

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

Leandro Fernandes de Almeida

**ESTUDO CRISTALOQUÍMICO DE MINERAIS: Modelos de desordem e análise de  
sistemas iônicos utilizando Superfícies de Hirshfeld**

Belo Horizonte

2023

UFMG/ICEx/DQ 1.532

T. 697

Leandro Fernandes de Almeida

**Estudo Cristalquímico de Minerais: Modelos de desordem e análise de sistemas iônicos utilizando Superfícies de Hirshfeld**

**Versão Final**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Lages Rodrigues

Belo Horizonte

2023

Ficha Catalográfica

A447e  
2023  
T

Almeida, Leandro Fernandes de.  
Estudo cristalquímico de minerais [manuscrito] : modelos de desordem e análise de sistemas iônicos utilizando superfícies de Hirshfeld / Leandro Fernandes de Almeida. 2023.  
218 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Bernardo Lages Rodrigues.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.  
Bibliografia: f. 162-166.  
Apêndices: f. 167-218.

1. Físico-química – Teses. 2. Cristalografia – Teses. 3. Columbita – Teses. 4. Ilmenita – Teses. 5. Nióbio – Teses. 6. Tântalo – Teses. 7. Raios X – Difração – Teses. 8. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 9. Mössbauer, Espectroscopia de – Teses. I. Rodrigues, Bernardo Lages, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEX



**"Estudo Cristaloquímico de Minerais: Modelos de Desordem e Análise de Sistemas Iônicos Utilizando Superfícies de Hirshfeld"**

**Leandro Fernandes de Almeida**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Bernardo Lages Rodrigues - Orientador  
UFMG

Prof. Jackson Antonio Lamounier Camargos Resende  
UFMT

Prof. Antonio Carlos Doriguetto  
UNIFAL-MG

Prof. Wagner da Nova Mussel  
UFMG

Prof. Luciano Andrey Montoro  
UFMG

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Jackson Antonio Lamounier Camargos Resende, Usuário Externo**, em 28/02/2023, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Bernardo Lages Rodrigues, Professor do Magistério Superior**, em 28/02/2023, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antônio Carlos Doriguetto, Usuário Externo**, em 28/02/2023, às 18:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 28/02/2023, às 18:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wagner da Nova Mussel, Professor do Magistério Superior**, em 28/02/2023, às 19:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2103888** e o código CRC **C6F3C0F7**.



## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa e família por todo o reconhecimento e compreensão,

Ao meu orientador por toda instrução e conhecimento,

Aos meus amigos e colegas de trabalho pelo incentivo e apoio.

## RESUMO

Amostras de monocristais de minerais de tântalo e nióbio (neste estudo ixiolita e columbita) e outros minerais associados encontrados na natureza (neste estudo ilmenita) com frequência apresentam alta desordem cristalográfica devido ao seu histórico de formação geológica. Vários métodos têm sido empregados para se reduzir a desordem do sistema de modo a tornar o a solução de estrutura e o refinamento cristalográfico mais estáveis e representativos. Neste caso o procedimento mais empregado é o aquecimento dos monocristais – *annealing*. Apesar de gerar monocristais ordenados que possibilitam tratamentos de dados mais diretos, o procedimento causa a perda da informação sobre a desordem do sistema e parcialmente o descontextualiza das características e dinâmica de evolução do seu sistema parental. Em nossa abordagem realizamos um estudo em temperatura ambiente / baixa temperatura; em contraste aos procedimentos de *annealing* tipicamente realizados empregamos uma estratégia de ajuste baseada somente em *restraints* / *constraints* apoiados em outras técnicas analíticas no refinamento cristalográfico para obtenção da estrutura com informação da desordem do sistema e sua correlação com a evolução mineralógica. Uma estratégia estruturada de refinamentos em blocos com *constraints* de balanços de carga/massa com refinamento sistemático da desordem provou ser uma ferramenta interessante para se obter informação estrutural consistente da amostra mineral de tantalita-columbita com alto nível de desordem substitucional e posicional. A desordem translacional possui um modelo com perfil mais complexo, podendo alterar a simetria do sistema observada na coleta de dados e resolução de estrutura. Em nosso trabalho utilizamos o perfil de reflexões múltiplas sobre direções de extinções sistemática para embasar o modelo de desordem elaborado. Adicionalmente à resolução de estrutura e refinamento, as estruturas foram submetidas a análise estrutural utilizando uma nova metodologia baseada nas superfícies de Hirshfeld desenvolvida neste trabalho, com intuito de estimar as cargas e os raios iônicos orbitais envolvidos nas ligações entre os íons do sistema. O uso de superfícies de Hirshfeld para avaliar características de íons tem desafios em aberto na metodologia classicamente empregada na análise e elaboração destas superfícies. Neste trabalho propomos também um novo modelo de uso desta abordagem para sistemas iônicos.

Palavras-chave: ixiolita; columbita; cristalografia; desordem cristalográfica; Superfícies de Hirshfeld; cristalografia; difratometria; raios X; monocristal; mineral; nióbio; tântalo; pegmatito.

## ABSTRACT

Single-crystal samples of tantalum and niobium minerals and other associated minerals found in nature often show high crystallographic disorder due to their geological formation history. Several methods have been employed to reduce system disorder to make the structure solution and crystallographic refinement more stable and representative. In this case, the most used procedure is heating the single crystals – *annealing*. Despite generating ordered single crystals that allow more direct data treatments, the procedure causes the loss of information about the disorder about the system and partially decontextualizes it from the characteristics and dynamics of evolution from its parental system. In our approach we performed a study at room / low temperature; in contrast to the typically performed *annealing* procedures, we employ an adjustment strategy based only on *restraints / constraints* supported by other analytical techniques in crystallographic refinement to obtain the structure with the system's disorder information and its correlation with the mineralogical evolution. A structured strategy of block refinements with charge / mass balance *constraints* with systematic disorder refinement proved to be an interesting tool to obtain consistent structural information from tantalite-columbite mineral samples with high level of substitutional and positional disorder. The translational disorder has a model with a more complex profile, which can change the system's symmetry observed on data collection and structure resolution. In our work, we used the multiple reflection's profile over the directions of systematic extinctions to support the elaborated model of disorder. In addition to the structure resolution and refinement, the structures were submitted to structural analysis using a new methodology based on Hirshfeld Surfaces developed on this work, aiming the estimation of ionic charges and orbital radii involved on bonds between the system's ions. The use of Hirshfeld surfaces to evaluate ion characteristics has open challenges in the methodology classically employed in the analysis and construction of these surfaces. In this work we also propose a new model for using this approach for ionic systems.

Keywords: ixiolite; columbite; Crystal-chemistry; crystallographic disorder; Hirshfeld Surfaces; crystallography; diffractometry; x-ray; single-crystal; mineral; niobium; tantalum; pegmatite.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> – Células unitárias da ixiolita, columbita e wodgnita – Baseada na ilustração de Grice (Grice et al., 1976).....	30
<b>Figura 02</b> – Diagrama ternário de composição química e mineralogia para os minerais do sistema ixiolita-columbita-wodgnita no pegmatito de Tanco – Manitoba, Canada (Cerny et al., 1998) – ilustração original do artigo.....	32
<b>Figura 3</b> – Visão normal aos planos (a) [001] e (b) [010] da cela unitária da ixiolita, fórmula $MO_2$ (Nickel et al., 1963) usando o programa ORTEP-3 – em vermelho sítio de átomos de oxigênio e em cinza sítio M (Fe, Mn, Nb ou Ta) – elipsóides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%.....	37
<b>Figura 4</b> – Visão normal aos planos (a) [001] e (b) [010] da cela unitária da columbita, fórmula $AB_2O_6$ . Figuras elaboradas com o programa ORTEP-3 a partir dos dados publicados (Grice et al. 1976) – elipsóides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%.....	38
<b>Figura 5</b> – Visão normal aos planos (a) [001] e (b) [010] da cela unitária da ilmenita, fórmula $ABO_3$ – em vermelho sítio de átomos de oxigênio, em azul o sítio A (Ti) e em violeta o sítio B (Fe). Figuras elaboradas com o programa ORTEP-3 a partir dos dados publicados (Butler et al., 1978) – elipsóides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%.....	41
<b>Figura 6</b> – Figura esquemática da formação de uma reflexão múltipla 3 (vermelho) a partir de duas reflexões consecutivas das reflexões simples 1 (azul) e 2 (preto). O fenômeno real acontece em uma só reflexão, que atende simultaneamente as duas condições de reflexão (1) e (2).....	46
<b>Figura 7</b> – Representação da formação de uma reflexão múltipla no espaço recíproco através da reflexão de um feixe de raios X nos nodos $H_1$ e $H_2$ .....	48
<b>Figura 8</b> – Superfícies de Hirshfeld calculadas para os átomos da ilmenita – padrão de cores para a propriedade $d_i$ com menor valor em vermelho e maior valor em azul.....	51
<b>Figura 9</b> – Esquema ilustrativo da determinação dos vetores $u$ e $v$ usados no cálculo das propriedades <i>shape index</i> e <i>Curvedness</i> .....	52
<b>Figura 10</b> – Monocristais montados para medida de difração; (a) columbita VG3.1 COL3, (b) ixiolita VG2.2 COL1 e (c) ilmenita OV CR12.....	64
<b>Figura 11</b> – Resultado da difratometria de raios X de policristalinos - Amostra pegmatito – coleta de dados representada pelos pontos vermelhos e resultado do Refinamento de Perfil pelo Método de Rietveld representado pela linha azul.....	68

<b>Figura 12</b> – Resultado da difratometria de policristalinos - Amostra Pegmatito VG3.1 – coleta de dados representada pelos pontos vermelhos e resultado do Refinamento de Perfil pelo Método de Rietveld representado pela linha azul.....	68
<b>Figura 13</b> – Resultado da difratometria de policristalinos - Concentrado amostra OV – coleta de dados representada pelos pontos vermelhos e resultado do Refinamento de Perfil pelo Método de Rietveld representado pela linha azul.....	69
<b>Figura 14</b> – Imagem de microscopia eletrônica por retro-espalhamento de elétrons do monocristal de columbita.....	74
<b>Figura 15</b> – Imagem de microscopia eletrônica por retro-espalhamento de elétrons do monocristal de columbita com marcação dos pontos para análise química.....	75
<b>Figura 16</b> – Imagem de microscopia eletrônica por retro-espalhamento de elétrons do monocristal de ixiolita.....	77
<b>Figura 17</b> – Imagem de microscopia eletrônica por retro-espalhamento de elétrons do monocristal de ilmenita.....	79
<b>Figura 18</b> – Espectro Mössbauer obtido da amostra policristalina concentrada VG3.1.....	81
<b>Figura 19</b> – Célula unitária da ixiolita evidenciando os parâmetros de deslocamento atômico para a amostra de ixiolita refinada (a) e referência bibliográfica (b) (Nickel et al. 1963). Cátions em cinza e oxigênios em vermelho – elipsóides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%.....	96
<b>Figura 20</b> – Comparação de diversos fatores de espalhamento de íons e átomos neutros (Rez et al. 1994).....	101
<b>Figura 21</b> – Cella unitária da ixiolita com Superfícies de Hirshfeld ( $w(r)^* = 0,5$ ) construídas para Mn, Ta e O. Esquema de cores para a propriedade $d_i$ – escala de vermelho para azul do menor para o maior valor.....	125
<b>Figura 22</b> – Comportamento linear da propriedade <i>Curvedness</i> em função de $w(r)^*$ para superfícies de Hirshfeld modificadas no sítio de $Fe^{2+}$ no fragmento de ilmenita.....	128
<b>Figura 23</b> – Comportamento linear da propriedade $d_{mod}^*$ em função de $w(r)^*$ para superfícies de Hirshfeld modificadas do sítio de $Fe^{2+}$ no fragmento de ilmenita.....	129
<b>Figura 24</b> – Representação gráfica da determinação de valores otimizados de $d_{mod}^*$ e <i>Curvedness</i> para a direção de ligação Fe- $O_{Max}$ para sítio de $Fe^{2+}$ no fragmento de ilmenita.....	130
<b>Figura 25</b> – Correlação entre $w(r)^*_{Ti}$ e $w(r)^*_O$ para o fragmento de ilmenita.....	138

<b>Figura 26</b> – Projeção [1 0 0] (a) e [0 0 1] (b) da cela unitária refinada da amostra estudada de columbita. Cátions +2 em roxo, cátions +5 em cinza e ânions de oxigênio em vermelho – elipsoides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99% .....	142
<b>Figura 27</b> – Projeção [1 0 0] (a) e [0 0 1] (b) da cela unitária refinada da amostra estudada de ixiolita. Cátions em cinza e ânions de oxigênio em vermelho – elipsoides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99% .....	143
<b>Figura 28</b> – Projeção [1 0 0] (a) e [0 0 1] (b) da cela unitária refinada da amostra estudada de ilmenita. (Ferro, Magnésio) em laranja, titânio em cinza e ânions de oxigênio em vermelho – elipsoides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99% .....	144
<b>Figura 29</b> – Poliedro de coordenação da ixiolita após refinamento no grupo espacial Pbcn (a) e Cmcn (b) – Cátions metálicos em (cinza / violeta) e ânions de oxigênio em (azul / vermelho) – Distâncias de ligação marcadas sobre os ânions de oxigênio .....	148
<b>Figura 30</b> – Cela unitária da Mangano-Ixiolita com construção de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares – Átomos representados via <i>wireframe</i> – Esquema de cores para a propriedade $d_i$ com vermelho para menores valores da propriedade e azul para maiores .....	149
<b>Figura 31</b> – Cela unitária da Mangano-ixiolita com construção de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares – Átomos representados via <i>wireframe</i> – Superfícies representadas via figuras de pontos para melhor visualização de interfaces e regiões de contato .....	150
<b>Figura 32</b> – Cela unitária da tapiolita com construção de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares – Átomos representados via <i>wireframe</i> – Esquema de cores para a propriedade $d_i$ com vermelho para menores valores da propriedade e azul para maiores .....	155
<b>Figura 33</b> – Cela unitária da tapiolita com construção de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares – Átomos representados via <i>wireframe</i> – Superfícies representadas via figuras de pontos para melhor visualização de interfaces e regiões de contato .....	156
<b>Figura 34</b> – Coordenação metal-oxigênio ixiolita a 120K – Modelo final para o mineral, sítio de átomos de metal hachurado e sítio de átomos oxigênios em branco .....	158
<b>Figura 35</b> – Coordenação metal oxigênio ixiolita a 293K – Sítio catiônico hachurado e sítio de átomos de oxigênio em branco; ocupação média do oxigênio igual a 0,5 .....	158

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b> – Condições de coleta dos monocristais selecionados de ixiolita, columbita e ilmenita	64
<b>Tabela 02</b> – Estatística geral dos dados coletados	65
<b>Tabela 03</b> – Configuração do difratômetro de policristalinos usada nas medições	66
<b>Tabela 04</b> – Parâmetros estatísticos de qualidade dos Refinamentos pelo Método de Rietveld para os modelos empregados nas amostras analisadas por difração de raios X de policristalinos	71
<b>Tabela 05</b> – Resultado comparativo de teor de fases presentes nas amostras de pegmatitos	72
<b>Tabela 06</b> – Parâmetros cristalográficos via Refinamento pelo Método de Rietveld da ilmenita do concentrado amostra OV	73
<b>Tabela 07</b> – Resultados da análise via WDS do monocristal de columbita	76
<b>Tabela 08</b> – Resultados da análise via WDS do monocristal de ixiolita	78
<b>Tabela 09</b> – Resultados da análise via WDS do monocristal de ilmenita	80
<b>Tabela 10</b> – Resultados do ensaio de Espectroscopia Mössbauer da amostra policristalina concentrada VG3.1	81
<b>Tabela 11</b> – Modelo inicial columbita à 293K	83
<b>Tabela 12</b> – Modelo da columbita com inclusão de informações de desordem substitucional em T = 293 K (ocupações estabelecidas com auxílio de MEV-MS e EM)	85
<b>Tabela 13</b> – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final ixiolita – Pbcn – T=120K	86
<b>Tabela 14</b> – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final ixiolita – Cmcm – T=293K	86
<b>Tabela 15</b> – Tabela de comparação dos valores obtidos via refinamento e via MEV-MS para os monocristais de columbita e ixiolita	94
<b>Tabela 16</b> – Tabela de comparação dos grupos espaciais e valores de figura de mérito após segmentação do conjunto de reflexões com filtro de significância estatística	97
<b>Tabela 17</b> – Comparação de resultados de refinamento para columbita frente a diferentes grupos espaciais	97
<b>Tabela 18</b> – Comparação de resultados de refinamento para ixiolita frente diferentes grupos espaciais	99

<b>Tabela 19</b> - Comparação de resultados de refinamentos para os minerais estudados frente fatores de espalhamento iônicos e átomos neutros.....	102
<b>Tabela 20</b> - Comparação de resultados de refinamento dos átomos de oxigênio para columbita frente fatores de espalhamento de sistemas iônicos e átomos neutros.....	102
<b>Tabela 21</b> - Comparação de resultados de refinamento equivalentes para columbita frente diferentes temperaturas de coleta.....	105
<b>Tabela 22</b> – Reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática observadas e reflexões duplas correspondentes do monocristal de columbita com coleta de dados a 293K.....	108
<b>Tabela 23</b> – Reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática observadas e reflexões duplas correspondentes do monocristal de columbita com coleta de dados a 120K.....	109
<b>Tabela 24</b> – Reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática observadas e reflexão dupla correspondente calculada do monocristal de ixiolita com coleta de dados a 293K...110	110
<b>Tabela 25</b> – Reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática observadas e reflexão dupla correspondente calculada do monocristal de ixiolita com coleta de dados a 120K...111	111
<b>Tabela 26</b> – Comparação relações de intensidade de reflexões múltiplas para as temperaturas estudadas.....	112
<b>Tabela 27</b> – Comparação de raios de Wan Der Waals e raios iônicos.....	116
<b>Tabela 28</b> – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento ferro-ixiolita – (FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ).....	119
<b>Tabela 29</b> – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento mangano-ixiolita – (MnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ).....	120
<b>Tabela 30</b> – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento ilmenita – (FeTiO <sub>3</sub> ).....	121
<b>Tabela 31</b> – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento geikielita – (MgTiO <sub>3</sub> ).....	122
<b>Tabela 32</b> – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento tapiolita – (MnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) – Pbcn.....	123
<b>Tabela 33</b> – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento tapiolita – (MnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) – P 4 <sub>2</sub> / m n m.....	124
<b>Tabela 34</b> – Dados das superfícies de Hirshfeld modificadas para os sítios de Fe <sup>2+</sup> e O <sup>2-</sup> na direção de ligação Fe-O <sub>max</sub> para o monocristal de ilmenita.....	127
<b>Tabela 35</b> – Valores de <i>d<sub>i</sub></i> , <i>d<sub>e</sub></i> , <i>Curvedness</i> , <i>d<sub>mod</sub></i> *, <i>w(r)</i> * para superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Ferro-ixiolita.....	131



<b>Tabela 36</b> – Valores de $d_i$ , $d_e$ , <i>Curvedness</i> , $d_{mod}^*$ , $w(r)^*$ para superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Mangano-ixiolita.....	132
<b>Tabela 37</b> – Valores de $d_i$ , $d_e$ , <i>Curvedness</i> , $d_{mod}^*$ , $w(r)^*$ para superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Ilmenita.....	132
<b>Tabela 38</b> – Valores de $d_i$ , $d_e$ , <i>Curvedness</i> , $d_{mod}^*$ , $w(r)^*$ para superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Geikielita.....	133
<b>Tabela 39</b> – Valores de $d_i$ , $d_e$ , <i>Curvedness</i> , $d_{mod}^*$ , $w(r)^*$ para Superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Tapiolita – tetragonal – $P 4_2 / m n m$ .....	133
<b>Tabela 40</b> – Valores de $d_i$ , $d_e$ , <i>Curvedness</i> , $d_{mod}^*$ , $w(r)^*$ para superfícies modificadas de Hirshfeld modificadas complementares – Tapiolita – simulação simetria ortorrômbica – Pbcn .....	134
<b>Tabela 41</b> – Valores obtidos para cargas e raios iônicos a partir de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares.....	139
<b>Tabela 42</b> – Valores obtidos para cargas e raios iônicos obtidos a partir de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares .....	140
<b>Tabela 43</b> – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final columbita – Pbcn – T=293K .....	141
<b>Tabela 44</b> – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final ixiolita – Pbcn – T=120K .....	142
<b>Tabela 45</b> – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final ilmenita – R-3 – T=293K .....	144
<b>Tabela 46</b> – Composição química e ocupações calculadas de sítios a partir dos dados de análise da microscopia eletrônica equipada com microsonda para o monocristal de ilmenita.....	145
<b>Tabela 47</b> – Comparação das intensidades relativas de reflexões permitidas e proibidas para o grupo espacial Cmcn para o monocristal de ixiolita.....	147
<b>Tabela 48</b> – Comparação raios iônicos obtidos via Superfícies de Hirshfeld modificadas complementares com valores de referência* para os sistemas estudados.....	151
<b>Tabela 49</b> – Comparação de valores de cargas elétricas de íons calculadas a partir de Superfícies de Hirshfeld.....	152
<b>Tabela 50</b> – Comparação de valores de cargas elétricas de íons e raios iônicos orbitais calculados a partir de Superfícies de Hirshfeld para a Tapiolita ( $AB_2O_6 - FeTa_2O_6$ ).....	154

## LISTA DE ABREVIATURAS

As seguintes siglas e abreviaturas são utilizadas no corpo do texto dessa Tese. Os termos constantes da tabela abaixo são citados por extenso na primeira ocorrência do texto junto com a sigla em itálico fechada entre parênteses; nas ocorrências seguintes são apresentados pela sigla, ou por extenso quando em benefício de maior clareza do texto:

Siglas e abreviaturas utilizadas no texto

<b>Sigla</b>	<b>Termo</b>
ANN	Annealing
C	Curvedness
DRX	Difração de Raios X
EDS	Fluorescência de raios X por dispersão de energia
EM	Espectroscopia Mössbauer
FRX	Fluorescência de Raios X
HS	Superfícies de Hirshfeld
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com detector EDS
MEV-MS	Microscopia Eletrônica de Varredura com microsonda WDS acoplada
MHS	Superfícies de Hirshfeld Modificadas
WDS	Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>19</b>
1.1	Motivações do projeto	19
1.2	Atividades do projeto de Mestrado	19
1.3	Atividades do projeto de Doutorado	20
1.4	Objetivos do projeto de Doutorado	21
1.5	Minerais de Tântalo e Nióbio	23
1.6	Estudos cristalográficos de Minerais de Tântalo e Nióbio	24
1.7	Estudos Cristalográficos de Ilmenitas	24
1.8	Reflexões Múltiplas	25
1.9	Superfícies de Hirshfeld	25
<b>2</b>	<b>Minerais estudados</b>	<b>27</b>
2.1	Minerais de Tântalo e Nióbio em Pegmatitos	27
2.2	Família Tantalita-Columbita	28
2.3	Ixiolita	28
2.4	Columbita	29
2.5	O sistema ixiolita-wodgnita-columbita	30
2.5.1	Ixiolita	37
2.5.2	Columbita	37
2.5.3	Wodginita	38
2.5.4	Tapiolita	39
2.6	Ilmenita	40
<b>3</b>	<b>Escopo e Metodologia</b>	<b>42</b>
3.1	Coleta de amostras e seleção de monocristais	42
3.2	Difração de raios X de monocristal	42
3.3	Resolução de estrutura e refinamento	43
3.4	Microscopia eletrônica de varredura	43
3.5	Análise de Perfil de Reflexões Múltiplas	44
3.6	Análise estrutural utilizando Superfícies de Hirshfeld	44
3.7	Ensaio auxiliares – Difração de raios X de policristalinos	44
<b>4</b>	<b>Reflexões Múltiplas</b>	<b>45</b>
4.1	Reflexões Múltiplas e Extinções Sistemáticas	45
4.1.1	Extinções Sistemáticas	45

