

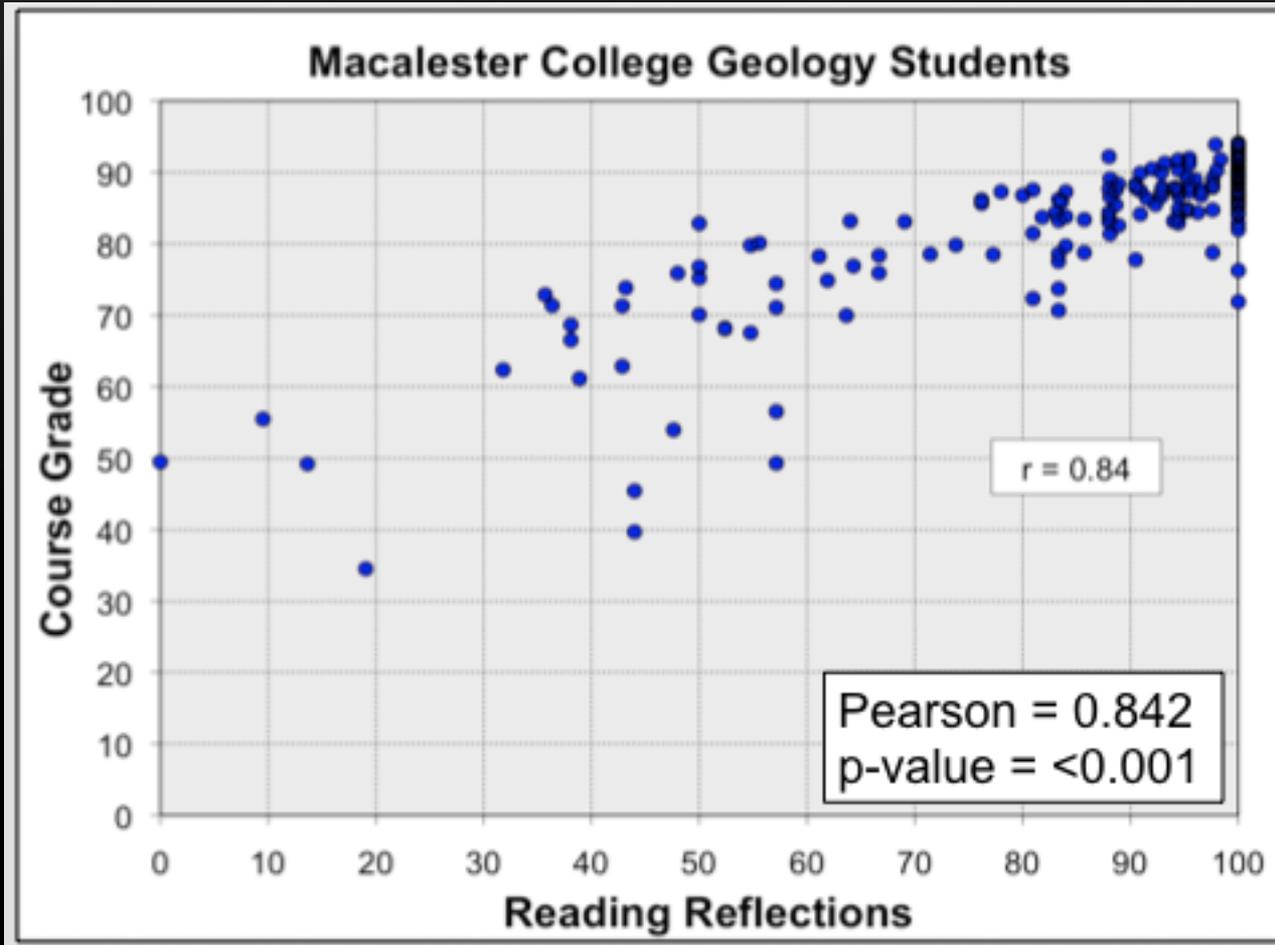
GMG 106 –Cristalografia Fundamental

# Polimorfos

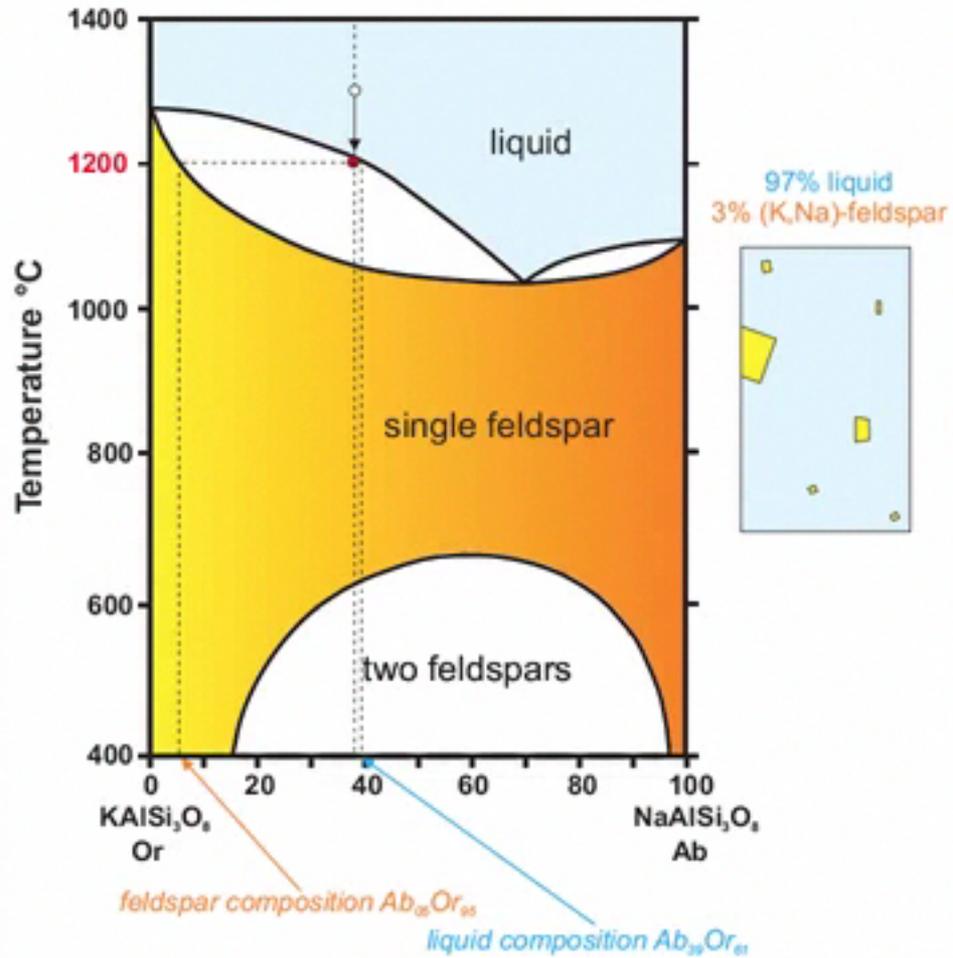
Adriana Alves



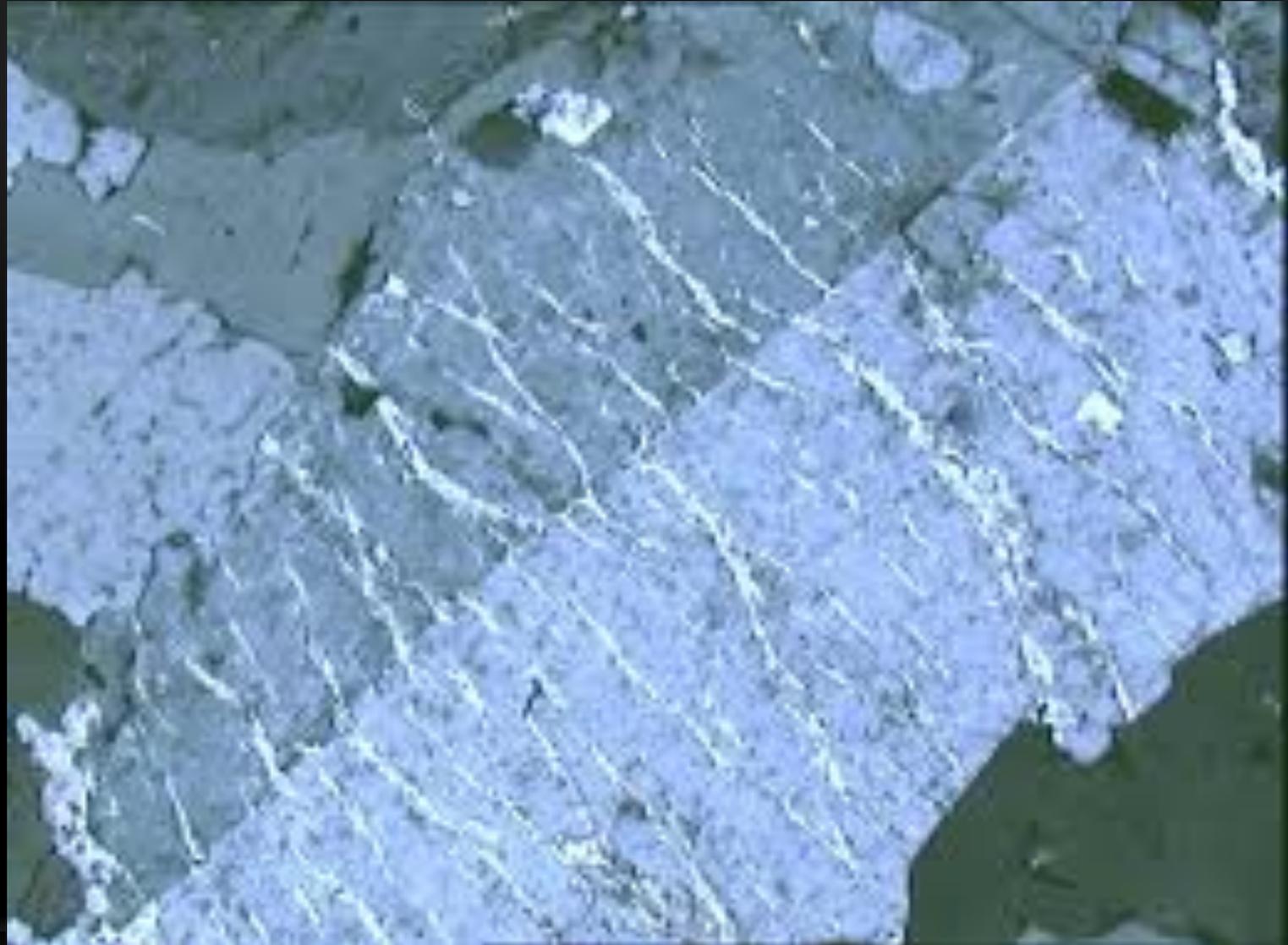
