

Universidade de Brasília
Instituto de Geociências
Departamento de Mineralogia e Petrologia
Mineralogia I
Prof. José Affonso Brod

**AULAS I E II – INTRODUÇÃO, CONCEITO DE MINERAL, CONCEITOS DE
CRISTALOQUÍMICA, VARIAÇÕES COMPOSICIONAIS E SOLUÇÕES SÓLIDAS, CLASSIFICAÇÃO
QUÍMICA DOS MINERAIS**

A mineralogia é a ciência que estuda os minerais, o que são eles, como são formados e onde ocorrem. Uma vez que os minerais estão por toda parte (são as substâncias formadoras das rochas, solos e sedimentos) e fornecem uma grande parte das matérias primas usadas em aplicações tecnológicas e industriais, a potencialidade de aplicação deste conhecimento é vasta. Na verdade, com exceção das substâncias orgânicas, os demais materiais que usamos ou com os quais convivemos no dia a dia são todos minerais ou de origem mineral. No seu curso de Geologia você se ocupará inicialmente com a disciplina de Mineralogia I, que trata dos minerais que não são silicatos. Os minerais da classe dos silicatos serão tratados no semestre seguinte, na disciplina Mineralogia II.

Embora sejam substâncias extremamente comuns, estabelecer um conceito claro e preciso de mineral não é uma tarefa fácil. Abaixo estão listadas algumas das muitas definições já propostas:

- Mineral é um sólido homogêneo natural, inorgânico, com uma composição química definida e um arranjo atômico ordenado (Mason et al. 1968)
- Mineral é um corpo produzido por processos de natureza inorgânica, tendo usualmente uma composição química definida e, se formado sob condições favoráveis, uma certa estrutura atômica característica, a qual está expressa em sua forma cristalina e outras propriedades físicas (Dana & Ford, 1932)
- Minerais são substâncias inorgânicas naturais, com uma composição química e propriedades físicas definidas e previsíveis (O'Donoghue, 1990)
- Minerais podem ser distinguidos uns dos outros pelas características individuais que são uma função direta dos tipos de átomos que eles contém e dos arranjos que estes átomos fazem no seu interior (Sinkankas, 1996)
- Mineral é um composto químico que é normalmente cristalino e que foi formado como resultado de processos geológicos. (Nickel, 1995)

O conceito mais aceito, e que utilizaremos neste curso é o de Klein & Hurlbut (1999):

“Um mineral é um sólido, homogêneo, natural, com uma composição química definida (mas geralmente não fixa) e um arranjo atômico altamente ordenado. É geralmente formado por processos inorgânicos”.

Vejamos algumas implicações deste conceito em maior detalhe, abaixo:

- Sólido: as substâncias gasosas ou líquidas são excluídas do conceito de mineral. Assim, o gelo nas calotas polares é um mineral, mas a água não. Algumas substâncias que fogem a esta definição ainda assim são objeto de estudo do mineralogista. É o caso do mercúrio líquido, que pode ser encontrado na natureza, em determinadas situações. Nestes casos, a substância é chamada de mineralóide.
- Homogêneo: algo que não pode ser fisicamente dividido em componentes químicos mais simples. Este conceito é obviamente dependente da escala de observação, uma vez que algo que é aparentemente homogêneo a olho nu pode ser constituído de mais de uma substância, quando observado em escala microscópica.
- Natural: exclui as substâncias geradas em laboratório ou por uma ação consciente do homem. Quando estas substâncias são idênticas em composição e propriedades a um mineral conhecido, o nome deste mineral pode ser usado, acrescido do adjetivo “sintético” (por exemplo, esmeralda sintética). Acima, consideramos o gelo das calotas polares como um mineral. Entretanto, para seguir o conceito de mineral à risca, o gelo que fabricamos na geladeira não constitui um mineral.
- Composição química definida: significa que um mineral é uma substância que pode ser expressa por uma fórmula química. Por exemplo, a composição do ouro nativo é Au, a do quartzo é SiO_2 , a da calcita é CaCO_3 , e assim por diante. Entretanto em muitos minerais é possível a substituição de um ou mais elementos da fórmula original por outros. Assim, a dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ admite a substituição de Mg por quantidades variáveis de Fe e Mn, e a esfalerita ZnS admite a substituição de Zn por quantidades variáveis de Fe. Em muitos casos, a composição química dos minerais pode variar dentro de certos limites, sem que seja necessário alterar o nome do mineral. Em outros casos as variações são tão grandes que caracterizam uma espécie mineral distinta.
- Arranjo atômico ordenado: implica na existência de uma estrutura interna, onde os átomos ou íons estão dispostos em um padrão geométrico regular. Este padrão obedece às regras de simetria que você estudou na disciplina de cristalografia, e os sólidos assim constituídos pertencem a um dos sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal (trigonal) e isométrico. Sólidos que possuem tal arranjo interno ordenado são chamados de cristalinos. Os que não o possuem são chamados de amorfos, e fogem à classificação estrita de mineral, compondo o grupo dos mineralóides.
- Inorgânico: aqui o termo “geralmente” é incluído por Klein e Hurlbut no conceito, para permitir o enquadramento de substâncias que atendem a todos os requisitos acima, mas são geradas naturalmente por (ou com a ajuda de) organismos. Estes minerais são chamados de biogênicos e, à exceção da sua origem, são idênticos aos minerais equivalentes formados por processos inorgânicos. O exemplo mais comum de mineral biogênico é o carbonato de cálcio (CaCO_3) presente nas conchas de moluscos na forma dos minerais calcita, dolomita ou vaterita. Alguns outros

exemplos incluem alguns sulfetos, sulfatos, fosfatos, fluoretos, óxidos, enxofre nativo e formas amorfas de SiO₂.