4.1.2 Reflexões Múltiplas.....	46
4.1.3 Análise de Reflexões Múltiplas em posições de Extinção Sistemática.....	49
4.2 Superfícies de Hirshfeld.....	50
5 Técnicas Experimentais.....	55
5.1 Difractometria de raios X por monocristal.....	55
5.2 Microscopia eletrônica de varredura com microsonda WDS acoplada.....	57
5.3 Difração de raios X por amostras policristalinas.....	58
5.4 Espectroscopia Mössbauer.....	59
6 Procedimento Experimental.....	62
6.1 Preparação de Amostras e formação da matriz de amostras.....	62
6.2 Difractometria de raios X e ensaios auxiliares.....	62
6.3 Técnicas e instrumentos.....	62
6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura com microsonda WDS acoplada.....	62
6.3.2 Difractometria de raios X por amostras policristalinas.....	63
6.3.3 Espectroscopia Mössbauer.....	63
6.3.4 Experimento de Difração de Raios X de Monocristal.....	63
6.4 Resolução de estrutura da columbita e da ixiolita.....	65
6.5 Resolução de estrutura da ilmenita.....	65
6.6 Difração de raios X por amostras policristalinas para análise de fases minerais em pegmatitos.....	66
6.6.1 Preparação das amostras para difração de pó.....	66
6.6.2 Amostras de pegmatito.....	67
6.6.3 Amostra policristalina concentrada.....	67
6.7 Difractogramas obtidos para as amostras policristalinas, busca de fases e refinamento pelo Método de Rietveld.....	67
6.8 Microscopia eletrônica do monocristal de columbita.....	73
6.9 Microscopia eletrônica do monocristal de ixiolita.....	76
6.10 Microscopia eletrônica do monocristal de ilmenita.....	78
6.11 Espectroscopia Mössbauer da amostra policristalina.....	80
7 Refinamento cristalográfico.....	81
7.1 O modelo inicial para a columbita.....	82

7.2 O modelo final para a columbita.....	84
7.3 Os modelos finais para a ixiolita.....	85
7.4 Desafios de refinamento impostos pelos dados experimentais em relação ao modelo inicial para o cristal de ixiolita.....	86
7.5 Organização das estratégias de refinamento.....	87
7.5.1 Composição química.....	87
7.5.2 Grupo espacial (columbita e ixiolita).....	88
7.5.3 Fatores de espalhamento.....	88
7.5.4 Fatores de deslocamento.....	88
7.5.5 Filtros $I/\sigma(I)$ (somente columbita / ilmenita).....	89
7.5.6 Filtros de resolução (columbita).....	89
7.5.7 Extinção.....	89
7.5.8 Esquema de pesos.....	89
7.6 Aplicação de <i>restraints</i> e <i>constraints</i> dentro do contexto das estruturas refinadas.....	90
7.6.1 Balanços de carga, balanços de massa, ocupações de sítio e vacâncias.....	90
7.6.2 Desordem substitucional.....	90
7.6.3 Equivalência posicional e vibracional.....	91
7.6.4 Estabilidade de refinamento.....	91
8 Comparação dos resultados obtidos nos refinamentos.....	92
8.1 Refinamento cristalográfico das amostras policristalinas pelo Método de Rietveld.....	92
8.2 Comparação dos refinamentos em função da composição química testada.....	93
8.2.1 Refinamento de ocupações de Tântalo e Nióbio.....	93
8.2.2 Refinamento de ocupações de Ferro e Manganês.....	93
8.3 Comparação entre refinamentos: isotrópico X anisotrópico.....	95
8.4 Comparação entre refinamentos considerando diferentes grupos espaciais (ixiolita).....	96
8.5 Comparação de refinamento átomo neutro x íon (columbita / ixiolita / ilmenita).....	100
8.6 Avaliação da geminação dos cristais testados.....	103

8.7 Avaliação da influência da temperatura na qualidade dos refinamentos (columbita / ixiolita).....	104
9 Equacionamento e tratamento de reflexões múltiplas.....	106
9.1 Reflexões inconsistentes com o grupo espacial obtidas para o monocrystal de columbita.....	107
9.2 Reflexões inconsistentes com o grupo espacial obtidas para o monocrystal de ixiolita .....	110
10 Desenvolvimento de Superfícies de Hirshfeld para sistemas iônicos.....	113
10.1 Cálculo do valor adaptado de $w(r)$ considerando transferência de carga – $w(r)^*$ .....	114
10.2 Cálculo do valor adaptado de $d_{norm}$ considerando raios iônicos – $d_{mod}^*$ .....	115
10.3 Coleta de dados de superfícies.....	116
10.3.1 Ferro-ixiolita / Mangano-ixiolita.....	117
10.3.2 Ilmenita / Geikielita.....	117
10.4 Superfícies de Hirshfeld modificadas elaboradas.....	117
10.5 Coleta de valores de parâmetros associados às Superfícies de Hirshfeld modificadas.....	126
10.6 Cálculo de superfícies complementares para sistemas iônicos.....	126
10.7 Cálculo de raios iônicos orbitais.....	134
10.8 Cálculo de cargas iônicas.....	136
11 Modelos finais de estrutura cristaloquímica para os sistemas estudados.....	141
11.1 Modelo final da estrutura da columbita, cristal “CR VG2.2 COL 01”.....	141
11.2 Modelo final da estrutura da ixiolita, cristal “CR VG3.1 COL 06”.....	142
11.3 Modelo final da estrutura da ilmenita, cristal “OV-CR 12”.....	143
11.4 Avaliação de mudança de simetria cristalográfica com auxílio de reflexões múltiplas.....	145
11.5 Informações obtidas com o tratamento via Superfícies de Hirshfeld.....	148
11.5.1 Informações obtidas com o tratamento via Superfícies de Hirshfeld – raios iônicos.....	150
11.5.2 Informações obtidas com o tratamento via Superfícies de Hirshfeld – cargas.....	152
11.5.3 Informações obtidas com o tratamento via Superfícies de Hirshfeld – Tapiolita.....	154

11.6 Implicações Cristaloquímicas.....	156
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	162
APÊNDICE A – Refinamentos exp_3621_14 e exp_3621_36.....	167
APÊNDICE B – Refinamentos exp_4737_20 e exp_4737_28.....	170
APÊNDICE C – Refinamentos exp_3621_9 e exp_3621_117.....	172
APÊNDICE D – Refinamentos exp_3741_01b e exp_3741_01c.....	175
APÊNDICE E – Refinamentos exp_3741_01c e exp_3621_122b.....	179
APÊNDICE F – Manuscrito publicado:	
<a href="https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S2053229622009366">https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S2053229622009366</a> .....	183
APÊNDICE G – Artigo em desenvolvimento.....	194
APÊNDICE H – Dedução equação 05 – Ângulo de Bragg de uma reflexão simples para o sistema cristalino ortorrômbico a partir dos índices de Miller da reflexão.....	214
APÊNDICE I – Dedução equação 29 – Cálculo de raios iônicos orbitais utilizando Superfícies Modificadas de Hirshfeld.....	215
APÊNDICE J – Dedução equação 32 – valores de $w(r)$ * tomando em conta a fórmula química e subsequente determinação de cargas iônicas em óxidos de fórmula $A_xB_yO_h$ .....	217

## **1 Introdução**

### **1.1 Motivações do projeto**

O projeto de estudo cristaloquímico de minerais de tântalo e nióbio foi iniciado com intuito de avaliar e modelar a desordem em amostras de coletadas em regiões de mineração. E em etapa seguinte usar informações obtidas a partir de resultados de refinamento cristalográfico para melhor compreender a formação destes minerais dentro do contexto de modelos geológicos atualmente aceitos.

O projeto como um todo contou com atividades distintas desenvolvidas durante o projeto de Mestrado “Estudo Cristaloquímico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande-MG” e seu desenvolvimento subsequente no projeto de Doutorado “Estudo Cristaloquímico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Modelos de desordem e análise de sistemas iônicos utilizando Superfícies de Hirshfeld”.

### **1.2 Atividades do projeto de Mestrado**

De forma resumida, o projeto de Mestrado englobou atividades relativas à:

- Obtenção de amostras de pegmatitos
- Seleção manual de monocristais usando microscopia óptica (ixiolita e columbita)
- Análise de difração de raios X (DRX) por monocristal (ixiolita e columbita)
- Resolução de estrutura (ixiolita e columbita)
- Refinamento cristalográfico
- Modelos de desordem

O projeto de mestrado se concentrou nas etapas necessárias para a resolução de estrutura e refinamento cristalográfico dos monocristais de ixiolita e columbita, e elaboração de modelos de desordem substitucional (ixiolita e columbita) e translacional (ixiolita).



### 1.3 Atividades do projeto de Doutorado

O projeto de doutorado englobou atividades relativas ao aprofundamento dos modelos obtidos via refinamento cristalográfico e proposição de novos modelos de tratamento de dados baseados na análise de reflexões múltiplas sobre direções de extinções sistemáticas e uso de Superfícies de Hirshfeld Modificadas (MHS) para sistemas iônicos. De forma breve:

- Revisão de modelos anteriormente elaborados com inserção de informação oriundas de Microscopia eletrônica de varredura com microsonda WDS acoplada (MEV-MS) e Espectroscopia Mössbauer (EM) para ixiolita e columbita.
- Seleção manual de monocristais usando microscopia óptica (ilmenita)
- Análise de difração de raios X por monocristal (ilmenita)
- Resolução de Estrutura (ilmenita)
- Refinamento Cristalográfico com apoio de informações de MEV-MS (ilmenita)
- Análise de amostras policristalinas de pegmatitos, seguida de análise qualitativa de fases e refinamento pelo método de Rietveld.
- Análise do perfil de Reflexões Múltiplas sobre direções de extinção sistemática (ixiolita e columbita)
- Proposição de metodologia para estimação de cargas e raios iônicos orbitais em sistemas inorgânicos através de Superfícies de Hirshfeld Modificadas (ixiolita, columbita, ilmenita e tapiolita)

As atividades dos dois projetos estão bastante correlacionadas, mas sem sobreposição de atividades. Neste ponto, vale a pena destacar o tratamento de reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática para os monocristais de ixiolita e columbita.

Em primeira etapa (projeto de Mestrado) os dados coletados de difração de raios X por monocristal foram utilizados para resolução de estrutura e refinamento cristalográfico. No projeto de doutorado, intensidades medidas em direções de extinção sistemática foram submetidas ao tratamento de dados sob a perspectiva de reflexões múltiplas. Por estarem em

posições de extinção sistemática para os grupos espaciais avaliados, estas intensidades não haviam sido consideradas para os tratamentos de dados e obtenção dos modelos descritos resultantes do trabalho de mestrado.

#### **1.4 Objetivos do projeto de Doutorado**

Este trabalho de Doutorado visa contribuir para o embasamento do modelo geológico de evolução e diferenciação química dos minerais de tântalo e nióbio, especificamente da família das tantalitas-columbitas com perspectivas e informações oriundas de modelos obtidos via refinamento cristalográfico. Neste contexto, este trabalho objetiva:

- Desenvolver um modelo de estrutura cristalina detalhado para o monocristal estudado de ixiolita, incluindo um modelo de desordem substitucional embasado em estudo de composição química utilizando microscopia eletrônica com microsonda acoplada e um modelo de desordem translacional embasado pelo estudo do perfil de reflexões múltiplas a diferentes temperaturas.
- Desenvolver um modelo de estrutura cristalina detalhado para os monocristais estudados de columbita e ilmenita, incluindo um modelo de desordem substitucional embasado por estudo de composição química via microscopia eletrônica com microsonda acoplada.
- Desenvolver uma metodologia de tratamento de dados a partir das Superfícies de Hirshfeld para sólidos cristalinos iônicos, com ferramentas para determinação de cargas e raios iônicos orbitais.
- A partir dos dados obtidos para cargas e raios iônicos orbitais observados para os monocristais estudados, comparar tendências de formação e evolução dos minerais estudados com características obtidas para as amostras de campo.

O trabalho de doutorado deu sequência ao trabalho realizado com a ixiolita e a columbita no que se refere ao modelo de estrutura cristalina das amostras coletadas e ao estudo de reflexões múltiplas, que levou a conclusões relevantes no que se refere à mudança do grupo

espacial da ixiolita entre as medidas realizadas nas temperaturas de 120K e 293K, e a não observância dessa mudança de grupo espacial para a columbita.

É objetivo inédito do presente trabalho propor uma nova metodologia de tratamento de dados de sólidos iônicos cristalinos para obtenção de cargas e raios iônicos orbitais através de Superfícies de Hirshfeld Modificadas.

### **1.5 Minerais de Tântalo e Nióbio**

Amostras minerais reais em geral possuem histórico de cristalização não controlado e não plenamente determinado, que ocorre em condições ambientais (pressão, temperatura e ambiente químico) características da geologia do sistema. Assim esses fatores são constituintes da realidade da amostra, não sendo possível completamente descontextualizar o mineral de sua gênese durante o trabalho de resolução de estrutura e refinamento cristalográfico. Em muitos casos isto torna a obtenção de monocristais um processo difícil e trabalhoso. Em outros casos e muitas vezes em seguida, torna o refinamento cristalográfico um desafio rico em obstáculos, devido à desordem presente no sistema e que muitas vezes não pode ser dissociada do sistema ao risco de descaracterizá-lo - como exemplo neste trabalho temos a ixiolita, que é um sistema natural intrinsecamente desordenado, onde todos os cátions compartilham um único sítio cristalográfico.

Os minerais da família da tantalita-columbita possuem características muito interessantes, mas ainda são poucos os estudos para mapeamento completo das possíveis estruturas, composições e correlações para aplicações tecnológicas. Estes minerais (columbita, tantalita, ixiolita, wodgnita e pirocloro) são usados principalmente como fonte de nióbio e tântalo (conforme sua composição química) e em menor grau para a extração de terras raras (Pontes, 2013). Eles têm despertado nos últimos anos muito interesse em novas aplicações tecnológicas devido às suas propriedades magnéticas e supercondutoras (Gardner et al., 2010). Muitas dessas propriedades apresentam variações interessantes de acordo com a composição de terras raras e organização da estrutura cristalina. Isso torna importante o estudo estrutural desse mineral para desenvolvimento de aplicações, maximização dos valores de mercado e formação de “*know how*” tecnológico nacional.

Nesse contexto, tanto nióbio quanto seus minerais têm sido objeto de pesquisa na área de supercondutores devido à alta temperatura crítica e outras características funcionais (Gardner et al., 2010). O nióbio é o elemento com a maior temperatura crítica (9,3K) e suas ligas podem

possuir temperaturas críticas de até 30K. As propriedades supercondutoras e magnéticas dos minerais do supergrupo do pirocloro dependem da composição de terras raras e organização da rede cristalina, havendo propriedades interessantes a serem exploradas incluindo propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas (Brühwiler et al., 2008).

No contexto econômico, os minerais do supergrupo do pirocloro possuem grande importância para Minas Gerais, maior produtor mundial do mineral, com jazidas concentradas em Araxá: o Brasil detém 92.81% das reservas mundiais mapeadas e exploradas de nióbio e as reservas brasileiras estão divididas entre Minas Gerais (55.2%), Goiás (15.4%), Amazonas (23.0%) e Rondônia (6.2%) (Júnior, 2014). Canadá, Austrália, Egito, República Democrática do Congo, Groelândia, Rússia, Finlândia, Gabão e Tanzânia são outros países com reservas significativas de nióbio (Júnior, 2014). O pirocloro de Araxá é atualmente extraído pela CBMM e tem a maior parte de sua produção exportada, como produtos já beneficiados, em grande parte na forma de ligas de Fe e Nb.

Além de pirocloro, Minas Gerais destaca-se também por suas reservas de diversos minerais. Isto inclui minerais de pegmatitos, dentre os quais possui especial interesse no contexto deste trabalho a columbita, mineral composto pelo óxido misto de ferro, manganês, tântalo e nióbio, que se configura como a principal fonte de tântalo explorado na atualidade (Junior, 2014). A extração de tântalo de pegmatitos constitui uma atividade de grande importância no contexto tecnológico atual devido ao uso do elemento em eletrônica e em ligas especiais.

## **1.6 Estudos cristalográficos de Minerais de Tântalo e Nióbio**

Apesar da grande importância e das possibilidades de aplicação dos minerais de tântalo e nióbio e seus beneficiados, dentro de um contexto estratégico onde o Brasil é detentor de grandes reservas mundiais, existem relativamente poucos estudos sobre estes minerais, e principalmente poucos estudos acadêmicos brasileiros. Dentre esses destacamos o estudo de Santos (Santos et al., 2001) sobre a cristalografia de amostras oriundas de várias regiões do Brasil e exterior, assim como discussões sobre o procedimento de *annealing* (*ANN*) utilizado na caracterização.

Um dos focos do presente estudo é preencher essa lacuna e estudar estruturalmente os minerais da família columbita/tantalita e a ixiolita. Neste contexto este é o primeiro estudo comparativo de resolução de estrutura e refinamento de amostras naturais a temperatura

ambiente e baixa temperatura. Isto permitiu um estudo mais detalhado do modelo de desordem apresentado pela amostra, mostrando um perfil de desordem compatível com a evolução mineralógica bibliograficamente proposta dos membros do sistema tantalita-columbita (Ercit et al., 1995) (Cerny et al., 1998).

### **1.7 Estudos Cristalográficos de Ilmenitas**

A estrutura cristalina da ilmenita (idealmente  $\text{FeTiO}_3$ ) foi primeiramente descrita por Barth e Posnjak (1934 - artigo não encontrado mas comumente citado por outros autores no campo). O mineral é isomorfo à hematita, sendo a principal diferença estrutural entre ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) é a substituição de um sítio catiônico de  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Ti}^{+4}$ . Essa substituição causa uma alteração redox no outro sítio catiônico, alterando o número de oxidação do Fe de +3 para +2. Este mecanismo e a solubilidade dos dois minerais em qualquer proporção em solução sólida dá origem à série mineral das Hematitas-Ilmenitas –  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{(1-x)}(\text{FeTiO}_4)_x$  - onde podemos ter os íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ .

A cristalografia de ilmenitas foi extensivamente estudada, contando também com estudos em condições não ambiente (Klein et al., 1993) e amostras coletadas em missões à lua (Herd, 2006).

Ilmenitas estão relacionadas a processos de formação de outros minerais, entre outros mecanismos formando-se por exo-solução a partir de cristais de minerais de tântalo e nióbio (Cerny et al., 1998) evidenciando aspectos da evolução mineral destes últimos.

### **1.8 Reflexões Múltiplas**

Esse trabalho também ajudou a lançar luz sobre a natureza de diversas reflexões de baixa intensidade e alta significância estatística que violam posições de extinção sistemática em difratogramas de minerais como columbitas e ixiolitas. Na maior parte dos estudos estas reflexões são simplesmente descartadas devido a sua baixa intensidade e atribuídas qualitativamente a diversas possibilidades ligadas a imperfeições estruturais nas amostras. Em nosso trabalho estudamos as reflexões em direções de extinção sistemática sob a perspectiva de reflexões múltiplas, chegando a um tratamento de dados de maior abrangência sobre os dados experimentais.

Espera-se assim que este estudo contribua para o entendimento estrutural desses sistemas complexos alvo, adicionando informações estruturais aos estudos anteriores, realizados muitas vezes usando técnicas de *annealing*, que tende a corrigir imperfeições da estrutura interna do mineral fazendo-o perder características de sua condição original. Essa reorganização provoca a perda de informações relevantes da amostra mineral original.

## 1.9 Superfícies de Hirshfeld

Outra ferramenta interessante desenvolvida neste trabalho foi a aplicação da partição da densidade eletrônica estabelecida por Hirshfeld (1977) para sistemas iônicos. O uso de superfícies de Hirshfeld tem várias aplicações para sistemas moleculares, mas o uso em sistemas iônicos tem vários problemas conceituais e operacionais. Uma abordagem alternativa foi proposta com intuito de estimar cargas e raios iônicos das espécies envolvidas.

A superfície de Hirshfeld é definida como a conjuntura de pontos ( $r$ ) delimitando uma superfície onde todas as contribuições para a densidade eletrônica dos átomos dentro da superfície se relacionam com as contribuições de átomos fora da superfície por uma função de peso  $w(r)$ . Tipicamente para superfícies Hirshfeld esta função é igual a 0,5; de forma que as contribuições dentro da superfície e fora da superfície para cada ponto são iguais.

Hirshfeld descreve a densidade eletrônica da promolécula (molécula ou fragmento em consideração) no ponto  $r$  como:

$$\rho^{pro}(r) = \sum \rho_i^{at}(r) \quad (01)$$

Onde:  $\rho^{pro}(r)$  é a densidade eletrônica do promolécula no ponto  $r$

$\rho_i^{at}(r)$  é a contribuição para a densidade eletrônica pelo átomo  $i$  ao ponto  $r$

A função de peso  $w(r)$  tem fórmula (Hirshfeld, 1977):

$$w_i(r) = \frac{\rho_i^{at}(r)}{\rho^{pro}(r)} \quad (02)$$

Onde  $w_i(r)$  é a função de peso (partição) de Hirshfeld.

A análise das Superfícies de Hirshfeld está sendo empregada com sucesso para diversos propósitos em cristais moleculares, com destaques na análise de regiões de interação intermolecular e energias de ligação, bem como no estudo de ligações químicas em complexos metálicos de transição (Pinto et al., 2019). Para sólidos iônicos, essa abordagem não é tão comum pois as superfícies calculadas de Hirshfeld não se tocam (Pendás et al., 2002).

## 2 Minerais estudados

Os itens dispostos nesta revisão sobre pegmatitos e cristalografia de minerais de tântalo e nióbio (ixiolitas, columbitas e wodginitas) citados neste texto foram inicialmente trabalhados durante o trabalho de Mestrado do autor e se encontram descritos na dissertação “Estudo Cristalográfico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande – MG”.

Estes itens tiveram escopo ampliado e foram retrabalhados, encontrando-se novamente na revisão para auto consistência do texto e porque alguns ganharam relevância além de seu entendimento inicial no trabalho de Mestrado.

Neste ponto destacamos (1) a influência da composição química na mineralogia e na cristalografia, trabalhada neste texto a luz de estudos via Superfícies de Hirshfeld; e (2) o uso - conectado à discussão das superfícies de Hirshfeld - de reflexões múltiplas para estabelecer a simetria e grupo espacial dos sistemas estudados.

Assim, os tópicos relativos ao uso de Reflexões Múltiplas e Superfícies de Hirshfeld são inéditos do trabalho de doutorado e possuem maior relevância no contexto principal do texto e tratamento final de dados.

### 2.1 Minerais de Tântalo e Nióbio em Pegmatitos

Em geral, os artigos científicos sobre pegmatitos se concentram em abordagens geológicas descritivas sobre a rocha. Em uma abordagem com perfil cristalográfico – estrutural temos, entretanto, poucos artigos que desenvolveram trabalhos sobre minerais de tântalo e nióbio oriundos de pegmatitos. São uma boa referência quanto à qualidade típica do refinamento de estruturas de tantalitas-columbitas de sistemas naturais, pois os resultados dos refinamentos apresentam forte correlação com a fonte das amostras e à aplicação de tratamento térmico para ordenamento (Lagache et al., 1997).

O complicador do uso deste material bibliográfico é que de forma geral as amostras de campo destes minerais em seu corpo geológico natural têm qualidade cristalográfica inferior ao que obtemos para cristais sintéticos. Em geral os refinamentos feitos são de estruturas simples sem uma abordagem detalhada para a modelagem da desordem presente nos cristais ou então as amostras são tratadas termicamente, o que induz o ordenamento dos cátions na estrutura cristalina.



A diferenciação Fe-Mn e Nb-Ta evidenciada na evolução mineralógica destes minerais em pegmatitos é um dos eixos do nosso trabalho, pois este é um trabalho pioneiro em demonstrar este padrão de evolução através do estudo de desordem na cela unitária.

## 2.2 Família Tantalita-Columbita

Este sistema é um grupo mineral descrito bibliograficamente como compostos por óxidos com rede cristalina com fórmula geral  $AB_2O_6$  onde em A temos a presença de ferro ou manganês e em B temos a presença de nióbio ou tântalo. Assim, temos um sistema quaternário de quatro possíveis óxidos formando cristais de soluções sólidas (Ercit et al., 1995).

Três destes óxidos são bastante difíceis de se diferenciar devido à cor negra e à opacidade dos óxidos. Entretanto, a mangano-tantalita –  $MnTa_2O_6$  - é transparente a ligeiramente rosa e se torna negra pela presença mesmo de pequenas concentrações de ferro. Assim, para os cristais oriundos desta família é bastante difícil determinar sem ensaios de composição qual é o óxido formador do sistema.

Infelizmente na maioria dos casos de sistemas naturais, os cristais são formados por misturas de 2 ou mais destes óxidos e devido à cor escura e opacidade é difícil perceber qualquer descontinuidade macroscópica ou através de microscopia óptica. Estudos de Lahti (Lahti, 1987) usando microscopia eletrônica acoplada a um detector EDX mostraram que muitas vezes estes cristais são heterogêneos em escala micron (vários padrões para distribuição dos óxidos são possíveis) e em muitos casos existem regiões para os diferentes óxidos em um cristal sem aparente descontinuidades.

O ponto mais interessante é que é um sistema com poucas publicações fora do escopo geológico descritivo, e em trabalhos de cristalografia de forma geral foi detalhado para sistemas sintéticos, naturais ordenados artificialmente ou em última instância sistemas naturais usando modelagem obtida previamente de sistemas ordenados. Também não há volume significativo de publicações de parâmetros deste sistema oriundos de espectroscopia Mössbauer (importante na determinação de ocupação de sítios).

