

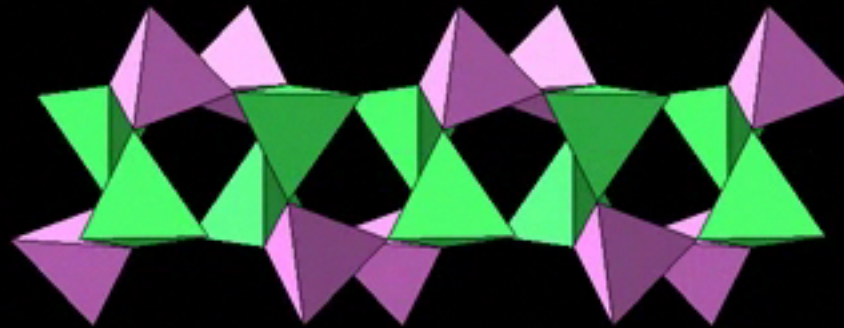
Estruturas minerais

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

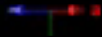
Ilustração de estruturas minerais

- # 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

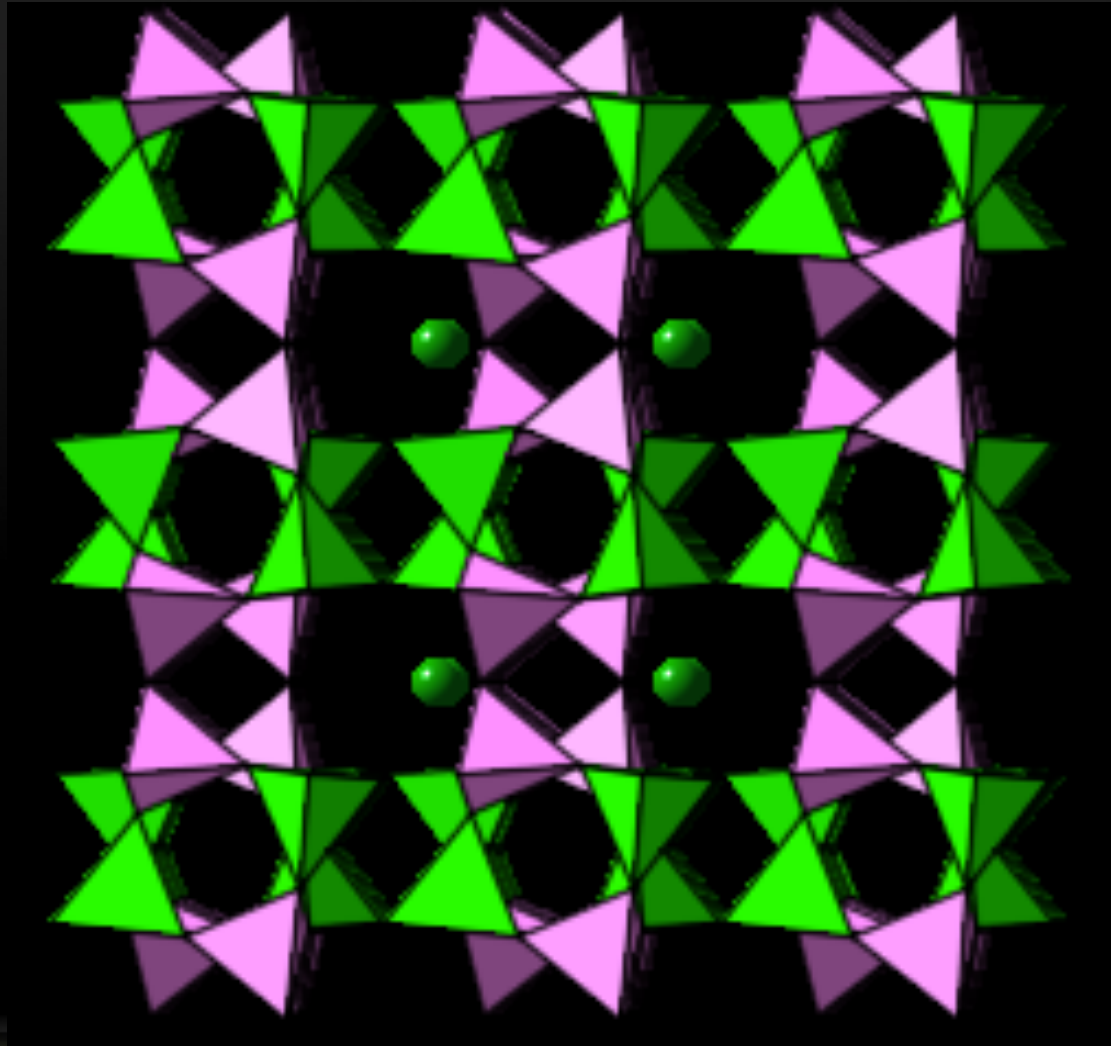
Estrutura do Quartzo



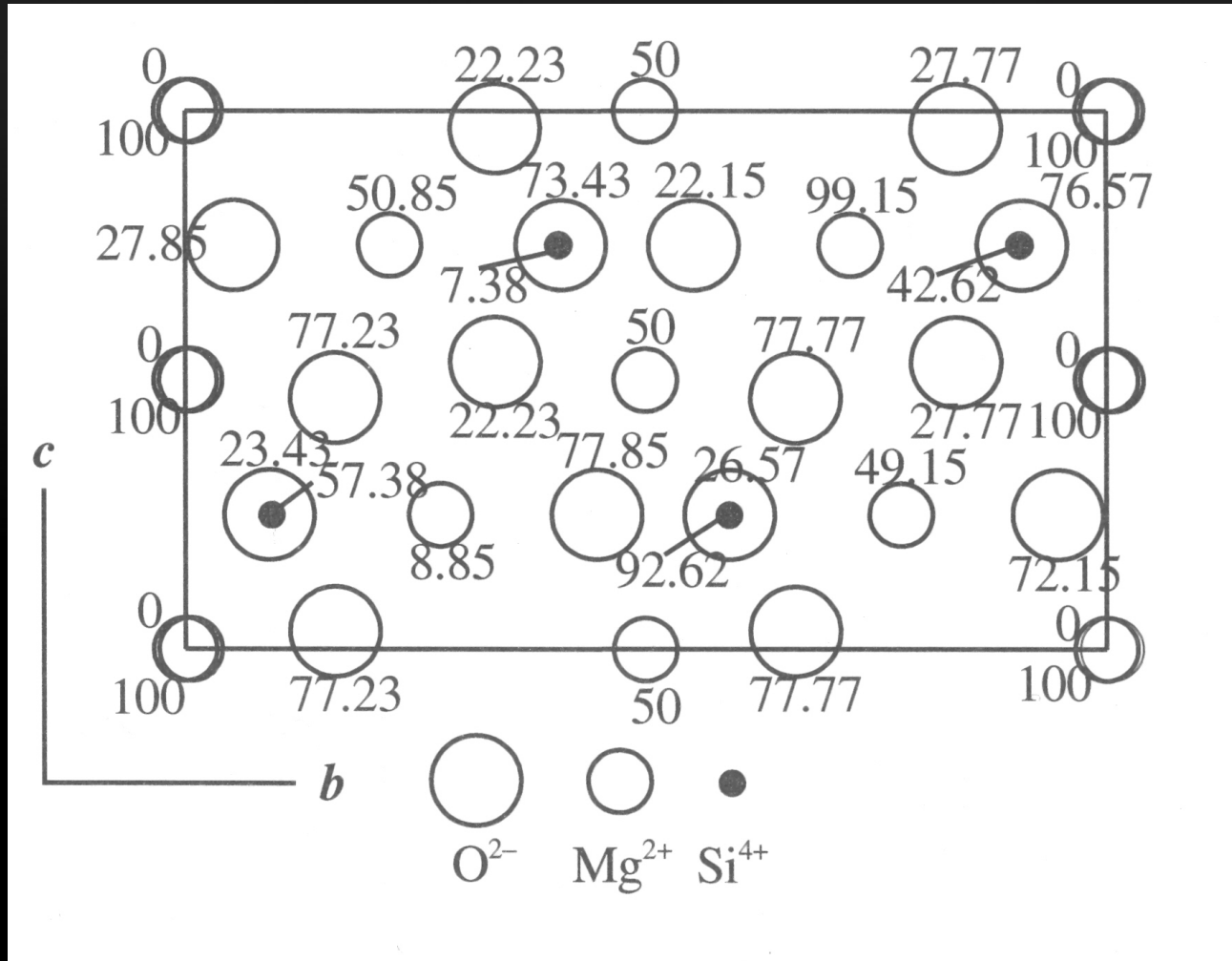
CrystalMaker Demonstration Version
<http://www.crystallmaker.com>



