

Soluções sólidas

Adriana Alves

Variação composicional em minerals Ler Klein (2002) p.90-94

- Minerais raramente são substâncias puras. A maioria exibe grande variação composicional
- Variação se deve à substituição (estrutural) de um íon (ou grupo iônico) por outros
- Substituição iônica ou solução sólida só se dá entre minerais isoestruturais

Variação composicional em minerais

- Solução sólida: estrutura mineral na qual os sítios atômicos são ocupados em proporção variável por 2 ou mais elementos químicos diferentes (ou grupos de elementos)
- Exemplos:
 1. **Feldspatos** – quantidades variáveis de Na^+ , K^+ e Ca^{2+}
 2. **Olivinas** - quantidades variáveis Fe^{2+} e Mg^{2+}

Essas são conhecidas como séries de solução sólida

Variação composicional em minerais

Fatores que determinam a extensão da solução sólida

1/ Diferença de raio dos elementos que se substituem.

2/ Carga dos elementos envolvidos

3/ Temperatura em que se dá a substituição. Quanto mais alta maior a extensão de solução sólida

Variação composicional em minerais

Substituição acoplada (manutenção do balanço de cargas)

exemplo: $2A^{2+} \sim 1B^{3+} + 1C^{+}$

two times 2+ ~ 3+ & 1+

exemplo: $Fe^{2+} + Ti^{4+}$ for two Al^{3+} in corundum Al_2O_3

Substituição acoplada na natureza

ANORTITA

Série dos plagioclásios $NaAlSi_3O_8$ para $CaAl_2Si_2O_8$

~~ALBITA~~

Na⁺ and Si⁴⁺ por

Ca²⁺ and Al³⁺

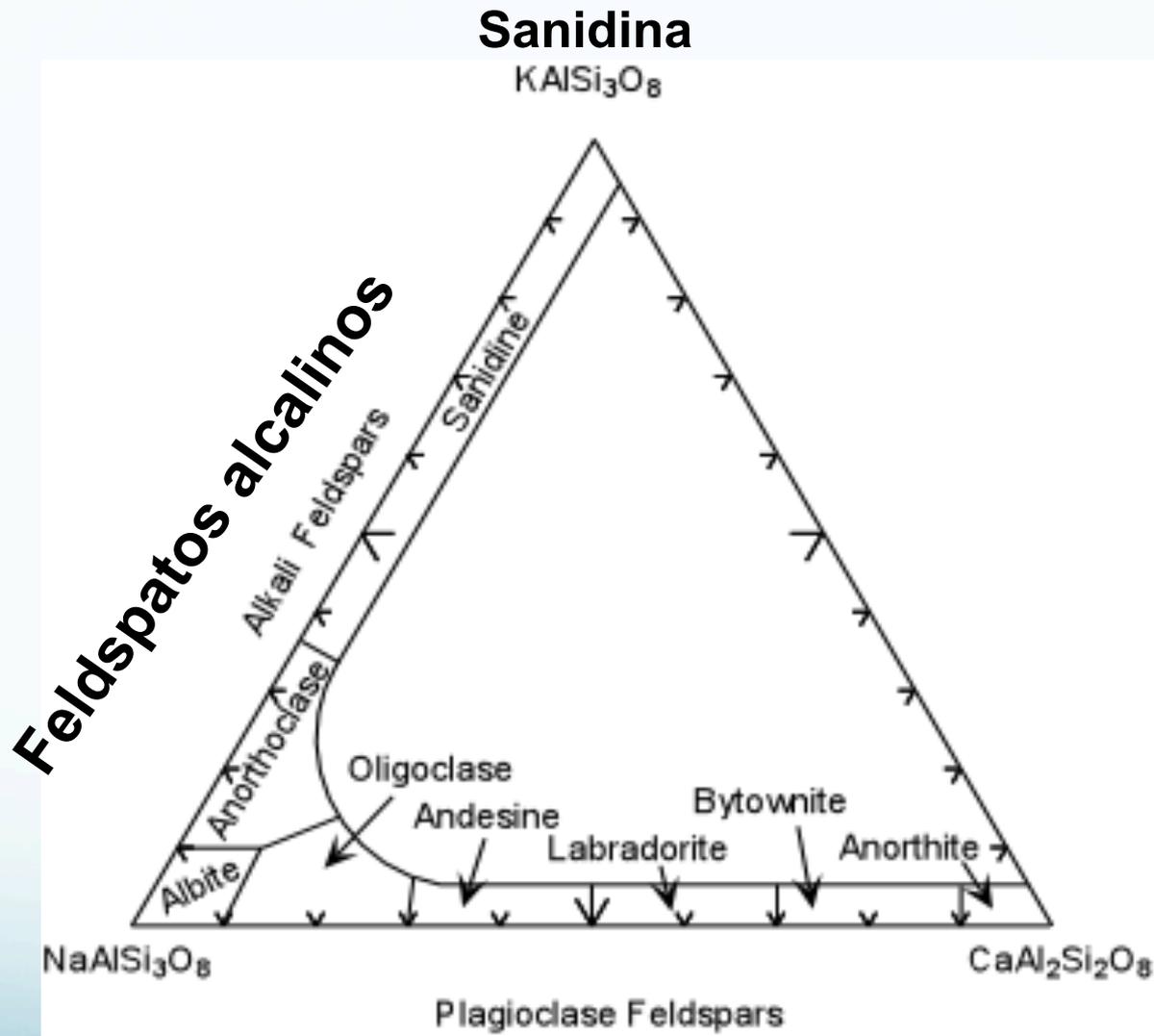


5+



5+

Solução sólida nos feldspatos



Albita

Plagioclásio

Anortita

Variação composicional em minerais

- **Solução sólida substitucional**

- Substituição catiônica ou aniônica simples (sem mudança de valência)
- Exemplos: 1) Rb^+ por K^+ na estrutura do KCl
2) Br^- por Cl^- in KCl

