



Serpentina

Pós-Graduação

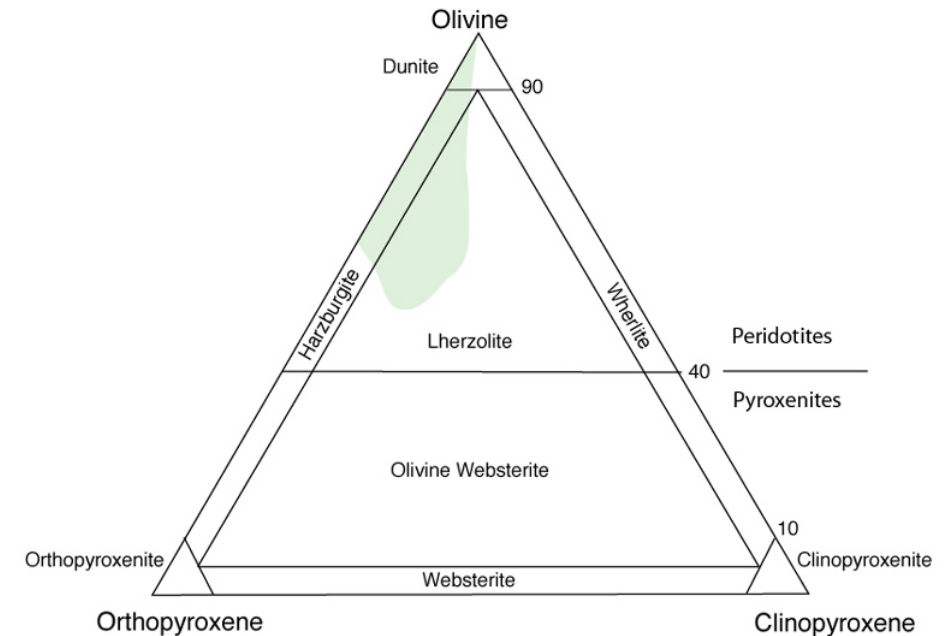
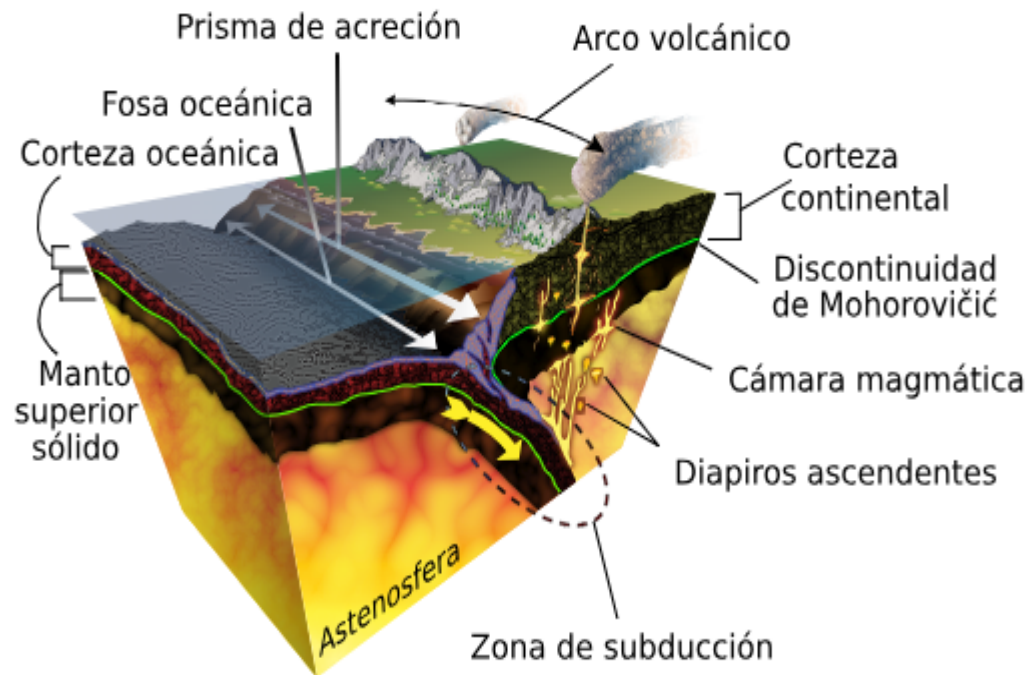
Disciplina: Mineralogía Fundamental

Professor: Daniel Atencio

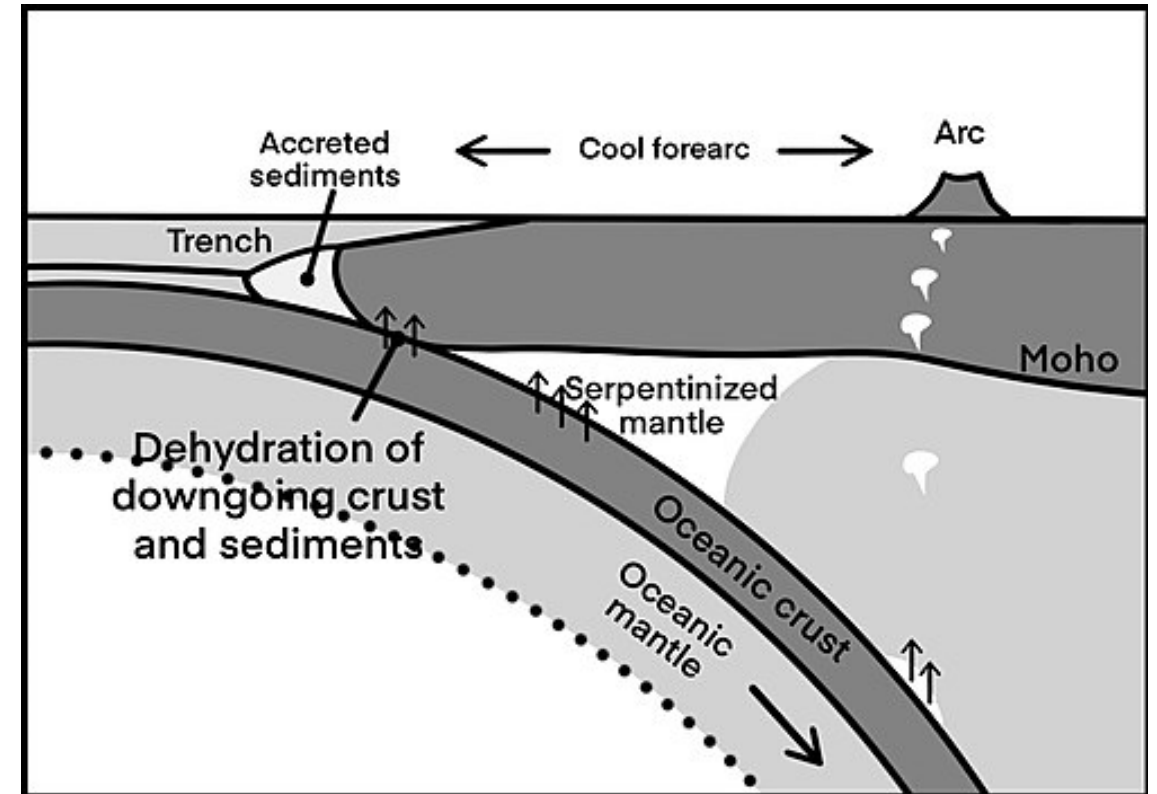
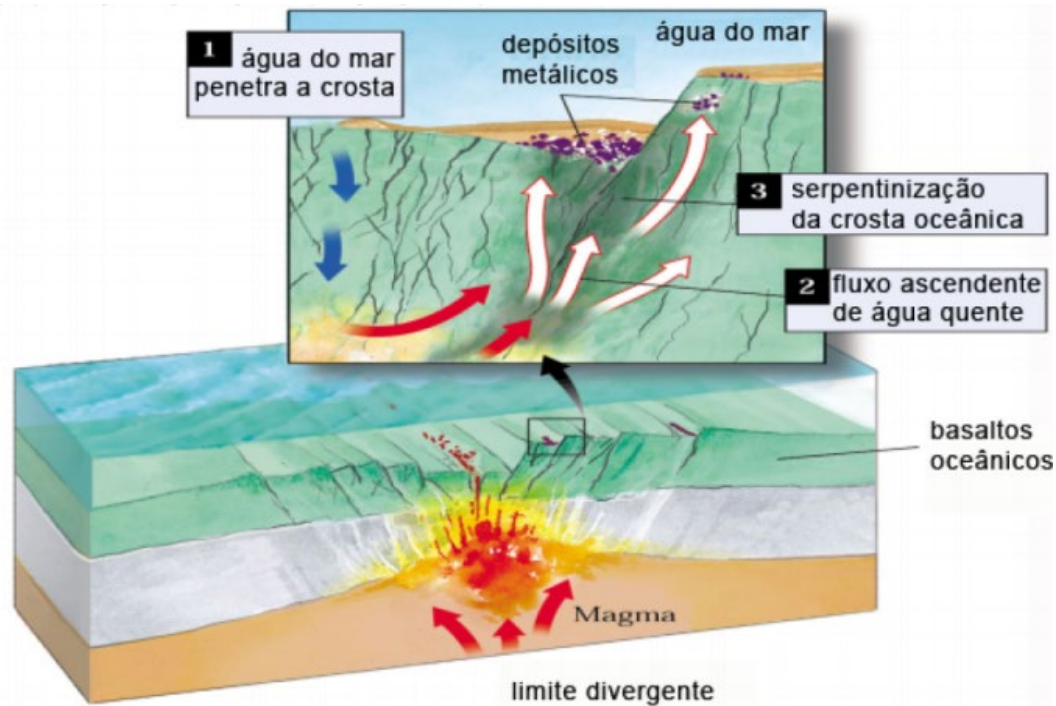
Aluno : Miguel EC Benique