Representando estruturas - FK



Mapa da estrutura - Olivina



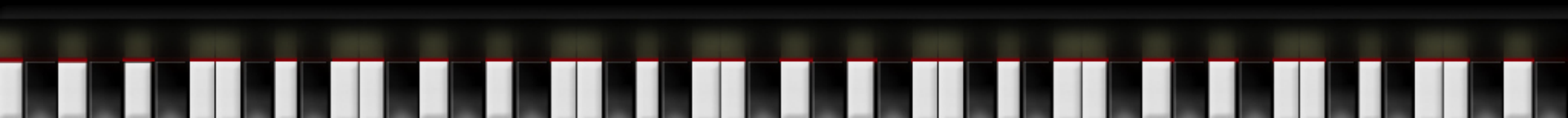
Estruturas

Minerais isoestruturais

Mesma estrutura, composições diferentes

Polimorfismo – minerais polimórficos

Mesma composição, estruturas diferentes

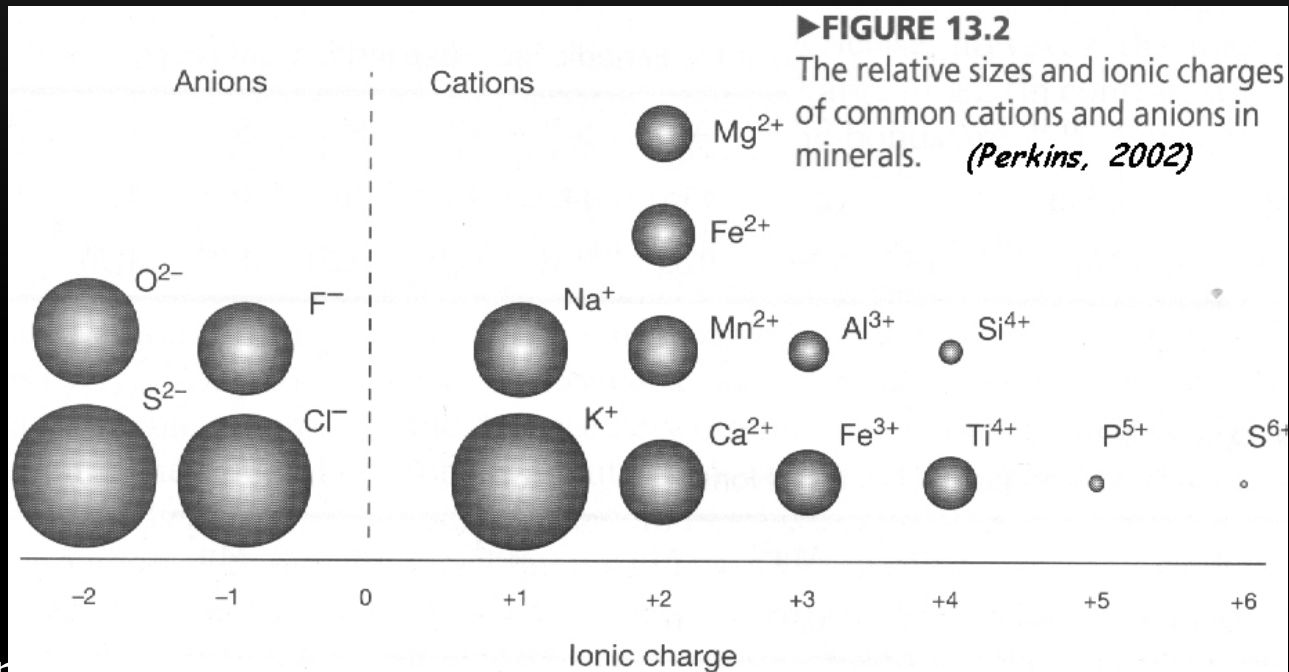


Minerais isoestruturais

- # 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

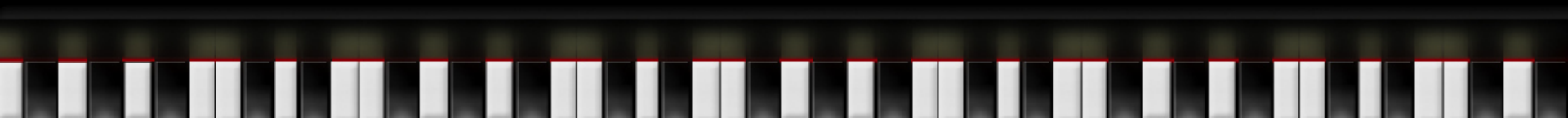
- Calcite Group (Trigonal)

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

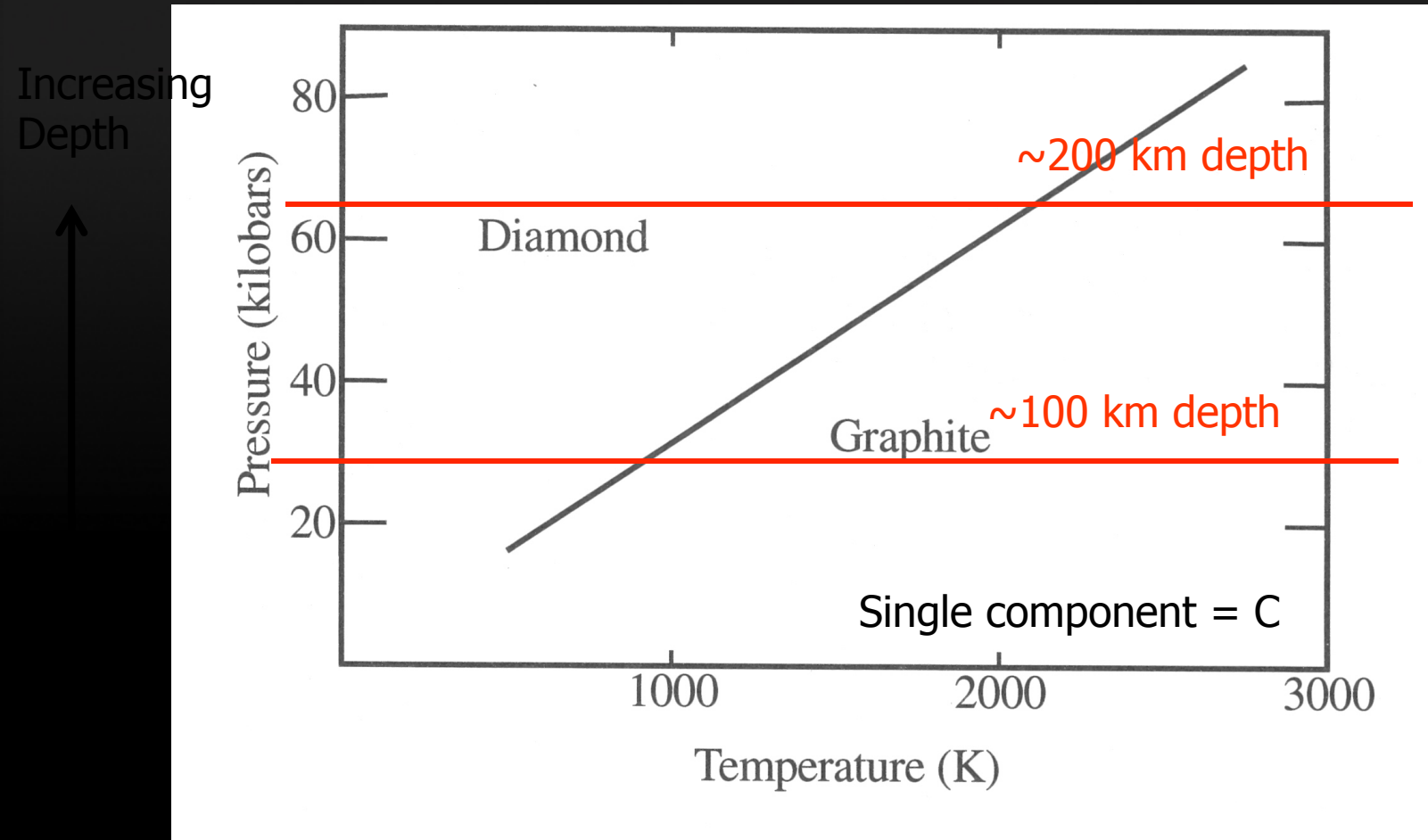
- # Diamante – ligações 100% covalentes
- # Grafita – ligações covalentes nas folhas e Van der Waals entre elas
- # Quais as diferenças de condições?