- **Solução sólida completa em sistemas binários:** qdo a substituição se dá no intervalo completo de duas composições (end-members)

Exemplo 1: Série das olivinas **$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$**

- End-members: **fayalita** Fe_2SiO_4 and **forsterita** Mg_2SiO_4

Exemplo 2: **Carbonatos de Fe e Man** **$(\text{Mn,Fe})\text{CO}_3$**

- End-members: **rhodochrosita** MnCO_3 and **siderita** FeCO_3

Variação composicional em minerais

Substituição acoplada limitada

Utilização de sítios atômicos vacantes:

$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ for (e.g. tremolita-hornblenda)



Arfvedsonita (anfibólio sódico)

Nesse exemplo, Al^{3+} substitui Si^{4+} (na posição tetraédrica) & adicionalmente Na^+ sódio ocupa um sítio comumente vazio

Variações composicionais

Solução sólida intersticial

Entre átomos/íons/grupos iônicos existem interstícios or **vazios**, qdo átomos se alocam nestes substituição intersticial ou solução sólida intersticial

Exemplo: **zeólitas** - tectossilicatos estrutura aberta, ions grandes e moléculas podem ocupar as cavidades

Exemple 2: **Berilo** - $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Silicato com estrutura tubular pode acomodar íons grandes (K^+ , Rb^+ and Cs^+)

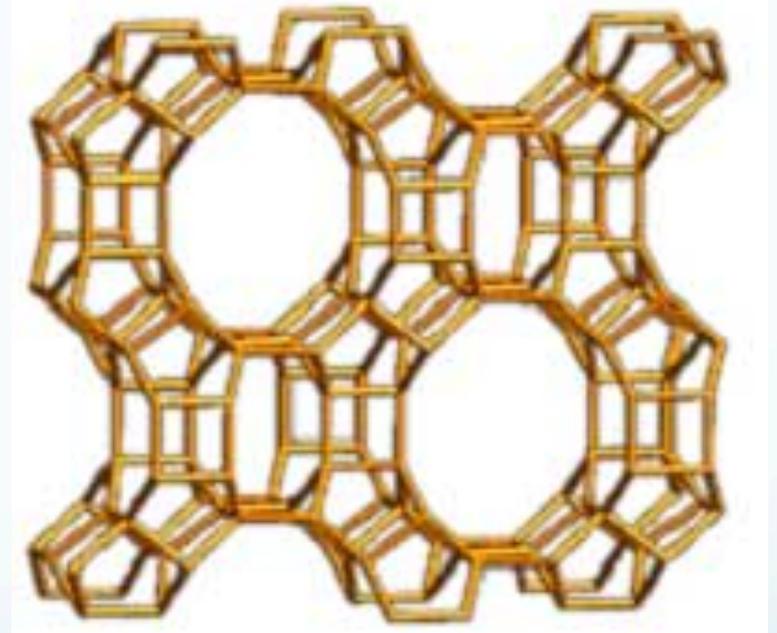


Fig 3.60: Estrutura do berilo pode acomodar moléculas neutras e.g. H_2O , CO_2

Variações composicionais

Solução sólida por omissão

Ocorre quando um cátion de carga mais alta substitui 2 ou + cátions para manutenção de carga

Exemplo: Pb^{2+} substitui K^+ no microclínio (amazonita) KAlSi_3O_8

Pb^{2+} e uma vacância para 2 K^+

O íon $2+$ substitui 2 íons $1+$ mas ocupa apenas um sítio (**omissão**).



