda pode ser descrito da seguinte forma: X=amarelo, Y=verde pálido e Z=verde escuro. Uma convenção alternativa, mas com menos informação, é:  $Z > Y > X$ . As secções com cores de interferência e atraso máximos mostram, em nicóis paralelos, as cores segundo X e Z durante a rotação da platina. Antes de caracterizar o pleocroísmo é conveniente determinar o sinal de alongamento para identificar as direcções dos raios lento e rápido. Se a direcção de vibração do raio lento estiver paralela ao fio N-S do retículo, o mineral exhibe, em nicóis paralelos, a cor associada com Z. Rodando 90° observamos a cor associada com X.

#### 4.13. Figuras de interferência

Uma **figura de interferência** é obtida para determinar se um mineral é uniaxial ou biaxial e, também, para determinar o seu **sinal óptico** (positivo ou negativo). Se o mineral for biaxial o ângulo 2V também pode ser medido. A figura de interferência também permite confirmar a orientação das secções. Para fazer uma figura de interferência deve-se:

- Focar o grão do mineral com a objectiva de maior ampliação.
- Introduzir o condensador auxiliar e voltar a focar, se necessário. Inserir o analisador.
- Inserir a lente de Bertrand. A figura de interferência pode também ser observada sem a lente de Bertrand, removendo a ocular e olhando directamente pelo tubo do microscópio.

A figura de interferência é formada próximo da superfície superior da objectiva e é constituída por um padrão de cores de interferência, designado por **isocromáticas**, ao qual se sobrepõem bandas escuras, designadas por **isogiras**. A natureza da figura de interferência e o seu comportamento à medida que a platina é rodada depende da orientação do grão do mineral e do sistema cristalográfico. As figuras de interferência são diferentes nos minerais uniaxiais e biaxiais.

##### 4.13.1. Figuras de interferência uniaxiais

Uma figura de interferência do eixo óptico uniaxial é produzida se o eixo óptico do mineral uniaxial for perpendicular à platina do microscópio (Fig.74). Um grão com um eixo óptico vertical deve apresentar as cores de interferência mais baixas de todos os grãos da amostra. As **isogiras** formam uma cruz negra sobreposta num padrão circular de **isocromáticas**. O ponto central, onde se cruzam as isogiras, é designado por melátopo e marca o ponto de emergência do eixo óptico. As cores de interferência aumentam de ordem a partir do melátopo; cores de primeira ordem baixas aparecem próximo do melátopo. Se o eixo óptico for perfeitamente vertical a figura de interferência não muda durante a rotação completa da platina. **A presença de um só melátopo indica que o mineral é uniaxial.** Os minerais biaxiais produzem figuras de interferência com dois melátopos.

Na Figura 75 mostra-se a formação das isocromáticas. O condensador auxiliar proporciona luz fortemente convergente que atravessa o mineral e é recolhida pela objectiva. A luz que segue o trajecto 1, paralelo ao eixo óptico, não se divide em dois raios e sai do mineral com um atraso igual a zero, dando origem ao melátopo. A luz que segue o trajecto 2 experimenta atraso moderado porque o ângulo que faz com o eixo óptico é pequeno. A luz que segue o trajecto 3, faz um ângulo maior com o eixo óptico, percorre uma distância maior no mineral, logo o atraso é proporcionalmente maior e a birrefringência também. Porque as propriedades

ópticas são simétricas em torno do eixo óptico, anéis de igual atraso e cor de interferência formam-se em torno do melátoto. Os grãos de minerais mais espessos ou que têm maior birrefringência mostram mais isocromáticas do que os grãos finos ou com baixa birrefringência.

As isogiras formam-se onde as direcções de vibração na figura de interferência são N-S e E-W. São áreas de extinção. A Figura 76 mostra, esquematicamente, as direcções de vibração para luz fortemente convergente que penetra a indicatriz uniaxial. Os raios ordinários ( $\omega$ ) vibram paralelamente aos paralelos da indicatriz e os raios extraordinários ( $\epsilon'$ ) vibram paralelamente aos meridianos da indicatriz. Estas direcções de vibração são transportadas para a figura de interferência (Fig. 76a). Os raios extraordinários ( $\epsilon'$ ) vibram paralelamente a linhas radiais simétricas em torno do melátoto e os raios ordinários ( $\omega$ ) vibram tangentes às isocromáticas circulares.

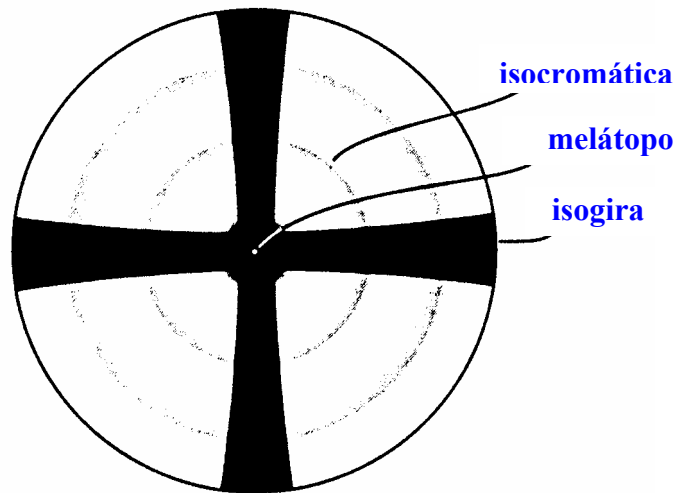
### **Figura de interferência descentrada**

Se o eixo óptico estiver inclinado a figura de interferência não aparecerá centrada no campo. Se o eixo óptico fizer um ângulo até  $30^\circ$ , relativamente à vertical, o melátoto será visível no campo (Fig. 77) e a figura de interferência designa-se por **figura de eixo óptico descentrado**.

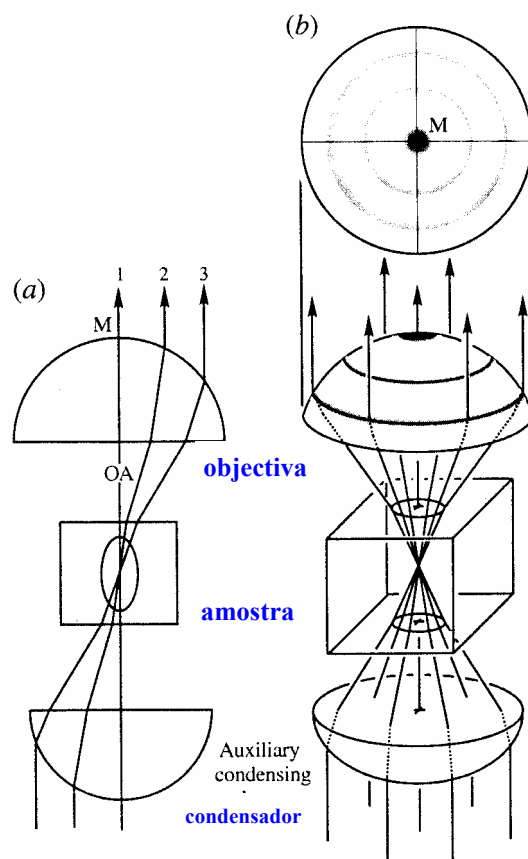
Se o eixo óptico fizer um ângulo superior a  $30^\circ$ , relativamente à vertical, o melátoto não será visível no campo (Fig. 78a) e a figura de interferência designa-se por **figura descentrada**. Os quatro braços da isogira passam paralelamente aos fios do retículo na sequência observada na Figura 78b. Esta é a figura de interferência mais comum quando não há cuidado na selecção dos grãos.

### **Figura “flash”**

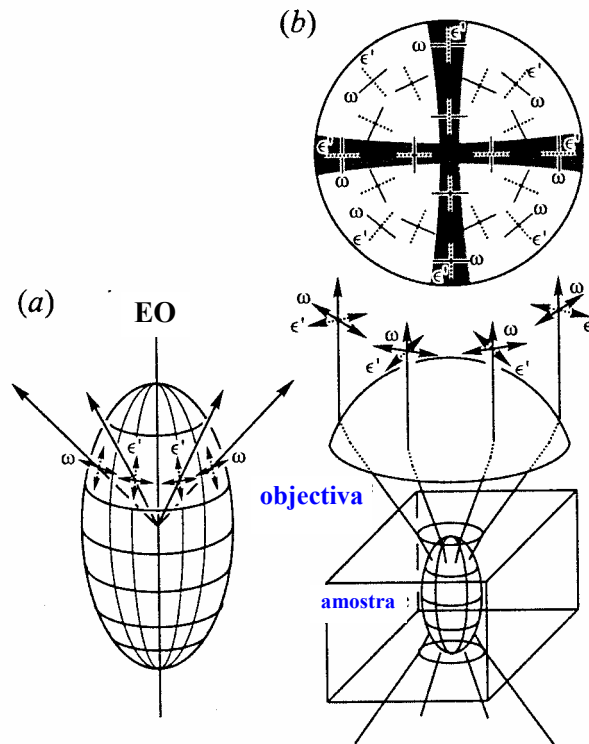
Se um grão de um mineral está orientado paralelamente à platina do microscópio obtém-se uma **figura “flash”** (Fig. 79). Estes grãos apresentam cores de interferência máximas. Estas figuras de interferência são caracterizadas por isogiras largas que ocupam o campo quase todo quando o eixo óptico está orientado E-W ou N-S. Se rodarmos levemente o campo as isogiras dividem-se em dois segmentos que abandonam o campo a partir dos quadrantes para onde o eixo óptico está a ser rodado. A designação destas figuras deve-se ao facto de as isogiras desaparecerem e aparecerem rapidamente com a rotação da platina. Esta figura apenas confirma que o eixo óptico é aproximadamente horizontal, mas não é usada para determinar o carácter óptico e o sinal óptico. Uma figura quase idêntica pode ser produzida por minerais biaxiais.



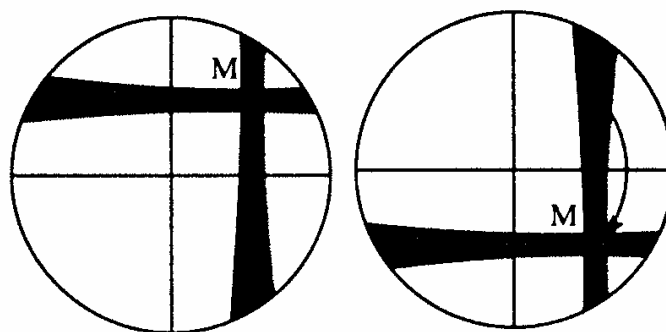
**Figura 74.** Figura de interferência uniaxial com eixo óptico vertical (NESSE, 2000).



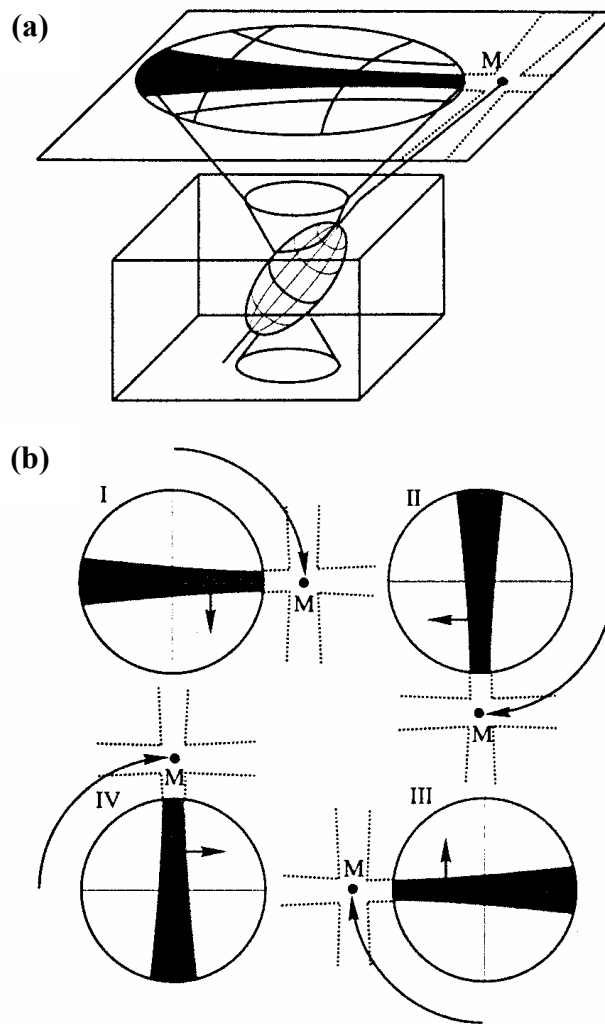
**Figura 75.** Formação de isocromáticas (NESSE, 2000). **(a)** A luz que segue a trajetória 1 emerge no ponto M (melátopo) com um atraso igual a zero porque é paralela ao eixo óptico. As trajetórias 2 e 3 produzem atrasos progressivamente maiores porque tanto a birrefringência como o comprimento do trajeto na amostra aumentam. **(b)** As propriedades ópticas são simétricas em torno do eixo óptico, por isso, são produzidos anéis de igual atraso em torno do melátopo.



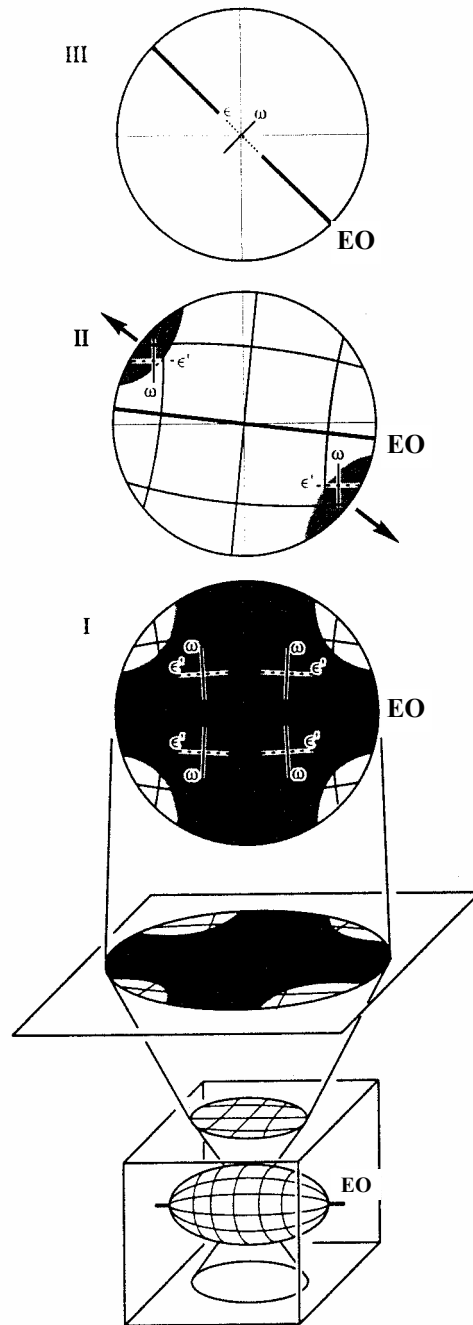
**Figura 76.** Formação de isogiras (NESSE, 2000). **(a)** Direcções de vibração da luz emergindo do centro de uma indicatriz uniaxial. Os raios ordinários vibram paralelamente aos paralelos e os extraordinários aos meridianos. **(b)** Luz fortemente convergente que atravessa um grão de mineral com eixo óptico vertical e sai com um padrão de vibração simétrico em torno do melátopo. Os raios extraordinários vibram paralelamente a linhas radiais e os raios ordinários vibram tangentes às isocromáticas circulares. As isogiras formam-se onde as direcções de vibração na figura são paralelas às direcções de vibração do polarizador e analisador. São áreas de extinção.



**Figura 77.** Figura de eixo óptico descentrado (NESSE, 2000). À medida que a platina roda o melátopo desliza no campo no sentido indicado pela seta na figura. As isogiras e isocromáticas permanecem centradas relativamente ao melátopo. As isogiras mantêm a orientação N-S e E-W.



**Figura 78.** Figura uniaxial descentrada (NESSE, 2000). **(a)** Amostra de mineral com o eixo óptico inclinado mais de  $30^\circ$  relativamente à vertical. O melátoto está fora do campo. **(b)** A rotação da platina origina o deslizamento das isogiras paralelamente aos fios N-S e E-W do retículo, de acordo com a sequência observada na figura. A parte mais fina da isogira aponta para o melátoto.



**Figura 79.** Figura “flash” (NESSE, 2000). O eixo óptico (EO) é paralelo à platina do microscópio. No esquema I o eixo óptico tem direcção E-W. A isogira é larga porque as direcções de vibração dos raios  $\omega$  e  $\epsilon'$  são paralelas ao analisador e polarizador. No esquema II a platina foi rodada alguns graus no sentido dos ponteiros do relógio. As isogiras dividem-se rapidamente e saem do campo. No esquema III o eixo óptico tem direcção NW-SE.

### **Determinação do sinal óptico**

A figura de interferência do eixo óptico deve ser usada para determinar o sinal óptico, porque as direcções de vibração dos raios ordinário e extraordinário são conhecidas em cada ponto da figura. Considere os quadrantes SE e NW na Figura 80. Os raios ordinários vibram NE-SW e os raios extraordinários vibram NW-SE. Se inserirmos um compensador (raio lento no compensador vibra NE-SW) e a ordem da cor de interferência nos quadrantes SE e NW decrescer (subtracção de atrasos), o raio ordinário é o raio rápido e o mineral tem sinal óptico positivo (Fig. 80a). Se a ordem da cor de interferência aumenta nos quadrantes SE e NW (adição de atrasos) o raio ordinário é o raio lento e o mineral tem sinal óptico negativo (Fig. 80b). Normalmente, observa-se, com um compensador de gesso, a cor **azul**, nos quadrantes NE e SW, e **amarelo**, nos quadrantes NW e SE, se o mineral tem sinal óptico positivo e o inverso se o mineral tem sinal óptico negativo.

#### **4.13.2. Figuras de interferência biaxiais**

Os minerais biaxiais podem ser distinguidos dos uniaxiais pelo exame da figura de interferência em secções devidamente orientadas. O sinal óptico e o ângulo  $2V$  também podem ser determinados.

##### **Figura da bissectriz aguda**

A **figura de interferência da bissectriz aguda** (Fig. 81) é obtida se a bissectriz aguda (X ou Z, dependendo do sinal óptico) for perpendicular à platina do microscópio. Os grãos com esta orientação mostram cores de interferência baixas a intermédias (secção XY na Figura 66a). Se o ângulo  $2V$  for inferior a  $50$  ou  $60^\circ$ , os melátapos, correspondentes aos pontos de emergência dos eixos ópticos, são observados. A figura de interferência é constituída por isogiras, que mudam de forma à medida que a platina é rodada, sobrepostas num padrão de isocromáticas.

As isocromáticas formam um padrão oval, ou em oito, em torno dos melátapos (Fig. 82). Apenas a luz com a direcção dos eixos ópticos experimenta atraso igual a zero. A birrefringência aumenta para trajectórias inclinadas em relação aos eixos ópticos, de forma que o atraso aumenta com o afastamento relativamente aos melátapos, formando padrões ovais. Os minerais espessos ou com maior birrefringência apresentam mais isocromáticas do que os mais finos e com menor birrefringência. O padrão das isocromáticas permanece fixo, relativamente aos melátapos, com a rotação da platina.

A forma das isogiras muda durante a rotação da platina. As direcções de vibração na figura podem ser derivadas de forma idêntica à das figuras uniaxiais. A Figura 83 mostra a indicatriz de um mineral biaxial negativo. Notar que, se o ângulo óptico ( $2V$ ) se aproxima de

zero, a indicatriz e as direcções de vibração assemelham-se às de um mineral uniaxial negativo. Na Figura 83b as direcções de vibração da luz são projectadas na superfície do mineral e na figura de interferência.

Se o plano óptico estiver orientado E-W (Fig. 83c) as isogiras, definidas por áreas da figura com direcções de vibração E-W e N-S, formam uma cruz com o braço perpendicular ao traço do plano óptico mais largo. A posição dos melátapos é marcada pelo estreitar das isogiras.

Se o plano óptico for rodado as isogiras dividem-se em dois segmentos que parecem girar em torno das posições dos melátapos (Fig. 83d). Quando o traço do plano óptico está a  $45^\circ$  as isogiras formam arcos hiperbólicos cujos vértices são os melátapos (Fig. 83e). As isogiras são mais estreitas nos melátapos e alargam-se no sentido do limite do campo.

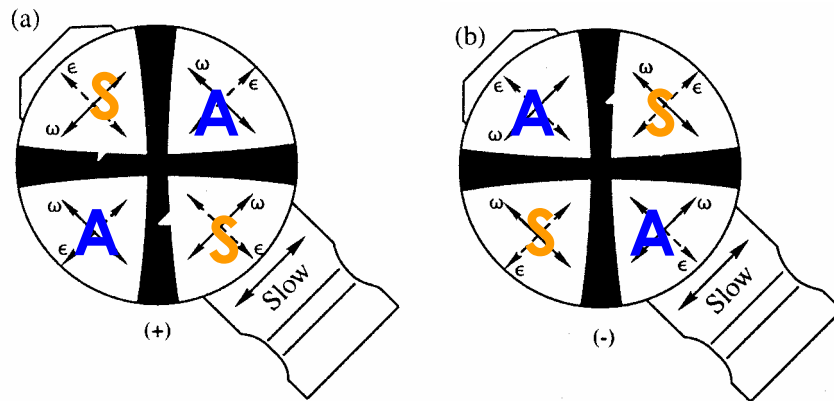
### **Figura de eixo óptico**

Uma **figura de interferência de eixo óptico** é produzida quando um dos eixos é vertical. Os grãos com esta orientação apresentam atraso mínimo ou zero. O melátapo correspondente ao eixo óptico está centrado no campo. O outro melátapo pode observar-se no campo se  $2V$  for inferior a  $30^\circ$ . Se o  $2V$  for pequeno a figura de interferência parece uma figura de bissectriz aguda descentrada (Fig. 84a).