## 2.3 Ixiolita

A literatura sobre cristalografia de ixiolitas é mais escassa do que a sobre outros minerais do sistema tantalita-columbita por ser um mineral mais raro e que nos processos de

ordenamento térmico aplicados as ixiolitas se transformam em outro mineral – wodgnita - apesar de ser relatado por alguns autores que a conversão pode ser para columbita conforme a presença de outros elementos (notadamente titânio) no meio cristalino ou o processo de ordenamento térmico utilizado (Santos et al., 2001).

A ixiolita é um sistema cristalino comparativamente caracterizado como uma sub-cela da columbita (Nickel et al., 1963). Dois eixos possuem exatamente a mesma dimensão e o maior eixo cristalográfico possui 1/3 do comprimento. O sistema possui fórmula  $MO_2$ , sendo um sistema estruturalmente desordenado substitucionalmente onde o cátion A (Mn ou Fe) e o cátion B (Ta ou Nb) compartilham o mesmo sítio cristalográfico. Apesar da caracterização inicial de desordem, o que temos é a caracterização de um sistema complexo que resulta em diversos minerais.

Durante muito tempo foi discutido se as ixiolitas eram realmente um mineral próprio ou se apenas eram columbitas desordenadas. Esta questão foi resolvida no artigo de Nickel (1963) onde através de evidências mineralógicas macroscópicas e cristalográficas foi demonstrado que apesar do estado genuinamente desordenado de cátions, se tratava de um mineral próprio.

## 2.4 Columbita

Columbitas foram extensivamente estudadas e são atualmente uma importante fonte de tântalo e nióbio. Sua bibliografia conta com diversos estudos principalmente de origem canadense e estado unidense. Estudos brasileiros sobre columbita também existem, mas incipientes frente ao papel brasileiro de maior fornecedor mundial de nióbio.

Columbitas e tantalitas (naturais e sintéticas) são minerais de muito interesse técnico e científico devido às suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas (Dolata et al., 2008), sendo o estudo de columbitas sintéticas modificadas também um campo de muito interesse (Júnior et al., 2013).

Columbitas se formam geologicamente a partir de ixiolitas, com a diferenciação cristalográfica dos sítios A e B a partir do sítio catiônico desordenado da ixiolita. Outros minerais podem ser formados a partir das ixiolitas, sendo que a formação das columbitas depende também da concentração de oxigênio no ambiente geoquímico e da tipicamente baixa presença de cátions de carga +3 (principalmente  $Ti^{3+}$  e  $Sn^{3+}$ ) (Grice et al., 1976) (Cerny et al., 1998).

A columbita possui fórmula mínima  $AB_2O_7$ , onde o sítio A é um cátion de carga +2 (geralmente Fe ou Mn) e o sítio B é um cátion de carga +5 (geralmente Ta ou Nb) (Grice et al., 1976). Existem diversas possibilidades de substituição nos sítios cristalográficos que mantêm a estrutura cristalina e a identidade estrutural do mineral. Isto gera uma grande gama de variantes de tipos minerais e sistemas sintéticos (usando substituintes como  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $W^{5+}$  entre diversos outros).

Columbitas apresentam tendências e correlações de diferenciação química mapeadas em diversos corpos pegmatíticos no mundo, fornecendo informações importantes no refinamento cristalográfico e na determinação da história geológica do corpo pegmatítico.

Como o mineral é um sistema natural frequentemente sem ordenação completa, o refinamento cristalográfico de columbitas em relação a análogos sintéticos ordenados costuma ser desafiador. O uso de informação complementar de outras técnicas – microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX) e Espectroscopia Mössbauer por exemplo - são muito importantes em trabalhos de resolução de estrutura e refinamento.

## **2.5 O sistema ixiolita-wodgnita-columbita**

Sistemas tantalita-columbita em geral são formados por um sistema quaternário, sendo rara a formação de um cristal de um dos componentes isolado (Grice et al. 1976) (Ercit et al., 1995). Entretanto a formação deste sistema no ambiente geológico real em geral envolve a formação de outros sistemas.

A formação de algum mineral do sistema tantalita-columbita envolve a formação de um sistema prévio com menor organização. Nos pegmatitos isso envolve em etapa anterior a formação de ixiolitas - com apenas um sítio para alocação tanto dos cátions de número de oxidação +2 quanto +5, e as dimensões de uma sub-cela de columbita com dimensões a, b e c/3. Este sistema conforme as condições ambientais (principalmente temperatura, pressão, concentração de  $O_2$  e composição química acessória) pode evoluir para columbitas e / ou wodginitas (em geral para columbitas em sistemas mais oxigenados e wodginitas em ambientes menos oxigenados).

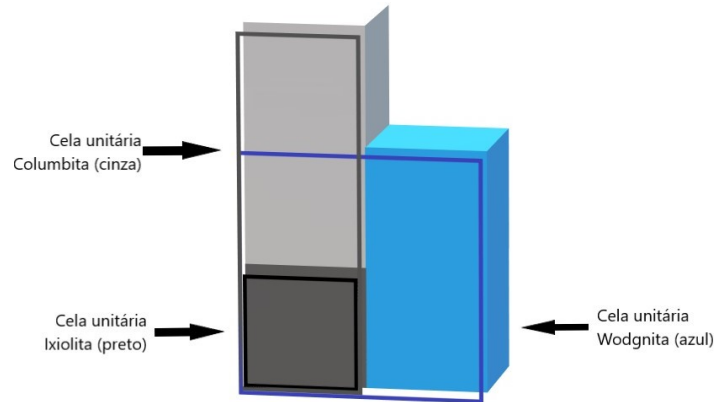


Figura 01 – Células unitárias da ixiolita, columbita e wodgnita – Baseada na ilustração de Grice (Grice et al., 1976)

Todos os sistemas são muito parecidos fisicamente e são difíceis de se distinguir sem procedimentos analíticos - principalmente difratometria de RX. Minerais deste sistema recebem classificações mineralógicas conforme com sua composição química preponderante (ex: ferrocolumbita) e em acordo com outros íons acessórios em alto teor em substituição cristalográfica (plumbo-microlita, cálcio-tantalita etc.) (Klein et al., 1993) combinado ao mineral principal.

Apesar da diferenciação destes minerais ser essencialmente estrutural (uma mesma composição química pode pertencer a qualquer um dos minerais da família) existe uma tendência da ocorrência de certos minerais do sistema quando consideramos características químicas e mineralógicas de um corpo pegmatítico real. Esta tendência varia conforme o corpo pegmatítico e já foi mapeada para vários corpos pegmatíticos de maior importância mineralógica ou comercial. O mais bem mapeado nestas e em várias outras características é o pegmatito de Tanco no Canadá. Nos estudos efetuados neste pegmatito foi demonstrada uma boa correlação de probabilidade de ocorrência de minerais específicos tomando em conta a composição química baseada em 6 elementos químicos principais (Fe, Mn, Nb, Ta, Ti e Sn) expressos como óxidos conforme o diagrama ternário a seguir:

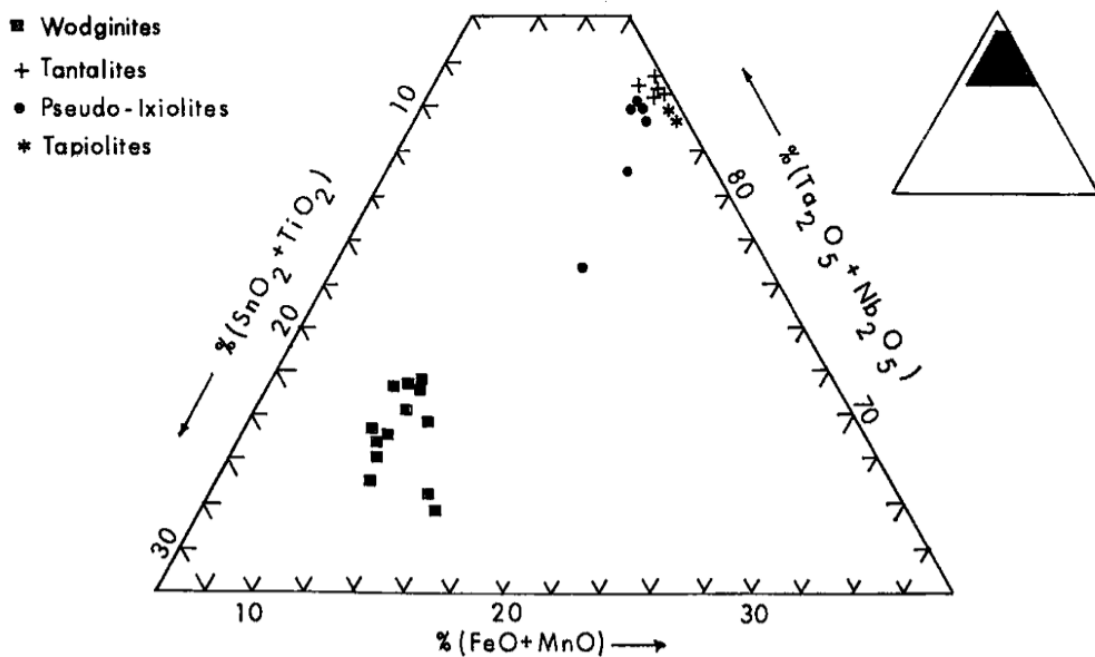


Figura 02 – Diagrama ternário de composição química e mineralogia para os minerais do sistema ixiolita-columbita-wodgnita no pegmatito de Tanco – Manitoba, Canada (Cerny et al., 1998) – ilustração original do artigo

Na figura 2 vemos um claro direcionamento para a formação de wodginitas à medida que o teor de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  aumenta, assim como a tendência à formação de tantalitas e tapiolitas à medida que o somatório de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se aproxima ao máximo permitido para o sistema.

Apesar dos valores específicos de proporções dos óxidos na composição química dependerem do corpo pegmatítico, as tendências gerais observadas e possíveis exceções observadas no pegmatito de Tanco são relatadas em artigos envolvendo outros corpos pegmatíticos.

A figura 2 também trata as ixiolitas como pseudo-ixiolitas. Na época de publicação do artigo original de Cerny (1998) o *annealing* era o método padrão para se tratar e diferenciar ixiolitas de columbitas e wodginitas. Como o método, entretanto, não analisa diretamente a amostra original e devido a todas as restrições metodológicas relacionadas ao *annealing* conforme descrito por Santos (Santos et al., 2001), vários artigos se referem não a ixiolitas, mas a pseudo-ixiolitas quando lidamos com o tratamento térmico.

O processo de ordenamento térmico pode partir tanto de columbitas quanto de ixiolitas e chegar a columbitas ordenadas (ixiolitas não sobrevivem ao tratamento térmico). Isto é

destacado por alguns autores (Tarantino et al., 2003) (Santos et al., 2001) como uma das vulnerabilidades do método.

Nos estudos de Lahti (Lahti, 1987), Tadesse (Tadesse et al., 1996) e Tindle (Tindle et al. 1998) é exposto que a formação destes minerais é dominada por um processo de cristalização heterogêneo, com formação de núcleos de diferente cristalografia, textura cristalográfica e composição química em diferentes regiões do cristal.

O estudo destas características demanda o uso de instrumentações laboratoriais específicas e são difíceis de se realizar em campo. Os cristais dos minerais do sistema ixiolita-columbita-wodgnita são muito parecidos, sendo opacos (não permitem estudos via policromismo ou birrefringência) sendo a prática mais comum o uso de difratômetro de raios X e microscópios eletrônicos com analisadores de composição química via WDS (dispersão de raios X por comprimento de onda).

Esse gradiente de características cristalográficas e químicas dos cristais quando examinados em diferentes profundidades e regiões em relação ao centro é denominado *zoning* – traduzido livremente como zoneamento neste texto. Existem possibilidades distintas para sua ocorrência (o zoneamento pode se manifestar como progressivo, oscilatório, de inclusão ou troca de textura), sendo o padrão de zoneamento em função da solubilidade do Ta e Nb nos minerais finais do sistema tantalita-columbita, e da concentração de Ta e Nb disponível no meio de cristalização e do histórico de resfriamento mineral (Lahti, 1987).

Outro ponto importante na formação do zoneamento é a formação de minerais associados ao sistema ixiolita-columbita-wodgnita. A ocorrência dos minerais do sistema ixiolita-columbita-wodgnita está geralmente associada à ocorrência dos minerais berilo, trifilita, litiotrifilita, lepidolita, cassiterita, schorlita, elbaíta e zirconita. Do sistema propriamente dito é comum encontrarmos tantalita e columbita e com menos frequência tapiolita, ixiolita e wodgnita.

A terminologia para descrição do zoneamento nos minerais no sistema ixiolita-columbita-wodgnita é o mesmo utilizado para descrever o zoneamento em feldspatos:

- **Zoneamento progressivo:** Caracterizado por um gradiente suave da relação Nb/(Nb +Ta) do centro para a borda do cristal.
- **Zoneamento oscilatório:** Caracterizado por um gradiente periódico da relação Nb/(Nb+Ta), formando uma estrutura de camadas. Este padrão de zoneamento indica um ambiente instável de condições geológicas de formação do pegmatito.

- **Zoneamento de inclusão:** Caracterizado pela formação de inclusões, formando regiões diferenciadas de zoneamento dentro do cristal. Este padrão de zoneamento é indicativo de condições específicas de cristalização, onde há a formação de uma atmosfera corrosiva na região de formação dos cristais, o que permite a formação das inclusões.

- **Zoneamento de troca de textura:** Caracterizado pela alteração da orientação cristalográfica, formando camadas de diferentes orientações cristalográficas. É um processo mais complexo, causado por alterações nas variáveis geológicas que influenciam o sistema, notadamente pressão e temperatura (Griffiths et al. 1998).

Na maior parte dos corpos pegmatitos estudados (Cerny et al., 1998) o gradiente da concentração de Nb apresentado pelos cristais no processo de zoneamento segue uma relação Nb/(Ta+Nb) crescente à medida que avançamos do centro para a borda do cristal.

A concentração dos elementos Ta e Nb também está vinculada à diferenciação das fases minerais no pegmatito parental. Quanto mais diferenciado for o pegmatito de origem, maior a concentração de Mn e Ta nos cristais do sistema tantalita-columbita. Isto também é observado nos corpos pegmatíticos estudados neste documento (ver sessão específica nos resultados experimentais). Desta forma a tapiolita (ferro-tantalita) aparece de forma rara e em geral dissociada de outros minerais do sistema tantalita-columbita.

Assim pegmatitos com fases minerais menos diferenciadas tendem a ter os minerais finais do sistema tantalita-columbita com uma maior concentração de Fe e Nb, enquanto os pegmatitos mais diferenciados tendem a ter estes minerais com uma maior concentração de Mn e Ta (Lahti et al., 1987) (Lumpkin, 1998). Esta é uma tendência geral, apresentando exceções locais nos próprios pegmatitos; estas exceções ocorrem devido a fenômenos geológicos específicos levando a formação de minerais associados que modificam as linhas gerais de diferenciação química dos minerais do sistema ixiolita-columbita-wodgnita (Lahti et al., 1987) (Lumpkin, 1998).

De forma geral os cátions  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  tendem a se diferenciar primeiro, mantendo o gradiente Nb / (Nb+Ta) aproximadamente constante durante o processo. Após a diferenciação dos cátions de carga +2,  $Ta^{5+}$  e  $Nb^{5+}$  se diferenciam sem alteração sensível na relação Mn/(Mn+Fe) (Lahti et al., 1987) (Lumpkin, 1998).

Esta diferenciação acontecendo em escala geológica leva a formação de amostras naturais muitas vezes fortemente heterogêneas, com gradientes e descontinuidades químicas e cristalográficas imperceptíveis a olho nu. Os estudos de microscopia eletrônica equipada com

microsonda efetuados por Lahti (1987) mostram que os cristais frequentemente possuem uma série de descontinuidades e núcleos com composição química características.

O estudo de zoneamento está além do escopo experimental do nosso trabalho, mas fornece um conjunto de evidências para a evolução mineralógica do sistema ixiolita-columbita-wodgnita em consonância com evidências que destacamos a partir do modelo cristalográfico.

O estudo de desordem cristalográfica nos minerais do sistema ixiolita-columbita-wodgnita se correlaciona com a diferenciação química e evolução do corpo pegmatítico de origem (Lumpkin, 1998). Os diferentes padrões individuais e multi-paramétricos de modelos de desordem estudados em diferentes monocristais, entretanto, complicam a obtenção de conclusões gerais

Com objetivo de se poder comparar diferentes padrões de desordem cristalográfica de uma forma mais geral, sem ter de se levar em conta o padrão de desordem específico apresentado por cada monocristal individualmente, Ercit (1996) desenvolveu equações matemáticas para cálculos dos índices  $f$  e  $Q$ , que avaliam o grau de desordem apresentado por cada monocristal:

$$f = [1727 - 941.6(c - 0.2329a)] / 100 \quad (03)$$

Onde:

$f$  – índice de desordem

$a$  – parâmetro de rede  $a$

$c$  – parâmetro de rede  $c$

Nesta equação, um monocristal com índice  $f$  igual a 1 é completamente ordenado e com índice  $f$  igual a 0 é completamente desordenado.

Esta equação é obtida do gráfico “ $a$ ” versus “ $c$ ” para diversas amostras de tantalitas-columbitas termicamente ordenadas com composição química conhecida (envolvendo somente Fe, Mn, Nb e Ta).

A vantagem do uso desta equação é a possibilidade da avaliação direta do grau de desordem de um dado monocristal diretamente a partir dos valores obtidos para os parâmetros de rede “ $a$ ” e “ $c$ ” após o procedimento de indexação. Entretanto é uma avaliação preliminar, que não leva em conta a composição química e o modelo de desordem apresentados pelo monocristal.



Esta avaliação mais profunda é fornecida pelo cálculo do índice  $Q$  (Ercit et al., 1996):

$$Q = 1 - (|h|/0.166) \quad (04)$$

Onde:

$$|h| = [ (a_0 - a_h)^2 + (b_0 - b_h)^2 + (c_0 - c_h)^2 ]^{1/2}$$

$$a_h = 14.258 + 0.166 \text{ Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) + 0.0072 \text{ Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb}) - 0.015 \text{ Ti} - 0.005 \text{ Sn} + 0.013 \text{ Sc}$$

$$b_h = 5.7296 + 0.031 \text{ Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) + 0.0024 \text{ Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb}) - 0.006 \text{ Ti} - 0.002 \text{ Sn} + 0.005 \text{ Sc}$$

$$c_h = 5.0495 + 0.033 \text{ Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) + 0.011 \text{ Ta}/(\text{Ta}+\text{Nb}) - 0.001 \text{ Ti}$$

$a_0$  – Parâmetro de rede cristalográfico a

$b_0$  – Parâmetro de rede cristalográfico b

$c_0$  – Parâmetro de rede cristalográfico c

Da mesma forma que no índice  $f$ , um valor de  $Q$  igual a 1 representa um monocristal completamente ordenado e um valor de  $Q$  igual a zero representa um monocristal completamente desordenado. Tipicamente os valores de  $f$  e  $Q$  são de 0,98 a 1,02 em regiões do pegmatito de alta cristalinidade e de 0,33 a 0,62 em regiões de baixa cristalinidade (Lumpkin, 1998).

A formação cristais de columbitas envolve a evolução a partir de um sistema prévio com menor organização. Nos pegmatitos isso envolve em etapa anterior - a formação de ixiolitas, caracterizado por uma fase desordenada de columbita com apenas um sítio para alocação tanto dos cátions de número de oxidação +2 quanto +5.

A ixiolita tem célula unitária com dimensões de uma sub-cela de columbita com dimensões a, b e c/3. Este sistema conforme as condições ambientais (principalmente temperatura, pressão, concentração de  $O_2$  e composição química acessória) pode evoluir para columbitas e / ou wodginitas (em geral para columbitas em sistemas mais oxigenados e wodginitas em ambientes menos oxigenados).

A partir do estudo de Grice (1976) e outros no mesmo período cronológico, passou-se a entender o sistema ixiolita-columbita-wodgnita como uma solução sólida em um processo de ordenamento. Isto também gerou bases para sua identidade cristalográfica conforme a entendemos agora (Grice et al., 1976) (Cerny et al., 1998).

### 2.5.1 Ixiolita

A ixiolita é o mineral precursor geológico das tantalitas / columbitas. Neste sistema todos os cátions ocupam apenas um sítio cristalino – que convencionaremos chamar de M – atravessado por um plano especular. Os átomos de oxigênio ocupam uma posição geral, de forma que o composto tem a fórmula geral  $MO_2$ . A ixiolita é apresentada no grupo espacial  $Pbcn$ , com  $a=4,78\text{Å}$ ,  $b=5,75\text{Å}$  e  $c=5,16\text{Å}$  (Nickel et al., 1963).

Ixiolitas são sistemas intrinsecamente desordenados (desordem substitucional) e evoluem para os sistemas columbita / wodgnita através da diferenciação dos seus sítios cátions. Assim, considerando os parâmetros cristalográficos, a ixiolita se comporta como uma sub-cela da columbita com  $1/3$  do parâmetro de rede  $c$ . Este mineral já foi tratado por alguns autores como sendo um sistema coexistente com a columbita (Cerny et al., 1998).

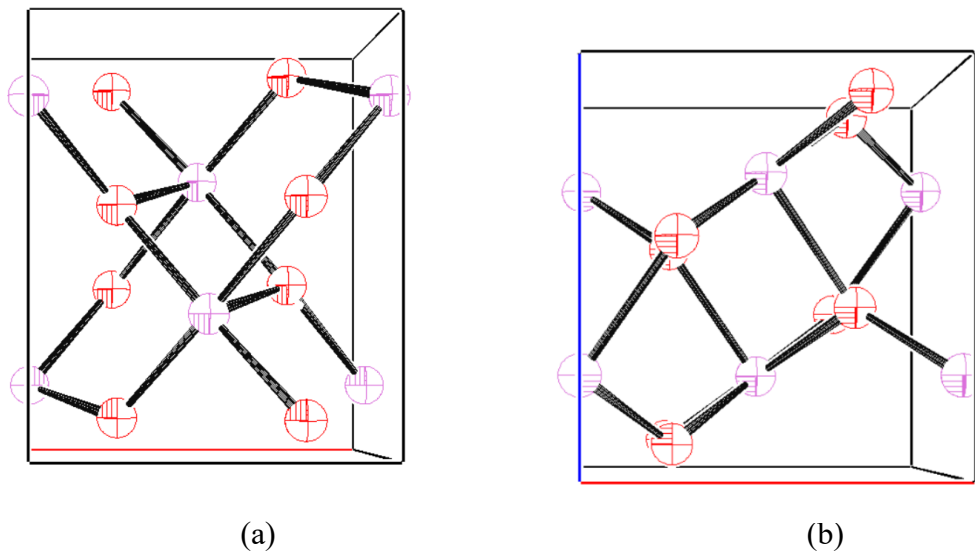


Figura 3 – Visão normal aos planos (a) [001] e (b) [010] da cela unitária da ixiolita, fórmula  $MO_2$  (Nickel et al., 1963) usando o programa ORTEP-3 – em vermelho sítio de átomos de oxigênio e em cinza sítio M (Fe, Mn, Nb ou Ta) – elipsóides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%

### 2.5.2 Columbita

A columbita é descrita no grupo espacial  $Pbcn$ , com  $a=5,099\text{Å}$ ,  $b=5,76\text{Å}$  e  $c=14,418\text{Å}$  (Grice et al., 1976).

Este mineral se forma a partir da evolução mineral da ixiolita. Os cátions de carga +2 (Fe, Mn) encontram-se na posição cristalográfica especial (plano especular), enquanto os cátions de carga +5 (Ta, Nb) ocupam um novo sítio em posição geral. Desta forma passamos a ter camadas alternadas entre cátions de carga +2 e cátions de carga +5. Essas camadas são intercaladas por camadas de íon oxigênio, mantendo o balanço de carga e a blindagem dos cátions (Figura 4).

Geologicamente este processo está vinculado a diversas condições geoquímicas, notadamente temperatura, pressão, composição química do sistema e a presença de outros elementos químicos desordenados na rede cristalina - notadamente Ti e Sn (Cerny et al., 1998).

Apesar de serem fruto de um processo de ordenamento de uma ixiolita parental, columbitas encontradas na natureza são frequentemente sistemas desordenados.