Solução sólida por omissão

Exemplo: Pirrotita $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$
com variações na
vacância do sítio
octaédrico. A estrutura
não é completa -
defeitos estruturais



Pirrotita

Variação composicional em minerais

- Exsolução

- Solução sólida entre elementos de raios diferentes é limitada
- Sob alta T a substituição é possível. A estrutura se expande e as vibrações dos átomos é grande.
- Exemplo: Feldspato de Na e de K
 - Baixa T: solução sólida **limitada** pois Na^+ e K^+ , têm raios 1.18Å e 1.51Å (NC=8) diferença de 28%
 - Acima de 1000 °C solução é **completa**

Exsolução

- Processo em que um sólido originalmente homogêneo em solução sólida se separa em um (ou+) minerais cristalinos, sem adição ou remoção de material do sistema, i.e, sem mudança da composição global

Solução sólida nos feldspatos

- Exclusivamente por **substituição**
- **Substituição simples para feldspatos alcalinos**



- **Substituição acoplada para plagioclásios**



Feldspatos alcalinos



$$1,18 \text{ \AA} \longleftrightarrow 1,51 \text{ \AA}$$

$$\neq 22\%$$

Plagioclásio



$$1,18 \text{ \AA} \longleftrightarrow 1,12 \text{ \AA}$$

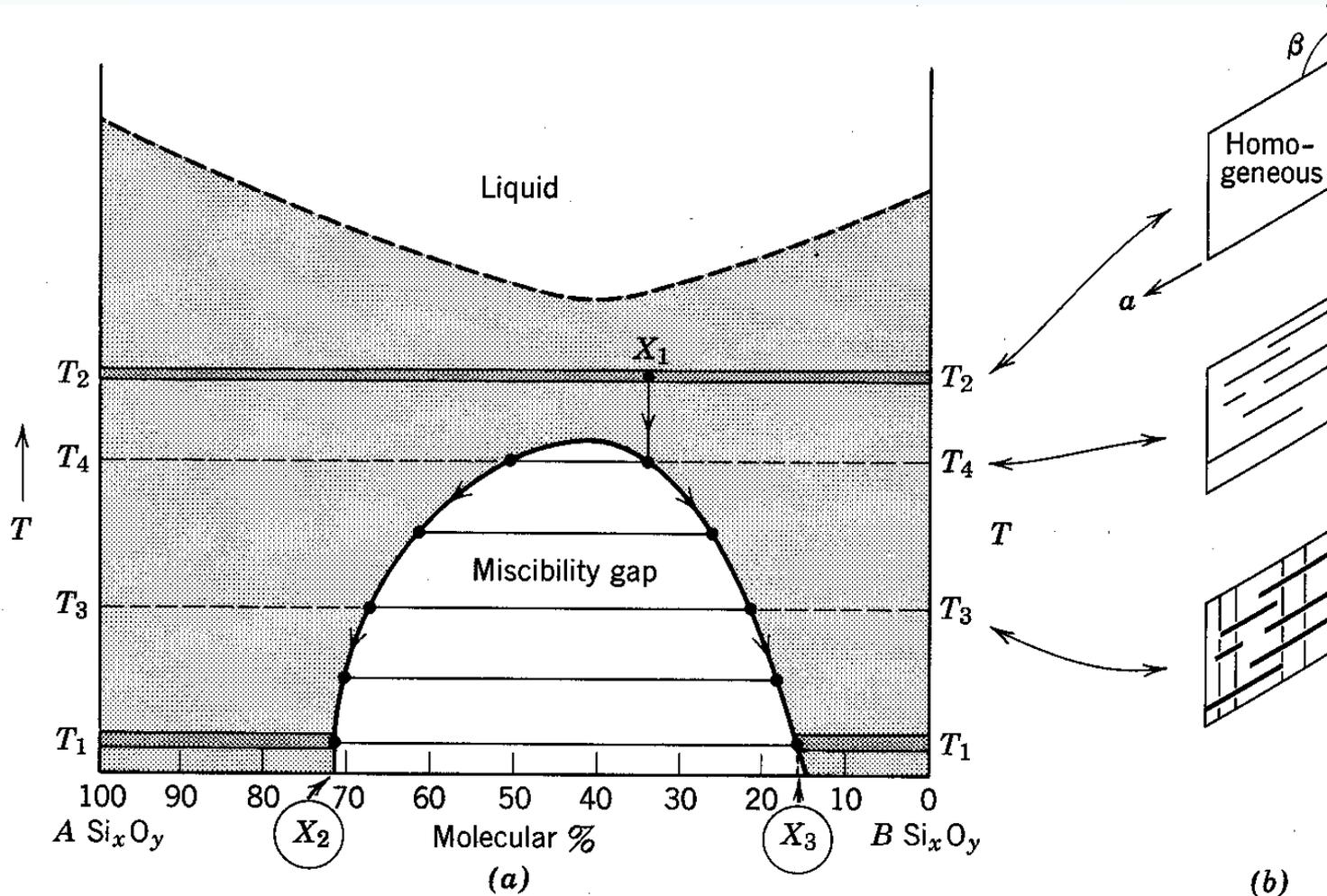
$$\neq 5\%$$

Teste Razão entre cátions envolvidos