CRISTALOQUÍMICA

A cristalquímica é a parte da química e da cristalografia que estuda a composição química dos minerais em relação ao arranjo cristalográfico e às propriedades físicas. Em geral as propriedades de um determinado mineral são uma função dos elementos que o compõem, de como estes elementos estão ligados uns aos outros e de como eles estão agrupados ou dispostos na estrutura cristalina do mineral. Como veremos adiante, dois minerais compostos exatamente dos mesmos elementos químicos, na mesma proporção, podem apresentar características físicas muito diferentes um do outro, dependendo de como os elementos químicos em questão estão ligados uns aos outros e de como eles estão organizados na estrutura cristalina.

Para os propósitos do presente curso, o átomo pode ser considerado como tendo um núcleo composto por partículas eletricamente positivas (prótons) e neutras (nêutrons), em torno do qual existe uma região muito maior (relativamente ao tamanho do núcleo), onde orbitam partículas eletricamente negativas (elétrons). Em um átomo eletricamente neutro, o número de prótons e elétrons é coincidente.

A distribuição dos elétrons se faz em camadas progressivamente mais distantes do núcleo, e com energia progressivamente mais alta, de acordo com regras bem estabelecidas. Este tema não será abordado aqui, mas aconselha-se a leitura de Klein & Hurlbut (1999) para uma revisão da estrutura e distribuição de elétrons nos átomos dos diferentes elementos químicos. Por ora, é suficiente mencionar que a configuração eletrônica mais estável é aquela dos gases nobres, que possuem a sua camada de elétrons mais externa completa, com oito elétrons (à exceção do He, que possui somente dois elétrons, os quais completam sua única camada). Os demais elementos químicos possuem um número de elétrons diferente de oito na camada eletrônica mais externa. Estes elementos tenderão a doar ou receber elétrons, de forma a adquirir uma configuração eletrônica semelhante à do gás nobre mais próximo.

Quando um átomo perde ou ganha um ou mais elétrons, ele se torna eletricamente carregado, formando um cátion ou um ânion, respectivamente. Os elementos com tendência para doar elétrons e formar cátions estão representados na tabela periódica pelos metais, posicionados à esquerda. Os elementos que apresentam tendência a receber elétrons são os não-metais, e estão posicionados mais à direita na tabela periódica (à exceção dos gases nobres, na coluna da extrema direita, que não possuem tendência nem de ceder nem de receber elétrons).

As propriedades químicas de um determinado elemento dependem principalmente dos seguintes fatores:

- Tendência de ganhar, perder ou compartilhar elétrons de sua camada mais externa (chamados de “elétrons de valência”)
- O número de elétrons que o elemento normalmente ganha, perde ou compartilha para adquirir a configuração eletrônica mais estável (isto é, similar à dos gases nobres)

- A facilidade com que o elemento ganha, perde ou compartilha elétrons.

Na tabela periódica, os elementos dos grupos I, II e III tendem a perder, respectivamente, 1, 2 e 3 elétrons, formando cátions. Os elementos dos grupos V, VI e VII, tendem a ganhar respectivamente 3, 2 e 1 elétrons, formando ânions. Os elementos do grupo IV podem ganhar ou perder elétrons, mas tendem a compartilhar.

Os metais de transição constituem um caso à parte. Nestes elementos, as últimas posições a ser preenchidas por elétrons não estão na camada mais externa, e sim na camada anterior. Graças a esta feição, estes elementos costumam apresentar mais de um estado de valência na natureza. Fenômenos associados a esta distribuição eletrônica peculiar estão muitas vezes associados a variações de cor nos minerais, um tópico que abordaremos mais adiante, durante o curso.

Embora este fenômeno dependa também de outras variáveis, elementos com uma configuração eletrônica semelhante muitas vezes ocorrem em posições semelhantes no retículo cristalino dos minerais.

A quantidade de energia necessária para retirar um primeiro, segundo ou terceiro elétron de um átomo no estado gasoso é definida como o Potencial de Ionização do elemento. A remoção de um elétron de um determinado átomo será facilitada se:

- Outros elétrons não foram retirados anteriormente
- A remoção do elétron terá como resultado uma configuração de gás nobre para a camada mais externa
- A distância do elétron ao núcleo é grande
- A carga do núcleo é pequena
- Existem muitos elétrons em níveis inferiores, que atuam como um escudo para as forças de atração do núcleo sobre o elétron a ser removido

Quando um elétron é perdido, a força de atração do núcleo sobre os elétrons remanescentes aumenta, assim o íon “encolhe” (um cátion é sempre menor do que o átomo correspondente no seu estado original)

O potencial de ionização varia sistematicamente com a distribuição dos elementos na tabela periódica. Em um grupo, o potencial de ionização diminui de cima para baixo (ou seja, é mais fácil remover elétrons de elementos com número atômico mais alto). Em um período, o potencial de ionização aumenta da esquerda para a direita.