Rochas máficas e ultramáficas

- Pela composição química, a Terra é dividida em crosta, manto e núcleo. Máfica – rocha com 35 a 90% de minerais máficos (olivina, piroxênio e biotita); Ultramáfica – rocha com mais de 90% de minerais máficos (olivina e piroxênio), e com pouco ou nenhum mineral félsico.



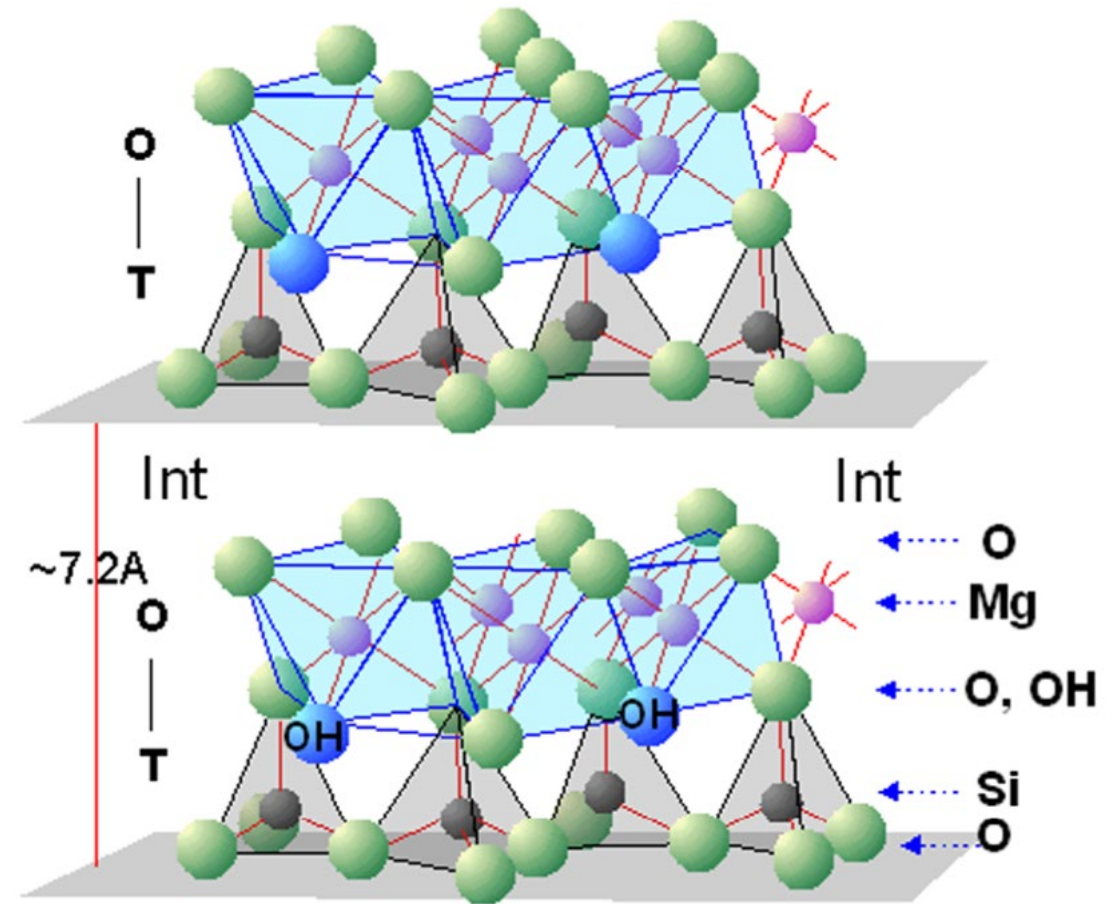
Metamorfismo hidrotermal



- Os minerais da serpentina formam-se principalmente por la alteração hidrotermal retrógrado de rochas ultrabásicas ex. Dunitas peridotitas ou piroxenitos ou por metamorfismo prógrado de serpentenitos pre existentes.

Clasificación dos minerais

- Os filossilicatos têm estruturas lamelares formadas por camadas tetraédricas e octaédricas; onde os tetraedros compartilham três vértices entre si, e camadas octaédricas onde os cátions (principalmente Al, Mg e Fe) estão alojados. Eles têm um hábito folhoso ou escamoso e uma direção de esfoliação dominante (esfoliação basal).
- Umo dos grupos de classificação são:
- Grupo da serpentina:
 - Antigorita : $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
 - Crisotilo : $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
 - Lizardita : $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$



ANTIGORITA $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Clasificacao	Filossilicato
Composición química	Silicato de magnésio hidratado: 43.64% de MgO, 43,36% de SiO ₂ e 13,0% de H ₂ O. O Ni pode substituir o Mg, e o Al o Si. O Fe ²⁺ pode estar presente em pequena quantidade
Cristalografia	Monoclínico; classe m; grupo espacial: Bm; cela unitaria: a= 43, 53 Å, b= 9.25 Å, c=7.227 Å, β=91.13, V= 2292, 69 Å; Padrão DRX: 7,28(100), 3,623(60), 2.523 (30); 7,21 (10), 3.589 (10), 2,150 (10), 1,558 (10).
Habito	Maciço, placa, fibra; Frequentemente associada a magnesita, cromita e magnetita.
Prop. físicas	Cor: verde, verde-azul, branco, castanho, cor de traço: branco-esverdeado; dureza= 3.5 a 4; brilho: vitrio; clivagem: distinta segundo [001], fractura lasgada, tenacidad= frágil
Prop. ópticas	Anisótropo, relevo baixo; sinal óptico: bx(-); índices de refração= n _a = 1,555-1,567, n _b 1,560-1573, n _g =1,560-1,573; birrefringencia = 0,005-0,006.
Jazimentos	Mineral típico de rocas máficas e ultramáficas alteradas (Deer, et al., 1966).