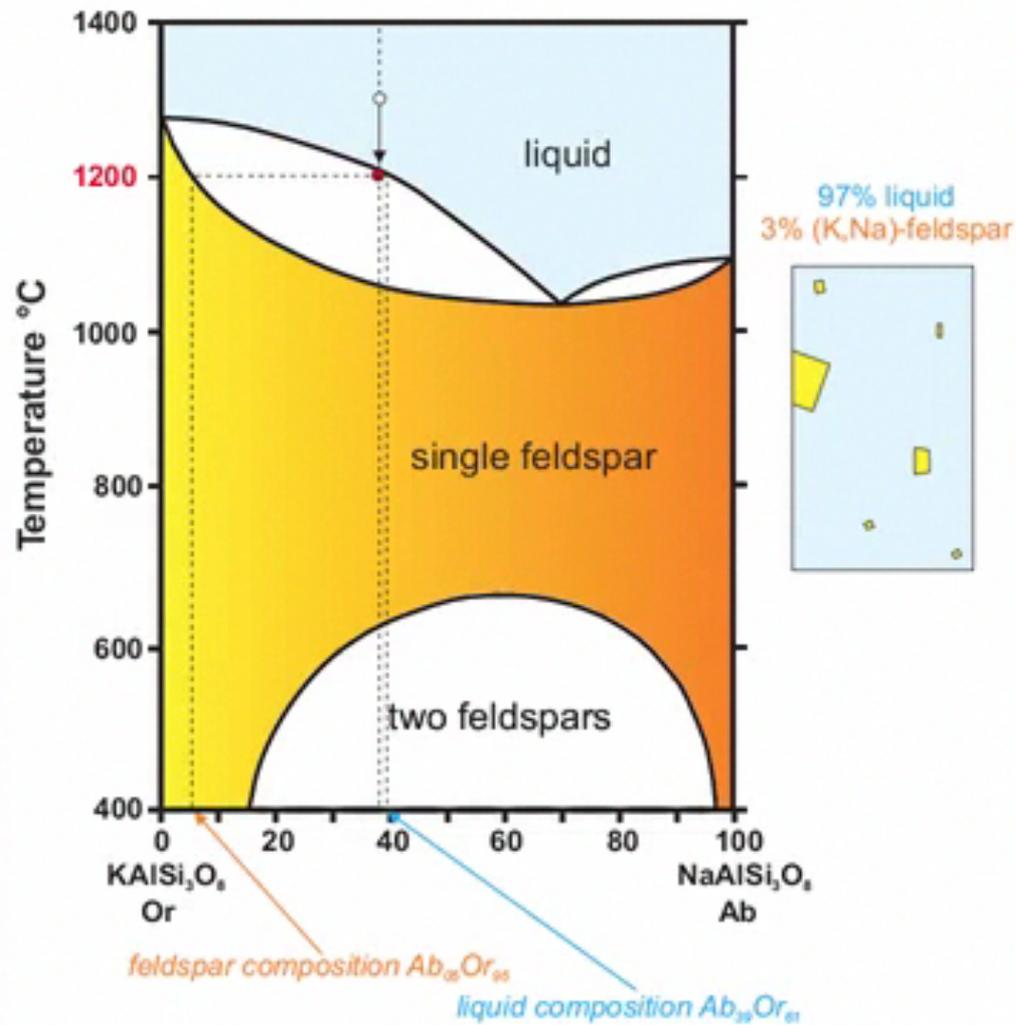
Soluções sólidas
incompletas

Gap de miscibilidade

Diagrama genérico

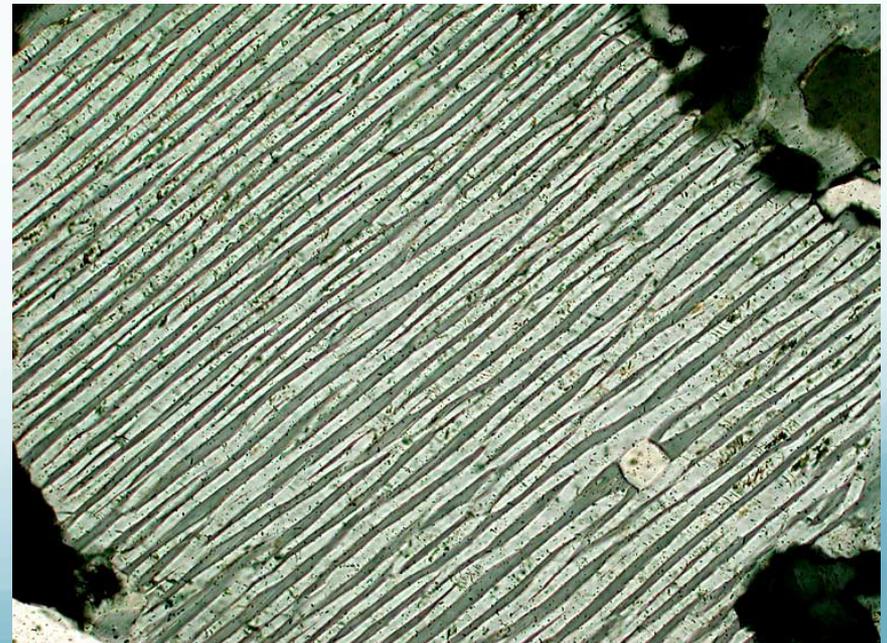
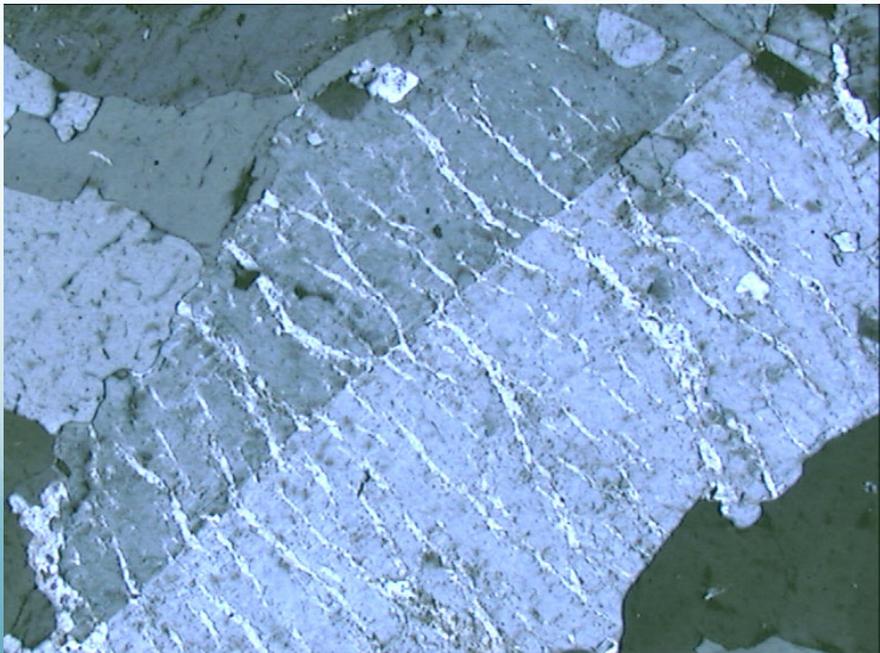
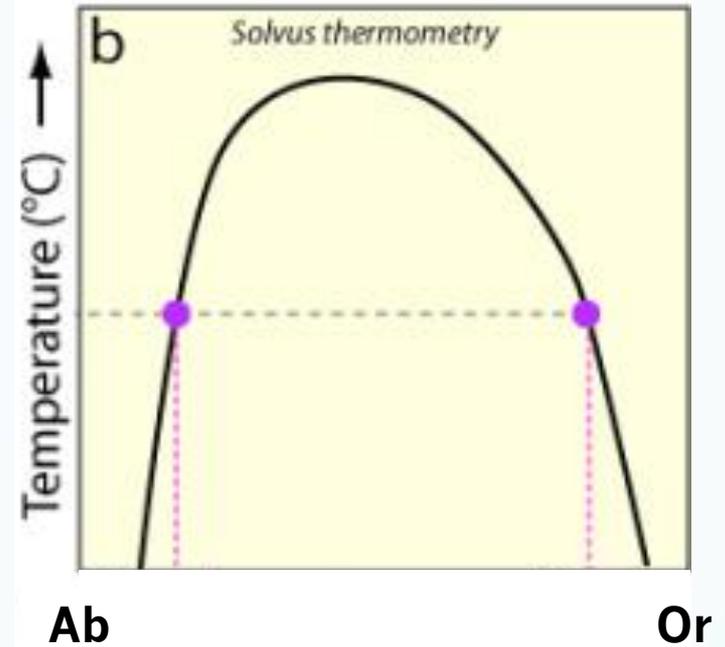


KAISi₃O₈-NaAlSi₃O₈ System at 0.1 Mpa (1 atm.)



Pertitas

- Proporção entre fase lamelar e hospedeira $f(X)$
- Tamanho das lamelas: macropertita, micropertita, criptopertita

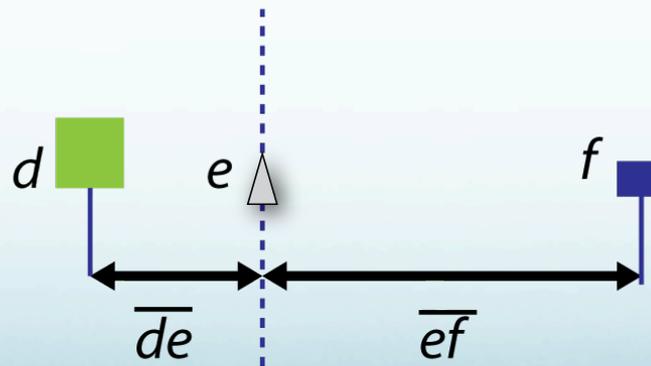


Regra da balança

Para a proporção de A para B calcula-se

$$\frac{\text{■} \text{ Quantidade de A}}{\text{■} \text{ Quantidade de B}} = \frac{\overline{ef}}{\overline{de}}$$