A eletronegatividade (medida da capacidade de um átomo atrair elétrons) varia no mesmo sentido do potencial de ionização, ou seja, aumenta com o número atômico dentro de um período e diminui com o número atômico dentro de um grupo. De acordo com o valor da eletronegatividade, os elementos podem ser divididos em metais (eletronegatividade < 1.9), não-metais (eletronegatividade > 2.1) e semi-metais

(eletronegatividade de 1.9 a 2.1). Os semi-metais apresentam propriedades intermediárias entre os outros dois, possuindo tendência tanto para ceder quanto para receber elétrons.

TIPOS DE LIGAÇÃO QUÍMICA

Por ligação química entende-se qualquer força de atração entre dois ou mais átomos ou íons. O(s) tipo(s) de ligação química envolvidos na formação de um mineral determina(m) em grande parte as suas propriedades químicas e físicas. Por exemplo, o NaCl forma cristais com propriedades específicas bem diferentes dos elementos Na (metal brilhante) e Cl (gás verde) isolados. Neste e em muitos outros casos, são os íons e o tipo de ligação entre eles que conferem ao composto propriedades específicas tão distintas das observadas nos elementos que o constituem.

Os tipos de ligação química encontrados em minerais são:

- Ligação iônica (por exemplo no NaCl – halita)
- Ligação covalente (por exemplo no C – diamante)
- Ligação metálica (por exemplo nos metais nativos como Au, Ag, Pt, Fe e alguns sulfetos)
- Ligação de van der Waals (por exemplo no C – grafite, em compostos moleculares, são ligações mais comuns em cristais orgânicos)
- Ligação ou ponte de hidrogênio (por exemplo nas micas)

Em um cristal, os átomos são mantidos unidos por forças elétricas, mas a intensidade dessas forças pode variar de um caso para outro. Como regra geral, quanto maior a força de ligação, mais difícil é romper a estrutura cristalina. Isto se reflete diretamente nas propriedades físicas do mineral, como dureza e ponto de fusão mais altos.

LIGAÇÃO IÔNICA OU ELETROSTÁTICA

Este é o tipo de ligação que ocorre entre ânions e cátions, como no caso do Na⁺ e do Cl⁻ na formação da halita. O caráter iônico da ligação é favorecido pela diferença de eletronegatividade entre os dois elementos. Para diferenças de eletronegatividade maiores ou iguais a 2, a ligação iônica será a força de coesão principal.

A ligação iônica é tipicamente não-direcional. Isto significa que os íons se comportam como esferas, ao redor das quais a carga eletrostática é uniformemente distribuída. Assim, cada íon tende a cercar-se do maior número possível de íons de carga contrária.

A força de uma ligação iônica depende diretamente do produto das cargas envolvidas e inversamente do quadrado da distância entre o centro de um átomo e o centro do outro.

A ligação iônica confere aos cristais as seguintes propriedades gerais:

- Facilidade de dissolução em solventes polares (como a água)
- Sólidos relativamente frágeis (não resistentes ao impacto)
- Dureza e densidade moderadas
- Ponto de fusão e de ebulição relativamente altos
- Má condução de eletricidade ou calor, devido à baixa mobilidade dos elétrons
- Simetria geralmente elevada, em função do caráter não-direcional.

LIGAÇÃO COVALENTE

Consideremos dois elementos com eletronegatividades altas, mas semelhantes. Devido à baixa diferença de eletronegatividade entre eles, os átomos destes elementos não podem formar ligações iônicas. Neste caso, o que acontece é uma aproximação progressiva dos dois átomos, até que o orbital incompleto de um se sobreponha ao orbital incompleto do outro. Quando os elétrons dos dois átomos se encontram nesta região de superposição, os dois elementos adquirem uma configuração eletrônica estável, com oito elétrons na camada mais externa. A ligação covalente envolve, portanto, o compartilhamento de elétrons entre dois átomos. Quando ocorre a superposição de dois orbitais de um mesmo átomo com dois orbitais do outro forma-se uma ligação covalente dupla, quando há 3 orbitais de cada átomo envolvidos, forma-se uma ligação covalente tripla. A força total de ligação aumenta e a distância entre os centros dos átomos diminui da ligação covalente simples para a tripla.

Exemplos típicos de ligação covalente são os átomos de cloro na molécula do gás Cl_2 e os átomos de carbono na estrutura do mineral diamante.

A ligação covalente é fortemente direcional, conseqüentemente os compostos assim formados tendem a possuir simetria menor que os compostos iônicos. É também o mais forte dentre os diversos tipos de ligações químicas presentes em minerais. A ligação covalente confere aos minerais as seguintes características gerais:

- Baixa condutividade elétrica, tanto no estado sólido quanto em solução, tendo em vista a mobilidade muito pequena dos elétrons ligados.
- Geralmente são compostos insolúveis
- Grande estabilidade, que resulta em dureza e ponto de fusão muito altos.

Muitas vezes a ligação química em um mineral possui caráter misto. Por exemplo, uma ligação covalente pode ser parcialmente iônica, desde que o par de elétrons compartilhado saia ocasionalmente da área de superposição dos orbitais e passe a ocupar apenas o orbital do átomo com eletronegatividade mais alta. Neste momento, o átomo mais eletronegativo comporta-se como um ânion, enquanto o outro comporta-se como um cátion. Em outros casos, um mineral pode ser formado por mais de um tipo de ligação, como é o caso do grafite, que envolve ligações covalentes e ligações por forças de van der Waals.