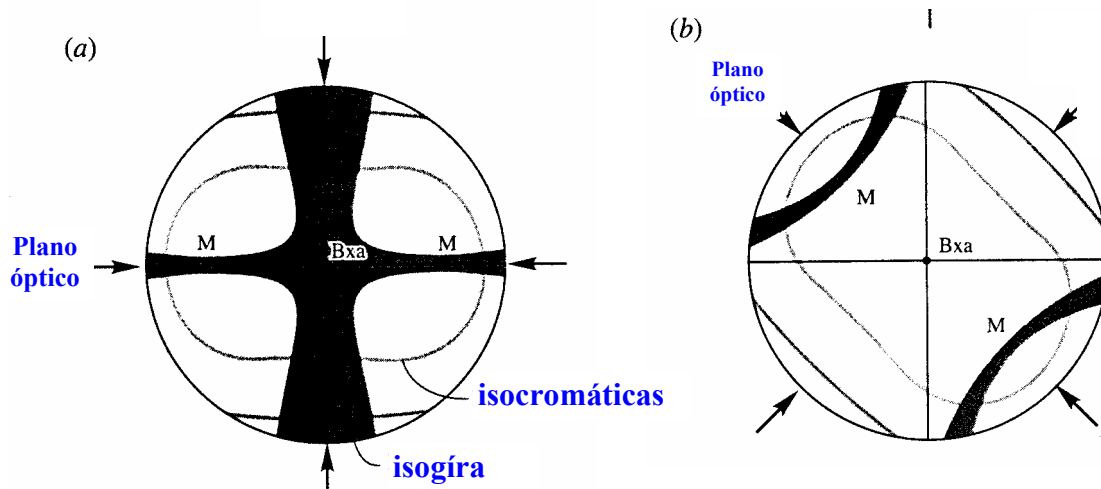
Se o  $2V$  é superior a  $60^\circ$  a figura de interferência tem o aspecto mostrado na Figura 84b. Quando o plano óptico está orientado N-S ou E-W apenas se observa um braço da isogira. Se a platina for rodada no sentido dos ponteiros do relógio, a isogira gira em torno do melátapo no sentido contrário ao dos ponteiros do relógio e vice-versa. Quando o traço do plano óptico está a  $45^\circ$ , a isogira mostra curvatura máxima. A bissectriz aguda posiciona-se do lado convexo da isogira.

### **Figura de bissectriz obtusa**

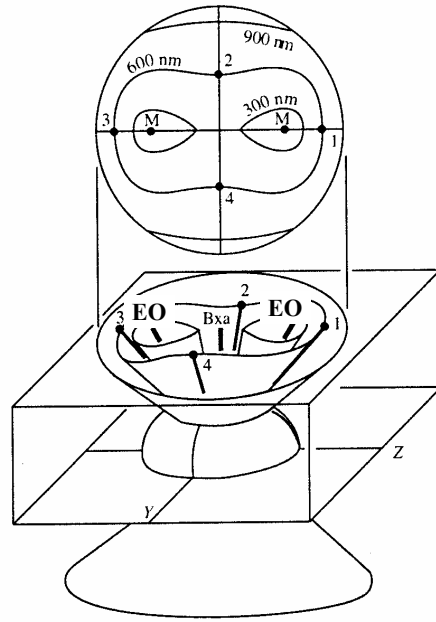
**Figuras de interferência de bissectriz obtusa** (Fig. 85) são produzidas quando a bissectriz obtusa é perpendicular à platina do microscópio. Os grãos com esta orientação apresentam atraso intermédio. Porque o ângulo entre  $B_{xo}$  e os eixos ópticos deve ser superior a  $45^\circ$  os melátapos estarão fora do campo. O padrão de isocromáticas e a geometria das direcções de vibração são essencialmente os mesmos da figura de bissectriz aguda. As isogiras formam uma cruz se o plano óptico tem orientação E-W ou N-S. Uma rotação de  $5$  a  $15^\circ$  da platina é suficiente para as isogiras deixarem o campo. Para um  $2V$  igual a  $90^\circ$  as figuras de bissectriz aguda e obtusa são muito similares. Se  $2V$  for pequeno a figura de bissectriz obtusa será muito semelhante a uma figura “flash”.



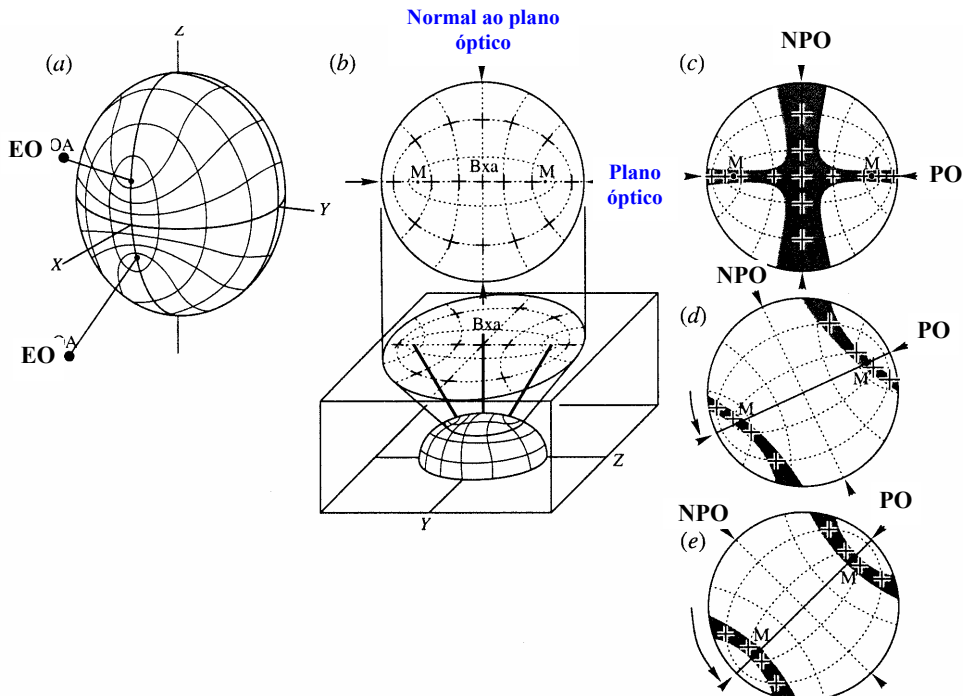
**Figura 80.** Determinação do sinal óptico em minerais uniaxiais (NESSE, 2000). A letra A indica que os atrasos se adicionam e a letra S indica que os atrasos se subtraem (ver Fig. 76). **(a)** Sinal óptico positivo. **(b)** Sinal óptico negativo.



**Figura 81.** Figura de interferência biaxial da bissectriz aguda (NESSE, 2000). Os melátapos M marcam os pontos de emergência dos eixos ópticos e a bissectriz aguda (Bxa) é o ponto central do campo. As isocromáticas formam um padrão oval ou em oito centrado nos melátapos. **(a)** As isogíras formam uma cruz quando o traço do plano óptico está tem direcção E-W. **(b)** Plano óptico rodado 45°. Com a rotação da platina as isogíras dividem-se em dois segmentos em forma de arco, centrados nos melátapos.



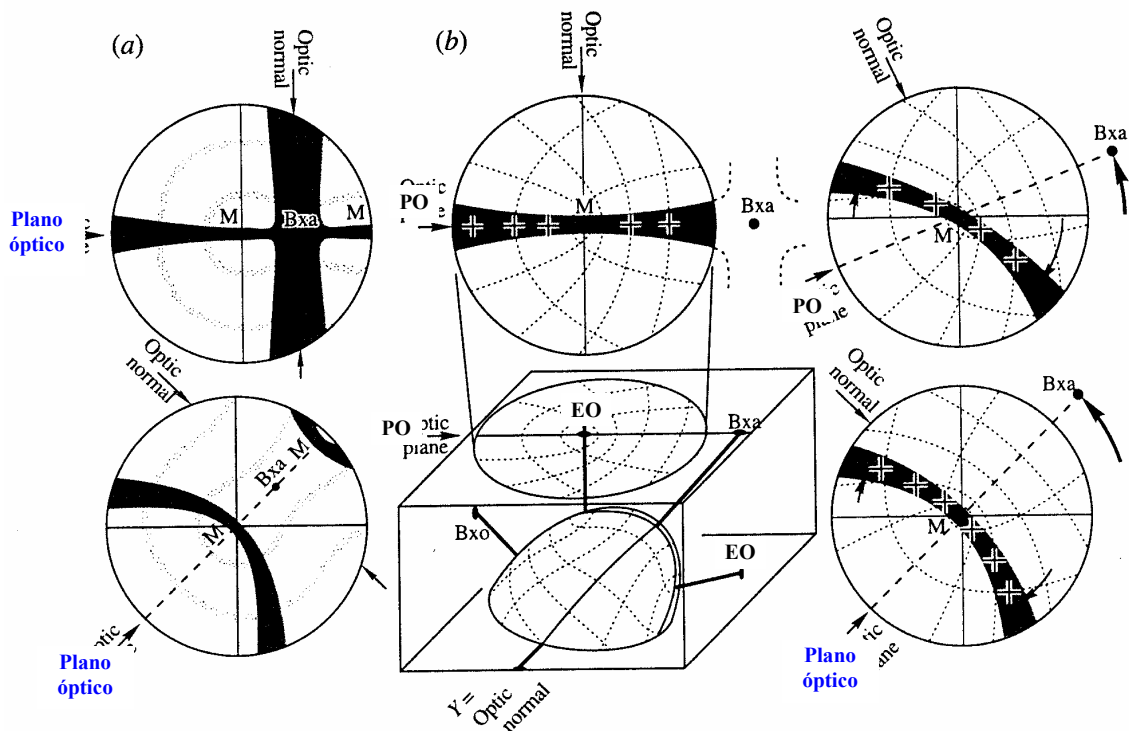
**Figura 82.** Formação de isocromáticas em minerais biaxiais (NESSE, 2000). A luz que segue a trajetória dos eixos ópticos emerge nos melátos (M) com atraso zero. As isocromáticas formam-se, na figura de interferência, ao longo de bandas de igual atraso. A luz mais inclinada em relação ao eixo óptico desenvolve maior atraso e a luz menos inclinada em relação ao eixo óptico desenvolve menor atraso.



**Figura 83.** Formação de isogiras (NESSE, 2000). **(a)** Direções de vibração projectadas na indicatriz biaxial. **(b)** Direções de vibração projectadas na superfície do mineral e na figura de interferência. As isogiras são áreas de extinção. **(c)** Plano óptico (OP) orientado E-W. **(d)** Divisão das isogiras em dois segmentos devido à rotação da platina. **(e)** Plano óptico (OP) orientado NE-SW. As isogiras são hipérbolas centradas nos melátos.

## Figura “flash”

Uma **figura “flash”** é produzida quando os eixos ópticos e a bissetriz aguda são paralelos à platina do microscópio. As secções que produzem esta figura são secções principais XZ (ver Figura 66a) e, por isso, apresentam cores de interferência máximas. O padrão das direcções de vibração na figura é quase rectilíneo (Fig. 86a), sendo muito semelhante à figura “flash” dos minerais uniaxiais (ver Figura 79). Quando os eixos X e Z da indicatriz estão orientados segundo as direcções N-S e E-W o campo fica ocupado por uma cruz larga. Se a platina for rodada alguns graus (Fig. 86b) as isogiras dividem-se em dois segmentos curvos que saem do campo nos quadrantes em direcção aos quais a bissetriz aguda está a ser rodada. Nos minerais com  $2V$  próximo de  $90^\circ$  as isogiras em forma de cruz difusa simplesmente se desvanecem quando a platina é rodada. A quantidade de rotação requerida para que as isogiras abandonem completamente o campo é inferior a  $5^\circ$ .



**Figura 84.** Figuras de interferência de eixo óptico (NESSE, 2000). **(a)** O ângulo  $2V$  é inferior a  $30^\circ$ . Os dois melátos estão no campo e a figura de interferência assemelha-se a uma figura de bissetriz aguda descentrada. **(b)** Ângulo  $2V$  maior. O segundo melátoto está fora do campo. Na figura da esquerda mostra-se a orientação da indicatriz e as direcções de vibração na figura de interferência, com o plano óptico orientado E-W. Na figura da direita mostra-se o movimento das isogiras quando a platina é rodada no sentido contrário ao do movimento dos ponteiros do relógio. Notar que as isogiras giram no sentido oposto ao do movimento da platina.

## Figura descentrada

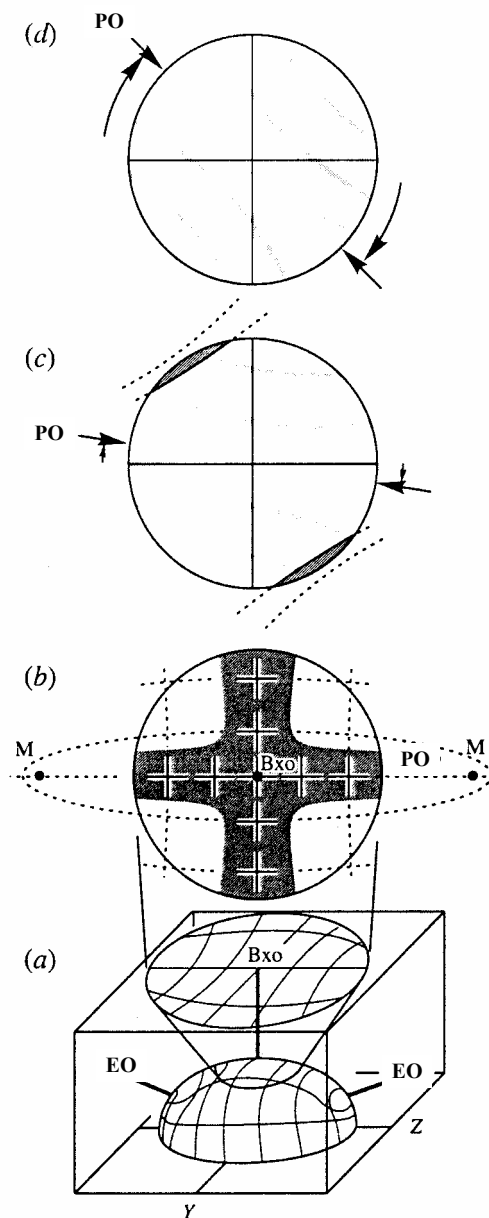
Os grãos com orientações aleatórias apresentam **figuras de interferência descentradas**. Na Figura 87 mostra-se uma figura descentrada típica. À medida que a platina é rodada o padrão de isocromáticas gira em torno do melátopo e as isogiras varrem o campo numa direcção oblíqua aos fios do retículo (comparar com a Figura 78). A terminação mais larga da isogira move-se mais rapidamente do que a terminação mais estreita e o sentido de rotação da isogira é contrário ao da platina do microscópio.

## Determinação do sinal óptico

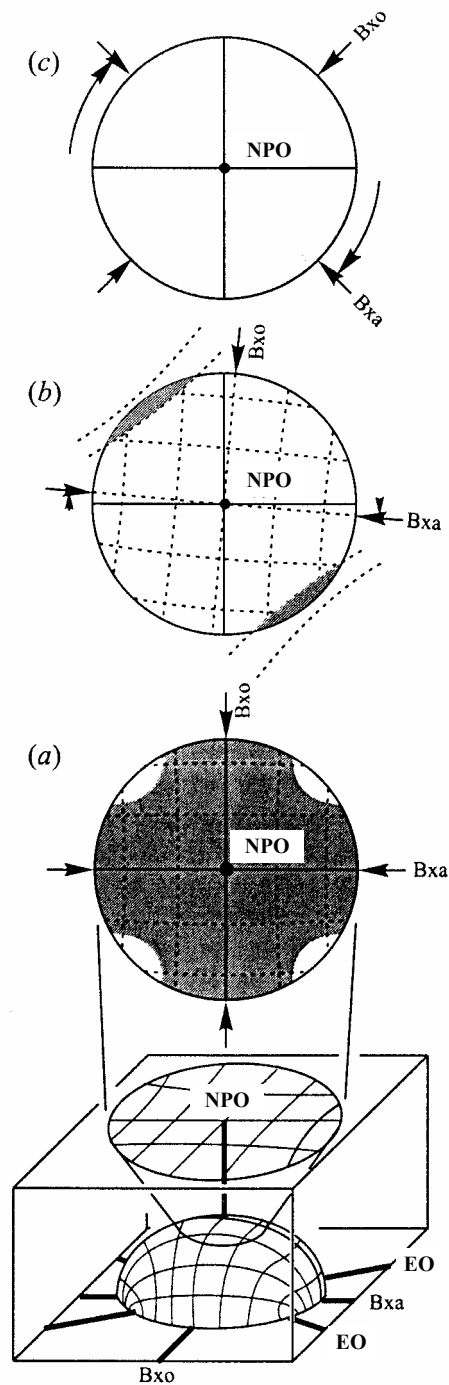
A determinação do sinal óptico é efectuada com figuras de bissectriz aguda ou de eixo óptico. Embora as figuras de eixo óptico sejam fáceis de obter, o processo de determinação do sinal óptico é facilmente ilustrado usando uma figura de bissectriz aguda com  $2V$  pequeno.

Dos dois raios de luz que se propagam ao longo da bissectriz aguda e emergem no centro da figura de bissectriz aguda um vibra paralelamente ao eixo Y e o seu índice de refração é  $n_{\beta}$ . O outro vibra paralelamente à bissectriz obtusa ( $B_{XO}$ ) segundo o traço do plano óptico e o índice de refração é  $n_{B_{XO}}$ . Se o mineral tem sinal óptico positivo  $B_{XO}$  coincide com o eixo X e  $n_{B_{XO}}=n_{\alpha}$ . Se o mineral tem sinal óptico negativo  $B_{XO}$  coincide com o eixo Z e  $n_{B_{XO}}=n_{\gamma}$ . A determinação do sinal óptico consiste em pesquisar qual dos raios (lento ou rápido) vibra paralelamente ao traço do plano óptico no centro do campo. Se for o raio rápido o mineral tem sinal óptico positivo e se for o raio lento o mineral tem sinal óptico negativo. Quando introduzimos o compensador (direcção de vibração do raio lento NE-SW) e a cor de interferência entre os melátapos decresce (subtracção de atrasos) o raio que vibra paralelamente a  $B_{XO}$  é o raio rápido, com índice  $n_{\alpha}$ , e o mineral é biaxial positivo (Fig. 88a). Se a cor de interferência entre os melátapos aumenta (adição de atrasos) o raio que vibra paralelamente a  $B_{XO}$  é o raio lento, com índice  $n_{\gamma}$ , e o mineral é biaxial negativo (Fig. 88b). As cores de interferência do lado côncavo das isogiras mudam de forma contrária às cores entre os melátapos.

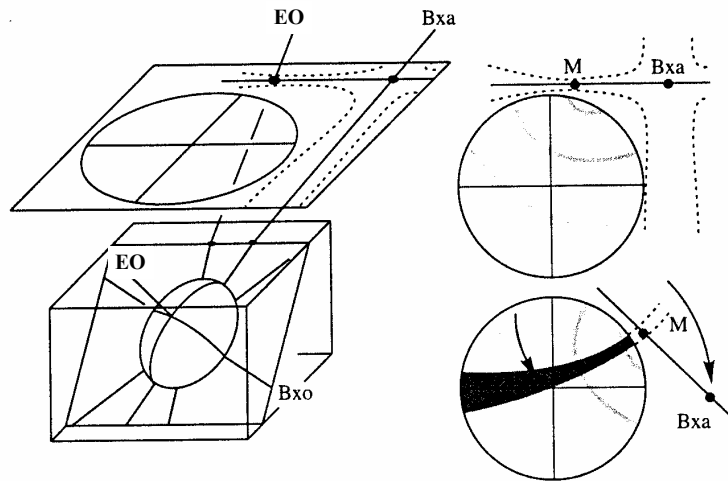
Numa figura de interferência de eixo óptico começa-se por alinhar a isogira paralelamente ao fio N-S ou E-W do retículo. Roda-se a platina de forma a colocar o traço do plano óptico segundo a direcção NE-SW, com a parte convexa da isogira apontando para NE. Desta forma,  $B_{Xa}$  localiza-se no quadrante NE. (Fig. 89). Esta figura pode ser interpretada como a metade SW da figura de bissectriz aguda (Fig. 88). Se  $2V$  está próximo dos  $90^{\circ}$  a isogira é quase recta e não é possível determinar a posição de  $B_{Xa}$ .