Onde d = composição de **A**, f = composição de **B**
 e = composição global

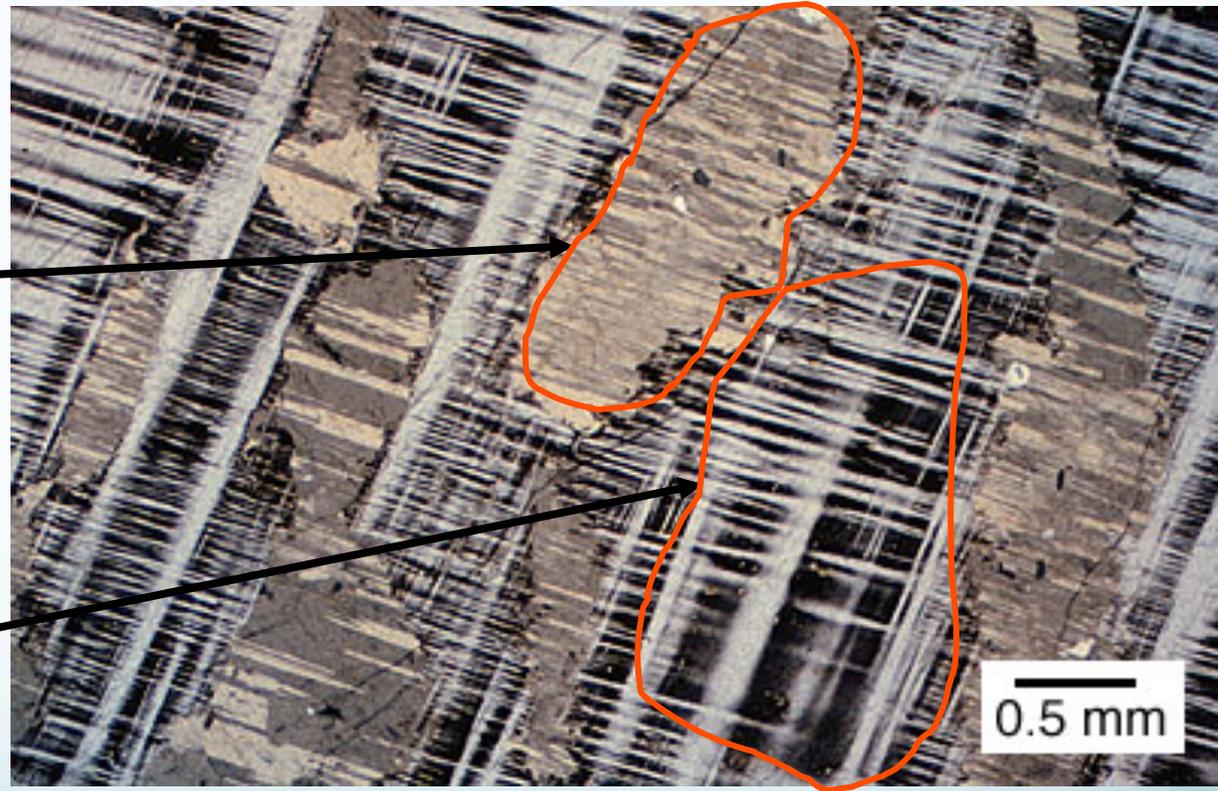


Já para a proporção de A apenas calcula-se ef/df

Exsolução

Plagioclásio (Albita)
($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)

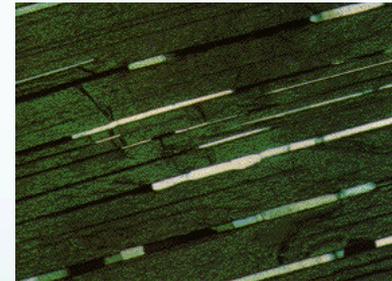
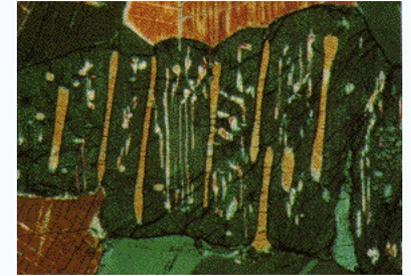
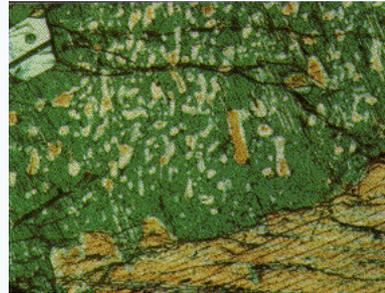
Microclínio
(feldspato alcalino)
(KAlSi_3O_8)