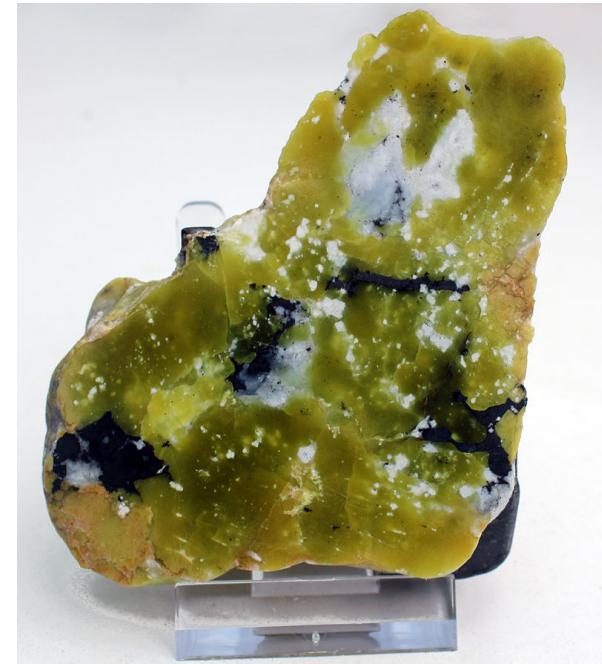


CRISOTILA $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Classificacao	Filossilicato
Composiç��n química	Silicato de magnésio hidratado: 43.63% de MgO, 43,36% de SiO�� e 13,01% de HÃO. Peso molecular= 277,11 g/mol
Cristalografia	Monoclínico; classe m; grupo espacial: Cm; cela unitaria: a= 5,3 ��, b= 9.19 ��, c=14,63 ��, ��=93, V= 711,62 ��; Z= 4, Padrão DRX: 2,39(100), 7,1(90), 3.55 (60); 2,65 (30), 2.001 (30), 4,60 (20), 4,40 (20).
Habito	Fibra, grânulo.
Prop. físicas	Brilho: sedoso, gorduroso, resinoso; cor: verde-pálido, branco-amarelo; dureza= 2.5 a 3; factura: fibrosa.
Prop. opticas	Anisótropo, relevo baixo; sinal óptico: Bx; ��ndices de refra��o= na= 1,545-1,569, nb=1,546-1,569, ng=1,553-1,571; AE= obliqua, birrefringencia = 0,001-0,008.
Jazimentos	Produto de altera��o de rochas ultrabásicas alteradas.



LIZARDITA $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$



Classificação	Filossilicato
Composição química ideal	43.63% de MgO, 43,36% de SiO ₂ e 13,01% de H ₂ O. Peso molecular= 277,11 g/mol
Cristalografia	Trigonal; classe 3m (para un politipo 1 A); grupo espacial: P31m; cela unitaria: a= 5,325 Å, c=7,259 Å, V= 381,60 Å ³ ; Z= 2, Padrão DRX: 7,4(100), 2,505(100), 4,6 (80); 2,156 (80), 1.538 (80), 1,505 (80).
Habito	Placa, pirâmide, maciço.
Prop. físicas	Brilho: sedoso, diafaneidade: translúcido; cor: verde-amarelo-claro, cor de traço: cinza esverdeado, dureza= 2.5, clivaje: perfeita segunda segundo {0001}; tenacidade: frágil.
Prop. ópticas	Anisótropo; relevo baixo; sinal óptico: Ux (-), B (-); índices de refração= n _a = 1,541-1,563, n _b =1,565, n _g =1,553-1,568; pleocroismo: verde ao amarelo; dispersão: fraca a distinta; birrefringência = 0,012.
Jazimentos	Mineral típico de metamorfismo tardio, em substituição à olivina e ortopiroxênios em rochas ultramáficas (DEER et al. 1966)

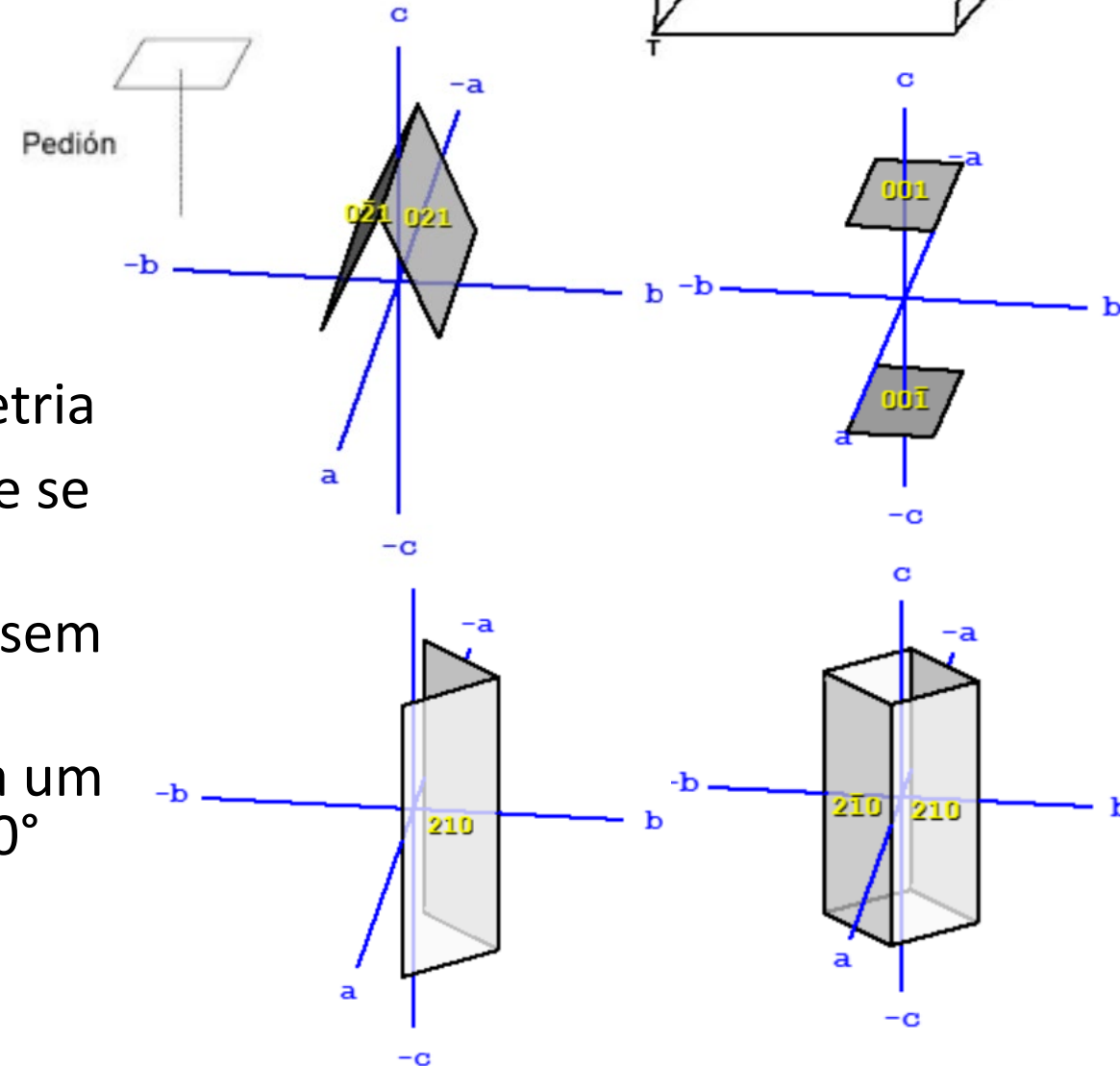
Formas cristalinas monoclinicas

Antigorita

Sistema: Monoclinico, cuyas aresta $a \neq b \neq c$;

Simetria característica: apenas 2 m e 2/m,

- **Pedion:** consiste em uma só lado sem simetria
- **Domo o esferoide:** dos faces inclinadas que se interceptan em um eje o em um plano
- **Pinacoide:** dois faces opuestas e paralelas, sem interseção com outros planos
- **Prisma.** Ele é composto de faces paralelas a um eixo principal, com ângulos diferentes de 90°



Formas cristalinas ortorrômbricas

- Os grupos pontuais 222, mmm e mm2 i definem o sistema ortorrômbrico, Figura 4. Portanto: 3 direções perpendiculares entre si $\Rightarrow$ Não existe relação de igualdade entre as arestas $a \neq b \neq c$, ângulos $\Rightarrow \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- **Pinacoide**, duas faces opostas e paralelas, sem interseção com outros planos.
- **Prisma rômbrico**, três eixos cristalográficos são mutuamente perpendiculares.
- **Pirâmide rômbrica**, forma aberta constituída de quatro faces
- **Dipirâmide rômbrica**, constituída de duas pirâmides unidas por uma base comum com faces de simetria de acordo com o sistema ortorrômbrico
- **Disfenóide**, forma fechada com quatro faces triangulares dispostas em pares inclinados, semelhante a um tetraedro deformado, típico do sistema triclinico ou tetragonal.