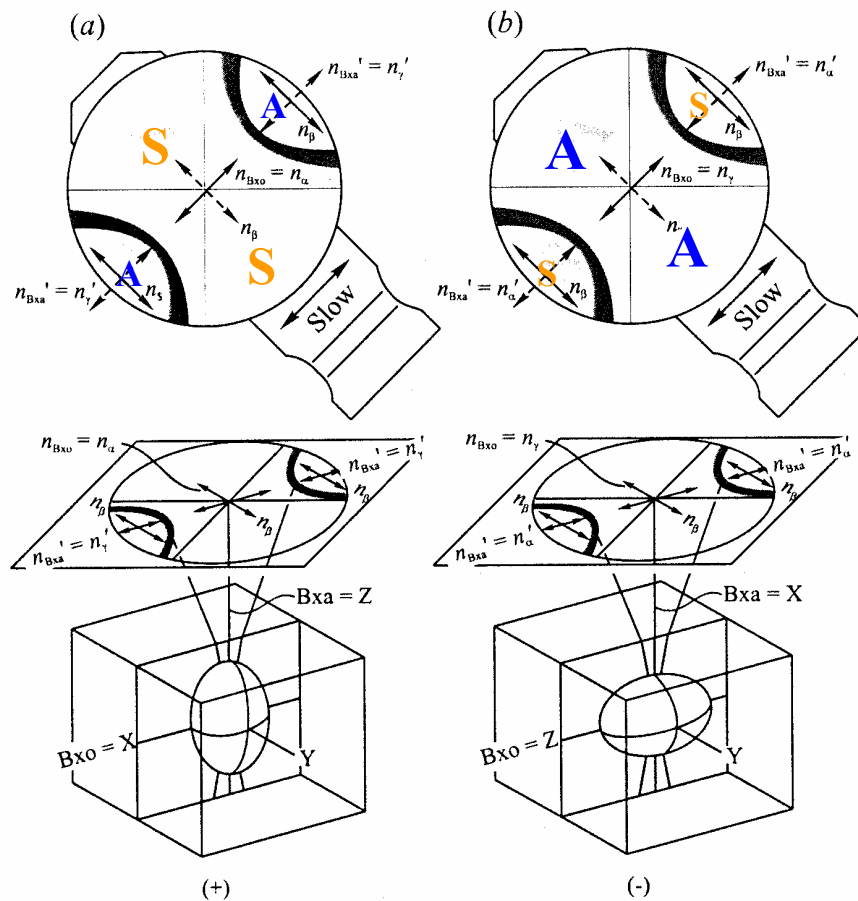
**Figura 85.** Figura de interferência de bissectriz obtusa (NESSE, 2000). **(a)** Direcções de vibração na figura de interferência. **(b)** Com o plano óptico (PO) orientado na direcção E-W as isogiras formam uma cruz larga. Os melátapos estão fora do campo. Comparar com a figura de bissectriz aguda da Figura 81. **(c)** A rotação da platina de um ângulo inferior a  $15^\circ$  faz com que as isogiras abandonem o campo do microscópio. O padrão de isocromáticas é similar ao da figura de bissectriz aguda. **(d)** Com o plano óptico (PO) a  $45^\circ$  só se observam as isocromáticas.



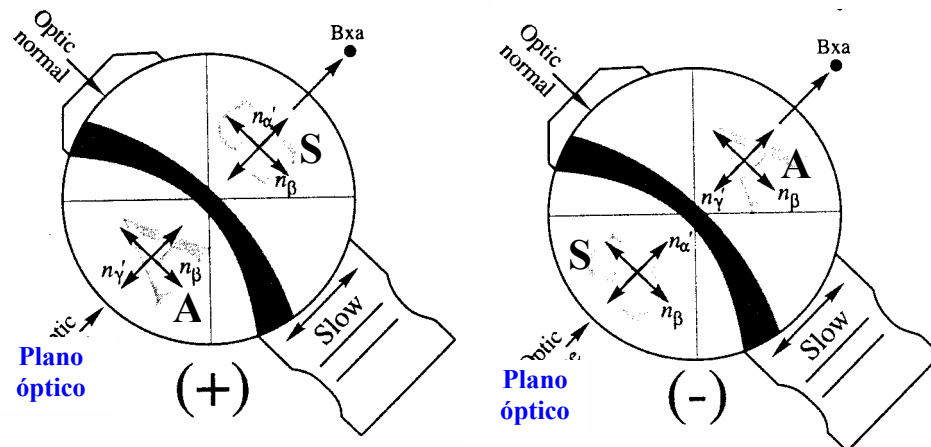
**Figura 86.** Figura “flash” (NESSE, 2000). A normal ao plano óptico (NPO) emerge no centro da figura. **(a)** Com Bxa E-W e Bxo N-S o campo é ocupado por uma cruz larga. Apenas os cantos nas direcções NW-SE e NE-SW dos quatro quadrantes não estão extintos. **(b)** As isogiras dividem-se e saem do campo quando rodamos a platina alguns graus. As isogiras saem dos quadrantes para os quais o traço de Bxa está a ser rodado. **(c)** Quando os traços de Bxa e Bxo estão a  $45^\circ$  as isogiras não se observam.



**Figura 87.** Figura de interferência biaxial descentrada em grão de mineral com uma orientação qualquer. Conforme a platina é rodada as isogiras deslizam no campo, mas não são paralelas aos fios do retículo (NESSE, 2000).



**Figura 88.** Determinação do sinal óptico numa figura de interferência de bissectriz aguda (NESSE, 2000). O traço do plano óptico está orientado NE-SW. No centro do campo o raio Y vibra na direcção NW-SE e tem índice  $n_{\beta}$ . **(a)** Mineral biaxial positivo. **(b)** Mineral biaxial negativo.

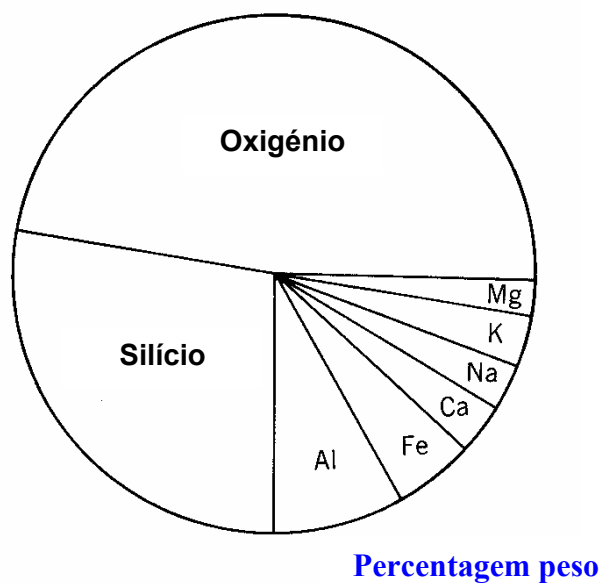


**Figura 89.** Determinação do sinal óptico numa figura de interferência de eixo óptico (NESSE, 2000). O traço do plano óptico é paralelo à direcção de vibração do raio lento no compensador. Subtracção de atrasos (S) do lado convexo da isogira nos minerais opticamente positivos e adição de atrasos (A) do lado convexo da isogira nos minerais opticamente negativos.

## 5. QUÍMICA DOS MINERAIS

### 5.1. Abundância dos elementos químicos na crosta

As investigações geofísicas indicam que a Terra se divide em crosta, manto e núcleo. A crosta tem, aproximadamente, 36km de espessura nos continentes e 10 a 13km nos oceanos. Clarke e Washington (1924) estimaram que os 10 km superiores da crosta são constituídos por 95% de rochas ígneas (ou seus equivalentes metamórficos), 4% de lutitos, 0,75% de arenitos e 0,25% de calcários. A composição média das rochas ígneas aproximar-se-ia, então, da composição média da crosta. Estes autores calcularam, assim, a composição média da crosta com base em 5159 análises de rochas ígneas, provenientes de vários locais do mundo, mas, principalmente, da Europa e da América do Norte. Dos 89 elementos que ocorrem na natureza apenas oito estão presentes em quantidades significativas na crosta: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K e Mg (Fig. 90 e Tabela 11). Estes são os elementos constituintes da maioria dos minerais.



**Figura 90.** Os oito elementos mais abundantes na crosta terrestre (KLEIN & HURLBUT, 1999).

**Tabela 11.** Os oito elementos mais abundantes na crosta terrestre (KLEIN & HURLBUT, 1999).

Elemento	Percentagem peso	Percentagem de átomos	Percentagem volume
O	46,60	62,55	~94%
Si	27,72	21,22	~6%
Al	8,13	6,47	
Fe	5,00	1,92	
Ca	3,63	1,94	
Na	2,83	2,64	
K	2,59	1,42	
Mg	2,09	1,84	
Total	98,59	100,00	

## 5.2. Ligações químicas

O tipo e intensidade das ligações químicas são responsáveis pelas propriedades físicas e químicas dos minerais. Em geral, quanto mais forte for a ligação química mais duro é o cristal, mais elevado é o ponto de fusão e menor é o coeficiente de expansão termal.

As ligações químicas podem agrupar-se em duas categorias: ligações que envolvem electrões de valência (**iónicas**, **covalentes** e **metálicas**) e ligações que não envolvem os electrões de valência (**van der Waals** e **de hidrogénio**).

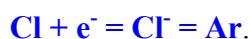
Todos os 89 elementos que ocorrem na natureza, excepto os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn), formam ligações químicas uns com os outros, sejam entre o mesmo elemento ou entre elementos diferentes. A característica comum aos gases nobres que explica este comportamento é a presença de orbitais externas completamente preenchidas por electrões, faltando, portanto, electrões de valência. A falta de reactividade química sugere que a configuração electrónica apresentada pelos gases nobres é uma configuração de baixa energia ou estável. Os outros elementos tendem a adquirir uma configuração electrónica mais estável, idêntica à dos gases nobres, ganhando, perdendo ou partilhando electrões de valência.

### **Ligações iónicas**

Uma **ligação iónica** (Fig. 91) ocorre quando um ou mais electrões nas camadas de valência de um átomo são transferidos para a camada de valência de outro átomo, de forma que ambos alcançam a configuração de um gás inerte. O átomo de Na, por exemplo, tem um electrão de valência. Se perder esse electrão adquire a configuração estável do néon e uma carga +1



O Cl, por outro lado, necessita de adquirir um electrão para ter a configuração do árgon



O electrão perdido pelo Na é capturado pelo Cl.  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  atraem-se mutuamente devido às cargas opostas. **Uma ligação iónica pode ser definida como a atracção entre iões de cargas opostas.** Estas ligações são o resultado da troca de electrões entre um átomo de um metal (formando um catião) e um átomo de um não metal (formando um anião).

As propriedades características da halite (NaCl), como hábito cúbico, clivagem, peso específico, índice de refacção, etc., não têm qualquer semelhança com as do metal Na ou do gás  $\text{Cl}_2$ .

Os cristais com ligações iónicas têm dureza e peso específico moderados, pontos de fusão razoavelmente elevados e são maus condutores de electricidade e de calor. São maus condutores eléctricos devido à estabilidade dos iões que não ganham nem perdem electrões com facilidade.

### **Ligações covalentes**

Vimos que os iões de cloro podem constituir unidades estáveis em cristais com ligações iónicas porque a sua orbital externa fica preenchida adquirindo um electrão de um metal, como o Na. Um átomo isolado de cloro com uma orbital de valência incompleta pode combinar-se com

um outro átomo de cloro, de forma que os dois electrões de valência, um de cada átomo, completam as orbitais de ambos os átomos e ambos adquirem a configuração de gás inerte.

As **ligações covalentes são ligações químicas que resultam da partilha de electrões entre átomos** (Fig. 91). Ocorrem quando as orbitais de dois átomos se sobrepõem. O par de electrões das orbitais sobrepostas move-se em torno dos dois átomos. A intensidade das ligações covalentes é função do grau de sobreposição das orbitais de átomos adjacentes. No diamante o alto grau de sobreposição produz ligações covalentes muito fortes, que se reflectem na dureza.

As ligações covalentes constituem o tipo de ligação química mais forte. Os minerais com ligações covalentes são caracterizados por pontos de fusão elevados, grande estabilidade, insolubilidade e não são condutores de electricidade, tanto no estado sólido como em solução. Porque as forças eléctricas que constituem a ligação estão localizadas na vizinhança dos electrões partilhados, a ligação é altamente direccional e a simetria dos cristais com ligações covalentes é inferior à dos cristais com ligações iónicas.

### **Ligações metálicas**

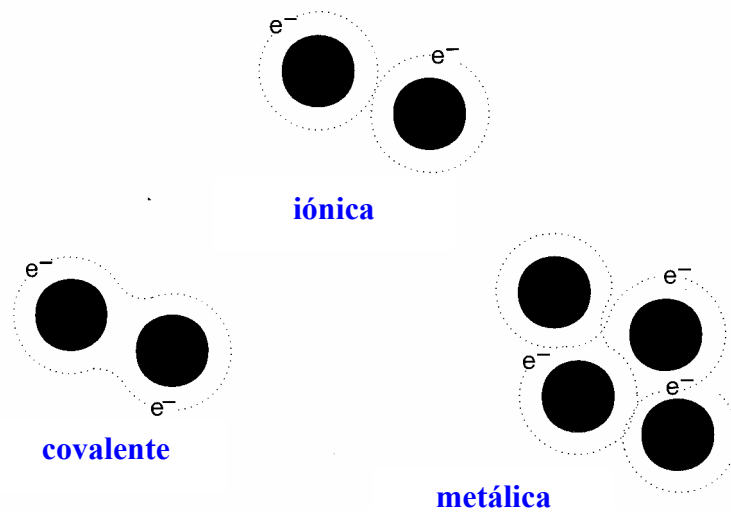
As **ligações metálicas** (Fig. 91) podem ser consideradas como um tipo de ligação covalente nas quais os electrões de valência são livres para se moverem de átomo para átomo, através de toda a estrutura cristalina. As unidades estruturais dos metais são núcleos esféricos, carregados positivamente, ligados por uma nuvem de electrões de valência que circundam os núcleos. Muitos dos electrões não têm afinidade com qualquer núcleo particular e são livres para se moverem na estrutura, ou mesmo fora dela.

Este tipo de ligação é responsável pela elevada plasticidade, tenacidade, ductilidade, condutibilidade e baixa dureza dos metais. Só os metais nativos apresentam ligações metálicas puras.

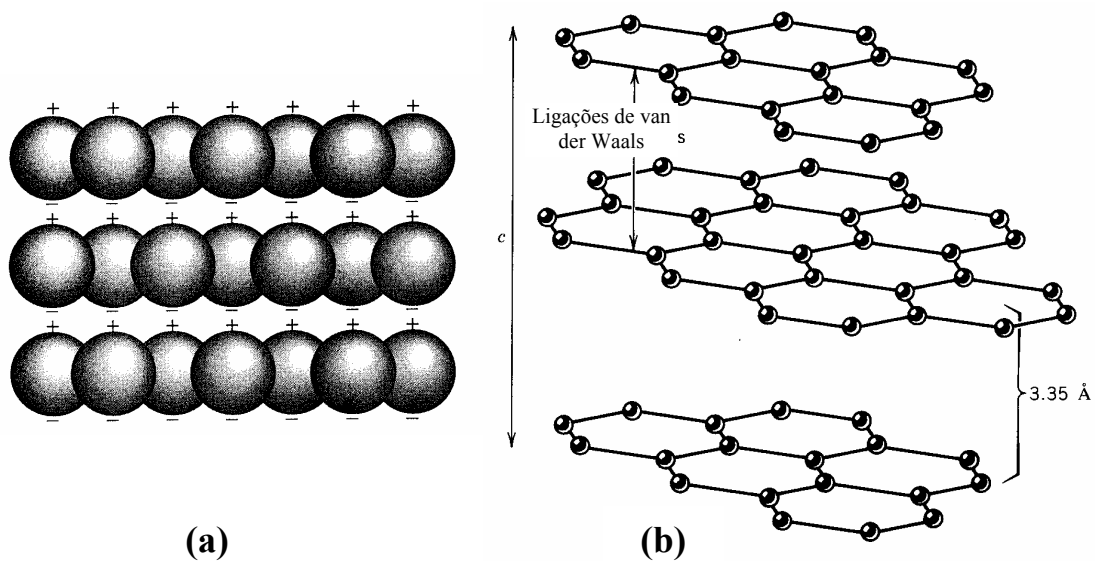
### **Ligações de van der Waals**

As **ligações de van der Waals** são as ligações químicas mais fracas, mas mantêm ligadas moléculas neutras, numa estrutura coesa, devido a pequenas cargas residuais nas superfícies (Fig. 92).

Nos minerais define, normalmente, uma zona de clivagem fácil e baixa dureza. A grafite, talco e o enxofre cristalino são exemplos de minerais com ligações de van der Waals. No enxofre, este tipo de ligação química é responsável pela baixa dureza (1,5 a 2,5) e baixo ponto de fusão (112,8°C).



**Figura 91.** Representação esquemática das ligações iônica (electrões localizados em torno dos átomos individuais), covalente (electrões partilhados por dois átomos) e metálica (electrões partilhados por toda estrutura) (PERKINS, 1998).



**Figura 92.** Ligações de van der Waals na grafite. **(a)** Lâminas de átomos de carbono ligados por ligações covalentes (NESSE, 2000). Polarização das lâminas de carbono devido à concentração de electrões num dos lados dos átomos, originando um efeito dipolar. As ligações de van der Waals são produzidas por atracção electrostática fraca entre cargas opostas na superfície de lâminas adjacentes. **(b)** Esquema, em perspectiva, da estrutura da grafite (KLEIN & HURLBUT, 1999). Notar o espaçamento relativamente largo (3,35Å) entre as camadas.

## Ligações de hidrogénio

Moléculas polares podem formar estruturas cristalinas devido à atracção entre as terminações das moléculas com carga oposta (Fig. 93). Na molécula de H<sub>2</sub>O as ligações entre os dois átomos de H e o átomo de O são covalentes. Porque o oxigénio é mais electronegativo a molécula resultante é polar – positiva próximo dos dois núcleos de hidrogénio e negativa nos dois nós opostos do oxigénio. As cargas negativas e positivas concentram-se nos vértices de um tetraedro (Fig. 93a). Se as temperaturas forem suficientemente baixas (<0°C), atracções electrostáticas fracas entre as moléculas polares podem mantê-las unidas, como acontece no gelo.

As ligações de hidrogénio são comuns em alguns hidróxidos, nos quais o grupo (OH)<sup>-</sup> não se comporta estritamente como um grupo aniónico esférico, mas é mais realisticamente representado por uma coordenação assimétrica, que produz um efeito dipolar. Estão também presentes em muitos silicatos lamelares, como as micas e minerais de argila, que contêm o grupo hidróxilo.

Na Tabela 12 estão sumariadas as propriedades conferidas pelos principais tipos de ligações.

### 5.3. Regras de Pauling

Uma das aproximações mais úteis para compreender a estrutura de muitos minerais é baseada no pressuposto de que os catiões e aniões constituem esferas de diferentes dimensões. Na maioria dos minerais, nos quais o oxigénio é o anião, as ligações são predominantemente iónicas. Os silicatos são os melhores exemplos. As ligações entre o oxigénio e o silício têm um carácter meio iónico e as ligações entre o oxigénio e os catiões comuns (Al, Fe, Mg, Ca, Na, K) são ainda mais iónicas. Por isso, o pressuposto do carácter iónico é razoável.

Porque as ligações iónicas não são direccionais, também é razoável, numa primeira aproximação, olhar para a forma como os catiões e aniões se ligam em termos puramente geométricos, deixando para trás as complexidades relativas ao alinhamento das orbitais em orientações específicas, requeridas para as ligações covalentes. Baseados nestes pressupostos, um conjunto de cinco regras, conhecidas por **Regras de Pauling**, foram enunciadas, em 1929, por Linus Pauling:

**REGRA 1 Princípio da coordenação:** em torno de cada catião forma-se um poliedro de coordenação (grupo de aniões), sendo a distância catião-anião determinada pela soma dos raios e o número de coordenação pela razão dos raios iónicos. O poliedro é limitado por linhas que ligam pares de pontos, representando cada ponto o centro do anião. O número total de

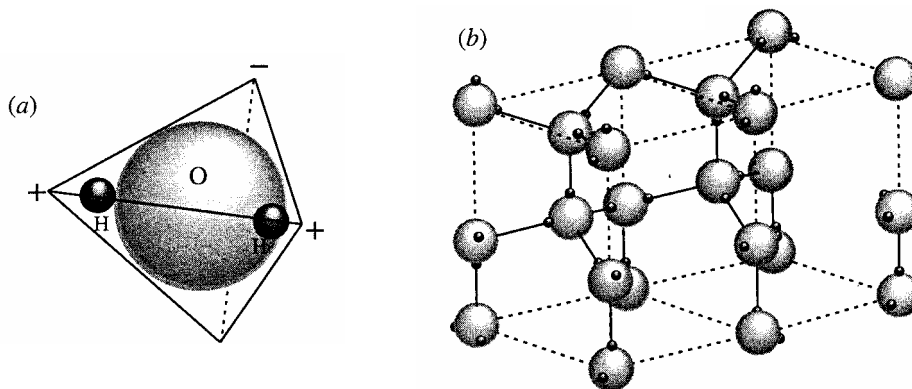
aniões que constitui o poliedro de coordenação denomina-se **número de coordenação**. O número de coordenação e, por consequência, o poliedro de coordenação, está dependente da razão dos raios iónicos, tendo importância primordial o raio menor que determina a configuração do poliedro de coordenação. Os poliedros de coordenação regulares são o cubo, octaedro, tetraedro, triângulo e linha, com números de coordenação (N.C.) 8, 6, 4, 3 e 2, respectivamente. Pode deduzir-se a razão limite dos raios iónicos para as diferentes coordenações (Fig. 94). Os catiões maiores são capazes de coordenar um maior número de aniões relativamente aos menores. Uma forma conveniente de exprimir a dimensão relativa do catião e anião é pela **razão dos raios** (RR):

$$RR = R_c/R_a$$

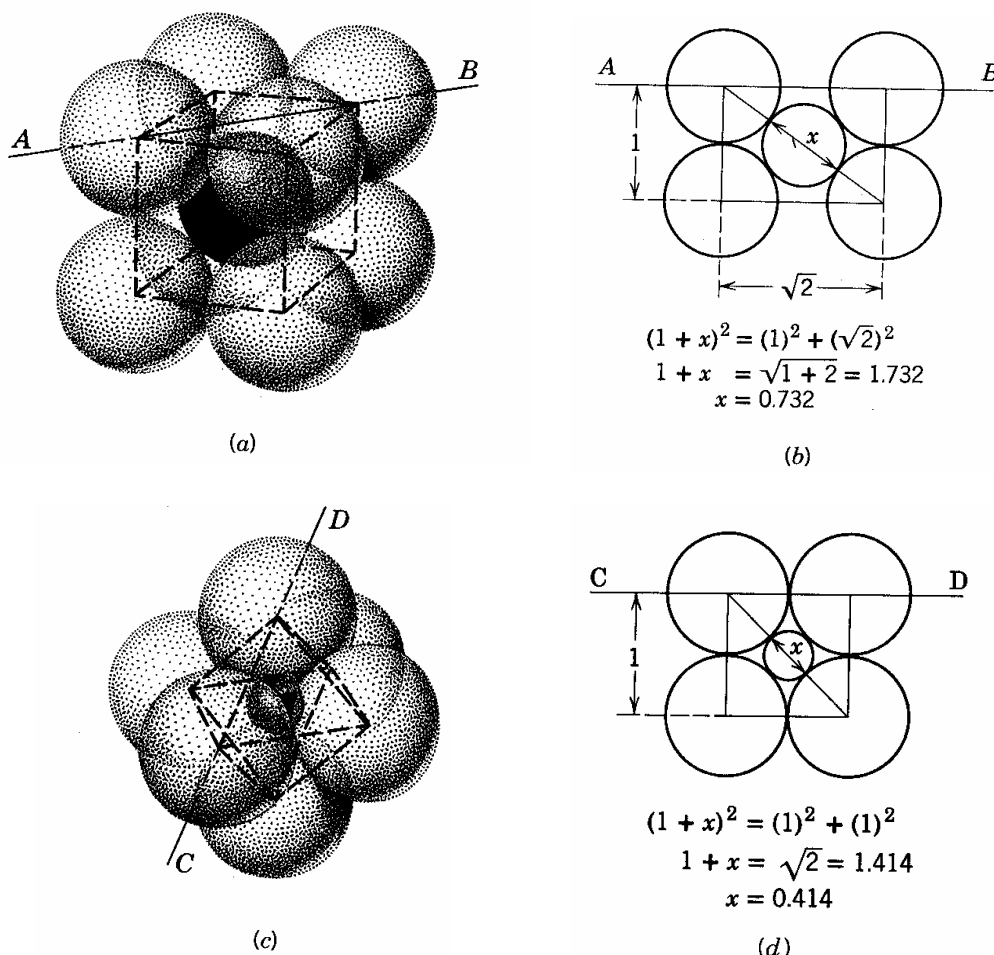
onde  $R_c$  é o raio do catião e  $R_a$  é o raio do anião. O número máximo de aniões que coordenam um catião é limitado pela necessidade de manter o contacto entre o catião e os aniões circundantes. As relações dos raios iónicos para os poliedros de coordenação regulares estão indicadas nas Figuras 94 e 95.

