

**A CLASSE DOS TECTOSSILICATOS:
GUIA GERAL DA
TEORIA E EXERCÍCIO**

Professor Doutor Silvio Roberto Farias Vlach
Departamento de Mineralogia e Geotectônica
Universidade de São Paulo

ÍNDICE

03 INTRODUÇÃO

PARTE A

03 I. CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

03 I.1. A classe dos tectosilicatos

04 II. O GRUPO DA SÍLICA

04 II.1. Minerais de sílica

07 II.2. Sílica criptocristalina e sílica amorfa

07 II.3. Observações gerais ao microscópio petrográfico

08 III. O GRUPO DOS FELDSPATOS

08 III.1. Características químicas e estruturais gerais

10 III.1.1. Os feldspatos alcalinos

11 III.1.2. Os plagioclásios

13 III.2. Geminações mais características em feldspatos

15 III.3. Polimorfismo de ordem-desordem nos feldspatos potássicos

18 III.4. Exsolução sólida nas séries dos feldspatos alcalinos

20 III.5. Observações gerais ao microscópio petrográfico

23 III.6. Determinação do teor de anortita em plagioclásio

26 III.7. Observação de zonamentos composicionais em feldspatos

26 IV. OS GRUPOS DOS FELDSPATÓIDES

29 IV.1. Observações gerais ao microscópio petrográfico

29 V. OS GRUPOS DAS ZEÓLITAS

32 V.1. Observações gerais ao microscópio petrográfico

33 VI. QUIMISMO E FÓRMULAS ESTRUTURAIS DE TECTOSSILICATOS

35 VII. RELAÇÕES DE FASES BINÁRIAS SIMPLES PARA OS TECTOSSILICATOS

36 VII.1. Sistemas eutéticos simples: o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$

38 VII.2. Sistemas peritéticos simples: o sistema $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{-SiO}_2$

40 VII.3. Sistemas com solução sólida completa: o sistema $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$

41 VII.4. Sistemas com solução sólida parcial e ponto de mínimo: o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$

PARTE B

42 VIII. ATIVIDADES PRÁTICAS AO MICROSCÓPIO PETROGRÁFICO

PARTE C

43 IX. EXERCÍCIOS DIVERSOS

43 IX.1. Questões gerais

44 IX.2. Quimismo de feldspatos

44 IX.3. Cristalização, exsolução e polimorfismo em feldspatos alcalinos

45 IX.4. Aplicações da difratometria de raios X ao estudo de feldspatos alcalinos

48 IX.5. Diagramas de fase

48 AGRADECIMENTOS

49 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

49 SUGESTÕES PARA LEITURAS COMPLEMENTARES

INTRODUÇÃO

Este caderno resume os principais conceitos teóricos relativos à classe dos tectossilicatos, tal como ensinados no respectivo módulo do Curso de Mineralogia no IGc-USP. São apresentadas algumas das características mais importantes incluindo aspectos estruturais, químicos, ópticos e de ocorrência, bem como as atividades práticas que devem ser desenvolvidas ao microscópio petrográfico e exercícios gerais que devem ser efetuados em salas de aula ou na biblioteca. Este módulo deve ser completado em um total de 20 h de aulas teóricas e práticas.

As propriedades morfológicas, físicas e químicas macroscópicas mais *expeditas* não são incluídas neste texto. São encontradas em detalhe nos manuais de mineralogia e guias práticos para a determinação de minerais (ver referências ao final do texto). O estudo destas propriedades deverá ser concentrado em observações a serem efetuadas no Museu de Mineralogia do IGc-USP, segundo roteiros de estudos e de aulas práticas próprios.

Os conceitos e informações abordados não podem ser considerados pelo estudante como suficientes e fontes únicas de informações, ao contrário, pretende-se que este seja apenas um guia para orientação geral de estudos, a ser complementado através de leitura das bibliografias indicadas, com destaque para o Manual de Mineralogia de Klein & Hurlbut Jr. (1993, 21ª ed., doravante referido simplesmente como Dana), as obras completas e resumidas de Deer *et al.*, 1992 (DHZ) e as Tabelas do Tröeger (vol. 2, traduzido para o inglês por Bambauer *et al.*, 1979, e referido genericamente como Tröeger), que constituem as fontes básicas para o presente texto.

O texto é subdividido em três partes: na parte 1 são apresentadas algumas das características mais importantes de cada grupo mineral estudado; a parte 2 inclui as atividades práticas que devem ser efetuadas ao microscópio petrográfico e, na parte 3, são encontrados exercícios que exemplificam alguns dos tópicos teóricos discutidos.

Para o aproveitamento adequado das atividades práticas ao microscópio petrográfico, é de **extrema importância** que o aluno, *antes de iniciar os estudos*, **relembre** os conceitos e técnicas de óptica cristalina e microscopia petrográfica aprendidos nos módulos iniciais do curso de Mineralogia. O relevo dos minerais estudados será referido com frequência ao índice de refração do Bálsamo do Canadá ($n = 1,54$), mas o estudante deverá estar atento para o fato de que parte significativa das seções utilizadas no curso é montada em meio de Araldite ou uma combinação entre ambos e os índices resultantes podem variar de até $\pm 0,02$, sendo, em geral, superiores a 1,54.

PARTE A

I. CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

Os elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre em ordem decrescente são O, Si, Al, seguidos de Fe, K, Ca, Na e Mg. O oxigênio soma cerca de 94 % em volume e os 6 % restantes correspondem a todos os demais elementos químicos (Figura 1). Se considerarmos percentagens atômicas, O, Si e Al constituem perto de 80 % do total sendo de se esperar, portanto, que os minerais mais abundantes na crosta do planeta sejam silicatos e aluminossilicatos.

I.1. A classe dos tectossilicatos

Os minerais da classe dos tectossilicatos são os mais importantes entre os denominados *minerais formadores de rocha*. Mais de 60% em volume das rochas que constituem a crosta terrestre estão formadas por minerais desta classe (Figura 1).

A estrutura cristalina básica - assim como no caso dos demais silicatos - é formada por um retículo construído a partir de tetraedros $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$, onde os átomos de Si - na maioria das vezes - parcialmente substituídos pelo Al - são coordenados por quatro átomos de O, formando a unidade tetraédrica fundamental. As ligações Si-O e Al-O nos tetraedros contêm contribuições covalente e iônica em proporções similares e são muito fortes. No caso particular dos tectossilicatos, cada átomo de O está sempre compartilhado por dois tetraedros adjacentes, formando uma rede tridimensional contínua com o mais alto grau de polimerização possível para aquelas unidades fundamentais.

Os principais minerais desta classe incluem os grupos da silica (do qual o quartzo é o mineral mais típico), dos feldspatos, dos feldspatóides e das zeólitas, além das escapolitas, minerais de ocorrência mais restrita, que aparecem em algumas rochas metamórficas cálcio-silicáticas e que não serão abordados neste texto. A importância dos tectossilicatos em petrologia fica muito clara, por exemplo, quando lembramos que a classificação petrográfica atual das rochas ígneas com volumes de minerais félsicos iguais ou superiores a 10 %, portanto, as rochas não ultramáficas (**o diagrama QAPF**, Quartzo - Feldspato Alcalino - Plagioclásio - Feldspatóides (ou Fóides), da IUGS, International Union of Geological Sciences) tem como base

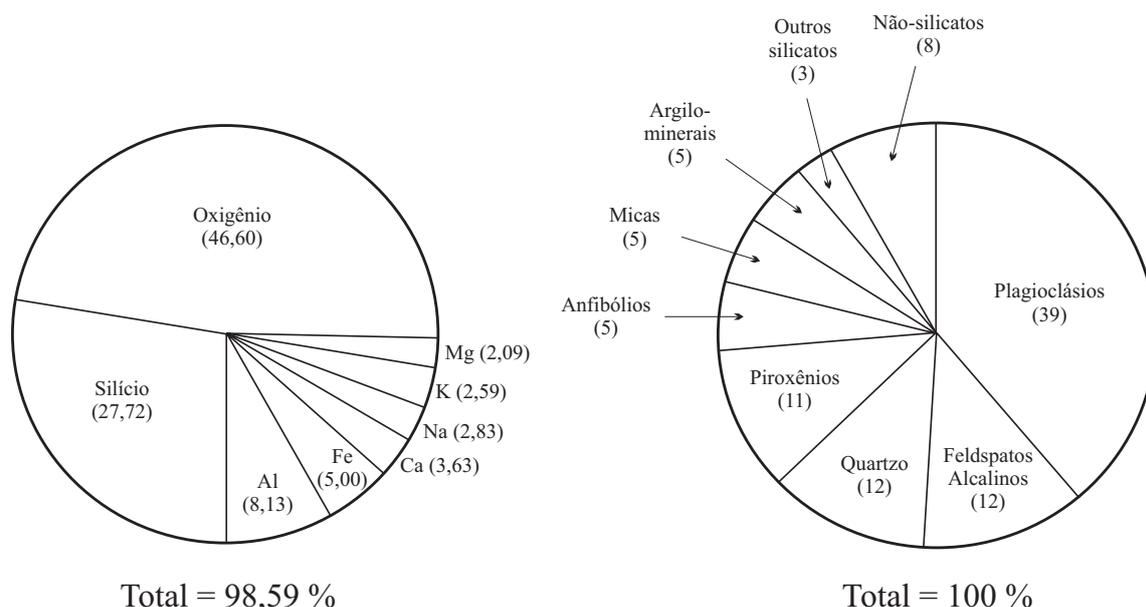


Figura 1. Diagramas ilustrativos da importância relativa dos elementos químicos (estimativas em % em peso do elemento) e dos minerais (estimativas em % em volume) mais abundantes na crosta terrestre (Mason & Moore, 1982, e Ronov & Yaroshevsky, 1969, respectivamente).

essencial a presença e as proporções volumétricas relativas entre os minerais desta classe. Adicionalmente, a maioria dos tectossilicatos tem grande importância tecnológica, com inúmeras aplicações industriais (e.g., materiais cerâmicos, eletrônicos, ópticos), vários deles sendo aproveitados também como gemas semipreciosas.

II. O GRUPO DA SÍLICA

O grupo da sílica reúne diversos polimorfos cristalinos (os denominados minerais de sílica), muitas variedades criptocristalinas e ainda compostos amorfos. Minerais e mineralóides deste grupo se formam em ambientes geológicos e sob condições de temperatura e pressão muito diversificados.

II.1. Minerais de sílica

Os retículos cristalinos construídos apenas com as unidades tetraédricas básicas dos silicatos (SiO_4)⁴⁻ apresentarão todos os átomos de O ligados a átomos de Si, resultando em proporção constante Si:O = 1:2, e serão eletricamente neutros. Existem diferentes possibilidades

de arranjo estrutural destas unidades tetraédricas, cada qual correspondendo a uma **variedade polimórfica** com propriedades de simetria, morfológicas e energéticas próprias. São conhecidos oito polimorfos de SiO_2 de ocorrência natural e, dentre eles, os mais importantes são o *quartzo*, a *tridimita*, a *crystalobalita*, a *coesita* e a *stishovita*, brevemente descritos a seguir.

Os campos de estabilidade destes polimorfos em função da pressão e da temperatura são apresentados no diagrama P-T da Figura 2. Temperaturas mais altas resultam em energia vibracional dos átomos e, portanto, reticulares mais elevadas e favorecem estruturas mais expandidas, abertas e menos densas, enquanto pressões mais elevadas estabilizam os retículos mais compactos e densos. Naturalmente, os retículos cristalinos com energias mais elevadas são menos exigentes quanto ao preenchimento catiônico e, desta forma, os polimorfos dos minerais de sílica de temperaturas mais altas podem apresentar quantidades mais significativas de Al^{3+} , ou mesmo Fe^{3+} nas posições tetraédricas. O balanço da carga elétrica será então compensado pela entrada de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (e.g., Na^{+1} , K^{+1} , Ca^{2+}), que se alojam nas cavidades maiores da estrutura.

O quartzo, a tridimita e a crystalobalita apresentam cada qual um polimorfo de alta temperatura, designado convencionalmente pela letra grega β (ou com a adjetivação *de alta*, significando *alta temperatura!*) e outro de baixa tem-

peratura designado pela letra α (e.g., quartzo α , ou quartzo *de baixa*; tridimita β ou tridimita *de alta etc*). O processo de transformação que relaciona as fases de altas e baixas temperaturas β e α é denominado **polimorfismo de deslocamento** e corresponde tão somente à reorientação espacial das ligações químicas e das unidades tetraédricas. Não envolve rompimento de qualquer ligação química na estrutura cristalina original e, como tal, envolve quantidades pequenas de energia, sendo muito facilmente reversível. A transformação polimórfica ocorre *rápida*, quase instantaneamente, e *completamente*, ou seja, em toda a estrutura, em temperaturas bem definidas denominadas **temperaturas de inversão**, que são típicas em cada caso.

Em ambientes superficiais, sob pressão atmosférica de 1 atm (= $9,87 \cdot 10^{-4}$ kbar), a temperatura de inversão do quartzo β para o quartzo α é 573°C , enquanto que a temperatura mínima necessária para a transformação reversa é 574°C ; ambos os valores aumentam proporcionalmente com a pressão, um fato previsto pela clássica equação de Clayperon (ver Figura 2). Características estruturais mais detalhadas destas variedades, intervalos de estabilidade em função da temperatura, bem como as temperaturas de inversão estrutural entre as fases α e β podem ser encontradas no Dana, *pg.* 525 e no DHZ, *pg.* 458.

As variedades polimórficas dos minerais de sílica de ocorrência mais comum são o quartzo, a cristobalita e a tridimita de baixa temperatura; a coesita e a stishovita são relativamente raras. Ao contrário das inversões referidas nos parágrafos anteriores, todos estes polimorfos são relacionados entre si por transformações polimórficas denominadas **reconstrutivas**, porquanto envolvem destruição e reconstrução completa dos edifícios cristalinos ou das ligações químicas e, portanto, para que ocorram são necessárias quantidades bem mais significativas de energia (energia de ativação) e/ou de outros agentes que atuem cineticamente, favorecendo estas transformações (e.g., fluxo de fluídos). As reações de transformação são mais demoradas e não necessariamente são complementadas em todas as regiões do cristal original ou em todos os cristais de uma rocha, de forma que porções diferentes podem estar constituídas por redes cristalinas e, portanto, polimorfos distintos.

Assim, ao contrário do que ocorre com polimorfos de tipo α e β , estes últimos polimorfos não são tão facilmente reversíveis entre si e podem persistir em um sistema como **fases meta-estáveis**, ou seja, podem perfeitamente ser encontrados em condições P-T além daquelas definidas pelos limites dos seus campos de estabilidade natural, fato que jamais ocorre com os polimorfos originados pelo processo de deslocamento.

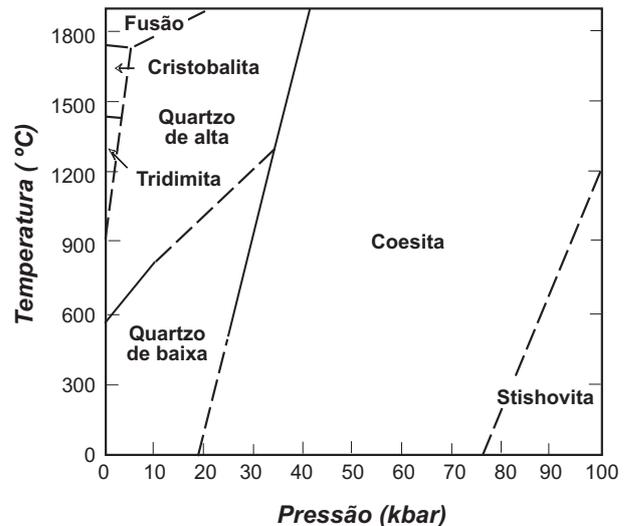


Figura 2. Campos de estabilidade dos principais polimorfos cristalinos naturais de SiO₂ em função da temperatura e da pressão listostática (Klein & Hurlbut Jr., 1993)

O quartzo, ao lado dos feldspatos, está entre os minerais mais abundantes na crosta continental e é um constituinte essencial, ou pelo menos comum, da maioria das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Está presente em qualquer rocha ígnea supersaturada em sílica (rochas ácidas, com SiO₂ livre na fusão original) e sua quantidade modal (% em volume na rocha) é um dos parâmetros para a classificação petrográfica destas rochas através do diagrama ternário QAP. Aparece na forma de cristais muito bem desenvolvidos e formados, em geral muito puros, em pegmatitos e também em veios, fraturas e geodos, estes de natureza principalmente hidrotermal.

Tanto o quartzo α quanto o quartzo β pertencem a classes cristalinas enantiomórficas (32 e 622, respectivamente) e aparecem ora como cristais denominados **dextrógiros** (grupos espaciais P_{3,2}, P_{6,22}), ora como cristais **levógiros** (grupos espaciais P_{3,2}, P_{6,22}, respectivamente). As energias envolvidas em ambos os casos são iguais, portanto, eles têm a mesma probabilidade estatística de ocorrência e se tomarmos uma amostragem aleatória de cristais de quartzo, esta deverá estar constituída por 50% de cristais levógiros e 50% de cristais dextrógiros. Na Figura 3 são ilustradas algumas projeções estruturais e formas cristalinas típicas para o quartzo de baixa dextrógiro e levógiro. Como ressaltado acima, devido ao caráter instantâneo da inversão $\beta \leftrightarrow \alpha$ o quartzo observado em condições ambientais corresponderá **sempre** ao polimorfo de baixa temperatura. A densidade do quartzo α puro é $2,65 \text{ g/cm}^3$.

Cristais de quartzo α bem desenvolvidos apresentam típicas geminacões simples, secundárias, segundo as Leis de Dauphiné, do Brasil e do Japão ou geminacões combinadas (ver Dana, pg. 106), todas elas geminacões de interpenetração (ver definição na parte III.2). As geminacões simples de Dauphiné ou do Brasil relacionam sempre dois indivíduos não enantiomórficos, isto é, ou os dois são levógiros ou os dois são dextrógiros e o seu aparecimento é uma decorrência natural da transformação do polimorfo de alta para o de baixa temperatura.

Tridimita, com simetrias hexagonais (β) e ortorrômbica (α), e cristobalita, com simetrias cúbicas (β) e tetragonal (α), são os polimorfos estáveis em temperaturas altas e pressões baixas, com densidades de 2,26 e 2,32 g/cm³, respectivamente. Aparecem com certa freqüência em algumas rochas vulcânicas intermediárias a ácidas, tais como andesitos, dacitos e riolitos, em geral preenchendo cavidades ao lado de outros minerais tardios. Cristobalita aparece mais freqüentemente como produto de cristalização magmática tardia (ou de inversão polimórfica de prévia tridimita) nestas rochas, enquanto que a tridimita é um produto mais típico do denominado metamorfismo pneumatolítico, burial, ou “de carga”, sendo relativamente comum, por exemplo, nas seqüências vulcano-sedimentares recentes na cordilheira andina. A influência de fatores cinéticos, entre outros, na cristalização destas fases em relação aos seus campos de estabilidade ainda não está totalmente esclarecida na literatura, sendo ainda prematuro estimar parâmetros intensivos de cristalização com base única e exclusiva na presença destes minerais.

Coesita e stishovita, os polimorfos de pressão mais elevada (Figura 2) não apresentam polimorfismo de deslocamento conhecido. São formados em rochas ácidas e intermediárias sujeitas a pressões litostáticas (‘confinantes’) ou dirigidas muito altas, superiores a ca. 20 e 75 kbar e suas densidades são elevadas, próximas a 3,00 e 4,35 g/cm³, respectivamente. Podem ser encontradas como fases metaestáveis principalmente em áreas da crosta que sofreram impactos meteoríticos (as denominadas crateras de impacto ou astroblemas). A coesita também é encontrada em certos xenólitos presentes em rochas ígneas cristalizadas a partir de magmas básico-ultrabásicos provenientes dos mantos litosférico ou astenosférico, tais como os que cristalizam rochas máfico-ultramáficas de natureza potássica (e.g., lamprófiros, kimberlitos e lamproitos) ou os de natureza basáltica alcalina e que capturaram durante a sua ascensão fragmentos de rochas presentes em diversos níveis do manto superior e da crosta continental. Deve, portanto, ser um mineral relativamente comum na crosta continental inferior.

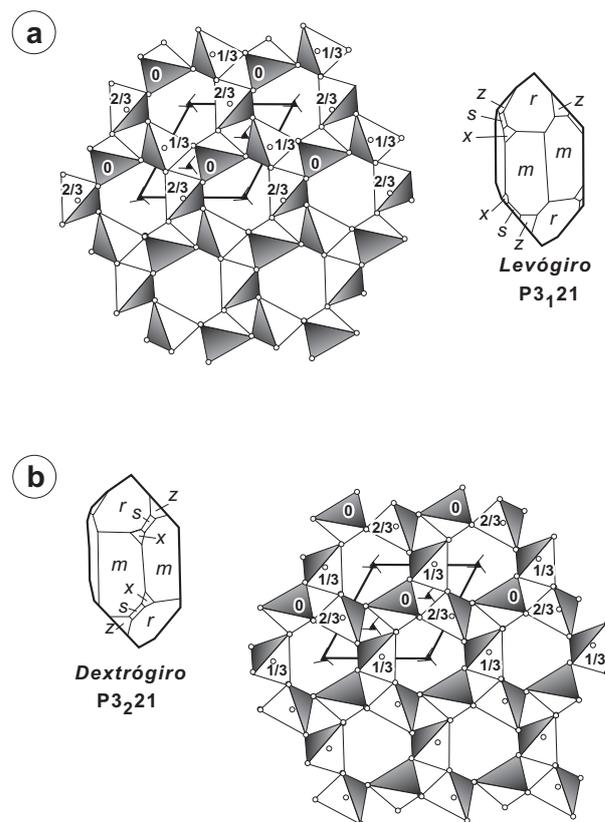


Figura 3. Ilustração da morfologia de cristais idiomórficos de quartzo levógiro (a), dextrógiro (b) e respectivas projeções estruturais no plano basal (0001). Observar os eixos helicoidais 3_2 e 3_1 que resultam em espirais dextróginas e levóginas ao longo do eixo cristalográfico **c**, evidenciadas morfologicamente pelo posicionamento das faces cristalinhas **x**, **s** e **z**, respectivamente. Em parte extraído de Heaney et al. (1994)

Aplicações tecnológicas

A ausência de centro de simetria em cristais de quartzo e a sua transparência resultam em propriedades características, com destaque para a atividade óptica e a piezoelectricidade e tornam este mineral importante para as indústrias óptica e eletro-eletrônica.

A atividade óptica está relacionada ao poder de rotacionar o plano de polarização da luz, isto é, realizar uma polarização rotativa, que pode ser levógiro ou dextrógiro em relação à orientação original do plano de vibração da luz que caminha paralelamente ao eixo cristalográfico **c**, em dependência do tipo de cristal, levógiro

ou dextrógiro que a luz atravessa. A grandeza física que mede este tipo de polarização é denominada poder rotatório específico, o qual é uma função da composição, da estrutura, da temperatura e do comprimento de onda da luz, sendo geralmente medido em $^{\circ}/\text{mm}$ para um comprimento de onda específico, de referência. Diversos tipos de monocromadores se utilizam do fenômeno de dispersão rotatória para isolar um determinado comprimento de onda desejado a partir da luz branca normal.

A piezoelectricidade é a propriedade de um cristal desenvolver polaridade elétrica por meio da migração de cargas elétricas ao longo de uma direção reticular, denominada eixo polar (a direção cujos opostos [uvw] e $[\bar{u}\bar{v}\bar{w}]$ não são simétricos ou equivalentes, por exemplo, o eixo cristalográfico **c** do quartzo), quando se aplica um esforço mecânico ao longo dele. O quartzo, em particular, apresenta piezoelectricidade reversa, que é a propriedade de um cristal expandir ao longo do eixo polar quando uma corrente elétrica por ele flui em um sentido e contrair quando o sentido da corrente é invertido.

Atualmente, face às dificuldades de se encontrar espécimes naturais muito puros em abundância, o quartzo utilizado para estes tipos de aplicações é quase que exclusivamente de caráter sintético.

Quartzo natural, obtido a partir de depósitos comuns de areia, saprolitos graníticos e agregados monominerálicos de quartzo (arenitos e quartzitos), tem diversas aplicações na construção civil e é a matéria prima essencial para fabricação de vidros e de algumas cerâmicas. As aplicações da sílica “vítrea”, obtida a partir de quartzo ou sinteticamente, na indústria de fibras ópticas são atualmente muito importantes.

Algumas variedades e espécimes cristalinos bem formados têm interesse como variedades gemológicas semi-preciosas (e.g., variedades de quartzo rosa, citrino, ametista) e para fins esotérico-filosóficos diversos.

II.2. Sílica criptocristalina e sílica amorfa

As variedades de sílica criptocristalina e amorfa são muito comuns na natureza e muito diversificadas quanto às suas propriedades morfológicas. A grande maioria delas é formada através da precipitação química em ambientes geológicos relativamente superficiais (supérgenos) associados a processos meteóricos, hidrotermais e/ou diagenéticos, entre outros.

Calcedônia é a denominação genérica que reúne variedades criptocristalinas de baixas temperaturas com hábitos fibrosos ou fibro-radiados. As variedades mais comuns incluem a ágata e o denominado ônix, que são constituídos por intercalações mais ou menos rítmicas de variedades de calcedônia. Jaspe e flint são algumas das variedades microcristalinas de quartzo com hábitos mais equidimensionais, granulares.

Opala é uma variedade de sílica hidratada em graus variáveis $(\text{SiO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ e tipicamente amorfa, pois não apresenta a periodicidade triperiódica de longo alcance que caracteriza as estruturas cristalinas típicas.

Nos ambientes supérgenos, estas variedades podem ocorrer isoladas ou, mais freqüentemente, associadas entre si e também com variedades de quartzo de baixa temperatura (e.g., geodos com calcedônia e a variedade gemológica de quartzo denominada ametista). Um grande número de amostras típicas pode ser encontrado para observação e estudo no Museu do IGC-USP.

Os usos mais importantes das variedades de sílica criptocristalina e amorfa são sumarizados no Dana e nas sugestões para leitura adicional na bibliografia. Calcedônia e opala tem diversas aplicações gemológicas e esotéricas. Silicone é um composto sintético no qual dois dos oxigênios ligados ao Si são substituídos por radicais orgânicos, formando polímeros lineares.

II.3. Observações gerais ao microscópio petrográfico

Em seções petrográficas delgadas típicas, com espessura de 30μ (0,03 mm), o quartzo é incolor, em geral muito límpido, dado a sua baixíssima suscetibilidade às alterações. Outras vezes pode conter inclusões sólidas ou fluídas diminutas em elevado número. Apresenta birrefringência baixa, com cores máximas de interferência em cinza claro a branco, correspondentes a um atraso de 0,009 nm. O relevo - referido ao Bálsamo do Canadá - é positivo e baixo. Clivagens são naturalmente ausentes e as geminações não são detectáveis. É uniaxial positivo ($\omega = 1,544$; $\epsilon = 1,553$).