Solução sólida série plagioclásios



FELDSPATO

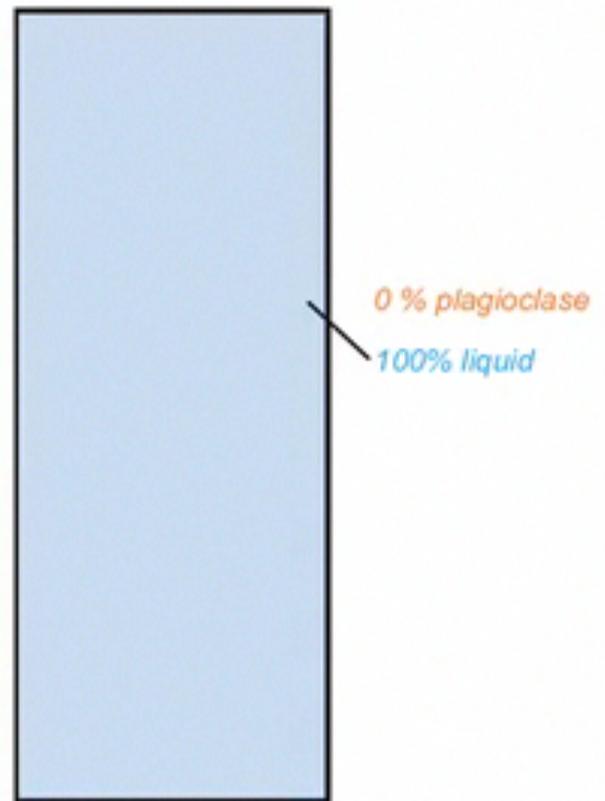
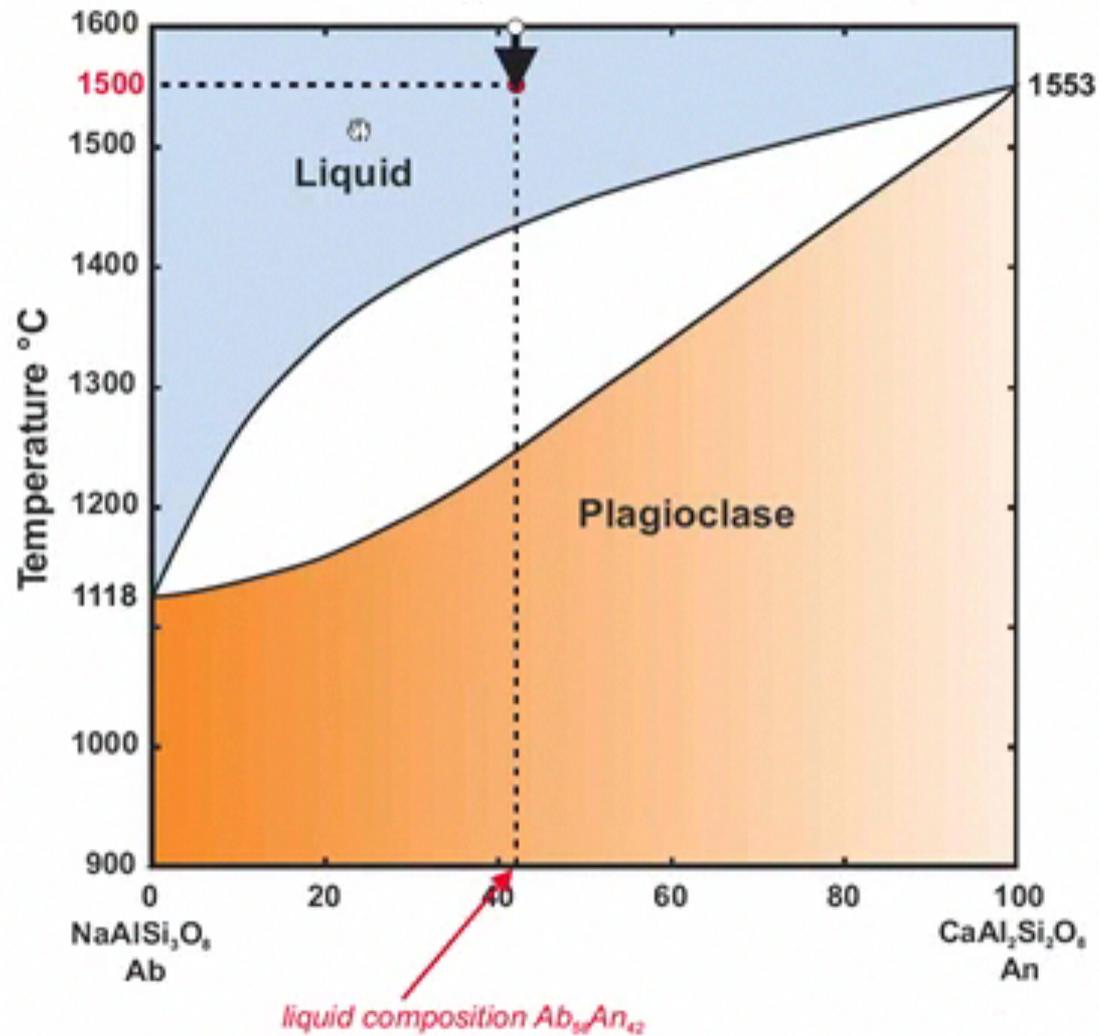