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

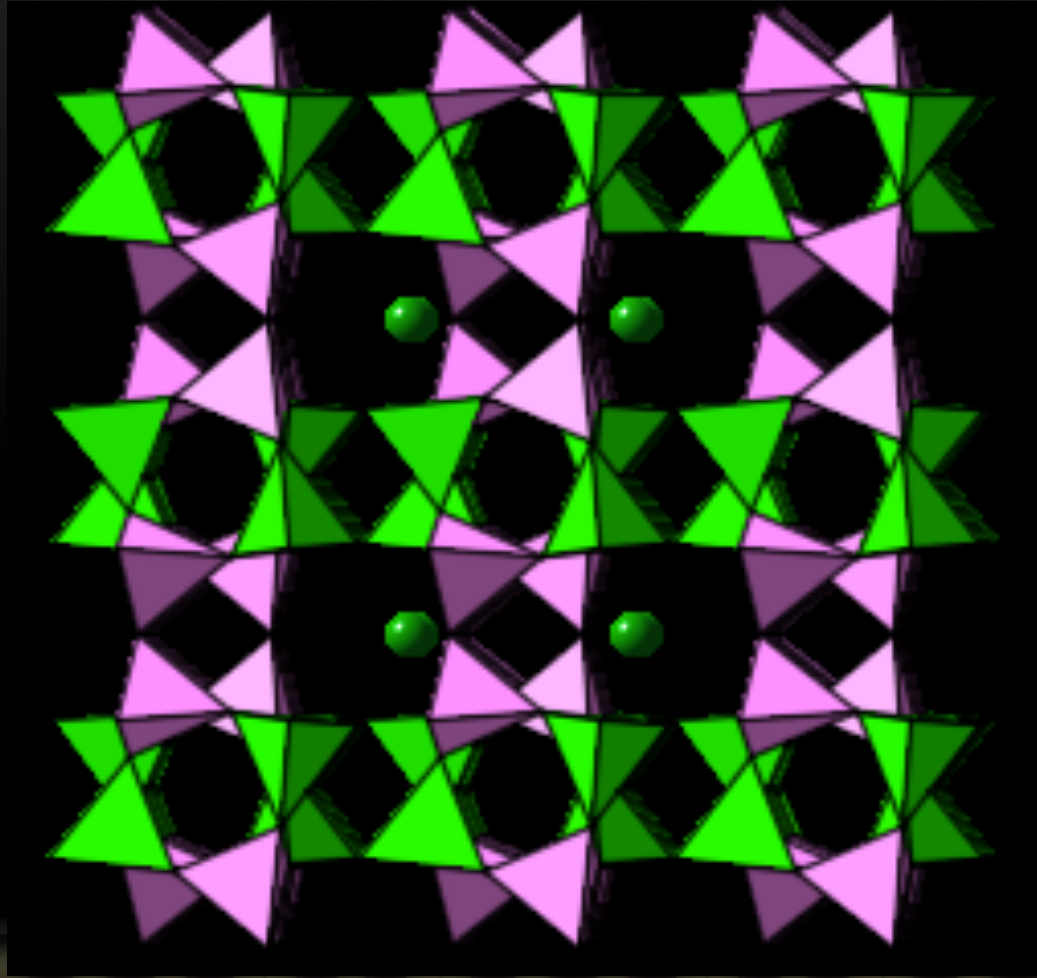
- # A estrutura na realidade permanece a mesma entre os polimorfos
- # A diferença está na localização dos cátions na estrutura
- # O melhor exemplo é o dos Feldspatos alcalinos