Em grande parte das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, o quartzo ocorre sem forma própria (xenomórfico, anedral). Aparece como cristais bem formados (idiomórficos, euhedrais) apenas na forma de fenocristais em rochas vulcânicas e subvulcânicas de composições intermediárias a ácidas (dacitos, riolitos, grani-

tos de colocação mais rasa na crosta). Nestes casos aparece ora com formas cristalinas combinadas constituindo prismas bipiramidados (ver Tröeger), ora com formas bipiramidadas simples, em ambos os casos indicando inequivocamente a cristalização original do polimorfo β (de fato correspondem a “pseudomorfos”, ou seja, quartzo com estrutura interna α e morfologia externa β).

O quartzo é um mineral que se deforma muito facilmente frente a um campo de esforços dirigidos. Reticulos cristalinos deformados perdem simetria em relação aos reticulos normais e são facilmente evidenciados ao microscópio petrográfico por mostrarem extinções variáveis ou ondulantes. Na prática, observa-se que diferentes zonas de um mesmo grão se extinguem em posições diferentes da platina do microscópio, não havendo uma posição específica em que todo o grão fique homoganeamente extinto. *Nestes casos*, o quartzo mostra freqüentemente caráter biaxial anômalo, com $2V_z$ baixo a médio. Reticulos deformados não pouco estáveis e existe uma tendência natural dos grãos deformados recristalizarem sob a forma de agregados de vários cristais menores, homogêneos e não deformados.

Tridimita e cristobalita têm birrefringências inferiores às do quartzo e relevos moderados negativos, com índices de refração próximos a 1,48, pouco maiores para a cristobalita. A tridimita tem caráter biaxial positivo, com $2V_z$ moderado a alto, enquanto a cristobalita é uniaxial negativa (**Ps.**: um erro (?) no Dana caracteriza-a como positiva!). Cristobalita apresenta geminação $\{111\}$ de interpenetração mais ou menos típica, similar às geminações encontradas nos minerais do grupo dos espinélios. O reconhecimento apropriado destes minerais exige em muitos casos o emprego de técnicas analíticas adicionais, como a difratometria de raios X.

As variedades de sílica microcristalina são reconhecidas exclusivamente pelo seu hábito (*e.g.*, tipicamente fibroso no caso da calcedônia), grau de cristalinidade e ambiente de ocorrência. Todas estas variedades têm birrefringências baixas similares e índices de refração (em torno de 1,53-1,54) pouco inferiores aos do quartzo comum. A opala é naturalmente isotrópica e apresenta relevo alto negativo, com $n \approx 1,46$.

O estudo e a caracterização morfológica em maior detalhe destas variedades deve ser feito também com auxílio de difratometria de raios X e de microscopia eletrônica.

Detalhes ópticos adicionais, bem como as principais características diagnósticas dos minerais e mineralóides de SiO_2 , são encontrados na obra de DHZ e nas tabelas determinativas do Tröeger.

III. O GRUPO DOS FELDSPATOS

III.1. Características químicas e estruturais gerais

Os feldspatos são os tectossilicatos mais importantes e diversificados. Ocorrem como minerais essenciais em quaisquer rochas ígneas não ultramáficas e a proporção relativa entre as séries dos feldspatos alcalinos e plagioclásios é um parâmetro fundamental para a classificação destas rochas. São comuns também em algumas rochas sedimentares e na maioria das rochas metamórficas, em que, trazem importantes subsídios relativos ao grau de maturidade e às condições de metamorfismo, respectivamente.

A presença abundante de Al, cátion que é bem adaptado à coordenação tetraédrica, na maioria dos sistemas silicáticos força substituições catiônicas do tipo $\text{Si}^{+4} \leftrightarrow \text{Al}^{+3}$, dando origem a aluminossilicatos com a unidade fundamental $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$. O excesso de carga negativa criada pela entrada de Al na estrutura exige a presença de cátions adicionais para neutralizá-lo, dando origem ao grupo dos feldspatos. Estes cátions ocupam as cavidades (sítios) maiores presentes no retículo e, portanto, apresentam raios iônicos relativamente grandes, em geral próximos a 1 \AA (0,1 nm).

O grupo dos feldspatos pode ser representado pela fórmula mínima geral MT_4O_8 , em que os sítios **T** são ocupados por Si e Al - eventualmente por quantidades em níveis de traço de Fe^{3+} e, mais raramente, Ti, P, B^{3+} e Ga^{3+} - e os sítios **M** por metais alcalinos (em geral, K e Na, eventualmente Rb, com carga elétrica +1, raramente, NH_4) ou alcalino-terrosos (em geral Ca, mas também por Sr e Ba em quantidades de traços, com carga +2 e, mais raramente, Eu e Pb).

A composição química da maioria dos feldspatos naturais pode ser expressa através de soluções sólidas substitucionais no sistema ternário apresentado na Figura 4, definido pelos membros finais Anortita (**An**, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), Albita (**Ab**, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e Feldspato Potássico (“**Or**”, KAlSi_3O_8). Os termos com composições intermediárias entre Or e Ab - relacionados entre si pela substituição catiônica simples $\text{Na}^{+1} \leftrightarrow \text{K}^{+1}$ - constituem as séries dos feldspatos alcalinos [sanidina, ortoclásio, microclínio, anortoclásio, albita (An < 5 % molecular)]. Os feldspatos com composições entre Ab e An - relacionados através das substituições catiônicas acopladas $\text{Na}^{+1}\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$ - constituem as séries dos

plagioclásios [albita ($An > 5$), oligoclásio, andesina, labradorita, bytownita e anortita (Ps: A-O-A-L-B-A, para ajudar a lembrar nos dias difíceis). Os limites químicos – meramente convencionais – estabelecidos para a nomenclatura dos feldspatos são também apresentados na Figura 4.

Celsiana é um feldspato relativamente raro que apresenta Ba como cátion predominante na posição M, descrito na literatura em associação com algumas mineralizações manganíferas. **Adularia** é um nome utilizado para designar uma variedade de feldspato potássico com hábito pseudo-ortorrômbico característico, que cristaliza em temperaturas relativamente baixas em alguns ambientes hidrotermais, com frequência associada a mineralizações metálicas diversas, tais como depósitos epitermais de Au do tipo *adularia-sericita*. **Clevelandita** é uma variedade de albita com hábito placóide pronunciado e boa transparência que ocorre em certos pegmatitos graníticos e também em veios hidrotermais mineralizados.

A principal aplicação tecnológica dos feldspatos, em especial dos alcalinos, está na indústria cerâmica. As variedades semipreciosas mais comuns incluem a **amazonita**, uma variedade de microclínio com coloração verde típica, e as denominadas **pedras-da-lua**, termo que reúne, além de outros minerais, quaisquer feldspatos que apresentem o fenômeno de *opalescência*.

Apesar de quimicamente simples o grupo dos feldspatos apresenta complexidades estruturais bem marcadas. Por um lado, apresentam **polimorfismo de or-**

dem-desordem, relacionado ao grau de ordenamento de Si e Al nos sítios tetraédricos e, por outro, as séries dos feldspatos alcalinos e, em parte, a dos plagioclásios, podem estar representadas por soluções sólidas parciais e originar processos de exsolução (desmistura) de fases muito diversificados, como veremos adiante. Assim, a caracterização adequada dos minerais deste grupo deve enfatizar também o estado estrutural e eventuais microestruturas presentes, que se relacionam às temperaturas, à cinética do ambiente de cristalização e à história de resfriamento e interação com soluções presentes no sistema após a sua cristalização.

De forma simplificada, os feldspatos podem ser subdivididos quanto ao seu estado estrutural como segue:

1. feldspatos homogêneos com estrutura desordenada, com simetria monoclinica ou triclinica (nos quais os átomos de Si e Al estão distribuídos mais ou menos aleatoriamente nas posições tetraédricas, dependendo do tipo de feldspato), estáveis em temperaturas mais altas e, portanto, mais típicos das rochas vulcânicas e subvulcânicas;

2. feldspatos com estrutura ordenada, com simetria triclinica (em que os átomos de Al e Si estão concentrados em certas posições tetraédricas específicas, resultando em uma energia reticular menor), formados, em geral, por duas ou mais fases desmisturadas, com teores variáveis de K, Na e Ca, observáveis em escala macro-, micro- ou submicroscópica, estáveis sob condições de temperatu-

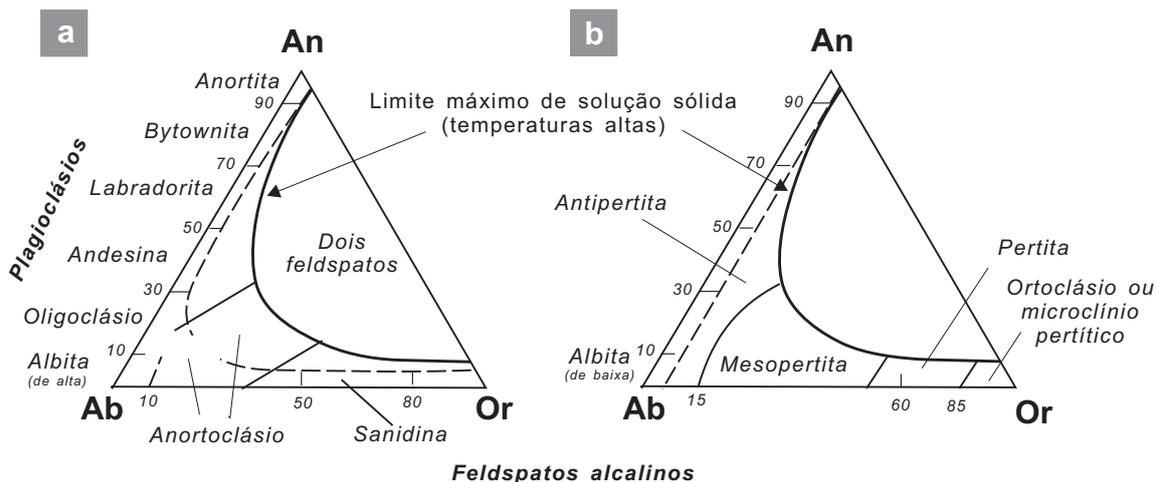


Figura 4. Diagramas triangulares An-Ab-Or (em proporções moleculares) para o grupo dos feldspatos, ilustrando a nomenclatura dos feldspatos de temperaturas mais altas (com estruturas desordenadas) em a e mais baixas (estruturas ordenadas) em b. Modificado de Deer et al. (1992).

ras mais baixas e, portanto, mais típicos de rochas formadas em ambientes plutônicos;

3. feldspatos com graus intermediários de ordenamento.

A estrutura geral dos feldspatos pode ser descrita considerando anéis tetraédricos constituindo cadeias duplas (relacionadas por um plano de simetria que contém os eixos **a** e **c** nas estruturas monoclinicas) ao longo do eixo cristalográfico **a**. Cada um destes anéis apresenta quatro tetraedros relacionados dois a dois através do centro de simetria presente em qualquer feldspato; os sítios catiônicos nestes tetraedros são diferenciados e denominados sítios T_1 e T_2 . As cadeias duplas formadas por estes anéis definem “placas” orientadas segundo (001). Esquemas ilustrativos e perspectivas nos principais cortes da estrutura dos feldspatos são representados nas Figuras 5a e 5b.

Os cátions grandes **M** estão localizados entre as placas (001) e sobre os planos (010) nos feldspatos monoclinicos ou próximos a eles nos de simetria triclínica. Como as ligações químicas M-O, de natureza predominantemente iônica, são bem mais fracas quando comparadas às ligações Si-O ou Al-O, ambas as direções (001) e (010) correspondem a planos de relativa fraqueza estrutural, os quais são responsáveis pela existência das clivagens pinacoidais basal {001} e lateral {010} muito bem marcadas nos minerais deste grupo.

III.1.1. Os feldspatos alcalinos

Os feldspatos alcalinos são aqueles em que os cátions presentes nas posições M são essencialmente os metais alcalinos. Apresentam, portanto, proporções Al : Si = 1 : 3 e (Na+K) : Al \approx 1 : 1. A entrada de algum Ca, e analogamente de algum Sr ou Ba, nas posições M da estrutura dos feldspatos alcalinos é facilitada pelo incremento de temperatura, como demonstrado pelo comportamento da curva limite de *solvus* representada na Figura 4. A cada átomo de Ca, Sr ou Ba adicionado na estrutura deve haver, naturalmente, a substituição de um átomo de Si por Al para que seja mantida a neutralidade elétrica no retículo.

Os feldspatos alcalinos podem ser subdivididos em:

1. feldspatos potássicos (com quantidades menores de Ca e Na). Incluem os polimorfos **sanidina** (fase de simetria monoclinica, C2/m), **ortoclásio** (simetria também

monoclinica, C2/m) e **microclínio** (que inclui o **microclínio máximo** e **microclínios intermediários**, todos triclínicos, $C\bar{1}$). Estes polimorfos são relacionados entre si através de **transformações polimórficas de ordem-desordem** (ver item III.3). De forma genérica, sanidina, ortoclásio e microclínios correspondem, respectivamente, aos polimorfos estáveis sob condições de temperaturas relativamente altas, médias a altas e médias a baixas;

2. feldspatos sódicos (com quantidades menores de Ca e K). Incluem dois polimorfos principais, ambos triclínicos e de simetria $C\bar{1}$. **Albita de alta temperatura** apresenta total desordem na distribuição do Al e do Si como na sanidina, porém o raio iônico menor do Na não permite simetria monoclinica equivalente, enquanto a **albita de baixa temperatura** tem todos átomos de Al concentrados em apenas uma das posições T_1 , como no microclínio máximo (ver item III.3). **Monalbita**, de simetria monoclinica (C2/m) como a sanidina, aparece em temperaturas muito elevadas e é muito rara ou mesmo ausente em ambientes naturais, mas pode ser sintetizada em laboratório.

Os polimorfos da albita pertencem simultaneamente às séries dos feldspatos alcalinos e dos plagioclásios (ver Figuras 4 e 6). Nos ambientes de temperaturas moderadas a baixas, a Ab com **proporções moleculares Ab/(An+Ab) > 95** é incluída nas séries dos feldspatos alcalinos e as mais ricas no componente An nas séries dos plagioclásios. No caso dos feldspatos ricos em Ab de temperaturas mais altas tal divisão não faz muito sentido naturalmente e todos eles são reunidos sob a designação **anortoclásio**.

3. as séries dos feldspatos alcalinos (com quantidades menores de Ca, ver Figuras 6 e 7), subdivididas por sua vez em:

a. série albita de alta T/monalbita - sanidina de alta T, constitui uma **solução sólida completa**, mas somente os termos com Or > 67 [% molecular; Or = 100*Or/(Or+Ab)] são conhecidos em ambientes naturais;

b. série albita de alta T - sanidina, corresponde a uma **solução sólida parcial**, com um *gap* (lacuna) composicional no intervalo entre 25 e 60 % molecular de Or. **Anortoclásio** e **sanidina** são os feldspatos alcalinos desta série com teores na molécula de Or inferiores e superiores a 37%, respectivamente;

c. série albita de baixa T - ortoclásio ou microclínio de baixa T, solução sólida em região muito restrita (Figuras 6 e 7), especialmente nos intervalos correspondentes aos feldspatos relativamente mais ricos na molécula Or.

Com exceção dos feldspatos alcalinos originalmente

muito ricos nas moléculas de Or ou Ab, os demais, cristalizados na forma de soluções sólidas homogêneas sob temperaturas relativamente elevadas (casos 1 e 2 acima), não serão estáveis sob temperaturas mais baixas, pois as suas composições estarão situadas dentro da lacuna (zona composicional proibida) para tais temperaturas, delimitada pela linha (superfície em diagramas tridimensionais PTX) de *solvus* (Figura 7). Em condições de equilíbrio estável, fenômenos subsólidos de exsolução de fases distintas, uma albítica, outra potássica, muito característicos, ocorrerão nestes feldspatos. As composições das fases exsolvidas corresponderão sempre ao máximo de solução sólida permitido para uma temperatura específica. São então gerados intercrescimentos muito típicos de fases albíticas e ortoclásicas em escalas macroscópicas, microscópicas ou ainda submicroscópicas intitulados genericamente de **intercrescimentos pertíticos** (ver item III.4).

Naturalmente, feldspatos alcalinos cristalizados em altas temperaturas podem persistir homogêneos ou apenas parcialmente exsolvidos como fases meta-estáveis em rochas resfriadas muito rapidamente e/ou em ambientes anidros. Por outro lado, as composições dos feldspatos alcalinos cristalizados a baixas temperaturas são restritas aos termos mais ricos nos membros finais Ab e Or fora da

região proibida, delimitada pelo *solvus* representado na Figura 7.

III.1.2. Os plagioclásios

As séries dos plagioclásios são constituídas pelos feldspatos constituídos por Ca e Na, com quantidades muito subordinadas de K, em dependência da temperatura (ver *solvus* correspondentes nas Figuras 3 e 6), e traços de Sr e/ou Ba. Apresentam proporções Al:Si variáveis entre 1:3 e 2:2 em correspondência com as proporções relativas presentes de Na e Ca e dos elementos traços referidos. Compreendem basicamente:

1. anortita (*sem Na ou K, Al:Si = 2:2, Ca:Al = 1:2*) apresenta distribuição ordenada dos átomos de Al e Si que se alternam regularmente em uma estrutura triclinica, com simetria $I\bar{1}$;

2. albita (*Si:Al = 3:1, Na:Al = 1:1*), ver descrição no item sobre os feldspatos alcalinos;

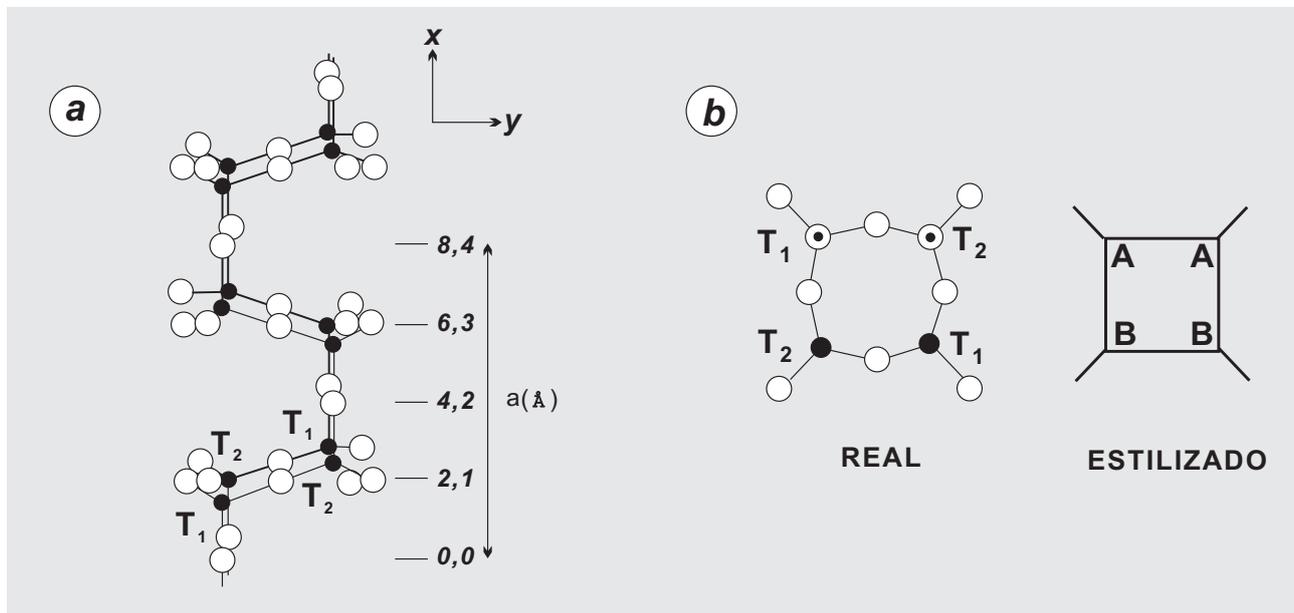


Figura 5a. Perspectivas da estrutura cristalina dos feldspatos mostrando em (a) as cadeias de anéis tetraédricos $(Al,Si)O_4$ paralelos ao eixo cristalográfico **a** e em (b) as representações normal e estilizada dos anéis tetraédricos com os sítios T_1 e T_2 (A e B estilizam os tetraedros voltados para cima e para baixo do plano do papel, ver também Figura 5b). Desenhos de acordo com Megaw (1974) e Ribbe (1975).

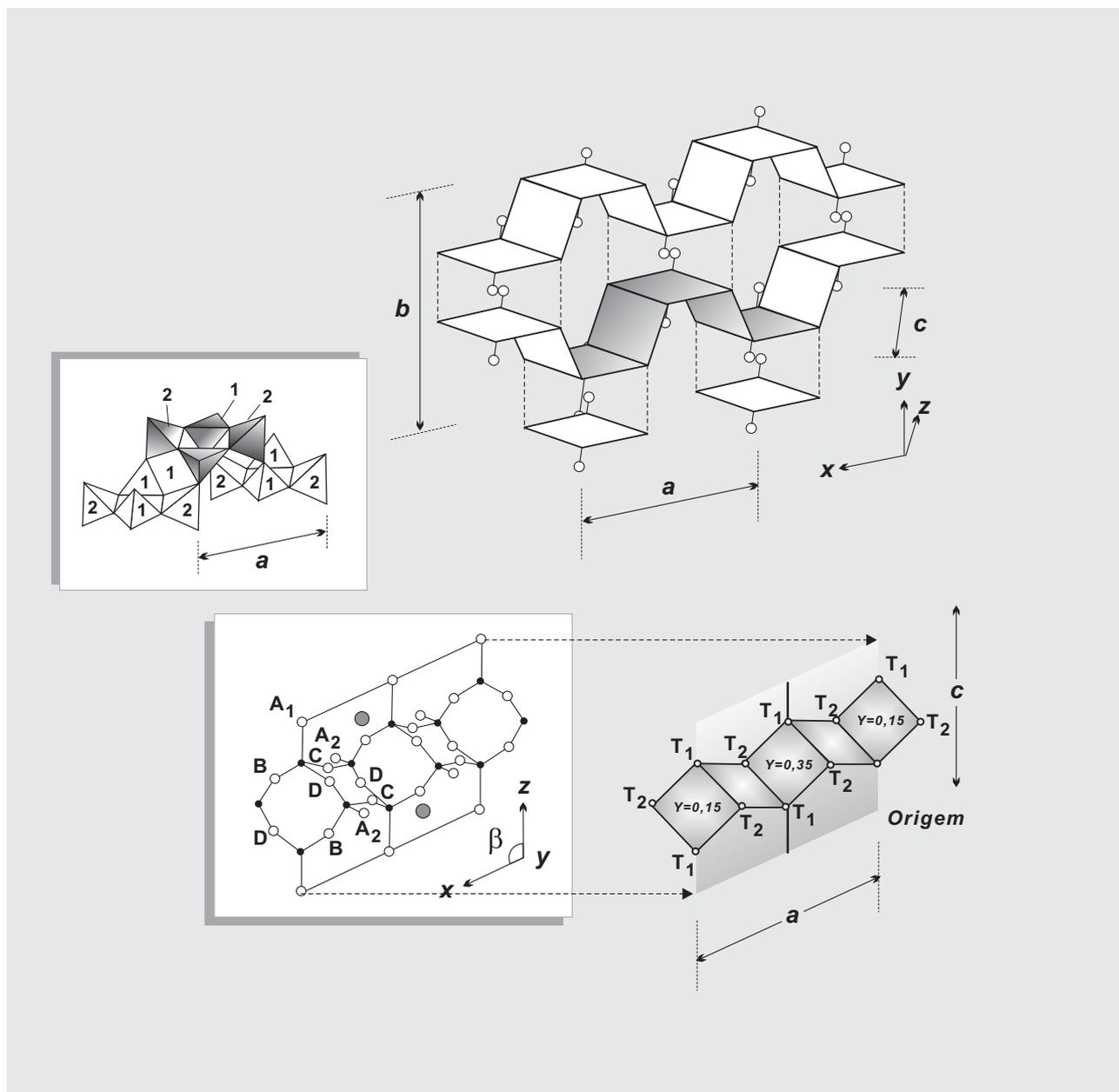


Figura 5b. Perspectivas da estrutura cristalina dos feldspatos mostrando as cadeias duplas de anéis tetraédricos relacionados pelo plano de simetria, formando “placas” (001) e ilustrando a distribuição dos anéis tetraédricos e dos sítios catiônicos M em relação ao plano (010). Desenhos segundo Megaw (1974), Ribbe (1975) e Klein & Hurlbut Jr. (1993).

3. as séries dos plagioclásios (com quantidades menores de K). Formam solução sólida contínua entre Ab e An em temperaturas moderadas a altas, com estrutura similar à da albita ($C\bar{1}$). Como já ressaltado, são convencionalmente subdivididos, de acordo com o **teor molecular de An** [=100*An/(An+Ab)] em albita, $An \leq 10$; oligoclásio, $10 < An \leq 30$, andesina, $30 < An \leq 50$,

labradorita, $50 < An \leq 70$, bytonita, $70 < An \leq 90$ e anortita, $An > 90$ (Figura 4).

Em temperaturas intermediárias a baixas os plagioclásios adotam uma **estrutura intermediária** (ver detalhes em DHZ) e apresentam três *lacunas*

composicionais, em que se encontram intercrescimentos submicroscópicos gerados por exsolução de fases formadas em temperaturas mais elevadas, em geral observáveis apenas com recursos de microscopia eletrônica. Tais lacunas estão representadas através das respectivas curvas de solvus na Figura 7 e respondem, respectivamente, pela existência das denominadas **peristeritas** (intercrescimentos entre albita de baixa e plagioclásio de composição $\approx An_{25}$ no intervalo composicional entre An_2 - An_{26}), e dos denominados **intercrescimentos de Boggild** (no intervalo An_{45-55}) e **de Hüttenlocher** (no intervalo An_{70-80}). Estes últimos são responsáveis pelo efeito muito característico de *iridescência* conhecido como *labradorescência*, que aparece neste plagioclásio. Assim, plagioclásios cristalizados em temperaturas mais baixas têm suas composições limitadas pelos *solvus* de cada um destes *gaps* composicionais e, por exemplo, não devem ser encontradas composições tais como An_{10} em rochas metamórficas de grau baixo em condições normais de equilíbrio.

Os plagioclásios, particularmente os termos mais ricos em Ab e de alta temperatura, podem incorporar quantidades significativas da molécula potássica (Or) em sua composição, tal como ilustrado nas Figuras 4 e 6, as quais podem resultar - em temperaturas mais baixas - em

intercrescimentos **antipertíticos**, originados por processos de desmistura similares aos já comentados para o caso dos feldspatos alcalinos. A formação destes intercrescimentos será discutida com mais detalhes no item III.4.

III.2. Geminações mais características em feldspatos

Os minerais do grupo dos feldspatos apresentam-se quase sempre como cristais geminados e esta é uma propriedade extremamente importante para sua identificação e caracterização em amostras de mão e, especialmente, ao microscópio petrográfico. As *leis de geminação* observadas são variadas e, com alguma frequência, combinações de duas ou mais leis podem aparecer em um mesmo "grão".

Como no caso dos demais minerais (ver Dana), as geminações dos feldspatos podem ser de origem **primária**, originada quando da sua cristalização, ou **secundária**, derivadas quer seja por fenômenos termiais associados a transformações polimórficas quer seja por movimentos reticulares causados por esforços mecânicos posteriores.