A partir das observações iniciais eu...



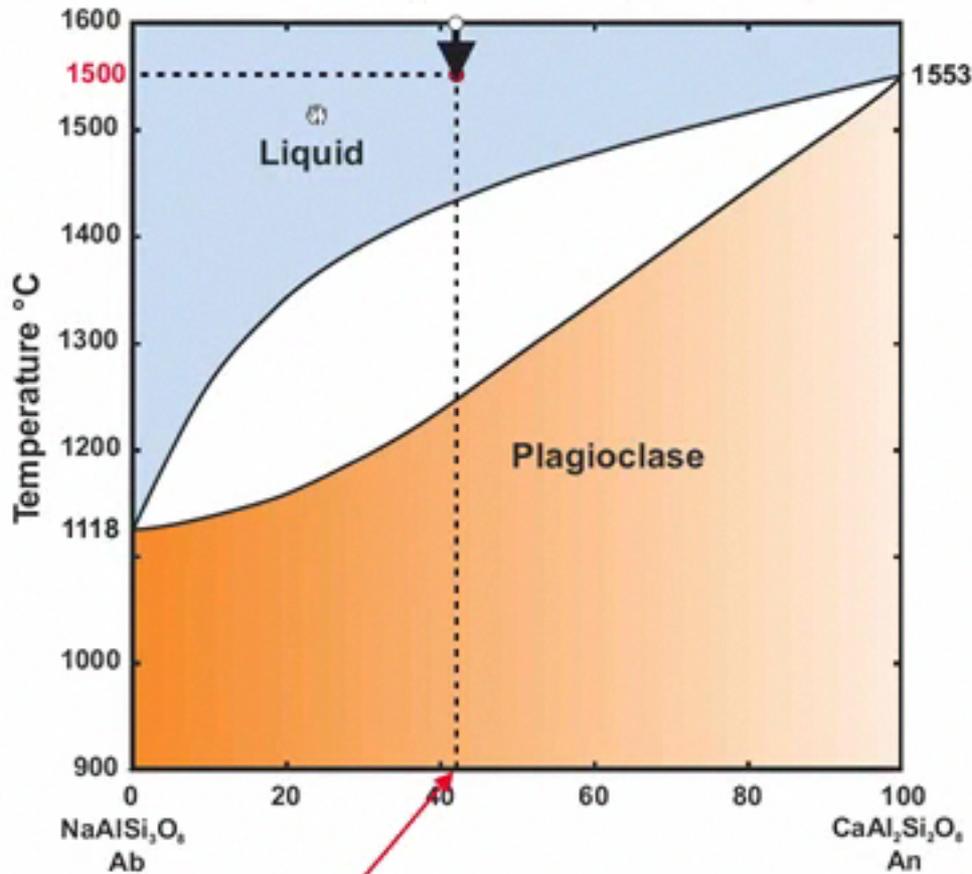
KAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> System at 0.1 Mpa (1 atm.)