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)

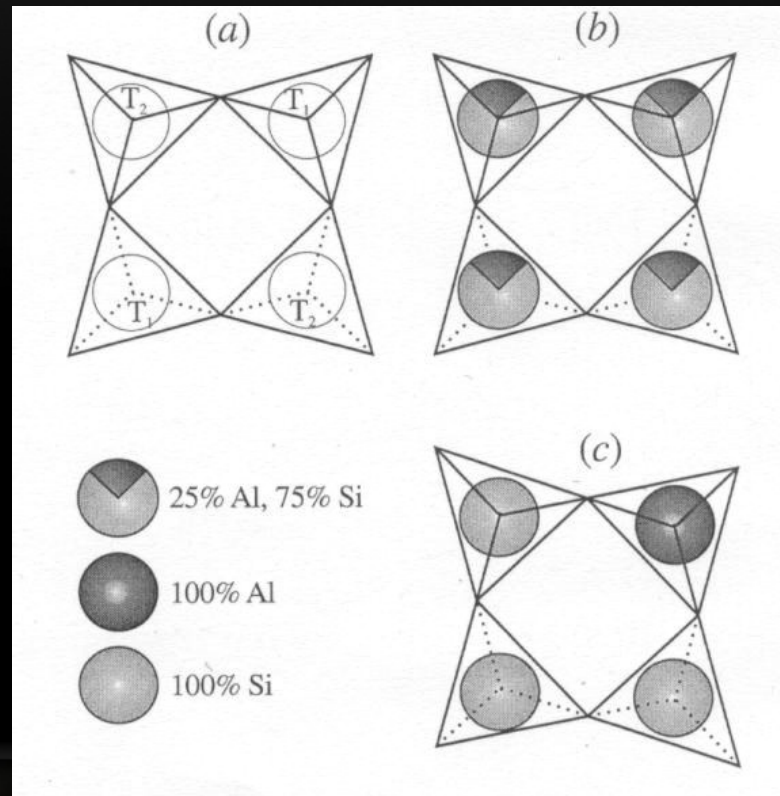
A estrutura do Ortoclásio

Breve digressão estrutural...



Polimorfismo FK

Da desordem completa à ordem completa, com diminuição de T



“Feldspatos potássicos”

- # KAlSi_3O_8 – Al^{3+} substitui 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

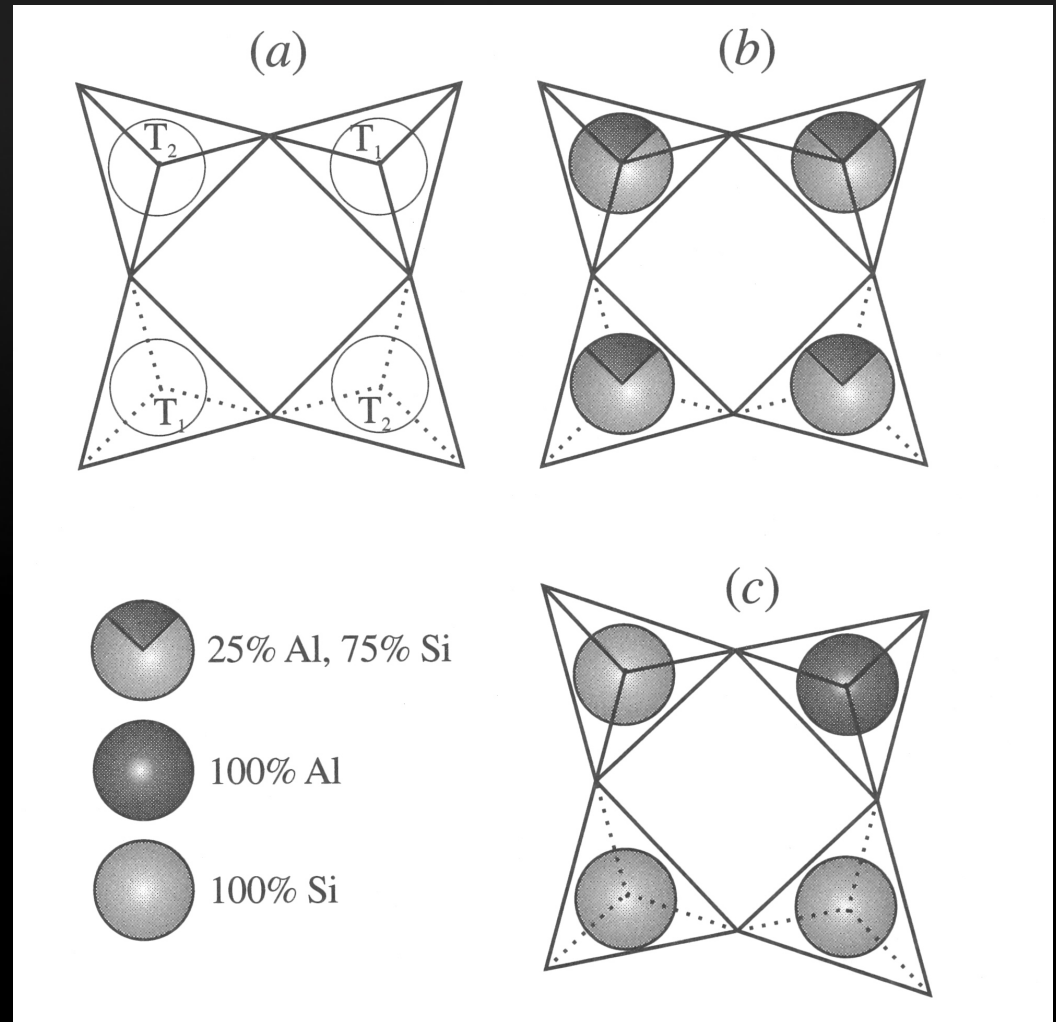
Momento de reflexão: quem é quem?