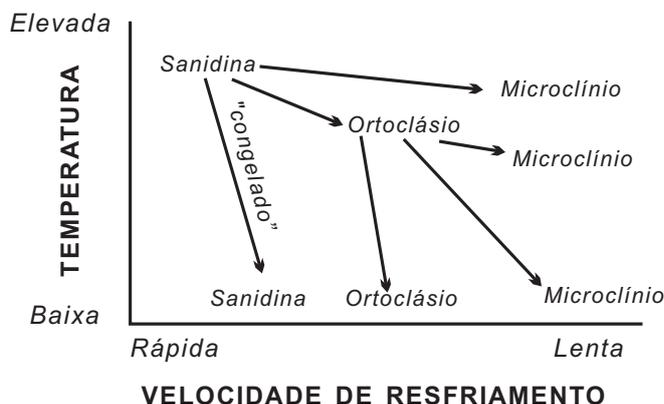
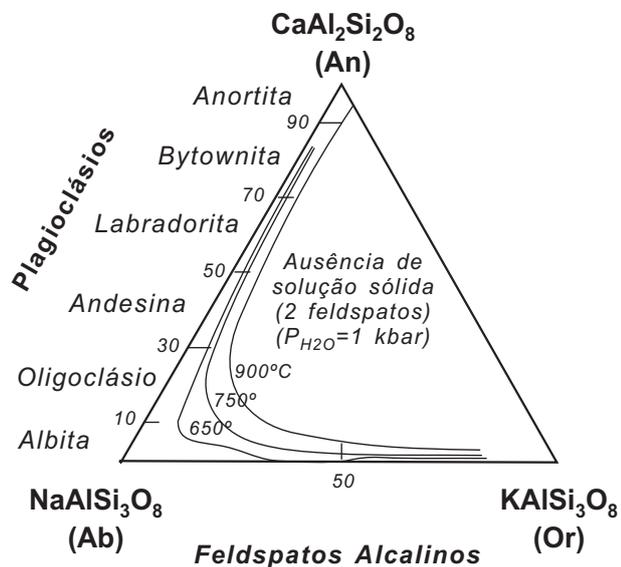


Figura 6. Esquerda: diagrama An-Ab-Or ilustrando através das linhas de solvus os limites experimentais de solução sólida para feldspatos ternários para temperaturas selecionadas. O aumento da pressão de água tem efeito similar ao da diminuição de temperatura nas curvas de solvus (segundo Ribbe, 1975). Direita: ilustração genérica da estabilidade e da evolução do estado estrutural de feldspatos potássicos cristalizados em altas temperaturas em função da temperatura e do gradiente de resfriamento (Putnis & McConnell, 1980).

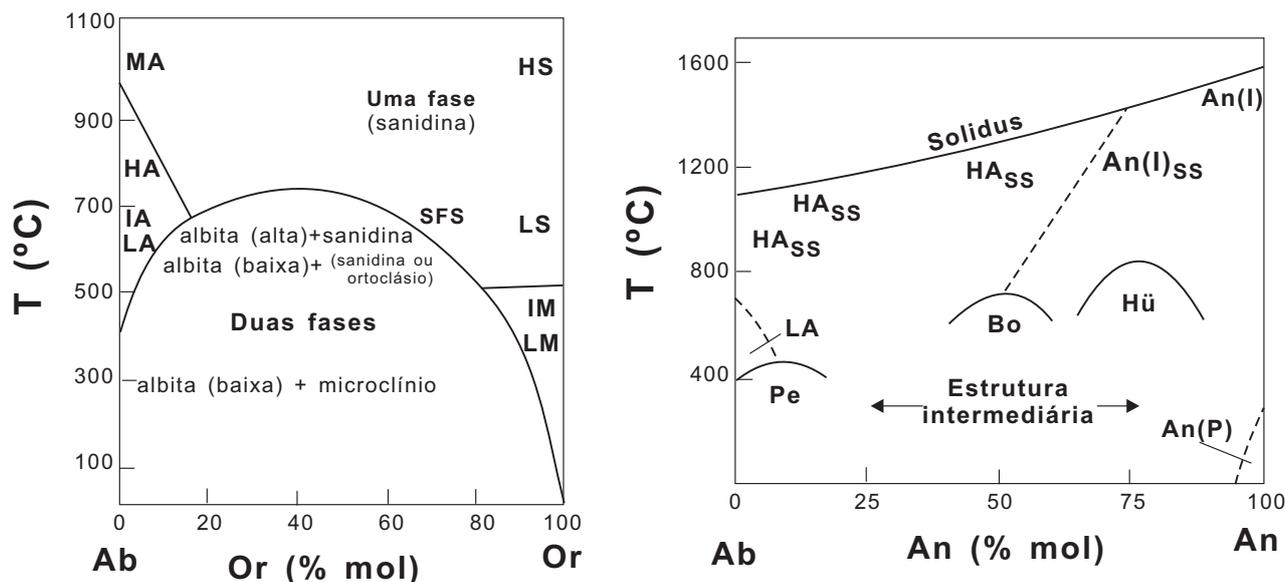


Figura 7. Diagramas temperatura-composição (T-X) com os campos de estabilidades das séries dos feldspatos alcalinos e plagioclásios. À esquerda, feldspatos alcalinos: MA = monalbita; HA, albita de alta (temperatura); IA, albita intermediária; LA, albita de baixa; HS, sanidina de alta; LS, sanidina de baixa/ortoclásio; IM, microclínio intermediário; LM, microclínio máximo; SFS, curva do solvus. À direita, plagioclásios: HA, albita de alta; An(I), anortita de corpo centrado; LA, albita de baixa; An(P), anortita primitiva. Superfícies de solvus: Pe, peristeritas; Bo, Boggild; Hü, Hüttenlocher. Segundo Smith & Brown (1988).

De uma forma geral, quanto ao número de indivíduos geminados relacionados pela mesma lei, podemos classificar as geminações em **simples** (dois indivíduos ou cristais geminados) e **múltiplas** (mais de dois indivíduos); quanto à orientação do eixo de geminação em relação ao plano de composição em geminados **normais**, **paralelos** ou **complexos** e quanto ao tipo de união entre os indivíduos em geminados por **interpenetração** e por **justaposição**, termos estes auto-explicativos.

Feldspatos de simetria monoclinica - como a sanidina e o ortoclásio - apresentam em geral apenas geminações simples e *não* apresentam geminações múltiplas normais. Os feldspatos de simetria triclinica, tais como os anortoclásios, os microclínios e os plagioclásios podem apresentar tanto geminações simples como múltiplas normais. O reconhecimento de geminações múltiplas de tipo normal *implica* em simetria reticular triclinica.

As leis de geminações mais comuns e importantes observadas nos feldspatos (ver Figura 8 e também DHZ) são as seguintes:

1. Lei de Carlsbad: geminação simples de tipo paralela, com eixo binário de geminação [001] e plano genérico de composição (hk0), mais freqüentemente (010), paralelo à

clivagem lateral {010} ótima dos feldspatos. Os indivíduos geminados podem estar **interpenetrados** ou apenas **justapostos**. É uma geminação primária típica, quer dos feldspatos potássicos, quer dos plagioclásios;

2. Lei da Albita: geminação polissintética de tipo normal de justaposição, com eixo binário de geminação perpendicular a (010) e plano de composição (010), também paralelo à clivagem lateral. Pode ter origem primária ou secundária. A geminação polissintética da Albita *primária* é *típica* dos plagioclásios e dos anortoclásios; nos feldspatos potássicos é uma geminação *secundária* característica, que resulta da transformação polimórfica da simetria monoclinica da sanidina ou do ortoclásio para a simetria triclinica dos microclínios;

3. Lei do Periclínio: geminação polissintética de tipo paralela de justaposição com eixo de geminação [010] e plano de composição (h0l), em geral (001), paralelo, portanto, à clivagem basal {001} proeminente destes minerais. É uma geminação *primária* típica dos plagioclásios e dos anortoclásios; *secundária*, nos microclínios, sendo originada como no caso da Lei da Albita por inversão de simetria;

4. Lei de Baveno: geminação simples normal de justaposição, com eixo de geminação perpendicular a (021) ou (0 $\bar{2}$ 1) e plano de composição (021) ou (0 $\bar{2}$ 1). São primárias, freqüentes em feldspatos potássicos, raras em plagioclásios;

5. Lei de Manebach: geminação simples normal de justaposição, com eixo de geminação perpendicular a (001) e plano de composição (001), também paralelo à clivagem basal dos feldspatos. São primárias, relativamente comuns em feldspatos potássicos e raras em plagioclásios.

Outras leis de geminação (e.g., Ala A) e combinações são menos freqüentes e características ou de identificação mais difícil. Uma relação completa das geminações possíveis já descritas em feldspatos é apresentada na obra completa de DHZ.

Em geral os feldspatos comuns que ocorrem na maioria das rochas, especialmente as de origem magmática, apre-

sentam mais que um tipo de geminação em um mesmo “grão”. Os feldspatos potássicos de morfologia monoclinica apresentam tipicamente a geminação de Carlsbad, mas não é raro esta estar combinada com as geminações de Baveno ou de Manebach. Nos plagioclásios, as combinações entre as geminações de Carlsbad e Albita ou entre Periclínio e Albita, ou ainda entre todas estas são muito comuns.

Nos feldspatos potássicos triclinicos, gerados por inversão polimórfica de fases primárias monoclinicas (ver item III.3), desenvolvem-se geminações das Leis da Albita e do Periclínio combinadas, que aparecem tipicamente *intercrescidas*.

III.3. Polimorfismo de ordem-desordem nos feldspatos potássicos

A estrutura dos feldspatos potássicos é um caso especial da estrutura geral do grupo dos feldspatos tal como representada através de diversos cortes estruturais na Figura 5. A observação atenciosa da Figura 5b (ou de outros esquemas estruturais também representados no trabalho de Ribbe) mostra claramente que as *distâncias* entre as posições M - agora ocupadas por K⁺ - e os diversos sítios tetraédricos T (T₁, T₂) são variáveis, portanto, eles *não* são estrutural e energeticamente equivalentes.

Na sanidina, o polimorfo de mais alta temperatura e de estrutura mais expandida, a distribuição dos átomos de Si e Al é totalmente aleatória nas posições tetraédricas, ou seja, a probabilidade de que uma posição tetraédrica qualquer esteja preenchida por Si ou Al é exatamente 3:1, a mesma proporção entre Si e Al na fórmula mínima. Assim, o retículo cristalino apresenta o maior grau de

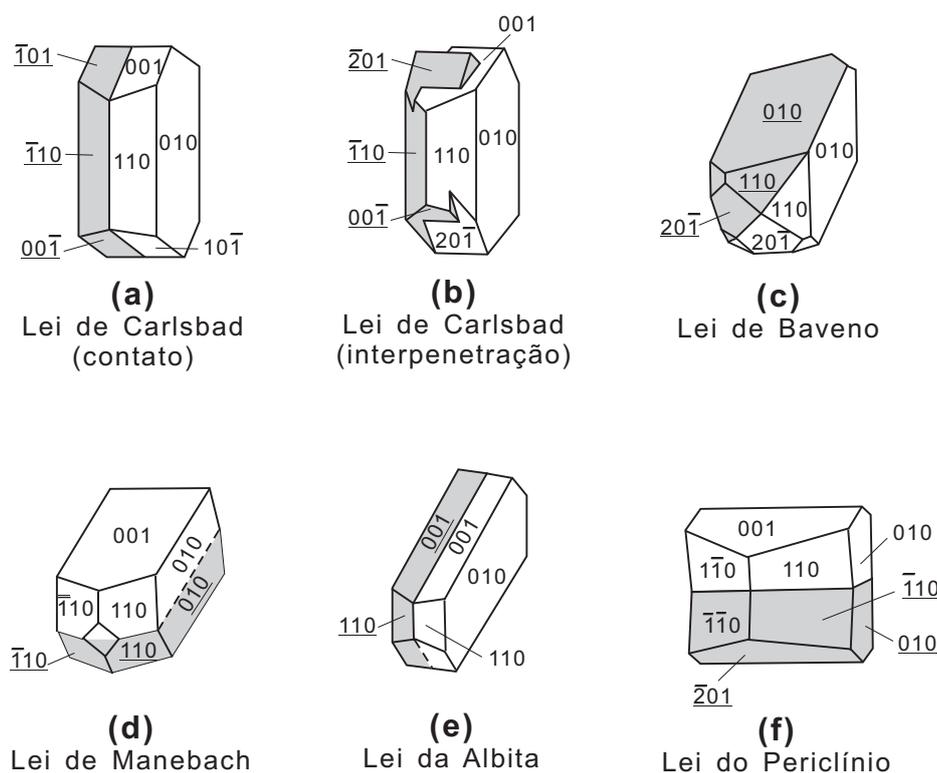


Figura 8. Ilustração das leis de geminação mais comuns observadas nos minerais do grupo dos feldspatos. Por simplicidade apenas dois indivíduos estão representados nos casos de geminação polissintética (Deer et al., 1992).

desordem possível. Já no polimorfo de mais baixa temperatura, o microclínio máximo, os átomos de Al são encontrados sempre em um único sítio T, naturalmente aquele que se localiza mais próximo do cátion M, situação em que a distribuição de cargas na estrutura é a mais equilibrada possível, pois os cátions monovalentes ficarão algo mais distantes do Si⁴⁺ e próximos do Al³⁺. Neste caso, existe uma distribuição específica para os átomos de Al e Si em determinadas posições tetraédricas e temos uma estrutura com o máximo grau de ordenamento possível, como detalhado a seguir.

A relação Si:Al = 3 é característica para os feldspatos alcalinos. Assim, se considerarmos o semi-anel de referência contendo quatro posições tetraédricas (ver as posições T₂O, T₁m, T₁O e T₂m ou o semi-anel emparelhado T₂Oc, T₁mc, T₁Oc e T₂mc na Figura 9) a probabilidade média de se encontrar um átomo de Al em um destes conjuntos com quatro posições T será obrigatoriamente igual à unidade, ou seja, 1,0. A probabilidade de se encontrar um átomo de Al em qualquer uma destas posições tetraédricas é simbolizada convencionalmente por t. Como em cada semi-anel temos duas posições T₁ e duas T₂, podemos escrever genericamente:

$$2t_1 + 2t_2 = 1,0 \quad \text{III.1}$$

No polimorfo de maior grau de desordem, a sanidina, a probabilidade de se encontrar um átomo de Al em cada uma destas posições será a mesma (Figura 9), portanto:

$$t_1 = t_2 = 0,25 \quad \leftrightarrow \quad 2t_1 = 2t_2 = 0,5 \quad \text{III.2}$$

Sob condições energéticas relativamente mais brandas, a estrutura como um todo passa a ser mais exigente no que se refere à ocupação dos sítios, e a sua otimização energética conduz ao ordenamento dos átomos de Al e Si nas posições T. Em uma primeira etapa, os átomos de Al tendem a se concentrar nos sítios T₁ (é o caminho mais fácil) enquanto o Si migra preferencialmente para os sítios T₂, mantendo-se a simetria original monoclinica do retículo cristalino. Em termos das probabilidades t, em geral se consideram os seguintes polimorfos:

a. sanidina de alta temperatura : $0,50 \leq 2t_1 < 0,67$

b. sanidina de baixa temperatura : $0,67 \leq 2t_1 \leq 0,74$

c. ortoclásio : $0,75 < 2t_1 \leq 1,00$

A Figura 9 demonstra que em todos estes casos os sítios T₁ e T₂ são ocupados igualmente por átomos de Al, apresentando a mesma probabilidade de conteúdo deste cátion. De forma geral, sempre que a condição $2t_1 \geq 0,50$ é obedecida tem-se simetria monoclinica P2/m (C2/m). Naturalmente, a probabilidade de ocupação ou ocupância de Al dos sítios T₂ pode ser calculada a qualquer tempo através da relação $2t_2 = 1,00 - 2t_1$.

Não é difícil constatar com base nos esquemas estruturais que os dois sítios T₁ (e analogamente os T₂) também são distintos, porque um deles de cada tipo apresenta distâncias distintas em relação à posição M. Na Figura 9, este contraste é representado pela diferenciação dos sítios originais T₁ e T₂ em T₁O e T₁m e T₂O e T₂m, respectivamente, T₁O e T₂O se situando mais próximos ao sítio M. Naturalmente, no caso dos polimorfos monoclinicos teremos necessariamente que $t_1(O) = t_1(m)$ e $t_2(O) = t_2(m)$.

Configurações mais ordenadas, estáveis sob temperaturas mais baixas, são ainda possíveis. Nestes casos os átomos de Al estarão preferencialmente concentrados nas posições T₁O e T₂O. Pode ser verificado no esquema apresentado que qualquer migração adicional de Al para T₁O às expensas de T₁m implicará automaticamente na perda do eixo de simetria 2 (E₂) paralelo ao eixo cristalográfico b e do plano de simetria m paralelo a (010), perpendicular ao referido eixo E₂. Restará apenas o centro de simetria (i) que relaciona os anéis tetraédricos dois a dois. Os feldspatos passam, portanto, a apresentar simetria menor, triclinica, do grupo espacial P $\bar{1}$ (C $\bar{1}$).

O microclínio máximo corresponde ao polimorfo de feldspato potássico em que todo o Al está concentrado em T₁O, portanto, que apresenta o máximo grau possível de ordenamento. Para o semi-anel tetraédrico de referência escolhido podemos escrever então:

$$t_1(O) = 1,00 \quad \leftrightarrow \quad t_1(m) = t_2(O) = t_2(m) = 0,00 \quad \text{III.3}$$

Na estrutura dos feldspatos, as posições tetraédricas T₁O se encontram alinhadas segundo a direção estrutural [110], portanto, todo o Al de um microclínio máximo estará concentrado ao longo desta direção, como mostrado na Figura 9. Os denominados microclínios intermediários são aquelas fases triclinicas com graus de ordenamento superiores aos do ortoclásio, mas inferiores aos do microclínio máximo, cujas probabilidades de ocupação de Al podem ser expressas na forma:

$$t_1(O) > t_1(m) > t_2(O) = t_2(m) \quad \text{III.4}$$

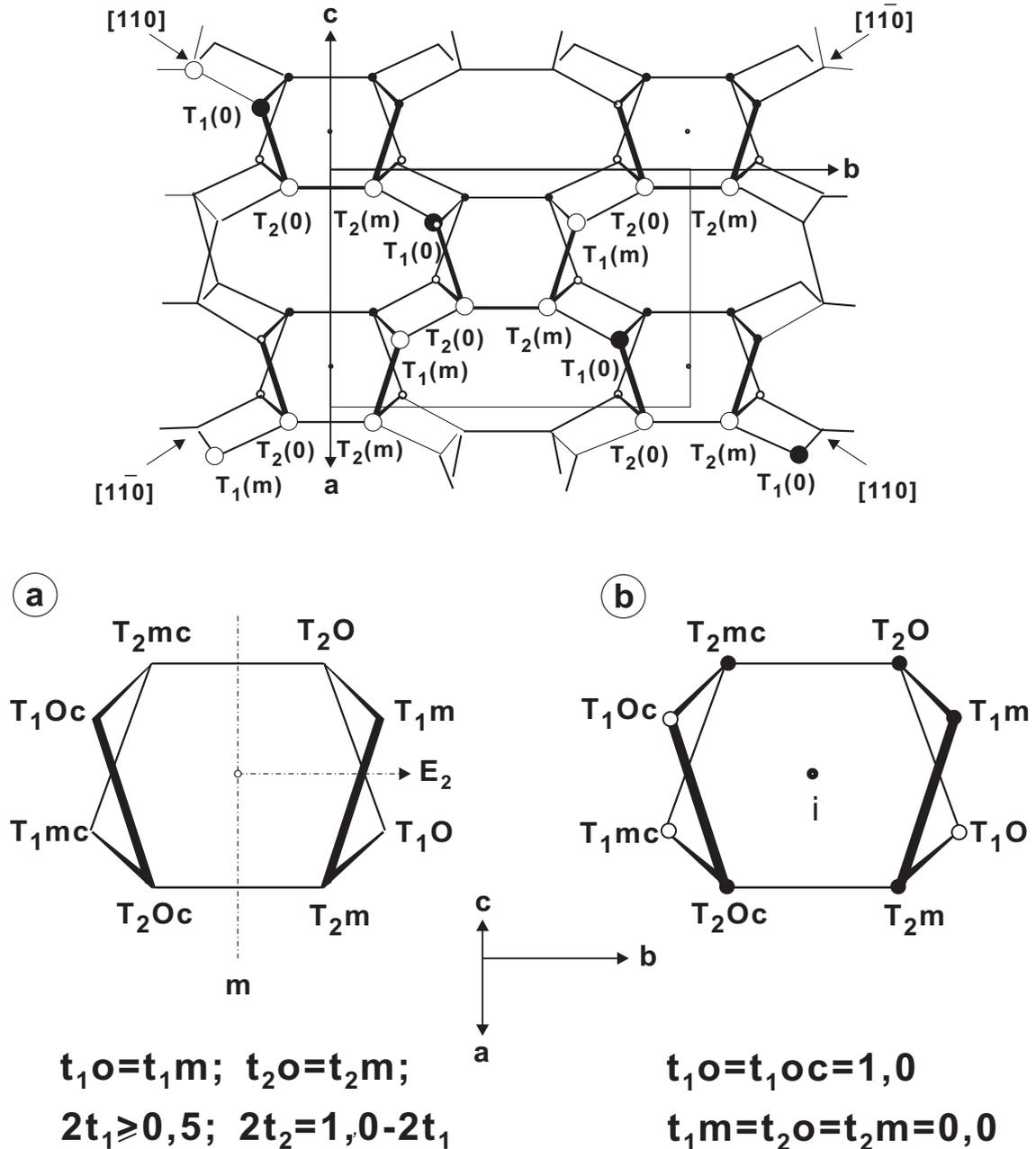


Figura 9. Projeções e esquemas simplificados da estrutura dos feldspatos alcalinos, com destaque para os sítios tetraédricos e para a passagem da simetria monoclinica da sanidina e do ortoclásio para triclínica dos microclínios, pela migração dos átomos de Al e Si, segundo Laves (1960, in Ribbe, 1975) e Ribbe (1975). Ver referências no texto. Acima: projeção idealizada da estrutura dos feldspatos no plano (001), ou seja, vista ao longo de c^* . Observar as seqüências de tetraedros nas direções $[110]$ e $[\bar{1}\bar{1}0]$. Nos feldspatos ordenados, o Al^{3+} (círculos cheios) é encontrado somente ao longo de $[110]$, nas posições T_1O . Abaixo: ocupação dos sítios tetraédricos em estruturas com simetria monoclinica ($2/m$) da sanidina em (a) e triclínica (i) em (b) do microclínio (e similarmente da albita). Neste último caso, os sítios T_1O , T_1Oc , T_1m , T_1mc , etc. são simétricos, relacionados entre si pelo centro de simetria i ; os cheios estão ocupados por átomos de Si^{4+} , os vazios por átomos de Al^{3+} .

Estas transformações polimórficas de ordem-desordem envolvem rearranjos estruturais significativos com rompimento de ligações químicas (inclusive as tetraédricas Si-O e Al-O), migrações catiônicas para sítios cristaló- químicos específicos e reconstrução completa da estrutura dos feldspatos potássicos. A energia necessária para que tais transformações ocorram é então significativa e fases feldspáticas meta-estáveis se preservam nas rochas com alguma frequência.

De modo geral, considerando apenas a dependência da temperatura e do gradiente de resfriamento (Figura 6), podemos considerar que a sanidina será encontrada apenas nas rochas formadas em temperaturas relativamente altas e rapidamente resfriadas, de forma a não permitir o ordenamento da estrutura. Espera-se então observar sanidina nas rochas vulcânicas feldspáticas ácidas, intermediárias e alcalinas, agora como fase meta-estável. Ortoclásio será fase primária cristalizada em temperaturas intermediárias a altas e poderá ser encontrado em certas rochas subvulcânicas ou de cristalização em níveis mais rasos, *epizonais*, da crosta (caso de diversas rochas graníticas e sieníticas), bem como em rochas metamórficas de grau moderado a alto. Finalmente, os microclínios constituem fases primárias em pegmatitos e rochas derivadas de processos diagenéticos e metamórficos de baixo a médio grau.

Por outro lado, fatores cinéticos e mesmo composicionais, com destaque para a presença de voláteis, embora ainda não totalmente conhecidos, também devem ser considerados para a cristalização destes polimorfos e a variedade *adularia* cristaliza, por exemplo, com simetria monoclinica sob temperaturas relativamente baixas (ca. 250 -350°C) em diversos *veios epitermais*.

Em rochas intrusivas e metamórficas originalmente formadas em profundidades médias a elevadas (*mesozonais* a *catazonais*, respectivamente) na crosta continental como, por exemplo, a maioria das rochas graníticas do embasamento, o feldspato alcalino cristaliza em boa parte dos casos na forma de uma solução sólida das séries sanidina ou ortoclásio-albita. O resfriamento mais lento destas rochas, auxiliado pela atuação de fluídos (em geral frações residuais da própria cristalização magmática, mas também partes incorporadas das rochas encaixantes) facilita o ordenamento estrutural dos feldspatos e a sua passagem para microclínios.

A típica geminação *em grade* ou *tartan* (de tipo T, caracterizada pela combinação *interpenetrada* das geminações da Albita e do Periclínio) observada em microclínios nas rochas ígneas é uma consequência natural do processo de inversão de simetria ocasionado pelo

ordenamento de Al. Portanto, a sua observação indica inequivocamente que processos de ordenamento como os detalhados acima fizeram parte da história evolutiva daquele feldspato.

Estes processos são progressivos, se iniciam em domínios cristalinos submicroscópicos e não necessariamente ocorrem com a mesma desenvoltura nos diferentes cristais de uma mesma rocha ou mesmo em diferentes zonas de um mesmo cristal. Com frequência podem ser encontrados microclínios com graus de ordenamento diferenciados e mesmo domínios ainda nada transformados que preservam ortoclásio em domínios microscópicos e submicroscópicos. Estes casos podem ser resolvidos so- mente com técnicas alternativas, particularmente de difratometria de raios X ou de microscopia eletrônica de transmissão.

Rochas ígneas cristalizadas rapidamente em condições mais rasas ou subsuperficiais (diversos granitos e a maioria dos sienitos supersaturados e insaturados em SiO₂), relativamente jovens e anidras, podem preservar ainda o ortoclásio.

III.4. Exsolução sólida nas séries dos feldspatos alcalinos

A solução sólida envolvendo a reação de troca simples $Na^+ \leftrightarrow K^+$ na série dos feldspatos alcalinos é comple- ta (isto é, podemos encontrar quaisquer composições intermediárias entre os termos finais puros Ab e Or) em temperaturas muito altas, em geral superiores a 700°C, e parci- al em temperaturas entre 500°C e 700°C (Figura 7), intervalo este comum em grande parte dos processos endógenos, em dependência das pressões litostáticas e de fluídos do ambiente considerado e da composição do feldspato alcalino original. Em temperaturas mais baixas, em direção às temperaturas ambientes, as soluções sólidas estáveis são progressivamente mais restritas às composições mais ricas nas moléculas de Ortoclásio e de Albita.

A Figura 7 mostra o solvus experimental no diagrama temperatura vs composição (TX, uma seção isobárica no espaço PTX) para a solução sólida Ab-Or para baixas pressões. Esta curva (na realidade uma superfície em coordenadas PTX) marca o limite máximo de solução sólida em condições de equilíbrio estável para uma determinada temperatura. A solução sólida nos feldspatos alcalinos torna-se progressivamente mais restrita às composições mais próximas aos membros finais porque as diferenças, significativas, entre os raios do Na⁺¹ (0,97 Å) e do K⁺¹ (1,33 Å) são

cada vez mais dificilmente acomodadas no retículo cristalino.