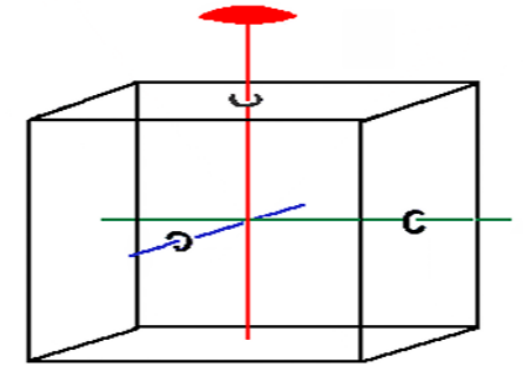
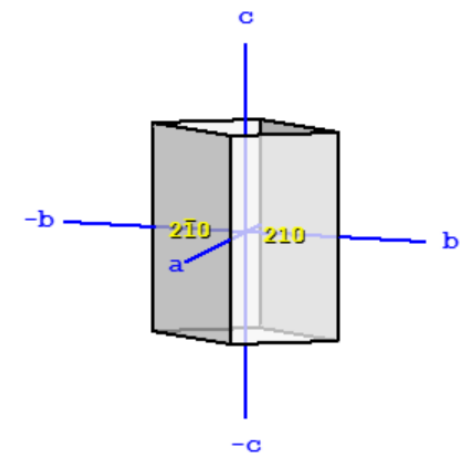
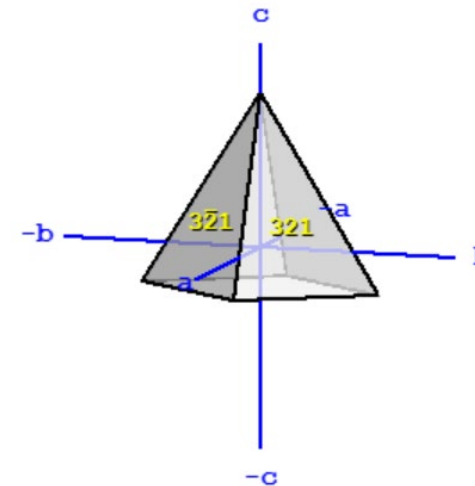
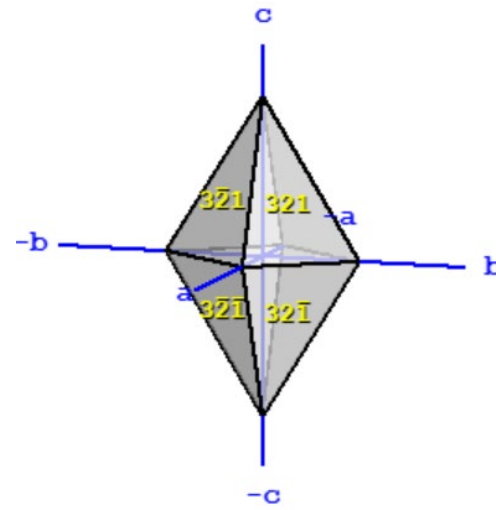
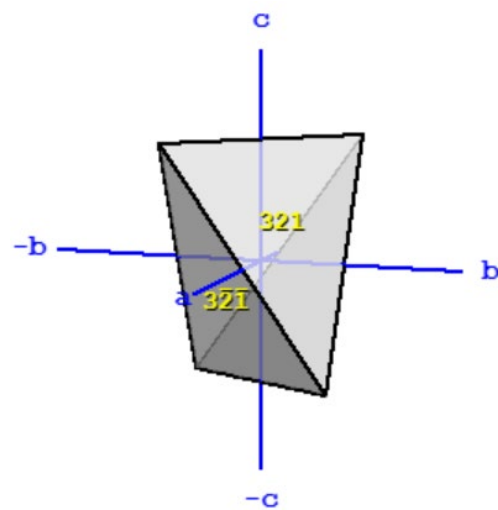
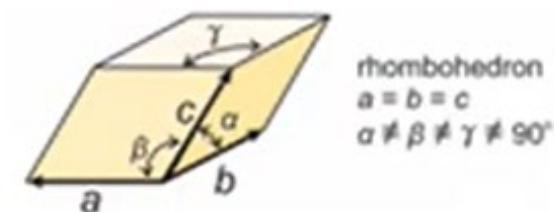
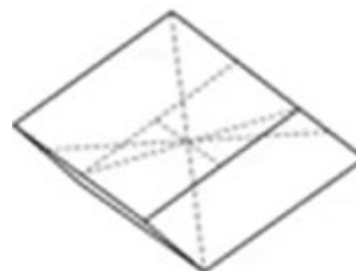
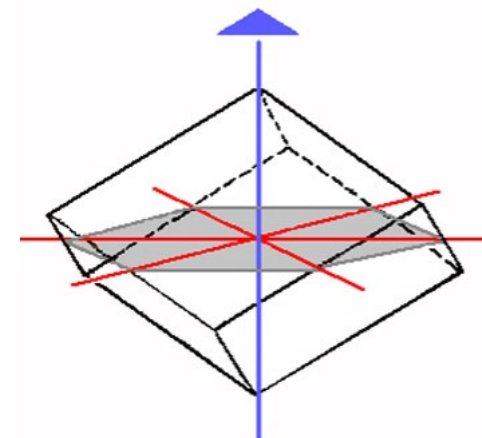


Figura 4. Sistema ortorrômbrico.



Formas cristalinas trigonal

- Simetria: 1 A3, coincidente com o eixo C
- E os grupos 3, 3, 32, 3m e 3m definem o sistema trigonal
- Escolhendo 2 direções positivas para os eixos a e b $\Rightarrow$ O eixo 3 iguala as outras 2 direções $\Rightarrow \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ \quad a = b \neq c$

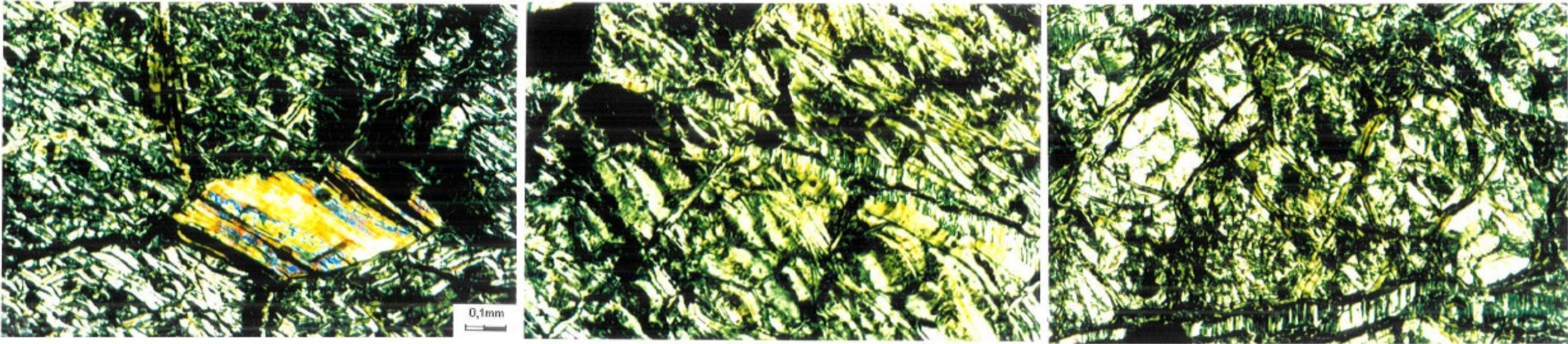


rhombohedron
 $a = b = c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

As constantes também podem ser:

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

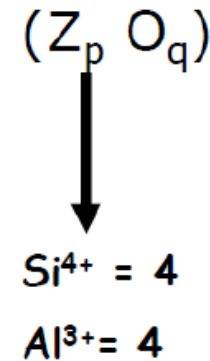
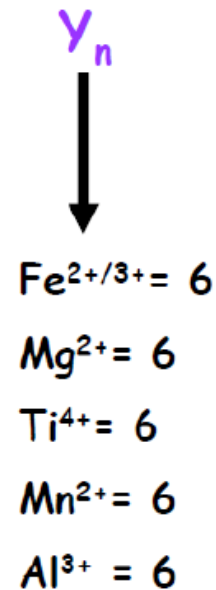
Os minerais da serpentina do Vermelho



- A serpentina, mineral dominante produto da alteração das rochas dunitos e peridotitos, ocorre nas texturas mesh e hourglass sobre a olivina, o também pseudomorfica sobre ortopiroxênio.
- Do ponto de vista mineralógico são predominantemente lizarditas com pequenas quantidades de antigorita e crisotila
- Associação as serpentinas estão a magnetita, cromita, flogopita, clorita, vermiculita.

Análisis química Cálculo da Formula

$(\text{MgFe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$



Química

- Em relação à composição ideal da serpentina $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, a antigorita é rica em SiO_2 e pobre em MgO e H_2O , embora a proporção $\text{MgO}:\text{H}_2\text{O}$ seja praticamente a mesma. Na proporção $\text{MgO}:\text{SiO}_2$, a maioria dos crisotila e lizardita são consistentes com a fórmula ideal, enquanto ambos parecem conter excesso de H_2O . A lizardita tende a ser mais rica em Al_2O_3 e Fe_2O_3 do que a crisotila, e mais alta em $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ em relação à antigorita. As análises de antigorita por microsonda tendem a confirmar a natureza rica em SiO_2 e pobre em MgO da antigorita, e quase todas elas satisfazem, dentro dos limites da incerteza analítica, as proporções de cátions tetraédricos e octaédricos na fórmula $\text{Mg}_{2.8235}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{3.647}$, uma composição derivada da estrutura cristalina típica (Zussman, 1956; Kunze, 1956, 1961).
- Portanto, é razoável explorar as relações de estabilidade da crisotila e da antigorita no sistema puro de três componentes.

Cálculo da formula 9 Ox (MgFe)₃Si₂O₅(OH)₄

Comp.	% Oxidos V1F9-77	Peso - Molar	Prop Molar	Prop Anion	Prop Cation	KxPMC		Cations
SiO2	42.01	60.08	0.699	1.40	0.70	1.99	1.99	Si
Al2O3	0.03	101.96	0.000	0.00	0.00	0.00		Al
TiO2	0	79.89	0.000	0.00	0.00	0.00		Ti
Cr2O3	0.07	151.99	0.000	0.00	0.00	0.00		Cr
FeO	4.2	71.85	0.058	0.06	0.06	0.17		Fe
MnO	0.01	70.93	0.000	0.00	0.00	0.00		Mn
MgO	41.52	40.3	1.030	1.03	1.03	2.93		Mg
NiO	0.06	74.71	0.001	0.00	0.00	0.00	3.10	Ni
CaO	0.03	56.09	0.001	0.00	0.00	0.00		Ca
Na2O	0.06	61.97	0.001	0.00	0.00	0.00		Na
K2O	0.01	94.14	0.000	0.00	0.00	0.00		K2
BaO	0.04	153.34	0.000	0.00	0.00	0.00		Ba
H2O	11.96	18.0152	0.664	0.67	1.34	3.82		
TOTAL	100			3.16	K= 9/3.16		3.82	OH

Cálculo da formula 9 Ox (MgFe)₃Si₂O₅(OH)₄

Comp	% Oxidos V2F3-76	Peso - Molar	Prop- Molar	Prop Anion	Prop Cation	KxPMC			Lizardita DH&Z
SiO2	42.51	60.08	0.708	1.42	0.71	1.99	2.02	Si	1.924
TiO2	0.03	79.89	0.000	0.00	0.00	0.00		Ti	
Al2O3	1.19	101.96	0.012	0.04	0.01	0.03		Al	0.030
Cr2O3	0.5	151.99	0.003	0.01	0.00	0.01		Cr	Suma T=1.95
FeO	2.27	71.85	0.032	0.03	0.03	0.09		Fe	0.050
MnO	0.04	70.93	0.001	0.00	0.00	0.00		Mn	0.002
MgO	40.51	40.3	1.005	1.01	1.01	2.82	2.97	Mg	2.904
NiO	0.11	74.71	0.001	0.00	0.00	0.00		Ni	Suma O=2.96
CaO	0	56.09	0.000	0.00	0.00	0.00		Ca	0.001
Na2O	0.07	61.97	0.001	0.00	0.00	0.00		Na	-
K2O	0.11	94.14	0.001	0.00	0.00	0.01		K	-
BaO	0.04	153.34	0.000	0.00	0.00	0.00		Ba	OH=4.248
H2O	12.62	18.0152	0.701	0.70	1.40	3.94	3.94	OH	9 Oxigenios
TOTAL	100			3.20267	K=9/3.20				