**Tabela 12.** Resumo das propriedades conferidas pelos principais tipos de ligações químicas.

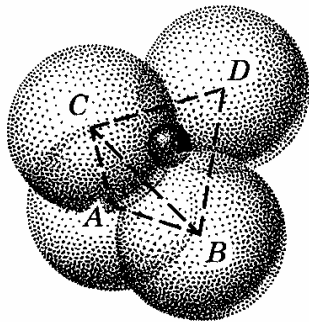
Propriedades	Ligação iónica	Ligação covalente	Ligação metálica	Ligação de van der Waals
Intensidade da ligação	Forte	Muito forte	Intensidade variável, geralmente moderada	Fraca
Mecânicas	Dureza moderada a elevada, dependendo da distância inter-iónica e carga; quebradiços ou frágeis	Dureza elevada; quebradiços ou frágeis	Dureza baixa a moderada; plasticidade elevada; sétil, dúctil, maleável	Cristais brandos e plásticos
Eléctricas	Maus condutores no estado sólido; quando fundidos ou em solução são condutores	Isoladores no estado sólido e quando fundidos	Bons condutores	Isoladores, tanto no estado sólido como no líquido.
Termais	Ponto de fusão moderado a elevado dependendo da distância inter-iónica e carga; baixo coeficiente de expansão termal	Ponto de fusão elevado; baixo coeficiente de expansão termal	Ponto de fusão e coeficiente de expansão termal variáveis	Ponto de fusão baixo; coeficiente de expansão termal alto
Solubilidade	Solúvel em solventes polares dando soluções com iões	Solubilidade baixa	Insolúvel, excepto em ácidos e alcális por reacção química	Solúvel em solventes orgânicos dando soluções
Estrutura	Estruturas de elevada coordenação e simetria	Estruturas de baixa coordenação e simetria	Estruturas de elevada coordenação e simetria	Baixa simetria
Exemplos	Halite (NaCl); Fluorite (CaF <sub>2</sub> )	Diamante (C); Blenda (ZnS); grafite (C)	Cobre (Cu); Prata (Ag); Ouro (Au)	Enxofre (S); grafite (C)



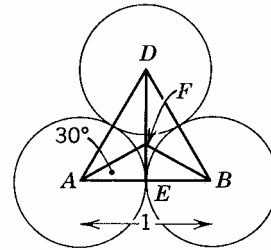
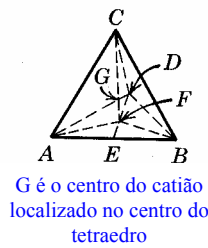
**Figura 93.** Ligações de hidrogénio (NESSE, 2000). **(a)** Molécula  $\text{H}_2\text{O}$  polar; ligações covalentes entre H e O; H constitui um núcleo carregado positivamente; a distribuição da carga é tetraédrica. **(b)** Cada nó negativo na molécula atrai um nó positivo (átomo de H) na molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adjacente para formar ligações de hidrogénio.



**Figura 94.** Poliedros de coordenação (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(a)** Coordenação cúbica de 8 aniões A em torno do catião C. **(b)** Condição limite para a coordenação cúbica ( $R_c:R_a > 0,732$ ). **(c)** Coordenação octaédrica de 6 aniões A em torno do catião C. **(d)** Condição limite para a coordenação octaédrica ( $R_c:R_a = 0,732-0,414$ ).



(e)



Triângulo da base

$$\cos 30^\circ = \frac{AE}{AF}$$

$$\therefore AF = \frac{AE}{\cos 30^\circ} = \frac{\frac{1}{2}}{\cos 30^\circ}$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Triângulo vertical CAF

$$CF = \sqrt{AC^2 - AF^2} =$$

$$\sqrt{(1)^2 - \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{1}{3}}$$

$$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = .81649$$

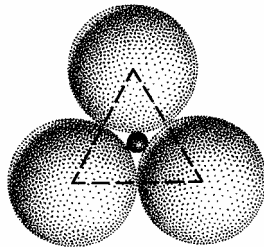
CG =  $\frac{3}{4}$  CF porque o centro do tetraedro G está a  $\frac{1}{4}$  da base;  
CG =  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}x$

$$\therefore \frac{1}{2} + \frac{1}{2}x = \frac{3}{4} \cdot .81649 = .6124$$

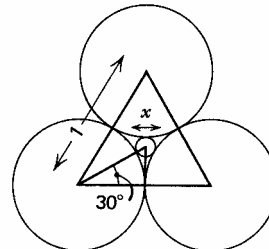
$$\therefore \frac{1}{2}x = .6124 - .5 = .1124$$

$$x = 0.225$$

(f)



(g)



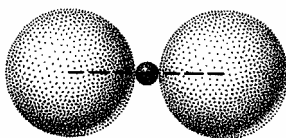
$$\cos 30^\circ = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2} + \frac{1}{2}x}$$

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}x = \frac{\frac{1}{2}}{\cos 30^\circ} = \frac{\frac{1}{2}}{0.8660} = 0.5774$$

$$\frac{1}{2}x = 0.5774 - 0.50 = 0.0774$$

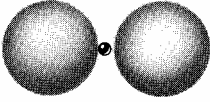

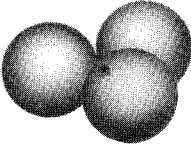
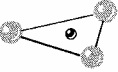
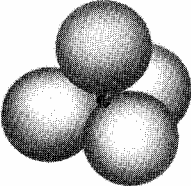
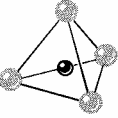
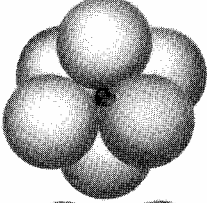
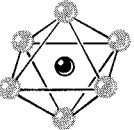
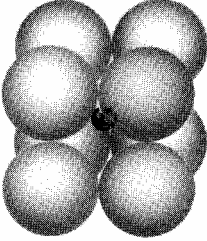
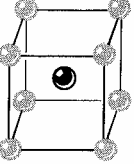
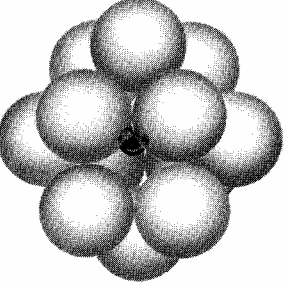
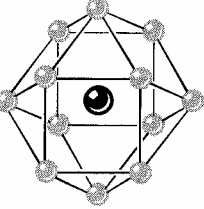
$$x = 0.155$$

(h)



(i)

**Figura 94.(continuação)** (e) Coordenação tetraédrica de 4 aniões A em torno do cátion C. (f) Condição limite para a coordenação tetraédrica ( $R_c:R_a=0,414-0,255$ ). (g) Coordenação triangular de 3 aniões A em torno do cátion C. (h) Condição limite para a coordenação triangular ( $R_c:R_a=0,225-0,155$ ) (i) Coordenação linear de 2 aniões A em torno do cátion C ( $R_c:R_a<0,155$ ).

$R_c:R_a$	N.C.	Coordenação	Poliedros de coordenação	
< 0.155	2	Linear		
0.155	3	Triangular		
0.255	4	Tetraédrica		
0.414	6	Octaédrica		
0.732	8	Cúbica		
1.0	12	Cuboctaédrica (empacotamento compacto)		

**Figura 95.** Poliedros de coordenação, número de coordenação (N.C.) e valores limites das razões dos raios para as diferentes coordenações (KLEIN & HURLBUT, 1999).

O número de coordenação é função da dimensão relativa dos iões coordenados. Mas, o tamanho efectivo de um ião não é constante, depende do número total de iões que o circundam, ou seja, do número de coordenação, da maior ou menor facilidade do ião em se polarizar e do tipo de ligação envolvida. Por estas razões não é realista ver os iões e os átomos como esferas rígidas e raios constantes. Contudo, a dimensão média dos iões é útil na previsão das distâncias inter-atómicas aproximadas em estruturas desconhecidas. Além disso, a relação dos raios pode ser usada, com algum sucesso, para prever o número de aniões que circundam cada catião.

Na halite (NaCl), por exemplo, cada ião  $\text{Na}^+$  tem seis iões  $\text{Cl}^-$  a circundá-lo. Diz-se que a coordenação é octaédrica e N.C. é igual a 6 (Fig. 96a). Sendo o raio do catião  $\text{Na}^+$ , para N.C. igual a 6, igual a 1,02Å e o raio do anião  $\text{Cl}^-$ , também para N.C. igual a 6, igual a 1,81 Å, a relação

$$R_{\text{Na}^+} : R_{\text{Cl}^-} = 1,02/1,81 = 0,56 \quad \text{coordenação octaédrica}$$

Na fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) cada ião  $\text{Ca}^{2+}$  está no centro de um poliedro de coordenação constituído por oito iões  $\text{F}^-$  (Fig. 96b). O poliedro de coordenação é um cubo e os valores dos raios iónicas são:

$$R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,12\text{Å} \quad (\text{N.C. } 8) \quad R_{\text{F}^-} = 1,31\text{Å} \quad (\text{N.C. } 4)$$

$$R_{\text{Ca}^{2+}} : R_{\text{F}^-} = 1,12/1,31 = 0,86 \quad \text{coordenação cúbica}$$

Os aniões também podem ocupar o centro dos poliedros de coordenação formados por catiões. No NaCl cada ião  $\text{Cl}^-$  é coordenado por 6 iões  $\text{Na}^+$ . Porque o sódio e o cloro têm ambos coordenação 6, na fórmula temos igual número de átomos de Na e de Cl. Por outro lado, na estrutura da fluorite cada ião  $\text{F}^-$  está circundado por 4 iões  $\text{Ca}^{2+}$  que ocupam os vértices de um tetraedro. Porque os números de coordenação são diferentes para o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{F}^-$ , 8 e 4, respectivamente, há duas vezes mais flúor, relativamente ao cálcio, na estrutura e fórmula da fluorite.

Na fluorite apenas metade das posições possíveis para o cálcio estão preenchidas devido a uma importante restrição da estrutura cristalina que podemos enunciar da seguinte forma: **o número total de iões de todos os tipos numa estrutura cristalina iónica estável deve ser tal que o cristal como um todo é electricamente neutro.**

Quando os iões que coordenam ou são coordenados são do mesmo tamanho a razão dos raios é igual a um. A três dimensões os iões podem estar dispostos de duas formas designadas por empacotamento compacto hexagonal e empacotamento compacto cúbico (Fig. 95).

Em muitos minerais os catiões podem estar coordenados por 5, 7, 9, 10 ou 11 aniões  $\text{O}^{2-}$ . Por outro lado, é comum verificar-se distorção da geometria ideal descrita para os poliedros de coordenação 3, 4, 6, 8 e 12. As razões pelas quais os minerais podem ter estruturas com

poliedros de coordenação não regulares estão relacionadas com o facto de as ligações químicas terem carácter substancialmente covalente e, por isso, são direccionais, e com os requisitos de acomodação da geometria dos grupos aniónicos como  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

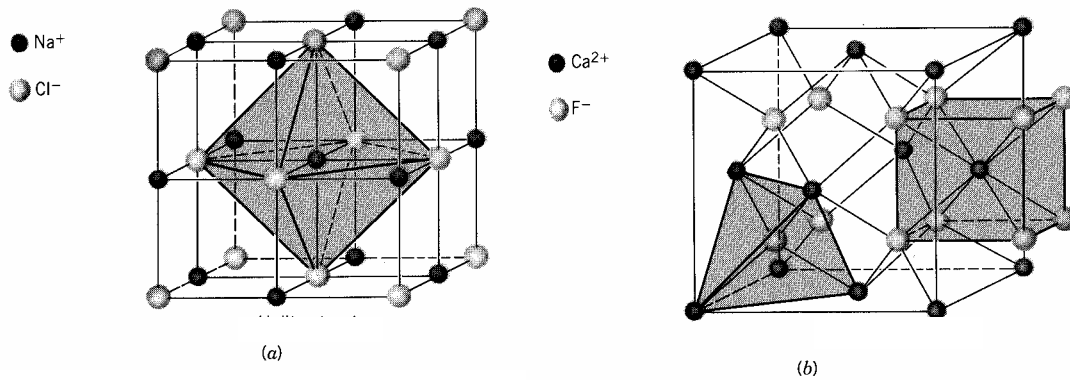
**REGRA 2 Princípio da valência electrostática:** numa estrutura iónica estável a força total das ligações de valência de um anião aos catiões vizinhos, num poliedro de coordenação, é igual à carga do anião. Definimos valência electrostática (v.e.) como a razão entre a carga do ião ( $z$ ) e o número de coordenação ( $n$ ):  $\text{v.e.} = z/n$ . O número resultante, designado por valência electrostática, é uma medida da força de qualquer ligação entre o ião coordenador e os iões circundantes. Por exemplo, na halite o ião  $\text{Cl}^-$  está rodeado por 6 iões  $\text{Na}^+$  e cada uma das ligações tem uma valência electrostática (v.e.) igual a  $1/6$ . Isto significa que as 6 ligações entre o catião central e os 6 aniões  $\text{Cl}^-$  neutralizam a carga do catião  $\text{Na}^+$  (Fig. 97a). Simplificando, podemos dizer que cada átomo de Na cede um electrão que se divide por 6 átomos de Cl. Como cada átomo de Cl tem seis átomos de Na à sua volta recebe um electrão. As Figuras 97b e c dão alguns exemplos das valências electrostáticas noutros poliedros de coordenação.

**REGRA 3 Partilha de elementos no poliedro I:** os poliedros de coordenação numa estrutura têm tendência a não partilhar arestas e faces, pois a sua estabilidade diminui. A existência de arestas ou faces partilhadas por dois poliedros decresce a sua estabilidade (Fig. 98). Este efeito é maior para catiões com valência elevada e número de coordenação pequeno e é especialmente grande quando a relação entre os raios se aproxima do limite inferior de estabilidade do poliedro. Se poliedros adjacentes partilham apenas um anião, ou seja, têm um vértice em comum, os catiões, carregados positivamente, são mantidos a uma distância suficientemente grande para impedir que sofram repulsão mútua.

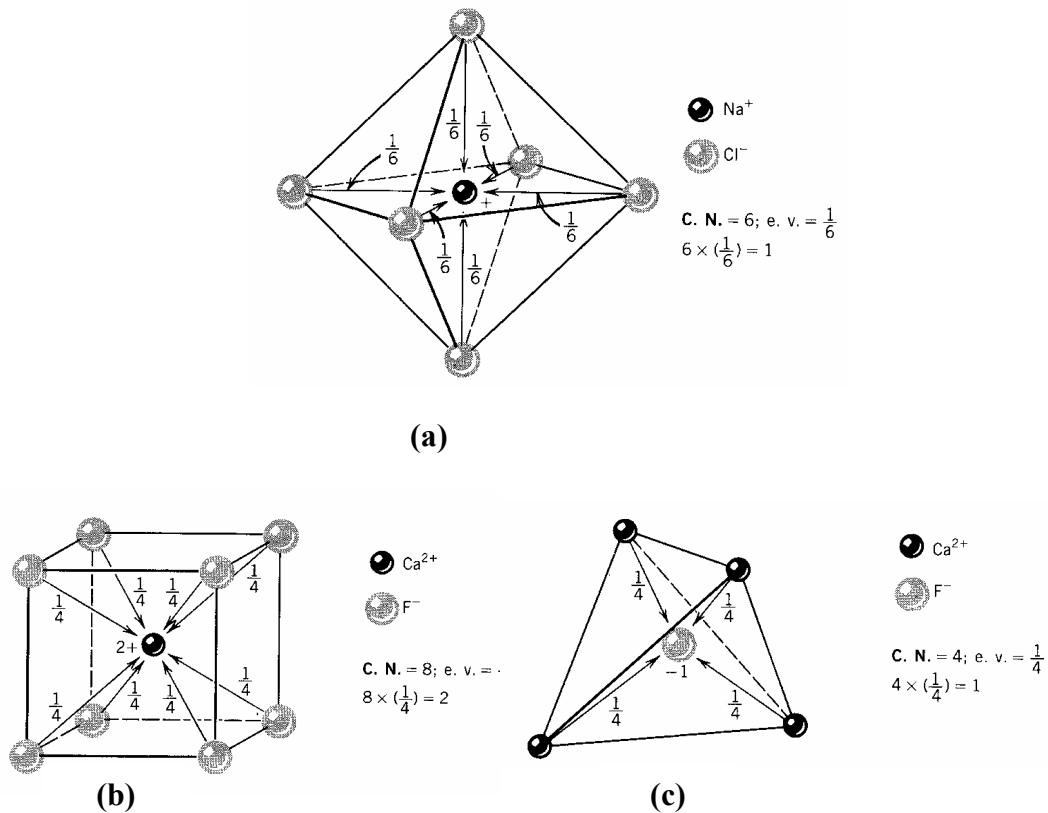
**REGRA 4 Partilha de elementos no poliedro II:** num cristal com diferentes catiões, os catiões com maior valência e menor número de coordenação tendem a não partilhar elementos poliédricos. Em estruturas com catiões de cargas diferentes os catiões com cargas maiores não são colocados em poliedros adjacentes. As estruturas são conseguidas de forma a manter afastados, tanto quanto possível, os catiões com carga mais elevada. Catiões pequenos com carga elevada, tal como  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{S}^{6+}$  e  $\text{P}^{5+}$ , formam grupos aniónicos com número de coordenação baixo ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{PO}_4^{4-}$ ) nos quais mais de metade da carga aniónica está ocupada. Isto significa que os aniões nestes grupos podem ligar-se apenas a catiões com cargas pequenas que ocupam posições com números de coordenação mais elevados.