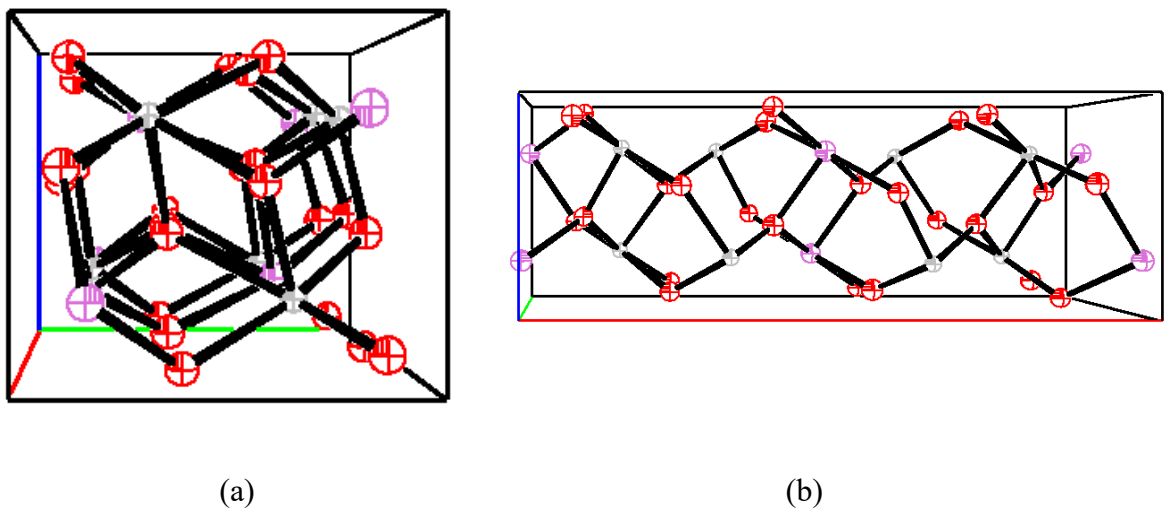


Figura 4 – Visão normal aos planos (a) [001] e (b) [010] da cela unitária da columbita, fórmula  $AB_2O_6$ . Figuras elaboradas com o programa ORTEP-3 a partir dos dados publicados (Grice et al. 1976) – elipsóides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%

### 2.5.3 Wodginita

A Wodginita é descrita no grupo espacial  $C 1 2 / c 1$ , com  $a=9,489\text{\AA}$ ,  $b=11,429\text{\AA}$  e  $c=5,105\text{\AA}$  (Grice et al., 1976).

A wodginita é um mineral que se forma a partir da ixiolita e da columbita, sendo que cristalograficamente ocorre a diferenciação do sítio localizado em posição especial em 3 sítios: Um sítio em posição especial alocando os cátions de carga +2 (Fe, Mn), outro sítio em posição

especial alocando os cátions de carga +3 (Ti, Sn) e +5 (Ta e Nb) simultaneamente na proporção de 1:1; e um terceiro sítio localizado em uma posição geral alocando os cátions de carga +5 (Ta e Nb). Estes sítios formam duas camadas de cátions distintas: uma contendo os sítios A e B, e outra contendo os cátions somente do sítio C. Estas camadas se alternam, sendo intercaladas por camadas de íons de oxigênio (ocupa uma posição cristalográfica geral) de forma a manter o balanço de carga e a blindagem dos cátions.

Neste processo de organização, o sistema cristalino passa para uma simetria monoclinica. Apesar da wodgnita ter um sítio para os cátions de carga +3, a simples presença desses cátions (principalmente quando em baixa concentração no mineral pai) não leva à formação da wodgnita, pois os mesmos podem se apresentar como desordem substitucional na columbita.

Dentre os cátions de carga +3 possíveis de aparecer na rede cristalina (notadamente  $Ti^{+3}$ ,  $Sn^{+3}$  e  $Fe^{3+}$ ) o apontado como sendo o de maior impacto na evolução do sistema para wodgnita é o titânio (Cerny et al. 1998). Da mesma forma que para a columbita, a ixiolita é uma sub-cela da wodgnita, tendo a wodgnita para uma composição química similar o dobro dos parâmetros a e b.

Não foram encontrados monocristais de wodignitas nas amostras estudadas. Entretanto, devido à sua importância na família de minerais de tântalo e nióbio, elas estão aqui brevemente descritas.

#### 2.5.4 Tapiolita

As tapiolitas são um mineral raro pertencente aos minerais da família tantalita-columbita, possuindo grupo espacial  $P 4_2 / m n m$ , com  $a=b=4,7570$  e  $c=9,1990$  (Cerny et al., 1996).

Diferentemente dos outros minerais da família da tantalita-columbita, a simetria da tapiolita é tetragonal e não ortorrômbica. Seu intervalo de possibilidades de composição química também é muito mais restrito, sendo que de forma geral ele é constituído por ferro e tântalo (Cerny et al., 1996). Podemos ver no diagrama ternário representado na figura 2 que tomando-se em conta amostras de campo o intervalo de composição química inferido para tapiolitas é relativamente pequeno (Cerny et al., 1998)

As tapiolitas possuem diversas outras propriedades diferentes dos minerais da família, sendo bastante evidente a cor, em que ferro-tapiolitas puras ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ) são incolores e não escuras como os outros minerais da família (Cerny et al. 1996).

Não foram encontrados monocristais de tapiolitas nas amostras estudadas. Apesar de não serem o objetivo principal deste trabalho, tapiolitas encontram-se descritas aqui devido à sua simetria tetragonal diferente da simetria ortorrômbica dos demais membros da família. Os motivos desta mudança de simetria podem ser avaliados através da metodologia modificada de Superfícies de Hirshfeld que foi desenvolvida como parte deste trabalho.

## 2.6 Ilmenita

A ilmenita é um óxido de ferro e titânio, possuindo grupo espacial R-3 e forma cristalográfica  $\text{ABO}_3$  onde A é um sítio catiônico de carga +2 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e B é um sítio catiônico de carga +4 ( $\text{Ti}^{4+}$ ) com  $a=b=5,087\text{Å}$  e  $c=14,042\text{Å}$  (Butler et al., 1978).

Atualmente é a maior fonte de titânio no mundo (Liao et al., 2017). É um mineral comum, estando associado a diversos sistemas minerais. A extração e beneficiamento de ilmenitas é um campo com bastante demanda de estudos e evolução tecnológica. A alta demanda internacional associada ao alto custo de beneficiamento e produção gera um campo fértil de estudo (Liao et al., 2017).

Ilmenitas estão presentes em pegmatitos, sendo o mineral dominante do elemento químico titânio. Sua correlação com os estudos dos minerais do sistema tantalita-columbita se dá devido à correlação entre diferenciação química e a formação específica de certos minerais. A formação de ilmenitas atua no controle da concentração disponível de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  no meio geoquímico, desta forma influenciando a formação de columbitas ou wodginitas a partir das ixiolitas (Cerny et al. 1998).

Além da influência na concentração disponível de Ti que influencia a diferenciação entre columbitas e wodginitas, as ilmenitas também influenciam a concentração disponível de Fe, e em alguns casos raros leva a formação de minerais raros do sistema tantalita-columbita como a ferro-tapiolita ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ) (Cerny, 1998).

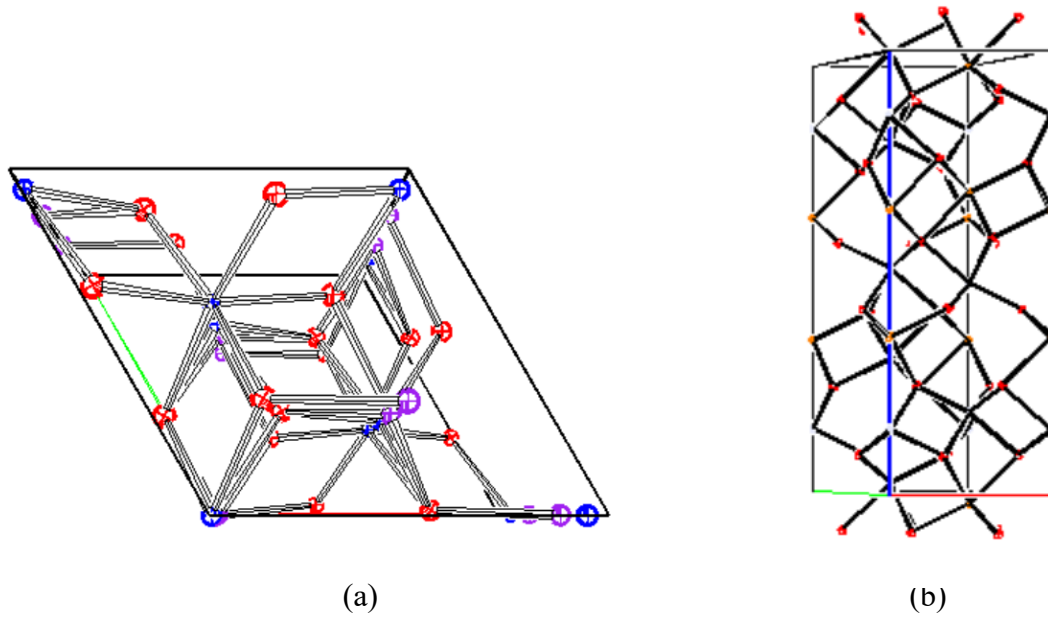


Figura 5 – Visão normal aos planos (a) [001] e (b) [010] da cela unitária da ilmenita, fórmula  $ABO_3$  – em vermelho sítio de átomos de oxigênio, em azul o sítio A (Ti) e em violeta o sítio B (Fe). Figuras elaboradas com o programa ORTEP-3 a partir dos dados publicados (Butler et al., 1978) – elipsóides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%

### **3 Escopo e Metodologia**

O trabalho realizado com a ilmenita compreendeu a coleta do material, separação do monocrystal, obtenção da composição química (MEV-MS), medida de difração de raios X por monocrystal, determinação e refinamento da estrutura.

Adicionalmente, durante o doutorado realizaram-se os tratamentos dos dados de difração de raios X por monocrystal coletados para os sistemas estudados considerando as composições químicas determinadas a partir de MEV-MS realizadas. Para além da determinação de estrutural dos minerais, o trabalho também desenvolveu metodologia para a determinação de cargas iônicas e raios iônicos orbitais (raios iônicos na direção de ligação) a partir do modelo de ‘stockholder’ proposto por Hirshfeld (1977) e aplicou essa metodologia aos minerais ixiolita, tapiolita e ilmenita.

#### **3.1 Coleta de amostras e seleção de monocristais**

A coleta e preparação de amostras de pegmatitos de onde foram extraídos os monocristais de columbita e ixiolita citados neste texto foram feitas durante o trabalho de Mestrado e se encontram descritos na dissertação “Estudo Cristalquímico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande – MG”.

As amostras de monocristais de ilmenita foram obtidas neste trabalho de Doutorado, sendo oriundas de fragmentos de pegmatito obtidos na cidade de Ouvidor – GO, em espaço de acesso público próximo às coordenadas geográficas (-18.157097 S, -47.810697 W).

O procedimento de preparação de amostras contou com a concentração de fases minerais por flotação. Os concentrados minerais foram então submetidos ao um processo de seleção e catação de monocristais com auxílio de microscópio óptico.

Em torno de 30 monocristais foram selecionados com uso desta metodologia.

#### **3.2 Difração de raios X de monocrystal**

Os experimentos de Difração de raios X por monocristais para as amostras columbita e ixiolita citados neste texto foram feitas durante o trabalho de Mestrado e se encontram descritos

na dissertação “Estudo Cristalográfico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande – MG”.

O experimento com os monocristais de ilmenita foi executado durante o trabalho de doutorado. O monocristal com resultados mais promissores foi selecionado para ser utilizado nas etapas posteriores do trabalho.

Algumas diferenças importantes ocorreram entre as coletas de dados destes monocristais em relação aos monocristais trabalhados no Trabalho de Mestrado:

- **Coletas somente em temperatura ambiente:** O monocristal apresentou uma excelente coleta de dados em temperatura ambiente. O tratamento de dados desta amostra não objetivou estudos comparativos em diferentes temperaturas.

- **Montagem do cristal usando alça de polímero e óleo mineral:** Não foi necessário colar o cristal em capilar de vidro com cola epóxi.

### 3.3 Resolução de estrutura e refinamento

Os procedimentos para resolução de estrutura e refinamento dos monocristais para as amostras columbita e ixiolita citados neste texto foram feitas durante o trabalho de Mestrado e se encontram descritos na dissertação “Estudo Cristalográfico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande – MG”.

Procedimento similar foi adotado aos dados do monocristal de ilmenita para harmonia metodológica, com especial atenção à modelagem da desordem presente nas estruturas (Personage et al., 1978) (Kelly et al., 2000) (Watkin, 2008).

### 3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Os monocristais finais selecionados para as medidas de difração de raios X por monocristal foram analisados via microscopia eletrônica de varredura com intuito de avaliar os resultados de refinamento e retroalimentar os modelos gerados, gerando ocupações mais consistentes aos sítios cristalinos.

A malha de pontos analisada utilizada teve também intuito de avaliar a homogeneidade química e avaliar problemas de textura (Goldstein et al., 2018).



### **3.5 Análise de Perfil de Reflexões Múltiplas**

Os dados de reflexões foram estão analisados quanto à presença e intensidade de reflexões múltiplas (Tischler, et al., 1988) (Le Page et al., 1979).

Resultados de coletas em diferentes temperaturas foram então comparados para se ter uma percepção de possíveis mudanças de simetria dos sistemas conforme a temperatura de coleta de dados.

### **3.6 Análise estrutural utilizando superfícies de Hirshfeld**

As estruturas resolvidas foram então avaliadas utilizando uma metodologia modificada baseada em Superfícies de Hirshfeld (1977). O principal ponto da metodologia empregada é a avaliação de parâmetros que levem à diferenciação dos cátions no sistema cristalino levando à evolução de ixiolita para columbita.

A metodologia utilizada contou com o desenvolvimento de um procedimento de coleta de dados com auxílio do software CrystalExplorer (Spackman et al., 2011) e subsequente tratamento matemático dos dados através de metodologia desenvolvida neste trabalho de doutorado.

### **3.7 Ensaios auxiliares – Difração de raios X de policristalinos**

Em paralelo foram executados ensaios de difração de raios X em amostras de pó a partir dos fragmentos de pegmatitos originalmente estudados. O intuito destes ensaios foi contextualizar as amostras em seus corpos de origem.

Ao fim dos ensaios foi executada a redução de dados, busca de fases e Refinamento de Perfil pelo Método de Rietveld (Rietveld, 1967) (Rietveld, 1969).

## **4 Reflexões Múltiplas**

### **4.1 Reflexões Múltiplas e Extinções Sistemáticas**

Durante um experimento de difração de raios X, as posições das reflexões observadas são governadas pelo grupo espacial e parâmetros da cela unitária do sistema cristalino estudado. Sendo formadas através da interferência construtiva dentro da cela unitária pelos fótons espalhados pelos átomos, as reflexões aparecem como picos de intensidade de raios X espalhados em direções específicas. Este processo é bem descrito em livros texto de referência de cristalografia (Giacovazzo et al., 2008).

Além das reflexões que convencionalmente avaliamos no tratamento de dados via refinamento cristalográfico, existem também posições de extinção sistemática e de reflexões múltiplas.

Posições de extinção sistemática são direções de intensidade teórica nula presentes no difratograma devido à interferência destrutiva durante o procedimento de difração. Reflexões múltiplas são caracterizadas por direções de reflexão oriundas de feixes de raios X que foram submetidos a mais de uma condição de reflexão no mesmo trajeto. Estas direções podem estar sobrepostas com posições de reflexões convencionais ou de extinção sistemática.

Estes construtos presentes no difratograma podem ser usados para procedimentos de extração direta de informação ou refinamento após o procedimento de indexação, mas em geral tem um papel bem menos relevante que as reflexões convencionais.

#### **4.1.1 Extinções Sistemáticas**

A interferência totalmente destrutiva entre ondas espalhadas por espalhadores relacionados por operações de simetria dentro da cela unitária cria posições com intensidade teórica nula na figura de difração. O processo é similar ao processo de formação de intensidades observadas, mas neste caso o fenômeno chave é a interferência destrutiva; desta forma extinções sistemáticas estão presentes em posições com índices de Miller inteiros, mas sem intensidade mensurável.

A ausência de intensidade em certas posições (extinções sistemáticas) é utilizada na determinação do grupo espacial após a indexação dos picos. A determinação do grupo espacial

na etapa de tratamento de dados utiliza tanto os picos encontrados quanto as extinções sistemáticas presentes no difratograma.

Em grande parte das medições não apuramos intensidade nula nas posições de extinção sistemática, mas intensidades muito baixas. Isto pode ser devido a imperfeições no sistema cristalino, preparação inadequada de amostra, erros de posicionamento e / ou presença de reflexões múltiplas nestas posições (discutidos adiante no texto). De forma geral critérios de intensidade relativa e significância estatística nos algoritmos de programas de indexação classificam estas reflexões de forma adequada.

#### 4.1.2 Reflexões Múltiplas

Um feixe de raios X incidente sobre um cristal pode ser difratado concomitantemente por mais de um conjunto de planos cristalinos. Este fenômeno acontece em todos os experimentos de difração de raios X, mas não é tratado devido à baixa intensidade das reflexões geradas.

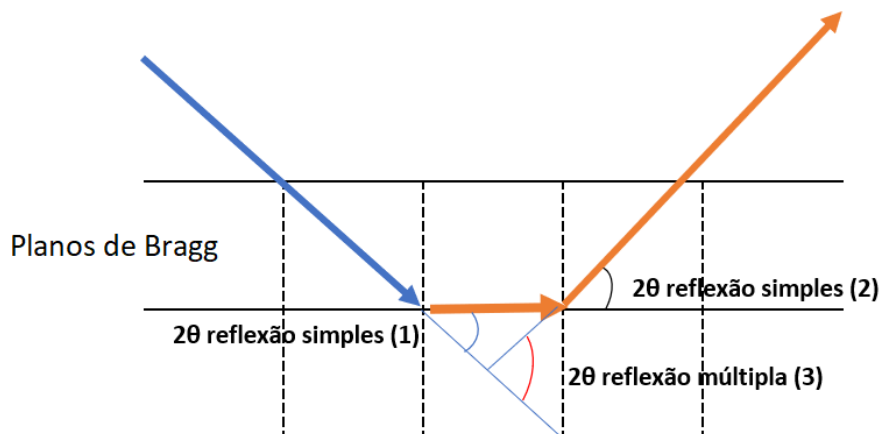


Figura 6 – Figura esquemática da formação de uma reflexão múltipla 3 (vermelho) a partir de duas reflexões consecutivas das reflexões simples 1 (azul) e 2 (preto). O fenômeno real acontece em uma só reflexão, que atende simultaneamente as duas condições de reflexão (1) e (2).

Devido à probabilidade relativamente pequena de um dado fóton ser espalhado em condição de interferência construtiva, a probabilidade da geração de feixe difratado por mais

de um conjunto de planos de Bragg concomitantemente tem uma probabilidade ainda mais baixa; resultando em reflexões de baixa intensidade.

Isto coloca as intensidades destas reflexões abaixo de um limite estatístico para separação. Desta forma podem ser descartadas para procedimentos iniciais de determinação de grupo espacial e contabilizadas separadamente para tratamento de reflexões múltiplas.

Reflexões múltiplas são utilizadas tipicamente em análise mais detalhada na determinação do grupo espacial ou na determinação de maior precisão de parâmetros de rede da cela unitária – onde se pode obter estes parâmetros com uma resolução uma ordem de grandeza melhor. Outro uso interessante do uso de reflexões múltiplas é a solução do problema das fases em difração de raios X, pois reflexões múltiplas tem fase definida (Giacovazzo, 2008). Devido aos critérios extras para geração de reflexões múltiplas em relação aos critérios para geração de reflexões simples, existem também abordagens experimentais para as eliminar na coleta de dados (Coppens et al., 1968).

O perfil de reflexões múltiplas é função do sistema cristalino da amostra em estudo. Para uma reflexão simples em um sistema ortorrômbico, o ângulo de Bragg pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\theta = \arcsen \left( \frac{n \lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \right) \quad (05)$$

Onde:  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg

$n$  é a ordem da reflexão

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada

$h, k$  e  $l$  são os índices de Miller da reflexão em consideração

$a, b$  e  $c$  são os parâmetros de rede da cela unitária

No caso mais simples de uma reflexão dupla onde todos os planos de Bragg envolvidos são perpendiculares ao plano definido pelas reflexões simples e a reflexão dupla; o ângulo de Bragg resultante é a soma dos ângulos de Bragg individuais das reflexões. Trabalhando algebricamente temos:

$$\theta_m = \arcsen \left( \frac{n \lambda}{2} \sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \right) \pm \arcsen \left( \frac{n \lambda}{2} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}} \right) \quad (06)$$

Onde: Os subscritos “1” e “2”, referem-se às reflexões simples “1” e “2”  
 $\theta_m$  é o ângulo de difração de Bragg da reflexão múltipla resultante

O caso mais simples para aplicação desta equação é o caso de uma reflexão dupla – como por exemplo a reflexão observada em direção de extinção sistemática para [0 0 1] para o grupo espacial Pbcn, mas observada devido a reflexão dupla da reflexão [0 0 2]. O operador “ $\pm$ ” é tomado como “+” se os índices de Miller das reflexões envolvidos possuem mesmo sinal ou “-” se possuem sinais diferentes. Esta expressão para reflexões múltiplas possui uso geral no sistema ortorrômbico e guarda uma característica importante; reflexões múltiplas se caracterizam por índices de Miller inteiros, desta forma aparecendo sobrepostas a posições de reflexões e extinções sistemáticas. Isto pode ser melhor observado quando avaliamos a construção de reflexões múltiplas no espaço recíproco, ilustrado na figura 7:

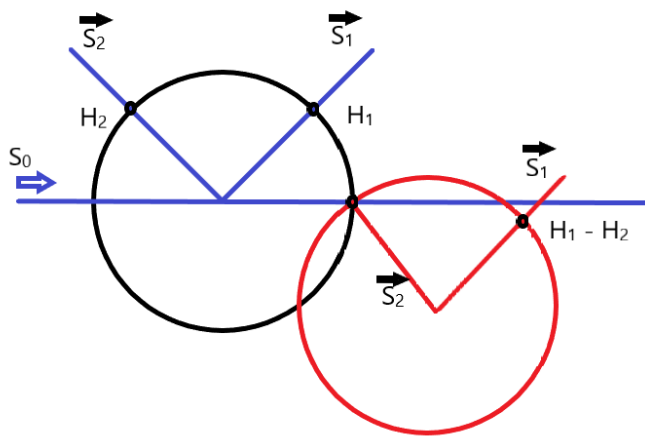


Figura 7 – Representação da formação de uma reflexão múltipla no espaço recíproco através da reflexão de um feixe de raios X nos nodos  $H_1$  e  $H_2$ .

Para as reflexões nos nodos  $H_1$  e  $H_2$  simultaneamente posicionados na esfera de reflexão:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{(S_1 - S_0)}{\lambda} = r_{H_1}^* \\ \frac{(S_2 - S_0)}{\lambda} = r_{H_2}^* \end{array} \right. \quad (07)$$

Onde:  $S_0$  é o vetor do feixe incidente

$S_1$  é o vetor do feixe difratado no nodo  $H_1$

$S_2$  é o vetor do feixe difratado no nodo  $H_2$

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação

$r^*_{H_1}$  é a reflexão pelo nodo  $H_1$

$r^*_{H_2}$  é a reflexão pelo nodo  $H_2$

Somando as duas equações temos:

$$\frac{(S_1 - S_2)}{\lambda} = (r^*_{H_1} - r^*_{H_2}) \quad (08)$$

Onde:  $(r^*_{H_1} - r^*_{H_2})$  é a reflexão múltipla resultante

Uma observação importante sobre o mecanismo de formação de reflexões múltiplas é que estudos de intensidade mostram que as mesmas não se formam pelo espalhamento do fóton consecutivamente por diferentes conjuntos de planos de Bragg, ao invés disto o que ocorre é o espalhamento do fóton atendendo simultaneamente 2 ou mais diferentes condições de interferência construtiva na direção de difração (Tischler et al., 1988).

#### 4.1.3 Análise de Reflexões Múltiplas em posições de Extinção Sistemática

Reflexões múltiplas possuem intensidades absolutas muito baixas quando comparadas com reflexões convencionais, com intensidades menores que o desvio padrão de repetibilidade uma reflexão simples.

Como aparecem sobrepostas sobre posições de reflexão compartilhadas por reflexões simples e extinções sistemáticas na figura de difração, seu estudo não é possível quando estão sobrepostas em posições de reflexões intensas. O melhor mecanismo de estudo destas reflexões é quando sua posição coincide com a posição de uma extinção sistemática.

Como a intensidade teórica nesta posição é nula, podemos estudar a intensidade das reflexões múltiplas tendo que tomar cuidado apenas com componentes de intensidade oriundos da própria múltipla e de imperfeições no sistema cristalino.