Assim, um feldspato alcalino, homogêneo, cristalizado em temperaturas mais altas (por exemplo, $Or_{60}Ab_{40}$, 750 °C) não será mais estável em temperaturas inferiores a $\approx 690^\circ C$, a temperatura mínima permitida pela curva do solvus para esta composição. Diminuindo-se esta temperatura, adentra-se na região composicional proibida para equilíbrios estáveis. Nestes casos, à medida que a temperatura decresce, as diferenças nos raios iônicos do Na e do K provocam acréscimos de tensões no retículo, o qual se torna cada vez mais instável, finalmente provocando migrações no estado sólido destes cátions de forma a concentrar Na^{+1} em algumas regiões reticulares e K^{+1} em outras, as primeiras adotando a estrutura da albita, as outras a estrutura do feldspato potássico, de forma a minimizar aquelas tensões. A fase feldspática homogênea inicial é então exsolvida (ou desmisturada) em duas fases minerais feldspáticas distintas, uma albítica outra potássica que normalmente permanecem intercrescidas.

A Figura 10 exemplifica este processo de desmistura a partir de um feldspato alcalino homogêneo de composição X_{ss} (ss = solução sólida de composição X) cristalizado na temperatura T_x . T_s marca a temperatura mínima em que existe solução sólida em equilíbrio estável para a composição inicial X_{ss} . Qualquer decréscimo adicional de temperatura implicará na exsolução de fases distintas. A exsolução de fases em condições de equilíbrio estável implica que as composições das duas fases formadas deverão sempre estar a mesma temperatura (ou seja, em equilíbrio térmico), portanto, para uma temperatura T_1 , as composições das fases desmisturadas em equilíbrio serão respectivamente $Ab_{ss(1)}$ e $Or_{ss(1)}$ e, analogamente para a temperatura T_2 , as fases em equilíbrio serão $Ab_{ss(2)}$ e $Or_{ss(2)}$.

As proporções moleculares relativas, ou seja, $Or/(Or+Ab)$ e $Ab/(Or+Ab)$ de quaisquer fases neste sistema são lidas diretamente no eixo composicional Ab-Or. As proporções relativas entre as fases formadas por exsolução são, por sua vez, obtidas considerando a regra dos segmentos proporcionais (conhecida também como regra da balança para alguns e decorrente do princípio universal de conservação de massa, segundo o qual a massa total de um sistema deve ser igual a soma das massas de todos os constituintes ponderada pelas suas frações no sistema). Por exemplo, para a temperatura T_2 , a proporção da fase $Ab_{ss(2)}$ é dada pela razão entre os segmentos AB/L e a proporção da fase $Or_{ss(2)}$ pela razão BC/L. Naturalmente $AB/L + BC/L = 1$ (em frações moleculares) ou 100 (em % moleculares), de acordo com o referido princípio.

Assim, as composições feldspáticas globais estáveis dentro da lacuna composicional não podem corresponder

a uma fase mineral única, mas sim a duas: uma fase mais rica em Ab com outra mais rica em Or. Pode-se também verificar que a composição de cada fase exsolvida depende apenas da temperatura considerada para o sistema e não da composição inicial do feldspato alcalino. A proporção relativa entre as fases exsolvidas, esta sim depende da temperatura considerada e da composição da fase feldspática inicial e é ela que nos permite computar a composição do feldspato homogêneo primário quando desejarmos.

Os intercrescimentos originados por estes mecanismos de desmistura são denominados **perfitas**, quando a molécula Or é predominante e forma a fase feldspática **hospedeira**, com Ab (ou plagioclásio sódico no sistema genérico An-Ab-Or) subordinados - formando a fase **hospedada** - e **antiperfitas**, em que a abundância de Or e Ab/plagioclásio sódico é inversa ao caso anterior. A fase minoritária (o hóspede) aparece com morfologias das mais variadas dentro da fase majoritária, seja como pequenos filmes, veios, seja como manchas mais irregulares. Na obra de DHZ (pg. 428) são apresentados desenhos bidimensionais representativos das morfologias mais comumente encontradas nos intercrescimentos perfiticos observados nas rochas feldspáticas; alguns esquemas

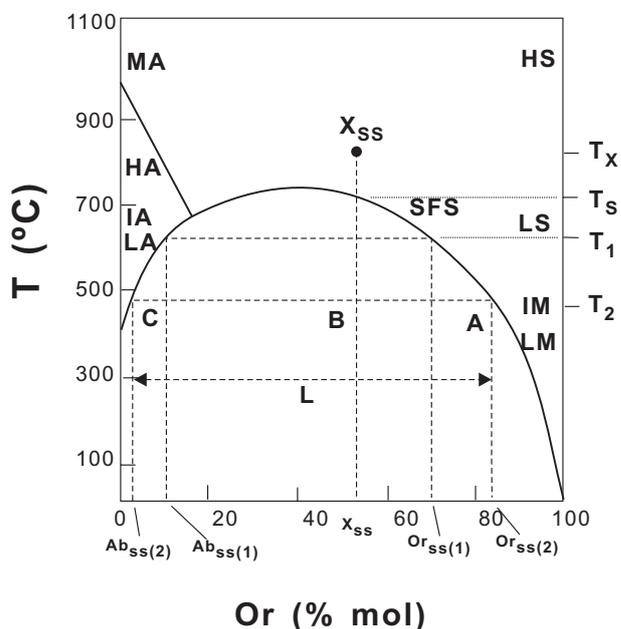


Figura 10. Diagrama de fase T-X para os feldspatos alcalinos ilustrando a curva de solvus para pressões baixas e o processo exsolução para um feldspato homogêneo de composição inicial X_{ss} . Ver discussões no texto. Abreviações como na Figura 7.

também são apresentados na Parte II deste texto. Finalmente, denominam-se **mesopertitas** aqueles intercrescimentos em que a abundância das fases potássica e albítica é comparável.

As diferenças entre os parâmetros de cela (ver Dana) das fases potássica e albítica intercrescidas fazem com que os contatos entre estas fases concentrem tensões reticulares significativas. As lamelas exsolvidas – inicialmente segundo finos filmes submicroscópicos orientados preferencialmente segundo $(\bar{6}01)$ – se unirão progressivamente de forma a diminuir a área específica total de contato entre as duas fases feldspáticas e, portanto, as tensões internas. Os pequenos filmes e veios tendem, assim, a se encorpar (“engrossar”) e, no limite, a fase majoritária pode expulsar a fase minoritária para além dos limites do grão.

Pelo menos parte da albíta límpida observada intersticialmente a grãos de feldspatos potássicos desmisturados em muitas rochas feldspáticas deve sua origem a partir de fenômenos de desmistura deste tipo.

De acordo com as dimensões destes intercrescimentos, utilizam-se na literatura termos como **macropertitas** (e analogamente **macro-antipertitas**) para designar aqueles observáveis a olho nu ou com lupa simples, **micropertitas** aos observados somente ao microscópio petrográfico. As **criptopertitas** correspondem aos intercrescimentos muito finos, detectáveis apenas com auxílio de técnicas de difratometria de raios X ou de microscopia eletrônica.

Os processos subsólidos de inversão de simetria e de exsolução nas séries dos feldspatos alcalinos são de fato bem complexos e ocorrem na prática de forma mais ou menos simultânea (ver também Figura 7); de fato, o mecanismo de rearranjo estrutural provocado pelo fenômeno de exsolução é um fator adicional que colabora para a eficácia do processo de ordenamento dos átomos de Al nas posições tetraédricas e vice-versa. Ambos processos envolvem transformações importantes na estrutura cristalina e, portanto, necessitam de energia e de tempo para sua concretização, já que fenômenos de difusão e migração iônica em sólidos são muito lentos. A presença de fases fluídas no sistema atua como um dos mais importantes fatores cinéticos, que têm a capacidade de aumentar significativamente a velocidade destas transformações.

Intercrescimentos pertíticos são típicos da maioria das rochas feldspáticas ígneas e metamórficas de grau médio a alto. No primeiro caso, podem estar ausentes apenas em algumas variedades vulcânicas ou subvulcânicas. Os intercrescimentos antipertíticos, por sua vez, são muito característicos de rochas charnockíticas e de rochas metamórficas do fácies granulito.

Histórias evolutivas pós-cristalização dos feldspatos podem resultar em padrões de exsolução muito variáveis e complexos, que resultam em padrões contínuos, progressivos, ou ainda em ‘saltos’ mais ou menos definidos. Podemos, por exemplo, encontrar lamelas exsolvidas de fases mais pobres nas moléculas de albíta ou ortoclásio no interior de lamelas de fases mais sódicas e potássicas geradas em uma etapa anterior *etc.* Por outro lado, como já ressaltado, polimorfos e soluções sólidas meta-estáveis podem ser perfeitamente encontrados em ambientes resfriados mais rapidamente, como é o caso mais evidente e comum dos presentes em rochas magmáticas vulcânicas e subvulcânicas, especialmente as mais jovens.

III.5. Observações gerais ao microscópio petrográfico

Ao microscópio petrográfico, a exemplo da maioria dos tectossilicatos, os feldspatos são minerais anisotrópicos, incolores, de relevo e birrefringência baixos e, portanto, podem em algumas circunstâncias ser facilmente confundidos entre si e com outros minerais desta classe, em especial quartzo e feldspatóides.

O estudo destes minerais ao microscópio inclui diversas etapas que devem ser seguidas com algum rigor para melhor otimização do reconhecimento e descrição das propriedades mais importantes e diagnósticas:

1. reconhecimento dos feldspatos como tal;
2. identificação como feldspato alcalino ou plagioclásio (item fundamental, por exemplo, para a classificação das rochas ígneas), item com alguma frequência resolvido simultaneamente com o item 1;
3. identificação das fases polimórficas presentes, quando possível, no caso feldspatos potássicos (etapa frequentemente resolvida em 2. no caso dos microclínios). Reconhecimento e descrição dos hábitos, tipos de intercrescimentos encontrados (ver a seguir), minerais de alteração e determinação óptica dos teores da molécula de An no caso dos plagioclásios.

As principais propriedades que devem ser observadas ao microscópio, em condições de **ortoscopia**, e que tem maior valor diagnóstico são referidas a seguir. Não há ordem exclusiva a se indicar para tais observações, entretanto, e o(s) tipo(s) de propriedade(s) procurado(s) inicialmente vai(ão) depender da experiência progressiva do alu-

no e do tipo de rocha estudado.

a. com polarizador inferior ou com polarizadores cruzados

. Relevo e índices de refração. Os feldspatos apresentam relevos baixos. Os feldspatos potássicos e os plagioclásios $An < 20$ (albita e oligoclásio sódico) mostram relevos negativos em relação ao Bálsamo do Canadá, enquanto os plagioclásios $An > 20$ têm relevo positivo. Os índices de refração dos feldspatos potássicos são sempre inferiores aos da albita, de qualquer plagioclásio e aos do quartzo. Nas séries dos feldspatos alcalinos, os índices de refração α , β e γ aumentam proporcionalmente com o conteúdo de Na e Ca (também Sr e Ba) em solução sólida e na série dos plagioclásios, todos índices de refração aumentam proporcionalmente com o teor de An (ver desenhos e esquemas no DHZ e no Tröeger e também a Figura 12).

. Hábito e alteração. A maioria dos cristais e geminados de feldspatos quando bem formados, idiomórficos, em especial os observados nas rochas ígneas, têm hábitos ripiformes e/ou tabulares segundo $\{010\}$ bem desenvolvidos. Ortoclásio e sanidina formam mais tipicamente cristais com hábito alongado segundo o eixo cristalográfico **a**.

Os produtos de alteração deutérica e/ou hidrotermal são típicos e incluem, entre outros, formação de caulim (caulinização) e sericita (sericitização) nos feldspatos alcalinos e nos plagioclásios mais sódicos (albita e/ou oligoclásio sódico), ou saussuritização (formação além da sericita, acompanhada ou não por albita, de pelo menos um mineral cálcico, como fluorita, carbonato, minerais do grupo do epidoto *etc*), mais típica dos plagioclásios, mais cálcicos, (superiores ao oligoclásio sódico). Em rochas alcalinas (nefelina sienitas e/ou fonolitos), os feldspatos alcalinos apresentam também alteração freqüente para minerais dos grupos das zeólitas.

Nas rochas com predomínio de minerais félsicos (incolores), os minerais deutéricos são melhor observados com os polarizadores cruzados. Em rochas com feldspatos e quartzo, este último se apresenta comparativamente com aspecto mais límpido, facilmente destacado com polarizadores não cruzados, enquanto os primeiros têm, em geral, aspecto mais pulverulento ou mesmo “sujo”.

. Clivagens. As clivagens $\{010\}$, *pinacóide lateral*, excelente, e $\{001\}$, *pinacóide basal*, proeminente, são muito características. A sua observação é importante porque auxilia muito na orientação dos cristais, geminações *etc* (veja, por exemplo, que as geminações de Carlsbad e Albita se orientam paralelamente à clivagem $\{010\}$, enquanto a do Periclínio é paralela à clivagem $\{001\}$). Devem ser utilizados aumentos maiores e escolhidas *seções adequadas*

para uma boa visualização. Note que para se observar simultaneamente os traços das duas direções de clivagem, deve-se procurar um corte próximo a (100) e que *não* se pode observar os traços da clivagem $\{010\}$ em cortes paralelos a (010) !

b. com polarizadores cruzados:

. Geminações. As geminações presentes nos feldspatos são variadas (item III.2) e, quando presentes (*geralmente estão*), são as maiores armas para o reconhecimento dos feldspatos frente aos outros minerais incolores de relevo baixo e para o reconhecimento dos tipos de feldspatos (alcalinos *vs* plagioclásios) presentes. Como no caso das clivagens, a observação dos traços dos planos de geminação **depende do corte** em estudo; procure sempre os cortes mais adequados!

A geminação polissintética segundo a Lei da Albita é a geminação típica presente nos plagioclásios. Aparece mais freqüentemente combinada com a geminação simples de Carlsbad ou com a polissintética do Periclínio. A presença das geminações polissintéticas da Albita e do Periclínio pode ser facilmente verificada observando-se cortes normais a cada uma ou normais simultaneamente as duas. Em um corte (100) pode-se, por exemplo, observar os traços de *ambas* as geminações quando presentes. Quando as geminações da Albita e do Periclínio aparecem no mesmo grão, elas constituem domínios próprios, distintos, isto é, domínios em que aparecem somente geminados da albita e outros domínios somente com geminação do Periclínio.

O plano de composição da geminação de Carlsbad em geral coincide com o da Albita e a verificação da presença da geminação simples de Carlsbad em um plagioclásio geminado polissinteticamente segundo a Albita é feita posicionando-se o traço de (010) a 45° dos polarizadores (portanto dos fios do retículo da ocular), posição em que somente a geminação de Carlsbad aparece destacada por contraste da birrefringência dos indivíduos envolvidos (Figura 12), caso esteja presente, uma vez que o eixo binário de geminação se orienta segundo $[001]$.

A geminação de Carlsbad isolada, ou combinada com Baveno e/ou Manebach, caracteriza um feldspato potássico (sanidina, ortoclásio ou microclínio). *A presença das geminações Albita e Periclínio em um feldspato potássico caracteriza-o como uma fase triclinica, portanto um microclínio.* Ao contrário do que ocorre com os plagioclásios, as geminações combinadas da Albita e do Periclínio nos feldspatos potássicos aparecem tipicamente **entrecruzadas (entrelaçadas)**, caracterizando um padrão em grade ou tartan (corriqueiramente denominado *geminação em grade*). Somente o anortoclásio chega a

desenvolver padrão similar de geminação, porém bem mais fino e com frequência indistinto ao microscópio petrográfico comum.

É fundamental ter claro que quando a geminação em grade não é observada em feldspatos potássicos, estes podem corresponder tanto a ortoclásio (sanidina em rochas vulcânicas) quanto a microclínios; somente informações de difratometria de raios X e/ou microscopia eletrônica de transmissão podem resolver esta questão. Nestes casos devem ser referidos simplesmente como *feldspatos potássicos*, *feldspatos alcalinos*, *pertitas* ou ainda *mesopertitas* (item III.4). O fundamento para este procedimento está no fato de que a transição de simetria monoclinica para triclinica, discutido no item III.3., se inicia em domínios cristalinos nem sempre visíveis ao microscópio petrográfico comum. Por outro lado, quando a geminação em grade se apresenta proeminente e é observada em número significativo de grãos de uma rocha qualquer, pode-se inferir que microclínio máximo ou pelo menos de ordenamento estrutural elevado é a fase majoritária.

Deve ainda ser lembrado também que feldspatos monoclinicos apresentam ângulos 2V menores (próximos a zero em alguns casos) e extinção reta relativa ao traço de (010) em cortes \perp (010) (ver diagramas no Tröger); entretanto, estas características são de confirmação mais difícil.

. Intercrescimentos. São relativamente comuns em feldspatos.

Pertitas, mesopertitas e antipertitas correspondem aos já referidos intercrescimentos entre feldspato potássico e albita ou plagioclásio sódico e são comumente observados ao microscópio.

Pertitas e antipertitas podem ser facilmente contrastadas uma vez que albita ou plagioclásio sódico têm sempre índices de refração e birrefringências superiores a qualquer feldspato potássico. Os intercrescimentos pertíticos mais comuns são originados por processos de exsolução como os já discutidos, porém, existem casos em que intercrescimentos morfologicamente similares se originam por processos de substituição em condições subsólidas de plagioclásios por feldspatos potássicos ou de feldspatos potássicos por albita, fenômenos frequentemente referidos na literatura como “metassomatismo” potássico e sódico, respectivamente.

Mirmequitias são intercrescimentos de quartzo vermiforme com morfologias muito variadas, às vezes “arborescente”, de outras goticular em plagioclásio sódico (albita-oligoclásio sódico) e são originados em sua maio-

ria por processos subsólidos de reação entre feldspatos potássicos e plagioclásios mais sódicos. São observados quase que exclusivamente nas interfícies entre grãos de plagioclásio e feldspatos potássicos, em geral como sobrecrescimentos sobre os primeiros, ou nas interfícies entre grãos de feldspatos potássicos e nunca, ou muito raramente, nos contatos entre feldspatos e quartzo.

Intercrescimentos micro-granofíricos são intercrescimentos de quartzo com morfologia cuneiforme em feldspatos, mais freqüentemente os alcalinos; são análogos aos intercrescimentos observados macroscopicamente nos denominados *granitos* e/ou *microgranitos gráficos* ou ainda *granófiros*. Na maioria dos casos aparecem na matriz das rochas e são originados por cristalização eutética ou similar entre feldspatos alcalinos e/ou plagioclásios sódicos e quartzo, representando as fases derradeiras de cristalização magmática em sistemas graníticos simples.

Os contrastes dos índices de refração entre quartzo e feldspatos, entre feldspatos potássicos e plagioclásios sódicos, a morfologia dos intercrescimentos e as características gerais do feldspato auxiliam o reconhecimento destes intercrescimentos em seções petrográficas. Alguns esquemas ilustrativos são apresentados na Figura 11.

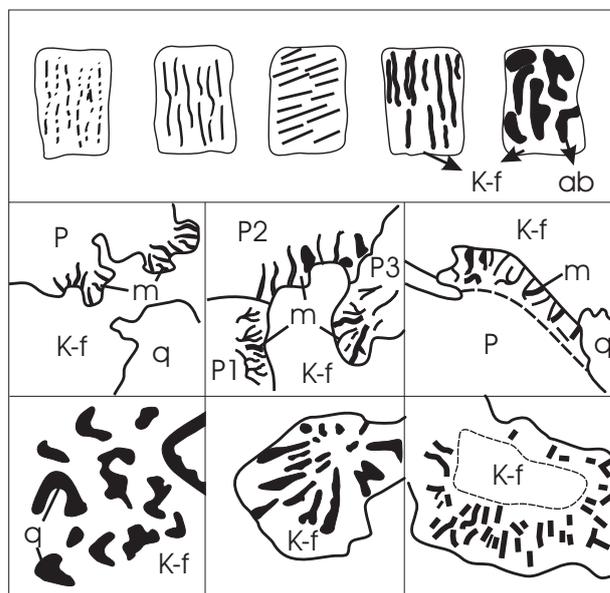


Figura 11. Esquemas representativos de intercrescimentos pertíticos, mirmequíticos e microgranofíricos (K-f = feldspato potássico, ab = albita, p = plagioclásio, q = quartzo, m = mirmequita). Desenhos de H. Ulbrich.

III.6. Determinação do teor de anortita em plagioclásio

Nas séries dos plagioclásios, o ângulo $\alpha\Lambda(010)$ - ângulo entre o eixo de maior velocidade da luz do elipsóide biaxial e o plano (010) - varia mais ou menos regularmente com a composição, expressa através do teor de anortita - a razão molecular $An/(An+Ab)$ - como apresentado na Figura 12 e nos esquemas morfológicos do DHZ e do Tröeger. Assim, a determinação deste ângulo ao microscópio petrográfico permite estimar a composição dos plagioclásios com boa precisão (desvio < 5 %). Com o uso de platinas universais acopladas ao microscópio podem ser obtidos resultados ainda melhores (até 1 %), pois estas permitem rotacionar os grãos estudados e selecionar os cortes mais apropriados para as medições.

São diversos os métodos para determinação do teor de An. Os três empregados mais rotineiramente ao microscópio comum são sumarizados a seguir:

1. Método de Michel-Levy ou das extinções simétricas na zona \perp a (010)

A geminação polissintética da Albita relaciona cada indivíduo (cristal) com o seu vizinho através de uma operação de rotação de 180° por um eixo normal à (010); portanto as direções α' (X) - a projeção de α em qualquer plano da zona [010] - de dois indivíduos imediatamente adjacentes serão simétricas em relação ao traço do plano de geminação (010). No terceiro indivíduo imediatamente adjacente, uma nova operação de rotação fará com que a direção α' deste seja paralela àquela observada no primeiro indivíduo e assim por diante. Desta forma, em um conjunto geminado pela Lei da Albita, os indivíduos ímpares 1,3,5 *etc* apresentarão a mesma orientação óptica, simétrica à orientação dos indivíduos pares 2,4,6 *etc*, em relação ao plano (010) de referência.

Ao microscópio petrográfico, portanto, qualquer seção que seja \perp a (010) apresentará ângulos de extinção $\alpha'\Lambda(010)$ [o ângulo entre a projeção α e o traço de (010) no plano da platina do microscópio] numericamente iguais mas opostos em relação ao traço de (010) para dois indivíduos adjacentes considerados (e naturalmente para todos os demais indivíduos com a mesma orientação deles!). Ou seja, se a direção α' em um indivíduo e seus homólogos é encontrada rotacionando-se a platina do microscópio no sentido horário, no indivíduo imediatamente adjacente e seus homólogos a direção equivalente será encontrada rotacionando-se a platina no sentido anti-horário, de um

mesmo valor angular.

O método de Michel-Levy baseia-se nas medições destes ângulos de extinção. O procedimento prático envolve:

A. a seleção um grão geminado segundo a Lei da Albita, orientado de forma que os planos (010) - que coincidem tanto com a clivagem pinacoidal lateral dos feldspatos quanto com o plano de composição da geminação Albita - estejam orientados o mais perpendicular possível ao plano da platina do microscópio.

Os grãos adequados, quando orientados de forma que os traços dos planos de geminação (e da clivagem) {010} coincidam com o fio N-S do retículo, mostrarão:

(a) traços finos e bem definidos que **não** se movem lateralmente quando o plano focal é levemente alterado, ou seja, quando a objetiva é suavemente aproximada ou afastada;

(b) cores de interferência (atraso) dos indivíduos 1,3,5 *etc*, equivalentes às dos indivíduos 2,4,6 *etc*.

B. medição dos ângulos de extinção $\alpha'\Lambda(010)$ para os indivíduos 1,3,5 *etc* [$\alpha'_1\Lambda(010)$] e para os indivíduos 2,4,6 *etc* [$\alpha'_2\Lambda(010)$], tal como representados na Figura 12 por meio dos ângulos denominados X_1 e X_2 , respectivamente. Se o grão selecionado for adequado, a diferença entre os ângulos medidos não deverá ser superior a $5-6^\circ$. A seguir, calcula-se o ângulo de extinção médio, ou seja, $X_m = (X_1 + X_2)/2$. Em estudos petrográficos de rotina devem ser efetuadas pelo menos meia dúzia de medidas deste tipo em grãos distintos com composições equivalentes da mesma amostra e anotados os respectivos X_m ;

C. o maior X_m encontrado deve ser considerado no diagrama Michel-Levy apresentado na Figura 12, a partir do qual obtém-se diretamente o teor de An do plagioclásio na abscissa do diagrama considerando a curva experimental denominada **X Λ 010**.

Para ângulos de extinção médios inferiores a $\sim 15^\circ$ a curva **X Λ 010** fornece duas soluções distintas para o teor de An. Por exemplo, para $X_m = 10^\circ$ podemos ter, de acordo com esta curva, An_{10} ou An_{30} . A resolução desta dualidade é feita em geral considerando o relevo relativo ao Bálsamo do Canadá, pela análise do comportamento da Linha de Becke, lembrando que plagioclásio com $An < 20$ tem índices menores que o bálsamo, enquanto plagioclásio com $An > 20$ tem índices maiores (Figura 12).

Naturalmente, o oligoclásio An_{20} tem extinção reta [$\alpha'\Lambda(010) = 0^\circ$] em quaisquer cortes da zona [010].