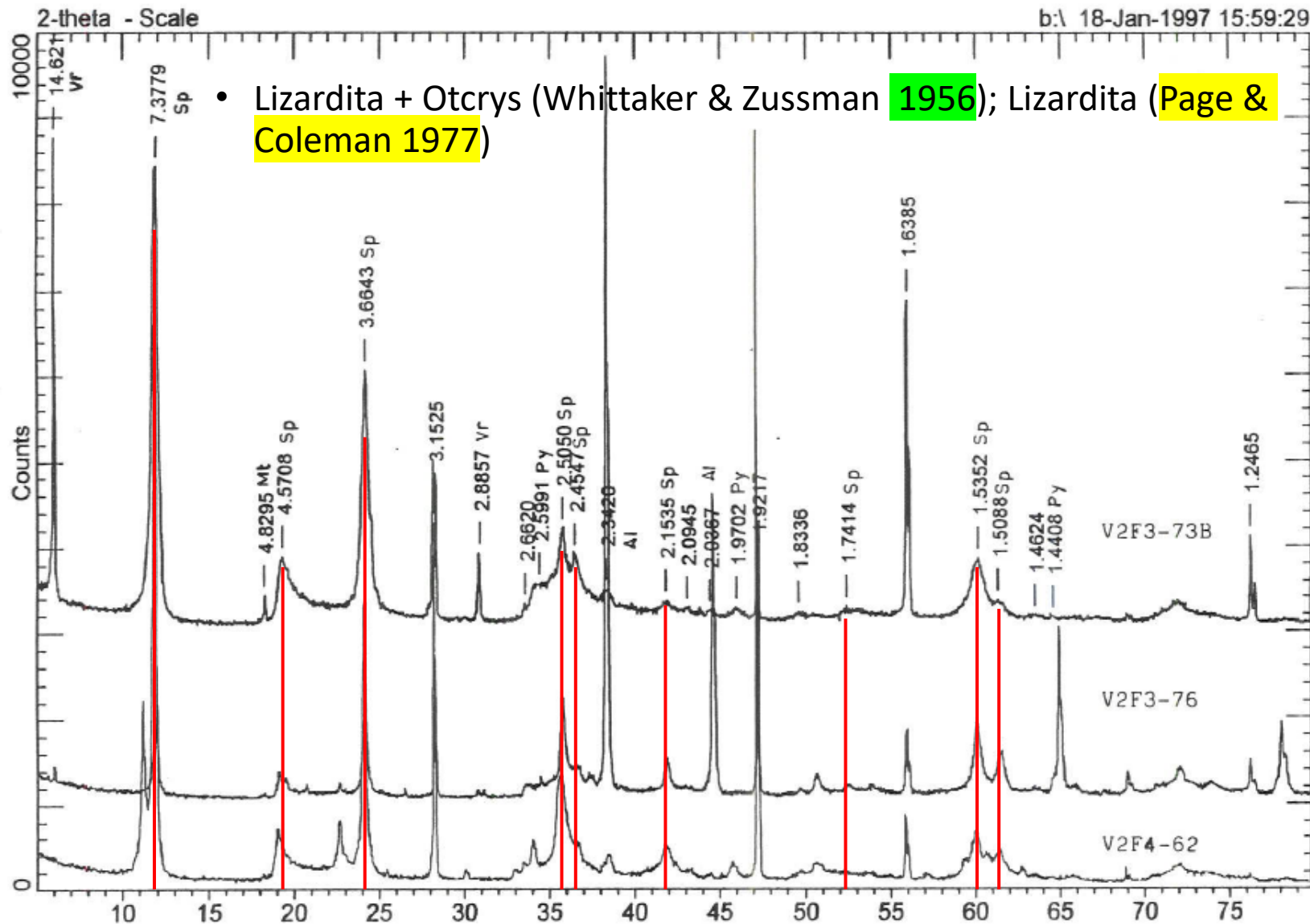
DIFRAÇÃO RAIOS X

- Os “picos específicos”, segundo a lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$, onde λ é o comprimento de onda da radiação emitida, n são seus múltiplos, d é a distância entre os átomos na cela unitária e θ , o ângulo do raio incidente com o plano horizontal), apresenta valores singulares ocorrentes devido à diferença dos caminhos percorridos por dois feixes distintos de elétrons, quando múltiplos de um comprimento de onda. Dentro da equação da lei de Bragg, o comprimento de onda é conhecido, θ pode ser medido a partir do difratograma. Sendo assim, “ d ” é o único valor não determinado, sendo o fator importante na identificação da estrutura cristalina analisada (Formoso, 1984).

Difratogramas de Raios X, para os serpentinitos

Lizardite + OtCrisT41	V2F3-73B = T44	Lizardita (Pereira & Atencio)
7.36 (10)	7.3779	7,40 (100)
4.58 (6)	4.5708	2.505 (100)
3.66 (10)	3.6643	4.60 (80)
2.61 (2)	2.5050	2,156 (80)
2.498 (8)	2.4547	1,538 (80)
1.83 (2)	2.1535	1,505 (80)
1.534 (8)	1.7414	
	1.5352	
	1.5088	

Thorez. J. 1975



Difratogramas de Raios X, para os serpentinitos

6L ortserp (Jasmund & Pavlovic (1967), Ni-Serp Feitnecht 1942

Ni OSerpent T22		V1F9-76	Antigorita (Pereira & Atencio)
7.30	10	7.30	7.28 (100)
3.64	9	4.59	3.623 (60)
2.43	5	3.65	2.523 (30)
1.820		2.4976	7.21 (30)
1.531	8	2.1492	3.589 (10)
1.50		1.7935	2.150 (10)
		1.5358	1.558 (10)
		1.5046	
		1.4150	T32

Thorez. J. 1975

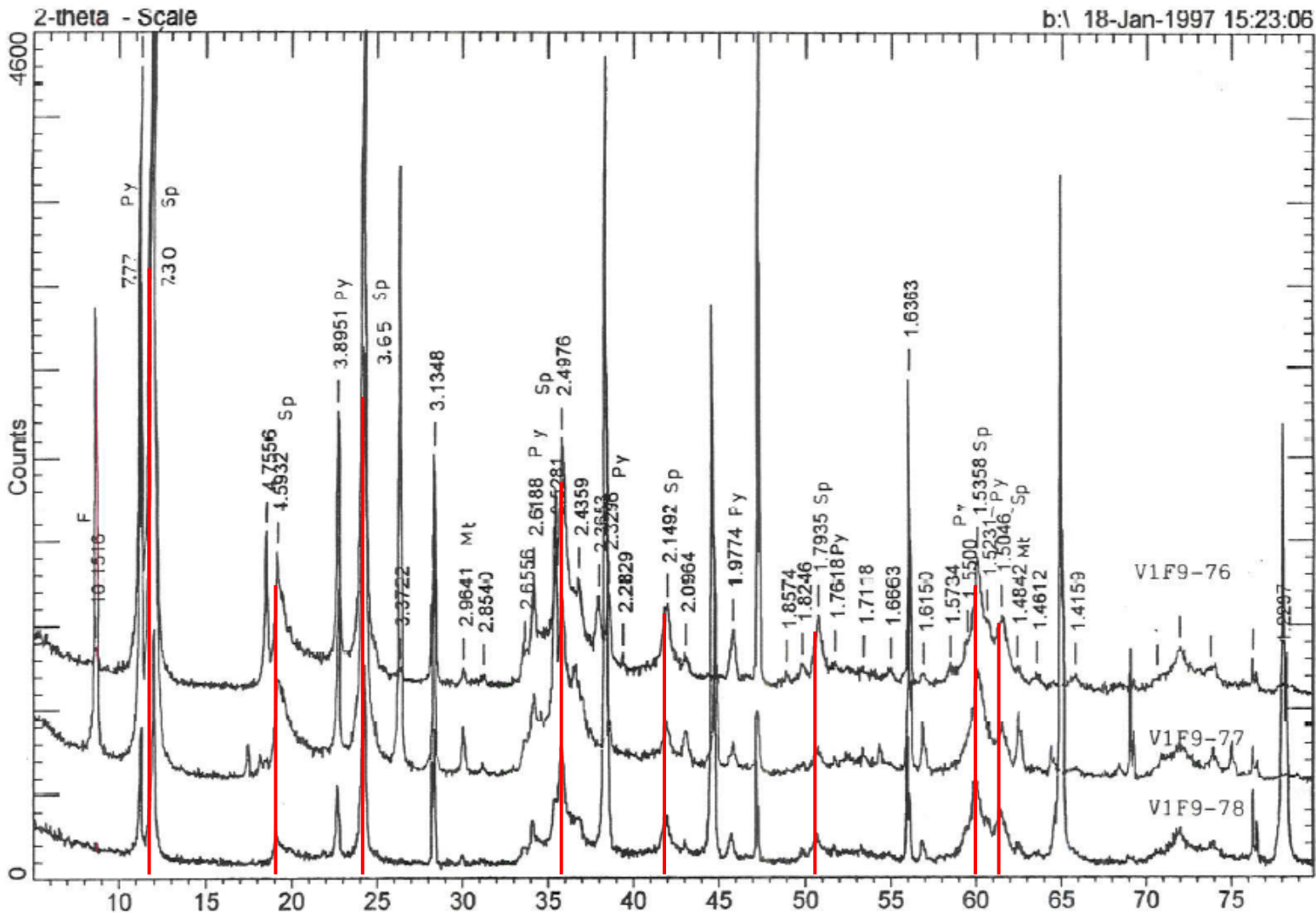
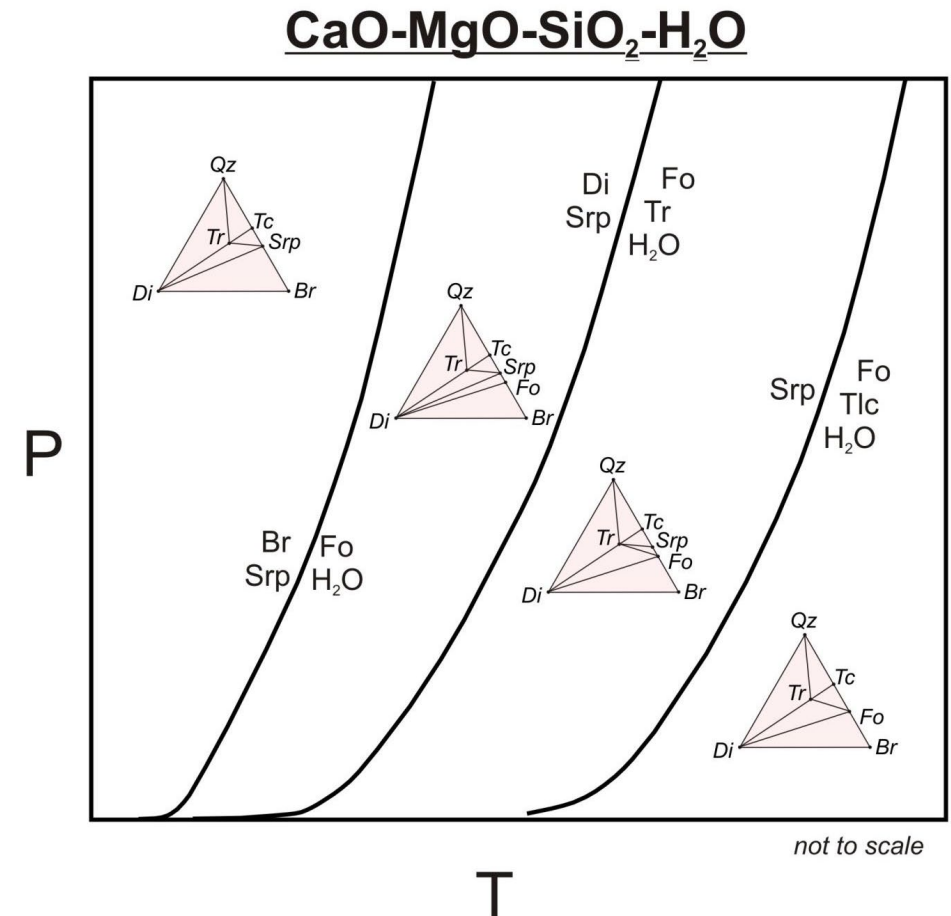