## 4.2 Superfícies de Hirshfeld

A metodologia foi elaborada por F. L. Hirshfeld (Hirshfeld, 1977) e se baseiam na construção de superfícies constituídas por pontos que obedecem a um critério de partição de densidade eletrônica definida pelo mesmo autor.

A partição de densidade eletrônica (Hirshfeld, 1977) considera que a densidade eletrônica do em um ponto  $r$  do cristal é a soma da contribuição da densidade eletrônica dos seus constituintes:

$$\rho^{pro}(r) = \sum \rho_i^{at}(r) \quad (01)$$

Onde:  $\rho^{pro}(r)$  é a densidade eletrônica da promolécula no ponto  $r$

$\rho_i^{at}(r)$  é a contribuição da densidade eletrônica do átomo  $j$  para o ponto  $r$

A relação entre a contribuição de cada átomo para a densidade eletrônica e a densidade eletrônica total da promolécula em um dado ponto  $r$  define a função de peso  $w(r)$  (Hirshfeld, 1977):

$$w_i(r) = \frac{\rho_i^{at}(r)}{\rho^{pro}(r)} \quad (02)$$

Onde  $w_i(r)$  é a função de peso de Hirshfeld

Spackmann e Jayatilaka (2009) definem a superfície de Hirshfeld como sendo a superfície formada pelos pontos em que, dado um conjunto de átomos, ou molécula, no cristal as contribuições dos átomos internos e externos para a densidade eletrônica são idênticas. Matematicamente tem-se  $w_i(r)=0,5$ . A figura 8 apresenta as Superfícies de Hirshfeld elaboradas para os átomos da ilmenita:

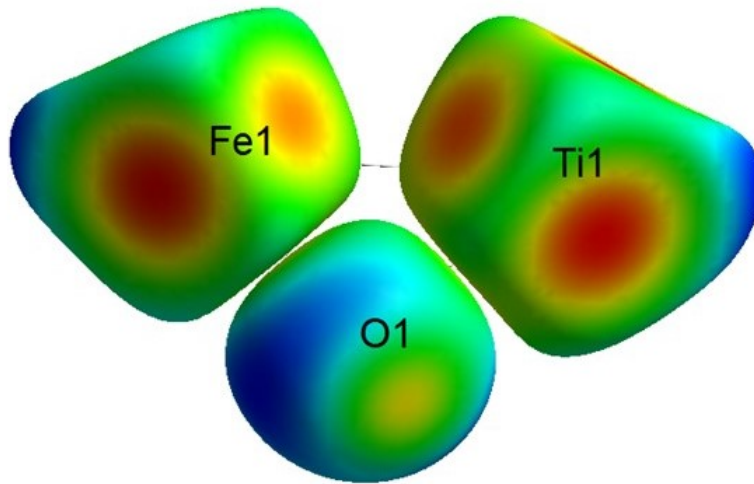


Figura 8 – Superfícies de Hirshfeld calculadas para os átomos da ilmenita – padrão de cores para a propriedade  $d_i$  com menor valor em vermelho e maior valor em azul

A partir das Superfícies de Hirshfeld calculadas para uma determinada molécula, átomo ou grupo químico podemos definir diversas propriedades para um dado ponto que compõe a superfície, neste caso:

$d_i$  – Distância do ponto escolhido ao átomo interno mais próximo da superfície

$d_e$  – Distância do ponto escolhido ao átomo externo mais próximo da superfície

$d_{norm}$  – Diferença normalizada entre  $d_i$  e  $d_e$ , correlacionado as distâncias com os raios de Van der Waals (importante para avaliar a efetividade de interação)

$$d_{norm} = \frac{(d_i - R_i)}{R_i} + \frac{(d_e - R_e)}{R_e} \quad (09)$$

Onde:  $R_i$  é o raio de Van Der Waals do átomo interno mais próximo à superfície

$R_e$  é o raio de Van Der Waals do átomo externo mais próximo à superfície

**Shape index** – É o valor da função de forma da superfície de Hirshfeld no ponto em consideração. Esta função é calculada determinando-se a normal à superfície no ponto em consideração. Em relação a esta normal existem duas direções principais  $u$  e  $v$  (perpendiculares



à normal) de onde podemos calcular as curvaturas principais  $k_1$  e  $k_2$ , obtidas a partir do ângulos entre a superfície e os vetores  $u$  e  $v$ :

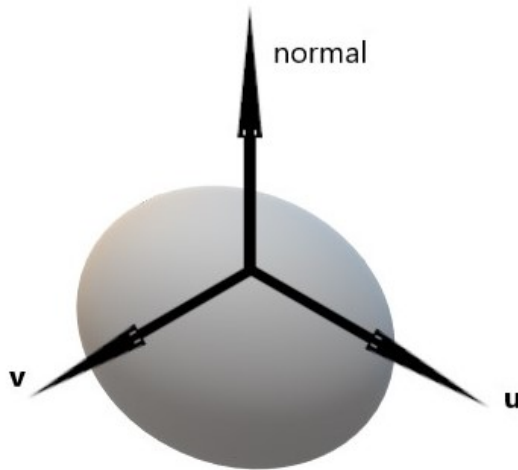


Figura 9 – Esquema ilustrativo da determinação dos vetores  $u$  e  $v$  usados no cálculo das propriedades *shape index* e *Curvedness*

O *shape index* é calculado pela fórmula:

$$s = \frac{2}{\pi} \arctang \left( \frac{k_1+k_2}{k_2-k_1} \right) \quad (10)$$

Onde:  $S$  é o *shape index*

$k_1$  e  $k_2$  são as componentes principais de curvatura ( $k_2 > k_1$ )

Quando  $S$  é menor que 1 temos formas côncavas e para valores maiores que 1 formas convexas. O valor de  $S$  é frequentemente utilizado para encontrar vazios entre fragmentos ou encaixes.

**Curvedness** – É a curvatura da Superfície de Hirshfeld no ponto em questão. É uma propriedade importante onde altos valores de curvatura definem pontos de contato entre fragmentos vizinhos. É calculada pela fórmula:

$$C = \sqrt{\frac{k_1^2 + k_2^2}{2}} \quad (11)$$

Onde:  $C$  é o *Curvedness*

$k_1$  e  $k_2$  são as componentes principais de curvatura ( $k_2 > k_1$ )

Sendo volumes fechados existem também parâmetros interessantes geométricos de se observar devido à informação que eles traduzem sobre a interação entre os átomos no sistema cristalino:

**Volume** – Devido ao modelo de cálculo das Superfícies de Hirshfeld os volumes fechados compreendem partições de densidade eletrônica que levam em conta todos os átomos componentes do sistema. Em nossos trabalhos é muito interessante observar as mudanças de volume da Superfície de Hirshfeld tomando em conta a substituição química do sistema cristalino.

Outro ponto importante do volume associado às Superfícies de Hirshfeld é a possibilidade da determinação de volumes vazios (*voids*) que podem estar ligados a mecanismo de translação de átomos e rearranjo.

**Área** – A área da Superfície de Hirshfeld tem ligação com a distribuição espacial da densidade eletrônica no espaço e a região envolvida na interação com átomos vizinhos.

**Globuralidade e Asfericidade** – São parâmetro ligados à forma, parametrizando numericamente o modelo de forma da superfície e o quanto ele se distância de um sistema esférico. A forma deste volume fechado tem forte ligação com a contribuição do átomo (ou fragmento) para a densidade eletrônica total distribuída no espaço, número de coordenação, e modelo de ligação química.

Cátions e ânions possuem Superfícies de Hirshfeld com formas características bastante diferentes (revelados numericamente também nos parâmetros Globuralidade e Asfericidade) e quando levamos em conta o valor de *Curvedness* das faces do volume fechado temos uma ótima indicação da coordenação do átomo e dos pontos de ligação.

Além destes parâmetros, outras propriedades estão presentes nestas superfícies (incluindo distribuição de carga e polarizabilidade) sendo necessário uma elaboração

matemática mais extensa para obtê-las (Spackman et al., 2011). As superfícies refletem além da geometria molecular aspectos como distâncias entre os átomos, seus diferentes tamanhos e interações intermoleculares.

A metodologia é aplicada com bastante sucesso em cristais moleculares, mas tem problemas com sistemas iônicos devido à transferência de carga (as superfícies não são complementares).

## 5 Técnicas Experimentais

Existe muitas técnicas que podem ser utilizadas para analisar amostras provenientes de pegmatitos incluindo monocristais, amostras policristalinas, policristalinos concentrados ou fragmentos. A grande quantidade de amostra disponível em campo e a facilidade de se lidar com este tipo de material tornam diversos métodos de preparação viáveis.

Mesmo sendo possível preparar as amostras por diversos modelos distintos, nem sempre é fácil obter a amostra alvo de estudo. No caso da necessidade de análise de fases de minerais em baixa concentração, em geral é difícil se obter uma amostra de interesse sem longos processos de separação ao microscópio ou utilizando fluídos especiais para flotação / sedimentação ou separação magnética.

Apresentam-se a seguir as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, a difração de raios X por monocristal e técnicas auxiliares que foram úteis para a geração dos modelos dos minerais de interesse. As equações matemáticas apresentadas em cada técnica são de amplo conhecimento nas suas respectivas áreas e encontram-se referenciadas em diversos livros textos (Giacovazzo et al. 2000) (Yoshida et al. 2009) (Young et al. 1995) (Goldstein et al., 2018).

### 5.1 Difractometria de raios X por monocristal

Esta é a técnica base de todo o nosso estudo, sendo a técnica primária na análise de todos os minerais de interesse estudados. Na modalidade monocristal, um único cristal com boas características estruturais (faces bem definidas, ângulo entre as faces determinados pela clivagem e homogeneidade química e cristalina) e irradiado com um feixe de raios X em diversas orientações, enquanto um detector captura valores de intensidade de raios X difratados nas direções correspondentes. Em cristais verdadeiros, os raios X difratados posicionam-se como pontos com intensidade mensurável em torno do cristal (reflexões). Grandes volumes de informação são gerados nestas medições, e com o estabelecimento de relações angulares, de simetria e de intensidade entre as diversas reflexões. Do tratamento de toda esta informação obtemos a estrutura microscópica da organização dos átomos que compõe o sistema cristalino. A intensidade dos picos difratados é descrita por:

$$I_{(hkl)\alpha} = \frac{I_0 \lambda^3}{64\pi r} \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{M_{(hkl)}}{V_\alpha^2} \left| \left( \sum_{j=1}^N f_j e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} \right) \right|^2 \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos(2\theta)_m}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)_{hkl} \frac{v_\alpha}{\mu_s} \quad (12)$$

Onde:  $I_{(hkl)\alpha}$  – intensidade da reflexão hkl da fase cristalina  $\alpha$

$I_0$  – intensidade inicial do feixe de raios X

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação utilizada no experimento

$r$  – raio da partícula difratadora de raios X (neste caso o elétron)

$e$  – carga do elétron

$m_e$  – massa do elétron

$c$  – velocidade da luz no vácuo

$M_{(hkl)}$  – fator de multiplicidade da reflexão hkl

$V$  – volume da cela unitária da fase cristalina  $\alpha$

$f_j$  – fator de estrutura do átomo  $j$  no ângulo de Bragg  $\theta$

$h, k, l$  – índices de Miller da reflexão de ângulo de Bragg  $\theta$

$x_j, y_j, z_j$  – Coordenadas do átomo  $j$  na cela unitária

$\theta$  – ângulo de difração

$\theta_m$  – ângulo do feixe incidente de radiação

$v_\alpha$  – fração volumétrica da fase  $\alpha$

$\mu_s$  - coeficiente de absorvidade linear da amostra

A equação da intensidade das reflexões pode ser utilizada tanto para determinações estruturais por difratometria de monocristal quanto para aplicações de difração de raios X por amostras policristalinas, sendo necessário somente determinar a fração da fase de interesse (1 para difratometria de monocristal e a fração volumétrica no caso da difratometria de policristalinos) e a multiplicidade da reflexão considerada.

Em experimentos típicos o número de reflexões obtidas é muito maior do que o número de variáveis livres da equação (algumas variáveis são fixadas a partir de valores obtidos na etapa de indexação) de forma que os parâmetros cristalográficos podem ser obtidos diretamente por diversos métodos matemáticos, em geral utilizando-se rotinas de cálculo numérico como mínimos quadrados.

Em nosso estudo a difratometria de raios X por monocristal será utilizada para se determinar a estrutura e ocupação dos sítios cristalográficos nos minerais estudados;

adicionalmente serão também determinados os mecanismos de desordem presentes nos minerais em estudo.

## **5.2 Microscopia eletrônica de varredura com microsonda WDS acoplada**

No trabalho experimental foram feitos estudos das imagens geradas por microscopia eletrônica para avaliação da homogeneidade do número atômico médio sobre a superfície do cristal e identificação de áreas adequadas à análise de composição química por microsonda WDS (análise de composição química por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda).

Nesta técnica a amostra é submetida a um feixe de elétrons oriundos de um canhão de elétrons. O feixe de elétrons interage com os átomos da superfície da amostra, sendo possível obter um grande volume de informações relativas à amostra a partir da ampla gama de radiações emitidas pela amostra como consequência da interação entre os átomos da superfície da amostra com os elétrons acelerados do feixe. Isto inclui elétrons espalhados, elétrons retro-espalhados, elétrons secundários, radiação X de espectro contínuo e radiação X característica.

A imagem obtida na microscopia eletrônica de varredura é um mapa bidimensional de intensidades, tomado a partir de uma das radiações geradas no processo com auxílio de detectores específicos. A técnica é capaz de gerar imagens com alta resolução e ampliação, sendo que para amostras geoquímicas o mais comum é a geração de imagens a partir de elétrons retro-espalhados e a análise de composição química ponto a ponto com o auxílio da emissão de radiação X característica por ponto.

A geração de elétrons retro-espalhados é influenciada pelo número atômico médio do ponto submetido ao canhão de elétrons, sendo que quanto maior o número atômico médio maior o coeficiente de retro-espalhamento. Desta forma as imagens de elétrons retro-espalhados podem ser utilizadas para identificar discontinuidades de fase química em cristais / fragmentos, avaliar gradientes de composição química e gerar mapas de densidade. Além disso, as imagens espaciais obtidas em alta resolução de cristais e fragmentos funcionam como uma valiosa fonte de informação sobre diversos aspectos contextuais da amostra.

A análise do espectro característico de raios X em cada ponto da imagem nos permite obter a composição química da amostra por ponto e conseqüentemente elaborar mapas de composição química. Na modalidade de microscopia eletrônica de varredura com microsonda WDS acoplada, os raios X característicos são coletados e então são direcionados a um detector

equipado com um cristal analisador onde os comprimentos de onda são difratados conforme sua energia – com o valor de  $d$  conhecido na equação de Bragg devido ao cristal analisador, o ângulo de difração passa a ser função apenas do comprimento de onda da radiação - ver sessão 5.3.

Diversas opções de cristais analisadores são possíveis conforme a faixa de elementos químicos se pretende analisar (e conseqüentemente os comprimentos de onda característicos). As intensidades relativas aos comprimentos de onda são então coletadas e a composição química determinada com o auxílio de algoritmos matemáticos.

Diversos fatores influenciam a intensidade do sinal obtido para um certo teor de um dado elemento químico, notadamente o número atômico ( $Z$ ) o coeficiente de absorção ( $A$ ) e a fluorescência ( $F$ ), dando origem a equação ZAF de correções de efeito matriz. As intensidades absolutas são então calibradas com auxílio de materiais de referência com teores conhecidos.

### 5.3 Difração de raios X por amostras policristalinas

Este método é utilizado com muita frequência em estudos geológicos e mineralógicos. Trabalhando com amostras policristalinas, é uma técnica interessante na análise de rochas pois pode analisar uma massa relativamente grande de amostra (tipicamente entre alguns miligramas a 30 gramas são utilizados em diferentes rotinas de análise) podendo ser utilizada para caracterizar simultaneamente os minerais que compõe a rocha e sua proporção. Em nosso estudo utilizamos a técnica para avaliação da composição mineralógica total da rocha pegmatítica e refinamento e quantificação de fases pelo método de Rietveld.

Estudos com amostras policristalinas podem fornecer informações relativas a análise qualitativa de fases, quantificação das fases minerais, informações cristalográficas estruturais (parâmetros de rede, ocupação de sítios, etc.), determinação do tamanho de cristalitos, microtensão, grau de cristalinidade e empacotamento dos grãos entre outras.

A intensidade dos picos da difração de raios X por amostras policristalinas utiliza a mesma equação da difratometria de raios X por monocristal. Entretanto, apesar da maior robustez da equação de intensidade dos picos na forma geral apresentada acima, o formalismo com maior aplicação na difração de raios X é a lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (13)$$

Onde:  $n$  é a ordem da reflexão

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada

$d$  é a distância entre os planos de Bragg

$\theta$  é o ângulo de difração da radiação

Esta equação fornece somente as posições dos picos de um dado sistema cristalino, sem nenhuma derivação direta de propriedades cristalográficas. Em geral é utilizada no plano de fundo, em conjunto com outras equações auxiliares conforme a aplicação da instrumentação (identificação de fases, textura, epitaxia etc.).

#### 5.4 Espectroscopia Mössbauer

Esta técnica foi empregada para a determinação da distribuição de ferro entre diferentes sítios cristalográficos em amostra policristalina. Adicionalmente foi usada para a determinação do número de oxidação do íon Fe em diferentes sítios cristalográficos na amostra de estudo.

A técnica se baseia na interação ressonante sem recuo sofrido pelo núcleo atômico em fase sólida ao receber uma partícula gama de energia característica do processo de decaimento. A absorção observada possui uma pequena variação de energia que é função do ambiente químico onde este átomo está ligado, possibilitando inferir o modelo de ligação química e o número de oxidação do átomo estudado.

A técnica é muito seletiva e possui caracteristicamente alta resolução. Para efetuar a experiência irradiamos a amostra com uma fonte com produto de decaimento igual a um isótopo radioativo do elemento que queremos estudar. As partículas gama emitidas interagem apenas com o átomo correspondente ao isótopo, pois a radiação gama é absorvida no processo reverso ao que a gerou. Um mecanismo de movimento oscilatório linear é acoplado à fonte para através do efeito Doppler estudarmos os desdobramentos de energia de uso característicos do método. O espectro Mössbauer fornece três informações principais: Deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e o desdobramento magnético.

O deslocamento isomérico é a mudança de energia de interação devido à compensação do recuo do átomo devido ao ambiente eletrônico. Esta interação se dá principalmente com os elétrons  $s$ , sofrendo influência também dos outros orbitais ocupados, sendo a maior fonte de



informação sobre o tipo de ligação química e sítio onde se encontra o átomo alvo, conforme a equação:

$$\delta = (2/3)nZe^2(\rho_A - \rho_S)(R_{es}^2 - R_{gs}^2) \quad (14)$$

Onde:  $\delta$  é o deslocamento isomérico

$n$  é o número de elétrons do ambiente químico

$Z$  é o número atômico do núcleo

$\rho_A$  é a densidade eletrônica no núcleo presente na amostra

$\rho_S$  é a densidade eletrônica no núcleo presente na fonte

$R_{es}$  é o raio nuclear do estado excitado

$R_{gs}$  é o raio nuclear do estado fundamental

O desdobramento quadrupolar é resultado da interação dos níveis de energia do núcleo com o gradiente do campo elétrico presente em estados com distribuição de carga não esférica (todos com número quântico angular “ $l$ ” maior que  $1/2$ ). Este parâmetro tem correlação com o número de oxidação, simetria de sítio e estado de spin do átomo. O desdobramento causa o desdobramento do efeito Mössbauer em dois picos principais (duplete característico) e a diferença de energia entre os dois picos principais é descrita pela equação:

$$\Delta EQ = \frac{(eQV_{zz})}{2} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \quad (15)$$

Onde:  $\Delta EQ$  é o desdobramento quadrupolar

$e$  é a carga do elétron

$QV_{zz}$  é o gradiente do campo elétrico

$\eta$  é o parâmetro de assimetria

O valor de  $\eta$  é função do valor do número quântico “ $l$ ” (zero para duplete simples)

O desdobramento magnético é reflexo da interação do núcleo com quaisquer campos magnéticos existentes, sendo caracterizado no espectro por muitos desdobramentos (picos).

O número de desdobramentos é função do número de spin “ $l$ ” do núcleo, sendo gerados “ $2l + 1$ ” níveis de desdobramento observados no espectro. A distância entre os picos (energia de desdobramento) é descrita pela equação:

$$E(m_I) = -g_n \beta_n B_{\text{eff}} m_I \quad (16)$$

Onde:  $E(m_I)$  é o desdobramento devido ao número quântico magnético  $m_I$

$g_n$  é o fator nuclear  $g$

$\beta_n$  é o magneton de Bohr

$B_{\text{eff}}$  é o campo magnético efetivo

$m_I$  é o número magnético quântico do núcleo

## **6 Procedimento Experimental**

### **6.1 Preparação de Amostras e formação da matriz de amostras**

A preparação de amostras de columbita e ixiolita para os experimentos de Difração de raios X por monocristais foram feitas durante o trabalho de Mestrado e se encontram descritos na dissertação “Estudo Cristalquímico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande – MG”.

Os monocristais de ilmenita foram preparados pelo mesmo procedimento, a partir de amostras obtidas em Ouvidor-GO.

### **6.2 Difratomia de raios X e ensaios auxiliares**

Várias medições foram executadas nos monocristais e amostras policristalinas. A necessidade da caracterização do modelo de desordem, levou a um aumento do número de parâmetros necessários para o refinamento dos modelos anteriormente obtidos (Almeida, 2014), e a informação das outras técnicas usadas analíticas utilizada de forma complementar e para validação dos resultados obtidos pelas técnicas difratométricas.

### **6.3 Técnicas e instrumentos**

Uma visão geral das técnicas utilizadas é apresentada nesta seção (7.3). As seções seguintes (7.3.1 a 7.4) apresentam o detalhamento.

#### **6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura com microsonda WDS acoplada**

As experiências utilizando microscopia eletrônica (microsonda / WDS) foram realizadas para avaliação da homogeneidade da composição química médio sobre a superfície do cristal, identificação de áreas adequadas à análise de composição química (sem incrustações e com geometria plana) e, finalmente, análise de composição química. Foram realizadas medidas somente com os monocristais que embasam os modelos finais: Ixiolita (VG3.1-COL3), columbita (VG2.2-COL1) e ilmenita (OV-CR12).

### **6.3.2 Difractometria de raios X por amostras policristalinas**

A difração de raios X por amostras policristalinas foi utilizada para obtenção da composição mineralógica total da rocha pegmatítica e para quantificação de fases pelo método de Rietveld (Kahle et al., 2002). Também foi executada a avaliação das características cristalográficas médias (parâmetros de rede, substituição química em sítios cristalográficos) na amostra Concentrado OV.

### **6.3.3 Espectroscopia Mössbauer**

A espectroscopia Mössbauer foi realizada com objetivo de analisar a distribuição de ferro entre diferentes sítios cristalográficos na amostra policristalina. Também teve por objetivo a verificação do número de oxidação do íon Fe nas amostras de estudo e quantificação da proporção de Fe entre os sítios desordenados.

### **6.3.4 Experimento de Difração de Raios X de Monocristal**

Os experimentos de Difração de raios X por monocristais para as amostras columbita e ixiolita são descritas em “Estudo Cristalquímico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande – MG”.

Os dados obtidos por esta técnica foram a base para a resolução e refinamento de estrutura, assim como para o estudo de desordem. As experiências foram feitas à temperatura ambiente e a 120K, para verificar a consistência das estruturas em temperaturas diferentes. Todo o tratamento de dados foi feito no SHELXL. As medidas foram executadas em diversos monocristais, resultando na escolha de um monocristal de ixiolita (VG3.1-COL3), um de columbita (VG2.2-COL1) e um monocristal de ilmenita (OV-CR12).

A escolha dos monocristais foi baseada na morfologia externa do cristal, razoabilidade dos parâmetros de rede e sistema cristalino frente aos dados já publicados na literatura e o valor de  $R_{int}$  obtido durante a coleta.