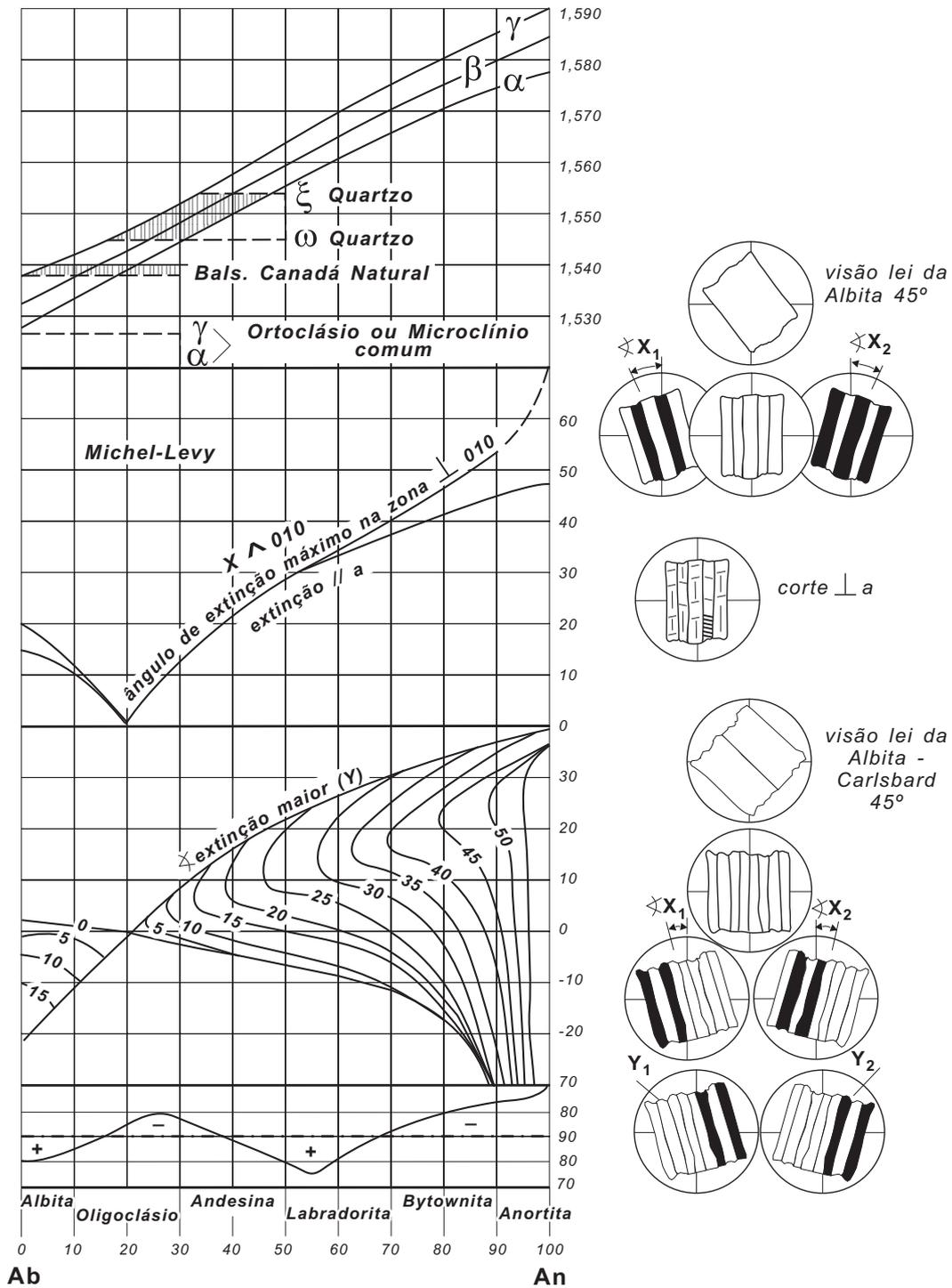


Figura 12. Superior: diagrama mostrando as variações dos índices de refração α , β e γ com a composição na série dos plagioclásios e comparando-os com os índices do Bálamo do Canadá, do quartzo e dos feldspatos potássicos. Meio e Inferior: variação dos ângulos de extinção $\alpha' \wedge (010)$, do ângulo $2V$ e do sinal óptico com a composição de plagioclásios de rochas plutônicas. À direita esquemas genéricos ilustrando procedimentos para as medições de $\alpha' \wedge (010)$ conforme os métodos referidos no texto. Extraído de quadro do Laboratório de Microscopia Petrográfica (IG-USP).

Deve-se atentar para aqueles casos em que as lâminas estudadas foram montadas com Araldite, pois as variações de índices de refração deste último podem desviar significativamente de 1,54. Por outro lado, os plagioclásios com teor de An próximos a 17 ou menor têm índices sempre inferiores aos do quartzo e a comparação do relevo dos grãos estudados com quartzo adjacente pode ser de grande auxílio (compare os índices de quartzo e plagioclásios sódicos na Figura 12). Adicionalmente, a intensidade e o tipo de alteração podem auxiliar, uma vez que albita de alta pureza se apresenta em geral muito límpida.

Os principais cuidados a serem tomados quando da aplicação deste método são, além da escolha de grãos adequados para as medições, a verificação de que a direção considerada trata-se de fato da direção de α' , o que é feito utilizando-se a placa de gipso (e lembrando que α' corresponde sempre à direção privilegiada de maior velocidade, \sqrt{g} !), de modo a confirmar que a geminação polissintética observada trata-se de fato da Lei da Albita, $\{010\}$, e não do Periclínio, $\{001\}$.

2. Método das extinções simétricas em cortes (100) da zona \perp (010)

O ângulo de extinção $\alpha' \wedge 010$ (X) é variável nas infinitas seções \perp (010) possíveis, atingindo um **valor máximo** no pinacóide frontal $\{100\}$. Este valor máximo é de fato o valor mais diagnóstico para a determinação do teor de An de um plagioclásio. Esta é a razão porque no método 1 acima descrito, devem ser feitas diversas medidas do ângulo de extinção em grãos distintos, escolhendo-se a maior entre elas.

Quando se encontra um corte (100) na seção \perp (010) basta então efetuar apenas uma medida. Em um corte deste tipo, além de serem observadas as condições (a) e (b) apontadas no item 1.A., os traços da clivagem basal $\{001\}$ dos plagioclásios bem como dos planos de geminação da Lei do Periclínio, quando ela está presente, também são observados *finos* e *nítidos*, pois este é o corte em que os planos das clivagens $\{010\}$ e $\{001\}$ e das geminações da Albita e do Periclínio estão perpendiculares à platina do microscópio.

O valor $\alpha'_m \wedge (010)$ (X_m), medido de forma como exposto no item anterior, é projetado no diagrama da Figura 12, curva **extinção // a**, obtendo-se igualmente na abscissa o teor de An. A distinção entre os casos $An < 20$ e $An > 20$ também é efetuada com auxílio do relevo relativo do grão com o bálsamo do Canadá.

Por outro lado, o ângulo agudo entre os traços das

clivagens $\{010\}$ e $\{001\}$ tais como observadas em cortes (100) dos plagioclásios é próximo a 87° e os plagioclásios com $An < 20$ têm orientação óptica distinta daqueles com $An > 20$ (ver esquemas ilustrativos no Tröeger e no DHZ). Assim, em cortes (100) de um conjunto de indivíduos geminados, os traços da clivagem basal desenharam padrão em *zig-zag*, pois os traços da clivagem de dois indivíduos contíguos serão sempre simétricos em relação ao traço de (010). O posicionamento da direção de extinção α' de cada um dos grupos de indivíduos em relação aos ângulos formados pelos traços das clivagens $\{010\}$ e $\{001\}$ é diagnóstico. Quando a direção de extinção α' se encontra no ângulo agudo definido pelas clivagens, *observadas em um único indivíduo*, trata-se seguramente de um plagioclásio com $An > 20$, enquanto que quando a direção α' se encontra no ângulo obtuso entre as clivagens, o teor de An será inferior a 20.

Nos casos em que não se consegue comparar adequadamente os índices de refração do plagioclásio e do meio, que não se tem certeza do valor real do índice deste meio ou ainda que não se consegue comparar com cristais de quartzo adjacentes, esta técnica é a única que não deixará margem para dúvidas.

3. Método das extinções simétrica em geminados combinados Albita-Carlsbad

É um método também simples que traz resultados excelentes. Pode ser aplicado quando os grãos de plagioclásio estudados apresentam simultaneamente geminações segundo as Leis da Albita e de Carlsbad, situação muito comum em rochas básicas e intermediárias com plagioclásio abundante.

O reconhecimento deste geminados combinados é feito sob polarizadores cruzados, posicionando-se os traços dos planos de geminação a 45° dos fios N-S/E-W do retículo, a posição de aclaramento máximo, como já ressaltado. Quando está presente somente a geminação da Albita, todos os indivíduos geminados apresentarão a mesma cor de interferência, sendo indistintos uns dos outros, pois o eixo binário de geminação é orientado segundo [010] e, nesta posição, todos os indivíduos geminados mostrarão aclaramento máximo. Em contrapartida se a geminação de Carlsbad estiver também presente, os dois indivíduos por ela relacionados serão perfeitamente visíveis, pois mostrarão cores de interferência distintas, uma vez que o eixo binário de geminação é orientado segundo [001] (ver desenhos esquemáticos na Figura 12).

O procedimento prático inclui medir os ângulos de

extinção como no caso 1 acima. Entretanto, devem ser obtidos *dois ângulos médios: um para cada um dos domínios Carlsbad* revelados pelo procedimento acima, ou seja um valor X_m , considerando os geminados da Albita de um dos domínios Carlsbad (ângulos X_1 , X_2 na Figura 12) e outro Y_m , considerando os geminados da Albita do outro domínio Carlsbad (ângulos e Y_1 , Y_2). O valores X_m e Y_m médios obtidos são lançados no último diagrama representado na figura, o menor deles no eixo das ordenadas, o maior nas curvas denominadas \angle **extinção maior**. O ponto de interseção obtido define diretamente na abscissa o teor de An do plagioclásio, como nos casos anteriores. A distinção entre $An < 20$ e $An > 20$ é feita como descrito nos procedimentos acima.

Apesar de não ser estritamente necessário, é muito mais fácil trabalhar e os melhores resultados são obtidos quando os planos de geminação da Albita e, portanto de Carlsbad, se localizam perpendicularmente à platina do microscópio. Aplicando este método basta realizar também uma única medida, entretanto não custa efetuar medidas adicionais para confirmação.

III.7. Observação de zonamentos composicionais em feldspatos

Variações composicionais em minerais são uma decorrência natural da existência de soluções sólidas nos sistemas naturais, pela possibilidade de diferentes cátions ou ânions ocuparem os mesmos sítios em uma estrutura cristalina. A ordem de ocupação destes sítios será determinada por fatores como os potenciais químicos dos elementos envolvidos e as características do ambiente de cristalização. No item VII deste caderno são discutidos alguns princípios gerais da cristalização das séries dos feldspatos a partir de fusões que auxiliam a compreensão de algumas das variações composicionais comuns encontradas nestes minerais.

De modo geral, algum tipo de zonamento químico estará presente na maioria dos feldspatos encontrados nas rochas magmáticas; feldspatos composicionalmente homogêneos devem ser esperados principalmente em rochas metamórficas de médio a alto grau.

No caso dos plagioclásios, as variações composicionais relevantes ou pelo menos mais comuns envolvem a substituição $Ca^{2+}Al^{3+}[Na^{+}Si^{4+}]_{-1}$, expressas através do teor de An, parâmetro do qual depende o ângulo de extinção $\alpha' \wedge (010)$, conforme estudado no item anterior. Assim, variações composicionais significativas poderão ser

detectadas pelas correspondentes variações do referido ângulo de extinção e devem, sempre que possível, ser medidas.

Na prática, as posições de extinção de cristais zonados de forma mais ou menos concêntrica variarão do núcleo para a borda dos cristais à medida que giramos a platina do microscópio. Zonamentos normais correspondem àqueles em que as bordas cristalinas são mais sódicas (o teor de An é menor), casos contrários são denominados de inversos; quando existe oscilação dos teores de An do núcleo para a borda, diz-se de zonamentos oscilatórios ou recorrentes. Os padrões de zonamento podem ser extremamente complexos em dependência da história evolutiva do plagioclásio e descrições adequadas de grãos zonados devem incluir, sempre que possível, estimativas para o intervalo composicional medido (*e.g.*, núcleos labradoríticos que passam de modo gradual ou brusco, normalmente ou oscilatoriamente, para bordas oligoclásicas; núcleos de andesina que passam para bordas de albita *etc*). Variações nos conteúdos de K, Sr e Ba também são comuns em plagioclásio de algumas rochas, mas não são detectados em geral ao microscópio petrográfico.

Em muitas rochas feldspáticas, aparecem bordas albiticas muito límpidas e puras sobrecrescidas em plagioclásio, normalmente acompanhando os já mencionados intercrescimentos mirmequíticos, nos contatos entre cristais de plagioclásio e de feldspato potássico ou entre cristais de feldspato potássico. Estas bordas estão em geral associadas a fenômenos tardi- a pós-magmáticos, decorrentes de “metassomatismo” sódico e também e da migração de albita exsolvida a partir de feldspatos alcalinos e reprecipitada sobre plagioclásio. Esta bordas *não* têm em geral relação direta com variações composicionais decorrentes da cristalização primária.

O reconhecimento de zonamentos composicionais em feldspatos alcalinos não é simples ao microscópio. Variações menores no padrão de extinção podem ser sugestivas de modificações composicionais, estruturais, ou ainda de deformações superimpostas. Variações na morfologia ou na abundância das lamelas de albita em pertitas ou de feldspato potássico nas antipertitas são uma indicação qualitativa positiva de algum zonamento químico primário.

IV. OS GRUPOS DOS FELDSPATÓIDES

Os feldspatóides são tectossilicatos com composição química similar a dos feldspatos, mas com relativa defici-

ência em SiO_2 . As estruturas dos feldspatóides são também mais abertas, com cavidades em geral maiores entre as unidades tetraédricas fundamentais $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$.

Os minerais mais comuns entre os feldspatóides compreendem o **grupo da nefelina**, de fórmula mínima genérica $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$, que inclui a **nefelina** $[\text{Na}_3(\text{Na},\text{K})[\text{AlSiO}_4]_4]$ propriamente dito e a **kalsilita** $[\text{K}(\text{AlSiO}_4)]$, ambas com simetria do grupo espacial $P6_3$. Estes minerais apresentam estrutura hexagonal aberta com densidades entre 2,56 e 2,67 g/cm^3 , de certa forma similar à estrutura da tridimita de alta temperatura, construída por tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$ intercalados, contendo Na^+ e K^+ (eventualmente algum Ca^{++}) como cátions balanceadores de carga elétrica.

Na estrutura ideal da nefelina 1/4 dos sítios catiônicos - ocupados pelo K^+ - são bem regulares e aproximadamente hexagonais em cortes $(000n)$, 3/4 dos sítios são mais irregulares e ocupados por cátions Na^+ , conforme o desenho esquemático apresentado na Figura 13.

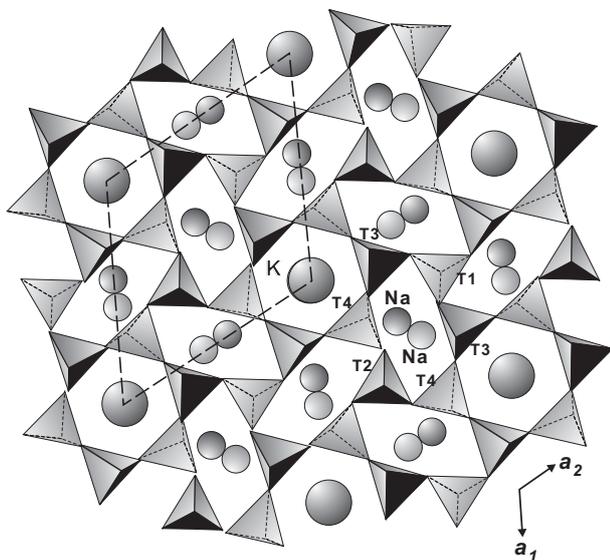


Figura 13. Estrutura da nefelina projetada em corte (0001) , contendo os eixos cristalográficos a_1 e a_2 . Os tetraedros T_1 , T_2 , T_3 e T_4 , dois a dois, não são estruturalmente equivalentes; T_1 e T_4 são preenchidos preferencialmente por Al^{3+} e T_2 e T_3 por Si^{4+} . Os cátions K^{1+} , maiores, ocupam os sítios mais regulares, os anéis tetraédricos definindo a simetria hexagonal, enquanto os cátions Na^{1+} , menores, ocupam os sítios mais irregulares. A relação entre estes sítios é 1:3 (segundo Papike & Cameron, 1976).

Nefelina e kalsilita são membros finais de solução sólida completa em temperaturas muito elevadas, superiores a $\approx 1.000^\circ\text{C}$ e parcial em temperaturas inferiores. A superfície do *solvus* de imiscibilidade entre nefelina e kalsilita é representada na Figura 14 e, a parte dos intervalos de temperatura envolvidos, é muito similar à observada para os feldspatos alcalinos. Em certas rochas vulcânicas alcalinas são descritos intercrescimentos microscópicos entre nefelina e kalsilita indubitavelmente originados por processos de exsolução. A análise e interpretação deste diagrama são feitas de modo análogo ao caso apresentado para os feldspatos alcalinos (item III.4).

A **leucita** $(\text{KAlSi}_2\text{O}_6)$ apresenta polimorfismo de ordem-desordem ainda pouco conhecido. Um dos polimorfos apresenta estrutura ordenada com simetria tetragonal (pseudocúbica, $I4_1/a$), o outro tem estrutura desordenada e simetria cúbica $(4/m\bar{3}2/m)$. Este último é estável em temperaturas superiores a *ca.* 625°C sob pressões confinantes mais baixas, representativas de cristalização em níveis crustais relativamente rasos. Na estrutura da forma mais ordenada, com densidade média de 2,49 g/cm^3 , os tetraedros centrados em Si e Al, em proporção de 2:1 formam, respectivamente, anéis de quatro e seis tetraedros, em proporção 3:1 e os átomos de K^+ se situam nos sítios definidos pelos últimos, resultando em um número de coordenação 12 (Figura 15).

Pseudoleucitas são intercrescimentos entre feldspatos potássicos e kalsilita, nefelina, ou ainda analcima com morfologias internas variadas, mas que mantêm a forma externa icositetraédrica típica dos cristais de leucita de temperaturas mais altas, de alto grau de desordem.

A **sodalita** corresponde ao termo sódico-clórico do **grupo da sodalita** [**sodalita**, **noseana** e **häüyna**], aluminossilicatos de Na e Ca que apresentam elementos voláteis (Cl , SO_4) em sua composição. A sodalita tem composição ideal dada por $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ $[\text{Na}_8(\text{Al},\text{Si})_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2]$ enquanto na noseana pura o Cl está totalmente substituído pelo equivalente em SO_4 ; estes dois minerais também constituem soluções sólidas completas sob temperaturas superiores a $\approx 1000^\circ\text{C}$. A häüyna contém adicionalmente Ca e S em sua fórmula. Todos estes minerais são isoestruturais, do grupo $P\bar{4}3n$. A sodalita apresenta estrutura relativamente ordenada, aberta (2,27 – 2,50 g/cm^3), caracterizada por tetraedros centrados em Si e Al alternados que definem sítios menores ocupados por Na^+ (cavidades definidas por anéis de quatro tetraedros) e maiores, preenchidos com Cl^- (cavidades definidas por anéis de seis tetraedros).

A nefelina é o feldspatóide mais comum e típico das denominadas rochas ígneas alcalinas, acompanhando os feldspatos alcalinos na maioria dos **sienitos alcalinos**

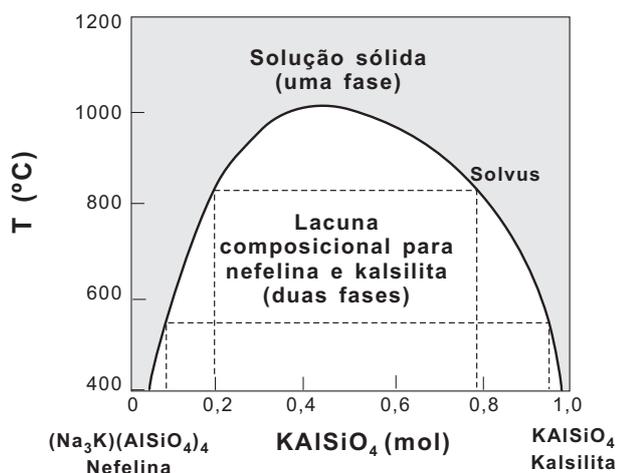


Figura 14. Diagrama ilustrando a lacuna de imiscibilidade em função da temperatura no sistema nefelina-kalsilita. Compare com similar apresentado para os feldspatos alcalinos (modificado de Ferry & Blencoe, 1978).

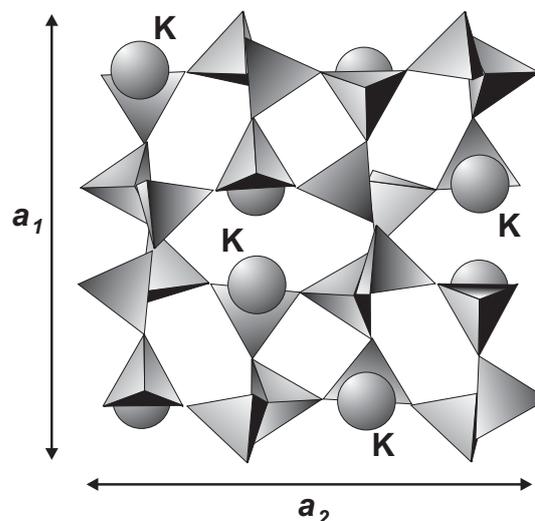


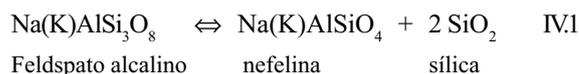
Figura 15. Estrutura tetragonal da leucita (de baixa temperatura) projetada no plano (001), contendo os eixos cristalográficos a_1 e a_2 . A simetria é definida anéis formados por quatro e seis tetraedros intercalados, centrados em Al^{3+} e Si^{4+} em proporção 1:3. Os cátions K^{1+} ocupam os sítios maiores, com coordenação 12, dispostos alternadamente abaixo e acima do plano do papel (segundo Papike & Cameron, 1976).

(nefelina sienitos) e dos fonolitos, seus equivalentes vulcânicos e subvulcânicos, sejam de caráter *miasquítico*, sejam de caráter *agpático*, e nas rochas básicas alcalinas (basaltos e gabros alcalinos). Leucita e, em especial, kalsilita são relativamente raras, aparecendo em algumas rochas ígneas per-potássicas e/ou ultra-potássicas alcalinas, em especial aquelas de caráter subvulcânico e vulcânico, tais como alguns fonolitos, os leucita basaltos e basanitos, mafuritos (kalsilita) etc. Pseudoleucitas ocorrem em rochas alcalinas félsicas ricas em K, de cristalização subsuperficial. Pseudo-leucita fonolitos ocorrem em diversos maciços alcalinos da região sudeste do Brasil. Sodalita aparece em nefelina sienitos e rochas associadas. Alguns sodalita sienitos do Estado da Bahia têm grande interesse como rocha ornamental, devido à coloração azulada muito atraente impressa na rocha por este mineral.

Relações químicas entre feldspatóides, feldspatos e quartzo

As composições químicas dos feldspatóides mais comuns, nefelina, kalsilita e leucita, estão relacionadas às

composições dos feldspatos alcalinos através das seguintes reações químicas:



Estas reações, válidas para condições de pressão confinantes normalmente encontradas na crosta terrestre, mostram que em condições de equilíbrio os feldspatóides não podem ser estáveis em ambientes saturados e/ou supersaturados em sílica, pois esta reagiria com eles para formar os feldspatos alcalinos. A melhor indicação de excesso de sílica e presença de sílica livre em um sistema qualquer está na formação de algum dos polimorfos cristalinos de SiO_2 . Deve-se concluir, portanto, que feldspatóides

não coexistem *em equilíbrio estável* com quartzo.

Este fato é representado genericamente no diagrama tetraédrico SiO_2 -nefelina-kalsilita- CaAl_2O_4 da Figura 16 e discutido mais detalhadamente no item IV., que aborda algumas relações de estabilidade dos tectossilicatos em diagramas de fase. As reações apresentadas constituem verdadeiras barreiras químico-mineralógicas que permitem contrastar e classificar as rochas ígneas intermediárias a félsicas, em relação ao conteúdo em sílica, em supersaturadas (com excesso de SiO_2 , em relação aos feldspatos, portanto contendo quartzo ou um polimorfo equivalente ao lado de feldspatos), saturadas (sem excesso ou falta de SiO_2 , contendo apenas feldspatos) e insaturadas (com falta de SiO_2 , contendo feldspatóides - “fóides”- ao lado de feldspatos).

Estes argumentos dão fundamentos naturais muito sólidos para a classificação petrográfica da maioria das rochas ígneas através das quantidades modais de quartzo (Q), feldspatos alcalinos (A), plagioclásios (P) e feldspatóides (F).

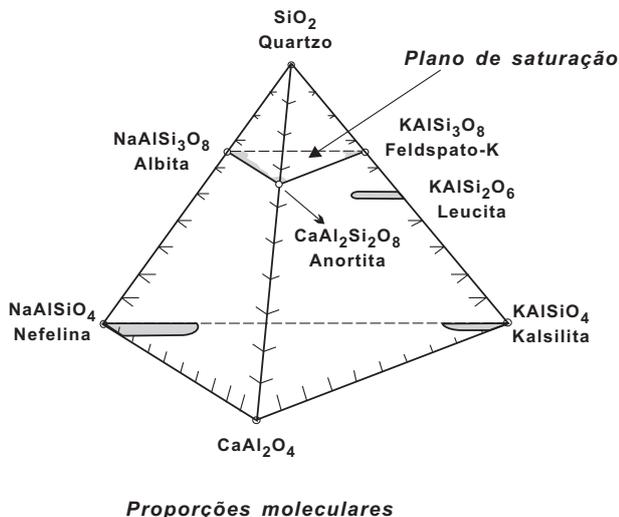


Figura 16. Relações composicionais entre feldspatóides (fóides), feldspatos e quartzo no diagrama SiO_2 (quartzo) - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_4$ (nefelina) - KAlSiO_4 (kalsilita) - CaAl_2O_4 . As áreas sombreadas ilustram a extensão aproximada das soluções sólidas em cada grupo. As rochas supersaturadas se localizam acima, as insaturadas abaixo e as exatamente saturadas no plano definido pelos minerais do grupo dos feldspatos, respectivamente, segundo Klein & Hurlbut Jr. (1993).

IV.1. Observações gerais ao microscópio petrográfico

Ao microscópio nefelina, leucita e kalsilita são, como os outros tectossilicatos, minerais incolores com relevo e birrefringência baixos.

Nefelina é distinta dos feldspatos alcalinos e do quartzo pelo hábito prismático *curto* com seção hexagonal muito típico, pelas clivagens, pelos índices de refração maiores ($\epsilon \approx 1,525$ - $\omega \approx 1,545$) e pelo caráter uniaxial negativo (ver Tröeger e DHZ). Cristais idiomórficos apresentarão formas externas retangulares ou quadradas nas seções da zona [0001], paralelas ao eixo cristalográfico **c**, com uma ou duas clivagens, neste último caso ortogonais. Os cortes paralelos a (0001), perpendiculares ao eixo **c**, ou “basais” apresentarão seções hexagonais que mostrarão duas clivagens bem visíveis a 120° .

A presença de alguns minerais de alteração deutérica da nefelina auxiliam também seu reconhecimento. Os mais típicos são a cancricita $[(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_6(\text{AlSiO}_4)_6(\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl}, \text{OH})n\text{H}_2\text{O}]$, reconhecida pela boa cristalinidade, cores de interferência em tons de amarelo-alaranjado, clivagem perfeita e caráter uniaxial negativo e diminutas micas brancas (sericitas) interescudadas com analcima ou zeólitas na forma de agregados muito finos.

Kalsilita e nefelina não são facilmente distinguíveis ao microscópio petrográfico, uma vez que a simetria externa, os índices de refração, o caráter óptico e a birrefringência são similares. Em determinados casos, são aplicadas técnicas de coloração diferencial para K com soluções especiais, que ressaltam a kalsilita. A leucita apresenta birrefringência muito baixa (0,002 nm, portanto quase isotropa), índices de refração pouco inferiores ($\approx 1,51$) e é uniaxial positiva, embora seja difícil conseguir figuras de interferência adequadas!. A característica mais marcante deste mineral, de reconhecimento fácil, é uma geminação setorial polissintética muito típica. Sodalita é isotropa e apresenta relevo alto negativo, com índice de refração ($\approx 1,48$) bem inferior ao dos demais fóides, valor que aumenta mais ou menos proporcionalmente até $\approx 1,50$ com o teor em SO_4 na série sodalita-noseana.