O grau (ou seja, a percentagem de tempo) que uma ligação covalente se comportará como iônica depende da diferença de eletronegatividade (Δ) entre os átomos envolvidos. A ligação entre o silício e o oxigênio no quartzo (SiO_2) é 50% iônica e 50% covalente, para um $\Delta = 1,7$.

Quanto maior for a superposição dos orbitais em uma ligação covalente, maior a força de ligação. No diamante é formada uma rede tridimensional de ligações muito fortes, que confere a esse mineral a sua altíssima dureza.

LIGAÇÃO METÁLICA

Os metais geralmente possuem elétrons da camada de valência (a camada mais externa) relativamente “soltos”. Se empacotarmos um conjunto de átomos de um metal, estes elétrons assumem a propriedade de ser compartilhados em uma ligação covalente fraca. Assim se um átomo tem 12 átomos vizinhos, os elétrons estão presentes em cada ligação apenas 1/12 do tempo. Nas ligações metálicas estes elétrons podem migrar de uma ligação para outra, o que confere às substâncias formadas por ligações metálicas uma excelente capacidade de conduzir calor e eletricidade.

Características gerais conferidas aos minerais pelas ligações metálicas:

- alta plasticidade
- alta tenacidade
- alta ductilidade
- alta condutividade
- baixa dureza
- pontos de fusão e ebulição relativamente baixos

LIGAÇÃO (FORÇAS) DE VAN DER WAALS

É a mais fraca das ligações químicas presentes em minerais, e ocorre mais comumente entre partículas eletricamente neutras (moléculas). Estas moléculas, que geralmente consistem de vários átomos unidos entre si por ligações covalentes podem desenvolver uma ligeira concentração de carga negativa de um lado, originando uma

relativa escassez de elétrons no lado oposto. A molécula torna-se, assim, polarizada, e capaz de ligar-se a outras moléculas ou íons.

Em cristais formados essencialmente de átomos unidos por ligações covalentes ou iônicas, as ligações de van der Waals podem estar presentes, mas são significativamente mais fracas que as demais, resultando em feições como baixa dureza e clivagem excelente.

No mineral grafite (C), cada átomo de carbono está ligado a outros três, por ligações covalentes contidas em um mesmo plano, e a 120° umas das outras. Entre um plano e outro a ligação é do tipo van der Waals. Esta última é responsável pela baixa dureza e excelente clivagem do mineral

LIGAÇÕES (PONTES) DE HIGROGÊNIO

Quando um átomo de hidrogênio liga-se covalentemente a um elemento fortemente eletronegativo (F, O, Cl, N), seu único orbital será confinado em grande parte pela zona de sobreposição. Conseqüentemente, a parte do átomo mais distante da zona de superposição se comportará como um próton exposto, que tenderá a atrair outros íons negativos.

Dentre os minerais, ligações deste tipo estão presentes, por exemplo, em hidróxidos e nas micas. As pontes de hidrogênio formam ligações fracas, porém não tão fracas quanto as de van der Waals.

RAIO ATÔMICO, RAO IÔNICO E RAO COVALENTE

Uma das propriedades mais importantes para determinar o comportamento de um determinado elemento químico dentro de um retículo cristalino é o tamanho de seus átomos ou íons.

O raio de um átomo não pode ser definido rigorosamente, porque a probabilidade de se encontrar um elétron a uma certa distância do núcleo nunca é exatamente igual a zero. Entretanto, para efeitos práticos ele pode ser estimado indiretamente. Por exemplo, através de técnicas de raios-x é possível estabelecer o tamanho da cela unitária de um dado mineral e, a partir daí, computar o comprimento de ligação. Esta medida é a distância do centro de um átomo ao centro do átomo vizinho, ou seja, é a soma dos raios dos dois átomos. Em cristais compostos de um único elemento químico, essa distância é igual ao dobro do raio atômico. Nos outros casos ela é igual à soma dos raios do cátion e do ânion.

O tamanho dos átomos ou íons varia de uma estrutura cristalina para outra, em função de:

- a) percentagem relativa das características iônicas, covalentes ou metálicas dentro da ligação
- b) número de vizinhos imediatos (o número de coordenação)
- c) força da ligação (quanto mais forte a ligação, menor será o raio iônico, covalente, etc. efetivo).

Em um mesmo grupo da tabela periódica, o raio iônico aumenta com o número atômico, com exceção dos elementos terras raras (a série dos lantanídeos).

O raio iônico varia com a carga do íon. Por exemplo, o manganês pode ocorrer nos estados de valência 2+, 3+, 4+ e 5+. Quanto mais alta for a valência, maior a influência da atração exercida pelo núcleo sobre os elétrons, resultando em uma progressiva contração do raio iônico, de 0,80 Å no Mn^{2+} para 0,46 Å no Mn^{5+} .

O raio iônico também varia em função do número de coordenação. O raio do ânion O^{2-} varia de 1,35 Å para o oxigênio com número de coordenação 2, até 1,42 Å para o oxigênio com número de coordenação 8. Isto implica em que:

- os sítios de coordenação mais alta, em um retículo cristalino, tendem a distender mais os átomos que os ocupam
- íons maiores tendem a apresentar número de coordenação mais alto.