DIAGRAMA DAS FASES

- Um **diagrama de fase** em físico-química, engenharia, mineralogia e ciência dos materiais é um tipo de gráfico que mostra as condições de equilíbrio entre as fases termodinamicamente distintas.
- Uma fase mineralógica são os diferentes compostos ou substâncias cristalográficas que se encontram em uma rocha o mineral
- São os componentes que conformam a composição química e estrutural de um mineral



Fases multicomponentes das serpentinas

Table 1. *Univariant Equilibria in the Serpentinite System*

Absent	Stoichiometry ²⁾	Equilibrium Constant ¹⁾		
		A	B	C
(AB)	5 C = 6 F + T + 9 H ₂ O	-76500	158.31	1.726
(AC)	5 B + T = 4 F + 6 H ₂ O	-40095	99.54	1.014
(AFW)	2 C = 3 B + T	-6543	3.60	0.082
(AT)	B + C = 2 F + 3 H ₂ O	-23319	51.57	0.548
(BC)	A = 18 F + 4 T + 27 H ₂ O	-210330	433.89	5.002
(BFW)	15 C + T = A	-19170	41.04	0.176
(BT)	20 C = 6 F + A + 9 H ₂ O	-95670	199.35	1.902
(CFW)	2 A = 45 B + 17 T	-59805	-28.08	0.878
(CT)	A + 20 B = 34 F + 51 H ₂ O	-370710	832.05	9.058
(TFW)	17 C = A + 3 B	-25713	44.64	0.258

¹⁾ $\ln K = \frac{A}{T} + B + \frac{C(P-1)}{T}$ where T is °K and P is pressure in bars.

²⁾ See Table 2 for abbreviations and mineral formulae. Fugacity data from BURNHAM et al. 1969; volume data from ROBIE and WALDBAUM (1968).

Table 2. *Molar Volume and Entropy Data (298 K, 1 bar)*

			<i>V</i> cm ³ . gfw ⁻¹	<i>S</i> cal. deg. ⁻¹ gfw ⁻¹
B	Brucite	Mg(OH) ₂	24.63 ± 0.07 ¹⁾	15.09 ± 0.05 ¹⁾
C	Chrysotile	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	108.5 ± 0.6 ¹⁾	52.9 ± 0.4 ²⁾
A	Antigorite	Mg ₄₈ Si ₃₄ O ₈₅ (OH) ₈₂	(102.89 ± 0.51) × 17 ³⁾	(50.6 ± 0.4) × 17 ^{2*)}
T	Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	136.25 ± 0.26 ¹⁾	{ 62.34 ± 0.15 ¹⁾ 57.65 ⁴⁾
F	Forsterite	Mg ₂ SiO ₄	43.79 ± 0.03 ¹⁾	22.75 ± 0.20 ¹⁾

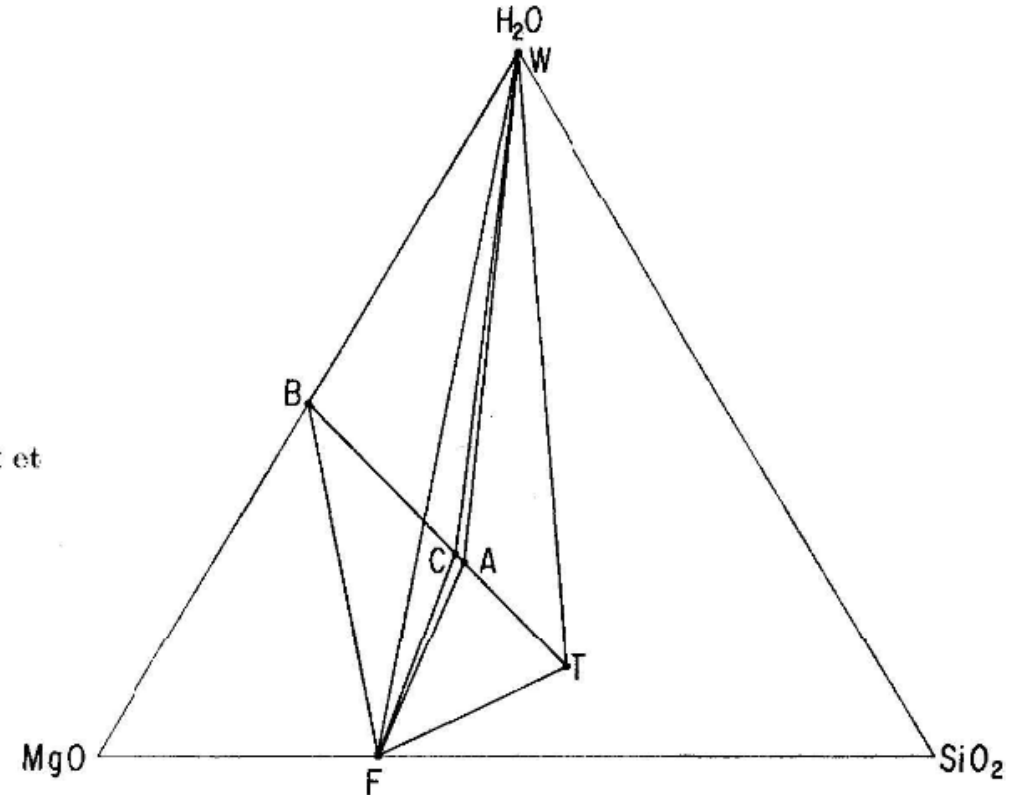
Water Absent Reactions

		ΔV cm ³	ΔS cal. deg. ⁻¹
(TFW)	17 C = 3 B + A	-24.48 ± 13.39	6.17 ± 6.80
(AFW)	2 C = 3 B + T	- 6.86 ± 1.24	1.81 ± 0.83
(CFW)	2 A = 45 B + 17 T	-73.66 ± 18.17	18.43 ± 14.02
(BFW)	15 C + T = A	-14.62 ± 12.50	4.36 ± 9.07

Sources of data:

¹⁾ ROBIE and WALDBAUM (1968); ²⁾ KING et al. (1967); ³⁾ KUNZE (1961); ⁴⁾ BRICKER et al. (1973); ^{2*)} Modified from S antigorite (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) given by KING et al. (1967), as 53.2, by recomputing apparent impurities (as quartz and ice) with the new formula (OTERDOOM, 1975).