**REGRA 5 Princípio da parcimónia:** o número de tipos de átomos estruturalmente diferentes, numa estrutura específica, tende a ser pequeno. Os catiões dispõem-se, normalmente, em não mais do que quatro tipos diferentes de poliedros de coordenação. A sua

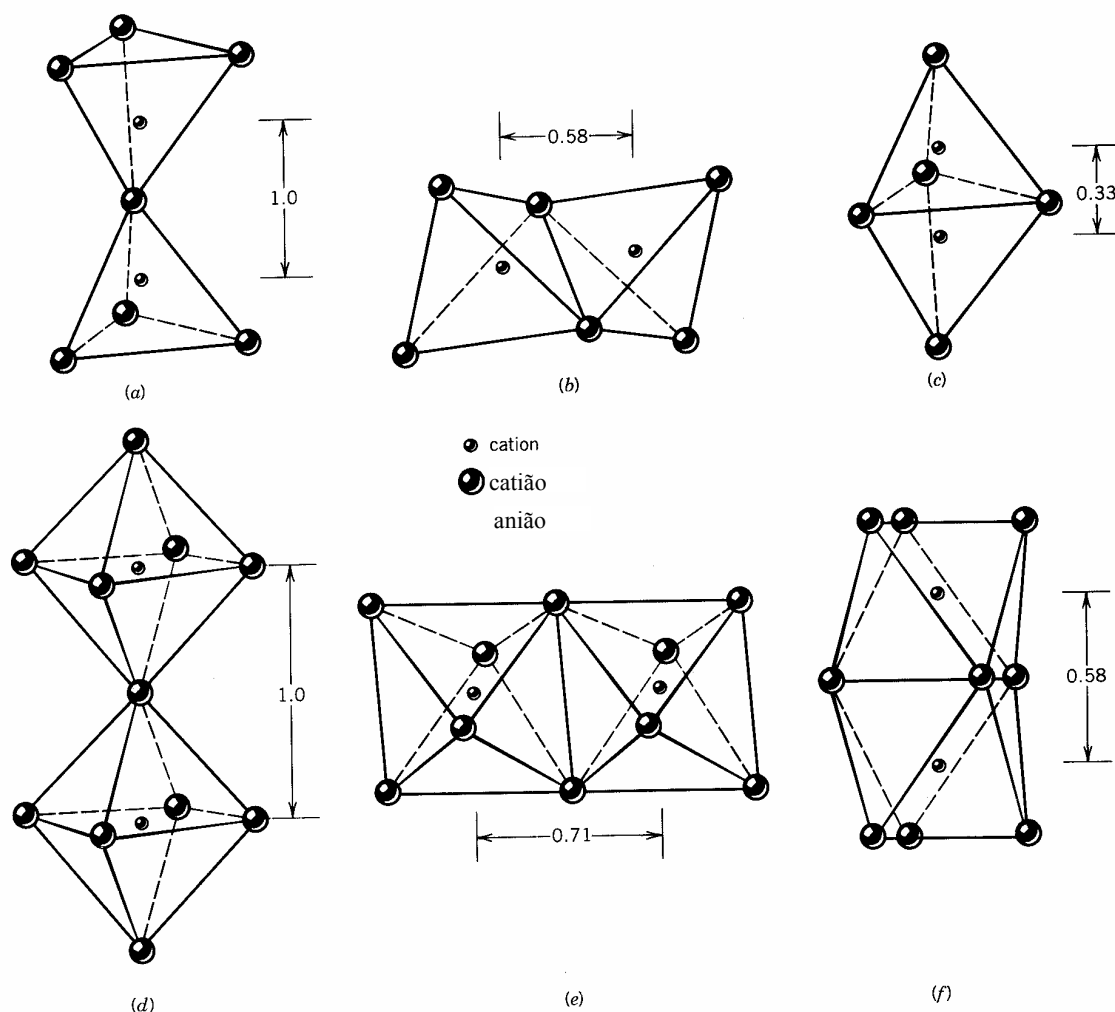
localização nos poliedros é baseada no tamanho e na carga. Nas fórmulas químicas a relação entre o número de cátions e aniões é um inteiro pequeno.



**Figura 96.** Visualização dos poliedros de coordenação na estrutura de dois minerais (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(a)** Estrutura da halite (NaCl) com os iões dispostos numa malha cúbica de faces centradas. Tanto  $\text{Na}^+$  como  $\text{F}^-$  têm **coordenação octaédrica**. **(b)** Estrutura da fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) com os iões dispostos numa malha cúbica de faces centradas.  $\text{F}^-$  está coordenado por 4 iões  $\text{Ca}^{2+}$  (**coordenação tetraédrica**) e  $\text{Ca}^{2+}$  está coordenado por 8 iões  $\text{F}^-$  (**coordenação cúbica**).



**Figura 97.** Neutralização do ião central pelas ligações aos iões vizinhos. Cada ligação tem uma valência electrostática (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(a)** Coordenação octaédrica na estrutura da halite. **(b)** Coordenação cúbica de  $\text{F}^-$  à volta de  $\text{Ca}^{2+}$ . **(c)** Coordenação tetraédrica de  $\text{Ca}^{2+}$  à volta de  $\text{F}^-$ .



**Figura 98.** (a) Tetraedros partilhando os vértices, como é normalmente observado na estrutura de muitos cristais. A distância catião-catião é considerada igual a 1. (b) Tetraedros partilhando arestas; estrutura rara. A distância catião-catião é reduzida de 1 para 0,58. Pode ocorrer repulsão catião-catião provocando distorção do poliedro. (c) Tetraedros partilhando faces; não ocorre quando ambos os tetraedros estão ocupados por um catião. A distância catião-catião é reduzida para 0,33. (d) A partilha de vértices por dois octaedros é comum. A distância catião-catião é considerada igual a 1. (e) A partilha de arestas por dois octaedros também é comum. A distância catião-catião é reduzida para 0,71 (a distância entre os catiões é, todavia, considerável quando comparada com a partilha de arestas por tetraedros). (f) A partilha de faces por octaedros não é invulgar na estrutura dos cristais. A distância catião-catião é reduzida para 0,58. A partilha de faces em octaedros é possível porque a distância catião-catião é maior nos octaedros do que nos tetraedros. Além disso, os catiões com coordenação octaédrica tendem a ter cargas menores (por exemplo:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) do que os catiões com coordenação tetraédrica (por exemplo:  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ); assim a força de repulsão entre os catiões nos octaedros é geralmente inferior à dos catiões nos tetraedros (KLEIN & HURLBUT, 1999).

## 5.4. Isomorfismo

Diferentes minerais podem ter estruturas essencialmente idênticas. Assim, se dois ou mais minerais têm estruturas cristalinas muito semelhantes, os átomos constituintes ocupam geometricamente posições similares, as fórmulas químicas são análogas e os tamanhos relativos dos catiões e aniões são, também, semelhantes dizem-se **isomorfos** e o fenómeno é designado por **isomorfismo**. A halite (NaCl) e a galena (PbS), por exemplo, são isomorfos porque o arranjo de Pb e S na galena é idêntico ao arranjo de Na e Cl na halite. Os minerais são diferentes em muitas propriedades físicas e químicas, mas o seu isomorfismo reflecte-se numa simetria idêntica, clivagem perfeita em 3 direcções perpendiculares e forma cúbica dos cristais.

Os carbonatos ilustram bem o fenómeno do isomorfismo (Tabela 13). Os minerais estão estruturalmente e quimicamente relacionados, tendo um grupo aniónico comum. Num **grupo isomorfo** os minerais estão relacionados uns com os outros pela estrutura análoga, geralmente tendo um anião ou grupo aniónico comum e frequentemente apresentam substituições iónicas extensas. O grupo da barite, calcite e aragonite são exemplos de grupos isomorfos.

**Tabela 13.** Grupo isomorfo da aragonite (sistema ortorrômbico).

Mineral	Composição química	Raio do catião (Å)	Dimensões da célula unitária			Peso específico	Ângulo de clivagem $110^{\circ}1\bar{1}0$
			a	b	c		
Aragonite	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup> 1,18	4,96	7,97	5,74	2,94	63°48'
Estroncianite	SrCO <sub>3</sub>	Sr <sup>2+</sup> 1,45	5,11	8,41	6,03	3,78	62°41'
Cerussite	PbCO <sub>3</sub>	Pb <sup>2+</sup> 1,49	5,19	8,44	6,15	6,58	62°46'
Viterite	BaCO <sub>3</sub>	Ba <sup>2+</sup> 1,47	5,31	8,90	6,43	4,31	62°12'

## 5.5. Polimorfismo

A capacidade de uma substância química específica cristalizar em mais do que um tipo de estrutura cristalina, função de modificações da temperatura, pressão ou ambas, é conhecida como **polimorfismo**. As estruturas cristalinas distintas destes compostos, ou elementos químicos, são conhecidas por formas polimorfas, ou **polimorfos**. Na Tabela 14 apresentam-se alguns exemplos de minerais polimorfos.

**Tabela 14.** Exemplos de minerais polimorfos (modificado de NESSE, 2000).

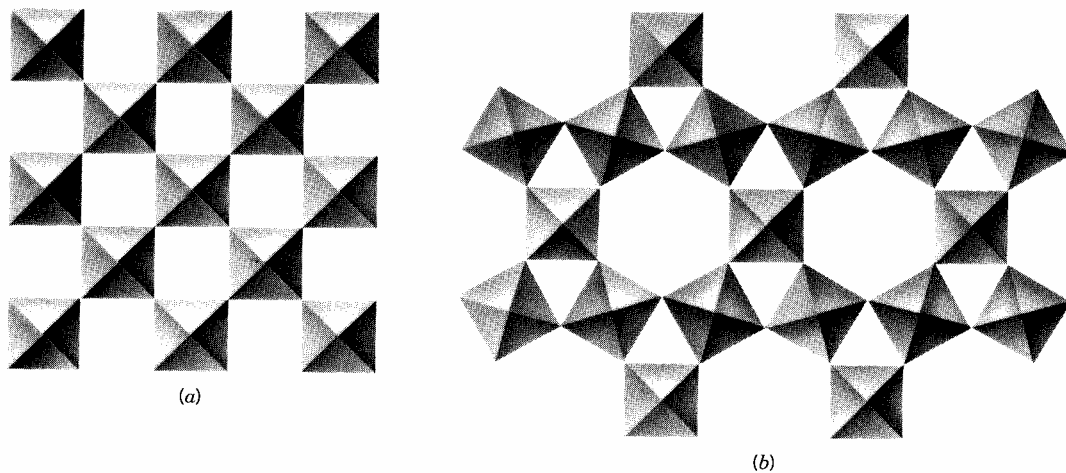
Composição	Mineral	Sistema cristalográfico	Dureza	Peso específico
<b>C</b>	Diamante	Cúbico	10	3,52
	Grafite	Hexagonal	1	2,23
<b>FeS<sub>2</sub></b>	Pirite	Cúbico	6	5,02
	Marcassite	Ortorrômico	6	4,89
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	Calcite	Romboédrico	3	2,71
	Aragonite	Ortorrômico	3½	2,94
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Quartzo baixo ( $\alpha$ )	Hexagonal	7	2,65
	Quartzo alto ( $\beta$ )	Hexagonal		2,53
	Tridimite baixa ( $\alpha$ )	Mono./Orto.		2,26
	Tridimite alta ( $\beta$ )	Hexagonal	7	2,20
	Cristobalite baixa ( $\alpha$ )	Tetragonal		2,32
	Cristobalite alta ( $\beta$ )	Cúbico	6½	2,20
	Coesite	Monoclínico	7½	3,01
	Stishovite	Tetragonal		4,30
<b>Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub></b>	Andaluzite	Ortorrômico	7½	3,16-3,20
	Silimanite	Ortorrômico	6-7	3,23
	Distena	Triclínico	5-7	3,55-3,66
<b>KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub></b>	Sanidina	Monoclínico	6	2,56-2,62
	Ortoclase	Monoclínico	6	2,57
	Microclina	Triclínico	6	2,54-2,57

Os mecanismos pelos quais um polimorfo muda para outro são designados por: **polimorfismo reconstutivo**, **polimorfismo deslocativo** e **polimorfismo ordem-desordem**.

#### **Polimorfismo reconstutivo**

Uma reacção de **polimorfismo reconstutivo** envolve rotura das ligações atómicas e um novo arranjo das unidades estruturais (Fig. 99). Este tipo de transformação requer grande quantidade de energia e é lento. Um exemplo de uma reacção de polimorfismo reconstutivo é a transformação da tridimite ou cristobalite em quartzo baixo. A cristobalite e tridimite formam-se a altas temperaturas e pressões relativamente baixas (Fig. 100), tal como em fluxos de lava ricos em SiO<sub>2</sub>. Na Tabela 14 são apresentados os valores do peso específico para ambas as formas

(2,20); estes são os valores mais baixos para qualquer dos polimorfos listados. Uma energia de activação alta é necessária para transformar a estrutura da cristobalite (ou tridimite) na estrutura do quartzo baixo. A cristobalite e a tridimite são metastáveis em condições atmosféricas, isto é, persistem em condições fora do seu campo de estabilidade, sendo abundantes em muitos fluxos vulcânicos terrestres antigos e em lavas lunares do Precâmbrico. A persistência destes minerais testifica o facto de ser necessária uma energia de activação elevada para activar uma transformação reconstitutiva. A coesite e a stishovite são formas de  $\text{SiO}_2$  estáveis em condições de pressão alta a muito alta (Fig. 100). Estes minerais ocorrem em crateras de impacto de meteoritos. A coesite também ocorre em quimberlitos, que são rochas de alta pressão, hospedeiras de diamantes, originadas na parte superior do manto. Na Tabela 14 podemos ver os valores elevados do peso específico destes minerais quando comparados com os outros polimorfos. A stishovite tem um empacotamento invulgarmente denso para um silicato. Na sua estrutura cada Si está circundado por 6 oxigénios (coordenação octaédrica), enquanto os outros polimorfos de  $\text{SiO}_2$  têm 4 oxigénios a coordenar Si (coordenação tetraédrica). Outros exemplos de polimorfismo reconstutivo são as transformações diamante $\leftrightarrow$ grafite, pirite $\leftrightarrow$ marcassite e calcite $\leftrightarrow$ aragonite (Fig. 101). O diamante não se converte automaticamente em grafite no arrefecimento porque é preciso muita energia para quebrar as ligações.

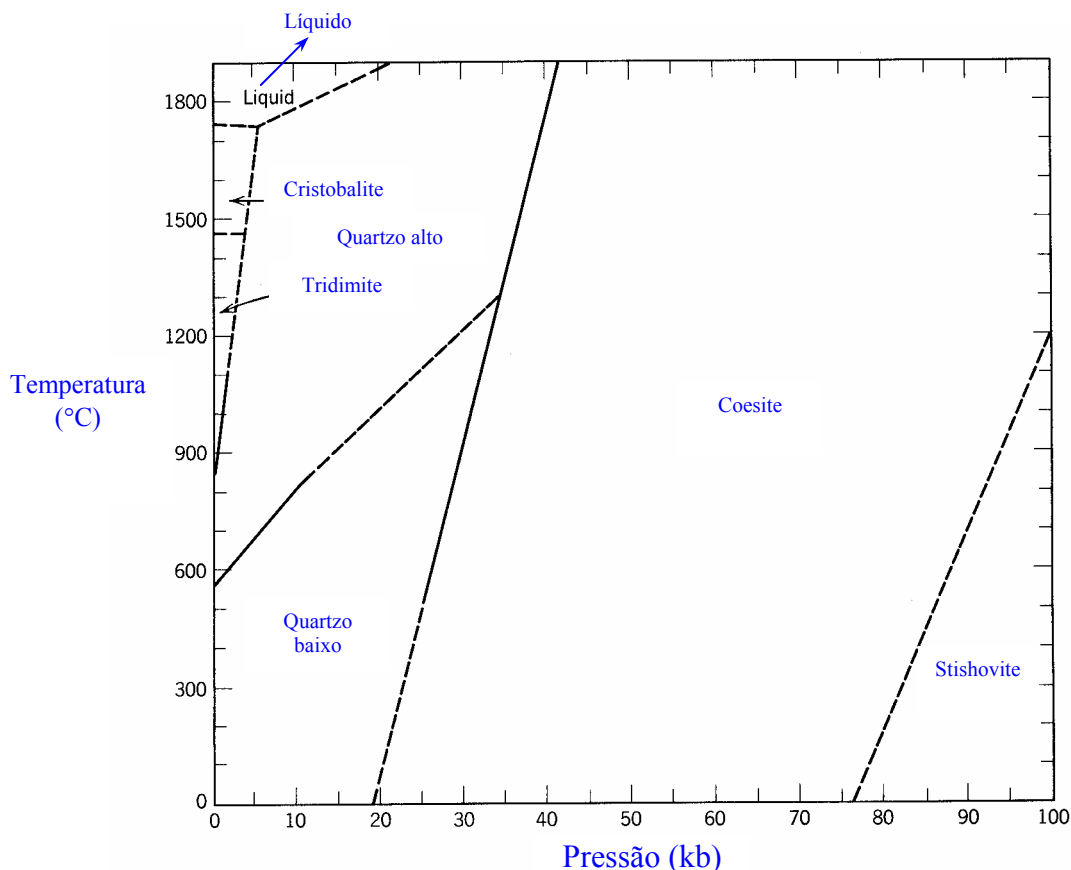


**Figura 99.** Representação esquemática de polimorfismo reconstutivo (KLEIN & HURLBUT, 1999). A transformação de uma estrutura hipotética **(a)**, constituída por poliedros de coordenação octaédrica, para a estrutura **(b)** requer a rotura das ligações e um novo arranjo das unidades octaédricas.

## Polimorfismo deslocativo

No **polimorfismo deslocativo** a inversão não envolve rotura das ligações químicas; a diferença entre os polimorfos é simplesmente a distorção ou flexão da estrutura cristalina (Fig. 102). A transformação quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$  é um bom exemplo. A uma atmosfera de pressão o quartzo  $\beta$  (quartzo alto) é estável acima dos 573°C. No arrefecimento abaixo dos 573°C (ponto de inversão) a estrutura inverte para quartzo  $\alpha$  (quartzo baixo). Cada vez que a amostra é aquecida ou arrefecida, ultrapassando o ponto de inversão, a estrutura é distorcida de uma forma para a outra.

As formas de alta temperatura têm, tipicamente, maior simetria do que os polimorfos de baixa temperatura. A forma do polimorfo de alta temperatura será retida na inversão através da deformação interna da malha, o que se pode traduzir na formação de maclas (maclas de transformação).



**Figura 100.** Relações de estabilidade dos polimorfos de SiO<sub>2</sub> (KLEIN & HURLBUT, 1999).

As transformações são praticamente instantâneas, à temperatura de transição, e a forma de alta temperatura não pode ser mantida a baixa temperatura.

### **Polimorfismo ordem-desordem**

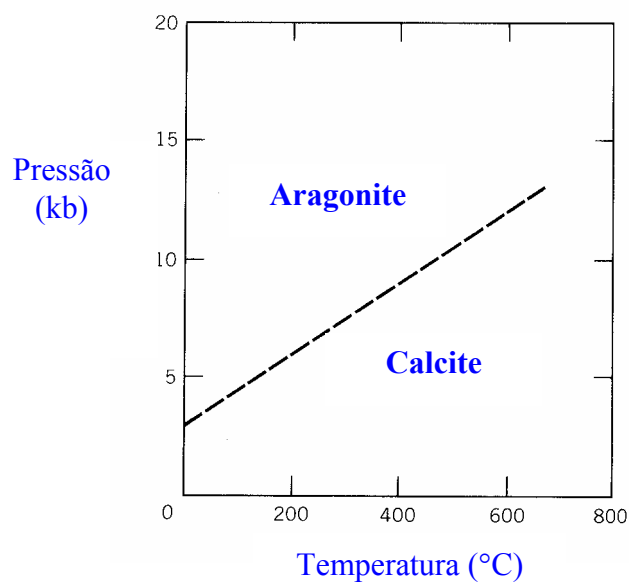
No polimorfismo ordem-desordem a estrutura do mineral permanece sensivelmente a mesma, o que muda é a distribuição dos catiões na estrutura. Se dois catiões, X e Y, podem ocupar duas posições estruturais equivalentes,  $A_1$  e  $A_2$ , a estrutura é considerada desordenada se houver igual probabilidade de encontrar X em qualquer posição,  $A_1$  ou  $A_2$ . Se todos os catiões X estão localizados na posição  $A_1$  e todos os Y na posição  $A_2$ , a estrutura é considerada completamente ordenada.

No feldspato potássico ( $KAlSi_3O_8$ ) os três Si e um Al na fórmula unitária são encontrados em duas posições tetraédricas  $T_1$  e duas posições tetraédricas  $T_2$  (Fig. 103a). Numa estrutura completamente desordenada, representada pelo polimorfo de alta temperatura (sanidina alta), a probabilidade de encontrar Al em qualquer das quatro posições é igual (Fig. 103b); 25% de cada uma das posições está preenchida por Al e 75% por Si. Na estrutura completamente ordenada (microclina baixa ou alta) todo o Al está posicionado apenas numa posição  $T_1$ . A outra posição  $T_1$  e as duas  $T_2$  contêm Si (Fig. 103c). Isto provoca uma distorção da estrutura e reduz a simetria de monoclinica para triclinica.

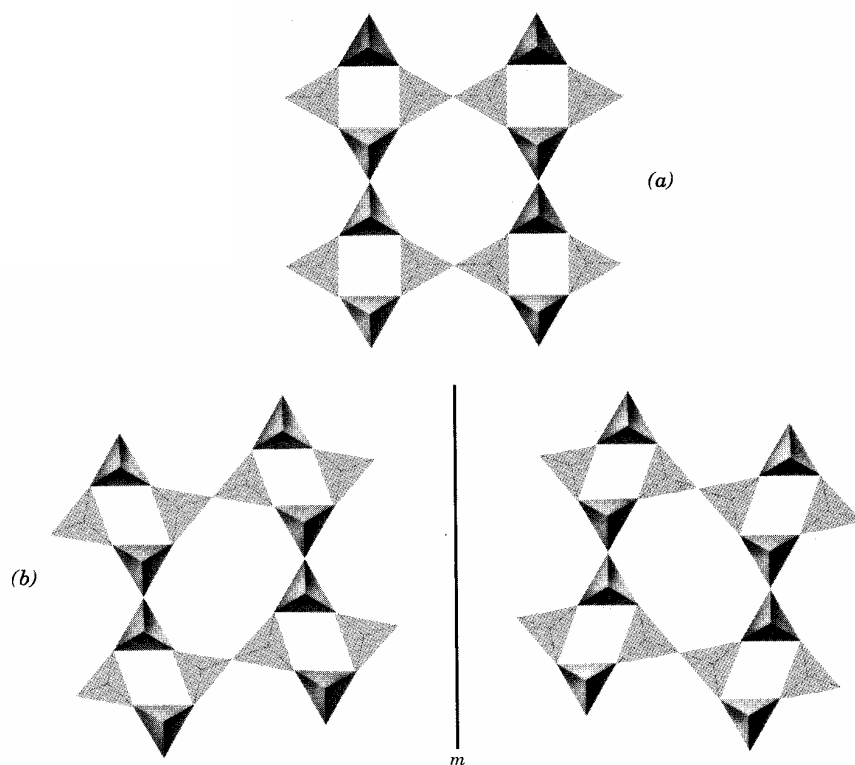
O grau de ordem em muitos minerais é fortemente influenciado pela temperatura de cristalização e pela história do arrefecimento. Em geral, temperaturas altas favorecem a cristalização com um grau de desordem maior e baixas temperaturas favorecem a ordem. Arrefecimento lento permite a ordem, enquanto o arrefecimento rápido impede a ordem. Então, não é surpreendente encontrar sanidina em rochas vulcânicas, que combinam altas temperaturas e arrefecimento rápido. O feldspato potássico das rochas ígneas plutônicas cristaliza inicialmente como sanidina, mas o arrefecimento lento permite o estabelecimento de ordem. Formas ordenadas têm simetria mais baixa que as desordenadas.