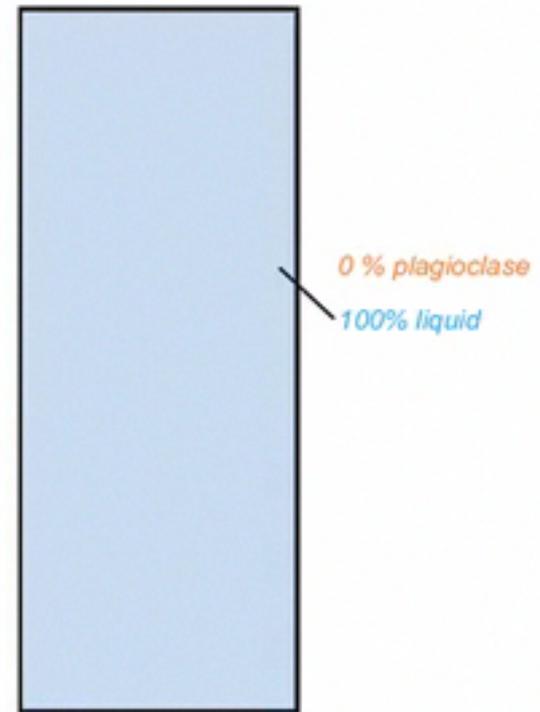
# Pertita



### Albite-Anorthite System at 0.1 Mpa (1 atmosphere)



*liquid composition  $\text{Ab}_{40}\text{An}_{60}$*



# Plagioclásio zonado

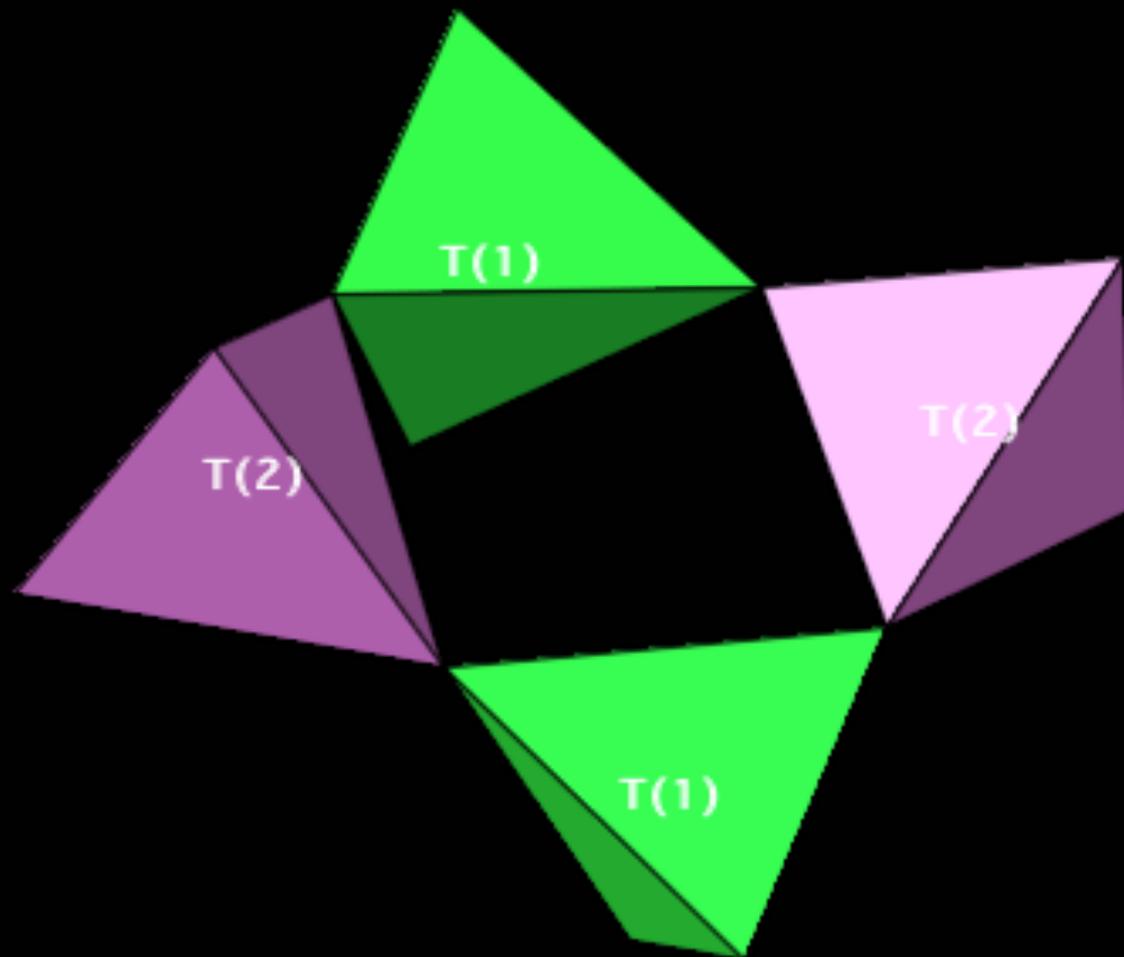


# Estruturas minerais

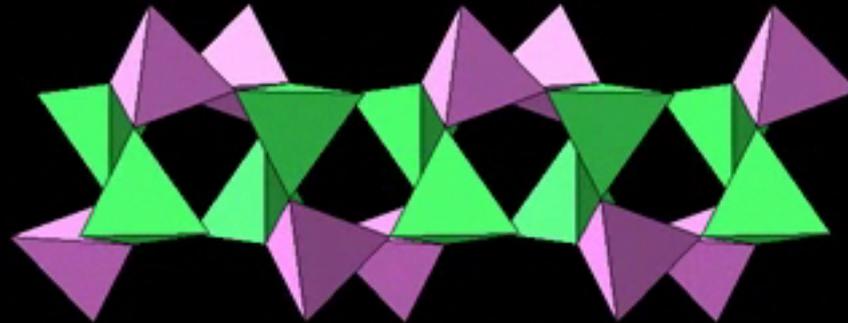
- # Da definição tem-se que minerais possuem
  - # “...arranjo atômico ordenado...”
- # Como as regras de Pauling controlam tal arranjo?
- # Como diferentes estruturas podem tornar os minerais distintos entre si?
- # Pode-se utilizar as estruturas para classificar os minerais?

# Ilustração de estruturas minerais

- # Representação em 2-D de materias arranjados em 3D
- # Íons podem ser representados por esferas em escala
- # Ligações podem ser representados por seguimentos
- # Estruturas podem ser representadas em termos da geometria dos poliedros de coordenação
- # A cela unitária pode ser vista em mapa