V. OS GRUPOS DAS ZEÓLITAS

As zeólitas incluem diversos grupos minerais consti-

tuídos por aluminossilicatos hidratados com fórmula geral representada por $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Ba})[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_2]_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Cerca de quatro dezenas de zeólitas de ocorrência natural, reunidas em diversos grupos, são conhecidas (ver Dana e DHZ).

Comparativamente aos demais tectossilicatos estudados, as zeólitas se assemelham mais do ponto de vista químico ao grupo dos feldspatos, em que os cátions mono- e/ou bivalentes juntamente com Al substituem átomos de Si, conforme expresso na fórmula unitária $\text{M}_{a/n}((\text{AlO}_2)_a(\text{SiO}_2)_b) \cdot w\text{H}_2\text{O}$. Nesta fórmula, **M** representa um cátion de valência **n** (Na^+ e Ca^{+2} os mais comuns, mas também K^+ , Ba^{+2} e Sr^{+2}), **(a+b)** é o total de tetraedros na cela unitária, com **b/a** assumindo valores entre 1 e 5 e **w** é o número de moléculas, oclusas, de água.

As estruturas das zeólitas são muito variáveis e relativamente complexas (ver Mumpton, 1977, entre muitos outros). De uma forma geral, os retículos cristalinos dos minerais destes grupos podem ser descritos como o resultado da combinação de três unidades estruturais principais:

1. unidades primárias ou “fundamentais” (**I**), constituídas pelos tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$, similares às descritas e presentes em feldspatos e feldspatóides;

2. unidades estruturais secundárias, formadas pela combinação das unidades tetraédricas segundo cadeias e/ou anéis simples (**S**) ou duplos (**D**), em arranjos dos mais diversos;

3. unidades estruturais poliédricas, em que os tetraedros fundamentais se unem formando poliedros de configurações diversas e simetria alta, denominados pelas letras α , β etc.

Estas unidades estruturais são representadas em diagramas na Figura 17. Uma das classificações mais importantes, embora relativamente antiga, das zeólitas, a classificação de Breck, tem caráter estrutural e é baseada no tipo de unidades estruturais secundárias que constroem o retículo, sendo muito ilustrativa da variedade estrutural que caracteriza estes minerais. Esta classificação reúne as zeólitas em 7 grupos maiores, de acordo com a presença na estrutura de cadeias simples S4R (Grupo 1) ou S6R (Grupo 2), ou duplas D4R (Grupo 3) ou D6R (Grupo 4), ou ainda complexas T₅O₁₀ (Grupo 5) ou T₈O₁₆ (Grupo 6) ou ainda T₁₀O₂₀ (Grupo 7). A título de exemplo, na Figura 17 se apresenta uma possível combinação destas unidades básicas, a qual corresponde à estrutura da chabasita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), uma zeólita do grupo 4 de Breck, construída pela combinação entre unidades secundárias de tipo D6R e poliédricas β . Esta zeólita tem simetria do

grupo $R\bar{3}m$.

Além da chabasita, algumas das zeólitas mais comuns incluem a natrolita, $\text{Na}_4[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (grupo espacial Fdd2), mesolita, $\text{Na}_2\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_9] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Fdd2), gmelinita, $(\text{Na}, \text{Ca})[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P6₃/mmc), phillipsita, $(\text{K}, \text{Na})_5[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{11}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (P2₁/m), laumontita, $\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Cm) e harmotoma, $\text{Ba}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (P2₁/m). Informações mais detalhadas para cada um destes minerais podem ser encontradas no Manual do Dana, DHZ e no Mumpton.

Não é difícil imaginar que quaisquer combinações possíveis entre as unidades estruturais secundárias e poliédricas possíveis resultem em estruturas muito abertas, com densidades baixas, no intervalo entre 2,0 e 2,5 g/cm³. Estas estruturas se caracterizam pela presença de grandes cavidades e de largos *canais*, os quais permitem movimentação fácil de cátions relativamente grandes, de moléculas de água, ou ainda de outros anions ou radicais aniônicos, os três últimos sempre presentes em quantidades variáveis. É importante salientar também que estas características fazem com que as fórmulas geralmente indicadas para estes minerais sejam na prática aproximações ideais antes que composições reais.

As características estruturais químicas fazem das zeólitas minerais muito sensíveis às variações de temperatura e pressão e, naturalmente, elas ocorrerão em ambientes com pressões e temperaturas relativamente baixas. São minerais presentes de alguns depósitos sedimentares espessos, particularmente aqueles com contribuição vulcanoclástica significativa, formados em ambientes subaquáticos e em algumas rochas metamórficas de baixo grau. A cristalização da laumontita [$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_4$] marca muito bem a *transição* entre os fenômenos sedimentares diagenéticos e metamórficos de baixo grau, em ambientes de pressões baixas.

As zeólitas são porém mais comuns e típicas de certas zonas e auréolas de alteração hidrotermal. Nas rochas ígneas de natureza basáltica e/ou alcalina são minerais tardios deutéricos e hidrotermais muito comuns, que aparecem substituindo minerais primários, tais como feldspatos e, eventualmente, feldspatóides, ou preenchendo fraturas e cavidades diversas, nestes últimos casos ocorrendo em geral como cristais muito bem desenvolvidos e formados.

A analcima ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$), 4/m $\bar{3}2/m$, apresenta densidade de 2,27 g/cm³. É incluída, pela maioria dos mineralogistas, nos grupos das zeólitas (Grupo 1 de Breck, com a unidade S4R). De fato, é igualmente comum como resultado de atividade hidrotermal, preenchendo fraturas e cavidades, em grande parte dos casos coexistindo com outras zeólitas. Entretanto, a sua estrutura, que tem seme-

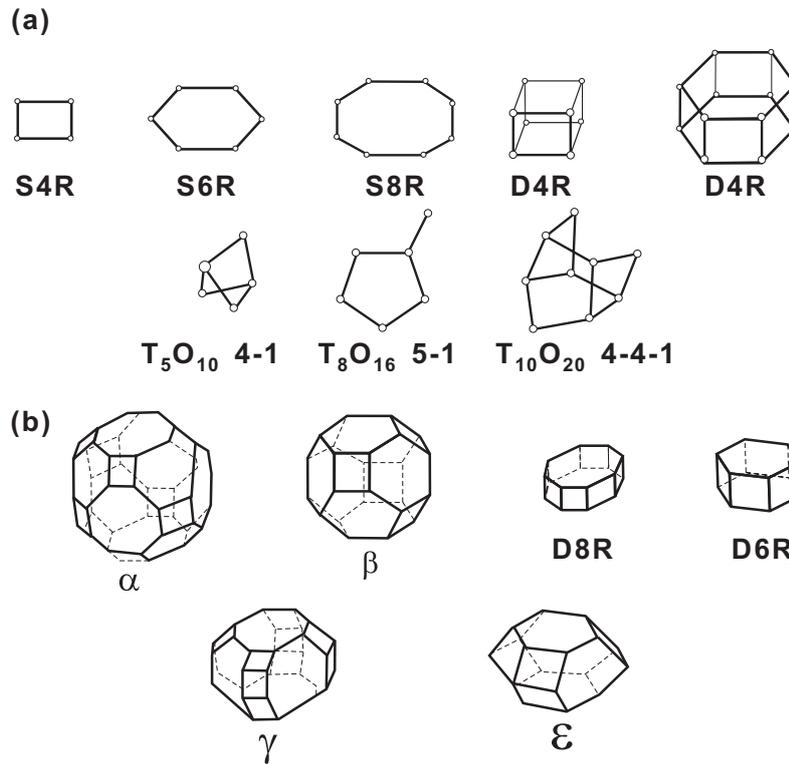
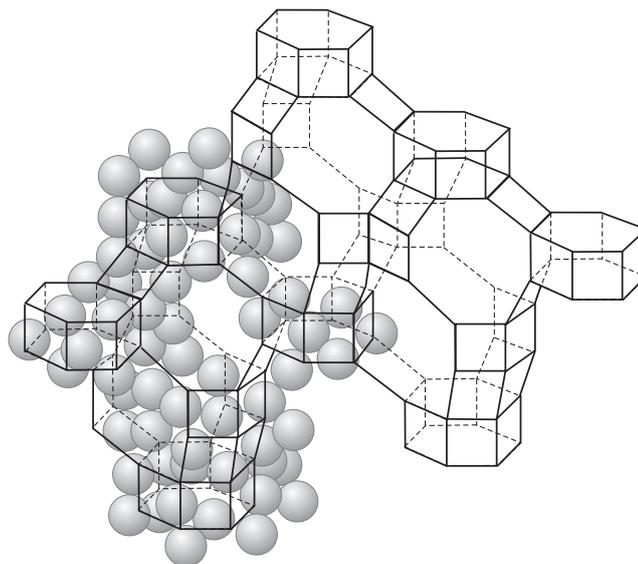


Figura 17. Ilustração das unidades estruturais básicas que constituem as estruturas cristalinas das zeólitas. Anéis tetraédricos (somente o centro do tetraedro é representado) simples e duplos, grupos tetraédricos 4-1, 5-1 e 4-4-1 (a) e grupos poliédricos (b), segundo Mumpton (1975). Abaixo, uma porção da estrutura da chabazita, uma zeólita cálcica formada pela combinação de poliédricos b e anéis duplos D6R (segundo Breck & Smith, 1959, in Klein & Hurlbut Jr., 1993).



lhanças com a da leucita, as proporções entre os cátions constituintes e, em especial, o fato de ocorrer como mineral primário, de cristalização magmática, em algumas rochas alcalinas, sugerem que este mineral também guarde estreitas similaridades com os feldspatóides.

A analcima aparece em geral bem cristalizada na forma de fenocristais em algumas rochas alcalinas ou em fraturas, cavidades e veios hidrotermais, quando apresenta hábito equidimensional trapezoédrico muito característico.

Propriedades especiais e aplicações tecnológicas

O arcabouço estrutural das zeólitas muito aberto, contendo com grandes espaços, e o caráter relativamente fraco das ligações químicas entre os grupos (OH) e os cátions presentes no sítio M que ocupam cavidades e/ou canais na estrutura cristalina e as unidades estruturais fundamentais resultam em diversas propriedades especiais, de grande importância na indústria. As mais importantes são destacadas a seguir:

1. as zeólitas apresentam grande facilidade de desidratação (por exemplo, cerca de 90% da água é perdida por aquecimento em torno de 350° - 400° C) e igual facilidade de rehidratação posterior quando imersas em solução aquosa;

2. apresentam grande capacidade de adsorção catiônica quando anidras, uma vez que a extração das moléculas de H₂O que envolvem (hidratam) parcial ou totalmente os metais alcalinos e alcalinos terrosos nas estruturas secundárias e poliédricas, acarreta excessos de cargas/dípolos elétricos superficiais;

3. apresentam grande habilidade para troca catiônica: uma zeólita rica Ca⁺² quando imersa em solução saturada em Na⁺¹ trocará Ca⁺² por Na⁺¹ com grande facilidade, uma vez que o Ca⁺² está fracamente ligado à estrutura e o potencial químico do Na⁺¹ na solução será comparativamente alto. A capacidade de troca estará também condicionada à relação entre as dimensões do cátion em solução e as dimensões das unidades estruturais secundárias, as quais funcionam como verdadeiras “portas de acesso” para as unidades poliédricas mais espaçadas;

4. considerando-se as propriedades acima e as dimensões das unidades secundárias, não é difícil imaginar que as zeólitas possam executar a função de “peneiras” moleculares ou atômicas, permitindo apenas a passagem de determinadas moléculas ou cátions.

Estas características são responsáveis por importantes aplicações dos minerais das zeólitas em vários campos tecnológicos, como na indústria petroleira, na mineração, em controle ambiental, agricultura, na conservação de energia e em medicina, entre muitos outros (ver exemplos e detalhes em Mumpton, 1977).

A ocorrência de depósitos naturais expressivos de zeólitas é relativamente restrita e muitas delas ainda são pouco conhecidos. Assim, zeólitas sintéticas têm sido produzidas em larga escala. A variedade de compostos cristalinos sintéticos que podem ser obtidos combinando-se as unidades estruturais fundamentais existentes, de modo a cristalizar zeólitas com estruturas dirigidas para finalidades pré-determinadas também incentivou muito a sua produção industrial.

V.1. Observações gerais ao microscópio petrográfico

Ao microscópico, a distinção precisa entre as diferentes zeólitas é difícil e pode ser inviável (ver Tröeger e DHZ). Todos os minerais destes grupos são incolores e apresentam relevo baixo e negativo em relação ao balsamo do Canadá. Os índices de refração de grande parte das zeólitas são inferiores aos do feldspato potássico, mas algumas têm índices comparáveis. As cores de interferência são baixas, variáveis, por vezes superiores às dos feldspatos alcalinos e do quartzo, mas raramente ultrapassam tons amarelo-alaranjadas de primeira ordem. Nas rochas aparecem ora em agregados granulares, ora fibrosos ou mesmo fibro-radiados, em geral intersticiais ou substituindo minerais primários. Cristais idiomórficos aparecem apenas em micro-fraturas e/ou cavidades.

No caso dos agregados granulares e dos cristais melhor formados, a determinação do caráter e do sinal ópticos, bem como o tipo de extinção em cortes (010), pode determinar positivamente diversas zeólitas, ou pelo menos restringir bem as possibilidades. De qualquer forma, técnicas analíticas específicas, particularmente microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X, espectrometria de infravermelho e análise termo-diferencial são os métodos mais adequados para o estudo detalhado destes minerais.

Analcima é incolor, isotropa, com relevo forte negativo ($n = 1,485$). Ao microscópio petrográfico é difícil, senão inviável, distingui-la dos minerais do grupo da sodalita.

VI. QUIMISMO E FÓRMULAS ESTRUTURAIS DE TECTOSSILICATOS

As análises químicas de minerais em que o O é o ânion principal ou único, como é o caso de todos os silicatos, são normalmente expressas na forma de **percentagens em peso de óxidos**. Na prática, com frequência são medidas as **percentagens em peso de elementos**, posteriormente convertidas para percentagens em peso de óxidos considerando-se critérios estequiométricos [por exemplo, a fórmula do feldspato potássico KAlSi_3O_8 pode ser expressa na forma de óxidos: $1/2(\text{K}_2\text{O}) 1/2(\text{Al}_2\text{O}_3) 3\text{SiO}_2$]. Como o O é quantitativamente muito importante, perfazendo entre 20 e 50 % em peso na maioria dos silicatos e as valências ou os estados de oxidação da maioria dos cátions comuns na crosta são em geral constantes (a exceção importante é o Fe, que pode aparecer ora como FeO ora como Fe_2O_3 e em ambos os estados de oxidação em diversos minerais), a utilização de óxidos ao invés de cátions permite em geral avaliar quanto uma análise completa se aproxima de 100% em peso de óxidos, o valor ideal esperado, através de considerações estequiométricas, sem que haja necessidade de se determinar este elemento analiticamente.

Por outro lado, a leitura de dados químicos em óxidos dificulta a visualização dos números ou das proporções entre os cátions presentes e destes com os ânions (por exemplo, 10% em peso de CaO tem bem mais átomos de Ca do que equivalentes 10% de BaO tem de Ba, uma vez que a massa ou peso atômico do Ba é bem superior a do Ca!).

Estruturas cristalinas apresentam proporções constantes entre os sítios atômicos presentes em toda a sua extensão e se quisermos compreender a distribuição dos elementos químicos na estrutura de um composto cristalino qualquer devemos nos habituar a pensar em termos de proporções relativas entre cátions e ânions, no caso mais comum, o O.

As fórmulas KAlSi_3O_8 , $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$, $\text{K}_4\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}$ são todas equivalentes porque as proporções entre K, Al, Si e O são constantes e podemos, em princípio, representar o feldspato potássico por qualquer uma delas. A composição de um mineral é expressa convencionalmente através da sua fórmula mínima, no caso KAlSi_3O_8 .

Na prática, o cálculo de uma fórmula é feito considerando-se o número dos cátions presentes para um número convencional de O. Considera-se, para tanto, **Z**, o número de fórmulas mínimas contidas na cela unitária do mineral. A cela unitária dos feldspatos tem $Z = 4$, portanto o número de O normalmente escolhido é 32, embora o mes-

mo resultado relativo seja obtido se tomarmos 8 ou 16 O e tais valores podem igualmente ser encontrados na literatura. Em outros minerais, como no caso da leucita (KAlSi_2O_6), o número Z é muito grande (= 16) sendo inconveniente usá-lo; nestes casos, os cálculos são efetuados tomando como referência a própria fórmula mínima, com 6 O.

O procedimento descrito a seguir e exemplificado para um feldspato alcalino na Tabela 1 pode ser utilizado para o cálculo de quaisquer outros silicatos anidros em que o Fe aparece em um único estado de oxidação. O cálculo para silicatos hidratados ou com outros ânions envolve etapas adicionais detalhadas nos Apêndices de Deer *et al.* (1992). A seqüência de cálculos indicada pode ser rapidamente efetuada utilizando-se de uma planilha que, uma vez arquivada, poderá ser reutilizada sempre que necessário.

Em quaisquer cálculos cristaloquímicos devem ser consideradas pelo menos três casas decimais; apenas o resultado final poderá ser arredondado, se for conveniente, para duas casas.

Cálculo das proporções catiônicas

1. obtenção de proporções moleculares dos óxidos.

Divide-se a porcentagem em peso de cada óxido da tabela de resultados químicos - convenientemente arranjadas em colunas e em uma ordem decrescente de números de O na molécula de cada óxido apresentado, ver Tabela 2 no item IX.2 - pelo respectivo peso molecular (você pode calcular os pesos moleculares a partir dos pesos atômicos encontrados em qualquer tabela periódica ou utilizar os valores já calculados no volume condensado do Deer *et al.* (1992), pg. 682 – Apêndice 2). O resultado será uma coluna com proporções moleculares ou números de moles;

2. obtenção das proporções catiônicas. A molécula de SiO_2 tem um cátion de Si, mas a molécula de Al_2O_3 tem 2 cátions de Al; desta forma, a proporção catiônica de Si será igual a proporção molecular de SiO_2 , mas a proporção catiônica de Al será o dobro da proporção molecular de Al_2O_3 e assim para todas as outras moléculas presentes na análise. Você terá um segunda coluna com as respectivas proporções catiônicas ou números de cátions;

3. obtenção das proporções de O. Feito de modo análogo ao caso anterior: a proporção de O será igual, o dobro e o triplo das proporções das moléculas de Na_2O , SiO_2 e Al_2O_3 , respectivamente, e assim por diante. Você terá uma terceira coluna com as respectivas proporções

em O ou números de O;

4. obtenção das proporções catiônicas para um número selecionado de O. Calcule a soma de todas as proporções de O (ΣO) obtidas no item anterior. As proporções catiônicas obtidas no item **b** referem-se ao número total de O dado por ΣO . Como queremos calcular as proporções catiônicas um número específico de O (no caso dos feldspatos $O = 32$), devemos recalculamos proporcionalmente os números de cátions obtidos para os 32 O desejados; o que é feito através de uma regra de três simples. Na prática, define-se um fator $F = 32/\Sigma O$ e multiplicam-se as proporções obtidas em **b** por F , o que nos dará o número final de cátions para 32 O. Você terá um quarta coluna com as proporções catiônicas expressas para o número desejado de 32 O.

Obtenção da fórmula estrutural

A fórmula estrutural é a representação da distribuição dos cátions e ânions nos sítios que caracterizam uma determinada estrutura cristalina. No caso dos feldspatos temos dois sítios catiônicos distintos: o sítio tetraédrico T e o sítio maior M. Lembrando que a fórmula geral dos feldspatos é do tipo MT_4O_8 , para os 32 O tomados como referência deveremos ter dezesseis sítios T, logo, a soma de Si e Al (Fe^{3+} , se presente), os cátions que podem preencher tais sítios, deve ser aproximadamente 16. Os cátions grandes, Ca, Na, K, eventualmente Sr, Ba *etc* ocupam os sítios M que serão em número de 4 e a sua soma deve igualmente se aproximar deste valor (ver Tabela 1). A re-

presentação da fórmula estrutural por extenso é feita considerando as frações dos cátions que ocupam cada sítio da estrutura, por exemplo para um oligoclásio poderemos ter $(Ca_{0,8}Na_{3,0}K_{0,2})(Al_{4,8}Si_{11,2})O_{32}$.

Estes procedimentos, ao lado dos totais analíticos expressos em % em peso de óxidos, são extremamente úteis também para a avaliação da qualidade de análises químicas de minerais. Assim, dados analíticos que resultam em números de cátions *significativamente* (além dos erros analíticos normais!) diferentes de 16 e 4 para os sítios T e M, respectivamente, implicam que a análise química considerada não é das melhores, isto é, que existem erros significativos na determinação analítica de um ou mais dos elementos ou que não foram analisados todos os elementos presentes no mineral. Alternativamente, a análise em questão poderá não corresponder a um feldspato!

O procedimento para feldspatóides é análogo e para a leucita, considerando-se 6 O, o número calculado de cátions K (e, eventualmente, outros cátions que o substituam na estrutura) deve se aproximar de 1 e o número de (Si + Al) deve ser próximo de 3.

Cálculo das proporções relativas de membros finais de soluções sólidas

Quando trabalhamos com soluções sólidas é importante saber quais as proporções relativas entre os membros finais que as constituem, bem como representá-las adequadamente. No caso dos feldspatos comuns, desejamos conhecer as proporções relativas das moléculas de An, Or e Ab.

Tabela 1. Exemplo de cálculo de fórmula estrutural para feldspato alcalino (PM = peso molecular, F = fator de conversão para 32 O. Análise simplificada de Deer *et al.* (1992). Referências no texto.

Óxidos	%(peso)	PM	Moles	Cátions	Oxigs.	Cát.(32O)	Fm. Estrut. (32 O)
	A	B	A:B	C	D	CxF	
SiO ₂	65,76	60,08	1,095	Si	1,095	2,189	Si 11,724
Al ₂ O ₃	20,23	101,96	0,198	Al	0,397	0,595	Al 4,251
Fe ₂ O ₃	0,18	159,69	0,001	Fe ³⁺	0,002	0,003	Fe ³⁺ 0,024
BaO	0,63	153,33	0,004	Ba	0,004	0,004	ΣT 15,999
CaO	1,29	56,08	0,023	Ca	0,023	0,023	Ba 0,004
Na ₂ O	8,44	61,98	0,136	Na	0,272	0,136	Ca 0,246
K ₂ O	3,69	94,20	0,039	K	0,078	0,039	Na 2,917
Total	100,22			$\Sigma O = 2,990$			K 0,839
				F = 32/2,990			ΣM 4,007

Tomando-se a fórmula mínima dos membros finais dos feldspatos, verificamos que em cada molécula de An, Ab e Or temos 1 cátion de Ca, 1 de Na e 1 de K, respectivamente. Portanto, as proporções moleculares entre os componentes An, Ab e Or deverão ser exatamente as mesmas que as proporções catiônica de Ca, K e Na calculadas no item anterior.

Fazendo $An + Ab + Or = 100$, teremos:

$$An = 100x_{Ca}/(Ca + Na + K);$$

$$Ab = 100x_{Na}/(Ca + Na + K);$$

$$Or = 100x_{K}/(Ca + Na + K)$$

Assim, para a fórmula $(Ca_{0,8}Na_{3,0}K_{0,2})(Al_{4,8}Si_{11,2})O_{32}$ - que também pode ser escrita como $(Ca_{0,2}Na_{1,75}K_{0,05})(Al_{1,2}Si_{2,8})O_8$ - teremos 20 % de molécula anortítica, 75% albítica e 5% ortoclásica, ou seja, $An_{20}Ab_{75}Or_5$. Estes valores podem agora ser convenientemente representados no diagrama ternário dos feldspatos (Figura 4). Estas relações também podem ser expressas em frações moleculares ao invés de proporções, fazendo $An + Ab + Or = 1$ e escrevendo para a composição acima $An_{0,20}Ab_{0,75}Or_{0,05}$.

A representação em frações moleculares e catiônicas é utilizada na maioria dos estudos físico-químicos e cristalquímicos de quaisquer substâncias cristalinas e deve ser bem conhecida. Nos feldspatos em que outras moléculas são significativas na sua composição, como é o caso de alguns feldspatos com conteúdos significativos de Ba (ou seja, na molécula celsiana, Cs), podemos escrever $An + Ab + Or + Cs = 100$ (ou = 1) e calcular as proporções de cada molécula como acima. No exemplo de cálculo fornecido na Tabela 1, as proporções moleculares serão escritas na forma $An_{6,1}Ab_{72,8}Or_{20,9}Cs_{0,1}$.

VII. RELAÇÕES DE FASES BINÁRIAS SIMPLES PARA OS TECTOSSILICATOS

A representação gráfica dos campos de estabilidade em condições de equilíbrio (em geral admitido como estável) de fases minerais ou sintéticas com base em parâmetros termodinâmicos fundamentais (e.g., pressão, temperatura, composição) é denominada genericamente de **diagrama de fase**.

Termos específicos associados à descrição e ao estudo destes diagramas incluem **sistema físico-químico**, **fase**

e **número de componentes**. Um sistema é uma parte qualquer do universo, dele selecionada ou individualizada, considerada para um objetivo específico de estudo ou experimentação. Uma fase é qualquer parte deste sistema que pode ser individualizada por uma composição química ou estado físico particular e característico. O número de componentes descreve o número de composições químicas distintas para descrever todas as fases presentes no sistema. O diagrama de fase ilustrando a estabilidade dos polimorfos de sílica em função de P e T, apresentado na Figura 2, é um diagrama com um único componente (SiO_2) ou unário, enquanto os diagramas que apresentam os solvus dos feldspatos alcalinos e plagioclásios na Figura 7 correspondem a sistemas binários, constituídos pelos componentes Ab-Or e Ab-An, respectivamente.

As características físico-químicas de um sistema são descritas através de parâmetros de estado. Estes compreendem os parâmetros extensivos, aqueles que são proporcionais extensão ou volume do sistema e, portanto, são aditivos, tais como volume, massa, número de moléculas, energia *etc* e os parâmetros intensivos, aqueles que independem da extensão do sistema e não são aditivos, tais como a pressão litostática, de fluídos, de gases e a temperatura. É interessante notar que razões entre alguns parâmetros extensivos podem resultar em quantidades intensivas; assim, embora a massa e o volume de um sistema qualquer sejam quantidades extensivas, a razão entre elas, a densidade, é intensiva.

Sistemas sob condições de equilíbrio heterogêneo (i.e., sistemas multifásicos nos quais o potencial químico de cada constituinte é o mesmo em cada fase presente) obedecem de forma geral a regra das fases (de Gibbs), que estabelece que os graus de liberdade (F) ou a variância de um sistema equivale à diferença entre o número de variáveis independentes e o número de equações de estado que descrevem aquele sistema.