### **5.6. Solução sólida**

A maioria dos minerais apresenta composição química variável. A variação composicional é resultante da substituição, na estrutura do mineral, de um ião, ou grupo iônico, por outro ião ou grupo iônico. Este processo é conhecido por substituição iônica ou **solução sólida**. **Um mineral constitui uma solução sólida quando na sua estrutura existem posições atômicas específicas que estão ocupadas, em proporções variáveis, por dois ou mais elementos (ou grupos) químicos diferentes**. Os factores que determinam a extensão da solução sólida na estrutura de um cristal são:



**Figura 101.** Diagrama de estabilidade dos polimorfos de  $\text{CaCO}_3$ .



**Figura 102.** Representação esquemática do polimorfismo deslocativo (KLEIN & HURLBUT, 1999). **(a)** Estrutura hipotética representando a forma polimórfica de alta temperatura, consistindo num arranjo de alta simetria. **(b)** Representação do polimorfo de baixa temperatura constituído pela mesma malha de tetraedros num arranjo com menor simetria. As duas estruturas “kinked” são imagem espelho uma da outra.

- 1. O tamanho relativo dos íões, átomos ou grupos iônicos que se substituem mutuamente;** se a diferença de tamanho entre os íões (ou átomos) que se substituem é inferior a 15%, a substituição é extensa; se o raio dos dois elementos que se substituem diferem de 15 a 30% a substituição é limitada ou rara; se a diferença entre os raios é superior a 30% a substituição é pouco provável;
- 2. As cargas dos íões envolvidos na substituição;** se as cargas são idênticas, como  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , a estrutura permanece electricamente neutra; se as cargas são diferentes, como no caso de  $Al^{3+}$  a substituir  $Si^{4+}$ , ocorrem substituições iônicas adicionais, noutros pontos da estrutura, para manter a neutralidade electrostática;
- 3. A temperatura a que ocorre a substituição;** a “tolerância” da estrutura dos minerais à substituição atômica é maior a temperaturas mais elevadas, quando a dimensão das posições atômicas disponíveis é maior; assim, numa determinada estrutura espera-se uma maior variabilidade da composição a temperaturas mais elevadas; esta propriedade do aumento da substituição atômica com o aumento da temperatura proporciona um meio de calcular a temperatura de formação ou de deposição do mineral – **termometria geológica**; a composição do mineral pode indicar a sua temperatura de formação (ver exemplo da blenda na Figura 104).

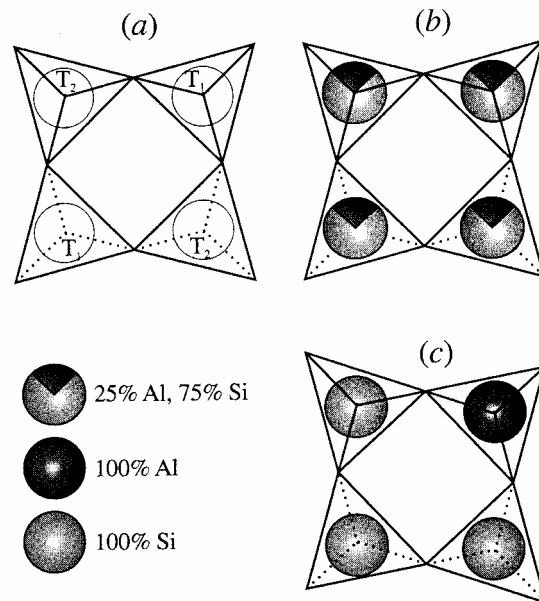
Os três tipos principais de solução sólida são: **solução sólida por substituição**, **solução sólida intersticial** e **solução sólida por omissão**.

### **Solução sólida por substituição**

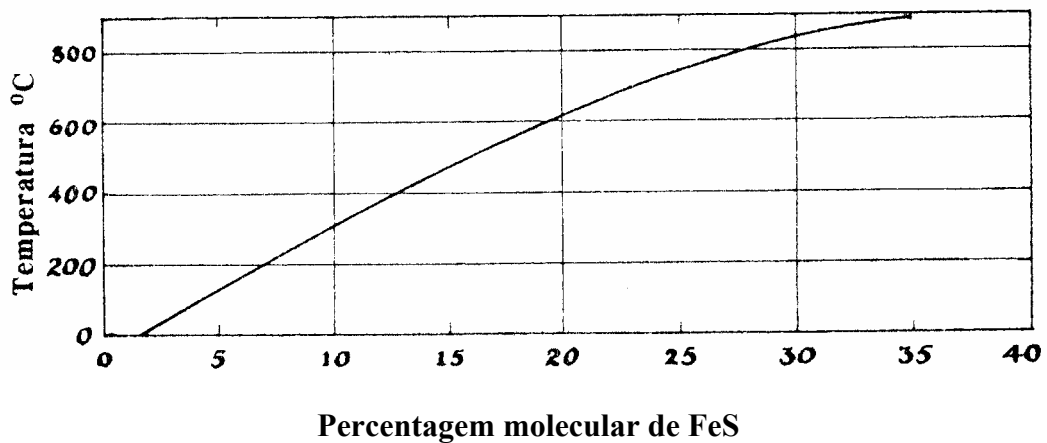
Os tipos mais simples de substituições iônicas são substituições catião-catião ou anião-anião. Num composto do tipo  $A^+X^-$ ,  $A^+$  pode ser parcialmente ou totalmente substituído por  $B^+$ . Uma substituição aniônica simples pode ser representada pela substituição de  $X^-$  por  $Y^-$  num composto  $A^+X^-$

Um exemplo de uma **solução sólida completa** (substituição de um elemento por outro para todos os intervalos composicionais possíveis entre dois membros extremos) é a olivina  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ .  $Mg^{2+}$  pode ser substituído, em parte, ou completamente, por  $Fe^{2+}$ ; os parênteses indicam que  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  se substituem mutuamente nas posições octaédricas, conhecidas por posições *M*;  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  têm raios iônicos, para a coordenação octaédrica com  $O^{2-}$ , de 0,75 e 0,86Å, respectivamente, e as cargas são idênticas; os membros terminais da série da olivina, entre os quais existe uma solução sólida completa, são  $Mg_2SiO_4$  (forsterite) e  $Fe_2SiO_4$  (faialite).

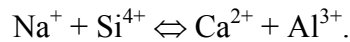
Na série das plagioclases os membros terminais são  $NaAlSi_3O_8$  (albite) e  $CaAl_2Si_2O_8$  (anortite). A solução sólida completa entre estas duas composições extremas é o resultado das substituições entre dois pares de catiões:



**Figura 103.** Ordem-desordem nos polimorfos de feldspato potássico ( $KAlSi_3O_8$ ) (NESSE, 2000). (a) Esquema mostrando as quatro posições tetraédricas  $T_1$  e  $T_2$  que contêm os três Si e um Al por fórmula unitária. (b) Sanidina alta. A probabilidade de encontrar Al em qualquer das quatro posições é igual. Em média cada posição contém 25% de Al. (c) Microclina máxima. Al está preferencialmente colocado em  $T_1$  e Si ocupa as outras três posições, provocando distorção da estrutura.

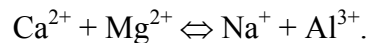


**Figura 104.** Aumento da substituição de Zn por Fe, na blenda, com o aumento da temperatura. O teor de Fe do mineral é, assim, um indicador da temperatura de deposição do minério.



Isto significa que por cada  $\text{Ca}^{2+}$  que substitui um  $\text{Na}^+$  na estrutura da plagioclase, um  $\text{Si}^{4+}$  é substituído por  $\text{Al}^{3+}$  nas posições tetraédricas (Fig. 105). A carga eléctrica de ambos os lados da equação é igual e, por isso, a estrutura mantém-se neutra.

As piroxenas diópsido ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) e jadeíte ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) são um exemplo de substituição sólida limitada também com dois pares de catiões a substituírem-se mutuamente. A substituição pode ser representada da seguinte forma:



### Solução sólida intersticial

Entre os átomos, iões ou grupos iónicos na estrutura de um cristal existem interstícios, normalmente considerados como vazios. Quando os iões ou átomos estranhos à substância ocupam estes vazios falamos de substituição intersticial ou **solução sólida intersticial**. Em algumas estruturas cristalinas estes vazios da rede podem constituir cavidades em forma de canal, como no berilo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ). Nestes silicatos em anel grandes iões ou moléculas podem ocupar as cavidades tubulares dos anéis sobrepostos (Fig. 106). Quantidades consideráveis de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  são registadas em análises de berilo. As ligações entre os catiões monovalentes,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , e o oxigénio são bastante mais fortes do que as ligações entre as moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  e o oxigénio. O mecanismo de substituição para os catiões monovalentes é o seguinte:



e



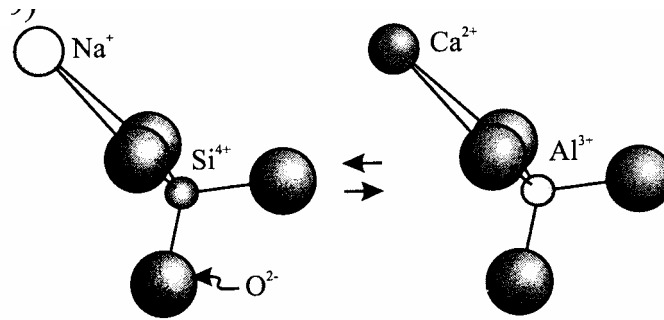
onde R representa  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  ou  $\text{Cs}^+$  e  $\square$  o interstício na rede. No primeiro caso, dois catiões monovalentes ocupam o interstício da cadeia hexagonal  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ; no segundo caso, apenas um catião ocupa o vazio da rede cristalina.

### Solução sólida por omissão

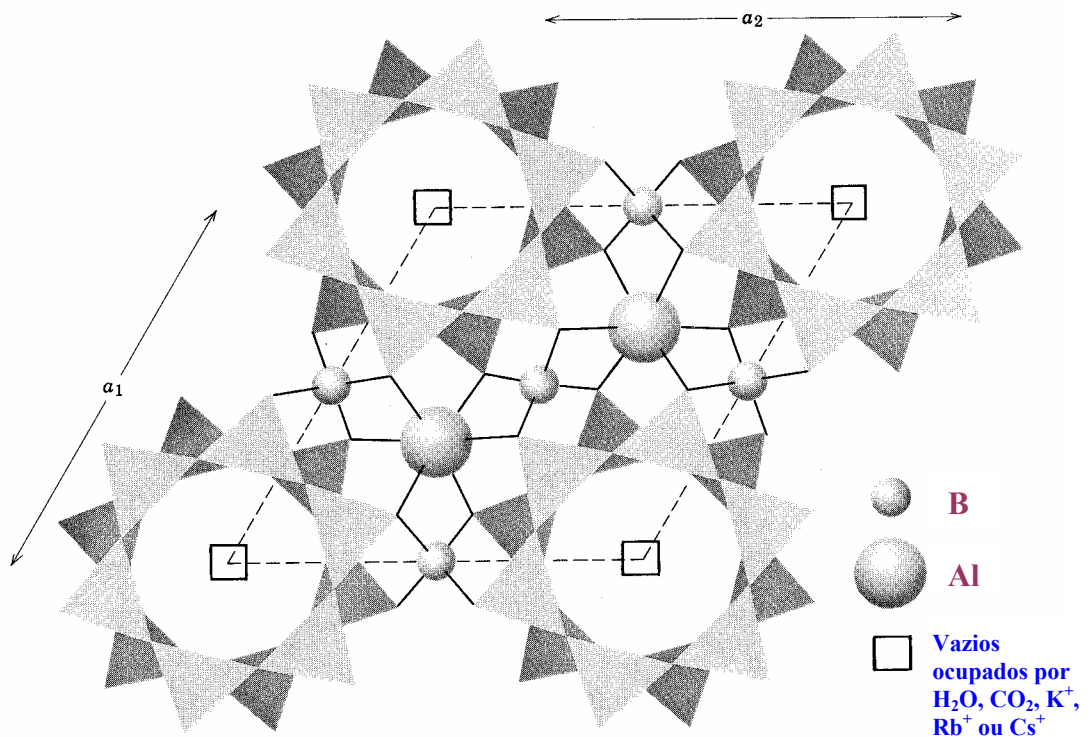
Ocorre **solução sólida por omissão** quando um catião de carga maior substitui dois ou mais catiões mantendo o equilíbrio de carga. A substituição pode ocorrer apenas numa posição atómica, deixando outras posições vazias ou omissas. Por exemplo, o ião  $\text{Pb}^{2+}$  substitui dois iões  $\text{K}^+$  na variedade verde de microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), conhecida por amazonite, mas ocupa apenas uma posição



deixando um vazio  $\square$  na malha.

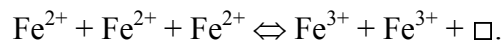


**Figura 105.** Substituições na plagioclase (NESSE, 2000). A substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$  é acompanhada pela substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  para manter o equilíbrio de carga.



**Figura 106.** Estrutura hexagonal do berilo ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) projectada no plano basal (0001) (KLEIN & HURLBUT, 1999). Os anéis  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  são mostrados. Os canais hexagonais são o *locus* de grandes íons alcalinos e moléculas neutras. A célula unitária está indicada a tracejado.

O exemplo melhor conhecido deste tipo de solução sólida é o da pirrotite  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ . A maioria das pirrotites tem uma deficiência em ferro relativamente ao enxofre. A percentagem atómica de Fe varia entre 44,9 e 50%. Neste mineral os átomos de enxofre dispõem-se em camadas, num arranjo aproximadamente hexagonal compacto, e o ferro está em coordenação 6 com o enxofre. Se o  $\text{Fe}^{2+}$  ocupasse todas as posições octaédricas a fórmula química seria  $\text{FeS}$ . Nas pirrotites, todavia, há uma variação na percentagem de vazios nas posições octaédricas, fazendo com que a composição varie entre  $\text{Fe}_6\text{S}_7$  e  $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ . A fórmula vem, geralmente, expressa como  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ , onde x varia entre 0 e 0,2. Quando  $\text{Fe}^{2+}$  está ausente de algumas posições octaédricas da pirrotite, enquanto as posições do enxofre estão completas, a estrutura não é electricamente neutra. É provável que algum ferro esteja na forma  $\text{Fe}^{3+}$  para compensar a deficiência em  $\text{Fe}^{2+}$ . Se assim for, a fórmula da pirrotite neutra escrever-se-á  $(\text{Fe}^{2+}_{1-3x}\text{Fe}^{3+}_{2x})\square_x\text{S}$ . Podemos representar esta substituição por



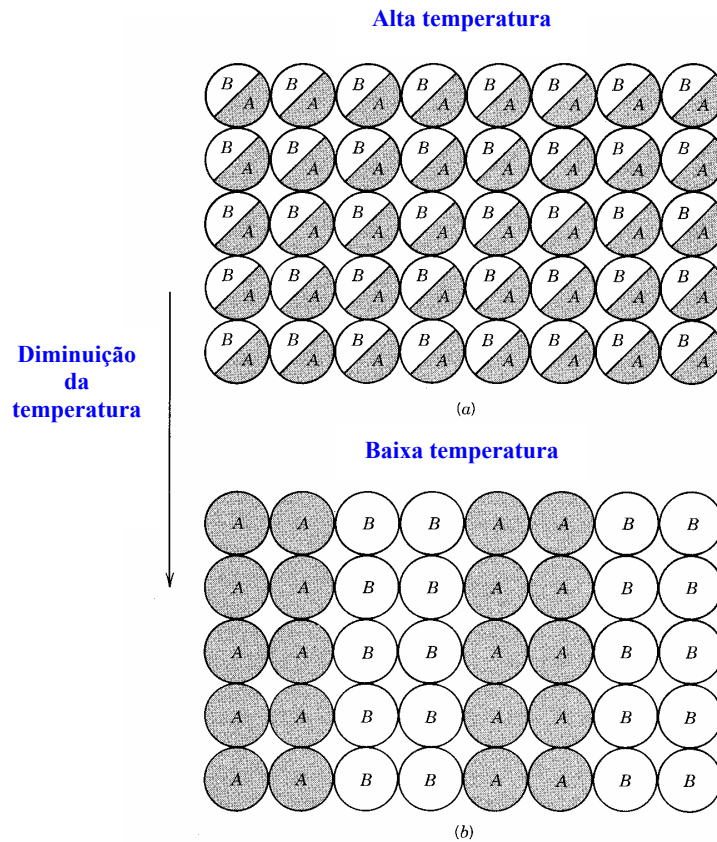
### Exsolução

Na introdução ao conceito de solução sólida em minerais foi referido que se dois iões ou átomos têm tamanhos muito diferentes a extensão da substituição será limitada. Todavia, também foi referido que o aumento da temperatura favorece a substituição de iões de tamanhos diferentes. Isto é, a elevadas temperaturas, a estrutura de um mineral expande-se e as amplitudes de vibração dos átomos tornam-se maiores. À medida que a temperatura aumenta, posições estruturais anteriormente distintas tornam-se similares e, finalmente, indistintas. Por exemplo, na série dos feldspatos K-Na há solução sólida limitada entre  $\text{Na}^+$  (raio = 1,18Å para N.C.=8) e  $\text{K}^+$  (raio = 1,51Å para N.C.=8) a baixa temperatura, mas a alta temperatura, cerca de 1000°C, este silicato mostra miscibilidade completa (solução sólida) entre os membros extremos  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  e  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .

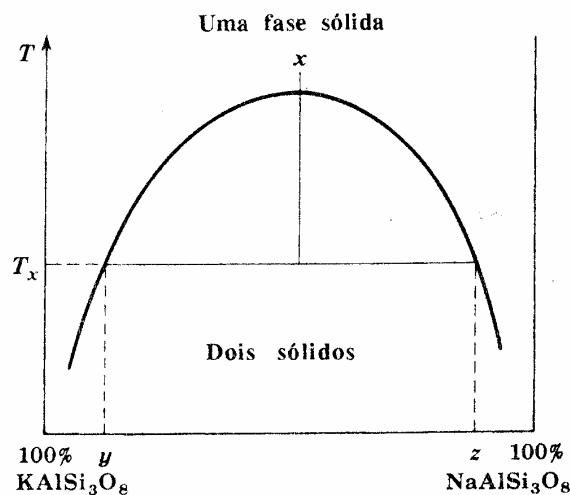
O que acontece, então, quando um mineral, originalmente homogéneo a alta temperatura, contendo catiões de dimensão consideravelmente diferente, arrefece, atingindo a temperatura ambiente? O termo **exsolução refere o processo pelo qual uma solução sólida, inicialmente homogénea, se separa em dois (ou mais) minerais distintos, sem adição ou remoção de material ao ou do sistema**. Isto significa que não há modificação da composição global do sistema (Fig.107).

Nos feldspatos alcalinos podem ocorrer **lamelas de exsolução** de feldspato-Na no feldspato-K hospedeiro. Este tipo de intercrescimento pode observar-se em amostra de mão, sendo designados por **pertites**, ao microscópio óptico, referindo-se como **micropertites**, ou, quando extremamente finas (submicroscópicas), a sua identificação só é possível ao raio-X,

sendo designadas por **criptopertites**. Lamelas de exsolução são comuns nos feldspatos alcalinos, piroxenas, anfíbulas e óxidos de ferro.



**Figura 107.** (a) Representação bidimensional esquemática dos elementos A e B numa estrutura completamente desordenada (a alta temperatura) (KLEIN & HURLBUT, 1999). (b) Separação dos elementos A e B em áreas ricas em A e áreas ricas em B = exsolução (a baixa temperatura) (KLEIN & HURLBUT, 1999).



**Figura 108.** Diagrama temperatura-composição ilustrando a origem das texturas de exsolução no sistema  $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8$ .

A origem das texturas de exsolução nos feldspatos alcalinos pode ser ilustrada num diagrama temperatura-composição (Fig. 108). O eixo horizontal representa a variação composicional, em termos de percentagem molecular, entre dois silicatos,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  e  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . A altas temperaturas o par  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  mostra miscibilidade completa. Quando a temperatura desce a solução sólida homogénea decompõe-se em duas misturas de composição muito próxima da dos compostos puros. Uma fase homogénea **x**, formada a altas temperaturas, origina, à temperatura **T<sub>x</sub>** duas fases sólidas **y** e **z**, ambas próximas dos membros finais puros. O resultado é o intercrescimento de feldspato rico em sódio (**albite**) em feldspato rico em potássio (**ortoclase/microclina**).

### 5.7. Fórmula estrutural

As fórmulas dos minerais são determinadas a partir das respectivas análises químicas. Na análise química de um mineral vêm indicadas as percentagens peso dos óxidos de elementos maiores e, nalguns casos, a concentração de elementos menores. Os **elementos maiores** são os elementos presentes em concentrações superiores a 1% (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P). Os **elementos menores** são aqueles com concentrações entre 0,1 e 1 % (são também expressos em %). Os **elementos traço** têm concentrações inferiores a 0,1% e exprimem-se em ppm ou ppb (Ni, Cr, V, Y, Zr, Ba, Rb, etc.). Os **voláteis**, como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , Cl e F são normalmente incluídos nos elementos maiores. A água presente na estrutura dos silicatos e libertada acima de  $110^\circ\text{C}$  é descrita como  $\text{H}_2\text{O}^+$ . A água presente no pó da amostra e libertada abaixo de  $110^\circ\text{C}$  é designada por  $\text{H}_2\text{O}^-$  e não é um constituinte importante do mineral ou rocha.