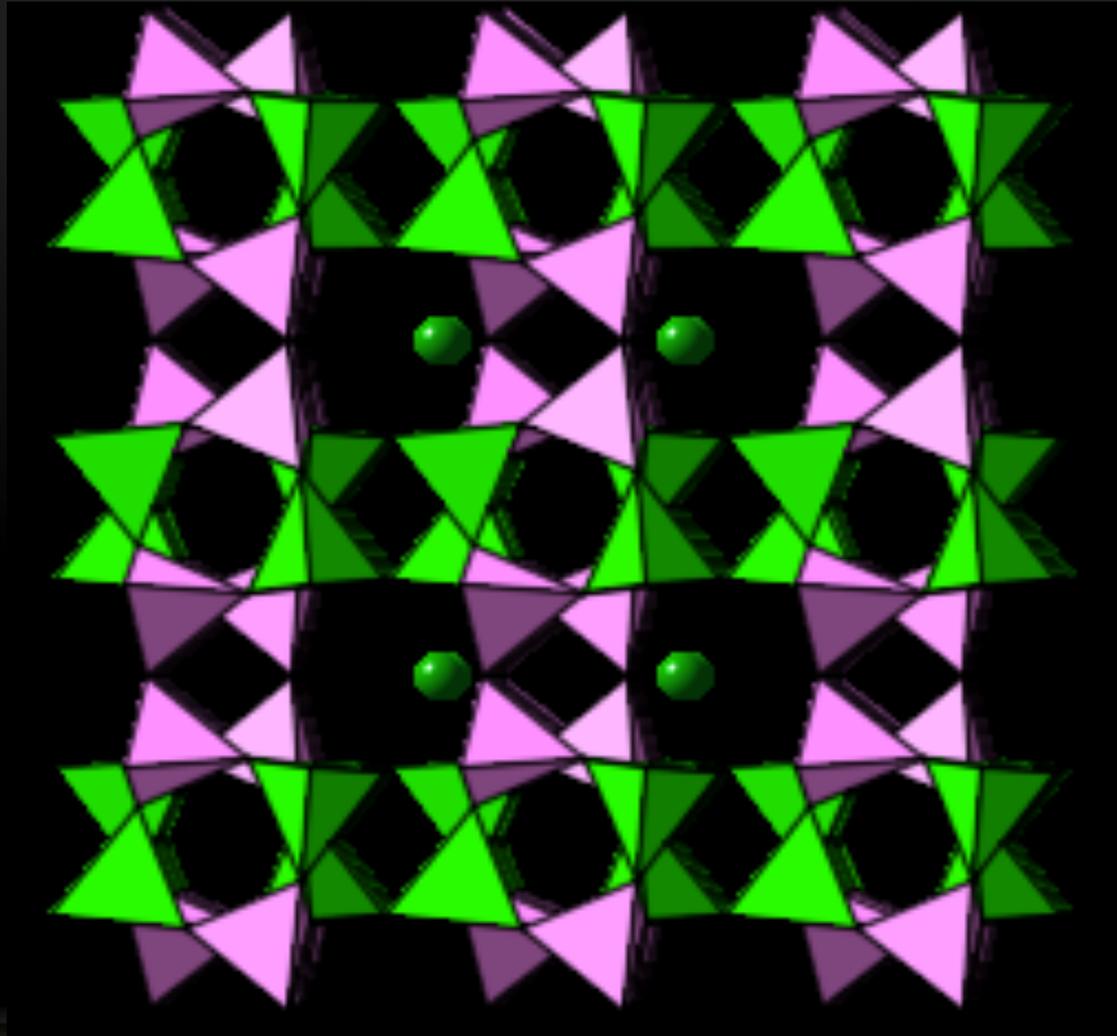


# Estrutura do Quartzo

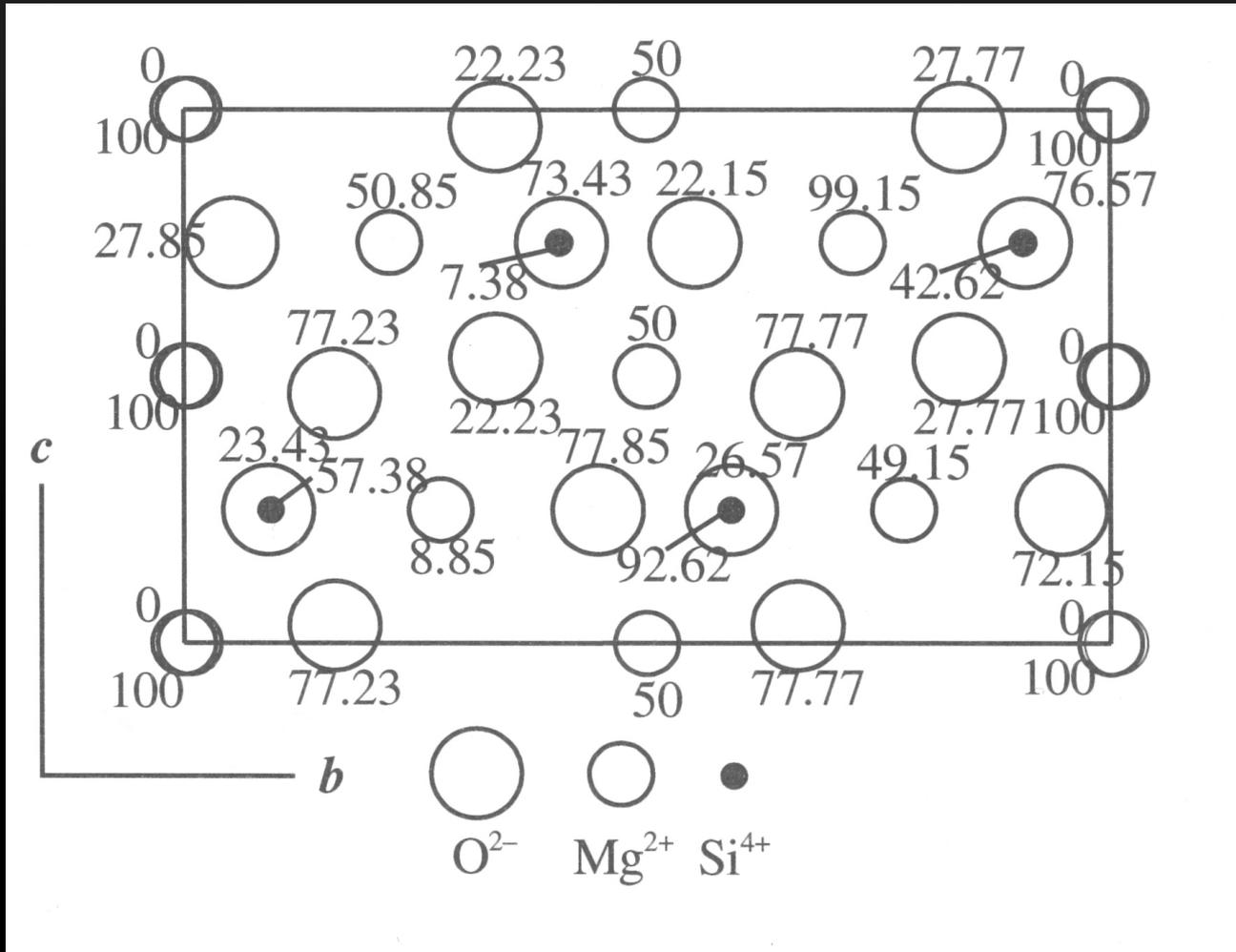


CrystalMaker Demonstration Version  
<http://www.crystalmaker.com>

# Representando estruturas - FK



# Mapa da estrutura - Olivina



# Estruturas

## # Minerais isoestruturais

# Mesma estrutura, composições diferentes

## # Polimorfismo – minerais polimórficos

# Mesma composição, estruturas diferentes

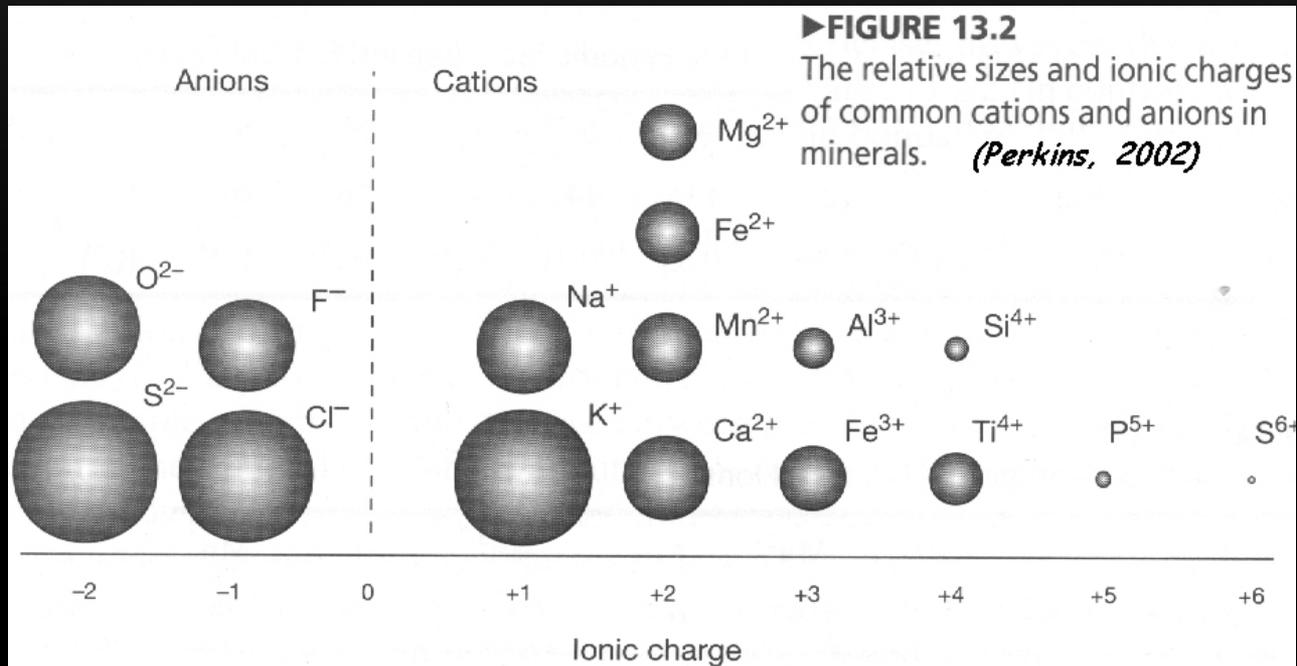


# Minerais isoestruturais

- # Muitos minerais compartilham o mesmo arranjo estrutural
- # Exemplo: halita (NaCl) e Galena (PbS)
- # São diferentes em várias propriedades físicas ( $f(X)$ )
- # Propriedades que são  $f(\text{arranjo})$  são idênticas ou parecidas (simetria, clivagem, hábito...)

# Grupo isoestrutural

- # Tem mesmo radical aniônico
- # Comum haver substituição catiônica



- # Exemplo: grupo da calcita

# Grupo da calcita

- Calcite Group (Trigonal)

<i>Formula</i>	<i>Mineral Species</i>	<i>(10<math>\bar{1}</math>1) V (1101)</i>	<i>cation radius (Å)</i>
CaCO <sub>3</sub>	calcite	74°57'	0.99
MnCO <sub>3</sub>	rhodochrosite	73°07'	0.80
FeCO <sub>3</sub>	siderite	73°0'	0.74
ZnCO <sub>3</sub>	smithsonite	72°12'	0.74
MgCO <sub>3</sub>	magnesite	72°33'	0.66

# Todos pertencem ao grupo pontual  $\bar{3}2/m$

# Polimorfismo

- # Habilidade de um determinado composto de se cristalizar em diferentes estruturas
- # Polimorfos
- # Grupos polimórficos



# Mas por quê?

- # Conjunto de condições conflitantes:
  - # Atração e repulsão de cátions e ânions (carga)
  - # Melhor ajuste do cátion num sítio de coordenação (tamanho)
  - # Geometria da ligação (no caso de ligações com componente covalente)
  - # Crítico: condições P-T do ambiente de formação

# Controles do polimorfismo

- # Efeitos de P e T
  - # Alta P favorece retículos com empacotamento mais compacto, minerais têm maior densidade
  - # Alta T favorece retículos abertos, baixa densidade, facilitação das substituições
- # **IMPORTANTE:** A composição do ambiente de cristalização não tem importância (Por que?)
- # **IMPORTÂNCIA GEOLÓGICA!** Condições P-T

# Tipos de polimorfismo

# Quatro mecanismos para polimorfos:

1. Quebra de ligações - Reconstutivo
2. Locação do cátion- Ordem e desordem
3. Ligações deformadas - Deslocamento
4. Estilo de empilhamento - Polítipismo

# 1. Polimorfismo reconstutivo

- # Requer importante reorganização, com quebra de ligações
- # Elementos de simetria e estruturais podem diferir entre os polimorfos
- # Às vezes continuam parecidos (composição não muda)
- # Exemplo?