PIROXÊNIOS

Soluções sólidas completas

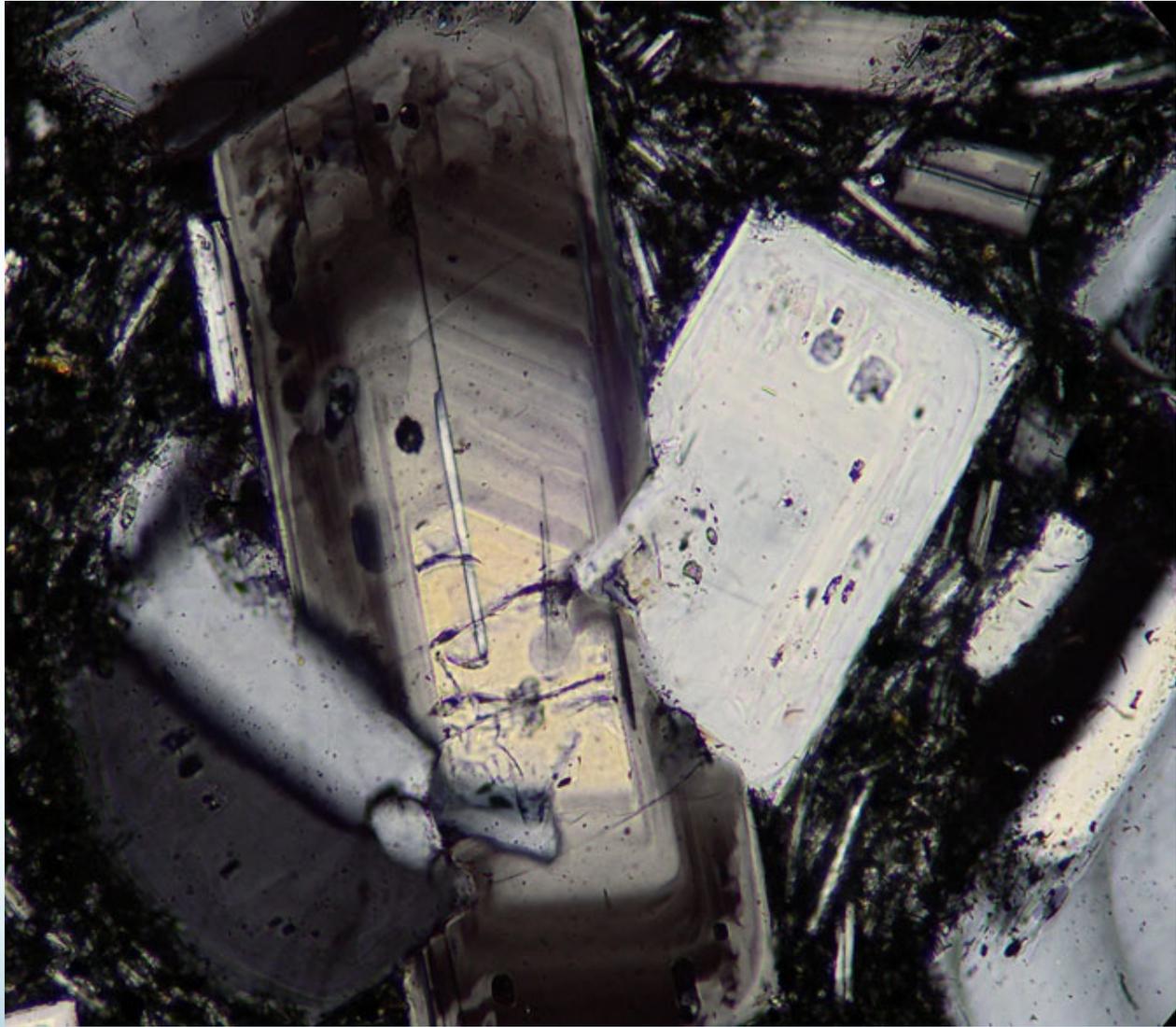
Zoneamento
composicional

Albite-Anorthite System at 0.1 Mpa (1 atmosphere)



Solução sólida série plagioclásios

- Implicações s.s. completa
- Se a cristalização se der em equilíbrio o plagioclásio terá composição uniforme e seu teor de An será indicativo da T de cristalização
- Se a cristalização se der em desequilíbrio o plagioclásio não terá tempo de se reequilibrar e mostrará composições mais sódicas do núcleo para a borda. É o chamado zoneamento composicional



Referências

- Klein, C.; Hurlbut, C.S. (1993) Manual of mineralogy, 21ed, New York, John Wiley, 681p.
- Deer, W.A.; Howie, R.A. & Zussman (1992) An introduction to the rock-forming minerals. 2 ed. Harlow, Longman, 696p.
- Vlach, S. (2002). A classe dos tectossilicatos: guia geral da teoria e exercício. Geologia USP, série didática. 49p.
Disponível para download
www.geologiausp.igc.usp.br/geologiausp/sd1/lv.php
- Perkins, D. & Brady J. Teaching phase equilibria. Pdfs animados. Disponível em
www.serc.carleton.edu/research_education/equilibria/
- Visualização de estruturas: software crystalmaker, versão demo disponível para download: www.crystalmaker.com