A fórmula estrutural de um mineral é escrita de forma a fornecer informação sobre a sua estrutura. As regras básicas para escrever a fórmula dos sólidos iónicos são:

- Os catiões são referidos em primeiro lugar, seguindo-se o(s) anião(ões) ou grupo aniónico;
- A carga total dos catiões deve ser igual à carga total dos aniões;
- Os catiões com a mesma posição estrutural são agrupados;
- Os catiões com posições estruturais diferentes são listados por ordem decrescente do número de coordenação.

Na Tabela 15 apresentam-se os cálculos da fórmula estrutural de uma biotite. Os passos para o cálculo da fórmula estrutural vêm referidos nas páginas 698 a 701 do livro “Minerais constituintes das rochas - Uma introdução” (Tradução de Carlos António Regêncio Macedo), em anexo.

## 6. RADIOCRISTALOGRAFIA

### 6.1. Introdução

Os raios-X ocupam uma pequena porção do espectro com comprimentos de onda entre 10 e 0,01Å. A luz visível tem comprimentos de onda entre 7200 e 4000Å, cerca de 1000 vezes superior aos raios-X, e, por isso, tem menor poder de penetração e energia. A maior parte das substâncias são transparentes aos raios-X.

Os raios-X foram descobertos acidentalmente por Wilhelm Conrad Roentgen, em 1895, mas, somente, em 1912, Max von Laue utilizou este tipo de radiação no estudo de cristais. Max von Laue colocou as seguintes questões: “Qual seria o efeito se fosse possível o uso de ondas electromagnéticas com o mesmo comprimento de onda que as distâncias inter-atômicas nos cristais? O cristal actuaria como uma rede de difracção tridimensional formando um espectro que poderia ser registado? Se assim fosse, seria possível medir com precisão o comprimento de onda dos raios-X utilizados, assumindo as distâncias inter-atômicas do cristal ou, conhecendo o comprimento de onda dos raios-X, medir as distâncias inter-atômicas?”.

A experiência original foi realizada na Universidade de Munique. Laue e os seus colaboradores fizeram passar um feixe delgado de raios-X através de uma placa de clivagem de blenda (ZnS), fazendo incidir o feixe emergente sobre uma chapa fotográfica. A chapa revelada mostrou um grande número de pequenos pontos dispostos de modo simétrico e geométrico em redor de um ponto grande central produzido pelo feixe de raios-X, incidindo directamente na chapa. Cada ponto é o resultado das difracções a partir de uma série de planos atômicos (Fig. 109).

Assim, uma experiência única demonstrou o arranjo ordenado regular das partículas atômicas dentro dos cristais e a concordância quanto à ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X e o espaçamento entre os planos atômicos do cristal. Este método, designado por **método de Laue**, foi largamente substituído por outros métodos de raios-X mais poderosos que utilizam raios-X monocromáticos e permitem a rotação da amostra.

Os raios-X permitem medir a distância entre os planos atômicos sucessivos e localizar as posições dos vários átomos ou iões nos cristais. Os difractómetros de raios-X modernos são usados em trabalhos rotineiros de identificação de pequenas amostras de minerais ou amostras de minerais de grão muito fino, como argilas e zeólitos.

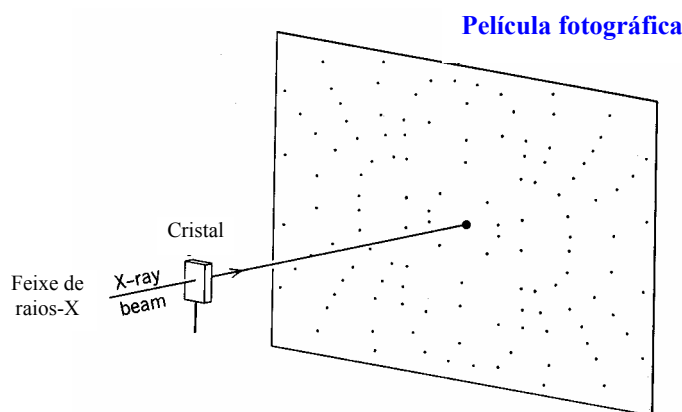
## 6.2. Origem dos raios-X

Nos difractómetros convencionais de raios-X, os raios-X são gerados num tubo de raios catódicos (Fig. 110), em condições de vácuo. O tubo possui um filamento de tungsténio, como cátodo, que proporciona a fonte de electrões. O ânodo ou anticátodo (“alvo”) é constituído por um dos seguintes metais: Mo, Cu ou Fe. Uma fonte de alta voltagem estabelece uma queda de tensão entre o cátodo e o ânodo e acelera os electrões que chocam com o ânodo. Os raios-X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direcções. A maior parte desta energia é convertida em calor. A energia transformada em radiação-X é inferior a 1%. A natureza dos raios-X depende do metal utilizado e da voltagem aplicada.

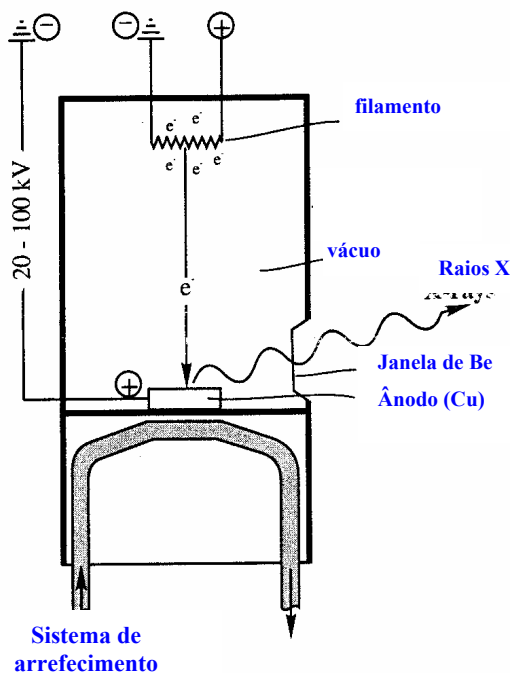
Um **espectro contínuo de raios-X** (Fig. 111a) é obtido quando os electrões atingem o ânodo e sofrem desaceleração sem modificação da configuração electrónica dos átomos do metal. Quando um electrão abandona, depois de uma ou mais colisões, perde energia, que é libertada sob a forma de radiação electromagnética com diversos comprimentos de onda. O menor comprimento de onda e os raios-X de maior energia que podem ser produzidos são limitados pela energia dos electrões incidentes. O espectro contínuo é equivalente ao ruído (“background”) e deve ser removido por filtros.

Um **espectro de raios-X característico** (Fig. 111a) é produzido quando os electrões bombardeados têm energia suficiente para arrancar os electrões das orbitais internas do metal que constitui o ânodo. Quando estes electrões saltam deixam vazios que são preenchidos pelos electrões das orbitais externas vizinhas. A transição dos electrões da orbital externa para uma orbital interna é acompanhada pela emissão de radiação-X com comprimento de onda específico (Fig. 111b). A transição de electrões das camadas L para K produz radiações  $K\alpha$ , com dois comprimentos de onda diferentes ( $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ ), e das M para as K radiações  $K\beta$ . O pico  $K\beta$  pode ser eliminado por um filtro apropriado. A radiação produzida tem um só comprimento de onda e é designada por radiação-X monocromática. O espectro característico, como o próprio nome indica, é característico para cada elemento.

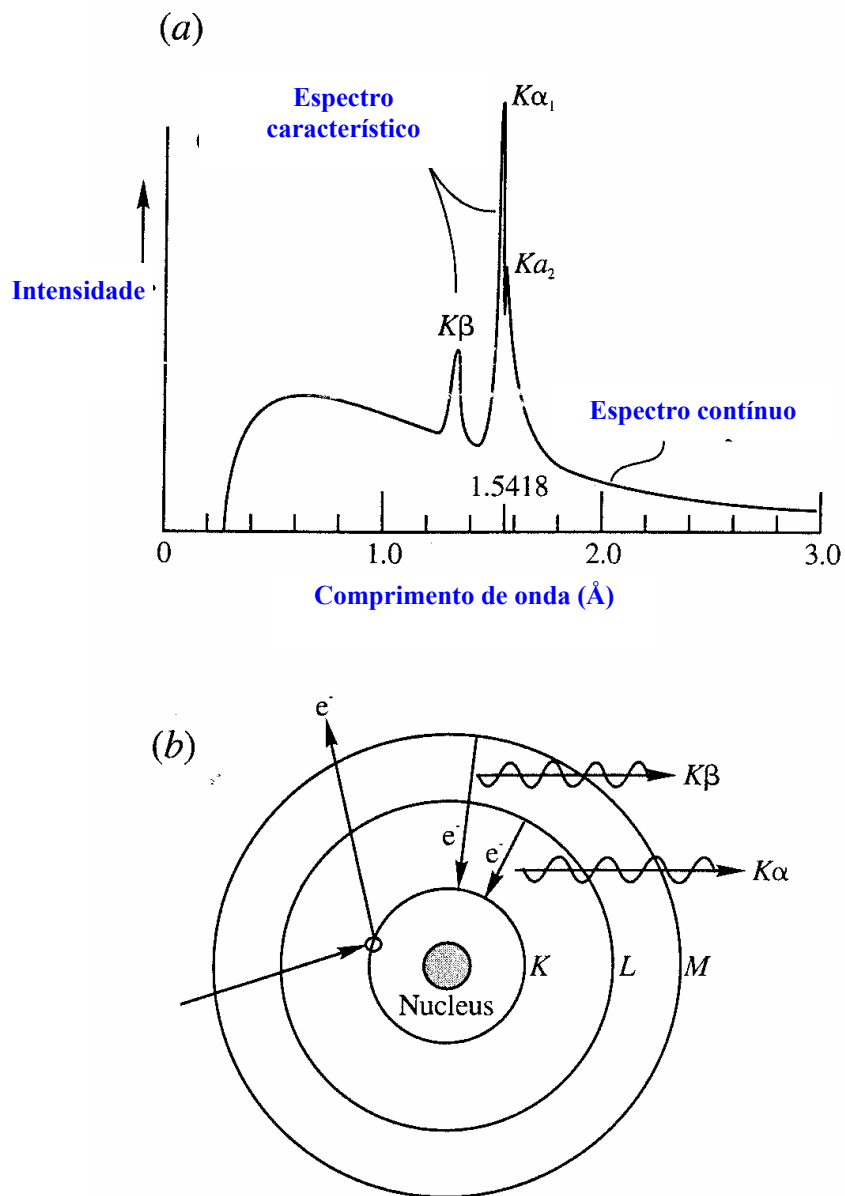
Os comprimentos das radiações-X características para os metais mais usados estão indicados na Tabela 16.



**Figura 109.** Representação esquemática do método de Laue com um único cristal fixo (KLEIN & HURLBUT, 1999). A película fotográfica é colocada a cerca de 5cm do cristal. O feixe de radiação-X branca passa através do cristal, fazendo ângulos rectos com a película fotográfica. O feixe directo origina o ponto central negro na fotografia, de forma que um pequeno disco de chumbo é normalmente colocado em frente à película fotográfica para o interceptar e absorver. O ângulo de incidência  $\theta$ , entre o feixe de raios-X e os vários planos atômicos no cristal é fixo.



**Figura 110.** Tubo de raios-X (NESSE, 2000). O filamento do cátodo é aquecido de forma a emitir electrões. Uma voltagem de 20-100kV é mantida entre o cátodo e o ânodo de forma a acelerar os electrões em direcção ao ânodo. Quando estes electrões de elevada energia chocam com os átomos do metal (Cu ou Mo) do ânodo produzem-se raios-X que saem por uma janela de berílio no tubo.



**Figura 111.** Espectro de raios-X (NESSE, 2000). **(a)** Intensidade dos raios-X emitidos por ânodo de Cu com uma voltagem de 50kV. O espectro característico (picos) está sobreposto ao espectro contínuo. **(b)** O espectro característico é produzido quando os electrões são desalojados das camadas K e os vazios são ocupados por electrões que transitam das orbitais mais externas.

### 6.3. Difracção de raios-X

O processo de difracção dos raios-X pode ser melhor compreendido se comparado com a difracção dos raios luminosos. Na Figura 112 mostra-se a difracção da luz produzida por dois orifícios próximos,  $O_1$  e  $O_2$ . Os raios são desviados em múltiplas direcções pelos contornos dos orifícios, como se estes passassem a ser novas fontes luminosas. A qualquer ponto do alvo chegam raios provenientes dos dois orifícios. Como, porém, o trajecto percorrido em cada caso tem diferentes comprimentos, os campos eléctricos (e magnéticos) associados aos dois feixes poderão encontrar-se em fase ou não, produzindo interferência construtiva ou destrutiva, respectivamente. Teremos, assim, regiões no alvo onde a intensidade luminosa é elevada, alternando com outras de pequena intensidade. A sua posição exacta depende da distância entre o alvo e os orifícios  $O_1$  e  $O_2$ , da separação entre estes e do comprimento de onda da radiação utilizada. Os efeitos são mais notórios quando a separação entre  $O_1$  e  $O_2$  é da ordem de grandeza de  $\lambda$ .

**Tabela 16.** Comprimentos de onda característicos ( $\text{\AA}$ ) dos metais normalmente usados como ânodo nos tubos de raios-X (NESSE, 2000).

	Metal				
	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
$K\beta$	0,63225	1,38217	1,62073	1,75653	2,08479
$K\alpha_1$	0,70926	1,54051	1,78892	1,93597	2,28962
$K\alpha_2$	0,71354	1,54433	1,79279	1,93991	2,29351
$K\alpha$ (média)	0,71070	1,54180	1,79020	1,93730	2,29090

Como os raios-X têm valores de  $\lambda$  muito pequenos, fenómenos semelhantes exigiriam orifícios muitíssimo próximos. Ora os planos atómicos nos cristais constituem uma rede de difracção suficientemente apertada de modo a permitir a difracção dos raios-X. Com efeito, os cristais têm espaçamentos inter-atómicos comparáveis aos comprimentos de onda dos raios-X e podem, por isso, ser utilizados como responsáveis pela difracção dos raios X, de forma a obter fenómenos de interferência nítidos.

O comprimento de onda dos raios-X usados nos difractómetros de raios-X é cerca de 1 a  $2\text{\AA}$ , sendo similar às distâncias inter-atómicas na estrutura dos cristais. Os raios-X são, então, difractados pelos planos de átomos, regularmente espaçados, que constituem um cristal.

Bragg, com grande simplicidade, explicou a difracção dos raios X como se fosse uma simples reflexão numa série de planos paralelos distanciados uniformemente.

Quando um feixe de raios-X embate numa face de um cristal e é reflectido, o que verdadeiramente se passa não é uma reflexão superficial, como sucederia com a luz ordinária. Paralelamente àquela face existem uma infinidade de planos atómicos, igualmente espaçados, nos quais a radiação X penetra até uma profundidade de vários milhões de planos antes de ser apreciavelmente absorvida. Pode considerar-se que em cada plano atómico uma pequena porção do feixe sofre reflexão. Para que esses fracos feixes reflectidos saiam do cristal como um simples feixe de intensidade apreciável não devem ser grandemente absorvidos ao passarem através dos planos cada vez mais próximos da superfície e, mais importante ainda, é necessário que os feixes provenientes de planos sucessivos não interfiram destrutivamente. Assim, na Figura 113 para que haja difracção é necessário que se dê o reforço das ondas dispersadas em A e B, o que exige que a diferença de percursos dos raios R1 e R2 seja um número inteiro de comprimentos de onda ( $n\lambda$ ).

Observe agora a Figura 114 onde os raios incidentes 1 e 2 fazem um ângulo  $\theta$  com os planos atómicos. Notar que o ângulo  $\theta$  é definido de forma diferente à referida para a reflexão e refracção (item 4.1). A distância entre os planos atómicos é igual a  $d$ . Os raios difractados por cada plano de átomos estão em fase apenas se o valor do ângulo  $\theta$  permitir que a distância adicional CBD, percorrida pela onda 2, seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda

$$CBD = n\lambda,$$

sendo  $n$  um número inteiro e  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios-X. A distância CBD é duas vezes a distância CB, estando CB relacionada com o espaçamento  $d$ , entre os planos, pela equação

$$CB = d \sin\theta$$

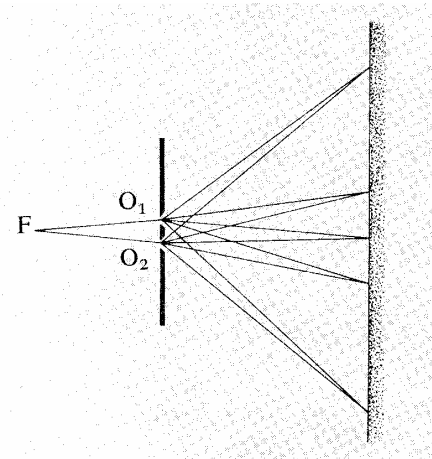
ou

$$CBD = 2CB = 2d \sin\theta.$$

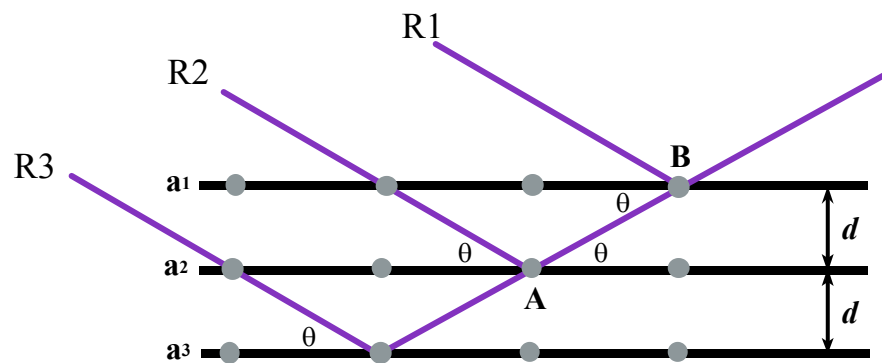
Combinando as duas equações, vem

$$n\lambda = 2d \sin\theta.$$

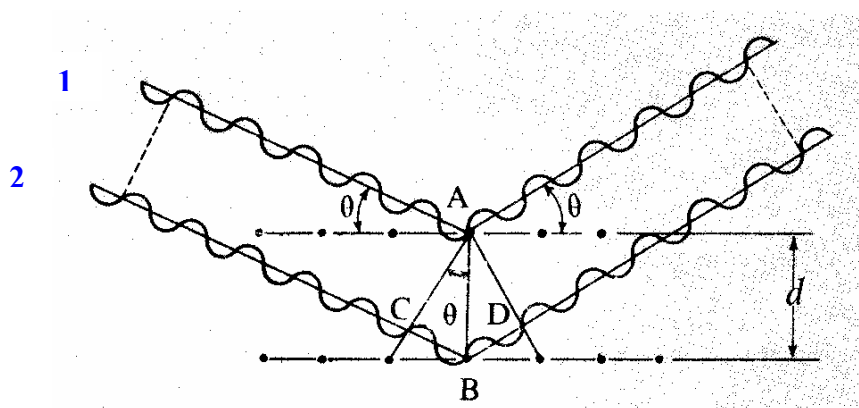
Esta relação é conhecida por **equação de Bragg**.  $\theta$  pode ter qualquer valor, mas, como  $\lambda$  e  $d$  são fixos para que uma direcção seja de difracção,  $\theta$  só pode tomar valores tais que  $n$  seja inteiro. Daqui se conclui que não há difracção de raios-X para todos os valores de  $\theta$ .



**Figura 112.** Difraccção da luz produzida por dois orifícios próximos  $O_1$  e  $O_2$  (GIL & CARDOSO, 1982).



**Figura 113.** Reforço dos raios R1 e R2 difractados nos nós A e B dos planos reticulares  $a_1$  e  $a_2$ .



**Figura 114.** Difraccção dos raios-X em planos atômicos paralelos (GIL & CARDOSO, 1982). Os raios 1 e 2 incidem sobre os planos atômicos separados por uma distância  $d$ . Interferência construtiva dos raios-X difractados só é possível se o ângulo de incidência  $\theta$  for tal que a distância CBD seja um número inteiro de comprimentos de onda.

Para um dado comprimento de onda de raios-X e espaçamento  $d$  entre os planos atômicos na estrutura de um cristal, os ângulos que dão origem a difracção máxima (reflexão) podem ser calculados. Por exemplo, os planos  $\{111\}$  na halite têm espaçamentos  $d_{111} = 3,2555\text{Å}$ . Se usarmos radiação  $\text{CuK}\alpha$ , com  $\lambda = 1,5418\text{Å}$ , resolvendo a equação de Bragg, para  $n = 1$  vem  $\theta = 13,70^\circ$ . Reflexões adicionais para  $n = 2, 3$  e  $4$  dão valores de  $\theta = 28,27^\circ, 45,27^\circ$  e  $71,30^\circ$ , respectivamente. Estas reflexões são designadas por reflexões de primeira, segunda, terceira e quarta ordem, em referência ao valor inteiro  $n$ . Reflexões de ordem maior não são possíveis para os planos  $\{111\}$  porque  $\theta$  não pode ser maior do que  $90^\circ$ .

A reflexão de raios-X por planos atômicos, como resultado da difracção na estrutura de um cristal, só é possível se o grão estiver convenientemente orientado. Para um mineral desconhecido, cujo espaçamento  $d$  seja também desconhecido, as hipóteses de colocar um grão na trajectória do feixe de raios-X com a orientação correcta são as mesmas que as de ganhar a lotaria. Além disso, cada mineral tem muitos planos atômicos diferentes que potencialmente podem difractar os raios-X. Para medir todos os espaçamentos  $d$  diferentes num mineral com um só cristal seria necessário rodar sistematicamente o cristal e o detector de forma a obter uma gama variada de orientações na amostra. Existe equipamento disponível para isso, mas o processo é complexo. Uma solução mais simples para trabalhos de rotina é fazer incidir o feixe monocromático de raios-X sobre amostra finamente pulverizada. Este processo constitui a base do método das poeiras.