# Diamante vs Grafita

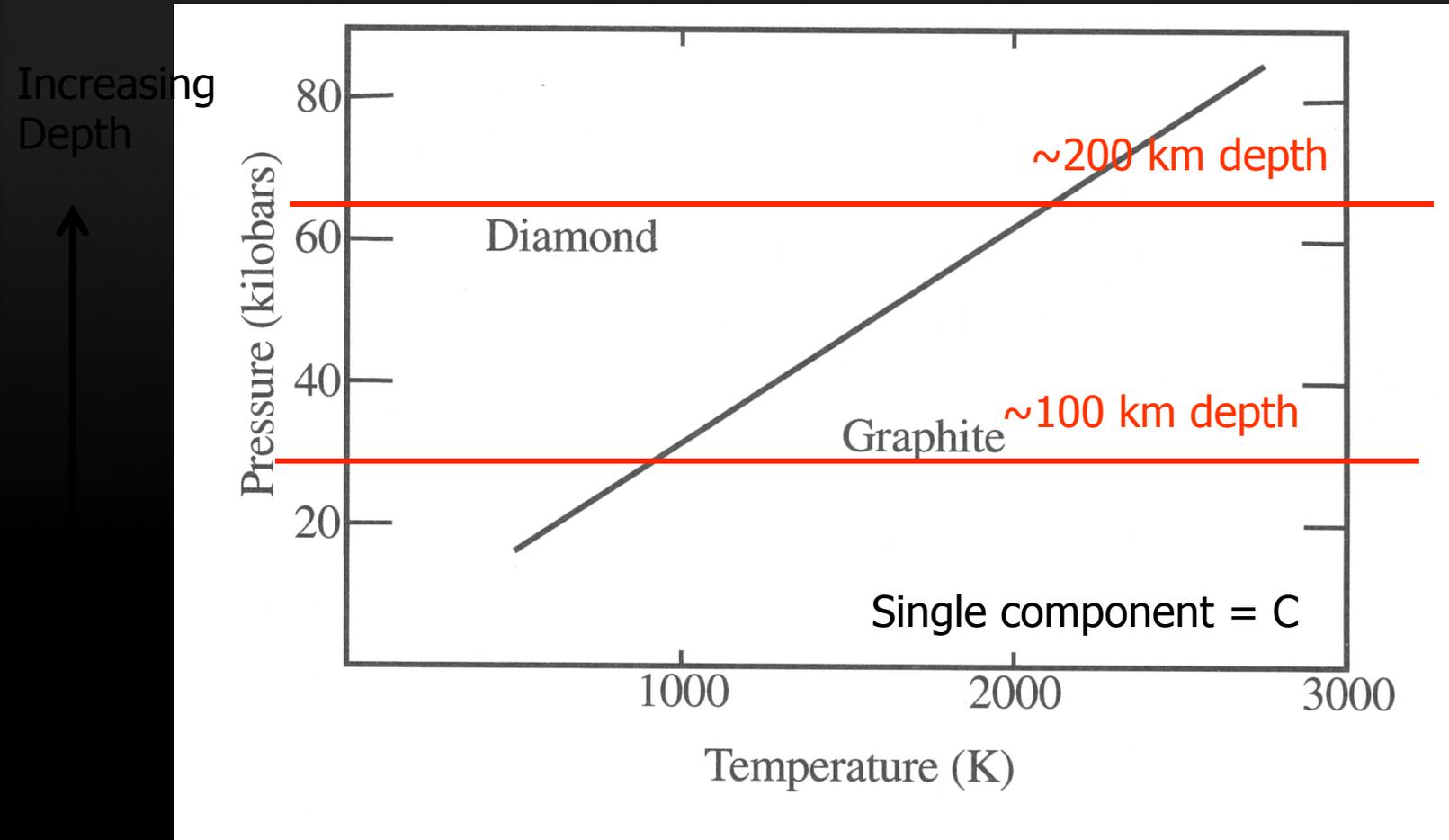
- # Diamante – ligações 100% covalentes
- # Grafita – ligações covalentes nas folhas e Van der Waals entre elas
- # Quais as diferenças de condições?

# Polimorfos do C

- # Grafita – Estável em condições de superfície
- # Diamante – Estável em alta P e T– Como podemos encontrá-lo em superfície?
- # Não se transforma espontaneamente em grafite!
- # Minerais que existem fora de seu campo de estabilidade são chamados **metaestáveis**

Quais são as T e P?

## Informações nos DIAGRAMAS DE FASE



ONDE NA TERRA O DIAMANTE SERIA ESTÁVEL?

# Minerais metaestáveis...hein?

- # **Altas energias requeridas para transição**
  - # Necessidade de quebra das ligações químicas
  - # Resfriamento (ascensão dos magmas) ↓ energia do sistema
  - # Resfriamento rápido, retira a energia do sistema antes que a conversão seja possível
- # Congelamento – dá origem a um novo tipo de polimorfismo e.g. **K-feldspars**
  - # **Ordem e desordem!**

## 2. Polimorfismo de ordem e desordem

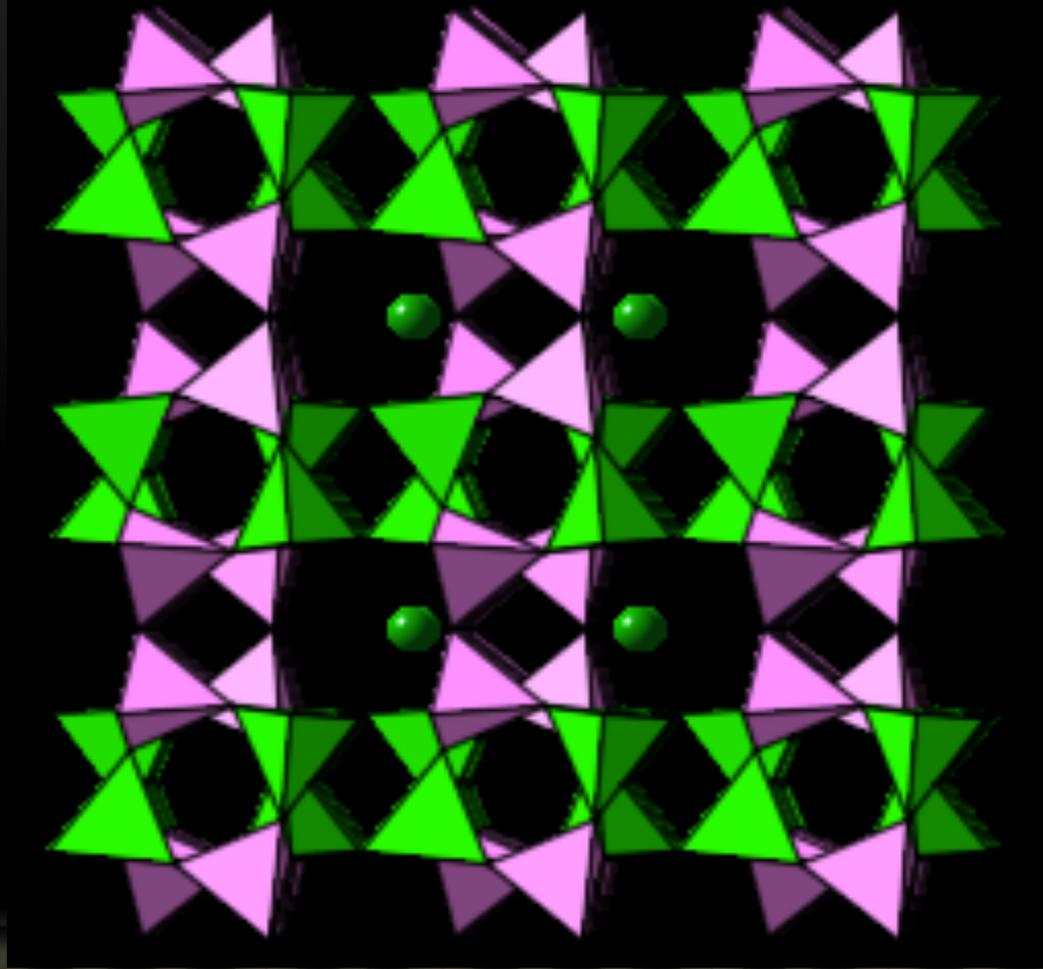
- # A estrutura na realidade permanece a mesma entre os polimorfos
- # A diferença está na localização dos cátions na estrutura
- # O melhor exemplo é o dos Feldspatos alcalinos

# Polimorfismo dos feldspatos alcalinos

- Do tipo **ordem e desordem**: ordenamento de cátions intercambiáveis em um mesmo sítio.
- **Ordem**: elementos são distribuídos de modo a proporcionar a configuração energeticamente mais estável ( $T_1$  e  $T_2$  não são equivalentes).  
Ordem máxima
- **Desordem**: elementos são aleatoriamente distribuídos, i.e., a probabilidade de encontrar Al num sítio é igual a 25% (feldspatos alcalinos)