Em uma ligação covalente, a distância interatômica é geralmente considerada como a média aritmética das distâncias interatômicas covalentes de cada elemento no estado puro.

NÚMERO DE COORDENAÇÃO

Em ligações puramente iônicas, os cátions e ânions podem ser considerados como esferas. Assim, cada íon tenta atrair para si tantos íons de carga contrária quantos possíveis. O número de coordenação é definido pelo número de átomos de carga contrária que são vizinhos imediatos de um determinado cátion ou ânion.

Uma estrutura cristalina pode ser descrita como composta de cátions localizados no centro de poliedros de coordenação, com os ânions localizados nos vértices destes poliedros. O número de coordenação de um determinado cátion em uma estrutura cristalina vai depender da razão entre o raio iônico de cátion e o raio iônico do ânion coordenado por ele, conforme descrito na tabela abaixo. Convém lembrar, entretanto, que estas relações funcionam somente para ligação iônica.

Número de coordenação	Arranjo geométrico (poliedro de coordenação)	Razão dos raios iônicos (R)	Exemplos
2	linear	$<0,155$	Raro. Ocorre na Cuprita (Cu_2O).
3	triangular	0,225 a 0,155	Grupos aniônicos CO_3 , NO_3 , BO_3
4	tetraédrica	0,414 a 0,225	Grupos aniônicos SiO_4 . Esfalerita (ZnS)
6	octaédrica	0,732 a 0,414	$NaCl$, $CaCO_3$, silicatos
8	cúbica	1 a 0,732	Ca^{2+} na grossulária
12	dodecaédrica	1	Raro. Ocorre principalmente em metais nativos e ligas.

Íons em coordenação 5, 7, 9, 10 e 11 são muito raros em minerais, mas podem ocorrer em estruturas complexas, como produto do preenchimento de interstícios entre outros poliedros de coordenação.

VALÊNCIA ELETROSTÁTICA

A valência eletrostática, definida como o quociente entre a carga (valência) do íon e o seu número de coordenação, representa a força de uma ligação eletrostática. Por exemplo, no caso do NaCl, tanto o sódio quanto o cloro estão em coordenação 6, e ambos possuem carga um, o que significa que cada uma das ligações chegando a um átomo de sódio ou a um átomo de cloro tem uma valência eletrostática de 1/6.

Uma aplicação interessante do conceito de valência eletrostática é o caso dos grupos aniônicos. No caso do íon carbonato (CO_3^{2-}), um cátion pequeno, com carga relativamente alta (4+), coordena três ânions oxigênio. A valência eletrostática de cada ligação entre carbono e oxigênio é, portanto, de 4/3. Este valor alto de v.e. significa que as ligações do oxigênio com o carbono serão muito mais fortes do que com os outros cátions (p. ex. o Ca^{2+} no CaCO_3).

VARIAÇÕES QUÍMICAS DOS MINERAIS

ISOMORFISMO, POLIMORFISMO E PSEUDOMORFISMO

O isomorfismo, ou solução sólida, ocorre entre dois minerais de composição diferente, mas com estrutura cristalina semelhante (iso = mesmo; morfos = forma). Uma abordagem mais detalhada é feita na seção sobre soluções sólidas, abaixo.

O termo polimorfismo (poli = várias; morfos = forma) refere-se a minerais que possuem composição química idêntica, mas estruturas cristalinas diferentes. Por exemplo, o carbonato de cálcio (CaCO_3) pode cristalizar no sistema trigonal, gerando o mineral calcita, ou no sistema ortorrômbico, gerando o mineral aragonita. Diz-se, então, que calcita e aragonita são polimorfos de CaCO_3 . Outros exemplos de polimorfos são o grafite (C, hexagonal) e o diamante (C, isométrico), a pirita (FeS_2 , isométrico) e a marcasita (FeS_2 , ortorrômbico).

Pseudomorfismo (pseudo = falso; morfos = forma) é o processo pelo qual mudam a composição química e a estrutura cristalina, porém sem alterar a forma externa do cristal. Um exemplo comum é a substituição de cristais cúbicos de pirita por limonita (uma mistura de hidróxidos de ferro). Neste caso, as feições geométricas externas (faces, estrias, etc.) da pirita ficam preservadas, mas não correspondem mais ao arranjo cristalográfico.

SOLUÇÕES SÓLIDAS

Uma grande parte dos minerais apresenta composição química variável, dentro de certos limites. Na verdade, os minerais estritamente “puros” são a exceção, ao invés de regra.

De acordo com Klein & Hurlbut (1999):

solução sólida é uma estrutura cristalina na qual um ou mais sítios atômicos específicos são ocupados em proporções variáveis por dois ou mais elementos (ou grupos) químicos diferentes

O nome solução sólida indica uma mistura homogênea no estado sólido. Poderíamos imaginar um mineral de composição homogênea sendo dissolvido dentro de outro e dando como resultado um novo sólido, também homogêneo, de composição intermediária entre os dois primeiros. Quando queremos nos referir a um mineral como sendo constituído de uma solução sólida, utilizamos o índice (_{ss}). Assim, para designar a solução sólida entre o mineral anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e o mineral albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) que caracteriza o grupo de feldspatos chamados de plagioclásios, podemos escrever Plagioclásio_{ss}.