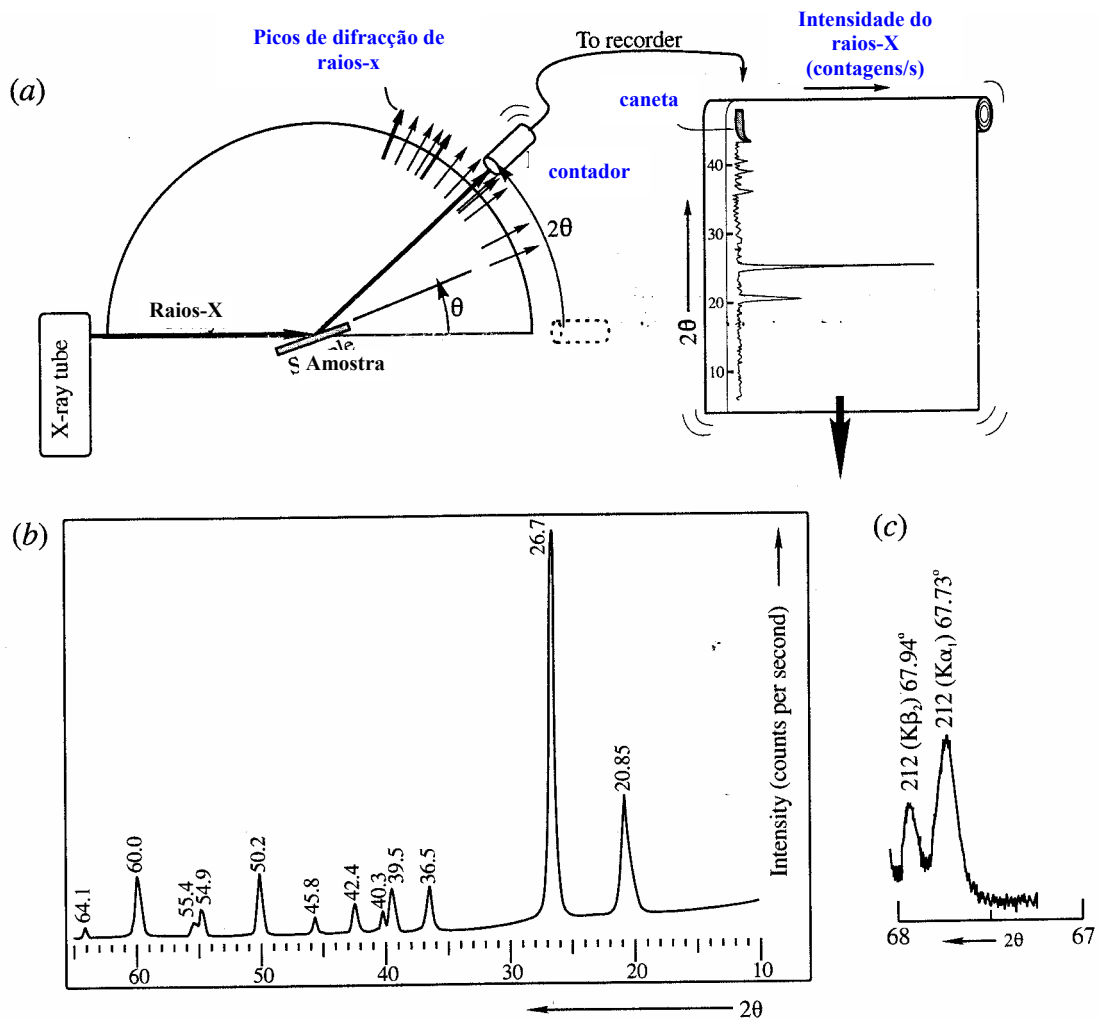
### **6.3. Método das poeiras e difractómetros de raios-X**

O método das poeiras é uma técnica poderosa para a identificação dos minerais. Os planos reticulares dos fragmentos da matéria cristalina encontram-se caoticamente distribuídos, mas, entre eles, alguns deverão orientar-se de forma a observar-se difracção.

Os difractómetros de raios-X utilizam radiação monocromática e o registo da informação é feito em registador com folha de papel.

O instrumento está construído de tal maneira que o porta amostras roda e o contador de impulsos de raios-X, colocado sobre um braço, acompanha este movimento, captando as radiações reflectidas pelos planos da amostra.

Quando na posição zero o feixe de raios-X é paralelo ao porta amostras e passa directamente ao tubo contador. O porta amostras e o tubo contador movem-se em engrenagens distintas, de tal maneira que, quando o porta amostras roda de um ângulo  $\theta$  o tubo contador roda  $2\theta$ .



**Figura 115.** Diffractograma de quartzo (NESSE, 2000). **(a)** À medida que o contador se move no intervalo  $2\theta$ , a amostra move-se de um ângulo  $\theta$  e o papel desliza a uma velocidade constante. A caneta move-se em resposta à intensidade dos raios-X detectados. Cada reflexão do mineral é registrada como um pico na sua posição  $2\theta$ . **(b)** No diffractograma o eixo horizontal representa o ângulo  $2\theta$  e a escala vertical a intensidade dos raios-X difractados, normalmente em termos de contagens por segundo. **(c)** Cada plano atômico produz duas reflexões, uma para  $K\alpha_1$  e outra para  $K\alpha_2$ , com menor intensidade. Para intervalos pequenos de  $2\theta$ ,  $K\alpha_2$  aparece como um pequeno bojo, do lado de  $2\theta$  maior, no pico  $K\alpha_1$ . Para intervalos de  $2\theta$  mais largos os picos podem ser indistinguíveis.

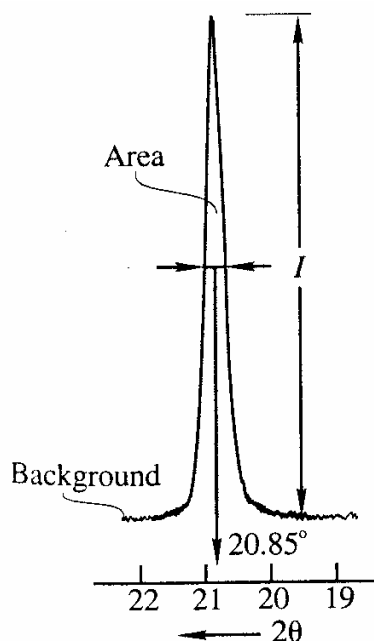
Quando em operação, a amostra, o tubo contador e o papel do registador automático entram em movimento simultaneamente. Se um plano atómico está orientado de forma que  $\theta$  é igual a  $20^\circ$ , não ocorre evidência desta reflexão até que o tubo contador tenha rodado de  $2\theta$ , ou seja  $40^\circ$ . Neste instante, a radiação reflectida entra no tubo contador e o impulso nele gerado é amplificado e movimenta a caneta do registador (Fig. 115a). O ângulo  $20^\circ$ , no qual foi produzida a reflexão pode ser lido directamente da posição do pico no papel. As alturas dos picos são directamente proporcionais às intensidades das reflexões que os originaram.

A amostra (mineral puro ou mistura de minerais) é reduzida a pó muito fino, usando peneiros de 200 mesh ( $<0,074\text{mm}$ ) ou 400 mesh ( $<0,037\text{mm}$ ), e colocada no porta amostras. A amostra é colocada no difractómetro de raios-X de forma a poder girar relativamente ao tubo de raios-X para permitir que o ângulo de incidência  $\theta$  do feixe de raios-X varie de  $0^\circ$  até cerca de  $90^\circ$ .

Para identificações de rotina, usando radiações  $\text{CuK}\alpha$ , o ângulo  $2\theta$  varia entre  $5^\circ$  e cerca de  $70^\circ$ . Ângulos mais pequenos podem ser usados se necessário, mas os difractómetros não devem ser levados aos  $0^\circ$  porque a intensidade do feixe poderia danificar alguns contadores.

A intensidade dos raios-X reflectidos é continuamente registada numa folha de papel ou, electronicamente, num computador. Um pico na intensidade dos raios-X difractados indica que o mineral possui planos atómicos cujo espaçamento  $d$  é apropriado para reflectir raios-X para esse ângulo  $\theta$  particular. Porque o pó da amostra possui grãos com todas as orientações possíveis, cada um dos diferentes conjuntos de planos atómicos capazes de difractar os raios-X produzem o seu pico para o ângulo apropriado, à medida que o contador faz o varrimento no intervalo de  $2\theta$ . A intensidade dos raios-X difractados para cada pico é também controlada pela estrutura do mineral. Alguns planos atómicos são mais efectivos a reflectir os raios-X do que outros.

Um difractograma do quartzo é mostrado na Figura 115b. Cada pico é composto por duas reflexões separadas, uma para a radiação  $\text{K}\alpha_1$  e a outra para a radiação  $\text{K}\alpha_2$ , que têm diferentes comprimentos de onda (Tabela 15). O pico para  $\text{K}\alpha_2$  tem metade da intensidade e um  $2\theta$  ligeiramente maior do que  $\text{K}\alpha_1$ . Para intervalos maiores de  $2\theta$  os picos estão muito próximos e o pico  $\text{K}\alpha_2$  pode não ser detectado. Para intervalos menores de  $2\theta$  os dois picos podem distinguir-se com mais facilidade. Com o quartzo, por exemplo, o pico  $\{100\}$  ocorre a  $26,64^\circ$  para  $\text{CuK}\alpha_1$  e  $26,70^\circ$  para  $\text{CuK}\alpha_2$ , uma diferença de  $0,06^\circ$ . Todavia, para o pico  $\{212\}$  ocorre a  $67,73^\circ$ , para  $\text{CuK}\alpha_1$ , e  $67,94^\circ$ , para  $\text{CuK}\alpha_2$ , uma diferença de  $0,21^\circ$  (Fig. 115c). O espaçamento  $d$  é calculado usando o comprimento de onda médio da radiação  $\text{K}\alpha$  (Tabela 16).



**Figura 116.** Determinação da altura do pico (I) e de  $2\theta$ , tomado como o centro do pico, medido a meia distância entre a base e o pico, no difratograma (NESSE, 2000).

**5-0490 MINOR CORRECTION**

d	3.34	4.26	1.82	4.26	SiO <sub>2</sub>	
I/I <sub>1</sub>	100	35	17	35	SILICON IV OXIDE ALPHA QUARTZ	
Rad. CuKα <sub>1</sub>	λ 1.5405	Filter Ni				
Dia.	Cut off	Coll.				
I/I <sub>1</sub>	G.C. DIFFRACTOMETER	d corr. abs.?				
Ref.	SWANSON AND FUYAT, NBS CIRCULAR 539, VOL. III (1953)					
Sys.	HEXAGONAL	S.G.	D <sub>6</sub> <sup>A</sup> - P <sub>3</sub> ,21			
a <sub>0</sub>	4.213	b <sub>0</sub>	c <sub>0</sub> 5.405	A	C 1.10	
α		β	γ	Z	3	
Ref.	IBID.					
n <sub>D</sub>	1.544	n <sub>F</sub>	1.553	Sign	+	
D <sub>x</sub>	2.647 mp					
Ref.	IBID.					
MINERAL FROM LAKE TOXAWAY, N.C. SPECT. ANAL.: <0.01% Al; <0.001% Ca, Cu, Fe, Mg.						
X-RAY PATTERN AT 25°C.						
	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl	d Å	I/I <sub>1</sub>	hkl
	4.26	35	100	1.228	2	220
	3.343	100	101	1.1997	5	213
	2.458	12	110	1.1973	2	221
	2.282	12	102	1.1838	4	114
	2.237	6	111	1.1802	4	310
	2.128	9	200	1.1530	2	311
	1.980	6	201	1.1408	<1	204
	1.817	17	112	1.1144	<1	303
	1.801	<1	003	1.0816	4	312
	1.672	7	202	1.0636	1	400
	1.659	3	103	1.0477	2	105
	1.608	<1	210	1.0437	2	401
	1.541	15	211	1.0346	2	214
	1.453	3	113	1.0149	2	223
	1.418	<1	300	0.9896	2	402, 115
	1.382	7	212	.9872	2	313
	1.375	11	203	.9781	<1	304
	1.372	9	301	.9762	1	320
	1.288	3	104	.9607	2	321
	1.256	4	302	.9285	<1	410

REPLACES 1-0649, 2-0458, 2-0459, 3-0427, 3-0444, 2-0471, 3-0419.

**Figura 117.** Ficha PDF do quartzo (NESSE, 2000). São apresentados o espaçamento interplanar, as intensidades relativas e os índices de Miller. No topo da ficha vêm os picos mais intensos.

Os dados obtidos a partir de um difractograma, em papel ou electrónico, são o ângulo  $2\theta$  e a intensidade do pico. O ângulo  $2\theta$  é convenientemente escolhido para ser o centro aritmético do pico, num ponto a metade ou dois terços da distância entre a base e o topo (Figura 116). A intensidade do pico é a altura do pico acima do “background”. A intensidade integrada é a área do pico, equivalente ao número total de contagens que o produziu. Pode assumir-se que a área do pico é a área de um triângulo isósceles.

A partir destes dados o espaçamento  $d$  e os valores da intensidade relativa são calculados;  $d$  é calculado para cada pico pela equação de Bragg, assumindo  $n=1$ . A intensidade relativa é a relação da intensidade do pico ( $I$ ) dividida pela intensidade do pico maior ( $I_1$ ):

$$\text{Intensidade relativa} = I/I_1 \times 100.$$

Porque cada mineral tem a sua própria estrutura e dimensões da célula unitária, cada um tem o seu conjunto de planos atómicos com espaçamentos específicos. A identificação de um mineral é baseada na comparação do conjunto dos valores de  $d$  e das intensidades da amostra desconhecida com os valores de  $d$  e das intensidades de minerais conhecidos.

Os dados de difracção de raios-X para minerais e outros compostos estão compilados pelo International Centre for Diffraction Data. Dados, conhecidos por Powder Diffraction File (PDF), estão disponíveis sob a forma de cartões ou fichas (Figura 117), em microfichas ou em CD-ROM.

## 7. MINERALOGIA SISTEMÁTICA

A composição química tem sido a base para a classificação dos minerais, desde meados do século XIX. De acordo com este critério os minerais são divididos em grupos, dependendo do anião ou grupo aniónico. Há razões para que este critério seja uma base válida de classificação dos minerais:

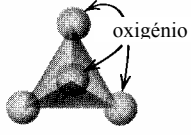
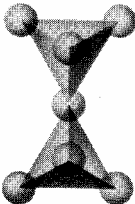
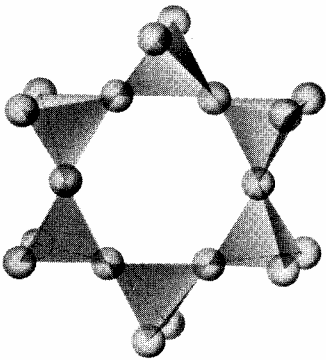
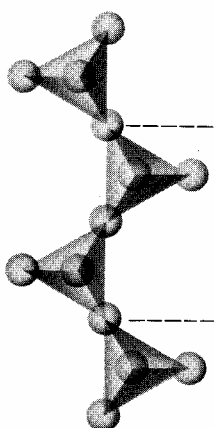
- ◆ Os minerais com o mesmo anião ou grupo aniónico têm relações familiares claras entre si, em termos de estrutura, propriedades físicas e químicas;
- ◆ A concentração dos catiões em muitos minerais pode ser variável, enquanto a variação do teor do anião é bastante limitada;
- ◆ Os minerais relacionados pela dominância de um mesmo anião tendem a ocorrer em ambientes geológicos similares;
- ◆ Tal esquema de classificação é consistente com a prática normal em química de classificação dos compostos inorgânicos.

Todavia, reconhece-se que a química, por si só, não caracteriza adequadamente um mineral e que a classificação deve basear-se, igualmente, na estrutura interna. Composição química e estrutura interna representam a essência de um mineral e determinam as suas propriedades físicas. Os princípios cristaloquímicos foram primeiro usados por W. L. Bragg e V. M. Goldschmidt para os silicatos. Este grupo foi dividido em subclasses, parcialmente na base da composição química, mas principalmente em termos da estrutura interna.

Na Tabela 17 e na Figura 118 apresentam-se os principais grupos de minerais.

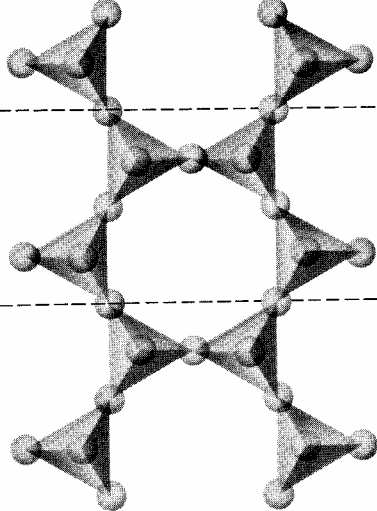
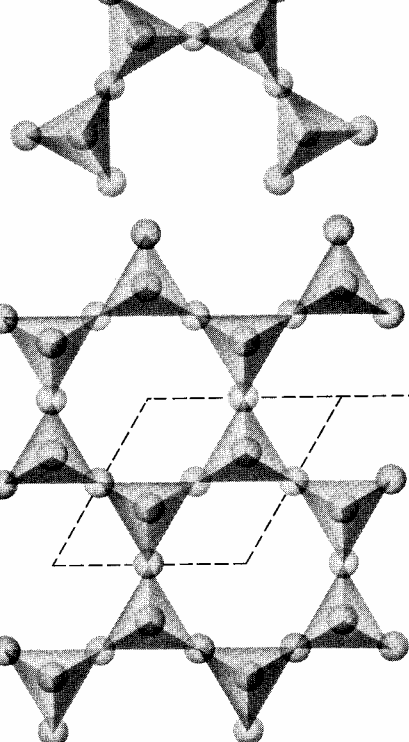
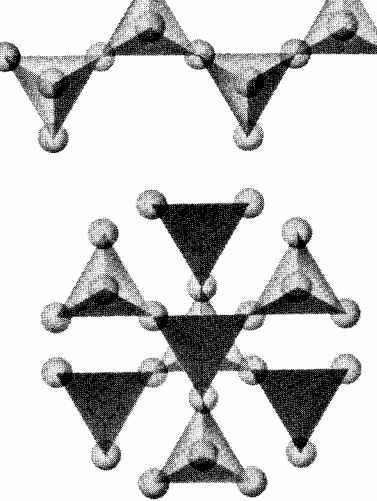
**Tabela 17.** Classificação dos minerais.

<b>Grupos</b>	<b>Anião ou grupo aniônico</b>	<b>Exemplos</b>
Elementos nativos		metais [ouro (Au), prata (Ag), cobre (Cu)]; semi-metais [bismuto (Bi)]; não metais [enxofre (S), diamante (C)]
Óxidos	O	hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), rútilo ( $\text{TiO}_2$ ), cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ), corindo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
Hidróxidos	OH	brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), “goethite” ( $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$ )
Halogenetos	Cl, Br, F	halite (NaCl), silvite (KCl), fluorite ( $\text{CaF}_2$ )
Sulfuretos	S	galena ( $\text{PbS}$ ), pirite ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), blenda ( $\text{ZnS}$ )
Sulfossais	S	enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), tetraedrite ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ )
Carbonatos	$\text{CO}_3$	calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), rodocrosite ( $\text{MnCO}_3$ )
Nitratos	$\text{NO}_3$	nitratina ( $\text{NaNO}_3$ )
Boratos	$\text{BO}_3, \text{BO}_4$	borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )
Fosfatos	$\text{PO}_4$	apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ), monazite ( $((\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th})\text{PO}_4)$ )
Sulfatos	$\text{SO}_4$	barite ( $\text{BaSO}_4$ ), anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ), celestite ( $\text{SrSO}_4$ ), gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
Cromatos	$\text{CrO}_4$	crocoíte ( $\text{PbCrO}_4$ )
Tungstatos	$\text{WO}_4$	volframite ( $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ ), scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ),
Silicatos	$\text{SiO}_4$	ver Figura 117

Classe	Arranjo dos tetraedros SiO <sub>4</sub>	Composição unitária	Exemplos
Nesosilicatos		(SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>	olivina
Sorosilicatos		(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>6-</sup>	hemimorfite
Ciclossilicatos (silicatos em anel)		(Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ) <sup>12-</sup>	berilo
Inossilicatos (cadeia simples)		(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) <sup>4-</sup>	piroxena ex: enstatite

on.

**Figura 118.** Classificação dos silicatos (KLEIN & HURLBUT, 1999).

<p><b>Inossilicatos</b> (cadeia dupla)</p>		$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$	<p>Anfibola Ex: antofilite</p>
<p><b>Filosilicatos</b> (silicatos em folhas)</p>		$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$	<p>Micas Mica Ex: flogopite</p>
<p><b>Tectosilicatos</b> (silicatos c/ esqueleto tridimensional)</p>		$(\text{SiO}_2)^0$	<p>cristobalite alta</p>

d)

**Figura 118.** Classificação dos silicatos (continuação).

## **BIBLIOGRAFIA**

BATTEY, M. H. & PRING, A. (1997) – Mineralogy for students. Hong Kong, *Longman*.

BORGES, F. S. (1996) – Elementos de cristalografia. Lisboa, *Fundação Calouste Gulbenkian*.

CARVALHO, A. M. G. (2000) – Sopas de Pedra I – De Mineralibus. Viseu, *Gradiva*.

GIL, V. M. S. & CARDOSO, A. C. (1982) – Química – fundamentos da estrutura e propriedades da matéria (1º volume), Coimbra, *Gráfica de Coimbra*

KLEIN, C. & HURLBUT, C. S. Jr. (1999) – Manual of Mineralogy. New York, *John Wiley & Sons*.

NESSE, W. D. (2000) – Introduction to Mineralogy. Oxford, *Oxford University Press*.

PERKINS, D. (1998) – Mineralogy. New Jersey, *Prentice Hall*.

SILVA, R. D. (1942) – Cristalografia. Porto, *Portucalense Ed.*