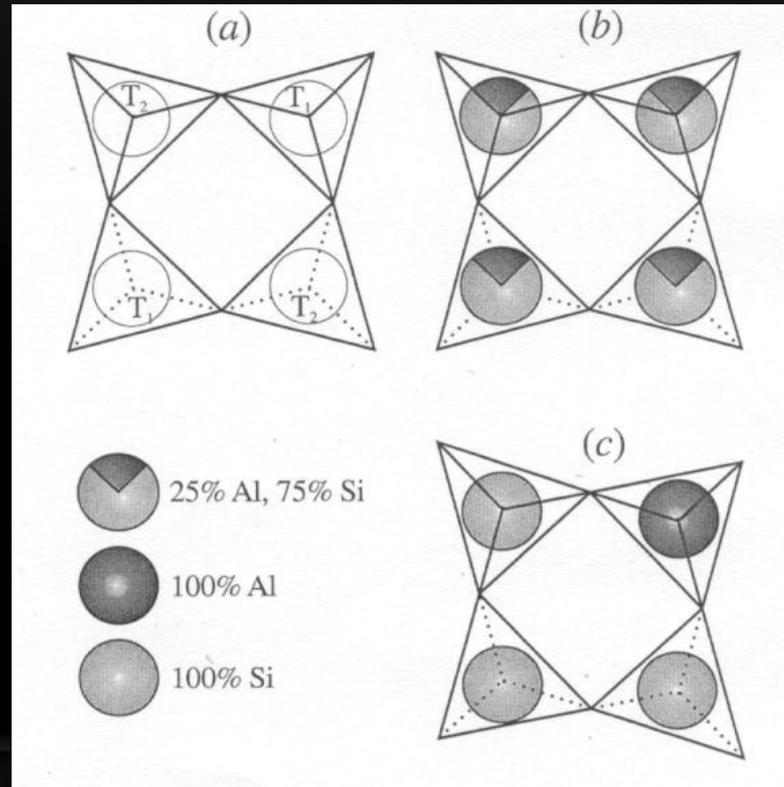
# A estrutura do Ortoclásio

# Breve digressão estrutural...



# Polimorfismo FK

# Da desordem completa à ordem completa, com diminuição de T



# “Feldspatos potássicos”

- #  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  –  $\text{Al}^{3+}$  substitui  $\text{Si}^{4+}$
- # Sanidina (alta T) – Al pode substituir qualquer Si da estrutura – desordem completa
- # Microclínio (baixa T) – Al restrito a um sítio comum – ordem completa
- # Ortoclásio (T intermediária) – auto-explicativo

# Momento de reflexão: quem é quem?

Sanidina Alta T

Microclínio Baixa T

Ortoclásio

Intermediário

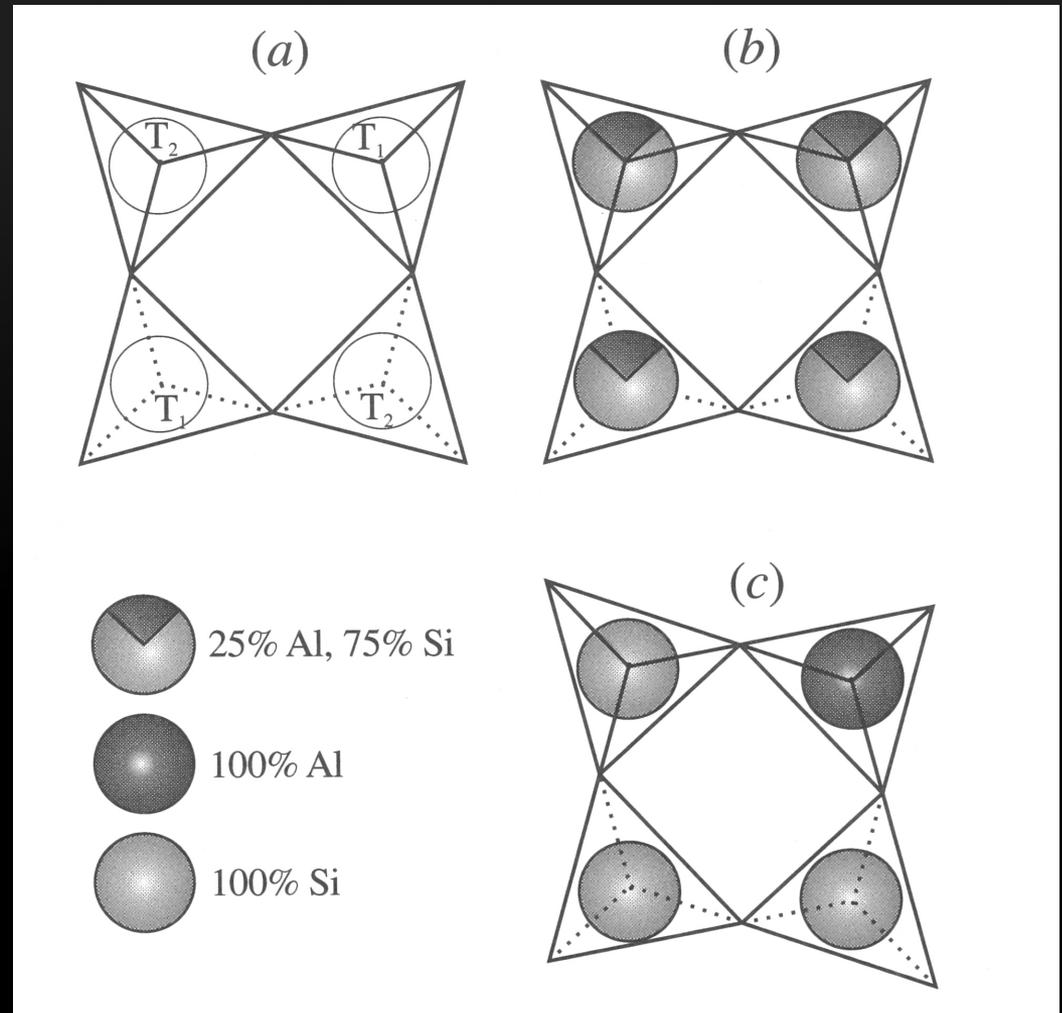


Fig. 4-13

# Polimorfismo de ordem e desordem

- # Grau de ordem é função de T
  - # Alta T favorece desordem
  - # Baixa T favorece ordem
- # Sanidina magmas congeladas: **metaestável**
- # Microclínio em rochas plutônicas, resfriamento lento
- # Com o tempo sanidina se converte