O conjunto de composições ao longo do intervalo que vai de um extremo a outro é chamado de **Série de Solução Sólida** ou **Série Isomórfica**. Os extremos são chamados de membros finais (“end-members”) da série, ou são designados pelo nome da substância pura. Considerando o exemplo dos plagioclásios, pode-se dizer que os membros extremos da série são a Anortita pura (o membro mais rico em Ca e Al) a albita pura (o membro mais rico em Na e Si), Convém ressaltar, entretanto, que para a maioria das soluções sólidas os extremos “puros” são muito mais um conceito do que uma realidade, visto que quase sempre haverá pelo menos uma pequena quantidade de substituição.

Quanto à extensão ou intensidade da substituição ao longo de um intervalo composicional, a solução sólida pode ser:

- **Completa ou contínua** - quando todas as composições existem e são possíveis desde um extremo composicional até o outro. A série dos plagioclásios, referida acima é um exemplo deste tipo de solução sólida. Existe uma variação química contínua desde a anortita até a albita, ou seja, todos os estágios intermediários de substituição são encontrados na natureza.
- **Incompleta ou descontínua** - quando um (ou ambos) extremo composicional admite apenas quantidades limitadas do outro composto na sua estrutura. Neste último caso, forma-se uma solução sólida limitada, que avança a partir de um extremo em direção a outro, mas não chega a alcançá-lo. É comum encontrarmos na literatura expressões como “a esfalerita (ZnS) pode admitir até 50% de FeS na sua estrutura”. Isto significa que a estrutura da esfalerita tolera que até metade de seus átomos de Zn sejam substituídos por átomos de Fe, porém não mais do que isso. Assim, a solução sólida do ZnS até o FeS é incompleta ou descontínua.

Quanto ao mecanismo de formação, a solução sólida pode ser:

- **Solução sólida por substituição** – É o mais comum e o mais importante dos tipos de solução sólida. Consideremos os minerais do grupo das olivinas. Este grupo é uma solução sólida completa entre a forsterita (Mg_2SiO_4) e a faialita (Fe_2SiO_4). Neste caso, a série de solução sólida é caracterizada pela substituição mútua entre Fe e Mg. É importante ressaltar que o termo substituição não implica na retirada de

um elemento para que haja a inserção do outro. Na verdade, o que ocorre durante o crescimento de um cristal de olivina é que os sítios da estrutura podem ser ocupados tanto por um átomo de magnésio quanto por um átomo de ferro. A proporção relativa de Mg e de Fe no mineral cristalizado vai depender de uma série de fatores, dentre os quais a disponibilidade de cada elemento no ambiente em que o cristal cresce (por exemplo, o magma) e a temperatura de cristalização. A proporção de cada extremo na solução sólida pode ser convenientemente expressa de diversas maneiras. Se, por convenção, representarmos a Forsterita pelo símbolo Fo e a faialita pelo símbolo Fa, podemos expressar um cristal de olivina contendo 10% da molécula de faialita e 90 % da molécula de forsterita como $Fo_{90}Fa_{10}$. O mesmo cristal poderia ainda ser expresso pela fórmula $Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4$ (note que a soma dos cátions é igual a 2), embora o primeiro formato seja preferido por muitos autores. No caso em que a composição exata não é conhecida, uma olivina pode ser representada pela fórmula $(Fe,Mg)_2SiO_4$. Neste caso a convenção indica que os elementos entre parêntesis e separados por vírgula são capazes de se substituir mutuamente na estrutura do mineral, mas não fornece as proporções em que cada um está presente.

- **Solução sólida intersticial** – Entre os átomos ou íons empacotados em uma estrutura cristalina existem espaços que podem, eventualmente ser preenchidos por átomos de elementos estranhos ao mineral, desde que estes átomos ou íons sejam suficientemente pequenos para alojar-se nestes interstícios. Outros tipos de estrutura cristalina possuem espaços vagos ou cavidades tubulares com diâmetros de vários angstroms, onde também podem alojar-se átomos estranhos à composição ideal do mineral puro. Um exemplo deste tipo de solução sólida ocorre no mineral berilo ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$). A estrutura deste mineral é formada por anéis de Si_6O_{18} superpostos, no centro dos quais encontram-se cavidades em forma de tubos. Estes sítios vagos podem ser ocupados por diversos íons como K^+ , Rb^+ ou Cs^+ , ou ainda por H_2O ou CO_2
- **Solução sólida por omissão** – O mineral pirrotita consiste de átomos de enxofre empacotados em um arranjo hexagonal compacto, com átomos de ferro em coordenação octaédrica preenchendo os interstícios entre eles. Se todos os sítios octaédricos possíveis estivessem preenchidos por um átomo de Fe, a pirrotita poderia ser expressa pela fórmula FeS. Entretanto, em muitos cristais de pirrotita alguns dos sítios octaédricos podem estar vagos. A proporção de sítios vagos pode chegar a 20% do total. Assim, a fórmula correta da pirrotita é $Fe_{1-x}S$, onde “x” pode variar de 0 a 0.2. Assim, pirrotitas com valores variáveis de “x” constituem uma solução sólida por omissão.