Sanidina Alta T

Microclínio Baixa T

Ortoclásio

Intermediário



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 a e b são bons exemplos

- # **Quartzo b** (quartzo de alta)

 - # 1 atm P e $> 573^{\circ}$ C, SiO_2 Estrutura com eixo 6

- # **Quartzo a** (quartzo de baixa)

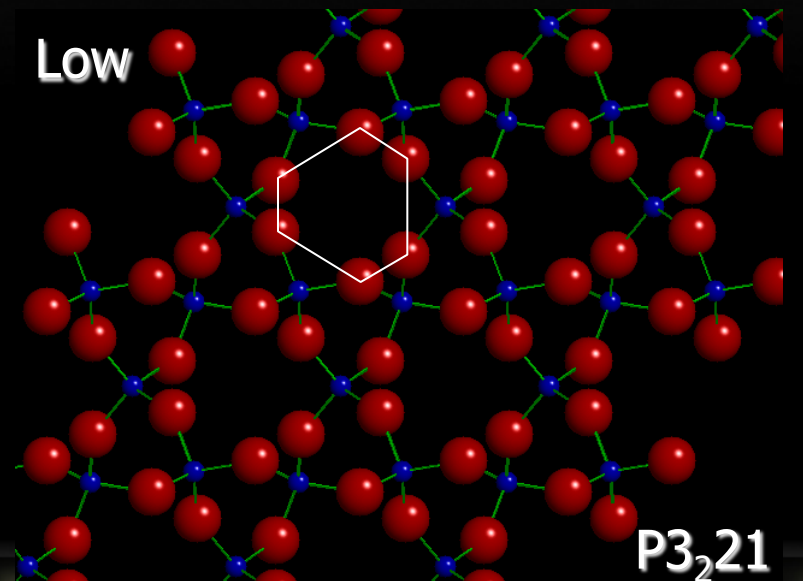
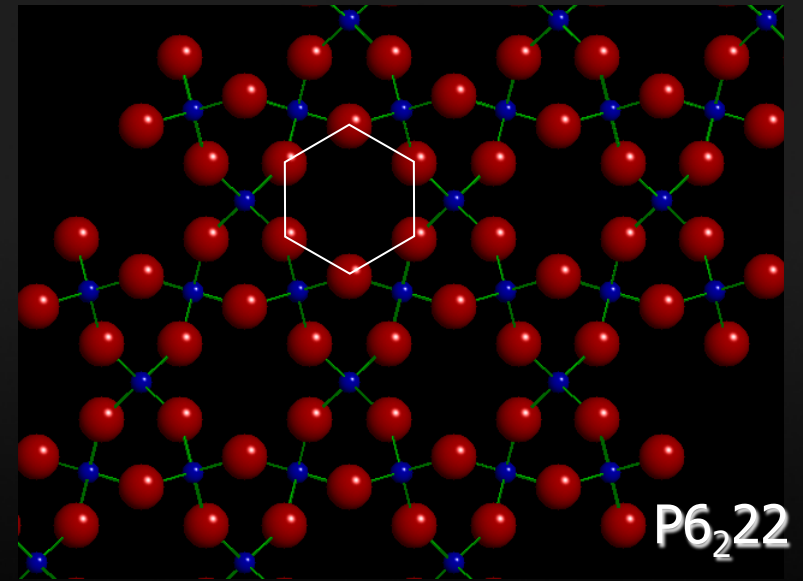
 - # 1 atm P and $< 573^{\circ}$ C, SiO_2 distorcido para eixo 3



Note: T mais alta [?] maior simetria devido à maior energia térmica (pode formar geminado quando T diminui)