O experimento de difração de raios X por monocristal para a ilmenita foi realizado no Laboratório de Cristalografia da UFJF, em equipamento Agilent SuperNova. A coleta de dados

deste monocristal foi feita somente a temperatura ambiente, com amostra fixada com auxílio de óleo mineral em alça de polímero. As condições de coleta são apresentadas na tabela 01:

Tabela 01 – Condições de coleta dos monocristais selecionados de ixiolita, columbita e ilmenita

<b>Monocristal</b>	<b>Temperatura / K</b>	<b>Tempo por imagem / s</b>	<b>Resolução / A°</b>
Ixiolita	120	72	0,38
Ixiolita	293	73	0,39
Columbita	120	73	0,44
Columbita	293	73	0,71
Ilmenita	293 </td <td>12</td> <td>0,38</td>	12	0,38

\* Independentemente do grupo espacial listado na literatura, todas as coletas de dados foram planejadas e executadas considerando o grupo espacial P1 - coleta de dados de toda a esfera de Ewald



(a)

(b)

(c)

Figura 10 – Monocristais montados para medida de difração; (a) columbita VG3.1 COL3, (b) ixiolita VG2.2 COL1 e (c) ilmenita OV CR12

Tabela 02 – Estatística geral dos dados coletados

Monocristal	Temperatura / K	Reflexões	$\text{Sin}(\theta)/\lambda$ < 0,2	Média F2	Média I/sig	Rint	Grupo espacial
Columbita	120	97954	341	15329,3	6,3	0,095	Pbcn
Columbita	293	43239	265	17816	7,7	0,071	Pbcn
Ixiolita	120	24865	91	16404	11,7	0,064	Pbcn
Ixiolita	293	3705	26	19593,3	13	0,049	Cmcm
Ilmenita	293	28137	28	24697,1	8,7	0,052	R-3

#### 6.4 Resolução de estrutura da columbita e da ixiolita

Os dados de difração de raios X por monocristal obtidos para os cristais de ixiolita e columbita foram indexados conforme rotina padrão no software CrystalsPro (Oxford Diffraction, 2007). A redução dos dados, indexação e avaliação de extinções sistemáticas forneceu parâmetros de rede e grupo espacial compatíveis com os minerais listados na literatura (à exceção do monocristal de ixiolita, que apresentou grupos espaciais diferentes em T=120K e T=293K – Pbcn e Cmcm respectivamente). Observa-se que as medidas para a Ixiolita avaliadas neste trabalho foram realizadas em alta resolução (0,5Å° ou melhor) e com excelentes redundâncias e relação sinal ruído, propiciando uma excelente avaliação das condições de extinção sistemática dos grupos espaciais.

As estruturas foram resolvidas por Métodos Diretos, conforme descrito por Almeida (2014). Detalhes dos procedimentos de resolução e refinamento de estruturas são apresentados adiante.

#### 6.5 Resolução de estrutura da ilmenita

A estrutura da ilmenita foi resolvida por Métodos Diretos, de forma similar ao procedimento adotado para a columbita e ixiolita.

## 6.6 Difração de raios X por amostras policristalinas para análise de fases minerais em pegmatitos

As experiências de difração de raios X por amostras policristalinas foram efetuadas em difratômetro de raios X Empyrean, situado no Laboratório de Aplicação da Malvern Panalytical em São Paulo – SP.

Os experimentos foram realizados em configuração clássica de geometria Bragg-Brentano, contando com um detector 1D (detector rápido), com tempos de coleta de aproximadamente 20 minutos por amostra. As condições de coleta encontram-se na tabela 03:

Tabela 03 – Configuração do difratômetro de policristalinos usada nas medições

<b>Parâmetro Instrumental</b>	<b>Valor</b>
Fenda divergente	1/2°
Fenda anti-espalhamento	1°
Máscara (mm)	20
<i>Spinner</i> (voltas/segundo)	1
Abertura angular do detector	3,17°
Faixa de coleta (2θ)	5 - 110°
Resolução	0,013°
Tempo de coleta	20 minutos
Anodo fonte	Cu
Ajuste tubo RX	45kV / 40mA
Geometria tubo RX	Foco Fino HR

### 6.6.1 Preparação das amostras para difração de pó

Três amostras foram analisadas via difratometria de policristalinos com duas preparações distintas (replicatas). Após as preparações descritas abaixo todas as amostras foram prensadas manualmente em porta-amostras com máscara de 27mm via técnica de *backloading*.

### **6.6.2 Amostras de pegmatito**

As amostras foram cominuídas manualmente em grau de ágata até apresentar textura de talco ao toque (tipicamente < 60 microns). Foram preparadas uma amostra de pegmatito de Vargem Grande – MG a partir do fragmento VG3.1 e uma amostra do pegmatito de Ouvidor GO.

### **6.6.3 Amostra policristalina concentrada**

A amostra foi preparada pela catação de monocristais com ajuda de microscópio óptico e agulhas, e depois reunidos em uma única amostra de pó. São necessários entre 1200 e 1500 monocristais para construção de uma amostra (o tempo de coleta total pelo processo manual tomou pouco menos de 1 mês). Foi preparada uma amostra de monocristais a partir da reserva do fragmento de pegmatito OV.

## **6.7 Difratogramas obtidos para as amostras policristalinas, busca de fases e refinamento pelo Método de Rietveld**

Os difratogramas obtidos foram submetidos à rotina de redução de dados e tratamento prévio (determinação de background, busca de picos e refinamento de perfil).

Em seguida a partir das listas de picos gerados foi feita a busca de fases com auxílio dos bancos de dados ICSD e PDF-4 Minerals. Para otimizar a busca foram utilizadas restrições baseadas na composição química presumida das amostras.

Todas as etapas de tratamento prévio, busca de fases e Refinamento de Perfil pelo Método de Rietveld foram feitas no software HighScore Plus 4.8 (Degen et al., 2014).



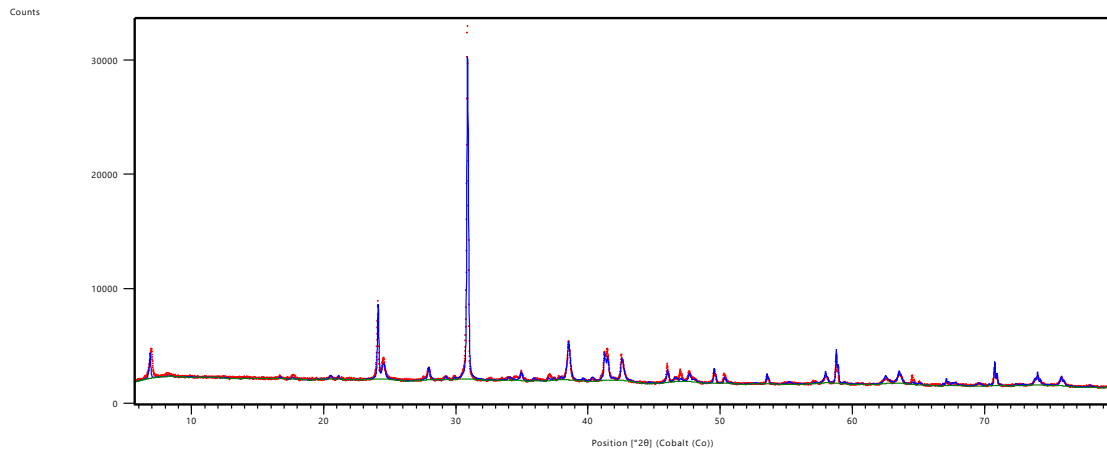


Figura 11 – Resultado da difratometria de raios X de policristalinos - Amostra pegmatito OV – coleta de dados representada pelos pontos vermelhos e resultado do Refinamento de Perfil pelo Método de Rietveld representado pela linha azul

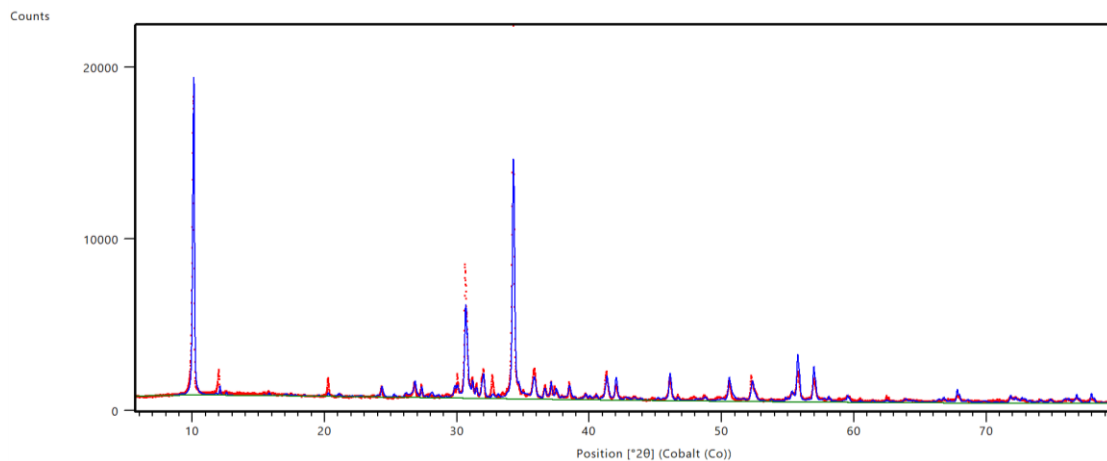


Figura 12 – Resultado da difratometria de raios X de policristalinos - Amostra Pegmatito VG3.1 – coleta de dados representada pelos pontos vermelhos e resultado do Refinamento de Perfil pelo Método de Rietveld representado pela linha azul

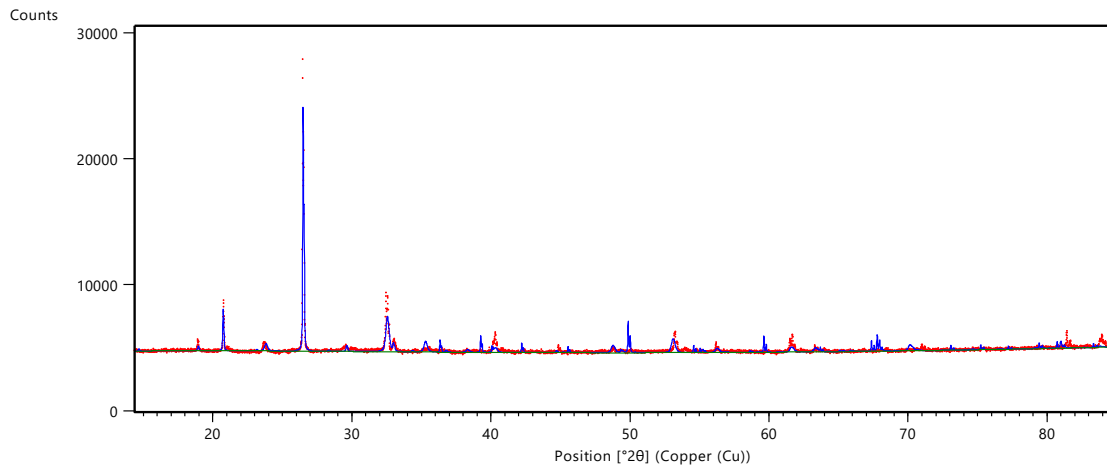


Figura 13 – Resultado da difratometria de raios X de policristalinos - Concentrado amostra OV – coleta de dados representada pelos pontos vermelhos e resultado do Refinamento de Perfil pelo Método de Rietveld representado pela linha azul

Avaliando os difratogramas das duas amostras de pegmatitos (VG3.1 e OV) vemos uma diferença muito grande nas intensidades nos picos principais dos difratogramas – de até 25000 contagens para a amostra OV e 6500 para a amostra VG3.1 – e um aspecto muito mais limpo do difratograma da amostra OV.

Considerando os resultados da análise mineralógica, vemos uma abundância maior de argilas na análise da amostra VG3.1 além de um menor conteúdo de minerais de tântalo e nióbio. Isto é consistente com um estágio diferente de formação mineral dos corpos pegmatitos.

Conforme pode-se ver na tabela 05, os principais constituintes cristalinos da amostra VG.3.1 é de quartzo (51,4%) seguido de minerais de ferro – hematita (15,9%), goetita (12,8%), magnetita (4,6%) e óxidos mistos (5,4%). A amostra possui pequena quantidade de minerais caracterizados como columbita de ferro (0,2%) e de manganês (0,2%). Neste contexto vê-se a importância a seleção de amostras monocristalinas de ixiolitas e columbitas utilizando microscopia óptica. Monocristais destes sistemas possuem hábitos ortorrômbicos e coloração escura bastante característicos; essas propriedades são fundamentais para a escolha de cristais, que com a somatória de todos os teores de fases minerais não alcançam 0,5% m/m.

Um importante aspecto em relação ao método de tratamento de dados empregado tanto análise qualitativa de fases quanto ao refinamento pelo Método de Rietveld é que as fases menores foram previamente identificadas e refinadas em amostras concentradas, sendo em seguida a informação transferida para o tratamento de dados da amostra original. Fases em

baixa concentração costumam apresentar distorções tanto na análise qualitativa de fases - poucos picos perceptíveis e com baixa intensidade compondo o difratograma e frequentemente não apresentando o perfil característico de intensidades relativas – quanto no Refinamento pelo Método de Rietveld – algumas vezes parâmetros refinados inconsistentes e frequentemente congruência ruim entre o perfil teórico e perfil observado.

As amostras concentradas foram construídas via catação manual de fragmentos / cristais com auxílio de um microscópio óptico (amostras VG3.1 e Concentrado OV) e via técnicas de flotação (amostra OV).

Após análise qualitativa de fases e refinamento pelo Método de Rietveld, as fases com os parâmetros já previamente refinados foram transferidos para o modelo da amostra mãe, sendo refinado somente o fator de escala. A razoabilidade dos fatores de escala então refinados foi verificada através do percentual em massa obtido para a fase no refinamento. Este valor pode ser calculado a partir do valor obtido a partir da média ponderada do teor obtido nas várias amostras concentradas em relação à fração de massa destas em relação à amostra mãe, de forma:

$$F_{x,global} = \frac{\sum_1^y (F_{x,y} * m_y)}{\sum_1^y m_y} \quad (17)$$

Onde:  $F_{x,global}$  é a fração da fase cristalina  $x$  na amostra global (amostra mãe)

$F_{x,y}$  é a fração da fase cristalina  $x$  na amostra concentrada  $y$

$m_y$  é a massa da amostra concentrada  $y$

Os parâmetros de qualidade dos refinamentos executados encontram-se na tabela 04; os refinamentos chegaram a bons valores de GOF, considerando-se o grande número de fases e a complexidade dos modelos empregados.

Tabela 04 – Parâmetros estatísticos de qualidade dos Refinamentos pelo Método de Rietveld para os modelos empregados nas amostras analisadas por difração de raios X de policristalinos

<b>Amostra</b>	<b>R<sub>exp</sub></b>	<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>GOF</b>
Pegmatito VG3.1	2,18	3,75	2,68
Pegmatito OV	2,91	10,83	3,72
Concentrado OV	1,43	5,33	3,72

Tabela 05 – Resultado comparativo de teor de fases presentes nas amostras de pegmatitos

Mineral	Teor / % (m/m)		
	Amostra OV	Amostra VG3.1	Amostra OV concentrada
Columbita	-	0,2	-
Maganocolumbita	-	0,2	-
Ilmenita	0,1	1,3	32,5
Pirocloro	0,1	-	1,4
Kaliopirocloro	-	0,2	-
Bariopirocloro	-	0,4	-
Hematita Ti	0,7	15,9	2,6
Magnetita	4,3	4,6	-
Goetita	-	12,8	-
Quartzo	0,5	51,4	61,8
Microclino	29,4	-	-
Sanidina	16,3	-	-
Silimanita	1,7	2,6	-
Anortita	-	0,1	-
Flogopita ferrosa	25,0	0,7	-
Biotita	10,8	-	-
Vermiculita	0,6	0,2	-
Vermiculita férrica	0,9	-	-
Vermiculita ferrosa	0,2	-	-
Crisotila	-	0,4	-
Calcita	0,1	0,5	-
Hidroxiapatita	1,4	1,6	-
Richterita	4,0	-	-
Boggsita	4,0	-	-
Cumingtonita	-	0,5	-
Monazita	-	0,2	-
Zirconilita	-	0,2	-
Óxido de ferro e bário*	-	0,2	-
Óxido de ferro magnésio silício e alumínio*	-	5,2	-

\*Soma de fases minerais representando este grupo de óxidos

A comparação da composição mineral da amostra OV e da amostra OV concentrada mostra que a seleção de monocristais teve impacto principalmente no enriquecimento dos teores de ilmenita (0,1% para 32,5%) e quartzo (0,5% para 61,8%). Outro ponto muito interessante foi o enriquecimento da fração mineral de pirocloro (0,1% para 1,4%). Apesar do grande enriquecimento relativo desta fração mineral, não foi possível isolar monocristais de pirocloro para estudos cristalográficos utilizando difração de raios X por monocristal.

Tabela 06 – Parâmetros cristalográficos via Refinamento pelo Método de Rietveld da ilmenita do concentrado amostra OV

<b>Parâmetro</b>	<b>Ilmenita referênci*</b>	<b>Ilmenita refinamento</b>
a(Å)	5,0870	5,0813(9)
b(Å)	5,0870	5,0813(9)
c(Å)	14,042	14,07(4)
Alfa	90	90
Beta	90	90
Gama	120	120

\* Código ICSD 98-000-9805, Butler, M.A.; Ginley, D.S.; Baughman, R.J.; Morosin, B., (1978), *Journal of Applied Crystallography*, 11, 121 - 124

O refinamento pelo Método de Rietveld indica que a amostra concentrada feita a partir da amostra de pegmatito de Ouvidor (OV) gerou um concentrado de ilmenita que se aproxima muito da ilmenita ordenada (Butler et al., 1978). A diferença observada nos parâmetros de rede é possível indicativo da substituição química nos sítios conforme composição química apurada no experimento de microscopia eletrônica (os parâmetros de rede são função dos raios iônicos dos íons alocados nos sítios componentes da cela unitária) mas com características bem próximas ao sistema mineral ordenado.

## 6.8 Microscopia eletrônica do monocristal de columbita

Para análise via microscopia eletrônica o monocristal de columbita foi montado em uma fita condutora de cobre e levado para análise no microscópio eletrônico de varredura com

micro-sonda WDS acoplada – MEV-WDS – do Centro de Microscopia da UFMG. Foi utilizado o instrumento Jeol JXA 8900RL WD/ED Combined Microanalyzer.

Inicialmente o foi feita uma imagem de elétrons retro-espalhados para avaliação da homogeneidade de número atômico médio sobre a superfície para se avaliar a representatividade / homogeneidade do monocristal, assim como localizar regiões de interesse para análise química.

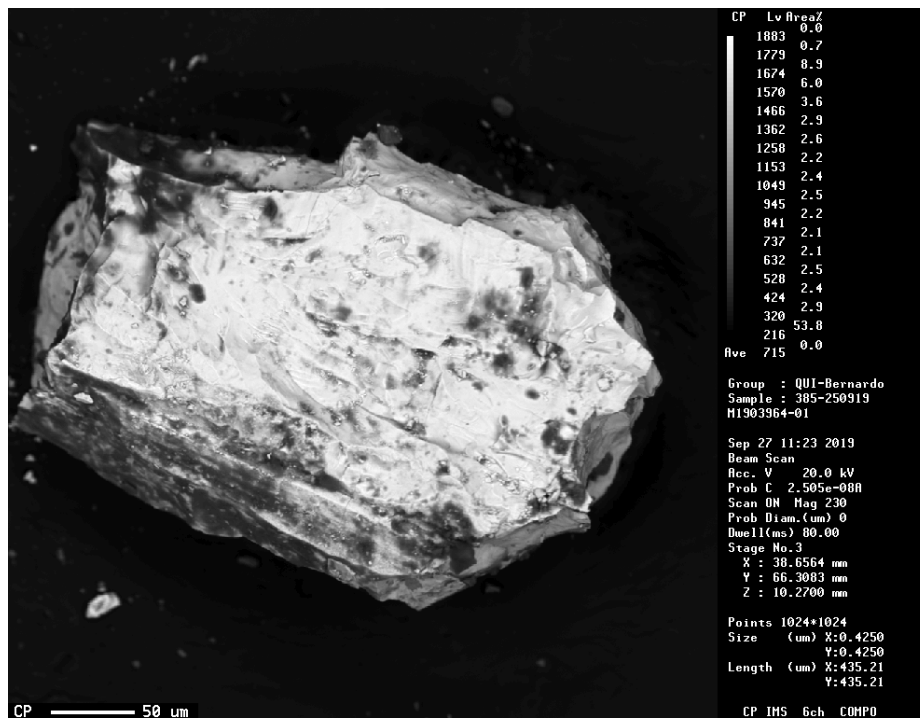


Figura 14 – Imagem de microscopia eletrônica por retro-espalhamento de elétrons do monocristal de columbita

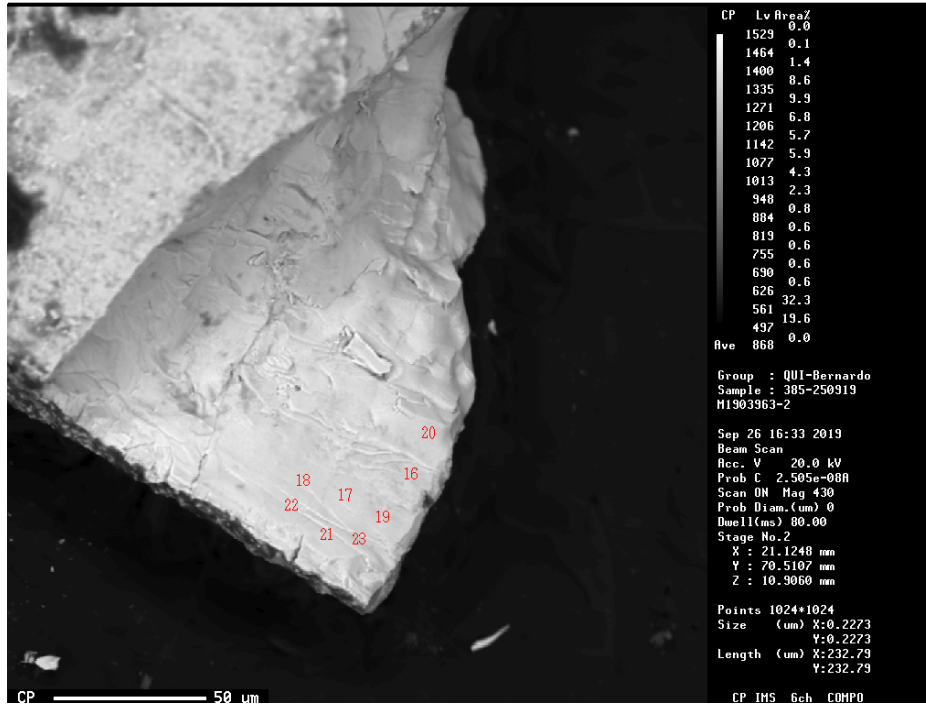


Figura 15 – Imagem de microscopia eletrônica por retro-espalhamento de elétrons do monocrystal de columbita com marcação dos pontos para análise química

Após escolha da região de interesse para análise química, foi feito um rápido ensaio de determinação de composição química por fluorescência de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS) para verificar a presença de incrustações / heterogeneidades. Em seguida foram analisados diversos pontos conforme tabela 07:



Tabela 07 – Resultados da análise via WDS do monocristal de columbita

Ponto	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	CaO	FeO	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
16	0,00	0,87	41,34	12,40	0,00	3,17	44,34	102,11
17	0,00	0,69	36,56	12,18	0,00	3,21	44,72	97,35
18	0,00	0,50	37,73	11,71	0,00	3,18	44,03	97,14
19	0,00	0,66	37,55	12,06	0,00	2,87	44,52	97,66
20	0,00	0,55	39,79	12,57	0,01	2,93	45,62	101,47
25	0,01	0,92	32,96	13,55	0,00	3,30	50,87	101,61
27	0,01	0,96	33,04	13,24	0,04	3,26	51,21	101,75
40	0,00	1,07	31,83	12,96	0,00	3,46	51,26	100,57
<b>Média</b>	<b>0,00</b>	<b>0,65</b>	<b>38,59</b>	<b>12,18</b>	<b>0,00</b>	<b>3,07</b>	<b>44,65</b>	<b>99,15</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,00</b>	<b>0,21</b>	<b>3,44</b>	<b>0,63</b>	<b>0,01</b>	<b>0,19</b>	<b>3,38</b>	<b>2,18</b>

O monocristal de columbita apresentou composição química característica para mineral da família da tantalita-columbita, com uma pequena anomalia de composição química relativa a teores encontrados de Al e Si possivelmente devido a pequenas lamelas / incrustações de feldspato, quartzo ou biotita (que compõe a rocha de onde o monocristal foi extraído). Devido à baixa concentração estes teores não foram considerados no tratamento de dados via exclusão dos pontos correspondentes.

### 6.9 Microscopia eletrônica do monocristal de ixiolita

Para o monocristal de ixiolita foi feito procedimento similar ao do monocristal de columbita, sendo o monocristal montado em uma fita condutora de cobre e levado para análise no microscópio eletrônico de varredura com micro-sonda WDS acoplada – MEV-WDS – do Centro de Microscopia da UFMG. Foi utilizado o instrumento Jeol JXA 8900RL WD/ED Combined Microanalyzer.