A capacidade ou não de um elemento substituir outro na estrutura de um mineral depende principalmente de três fatores:

- 1) o tamanho relativo dos átomos, íons ou grupos iônicos envolvidos na substituição. Intuitivamente é fácil perceber que, se um íon ocupa uma determinada posição em um retículo cristalino, será muito mais fácil substituir este íon por outro de tamanho semelhante do que por um íon muito maior ou muito menor. Recorde, por exemplo, a relação entre o tamanho do íon e o número de coordenação, abordada anteriormente. Como regra geral, quando as

diferenças de tamanho entre os dois íons, átomos ou grupos iônicos são menores do que 15%, a substituição é mais fácil, e as soluções sólidas formadas são mais extensas. Se a diferença de tamanho estiver entre 15 e 30% a tendência é de se formarem soluções sólidas mais limitadas. Se a diferença de tamanho for superior a 30% a ocorrência de solução sólida é pouco provável.

- 2) as cargas dos íons envolvidos. Se os íons têm cargas iguais, como no exemplo da substituição de Fe^{2+} por Mg^{2+} na olivina, a substituição é facilitada, porque o resultado final será um cristal eletricamente neutro. Se os dois íons têm carga diferente, como no exemplo da substituição de Ca^{2+} por Na^+ nos plagioclásios, é necessária uma segunda substituição, concomitante à primeira, para restabelecer a neutralidade do cristal. No caso da série dos plagioclásios, a substituição de Ca^{2+} por Na^+ é acompanhada por uma substituição acoplada, de Al^{3+} por Si^{4+} .
- 3) a temperatura à qual a substituição ocorre. Como regra geral, quanto maior a temperatura, maior será a tolerância da estrutura a receber átomos de tamanho ligeiramente diferentes. Isto ocorre porque a alta temperatura vibração termal da estrutura e o tamanho dos sítios aumentam. Assim, o intervalo de composição ao longo do qual uma série de solução sólida ocorre tenderá a ser maior a temperaturas mais altas. Por exemplo, uma solução sólida pode ser contínua de um extremo a outro, se os cristais foram formados a alta temperatura, mas ocorrer apenas em intervalos limitados junto a cada um dos extremos, se a cristalização ocorreu a temperatura baixa.

EXSOLUÇÃO

Considere uma solução sólida onde os íons envolvidos na substituição possuem tamanhos significativamente diferentes. Conforme vimos acima, as diferenças de tamanho tendem a inibir a formação da solução sólida. Entretanto, a temperaturas elevadas, é possível que a estrutura cristalina seja capaz de acomodar estas diferenças, e se forme um cristal homogêneo, de composição intermediária. Considere agora que um cristal assim formado seja submetido a um progressivo resfriamento. À medida que a temperatura decresce, a vibração termal da estrutura como um todo diminui, e os sítios onde os íons estão alojados se contraem. Esta situação pode chegar a um extremo em que, a uma temperatura suficientemente baixa, a estrutura cristalina não é mais capaz de acomodar os dois íons de tamanho diferente. Neste momento, ocorre uma “desmistura”, com a transformação do mineral originalmente homogêneo em dois minerais de composição distinta. Este processo depende ainda da taxa (ou seja, da velocidade) do resfriamento, e é conhecido como “exsolução”. O termo é definido por Klein & Hurlbut como

Exsolução é o processo pelo qual uma solução sólida inicialmente homogênea se separa em dois (ou possivelmente mais) minerais cristalinos distintos sem a adição ou remoção de material do sistema

As exsoluções muitas vezes (mas nem sempre) ocorrem ao longo de planos ou direções cristalográficas, isto é, coincidentes com possíveis faces, clivagens, etc. do cristal.

CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DE MINERAIS

COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Conforme visto na porção introdutória deste curso, a definição de mineral implica em “uma composição química definida (mas geralmente não fixa)”.

Para determinar com segurança a composição química de um mineral é necessário fazer uma análise química em laboratório. Diversos métodos analíticos (análise por via úmida, fluorescência de raios-x, microsonda eletrônica, espectrometria de absorção atômica, ICP-MS, etc.) podem ser utilizados para tanto, e cada um tem características e aplicações específicas que estão fora do escopo do curso de mineralogia I. Os resultados da análise química quantitativa de minerais e rochas são geralmente expressos em proporção relativa ao peso do material analisado. Assim, os elementos (ou óxidos) mais abundantes na amostra podem ser expressos em termos de “percentagem em peso”, enquanto elementos que estão presentes em quantidades muito pequenas são normalmente expressos em “ppm”. (partes por milhão, também relativamente ao peso do material analisado). A tabela abaixo (Klein & Hurlbut, 1999, p. 240) ilustra um resultado de análise química quantitativa de um sulfeto.

	1	2	3	4
	% em peso	Peso atômico	Proporção atômica	Razões Atômicas
Cu	34,30	63,54	0,53982	≈ 1
Fe	30,59	55,85	0,54772	≈ 1
S	34,82	32,07	1,08575	≈ 2
Total	99,71			