# 3. Polimorfismo de deslocamento

# Não há quebra de ligações

# quartz  $\alpha$  e  $\beta$  são bons exemplos

# **Quartzo  $\beta$**  (quartzo de alta)

# 1 atm P e  $> 573^\circ$  C,  $\text{SiO}_2$  Estrutura com eixo 6

# **Quartzo  $\alpha$**  (quartzo de baixa)

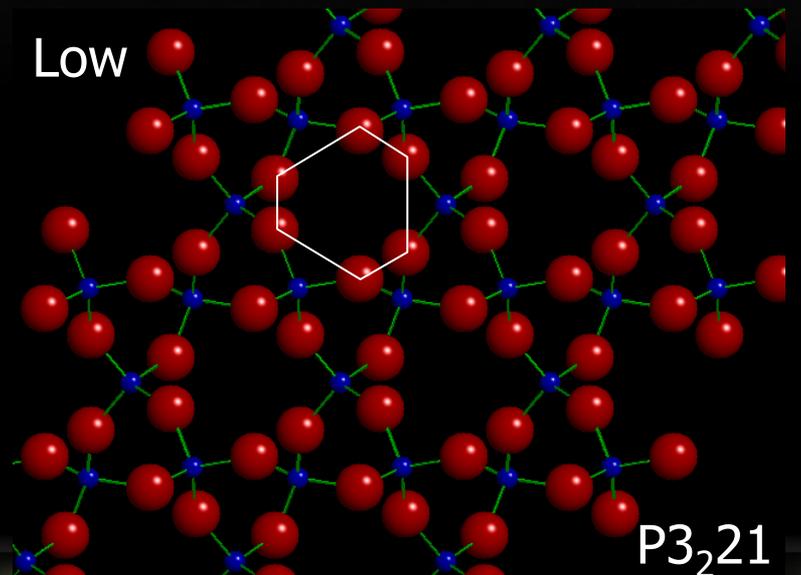
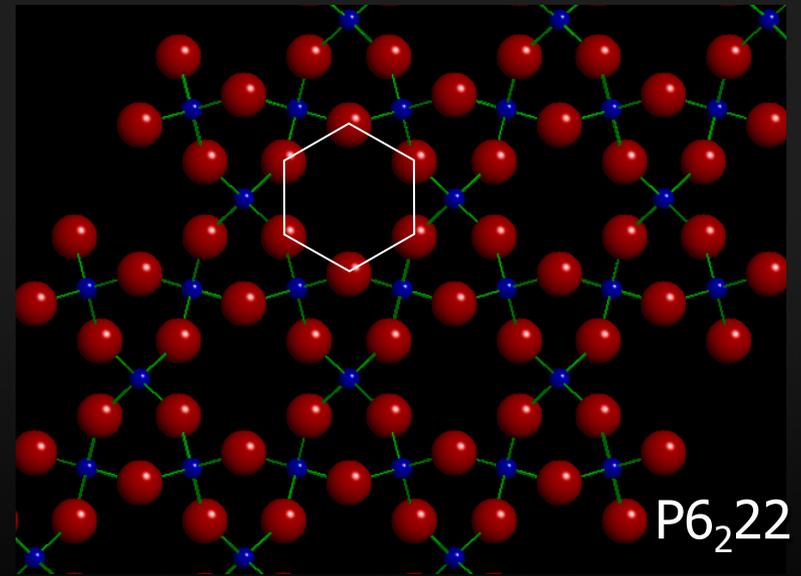
# 1 atm P and  $< 573^\circ$  C,  $\text{SiO}_2$  distorcido para eixo 3



Note: T mais alta → maior simetria devido à maior energia térmica (pode formar geminado quando T diminuiu)

Transição envolve pequenos ajustes e **nenhuma quebra de ligações**

Facilmente reversível e **não-congelável** (barreira de baixa E)

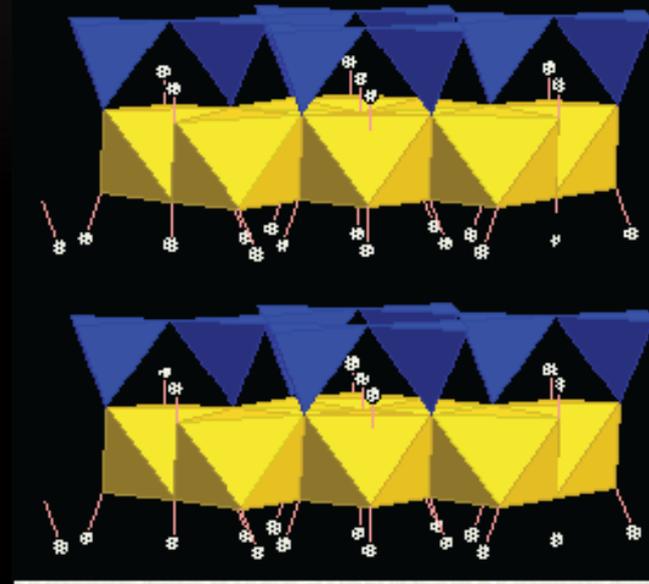
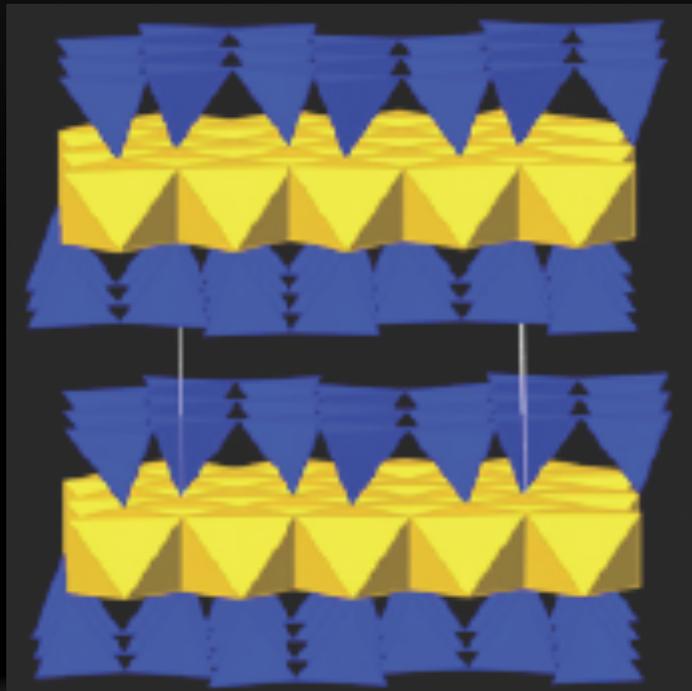


# Polimorfismo de deslocamento

- # A forma externa pode ser mantida
- # Às custas de tensões no retículo
- # Tensões podem causar **geminção** ou **extinção ondulante**

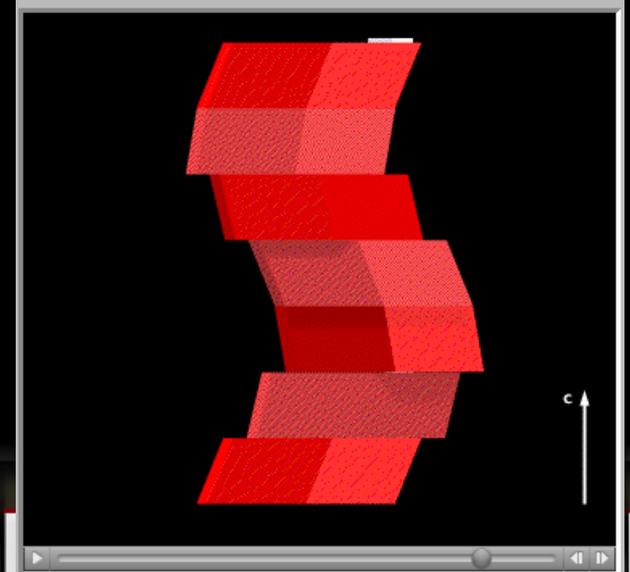
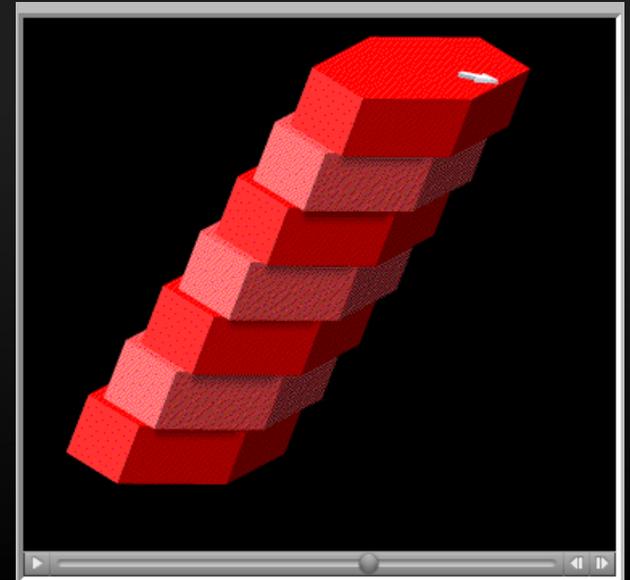
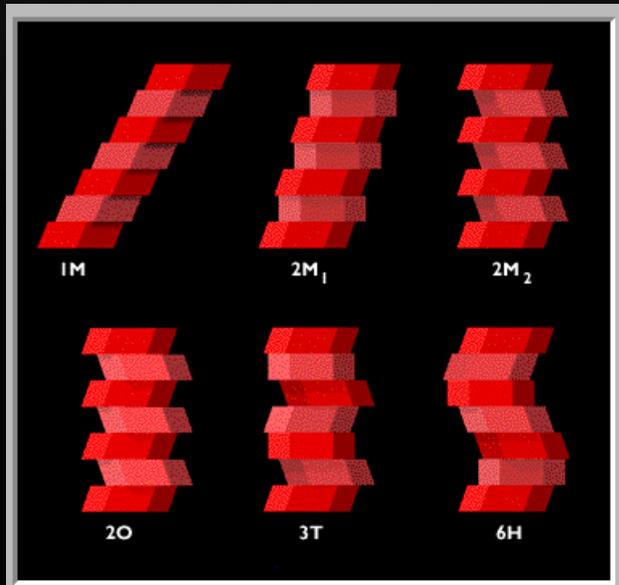
# 4. Politipismo