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

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

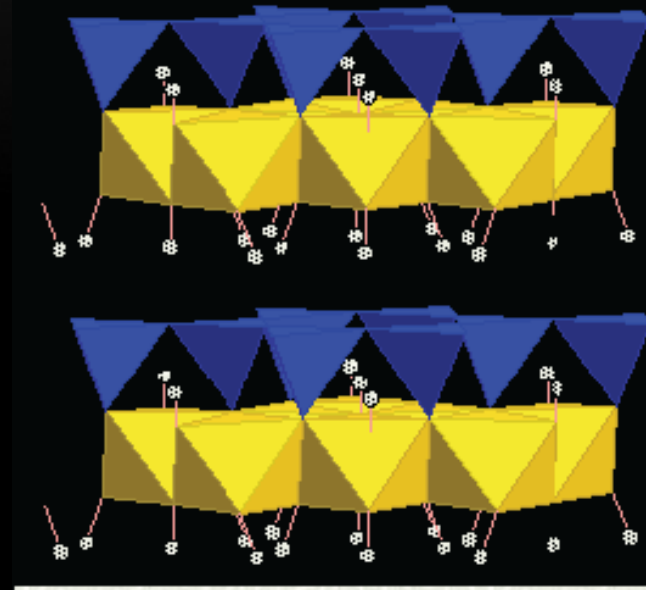
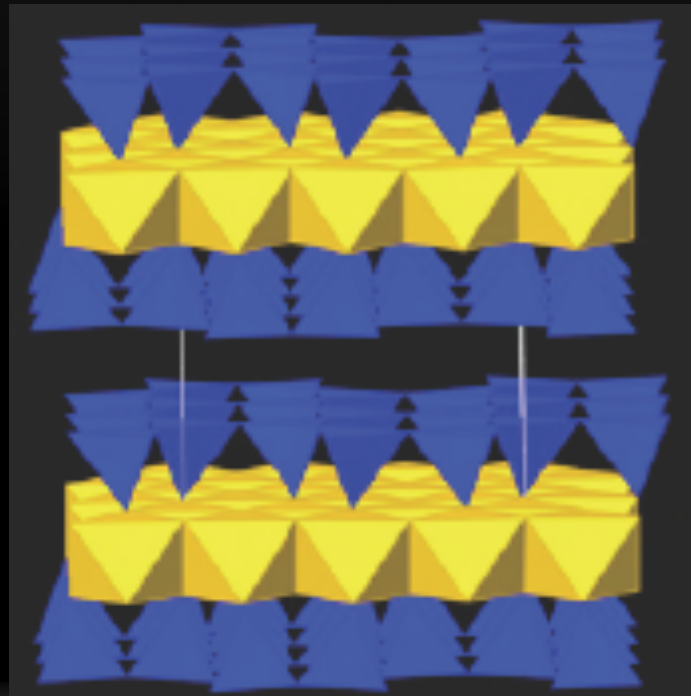


Polimorfismo de deslocamento

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

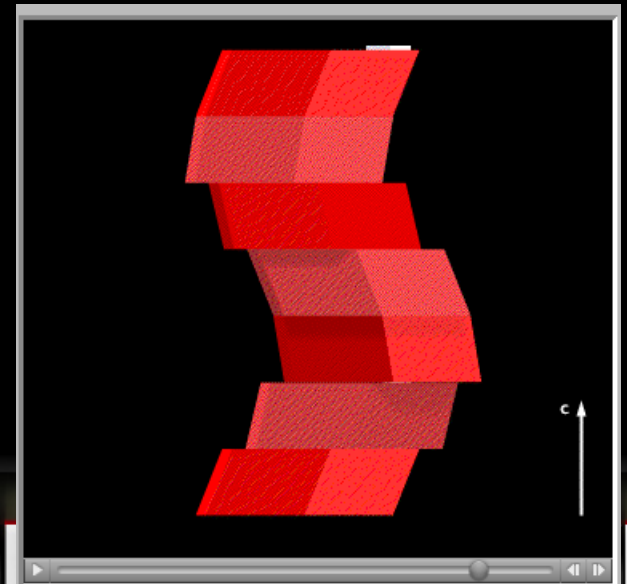
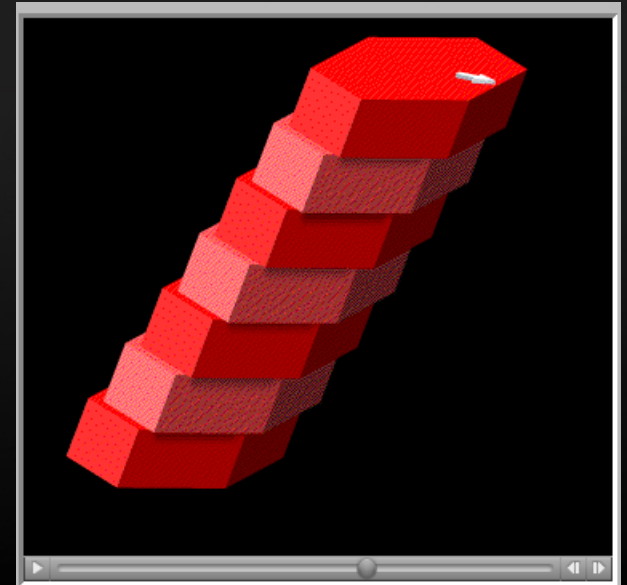
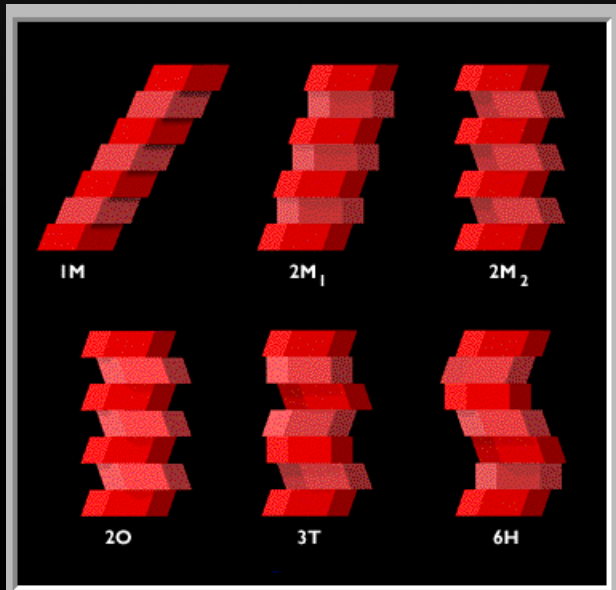
4. Politipismo