Inicialmente o foi feita uma imagem de elétrons retro-espalhados para avaliação da homogeneidade de número atômico médio sobre a superfície para se avaliar a representatividade / homogeneidade do monocristal, assim como localizar regiões de interesse para análise química.

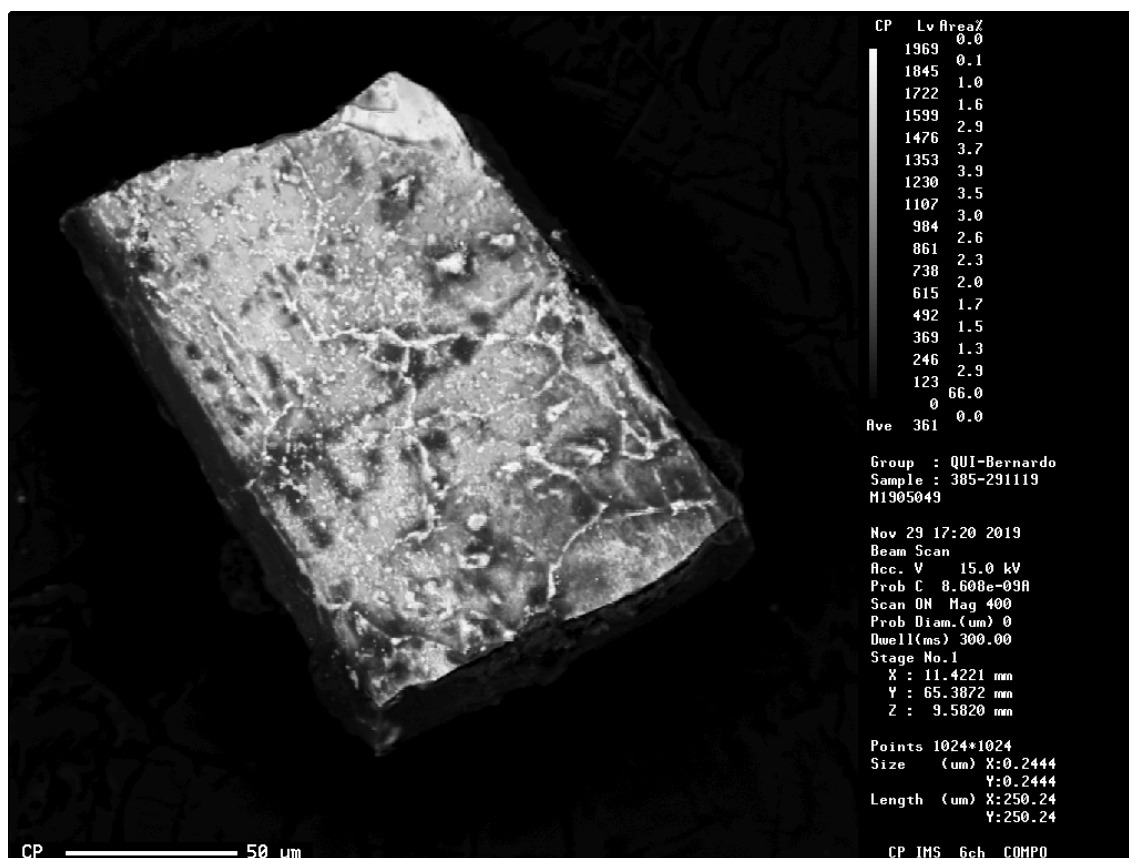


Figura 16 – Imagem de microscopia eletrônica por retro-espalhamento de elétrons do monocrystal de ixiolita

Este cristal infelizmente apresentou muitos resíduos de cola após sua extração da montagem do difratômetro de monocrystal para a fita condutora de cobre. Isto é visível na imagem de elétrons retro-espalhados na forma de construtos em forma de fibras arredondadas sobre a superfície do cristal. Ao efetuarmos as análises utilizando fluorescência de raios X por dispersão de energia, observamos fechamentos estequiométricos muito baixos nestas regiões, apontando que provavelmente a região possui elementos químicos com número atômico menor que o do oxigênio. Este problema com colas acrílicas acontece com uma certa frequência no uso de amostras fixadas em capilares, sendo identificada pelo pessoal da operação do microscópio.

Após escolha da região de interesse para análise química, foi feito um rápido ensaio de determinação de composição química por fluorescência de raios X por dispersão de energia – MEV-EDS – para verificar a presença de incrustações / heterogeneidades. Em seguida foram analisados diversos pontos em uma grande região do monocrystal conforme tabela 8. Os valores

da tabela encontram-se normalizados para reduzir o impacto de impurezas que estão distribuídas em toda superfície do monocristal.

Tabela 08 – Resultados da análise via WDS do monocristal de ixiolita

<b>Ponto</b>	<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>CaO</b>	<b>FeO</b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Total</b>
14	47,78	16,06	0,00	2,33	33,30	0,54	100
15	50,93	15,38	0,00	2,07	31,03	0,60	100
16	42,80	16,8	0,00	2,46	37,45	0,49	100
17	44,00	16,60	0,07	5,47	33,25	0,62	100
21	45,00	16,37	0,00	2,02	36,12	0,49	100
22	50,10	15,38	0,07	1,49	32,43	0,54	100
<b>Média</b>	<b>46,77</b>	<b>16,10</b>	<b>0,02</b>	<b>2,64</b>	<b>33,93</b>	<b>0,54</b>	<b>100</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>3,35</b>	<b>0,61</b>	<b>0,04</b>	<b>1,43</b>	<b>2,40</b>	<b>0,05</b>	<b>0,00</b>

### 6.10 Microscopia eletrônica do monocristal de ilmenita

O monocristal de ilmenita seguiu o mesmo procedimento de preparação e análise que as amostras de columbita e ixiolita, sendo encaminhada para análise no microscópio eletrônico de varredura com micro-sonda WDS acoplada – MEV-WDS – do Centro de Microscopia da UFMG. Foi utilizado o instrumento Jeol JXA 8900RL WD/ED Combined Microanalyzer.

O monocristal de ilmenita é grande e com vários platôs, sendo feita uma imagem de elétrons retro-espalhados para avaliação da homogeneidade de número atômico médio sobre a superfície e localizar regiões de interesse para análise química.

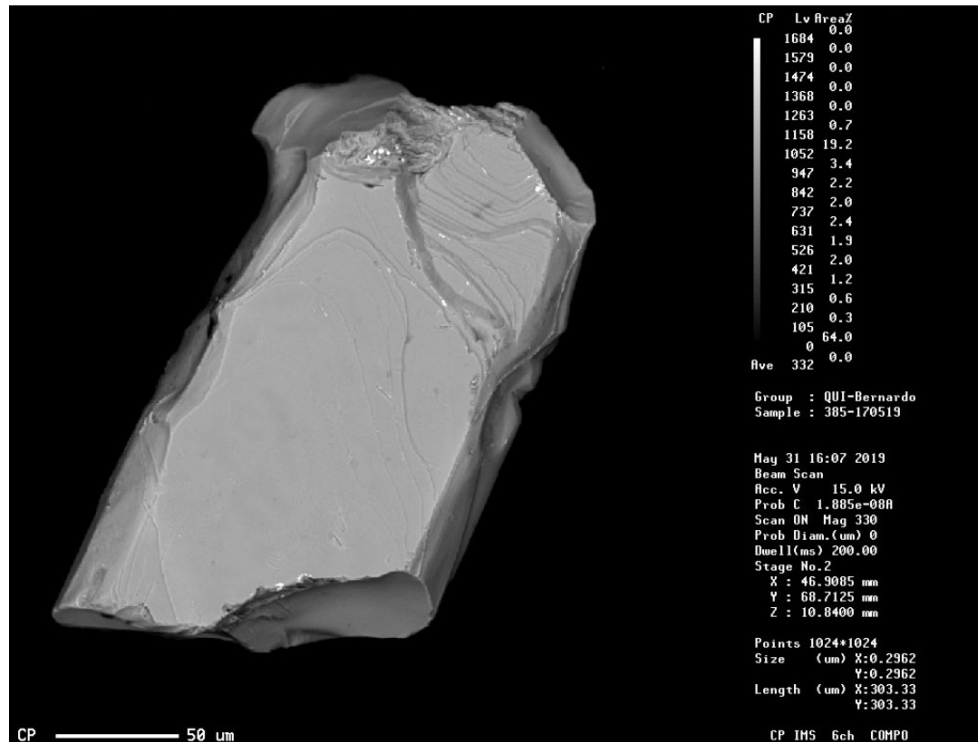


Figura 17 – Imagem de microscopia eletrônica por retro-espalhamento de elétrons do monocrystal de ilmenita

Após escolha da região de interesse para análise química, foi feito um rápido ensaio de determinação de composição química por fluorescência de raios X por dispersão de energia – MEV-EDS – para verificar a presença de incrustações / heterogeneidades. Em seguida foram analisados diversos pontos conforme tabela abaixo:

Tabela 09 – Resultados da análise via WDS do monocristal de ilmenita

<b>Ponto</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>FeO</b>	<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>Total</b>
25	51,59	36,05	1,43	6,76	0,20	3,14	99,16
26	54,68	34,29	1,51	7,72	0,13	3,18	101,51
28	55,33	34,00	1,36	7,30	0,07	2,91	100,97
29	55,75	33,04	1,48	8,12	0,03	3,00	101,43
31	57,27	31,65	0,93	7,29	0,05	3,24	100,44
35	55,52	32,00	1,56	8,97	0,15	2,66	100,86
<b>Média</b>	<b>56,12</b>	<b>32,9</b>	<b>1,26</b>	<b>7,57</b>	<b>0,05</b>	<b>3,05</b>	<b>100,95</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1,89</b>	<b>1,89</b>	<b>1,89</b>	<b>1,89</b>	<b>1,89</b>	<b>1,89</b>	<b>1,89</b>

O monocristal de ilmenita apresentou em sua composição química além dos elementos químicos característicos, nióbio. Isto pode colocá-lo como uma ilmenita substituída ou um ilmeno-rutilo. Este ponto será discutido em detalhe em item específico da discussão dos resultados pois indicia que este monocristal pode ter sido formado por exo-solução a partir de um cristal do sistema ixiolita-columbita-wodgnita.

### 6.11 Espectroscopia Mössbauer da amostra policristalina

A amostra policristalina concentrada VG3.1, obtida da mesma reserva de onde foi extraído o monocristal de columbita, também foi utilizada para realizar um ensaio de Espectroscopia Mössbauer, utilizando o espectrômetro localizado no CDTN – UFMG.

O ensaio mostrou que a amostra contém somente Fe<sup>2+</sup> em sua composição, e que os átomos de ferro estão distribuídos em 2 sítios cristalográficos.

Este resultado, oriundo de uma amostra policristalina com mais de 1200 monocristais, pode ser utilizada apenas qualitativamente no refinamento cristalográfico dos monocristais de interesse.

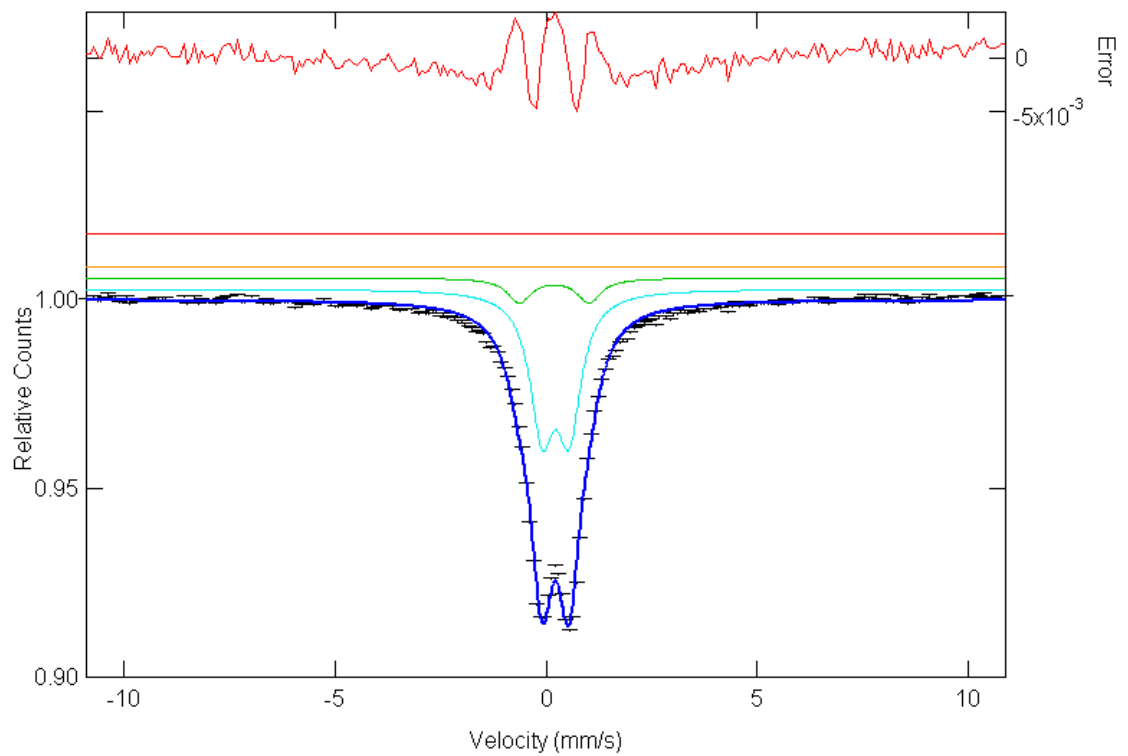


Figura 18 – Espectro Mössbauer obtido da amostra policristalina concentrada VG3.1

Tabela 10 – Resultados do ensaio de Espectroscopia Mössbauer da amostra policristalina concentrada VG3.1

<i>Parâmetro</i>	<i>1º Duplete</i>	<i>2º Duplete</i>
<i>Largura</i>	$0,6875 \text{ mms}^{-1}$	$0,6875 \text{ mms}^{-1}$
<i>Área</i>	$0,1430 \text{ mms}^{-1}$	$0,0261 \text{ mms}^{-1}$
<i>D Isomérico</i>	$0,2288 \text{ mms}^{-1}$	$0,1918 \text{ mms}^{-1}$
<i>D Quadrupolar</i>	$0,64 \text{ mms}^{-1}$	$1,65 \text{ mms}^{-1}$

## 7 Refinamento cristalográfico

O procedimento de resolução de estrutura e refinamento iniciais para os monocristais de columbita e ixiolita foram executados durante o trabalho de Mestrado (Almeida, 2014).

Devido à importância dos resultados de resolução de estrutura e refinamento para o estudo de reflexões múltiplas, esta etapa inicial de tratamento de dados foi revisada e o procedimento está detalhado nos subitens desta seção. O eixo orientador para as revisões foi a melhoria da consistência dos refinamentos com novos resultados de ensaios auxiliares (MEV-MS, EM, etc.) e descartar problemas relacionados à determinação do grupo espacial das amostras – ponto crítico ao tratamento de dados envolvendo reflexões múltiplas.

O monocristal de ilmenita foi submetido aos mesmos critérios e procedimentos de resolução de estrutura e refinamento que os monocristais de ixiolita e columbita.

O refinamento cristalográfico de todos os monocristais foi feito a partir da estrutura resolvida usando o programa SHELXL, seguindo-se uma sequência de testes realizados variando diversos parâmetros (fatores de espalhamento, extinção, substituição isomórfica em sítios, alocação de picos de densidade eletrônica residual etc.) determinando em cada etapa os parâmetros que melhor contribuem para o modelo.

Os diversos modelos intermediários foram avaliados quanto a sua razoabilidade físico-química e performance em parâmetros estatísticos. Os parâmetros de modelagem de melhor performance se estabeleciam como base para refinamentos subsequentes.

Em uma etapa seguinte os dados foram combinados e validados utilizando referências independentes (microscopia eletrônica e espectroscopia Mössbauer) até se chegar ao modelo final.

Nesta etapa em que havia inserção de informação de fonte externa, alguns parâmetros se mostraram particularmente críticos. Em todos os três monocristais estudados, a inserção de dados de ocupação em sítios a partir da análise de composição química causou alterações nos parâmetros de deslocamento atômico (são parâmetros fortemente covariantes). Isto foi corrigido com o uso de *restraints* em etapas seguintes (Kelly et al., 2000) (Personage et al., 1978).

Esta abordagem, apesar de trabalhosa, se mostrou muito boa. De forma geral os sistemas chegaram a resultados próximos dos seus modelos finais antes da inserção de informação externa de outras técnicas.

## 7.1 O modelo inicial para a columbita

O modelo inicial para a columbita obtido a partir da resolução de estrutura apresentou boa correspondência à literatura (sítios catiônicos corretamente alocados e átomos de oxigênio com coordenação adequada).

Devido aos fatores de espalhamento atômicos de Fe e Mn serem muito parecidos e à alta instabilidade que ocorre nos refinamentos de estruturas inorgânicas quando estes dois íons são alocados no mesmo sítio, optou-se por considerar somente Mn no modelo inicial de columbita.

No modelo inicial havia muitos picos de densidade eletrônica residual em torno dos sítios metálicos. Estes resíduos foram resolvidos em etapas posteriores de refinamento com a melhor ajuste de parâmetros de deslocamento atômico, coordenadas dos sítios e ocupações dos átomos. Além disto, os modelos iniciais para a estrutura da columbita, obtidos a partir de dados a 120K e 293K são essencialmente equivalentes.

Tabela 11 – Modelo inicial columbita à 293K

Sítio	Coordenadas			Átomo	Ocupação	$U_{eq} / \text{Å}^2$
	x/a	y/b	z/c			
A	0,00000	0,17118(5)	0,25000	Mn	0,50000	0,0089(1)
B	0,16378(3)	0,32640(2)	0,75871(4)	Nb	1,00000	0,0058(1)
O1	0,09516(9)	0,39423(8)	0,43386(1)	O	1,00000	0,0130(2)
O2	0,08065(9)	0,11677(7)	0,90772(4)	O	0,97974	0,0130(2)
O3	0,25615(4)	0,12306(2)	0,58786(2)	O	0,74366	0,0130(2)

A seção 8.2, a seguir, apresenta uma descrição introdutória das etapas de refinamento que levaram ao modelo final para a columbita. A comparação detalhada mostrando os melhores modelos obtidos em cada etapa dos refinamentos, para cada mineral, é mostrada na seção 8 dessa Tese.



## 7.2 O modelo final para a columbita

A inserção de dados externos ao modelo de columbita apresentou desafios adicionais que não estavam ainda contempladas em nenhum dos modelos iniciais. Havia na composição química da amostra um teor de ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ ) maior do que é comumente descrito para o modelo deste mineral, indicando um forte nível de desordem substitucional onde parte da ocupação do sítio de carga +5 estaria ocupando o sítio de carga +2.

Após a introdução da nova composição no modelo, os resultados de refinamentos de modelos intermediários mostraram que também seria necessário que parte dos cátions de carga +2 estariam distribuídos no sítio de carga +5 (informação apontada pela espectroscopia Mössbauer e pelo balanço de carga da estrutura – 2 sítios de  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Outro ponto importante foi a alocação da ocupação oriunda do  $\text{Fe}^{2+}$ . Apesar de baixa em relação a ocupação de  $\text{Mn}^{2+}$ , a ocupação não poderia ser descartada pois possuía valor significativo (indicado pela espectroscopia Mössbauer). Para poder inclui-la sem problemas de instabilidade, a mesma foi refinada como uma fração fixa da ocupação do  $\text{Mn}^{2+}$ , usando-se como base os valores obtidos na análise química. Desta forma não houve problemas de instabilidade e a ocupação de  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser refinada sem problemas mesmo em pequeno valor em sítio desordenado. O modelo considerando a desordem substitucional encontra-se na tabela 12:

Tabela 12 – Modelo da columbita com inclusão de informações de desordem substitucional em T = 293 K (ocupações estabelecidas com auxílio de MEV-MS e EM)

Sítio	Coordenadas			Íon	Ocupação	U <sub>eq</sub> / Å <sup>2</sup>
	x/a	y/b	z/c			
A	0,00000	0,1917(5)	0,25000	Fe <sup>2+</sup>	0,02047	0,0089(2)
				Mn <sup>2+</sup>	0,45225	0,0089(2)
	0,00000	0,1669(2)	0,25000	Nb <sup>5+</sup>	0,00556	0,0058(1)
				Ta <sup>5+</sup>	0,01853	0,0058(1)
B	0,1702(5)	0,3445(1)	0,7285(1)	Fe <sup>2+</sup>	0,01799	0,0089(1)
				Mn <sup>2+</sup>	0,10683	0,0089(2)
	0,1634(5)	0,3340(5)	0,7599(3)	Nb <sup>5+</sup>	0,55598	0,0058(1)
				Ta <sup>5+</sup>	0,33169	0,0058(1)
O1	0,0964(4)	0,3965(1)	0,4373(3)	O <sup>2-</sup>	1,00000	0,0130(4)
O2	0,0851(1)	0,1146(8)	0,8928(7)	O <sup>2-</sup>	0,97974	0,0130(4)
O3	0,1195(2)	0,0205(3)	0,9896(3)	O <sup>2-</sup>	0,74366	0,0130(4)

### 7.3 Os modelos finais para a ixiolita

Essa seção apresenta a descrição introdutória das etapas de refinamento que levaram ao modelo final para a ixiolita. A comparação detalhada mostrando os melhores modelos obtidos em cada etapa dos refinamentos, para cada mineral, é mostrada na seção 8 dessa Tese.

A mudança de grupo espacial observada para o monocristal de ixiolita demandou a criação de modelos iniciais diferentes para temperatura ambiente e baixa temperatura.

A estrutura intrinsecamente desordenada e simples da ixiolita (um sítio catiônico em posição especial e um sítio de ânions de oxigênio em posição geral) facilitaram muito a resolução de estrutura, permitindo uma boa concentração na questão do grupo espacial.

Para temperatura ambiente eram possíveis os grupos espaciais Cmc<sub>m</sub> e Cmc<sub>2</sub><sub>1</sub>; para baixa temperatura eram possíveis os grupos espaciais Cmc<sub>m</sub> e Pbc<sub>n</sub>. Em primeiro momento todas as 4 alternativas de grupos espaciais nas duas temperaturas foram testadas e a partir dos refinamentos intermediários foram escolhidos os grupos espaciais dos modelos finais.

Tabela 13 – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final ixiolita – Pbcn – T=120K

Sítio	Coordenadas			Íon	Ocupação	$U_{eq} / \text{Å}^2$
	X	Y	Z			
M	0,00000	0,3290(5)	0,25000	Fe <sup>2+</sup>	0,02026	0,0089(1)
				Mn <sup>2+</sup>	0,15339	0,0091(1)
				Nb <sup>5+</sup>	0,18106	0,0088(1)
				Ta <sup>5+</sup>	0,14540	0,0039(1)
O1	0,2798(2)	0,1187(7)	0,4176(7)	O <sup>2-</sup>	0,98977	0,0135(2)

Tabela 14 – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final ixiolita – Cmcn – T=293K

Sítio	Coordenadas			Íon	Ocupação	$U_{eq} / \text{Å}^2$
	X	Y	Z			
M	0,00000	0,3287(2)	0,25000	Fe <sup>2+</sup>	0,02026	0,0135(2)
				Mn <sup>2+</sup>	0,15339	0,0135(2)
				Nb <sup>5+</sup>	0,18106	0,0089(1)
				Ta <sup>5+</sup>	0,14540	0,00479(4)
O1	0,2706(6)	0,1171(5)	0,4182(7)	O <sup>2-</sup>	0,50000	0,0078(4)

#### 7.4 Desafios de refinamento impostos pelos dados experimentais em relação ao modelo inicial para o cristal de ixiolita

Nas primeiras etapas de refinamento muitos modelos foram testados para se avaliar a questão dos grupos espaciais diferentes do listado na bibliografia, à luz dos dados coletados a 120K e 293K. Esta etapa se mostrou muito interessante pois trabalhou principalmente o estudo da coordenação dos ânions de oxigênio e os modelos adequados de grupo espacial, com auxílio do balanço de carga e as geometrias possíveis de coordenação deste ânion - o oxigênio é iônico, idealmente com carga -2, enquanto os cátions podem assumir diversos números de oxidação.

Este tópico resultou no modelo de desordem em que o grupo espacial a baixa temperatura é diferente do grupo espacial a temperatura ambiente. Evidências na própria coleta de dados embasam a mudança de simetria, podendo isto ser observado de forma detalhada

através das reflexões e reflexões múltiplas e reflexões múltiplas observadas – disposto nas tabelas 22 e 23.