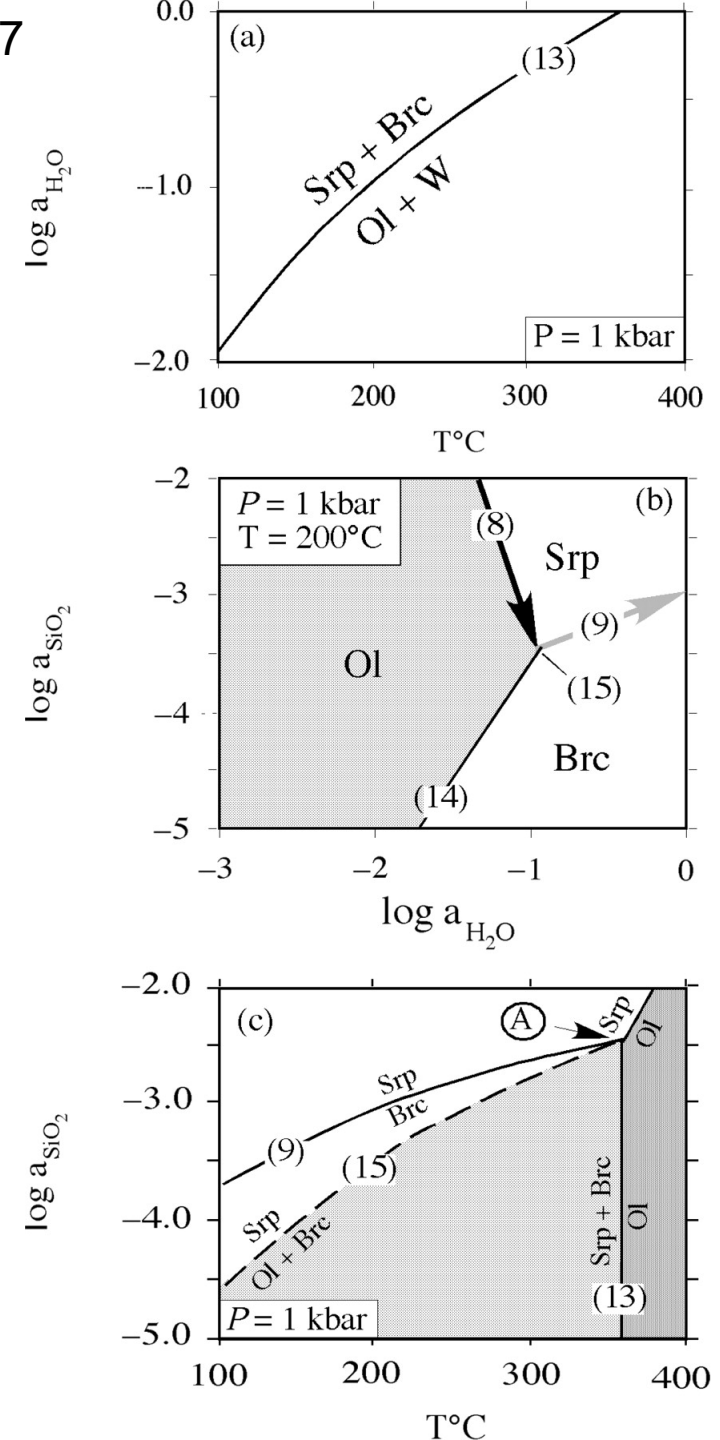
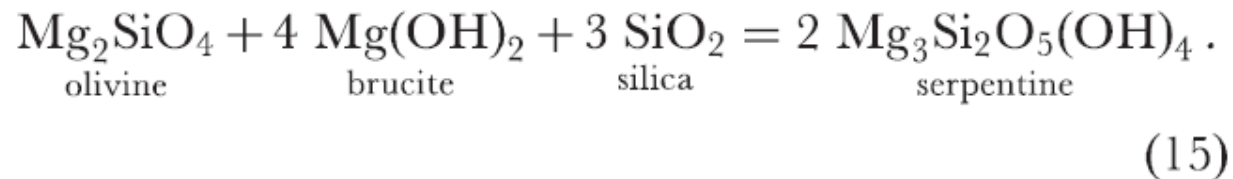
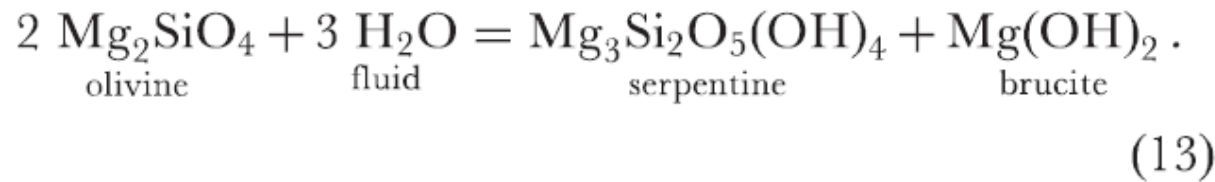
- Quimiografia Mg₃Si₂O₅(OH)₄



- A= Antigorita, B= brucita, C=crisotilo, F=forsterita, T=talco, W= vapor agua

Actividade da $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$, $\log a_{\text{SiO}_2} - T^\circ$

Fig. 4. The behavior of silica activity during serpentinization of olivine. (a) Diagram showing how $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ required to serpentinize olivine varies as a function of temperature. (b) Plot showing how silica activity and water activity co-vary during serpentinization. (c) T - $\log a_{\text{SiO}_2}$ plot showing the relation between the stable silica buffers in serpentinites and the silica activity attained during low- T serpentinization of metastable olivine (dashed line). This is the trace of the invariant point A with decreasing water activity, as modeled by reaction (15).



Referencias

- Andrew Putnis 1992. Introduction to Minerals Sciences,
- Atencio D., Azzi A.A. 2017. Sistemas cristalinos: nomenclatura e convenções. *Terræ Didatica*, **13**(3):279- 285. <http://www.ige.unicamp.br/terraedidatica>
- Benique, MC. 1997: Caracterização dos productos da serpentinização das rochas ultramáficas do Vermelho. Pa. Tese Mestrado, Igc-USP.
- Deer, Howie & Zussman 1992. An Introduction to the Rock Forming Minerals, 2da Ed. Pearson Ed.Lted.
- Evans, B.; Johannes, W.; Oterdoom, H. and Trommsdorff, V.; 1976. Stability of Chrysotile and Antigorite in the Serpentine Multisystem,
- Frost, R. & Beard, J. 2007. On Silica Activity and Serpentinization Journal of petrology V48-7 pag 1351-1368.
- Pereira das Neves & Atencio, D. 2019. Enciclopédia dos Minerais do Brasil, Filossilicatos, Editora da ULBRA.
- Thorez. J. 1975. Phyllosilicates and clay minerals A laboratory handbook for thier X-Ray Diffraction Analysis

A scenic landscape photograph of a lake in a mountain valley. The lake is calm, reflecting the surrounding scenery. On the right, a steep hillside is covered in dense forest with trees in vibrant autumn colors of yellow and orange. In the background, a massive, rugged mountain with grey rock faces and some snow-capped peaks rises against a clear blue sky. The left side of the lake shows a rocky shoreline with some sparse vegetation. The overall atmosphere is peaceful and majestic.

Muito obrigado
Gracias por su atención