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



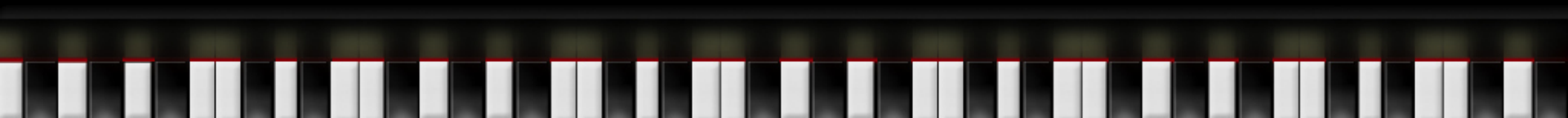
4. Politipismo

Diferentes variedades apresentam empilhamento T-O “distorcido”



Exemplos de polimorfos

Representação gráfica



Polimorfos de qtz



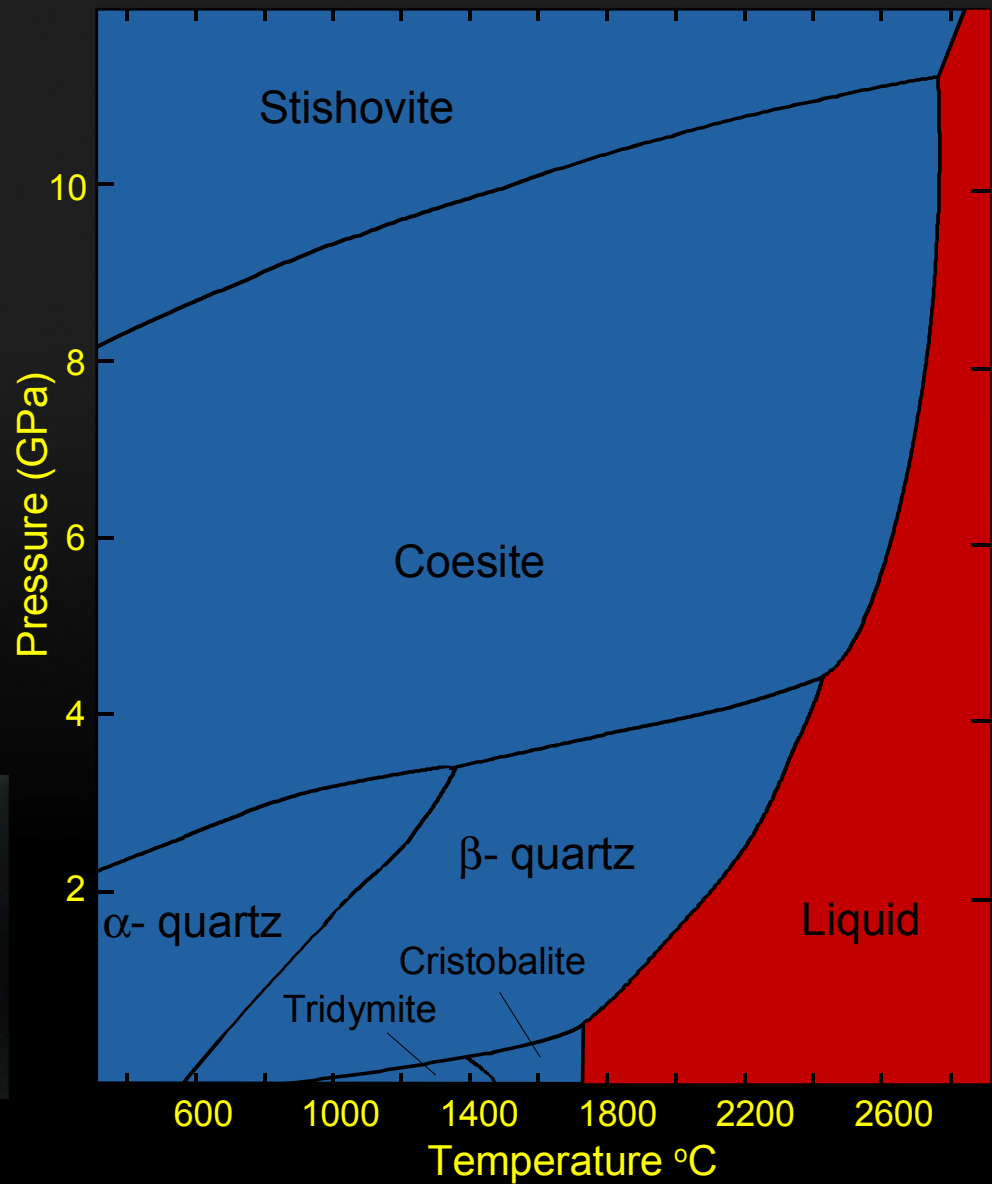
Quartzo



Tridimita



Cristobalita



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