A forma mais simples de expressar este princípio em termos do número de componentes (C) e de fases (P) de um sistema, nas diversas seções do espaço PTX, é através da equação:

$$F + P = C + 2$$

VII.1

No diagrama da Figura 2, com um único componente (SiO_2), se considerarmos um ponto qualquer dentro da área de ocorrência de uma fase, coesita, por exemplo, dizemos que o sistema se comporta de modo divariante, pois apresenta dois graus de liberdade ($P = 1 \Rightarrow F = 2$). Isto significa que duas variáveis de estado (no caso P e T) devem ser fixadas para definir corretamente aquele ponto no sistema;

também significa que podemos variar naquela área os valores de P e T de modo independente (aleatório) *sem* que o número de fases seja alterado. Sobre a linha que divide o campo da coesita com o quartzo de baixa temperatura, estas duas fases coexistem ($P = 2 \Rightarrow F = 1$), e o sistema é dito univariante, pois fixada uma pressão (ou temperatura) qualquer, a temperatura (ou pressão) estará automaticamente definida; em outras palavras não podemos variar P e T de forma independente como no caso anterior ou sairemos da linha e uma daquelas fases necessariamente desaparecerá. O ponto triplo, em que coexistem coesita, quartzo de baixa e quartzo de alta, apresenta $F = 0$, sendo um ponto invariante, e qualquer alteração da pressão ou da temperatura causará o desaparecimento de uma ou duas entre aquelas três fases.

Na prática, a maioria das paragêneses minerais encontradas nas rochas segue um caso particular da regra das fases: a denominada regra das fases mineralógicas (de Goldschmidt). Uma vez que as paragêneses minerais naturais são estáveis dentro de certos intervalos de P e T antes que para valores P e T específicos, teremos quase sempre $F = 2$ e, portanto, $P = C$, ou seja, o número de fases será em geral igual ao número de componentes presentes no sistema.

Embora grande parte dos diagramas de fase possam ser elaborados através de considerações e cálculos termodinâmicos, a maioria deles resulta de experimentação em laboratório. Devido às limitações experimentais, tais sistemas consideram em geral um número reduzido de componentes, dificultando por vezes comparações diretas com os processos naturais, mas nem por isto deixam de ser *fundamentais* em quaisquer estudos de mineralogia, petrologia, metalurgia, cerâmica *etc.*

Não é o objetivo deste texto se aprofundar no estudo de diagramas de fase, mas uma breve introdução é relevante para fundamentar certas características que serão observadas nas lâminas de rocha. Serão apresentados sistemas binários (dois componentes + temperatura) simples de tipo Temperatura vs Composição (TX, uma seção *isobárica* no espaço PTX, portanto para $P = \text{constante}$) constituídos por uma fase silicática fundida e uma ou mais fases cristalinas que têm aplicação mais imediata para o entendimento de certos processos de cristalização a partir de fusões e recristalização em estado sólido.

Deve ser salientado que, nas seções isobáricas do espaço PTX que serão estudadas, como o parâmetro intensivo P é constante, o número de equações de estado necessário para descrevê-las será diminuído de 1 e a regra das fases deverá ser utilizada na forma $F + P = C + 1$. Todos os diagramas a serem discutidos representam condições de

pressões litostáticas ou de fluidos relativamente baixas (1-2 kbar).

Existem diversas formas, algumas sofisticadas, de analisar ou “ler” diagramas de fase; utilizaremos a mais simples, que analisa o comportamento do sistema à medida que alteramos a temperatura, a partir de uma composição inicial de referência, a exemplo do que foi feito quando do estudo dos fenômenos de exsolução dos feldspatos alcalinos (Item III 4, Figura 10).

VII.1. Sistemas eutéticos simples: o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$

O sistema binário mais simples é o que considera a cristalização de duas fases puras, totalmente imiscíveis, a partir de uma mistura ideal de dois componentes quaisquer A e B. O exemplo aqui selecionado é o diagrama $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$, representado na Figura 18.

São distintos no diagrama três campos ou áreas principais: um campo onde existe apenas fundido, representado por **L**; um campo onde coexistem fundido e fases cristalinas, **L + C** (por exemplo, **L + albita**, **L + tridimita**) e um terceiro onde coexistem duas fases cristalinas, **C** (albita + tridimita). As linhas (curvas no espaço PTX) que separam os campos L e (L + C) são denominadas *linhas (curvas) de liquidus*, enquanto as que separam (L + C) de C de *linhas (curvas) de solidus*. Naturalmente, em temperaturas superiores às do *liquidus* somente existe fusão no sistema e em temperaturas inferiores às do *solidus* somente existe matéria sólida.

Misturas progressivas entre $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e SiO_2 - representadas no eixo composicional X por pontos intermediários e cuja composição pode ser obtida a qualquer momento através da regra dos segmentos proporcionais - apresentarão temperaturas de fusão sempre menores que as correspondentes para os compostos puros, uma decorrência de princípios termodinâmicos básicos que devem ser bem conhecidos. Assim, a adição progressiva de SiO_2 em $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ diminui progressivamente a temperatura de fusão e de cristalização da mistura; efeito análogo é causado pela adição de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ em SiO_2 e à medida que nos afastamos de cada um destes extremos puros, as temperaturas de *liquidus* diminuem progressivamente em sentido contrário até se interceptarem em um ponto, denominado **ponto eutético**.

A equação de Clayperon, relacionando P e T, mostra que acréscimos na pressão litostática causam incrementos proporcionais nas temperaturas de fusão e de cristali-

zação de uma mistura X qualquer; por outro lado, a adição de H_2O no sistema e conseqüente incremento na pressão de água (P_{H_2O}), tem efeito oposto, uma vez que estamos adicionando um terceiro componente.

Sólidos e fusões em equilíbrio estável estão também em equilíbrio térmico e as suas posições sobre o *liquidus* e sobre o *solidus*, respectivamente, em qualquer instante estarão sempre sobre as mesmas linhas isotermiais ou isotermas, as quais são paralelas ao eixo composicional X. Lembrando deste princípio, podemos ler diretamente no diagrama quais fases estão presentes em equilíbrio para quaisquer temperaturas desejadas.

A cristalização da albita e dos polimorfos cristobalita e tridimita neste sistema pode ser visualizada considerando o exemplo uma composição inicial X, na temperatura inicial T_x . A composição X expressa através de proporções em peso dos componentes $NaAlSi_3O_8$ e SiO_2 , é lida diretamente no eixo composicional X, aplicando-se a regra da balança se necessário. Quando a temperatura do sistema decresce para T_1 , a projeção da composição X intercepta a linha de *liquidus* e inicia a cristalização de cristobalita (de alta temperatura). Na temperatura T_1 , a cristobalita previamente formada se transforma em tridimita (de alta), o polimorfo estável para temperaturas inferiores a T_1 . A qualquer instante, a composição da fusão em equilíbrio com a tridimita que cristaliza é dada pela interseção da linha paralela ao eixo X para a temperatura de referência com a linha de *liquidus*. Assim, para a temperatura T_2 a composição da fusão é dada diretamente pela projeção do ponto L_2 sobre o eixo composicional.

À medida que a temperatura diminui, a composição do fundido se empobrece em SiO_2 , uma vez que este componente é consumido para a formação da tridimita. A proporção entre as quantidades de fundido e de material cristalino, tridimita, pode ser também obtida através da regra da balança, considerando os respectivos segmentos proporcionais; na temperatura T_2 , por exemplo, a proporção em peso de tridimita equivale à razão PL_2/L_2T_2 e a de fundido à PT_2/L_2T_2 .

Quando a temperatura T_E é alcançada, inicia a cristalização de albita que se junta à tridimita; neste ponto, coexistem fundido de composição L_E , tridimita e albita. Observe que a composição da fusão L_E , bem como as proporções relativas que cristalizam de albita e tridimita, permanecem constantes até a cristalização se completar, uma decorrência natural da regra das fases, já que neste ponto $F = 0$ ($C = 2, P = 3$).

O ponto E é o ponto eutético e, nele, a composição do fundido, L_E , é exatamente igual à composição global dos cristais que se formam (albita + tridimita). Esta composição

expressa pelas proporções das fases que cristalizam, é denominada de composição eutética. É importante ter claro que, neste ponto, todo o material fundido existente é esgotado com a cristalização de albita e tridimita enquanto a temperatura do sistema permanece constante.

A reação $L_E = Ab_{(C)} + Td_{(C)}$ ($T = \text{constante}$) é uma reação de cristalização eutética, também denominada congruente. Esgotado todo o fundido eutético, a temperatura pode diminuir novamente, e, em equilíbrio, a tridimita será convertida para quartzo de alta e este, após, para quartzo de baixa quando for ultrapassada a isoterma de $573^\circ C$ (ver também Figura 2).

Se partirmos de uma composição inicial distinta, por exemplo, rica no componente $NaAlSi_3O_8$, a cristalização será naturalmente iniciada com a formação de albita a qual, chegado o ponto eutético, será acompanhada pela tridimita.

Algumas conclusões simples que podem ser extraídas e generalizadas da análise deste diagrama (com P constante) são:

1. quaisquer composições intermediárias entre SiO_2 e $NaAlSi_3O_8$, necessariamente complementarão a sua cristalização no ponto eutético;

2. a ordem de cristalização no sistema, ou seja, a seqüência das fases que cristalizam, depende exclusivamente da composição inicial.

Situações em que a temperatura decresce rapidamente e que não permitem que o equilíbrio estável seja atingido, também podem ser qualitativamente avaliadas. Assim, em alguns casos poderemos encontrar cristais de cristobalita meta-estáveis juntamente com a tridimita, bem como cristobalita, tridimita e quartzo de baixa, sob temperaturas inferiores a $573^\circ C$. Abaixo da isoterma de $270^\circ C$, a cristobalita de alta (temperatura) inverte diretamente para cristobalita de baixa e, abaixo de $130^\circ C$, a tridimita de alta passa para tridimita de baixa.

Os intercrescimentos (micro-)granofíricos entre feldspatos alcalinos ou plagioclásios sódicos e quartzo descritos nos itens anteriores e observados em seções delgadas de rochas podem ser explicados, em sua grande maioria, através de cristalização eutética da fração residual de magmas de composição granítica, originados seja por baixo grau de fusão de rochas sílicas, seja pela diferenciação magmática de magmas básico-intermediários mais volumosos.

VII.2. Sistemas peritéticos simples: o sistema $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{-SiO}_2$

Este caso é exemplificado com o sistema $\text{KAlSi}_2\text{O}_6\text{-SiO}_2$ (Figura 19). A característica deste sistema, quando comparado ao caso anterior, está na presença de uma fase adicional de composição fixa, intermediária entre KAlSi_2O_6 e SiO_2 : KAlSi_3O_8 , de acordo com a reação indicada no item sobre as relações químicas entre feldspatos e feldspatóides.

A cristalização de uma composição inicial X se inicia na temperatura T_c e evolui como no exemplo anterior, isto é, à medida que a proporção de cristais de leucita aumenta, a composição do fundido migra sobre a curva do *liquidus* em direção a composições mais ricas em sílica. Quando se atinge a temperatura T_p , em que o *liquidus* se encontra no ponto P do diagrama, o excesso existente em sílica é faz com que a leucita previamente formada torne-se instável e reaja com a fusão para formar feldspato potássico, enquanto a temperatura permanece constante (observe que no ponto peritético $F = 0$, uma vez que temos $P = 3$ e $C = 2$ em uma seção iosobárica).

A reação leucita + L_p = feldspato potássico é uma reação peritética, incongruente, de cristalização, porquanto o sólido (leucita) previamente formado reage com o fundido para formar um segundo sólido (feldspato), composicionalmente distinto do primeiro. O ponto P é denominado ponto peritético e a temperatura na qual ocorre a reação de temperatura peritética. Ambos são característi-

cos do sistema considerado. Após a conversão total de leucita em feldspato potássico *se houver sobre* de fundido, com a diminuição adicional da temperatura a cristalização prossegue normalmente com precipitação de feldspato potássico, chegando-se ao ponto eutético, onde a tridimita de alta cristaliza junto o feldspato como nos casos de sistemas eutéticos simples.

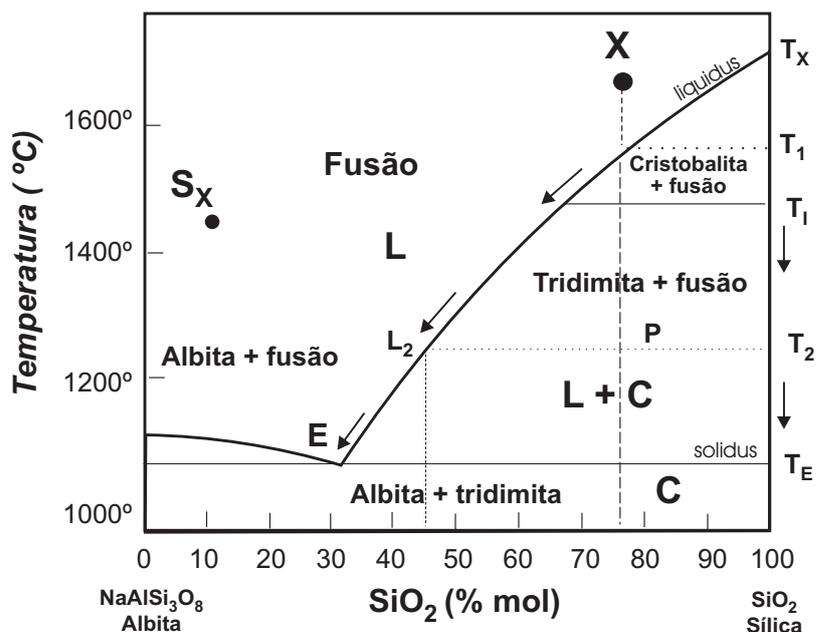
A análise detalhada deste exemplo, considerando condições de equilíbrio estável, permite concluir que:

1. a cristalização de fundidos com composições situadas entre leucita e feldspato potássico (fusões insaturadas em sílica!) resultarão em agregados constituídos por leucita e feldspato potássico. Parte da leucita inicialmente formada será consumida junto com todo o fundido disponível para formação de feldspato potássico;

2. composições iniciais coincidentes com feldspato potássico ($X = \text{KAlSi}_3\text{O}_8$, saturadas em sílica) resultarão em uma fração sólida final constituída apenas por feldspato potássico. Composições deste tipo cristalizarão leucita em um primeiro estágio e, no ponto peritético, toda a leucita formada e todo o fundido restante se combinarão para formar feldspato potássico;

3. composições iniciais localizadas entre feldspato potássico e a projeção do ponto peritético (saturadas em sílica) resultarão em sólidos finais compostos por feldspato potássico e alguma tridimita de alta. Toda a leucita previamente cristalizada reagirá com parte do fundido para formar feldspato potássico, a parte do fundido restante con-

Figura 18. Relações de fase em diagrama T-X (isobárico, $P = \text{cte}$) para o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$. E é o ponto eutético. Cristobalita e tridimita correspondem aos polimorfos de SiO_2 estáveis às temperaturas representadas (ver Figura 2). Ver referências e explicações no texto. Modificado de Tuttle & Bowen (1958).



tinuará a cristalizar feldspato potássico normalmente até atingir o ponto eutético, onde tridimita a ele se junta;

4. composições iniciais localizadas entre as projeções dos pontos peritético e eutético cristalarão inicialmente feldspato potássico e terminarão no ponto eutético com a cristalização simultânea de tridimita, como no exemplo da evolução de sistemas eutéticos simples, já analisados. A situação análoga ocorrerá para as composições localizadas entre o ponto eutético e o extremo SiO₂, mas neste caso, cristobalita e tridimita serão as primeiras fases a cristalizar da fusão.

A análise deste diagrama demonstra que leucita e quartzo não podem coexistir em equilíbrio estável. Relações de fase entre nefelina(-Na) e SiO₂ são definidas por dois sistemas binários eutéticos unidos pelo membro intermediário albitico (NaAlSi₃O₈): um insaturado, NaAlSi₄O₈-NaAlSi₃O₈, outro saturado NaAlSi₃O₈-SiO₂. A composição intermediária da Albita é um *máximo termal* (uma *barreira térmica*) nestes diagramas, de modo que não é possível passar-se de um lado para o outro durante a cristalização, uma vez que esta implica em *diminuição* de temperatura.

Estas relações de fase fundamentam a assertiva, já adi-

antada, de que *quartzo e feldspatóides não coexistem em equilíbrio estável*.

Em condições de cristalização em desequilíbrio (ou *equilíbrio não estável*), entretanto, as reações peritéticas, a exemplo das transformações polimórficas reconstrutivas e de ordem-desordem, podem não se completar e fases meta-estáveis poderão permanecer no sistema.

No caso estudado, parte da leucita pode permanecer no sistema por questões meramente cinéticas (não houve tempo suficiente para completar a reação peritética), ou ainda pela impossibilidade física da reação progredir: a cristalização de feldspato potássico formado às expensas da leucita e sua precipitação diretamente sobre ela, que funcionaria como um substrato (*germe*) cristalino pode gerar um manto (*armadura*) de feldspato ao seu redor, inviabilizando contato entre os cristais de leucita e a fusão. Adicionalmente, a leucita formada poderia ter sido fisicamente *extraída* do sistema. Considerando estes exemplos, é pelo menos teoricamente possível encontrar restos corroídos de leucita preservados em cristais de feldspato potássico em algumas rochas sieníticas. Adicionalmente, frações residuais saturadas poderiam em algumas circunstâncias derivar da cristalização de fusões originais

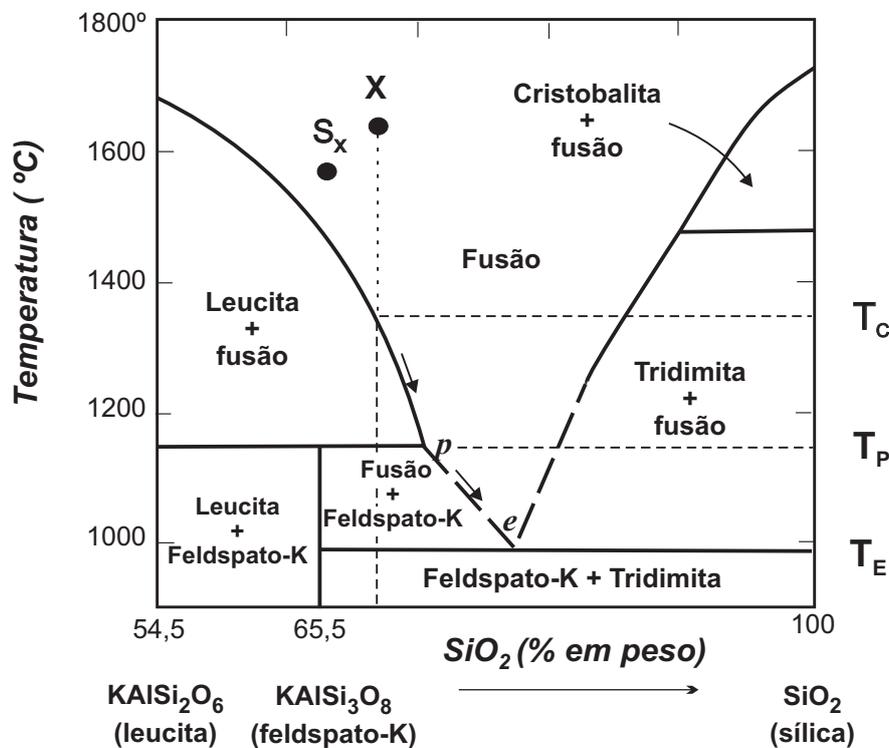


Figura 19. Relações de fase para o sistema $KAlSi_2O_6-SiO_2$. **P** é o ponto peritético e **e** é o ponto eutético. O polimorfo do feldspato potássico representado corresponde, naturalmente, à sanidina (ver Figura 10), enquanto os da sílica são a cristobalita e a tridimita. Ver referências no texto. Modificado Schairer & Bowen, 1955, in Deer et al., 1992.

insaturadas.

Situação similar não será possível no caso do sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2$.

VII.3. Sistemas com solução sólida completa: o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

O diagrama apresentado na Figura 20 representa o caso de um binário em que existe solução sólida completa; este exemplo considera os membros finais $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Ao contrário dos casos anteriores, estes compostos são perfeitamente miscíveis pela substituição $\text{NaSi} \leftrightarrow \text{CaAl}$ e, portanto, qualquer composto cristalino intermediário entre estes extremos caracteriza uma fase possível e única no sistema para uma determinada temperatura. Naturalmente, as temperaturas de cristalização de quaisquer fases intermediárias estarão situadas entre as temperaturas de cristalização dos membros finais.

A cristalização de uma composição X neste diagrama se inicia na temperatura T_c com a precipitação de cristais com composição C_{ss} (ss significa solução sólida). Com a diminuição progressiva de temperatura, a composição do fundido caminha ao longo da curva de *liquidus* e a composição de todos os cristais formados caminha mais ou menos paralelamente ao longo da curva dos *solidus*, ou seja, os cristais previamente formados

se reequilibram continuamente com o *liquidus* e para uma temperatura qualquer todos os cristais apresentarão a mesma composição, uma vez que composições dos *liquidus* e *solidus* em equilíbrio estão sob a mesma temperatura. Por exemplo, na temperatura T_1 , sólidos de composição C_{1ss} estão em equilíbrio com o fundido L_1 . A proporção relativa entre eles para esta temperatura pode ser obtida como nos exemplos anteriores, ou seja, a percentagem relativa de cristais de composição C_{1ss} na mistura para a temperatura T_1 será dada por $C_{1ss}(\%) = 100 * L_1 X_1 / L_1 C_{1ss}$ e a de fusão por $L_1(\%) = 100 * X_1 C_{1ss} / L_1 C_{1ss}$. A cristalização será completada quando a composição do último sólido C_{Fss} coincidir com a composição inicial do sistema X; o último fundido a cristalizar apresentará naturalmente a composição L_F .

Se a cristalização não ocorre em condições de equilíbrio por questões cinéticas em que a velocidade de cristalização supera a velocidade com que os cristais progressivamente formados reagem e se reequilibram com o fundido, o resultado final será cristais com **zonamento composicional normal** e, passando-se dos núcleos para as bordas de cada um dos cristais, serão verificadas composições progressivamente mais ricas na molécula de Ab. É evidente que, nestes casos, os últimos sólidos que cristalizam não apresentarão a mesma composição que a do sistema inicial, como no caso acima.

Assim como em quaisquer outros diagramas de fase,

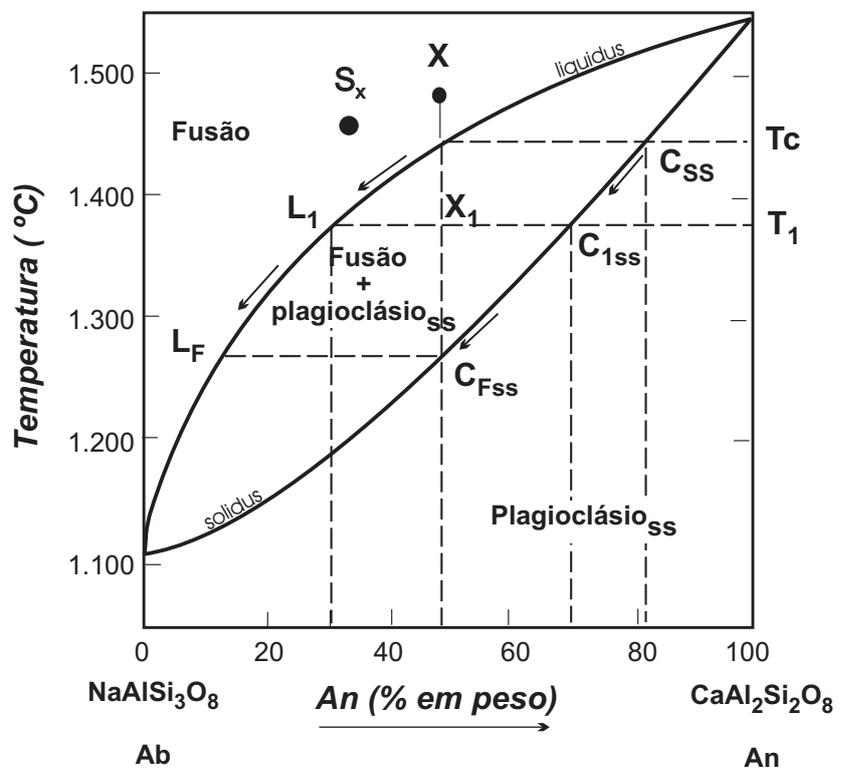


Figura 20. Diagrama de fase simplificada para o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. As curvas de solvus conhecidas (ver Figura 7) não estão representadas. Ver referências no texto. Modificado de Bowen (1913), in Deer et al. (1992).

variações progressivas ou flutuantes dos parâmetros intensivos de cristalização (e.g., pressão litostática, de fluidos) resultarão em alterações na forma das curvas de *liquidus* e *solidus* e especialmente nas temperaturas de cristalização. No caso do sistema Ab-An, variações deste tipo poderão gerar plagioclásios com zonamentos composicionais invertidos (núcleos mais ricos em Ab), bem como zonamentos oscilatórios (recorrentes) mais complexos.

VII.4. Sistemas com solução sólida parcial e ponto de mínimo: o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8

Ao contrário do caso anterior, os componentes $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ e KAlSi_3O_8 são apenas parcialmente miscíveis,

constituindo soluções sólidas parciais nos ambientes geológicos mais comuns. O diagrama de fase correspondente (Figura 21) tem semelhanças e os mecanismos de cristalização são similares aos descritos para o sistema com solução sólida completa exemplificado através da série dos plagioclásios. A parte subsólida deste diagrama, com o *solvus* característico do sistema, também já foi analisada no item III. 4, Figura 10.

O aspecto típico deste diagrama e similares é a presença de um **ponto de mínimo (M)**. Quando a composição de um fundido qualquer chega a este ponto - L_m -, todo o fundido restante cristaliza na forma de uma fase única C_{ss} de composição igual a do fundido L_m , sob temperatura constante, a qual corresponde à **temperatura de mínimo** do sistema. Pontos de mínimo são similares aos eutéticos no sentido que a composição global das fases sólidas é igual à composição (fixa) do *liquidus* de mínimo e eutético, respectivamente, e que as temperaturas de cristalização per-

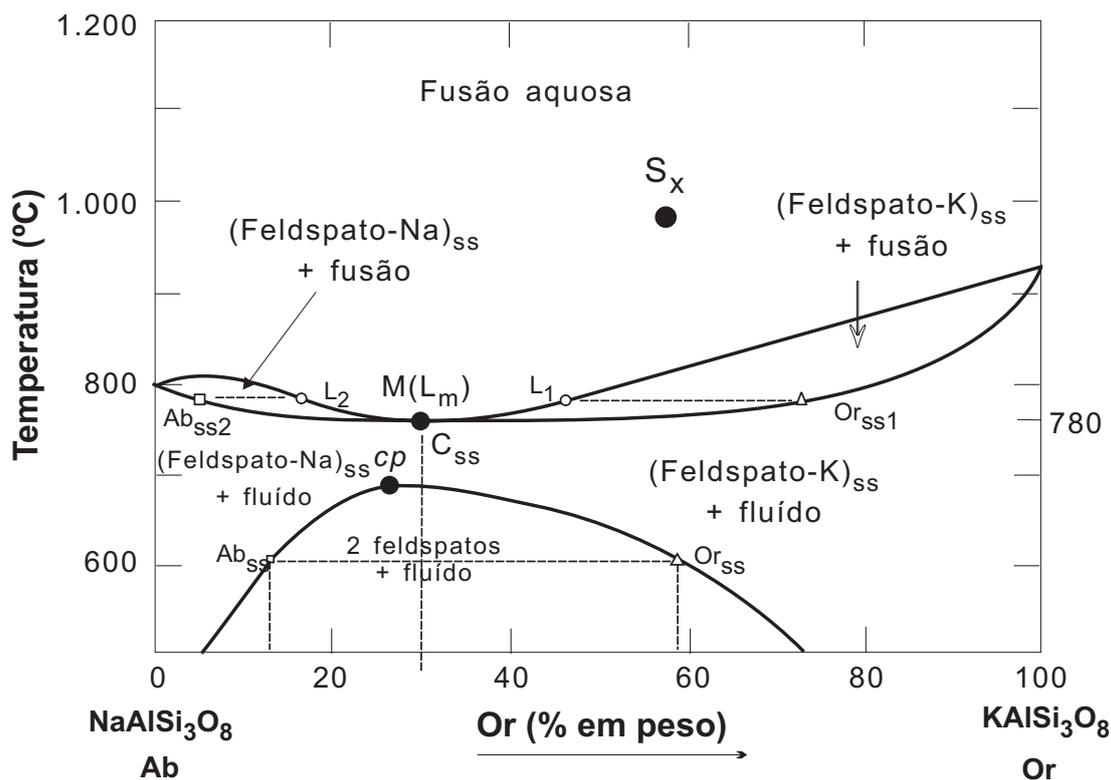


Figura 21. Relações de fase para o sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 (para pressões litostáticas e de fluidos < 2 kbar). O ponto **M** corresponde ao ponto de mínimo e **cp** é ponto crítico do *solvus* (ponto de temperatura mais elevada). Círculos e triângulos vazios representam composições de fundido e de sólidos em equilíbrio (ver referências no texto). Modificado de Tuttle & Bowen (1958).

manecem fixas até que todo o fundido se cristalice; por outro lado, contrastam fortemente no sentido de que no primeiro caso cristaliza um único sólido, representado por uma solução sólida, enquanto um ponto eutético envolve a cristalização conjunta de fases não miscíveis entre si.