A julgar pelos resultados da coluna 1, poderíamos interpretar, o mineral como tendo proporções iguais de Cu, Fe e S. Esta interpretação pode ser justificada do ponto de vista de percentagem em peso, mas não reflete a real proporção de átomos de cobre, ferro e enxofre na fórmula do mineral. Isto ocorre porque os três elementos possuem pesos atômicos diferentes (coluna 2). Assim, um átomo de enxofre pesa pouco mais que a metade de um átomo de ferro e quase a metade de um átomo de cobre. A verdadeira proporção entre os átomos de cobre, ferro e enxofre na fórmula do mineral pode ser obtida dividindo-se os valores das percentagens em peso (coluna 1) pelo respectivo peso atômico de cada elemento (coluna 2), fornecendo as proporções atômicas da coluna 3. A partir destes valores, é possível deduzir que, aproximadamente, existem 1 átomo de Cu e 1 átomo de Fe para cada 2 átomos de S no mineral em questão. É possível, agora, representar a fórmula química do mineral como CuFeS_2 , que corresponde ao mineral Calcopirita. Note que, na calcopirita, a proporção de Cu:Fe:S é 1:1:2, mas a proporção dos metais para o não-metal é $(\text{Cu}+\text{Fe}):S = 2:2 = 1:1$. A proporção entre os metais e os não-metais é frequentemente usada como um critério para separar tipos químicos dentro de uma classe de minerais, como veremos mais adiante.

Considere agora o caso da esfalerita (ZnS). Vimos em aulas anteriores que a esfalerita admite quantidades variáveis de Fe substituindo o Zn e, portanto, formando uma solução sólida parcial com FeS. A fórmula química de soluções sólidas é frequentemente expressa numa forma semelhante a esta: (Zn,Fe)S, que indica que o mineral é um sulfeto de zinco e ferro, mas contendo proporções variáveis dos dois metais. Na verdade, outros elementos, como manganês e cádmio, também podem entrar na estrutura da esfalerita, porém em quantidades subordinadas. A tabela abaixo mostra o resultado de uma análise química (percentagens em peso) de esfalerita rica em ferro (Klein & Hurlbut, 1999, p. 241):

	1	2	3
	% em peso	Peso atômico	Proporção atômica
Fe	18,25	55,85	0,327
Mn	2,66	54,94	0,048
Cd	0,28	112,41	0,002
Zn	44,67	65,38	0,683
S	33,57	32,07	1,047
Total	99,43		

Neste caso, o total de cátions na fórmula do mineral é de 1,060 (coluna 3, Fe+Mn+Cd+Zn). Note que a proporção de cátions para o enxofre é de aproximadamente 1:1, como na esfalerita pura (ZnS). Como o mineral é uma solução sólida, uma representação mais adequada da fórmula seria (Zn,Fe,Mn,Cd)S. Nos casos em que se dispõe de uma análise química quantitativa, é possível expressar a fórmula exata para aquele mineral específico. Para o sulfeto da tabela acima esta fórmula seria:



Os índices da fórmula acima foram obtidos dividindo a proporção atômica de cada cátion (coluna 3) pelo total de cátions (1,060) e multiplicando por 100. Estes índices representam, portanto, as percentagens de ZnS, FeS, MnS e CdS na fórmula do mineral analisado.

Como a maior parte dos minerais contém grandes quantidades de oxigênio, muitas vezes é mais conveniente expressar a análise química de um mineral como percentagem em peso de óxidos (como CaO, MnO, SiO₂, etc) ao invés de percentagem em peso de elementos químicos puros. Nestes casos, o cálculo da fórmula do mineral segue um método semelhante ao descrito acima, porém os pesos moleculares dos óxidos são utilizados, em lugar dos pesos atômicos dos elementos.

CLASSIFICAÇÃO QUÍMICA DOS MINERAIS

Já mencionamos anteriormente que os minerais que possuem um mesmo ânion (ou grupo aniônico) dominante apresentam mais semelhanças entre si do que os que são formados pelo mesmo cátion dominante. Assim, um carbonato de cálcio apresenta muito mais semelhanças com um carbonato de magnésio do que com um sulfato de cálcio. Além disso, minerais que possuem o mesmo ânion (ou grupo aniônico) dominante costumam ocorrer juntos, ou em ambientes geológicos semelhantes (por exemplo, cloretos de sódio e

de potássio em evaporitos, carbonatos de cálcio e de magnésio em rochas calcárias, sulfetos de ferro e de cobre em veios hidrotermais, e assim por diante).

Por estas razões, os minerais são agrupados em classes segundo o seu ânion ou grupo aniônico (por exemplo, carbonatos, fosfatos, silicatos, etc.), e o estudo dos minerais durante o curso de mineralogia I também obedecerá a este agrupamento. Cumpre ressaltar, entretanto, que a correta classificação dos minerais não se baseia somente na composição, mas também na estrutura interna de cada mineral (por exemplo, CaCO_3 cristalizado no sistema ortorrômbico é o mineral aragonita, enquanto a forma trigonal de CaCO_3 é a calcita).

Os minerais dentro de uma classe podem ainda ser subdivididos em famílias, de acordo com o tipo químico, grupos, de acordo com a similaridade estrutural, e espécies (minerais com mesma estrutura, mas com composição química diferente, como os membros de uma série isomórfica). As classes de minerais são

- elementos nativos
- sulfetos
- sulfossais
- óxidos
 - simples e múltiplos
 - hidróxidos
- halogenetos
- carbonatos
- nitratos
- boratos
- fosfatos
- arseniados
- vanadatos
- sulfatos
- tungstos
- silicatos

BIBLIOGRAFIA

Bloss, F.F., 1994. Crystallography and crystal chemistry: An introduction. Washington, Mineralogical Society of America, 545p.

Klein, C & Hurlbut, C.S., 1999, Manual of Mineralogy. New York, John Wiley & Sons, 21st edition, 596p.