- # Diferenças de empilhamento de unidades estruturais
- # Exemplos: micas e argilas



# 4. Politipismo

# Diferentes variedades apresentam empilhamento T-O “distorcido”



# Exemplos de polimorfos

Representação gráfica



# # Polimorfos de qtz



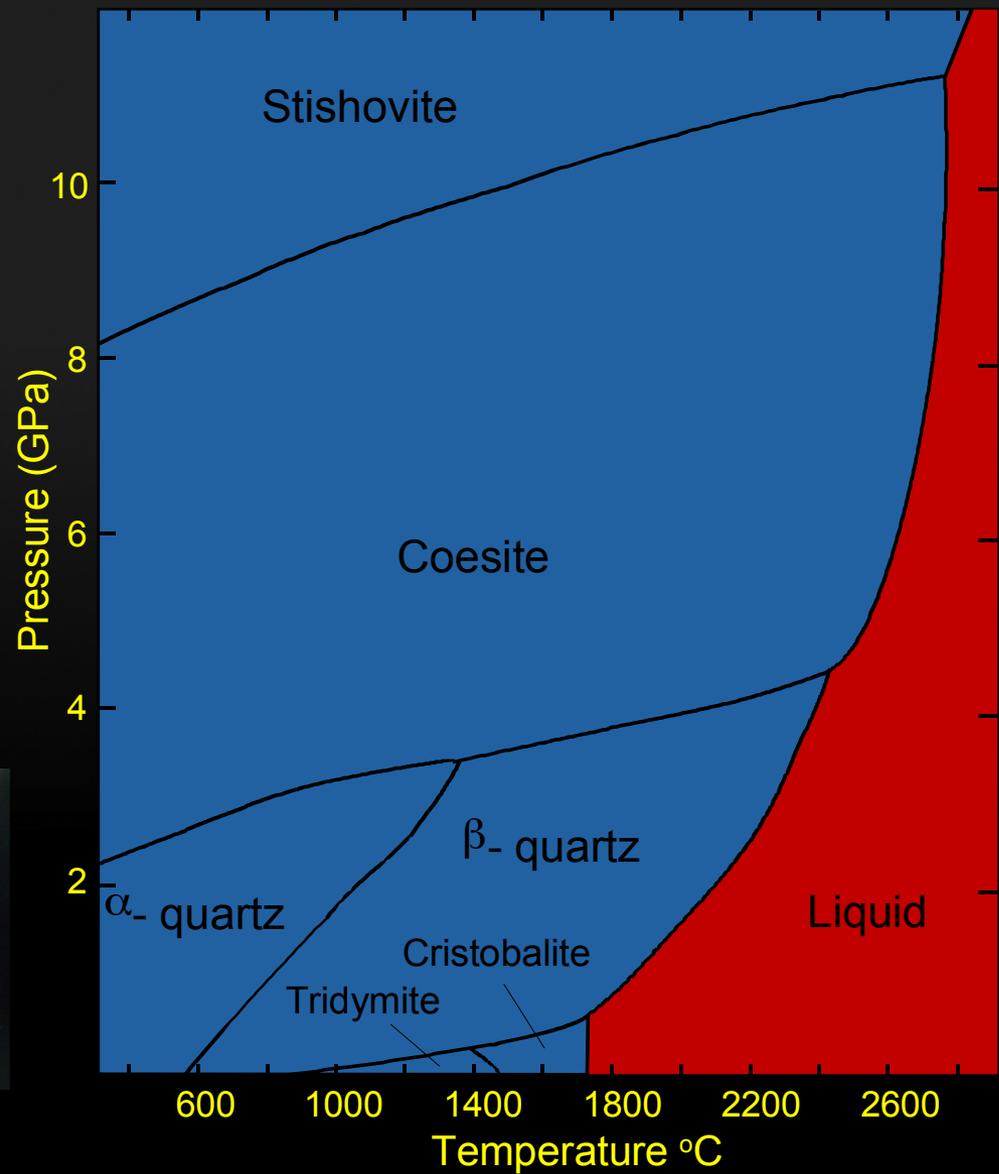
Quartzo



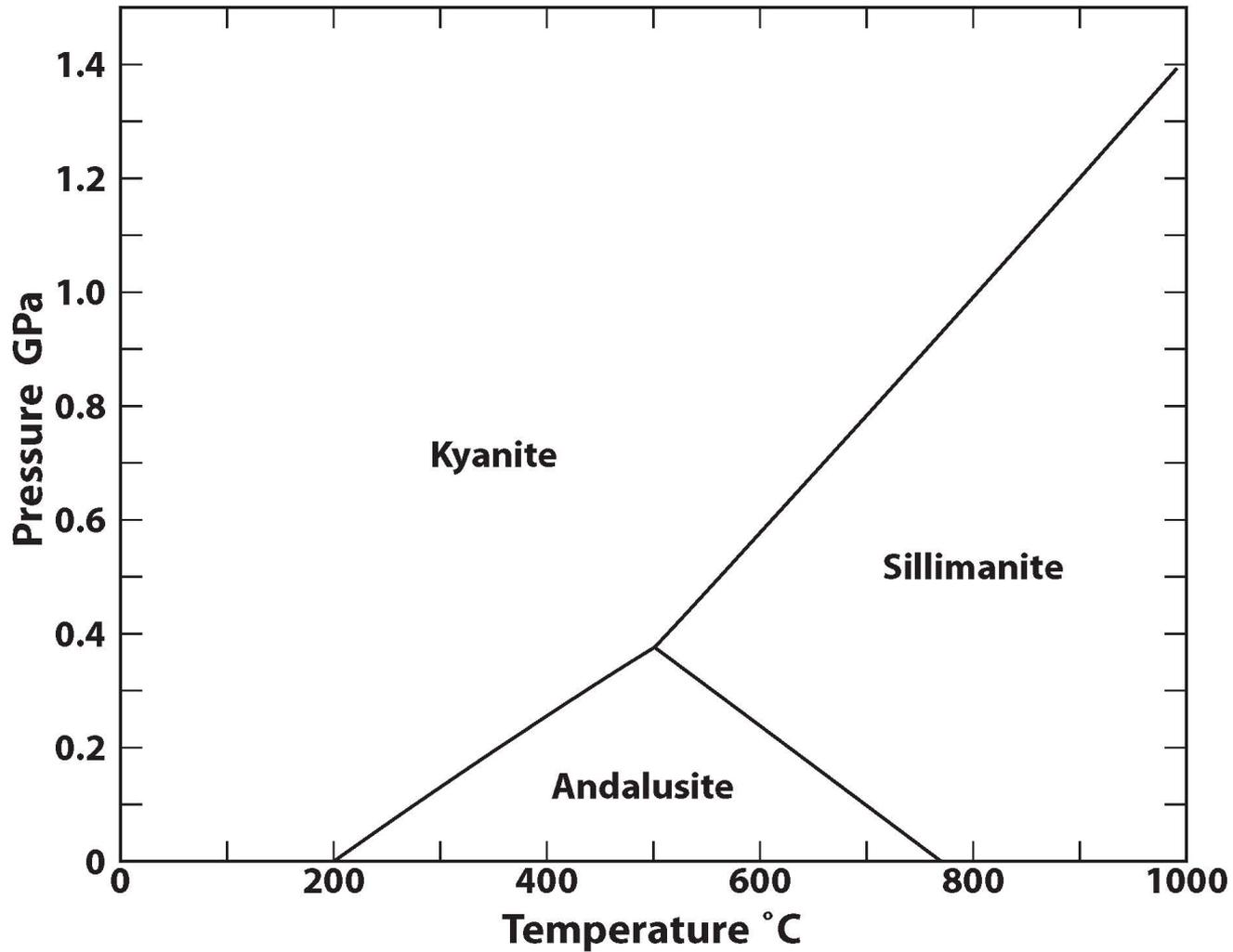
Tridimita



Cristobalita

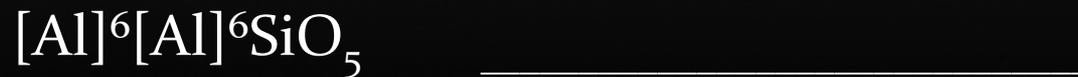


Segundo Swamy & Saxena (1994) J. Geophys. Res., **99**, 11,787-11,794.



# Brainstorming

# Dadas as fórmulas abaixo, justifique qual é o polimorfo de alta pressão, qual o polimorfo de baixa pressão e alta temperatura



# Polimorfos do dia-a-dia