Naturalmente, valem para este diagrama as mesmas observações relativas à possibilidade de desenvolvimento de zonamentos composicionais. É interessante ressaltar que, no caso das composições originalmente mais albiticas (à esquerda de **M**), os zonamentos normais, decorrentes da diminuição da temperatura, serão caracterizados por enriquecimento progressivo na molécula de ortoclásio em direção às bordas dos cristais, enquanto que as fusões originalmente mais ricas em Or (à direita de **M**) tendem a evoluir para composições progressivamente mais ricas em Ab.

O efeito da introdução de H₂O tem como resultado o abaixamento das temperaturas de fusão e de cristalização, como destacado anteriormente e, portanto, as curvas de liquidus e solidus no diagrama se deslocam em direção às temperaturas menores, mas o mesmo não acontece com a curva de solvus. Para pressões de H₂O da ordem de 2,5 Kbar ou superiores, a curva de solidus interceptará a curva de solvus e o ponto de mínimo se converterá em um ponto eutético, possibilitando a cristalização simultânea de dois feldspatos: um albitico, outro potássico.

Após a cristalização primária a partir do *liquidus*, outras fases feldspáticas poderão se formar através dos processos de exsolução em estado sólido.

PARTE B

VIII. ATIVIDADES PRÁTICAS AO MICROSCÓPIO PETROGRÁFICO

Nas atividades práticas a serem desenvolvidas ao microscópio petrográfico tenha sempre ao seu lado o guia do Tröeger, ou o livro de DHZ. O primeiro destes reúne tabelas muito completas, esquemas morfológicos e cristalográficos tridimensionais com orientação ótica e diagramas determinativos completos para a maioria dos minerais observados em rocha. Aprenda a utilizá-lo no dia a dia e utilize-o sempre.

Seja prático nas suas descrições esquematizando, sempre que possível, quadros comparativos das propriedades ópticas verificadas e também fazendo desenhos ilustrativos

dos aspectos texturais e micro-estruturais mais típicos encontrados. Otimize também o seu tempo e para cada grupo mineral estudado dê especial atenção às propriedades que lhe sejam mais diagnósticas.

1. Nas lâminas _____ pode ser observado o mineral quartzo. Estude atentamente estas seções e responda:

Quais as características microscópicas (morfológicas e ópticas) mais destacadas nos grãos de quartzo com polarizador inferior? Com os polarizadores cruzados?

Como você classificaria o relevo do quartzo em relação ao Bálsamo do Canadá? Qual é a cor de interferência do quartzo? Qual é o atraso correspondente?

Quais as diferenças mais marcantes nas propriedades morfológicas e ópticas dos grãos de quartzo observados nas diferentes lâminas? Em quais delas existem evidências da cristalização primária de quartzo de alta temperatura?

Qual a é seção mais adequada para a obtenção de figuras de interferência de eixo óptico centrado? Faça diversas figuras para as diferentes lâminas e compare os resultados.

Ps. Você tem a sua disposição seções especiais de quartzo com cortes paralelos, perpendiculares e quaisquer em relação ao eixo cristalográfico **c**. Use-as adequadamente.

2. Nas lâminas _____ você encontra, além de quartzo, calcedônia e outras variedades de sílica. Descreva rapidamente suas principais características morfológicas e ópticas.

3. Nas lâminas _____ ocorrem, como minerais incolores essenciais de relevo baixo, feldspatos e quartzo.

Quais são os feldspatos presentes em cada seção? Quais as principais características morfológicas (hábito, clivagens *etc*) e ópticas (relevo, birrefringência, atraso *etc*) dos feldspatos encontrados sob polarizador inferior e polarizadores cruzados?

Compare o relevo, a birrefringência, o caráter óptico e o grau de alteração entre os feldspatos e destes com o quartzo (ver Figura 12 e Tröeger). Quais as principais diferenças?

Como varia a birrefringência no grupo dos feldspatos? Em quais casos ela pode ser diagnóstica e de auxílio?

Como você pode distinguir feldspatos potássicos de plagioclásios? Qual o tipo de feldspato potássico que você encontrou em cada seção? Quais características podem ser utilizadas para diferenciar quartzo de feldspatos

potássicos? e de plagioclásios?

Quais são os cortes mais adequados para observar: a geminação polissintética da Albita? a geminação polissintética do Periclínio? ambas simultaneamente? a geminação simples de Carlsbad? Faça desenhos com auxílio dos esquemas apresentados no Tröeger, ilustrando estas geminações em cortes aproximadamente paralelos (010), (001) e (100). No último destes casos [planos (100)] indique os eixos cristalográficos, ópticos, os planos de clivagem e as geminações possíveis.

Como se diferenciam as geminações da Albita e do Periclínio quando aparecem combinadas em microclínios e em plagioclásios?

Nos cristais de plagioclásio, verifique em cada caso se estão presentes as geminações combinadas de Carlsbad e da Albita e justifique.

Quais seções apresentam intercrescimentos pertíticos, antipertíticos e mesopertíticos? Como diferenciar os intercrescimentos pertíticos dos antipertíticos? Faça desenhos ilustrativos destacando a morfologia dos intercrescimentos observados.

Quais seções apresentam intercrescimentos mirmequíticos? Como você os reconheceu e quais as suas relações com os feldspatos potássicos e plagioclásios presentes na seção? Faça desenhos ilustrativos.

Quais seções apresentam intercrescimentos granofíricos? Como você os reconheceu? Quais são as fases minerais envolvidas e como foram reconhecidos?

4. Nas seções _____ identifique o plagioclásio presente e descreva as principais características morfológicas e ópticas observadas sob polarizador inferior e com polarizadores cruzados.

Procure cortes aproximadamente (100) em que você observa geminações da Albita e/ou Albita e Carlsbad combinadas. Faça desenhos esquemáticos dos grãos selecionados, indicando em cada caso os vetores correspondentes às direções privilegiadas associadas aos raios rápidos (Vg) e lento (Vp) de vibração da luz nestes cortes, em dois indivíduos adjacentes. Com auxílio dos esquemas apresentados no Tröeger, correlacione estas direções com as seções e eixos principais do elipsóide óptico.

Determine as composições (% mol de An) dos cristais de plagioclásio observados nestas lâminas, aplicando os três métodos expostos no item III.6 e na Figura 12. Faça, em cada caso, desenhos que ilustrem o procedimento adotado, acompanhados dos cálculos e resultados obtidos.

Quais os métodos mais indicados em cada caso? Como

você diferenciou ao microscópio petrográfico oligoclásio cálcico de albita nas lâminas observadas de rochas graníticas?

5. Nas lâminas _____ coexistem, entre os minerais incolores, feldspatos e nefelina, além de outros minerais félsicos como sodalita, zeólitas e cancrinita.

Qual feldspato presente? Quais as suas características morfológicas e ópticas mais típicas? Faça desenhos das seções mais representativas. Verifique o seu caráter óptico e o ângulo 2V.

Quais as características morfológicas e ópticas da nefelina observadas na seção? Qual o seu caráter e sinal óptico? Compare o relevo da nefelina e do feldspato.

Quais características podem ser utilizadas para diferenciar nefelina de feldspato alcalino nestas seções?

Como diferenciar positivamente nefelina de plagioclásio? de quartzo?

Quais características ópticas permitiram identificar a(s) zeólita(s) presente(s) nas seções estudadas?

Quais as características mais marcantes da sodalita presente na seção estudada? da cancrinita?

Na lâmina _____ ocorrem plagioclásio e leucita entre os minerais incolores. Descreva as principais características morfológicas e ópticas da leucita. Como diferenciá-la da nefelina?

6. Faça um quadro esquemático geral ressaltando as características morfológicas e ópticas *mais diagnósticas que você observou* nas diversas lâminas de rocha estudadas e que permitem diferenciar ao microscópio feldspatos alcalinos, plagioclásios, quartzo e feldspatóides.

PARTE C

IX. EXERCÍCIOS DIVERSOS

IX.1. Questões gerais

1. Explique porque o quartzo β não pode ser encontrado em temperaturas ambientes, enquanto são conhecidas diversas ocorrências de coesita. Amplie a sua discussão

para o caso do feldspato sanidina.

2. Discuta as principais razões para a existência de solução sólida completa na série dos plagioclásios, mas apenas parcial nas séries dos feldspatos alcalinos.

3. Quais as características mais importantes das estruturas dos feldspatos? Explique a presença das clivagens pinacoidais típicas nestes minerais.

4. Porque os minerais do grupo dos feldspatos se geminam com tanta frequência? Feldspatos com simetria monoclinica podem apresentar geminações polissintéticas normais como as Leis da Albita e do Periclínio? Porque?

5. Explique as principais características estruturais dos minerais dos grupos das zeólitas, destacando as propriedades decorrentes de interesse maior para a indústria.

6. Procure bibliografia especializada e discuta alguns exemplos mais típicos do uso de quartzo, feldspatos, feldspatóides e zeólitas na indústria.

7. Explique a partir de dados químicos e de diagramas de fase porque feldspatóides não coexistem em equilíbrio estável com quartzo.

IX.2. Quimismo de feldspatos

Na Tabela 2., a seguir, são fornecidas análises completas para diversos feldspatos homogêneos. Calcule as fórmulas estruturais com base em 32 O.

A partir destas fórmulas calcule as proporções relativas das moléculas de An, Ab e Or e represente-as no diagrama ternário dos feldspatos.

Classifique quimicamente os minerais representados por cada análise.

IX.3. Cristalização, exsolução e polimorfismo em feldspatos alcalinos

Considere uma fusão homogênea com composição igual à representada pelo feldspato alcalino de número 1 (F1) do Exercício IX.2. Represente esta composição no diagrama de fase da Figura 21 e explique detalhadamente a sua cristalização em equilíbrio estável. *Observe que no diagrama da Figura 21 as fases são representadas em percentagens em peso dos componentes Ab e Or. Deve-se, antes de aplicá-lo, converter os resultados moleculares obtidos nos equivalentes em peso!*

A seguir, com auxílio da superfície de *solvus* dos feldspatos alcalinos, melhor detalhada na Figura 7, e considerando também as informações gerais representadas na Figura 10, explique detalhadamente o comportamento estrutural e as variações composicionais esperadas sob condições de resfriamentos muito rápido e lento, respectivamente.

No caso de resfriamento lento, indique o estado estrutural e a composição das fases presentes em equilíbrio estável a 500° C e, utilizando segmentos proporcionais (*regra da balança*), estime as proporções relativas entre elas.

Qual a temperatura mínima previsível para a cristalização primária do feldspato alcalino F1?

Tabela 2. Análises representativas para o grupo dos feldspatos (simplificadas de Deer et al., 1992). *bd* = abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

Óxido (% peso)	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5
SiO ₂	66,97	64,94	67,84	64,10	52,42
Al ₂ O ₃	18,75	16,74	19,65	22,66	29,70
Fe ₂ O ₃	0,88	2,56	0,03	0,14	0,36
CaO	0,36	0,03	<i>bd</i>	3,26	12,65
Na ₂ O	7,88	0,79	11,07	9,89	4,01
K ₂ O	5,39	15,33	0,29	0,05	0,21
Total	100,23	100,39	98,88	100,10	99,35

IX.4. Aplicações da difratometria de raios X ao estudo dos feldspatos alcalinos

Este exercício é relativamente extenso e, para que possa ser bem aproveitado, os conceitos fundamentais relativos à metodologia de difratometria de raios X devem ser revisados e os temas tratados nos itens III.3. e III.4. devem ser estudados cuidadosamente.

Os conceitos relevantes de difratometria para estes exercícios envolvem o conhecimento da Lei de Bragg e da leitura e interpretação de difratogramas de raios X. A Lei de Bragg é expressa através da equação $n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta$, em que $d_{(hkl)}$ é a distância entre dois planos consecutivos da família (hkl) e 2θ é o ângulo instrumental para o qual esta família de planos produziu interferência construtiva dos raios X difratados, ou seja, um máximo de intensidade, ou um “pico”. λ corresponde ao comprimento de onda dos raios X utilizado, uma quantidade conhecida, e n é a ordem de difração, em geral igual a 1.

Na prática um difratograma de raios X corresponde a um diagrama binário simples em que se lança a intensidade (I), medida em contagens/s (cps), de raios X detectados pelo contador em função do ângulo instrumental 2θ .

“Ler” um difratograma significa identificar e quantificar os picos de intensidade de raios X e os correspondentes 2θ . De forma geral, um pico tem significado, quando a sua intensidade (I_p) é superior a intensidade média de fundo (*background*) do difratograma (\bar{I}_F) somada de três desvios padrões da média (ou seja, $I_p \geq \bar{I}_F + 3\sigma$).

Parte 1

Na Figura 22 são apresentados diversos difratogramas de raios X para feldspatos alcalinos no intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 33^\circ$, para a radiação $\text{CuK}\alpha$, indicando-se também para diversos dos picos presentes os índices de Miller da família de planos reticulares correspondente, tais como $(20\bar{1})$, (130), $(1\bar{3}0)$, (131) e $(1\bar{3}1)$. Estude cuidadosa e comparativamente estes difratogramas e desenvolva os itens seguintes:

1. Descreva quais as principais semelhanças e/ou diferenças observadas nos difratogramas A, B, e C. Verifique e após explique como podem ser usados os picos (130), $(1\bar{3}0)$ e (131), $(1\bar{3}1)$ para a caracterização do estado estrutural dos feldspatos potássicos, ou seja, reconhecer quando se tratam de fases de simetrias

monoclínicas e triclínicas e, entre estas últimas, contrastar microclínio máximo de microclínios intermediários. Como você espera que estes picos devam se comportar em um ortoclásio quimicamente puro?

2. Estude os difratogramas C, D e E, que mostram padrões para feldspatos alcalinos de composições Or_{100} , $\text{Or}_{50}\text{Ab}_{50}$ e Ab_{100} , respectivamente. Observe o posicionamento do pico $(\bar{2}01)$ em cada caso e explique como este pode ser utilizado para determinar a composição química de soluções sólidas em feldspatos alcalinos homogêneos de alta temperatura. Lembrando da simetria de cada uma destas fases e da resposta do item anterior, explique porque no padrão da albita pura têm-se os picos (130) e $(\bar{1}30)$ ao invés de apenas (130)?

3. Os difratogramas apresentados nos padrões D e F representam feldspatos alcalinos que apresentam quantidades moleculares de Or e Ab muito parecidas em sua composição. Ao que se deve então as diferenças marcantes entre estes difratogramas? Preste atenção na presença de dois picos $(\bar{2}01)$ e considere as respostas da questão 2 acima.

4. Considerando os resultados da questão 3, explique como identificar positivamente criptopertitas. A difratometria de raios X pode também ser utilizada com sucesso para a identificação da composição global de pertitas, mesopertitas ou antipertitas (fase hospedeira + fase exsolvida)? Justifique sua resposta e indique possíveis procedimentos que você seguiria para tal.

Parte 2

Na parte 1 e Figura 22 foi demonstrado que feldspatos monoclínicos apresentam picos (130) e (131), os quais aparecem duplicados para (130), $(\bar{1}30)$ e (131), $(1\bar{3}1)$, respectivamente, nas fases triclínicas. No diagrama da Figura 23 representa-se o comportamento dos picos de difração mais característicos dos feldspatos potássicos em função do ângulo instrumental 2θ , bem como a diferença de probabilidades de ocupação dos átomos de Al nas posições T_1O e T_1m (expressa pela quantidade t_1O-t_1m) correspondente. Estes dados são fundamentados em padrões de raios X de feldspatos potássicos praticamente puros (Or_{96}) e consideram desde o estado estrutural correspondente ao ortoclásio ($t_1O-t_1m = 0,0$) até o do microclínio máximo ($t_1O-t_1m = 1,0$), no intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$.

Analise novamente os difratogramas A, B e C na Figura 22 e responda:

1. Quais as diferenças de posicionamento dos picos do ortoclásio e do microclínio [considere especialmente os picos representativos dos planos (131), ($\bar{1}\bar{3}1$), (130) e ($\bar{1}\bar{3}0$)]? Como estão posicionados estes picos nos microclínios intermediários e como variam de um microclínio “mínimo” para um “máximo”?

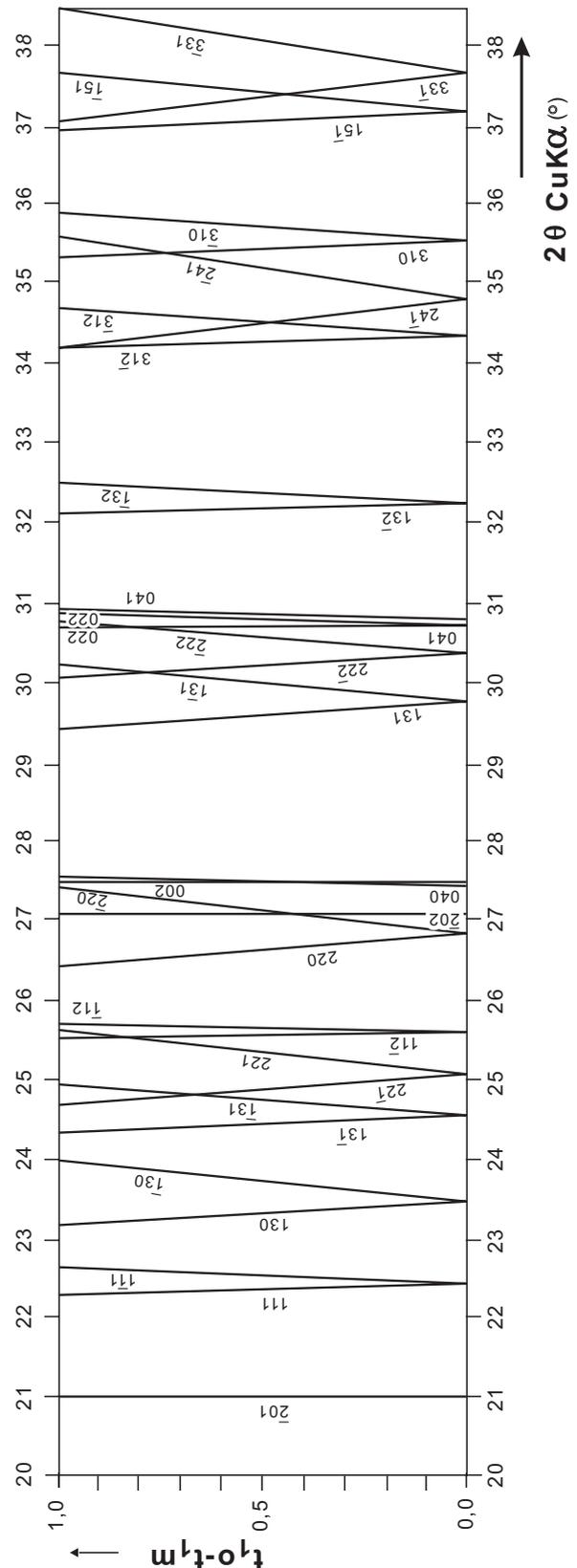
A análise das Figuras 22 e 23 nos mostra que um dos parâmetros possíveis - e mais simples, uma vez que aparece diretamente em difratogramas - para se avaliar numericamente o quanto um microclínio qualquer se aproxima de um microclínio máximo é o afastamento relativo entre os picos (131) e ($\bar{1}\bar{3}1$) ou, alternativamente, entre os picos (130) e ($\bar{1}\bar{3}0$).

Uma destas medidas se expressa através do grau de triclinicidade Δ (Goldschmidt & Laves, ver Ribbe, 1975), definido pela equação $\Delta = 12,5 \times (d_{131} - d_{\bar{1}\bar{3}1})$, em que $1 \geq \Delta \geq 0$. Estas distâncias interplanares são calculadas a partir respectivos 2θ aplicando-se a Lei de Bragg, ou diretamente obtidas em tabelas de conversão apropriadas. Feldspatos com simetria monoclinica apresentarão $\Delta = 0$, enquanto que o valor máximo ($\Delta = 1$) corresponderá ao microclínio máximo.

Na prática, para determinações simples do estado estrutural de um feldspato tal como indicado acima, basta obter difratogramas mais expeditos, no intervalo entre 29° e 31° (para a radiação $\text{CuK}\alpha$), e analisar a distribuição dos picos de intensidade presentes.

Procedimentos mais sofisticados e precisos permitem o cálculo direto das probabilidades t , a partir dos parâmetros a , b , c , α , β e γ da cela unitária dos feldspatos alcalinos. Estes exigem obtenção, leitura de difratogramas e computação para refinamento da cela algo mais elaborado.

Figura 23. Diagrama ilustrando a variação de posição dos picos difratados (identificados pelos índices de Miller) em função do ângulo instrumental 2θ , para o intervalo $20^\circ \leq 2\theta_{\text{CuK}\alpha} \leq 38^\circ$, e respectivas diferenças de probabilidade de ocupação de Al ($t_1 \text{O} - t_1 \text{m}$), para fases feldspáticas potássicas com graus de ordenamento variando entre o ortoclásio ($t_1 \text{O} - t_1 \text{m} = 0$) e o microclínio máximo ($t_1 \text{O} - t_1 \text{m} = 1$). Segundo Ribbe (1975).



2. Estude atentamente o item IX.3., com destaque para o mecanismo de ordenamento dos átomos de Al em T_1O e esquemas associados e explique o que provoca a duplicação de alguns picos e as mudanças de sua posição. Estude também as mudanças observadas no posicionamento do pico correspondente ao plano $(\bar{2}01)$ e descreva como este varia, explicando o porquê.

IX.5. Diagramas de fase

1. Caracterize um sistema físico-químico e a regra das fases de Gibbs. Use como exemplo os diagramas discutidos no texto.

2. Discuta comparativamente o significado das reações de cristalização e dos pontos eutético, peritético e de mínimo no contexto dos diagramas de fase apresentados nas Figuras 18, 19 e 21, considerando também a regra das fases.

3. Explique, em detalhe e com desenhos, cada etapa da cristalização em equilíbrio e posteriores transformações subsólidas para as composições genéricas S_x representadas nos diagramas das Figuras 18, 19, 20 e 21, a partir da temperatura T_x até as temperaturas ambientes. No caso das Figuras 19, 20 e 21, considere adicionalmente uma situação de cristalização relativamente rápida, em que o equilíbrio total não é atingido. Explique para este último caso como podem ser formados plagioclásios com zonamento composicional.

4. Considerando os mesmos diagramas, esboce o caminho contrário e explique as diversas etapas de fusão em equilíbrio estável, a partir de uma mistura sólida de composição S_x , até a presença apenas de *liquidus* no sistema.

AGRADECIMENTOS

Este caderno reflete diversas colaborações diretas ou indiretas dos docentes do Departamento que participaram do Curso de Mineralogia do IGc-USP nos últimos anos, mas é de inteira responsabilidade do autor. Desta forma gostaríamos de expressar nossos agradecimentos aos Professores F. Alves, V. Janasi, J. Madureira Filho, E. Ruberti, G. Szabó e M. Ulbrich. Agradecimentos são também devidos a Sra. Thelma Samara pelos cuidadosos desenhos e a Sra. Nanci I. Assakura pela editoração final do texto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. (1992) *An introduction to the rock-forming minerals*. 2. ed. Harlow, Longman. 696 p.
- FERRY, J.; BLENCOE, J. G. (1978) Subsolidus phase relations in the nepheline-kalsilite system at 0.5, 2.0 e 5 kbar. *American Mineralogist*, v. 63, p. 1225-1240.
- KLEIN, C.; HURLBUT JR., C. S. (1993) *Manual of mineralogy*. 21. ed. New York, John Wiley. 681 p.
- MASON, B.; MOORE, C. B. (1982) *Principles of geochemistry*. 4. ed. New York, John Wiley. 344 p.
- MEGAW, H. D. (1974) The architecture of the feldspars. In: MACKENZIE, W. S.; ZUSSMAN, J. (eds.) *The feldspars*. New York, Manchester University Press. p. 87-113.
- MUPTON, F. A. (1977) *Mineralogy and geology of natural zeolites*. Washington, Mineralogical Society of America, 233 p. (Mineralogical Society of America Short Course Notes. v. 4)
- PAPIKE, J. J.; CAMERON, M. (1976) Crystal chemistry of silicate minerals of geophysical interest. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, v. 14, p. 37-80.
- PUTNIS, A.; MCCONNELL, J. D. C. (1980) *Principles of mineral behavior*. Oxford, Blackwell. 257 p.
- RIBBE, P. H. (1975) *Feldspar Mineralogy*. Washington, Mineralogical Society of America, 207 p. (Mineralogical Society of America Short Course Notes. v. 2)
- RONOV, A. B.; YAROSHEVSKY, A. A. (1969) *Chemical composition of the Earth's crust*. Washington, American Geophysical Union, 47 p. (American Geophysical Union, Monograph, 13)

- SMITH, J. V.; BROWN, W. L. (1988) *Feldspar minerals*. New York, Springer Verlag. v. 1.
- TRÖGER, W. E. (1979) *Optical determination of rock-forming minerals*. 4. ed. Stuttgart, Schweizerbart. 188 p.
- TUTTLE, O. F.; BOWEN, N. L. (1958) Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O . *Geological Society of America. Memoir*, v. 74, p. 1-153.

SUGESTÕES PARA LEITURAS COMPLEMENTARES

- BISH, D. L.; MING, D. W. eds. (2001) Natural zeolites: occurrence, properties, applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 45, p. 1-654.
- HEANEY, P. J.; PREWITT, L. T.; GIBBS, G. V. (1994) Silica: physical behavior, geochemistry, and materials applications. *Reviews in Mineralogy*. v. 29, p. 1-606.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMANN, J. (2001) *Rock-forming minerals*. London, Geological Society. v. 4A.
- PUTNIS, A. (1995) *Introduction do mineral sciences*. Cambridge, Cambridge University Press. 457 p.