Da mesma forma que o monocristal de columbita, as análises de microscopia eletrônica revelaram uma relação (cátions +2 / cátions +5) diferente do apontado pela resolução de estrutura e do modelo corrente na bibliografia.

Devido a ixiolita ter apenas um sítio catiônico e um sítio aniônico, esta relação diferente de carga de cátions força uma mudança de ocupação no sítio aniônico para reestabelecer o balanço de carga da estrutura.

Nos modelos intermediários da ixiolita e no modelo final, a desordem do monocristal é equacionada muito eficientemente pelos balanços de massa e carga. A aplicação da informação externa de informação de composição química leva a um modelo de ocupação parcial no sítio de oxigênio. Este resultado contribui tanto para a razoabilidade química do modelo quanto para a alteração de grupo espacial em função da temperatura observada no monocristal.

## **7.5 Organização das estratégias de refinamento**

Após a resolução das estruturas, os desdobramentos do refinamento cristalográfico levaram a diversos modelos intermediários. Estes modelos foram construídos utilizando uma estratégia de refinamento em blocos, a partir de uma sequência comum de parâmetros testados, um a um, em todos os refinamentos.

O modelo de desordem equacionado para cada monocristal foi construído pela seleção das alternativas de maior razoabilidade físico-química e melhor performance estatística em cada um dos parâmetros, considerando os sítios cristalográficos já estabelecidos e os picos de densidade eletrônica residual remanescentes na célula unitária. Os parâmetros testados são apresentados nas subseções 8.5.1 até 8.5.8.

### **7.5.1 Composição química**

Nos primeiros refinamentos intermediários a variação da composição química foi testada livremente contra os dados coletados no difratômetro, usando como equilíbrio somente o balanço de carga e massa. Em todos os modelos isso gerou diferenciação esperada entre as ocupações de Ta e Nb. A inserção da informação externa de composição química foi utilizada

sobre modelos que já haviam caminhado através de refinamento para modelos que estavam próximos da composição química final.

### **7.5.2 Grupo espacial (columbita e ixiolita)**

As alternativas possíveis de grupo espacial apontadas foram testadas, principalmente quanto à razoabilidade físico-química. Conclusões interessantes quanto ao modelo de desordem da ixiolita foram estabelecidas nesta etapa, não sendo influenciadas em etapas posteriores em que houve a introdução de informação oriunda de outras técnicas analíticas.

### **7.5.3 Fatores de espalhamento**

Foram testados fatores de espalhamento iônicos e fatores de espalhamento de átomos neutros e comparados os resultados. Os minerais estudados possuem forte caráter iônico em suas ligações químicas. Um ponto interessante desta etapa é que não existe no SHELXL fatores de espalhamento para o ânion oxigênio. Os fatores de espalhamento dos ânions mudam conforme o ambiente químico em que estão ligados, sendo o oxigênio especialmente difícil de determinar. Os fatores de espalhamento para este íon foram obtidos em artigo específico sobre o assunto (Rez et al., 1994).

### **7.5.4 Fatores de deslocamento**

Todos os refinamentos iniciaram com um modelo de deslocamento isotrópico e em seguida foram refinados para parâmetros de deslocamento anisotrópicos nos refinamentos intermediários finais. De forma geral os ânions oxigênio apresentaram parâmetros de deslocamento fortemente anisotrópicos e quase completamente isotrópicos para todos os cátions (mesmo com o uso de parâmetros de deslocamento atômico anisotrópicos para os cátions). Os parâmetros de deslocamento esféricos apresentados pelos cátions foram utilizados em etapas finais de refinamento para reduzir o número de parâmetros refinados e melhorar a convergência dos refinamentos.

### **7.5.5 Filtros $I/\sigma(I)$ (somente columbita / ilmenita)**

Estes filtros foram testados somente nos refinamentos do monocristal de columbitas tanto na etapa de refinamento quanto na geração de novos arquivos hkl e foram abandonados devido à descaracterização do sistema. No caso do uso direto no refinamento a desordem de sítios não fica adequadamente caracterizada (como se estivesse sendo “desligada”) e no caso da geração de novos arquivos hkl chegamos a outros grupos espaciais inconsistentes na resolução de estrutura. Este efeito havia sido citado por Viterbo (Giacovazzo et al., 2000) mostrando que para sistemas inorgânicos mesmo reflexões de baixa intensidade são importantes para correta determinação do grupo espacial e refinamento.

### **7.5.6 Filtros de resolução (columbita)**

Da mesma forma que os filtros  $I/\sigma(I)$ , os filtros de resolução foram descartados pois descaracterizaram o sistema em refinamento.

### **7.5.7 Extinção**

O uso de parâmetros de extinção foi testado principalmente considerando o alto gradiente de número atômico entre os átomos componentes dos sistemas estudados. O impacto do refinamento da extinção, entretanto foi muito pequeno (ou imperceptível) tanto na estrutura quanto na estatística de refinamento, não sendo discutido adiante neste texto.

### **7.5.8 Esquema de pesos**

O refinamento do esquema de pesos apresentou um grande impacto nos parâmetros estatísticos (R e S) mas muito pouco ou nenhum impacto na estrutura que estava sendo refinada. Como seu impacto foi somente nos índices matemáticos de avaliação do modelo sem impacto na informação estrutural, não será discutido adiante neste texto.

## 7.6 Aplicação de *restraints* e *constraints* dentro do contexto das estruturas refinadas

O uso de *restraints* e *constraints* para equacionamento de desordem é bastante discutido por Clegg (2008) em linhas gerais dentro do SHELXL e Almeida (2014) no contexto de minerais de tântalo e nióbio. Os mesmos princípios foram aplicados nos refinamentos descritos abaixo.

O princípio básico no uso de *constraints* é fixar parâmetros aos quais conhecemos através de informações fundamentais de físico-química ou que devem ser seguidas à risca a partir da informação cedida por outras técnicas analíticas (como a composição química nos modelos finais).

Os *restraints* atuam como informações extras a serem refinadas, e apresentam as condições mais construtivas na modelagem de desordem. Estes *restraints* são implementados utilizando comandos específicos no SHELXL, listados abaixo:

### 7.6.1 Balanços de carga, balanços de massa, ocupações de sítio e vacâncias

Para este propósito foi utilizado o comando SUMP. Este comando gera sistemas de equações lineares que são resolvidas no refinamento a partir dos dados cristalográficos. Utilizados em nosso estudo para:

- Balanço de carga
- Balanço de massa
- Distribuição de ocupação catiônica entre sítios (desordem substitucional)
- Determinação de vacância sítios aniônicos
- Equacionamento de parâmetros de deslocamento atômico individualizados em sítios catiônicos desordenados

### 7.6.2 Desordem substitucional

O comando PART foi utilizado para resolver problemas de desordem substitucional e posicional criando múltiplos sítios para um dado átomo sem que eles estejam vinculados na tabela de conectividade. Este comando é o recurso básico do SHELXL para lidar com desordem - Sheldrick e Clegg (Clegg et al., 2008). Neste trabalho o comando foi utilizado para:

- Equacionamento estável da desordem substitucional dos cátions
- Solução da desordem posicional dos oxigênios
- Impedir que o refinamento não convergisse ao refinar desordem em sítios em posição especial

### 7.6.3 Equivalência posicional e vibracional

O comando EXYZ foi utilizado para considerar a equivalência de posição entre átomos que ocupam um mesmo sítio devido à desordem substitucional. Este comando mantém um certo conjunto de átomos listados com as mesmas coordenadas.

O comando foi usado com propósito de impedir que os átomos se deslocassem da posição central ocupando a densidade eletrônica de picos de densidade eletrônica residual vizinhos chegando a ocupações inconsistentes.

Certos átomos em princípio possuem parâmetros de deslocamento atômico similares, como por exemplo o mesmo átomo desordenado em sítios diferentes ou átomos muito similares em um mesmo sítio. Para gerar esta condição foi utilizado o comando EADP, fazendo com que o mesmo átomo distribuído entre diferentes sítios (todos com ligação metal-oxigênio) tivesse os mesmos parâmetros de deslocamento atômico anisotrópico, reduzindo muito o número de parâmetros refinados.

Também no equacionamento dos parâmetros de deslocamento atômico foi utilizado o comando DELU. Este comando orienta os átomos alvo – com diferentes parâmetros de deslocamento atômico - alocados no mesmo sítio a terem as mesmas direções de vibração (mesmo sistema de ligação).

### 7.6.4 Estabilidade de refinamento

O comando DAMP foi utilizado como último recurso em refinamentos intermediários importantes, mas com problemas de convergência e estabilidade. Este comando altera a matriz de refinamento numericamente, gerando uma com determinante mais distante de zero. Isto permite o refinamento, mas é necessário fazer um novo ciclo de refinamento a seguir para confirmar o resultado e parâmetros de performance estatística. Não foi utilizado nos modelos finais.



## 8 Comparação dos resultados obtidos nos refinamentos

Apresenta-se nessa seção uma comparação entre resultados dos refinamentos considerando diferentes condições de processamento, incluindo composição química, modelo de deslocamento atômico, fatores de espalhamento (átomos neutros ou íons) e grupos espaciais.

Na seção de apêndices encontra-se tabela de refinamentos executados. A tabela citada contém apenas os resultados dos refinamentos que retornaram resultados estáveis após 10 ciclos de mínimos quadrados e de hipóteses que não foram descartadas devido a resultados de análises auxiliares ou resultados de refinamentos efetuados em etapas anteriores.

A identificação de cada refinamento é composta pelo arquivo hkl que foi representante dos dados experimentais, um número sequencial identificador do refinamento e uma letra que identifica refinamentos consecutivos dentro da mesma hipótese.

Para os sistemas estudados os parâmetros de maior desafio são a ocupação de sítios desordenados e os parâmetros de deslocamento atômico de sítios com baixa ocupação.

Os modelos finais para os monocristais de ixiolita, columbita e ilmenita se encontram nas conclusões desta tese.

### 8.1 Refinamento cristalográfico das amostras policristalinas pelo Método de Rietveld

O refinamento pelo Método de Rietveld possui resultados interessantes (ver sessão 6.7 - tabela 5):

- A amostra de concentrado do pegmatito de Ouvidor – OV - essencialmente gerou um concentrado de ilmenita que se aproxima muito da ilmenita ordenada com referência na bibliografia. A diferença observada nos parâmetros de rede indica substituição química nos sítios (conforme resultado apurado via microscopia eletrônica), mas o mineral de forma média se comporta próximo ao sistema ordenado (ver sessão 6.7 - tabela 6).

- Pegmatitos são compostos por muitas fases cristalográficas diferentes, abrangendo diversas categorias minerais.

- Os pegmatitos de Ouvidor e de Vargem Grande possuem composição mineralógica diferente nas diversas categorias minerais determinadas na análise qualitativa.

- Dentro deste pequeno universo amostral, as a frequência e teor de minerais de tântalo e nióbio cresce com o aumento do teor e variedades dos minerais de ferro e titânio.

## 8.2 Comparação dos refinamentos em função da composição química testada

Os resultados de microscopia que forneceram as composições químicas foram obtidos após as obtenções de modelos de desordem. Um resultado relevante do trabalho foi o fato de as composições químicas obtidas nos refinamentos terem se aproximado dos valores depois obtidos por microscopia eletrônica equipada com microsonda.

O refinamento da composição química apresentou 3 pontos importantes comuns a todos os monocristais analisados:

### 8.2.1 Refinamento de ocupações de Tântalo e Nióbio

Devido à enorme diferença dos fatores de espalhamento entre os cátions  $Ta^{5+}$  e  $Nb^{5+}$  todos os refinamentos conseguiram diferenciar os teores de tântalo e nióbio. Em alguns refinamentos intermediários houve uma reversão dos teores de tântalo e nióbio, mas o problema foi evidenciado pelos parâmetros estatísticos de controle.

O equacionamento da desordem substitucional também foi muito facilitada pela presença destes dois cátions no sistema cristalino. Como correspondem pela maior parte do balanço de massa (alto teor) e carga (cátions de carga +5) eles contribuíram para a estrutura como um todo.

### 8.2.2 Refinamento de ocupações de Ferro e Manganês

O refinamento da proporção entre Fe e Mn se mostrou muito instável e covariante com diversos outros parâmetros e mesmo com as sequências de refinamento. Isso dificultou o refinamento da relação entre estes dois cátions já nos primeiros refinamentos intermediários, levando a duas estratégias alternativas.

Conforme abordado na sessão 7.5 os fatores de espalhamento de  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  são muito similares - apenas 1 elétron de diferença entre os íons e raio iônico muito parecido – levou a diversos refinamentos intermediários com resultados diversos e parâmetros estatísticos essencialmente iguais.

Uma primeira medida para contornar este problema foi eleger um dos íons e fazer o refinamento com apenas este, com este íon representando a soma ( $Fe^{2+} + Mn^{2+}$ ). Neste caso foi escolhido o íon  $Mn^{2+}$  devido ao maior teor de tântalo obtido nos refinamentos e uma correlação

mineralógica empírica para os minerais da família da tantalita-columbita, onde Mn se associa preferencialmente a Ta e Fe se associa preferencialmente a Nb.

Esta estratégia apresentou bons resultados e foi considerada em todos os modelos intermediários usados nos refinamentos dos monocristais de columbita e ixiolita.

No trabalho de doutorado tivemos acesso aos resultados de análise química dos monocristais, explicitando um baixo teor de Fe nos monocristais de ixiolita e columbita – modelos para estes dois monocristais oriundos do projeto de Mestrado chegaram a conclusões similares sobre a composição química, mas somente contando com resultados de refinamento - e um teor de Fe abaixo do esperado no monocristal de ilmenita pura ( $\text{FeTiO}_3$ ) mas compatível com um exemplar da série hematita-ilmenita.

Para evitar novos problemas de instabilidade e covariância, o teor de Fe foi então transformado em uma função matemática do teor de Mn via SUMP, permitindo que o teor de Fe no modelo de desordem substitucional fosse refinado indiretamente a partir do refinamento do teor de Mn.

Apesar de ser uma hipótese imprecisa,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  são substituintes isomórficos, apresentando tendências muito similares de distribuição e alocação no sistema cristalino.

Tabela 15 – Tabela de comparação dos valores obtidos via refinamento e via MEV-MS para os monocristais de columbita e ixiolita

Fonte de dados	Relações catiônicas			Fórmula normalizada pelo oxigênio				
	Fe/(Fe+Mn)	Nb/(Nb+Ta)	(+2)/(+5)**	Fe	Mn	Nb	Ta	O
MEV-MS – Columbita	0,18	0,59	0,43	0,16	0,71	1,21	0,84	6
Refinamento Crist. – Columbita	0,06	0,62	0,63	0,08	1,23	1,30	0,80	6
MEV-MS – Ixiolita	0,12	0,55	0,53	0,12	0,93	1,10	0,88	6
Refinamento Crist. – Ixiolita*	0,12	0,55	0,52	0,12	0,92	1,09	0,90	6

\*Devido à instabilidade do refinamento da proporção de ferro / manganês, a proporção destes dois elementos foi fixada via restraints no refinamento

\*\*Relação entre a ocupação total de cátions de carga +2 (ferro e manganês) e os cátions de carga +5 (nióbio e tântalo)

Como podemos ver na tabela 15, o refinamento de desordem cristalográfica no sítio de posição especial da columbita (sítio de carga +2) é bem menos flexível que o refinamento de desordem no sítio de posição geral (sítio de carga +5) gerando um excesso de Fe e Mn na

fórmula mínima calculada. É possível resolver isto com um conjunto grande de *restraints*, mas isto acaba por gerar um refinamento com um algoritmo muito direcionado. Fixar as ocupações resolve o problema da fórmula mínima, mas gera parâmetros de deslocamento anisotrópicos pouco representativos (este efeito colateral é descrito na próxima sessão).

A ixiolita apresenta todos os cátions estão em um único sítio em posição especial, não acontecendo o perfil de desordem substitucional que ocorre na columbita. O balanço de massa e carga da estrutura leva, entretanto, a evidência de um sistema de vacância necessária à estabilidade da estrutura. Na fórmula mínima isto não é perceptível, mas é mostrado no modelo final nas conclusões desta Tese.

### 8.3 Comparação entre refinamentos: isotrópico X anisotrópico

Os refinamentos forneceram um padrão de parâmetros de deslocamento fortemente anisotrópicos para os ânions e essencialmente isotrópicos para os cátions (esféricos mesmo se refinados como anisotrópicos) dos minerais estudados.

Devido à covariância entre parâmetros de deslocamento e ocupação, os *restraints* para tratamento de desordem tiveram de ser trabalhados também para manter os parâmetros de deslocamento atômico dentro de valores característicos. Os parâmetros de deslocamento atômico tiveram ótimos comportamentos durante os refinamentos intermediários, com geração de valores representativos e similares ao obtidos para amostras sintéticas ou tratadas termicamente.

O conjunto de parâmetros de deslocamento atômicos refinados para minerais comparados com amostras sintéticas e tratadas termicamente é um ponto problemático na bibliografia para os minerais do sistema ixiolita-columbita-wodgnita.

De forma geral os valores relatados nos refinamentos de amostras naturais não são representativos como os de amostras sintéticas / tratadas via *annealing*. Esta distorção nos parâmetros de deslocamento atômico atingiu todos os refinamentos finais em suas primeiras versões quando os valores de composição química obtida via microscopia eletrônica foram incorporados no modelo.

O problema em todos os casos foi resolvido em mais alguns ciclos com auxílio de um conjunto de *restraints* para tratamento de desordem. Os valores dos índices de controle estatísticos ficaram próximos, mas mais altos que os dos modelos intermediários.

Um dos pontos importantes do nosso trabalho foi a obtenção de parâmetros de deslocamento atômico compatíveis com os de amostras sintéticas para amostras naturais (figura 19).

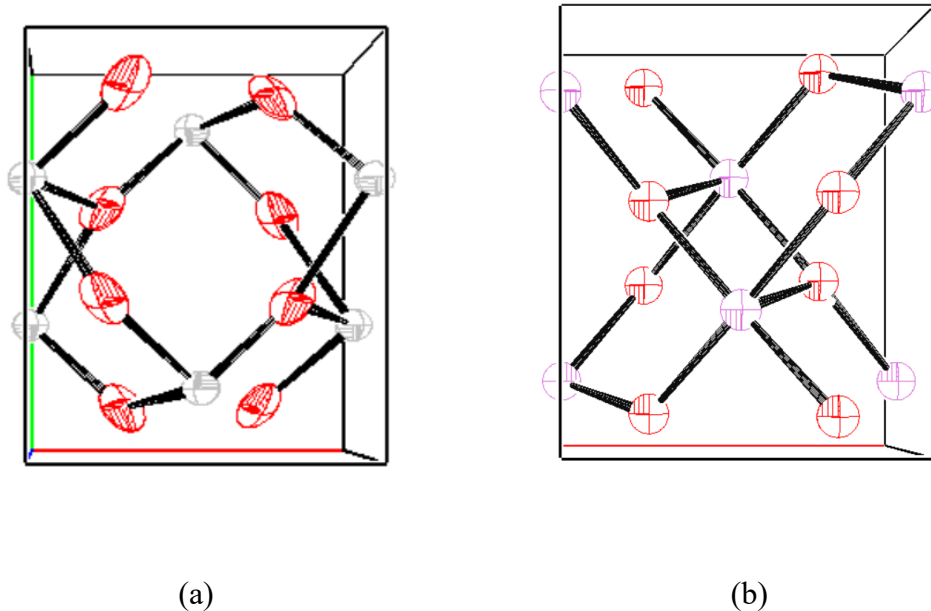


Figura 19 – Célula unitária da ixiolita evidenciando os parâmetros de deslocamento atômico para a amostra de ixiolita refinada (a) e referência bibliográfica (b) (Nickel et al., 1963). Cátions em cinza e oxigênios em vermelho – elipsoides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%

#### 8.4 Comparação entre refinamentos considerando diferentes grupos espaciais (ixiolita)

Grupos espaciais distintos foram testados para as estruturas da ixiolita e da columbita. Isso aconteceu por motivos diferentes em cada um dos casos, entretanto percebeu-se a necessidade de efetuar uma investigação adequada para o grupo espacial a ser utilizado no refinamento.

Columbita: Foram testados os grupos  $Pbcn$  e  $P222_1$ . Estes grupos foram apontados durante a análise dos arquivos HKL, sendo o grupo  $Pbcn$  apontado durante a análise dos dados do arquivo HKL integral e o  $P222_1$  apontado durante a análise dos dados usando um filtro  $I > 2\sigma$ . Os valores de qualidade de ajuste destes grupos aos dados experimentais (incluindo a figura de mérito) estão mostrados na tabela 16.

Tabela 16 – Tabela de comparação dos grupos espaciais e valores de figura de mérito após segmentação do conjunto de reflexões com filtro de significância estatística

Monocristal	Temperatura / k	Filtro*	R <sub>int</sub>	Grupo Espacial	Figura de Mérito**
Columbita	293	-	0,073	Pbcn	1,233
Columbita	293	I/σ(I) >3	0,066	P 2 2 2 <sub>1</sub>	1,245
Columbita	120	-	0,096	Pbcn	1,192
Columbita	120	I/σ(I) >3	0,086	P 2 2 2 <sub>1</sub>	1,208

\*O filtro refere-se ao critério estatístico de significância das observações (reflexões) em consideração nos cálculos cristalográficos

\*\*Sheldrick (2015)

Os refinamentos mostraram a melhor adequação dos dados e da modelagem ao grupo Pbcn. Para os refinamentos feitos usando o grupo espacial Pbcn os valores de R ficaram entre 0,035 e 0,070; para os refinamentos efetuados usando o grupo espacial P222<sub>1</sub>, foram obtidos valores de R na ordem de 0,70.

Outro efeito bastante perceptível consequente da troca de grupo espacial para um grupo espacial de pior adequação foi a obtenção de valores impossíveis de extinção e parâmetros de deslocamento atômico incompatíveis. Como exemplo podemos citar os refinamentos exp\_3621\_14 e exp\_3621\_33, refinados no grupo Pbcn e P222<sub>1</sub> respectivamente:

Tabela 17 – Comparação de resultados de refinamento para columbita frente a diferentes grupos espaciais

Modelo	Monocristal	Temperatura / K	Grupo espacial	Extinção	R	Arquivo
Centrossimétrico	Columbita	293	Pbcn	0,000911	0,0460	exp_3621_14
Quiral	Columbita	293	P222 <sub>1</sub>	418,1098	0,7818	exp_3621_33

Observando o parâmetro refinado, vemos que o valor de extinção para o refinamento feito no grupo P222<sub>1</sub> assume valores impossíveis (ou pelo menos improváveis frente a outros refinamentos de boa adequação) caracterizados por um valor muito alto. Além disto, temos uma lista de picos residuais de densidade eletrônica com valores extremamente altos, incompatíveis

com a composição presumida da amostra; também os valores dos parâmetros de deslocamento apresentam a formação de elipsoides com fortes alongamentos, nem sempre orientados conforme as ligações químicas.

Clegg (2008) cita que isto ocorre devido à compensação da modelagem para as simetrias presentes no modelo real, ausentes no grupo espacial empregado.

Assim a escolha do grupo de maior simetria se justifica dentro do apontado por certos pragmatismos comumente empregados (o grupo  $Pbcn$  é centrossimétrico  $P222_1$  é não centrossimétrico), pois quando possível, a escolha de um grupo de maior simetria no refinamento leva a uma maior transferência de informação para o modelo.

Para os propósitos do trabalho executado, a maior diferença entre os grupos é a presença de um centro de simetria (o grupo espacial  $P222_1$  é quirál). Ainda que o refinamento da estrutura seja possível dentro do grupo  $P222_1$ , a adequação da modelagem da estrutura cristalina constituinte do cristal de columbita se mostrou bastante superior nos refinamentos executados considerando o grupo  $Pbcn$ , além de ser referência no levantamento bibliográfico efetuado.

Isto mostra a importância do uso de reflexões em alto ângulo e baixa intensidade (com os devidos cuidados para evitar a contaminação do conjunto de dados a ser utilizado com dados espúrios) na determinação do grupo espacial. Muitas vezes as operações de simetria estão relacionadas (principalmente de posições especiais) a reflexões de baixa intensidade. Uma abordagem interessante sobre isso é dada por Clegg (Clegg et al., 2008) que coloca o argumento de que muitas vezes estas operações estão associadas à simples orientação de um grupo de átomos, o que gera diferenças muito pequenas no modelo.

No refinamento da estrutura cristalográfica da ixiolita, houve três grupos espaciais a serem considerados:  $Pbcn$ ,  $Cmc2_1$  e  $Cmcm$ . Cada um dos três apontados em diferentes instâncias da análise de dados. O tratamento dos dados coletados em  $T=120$  K forneceu o grupo espacial  $Pbcn$ . Uma análise criteriosa dos dados coletados em  $T=293$  K tornou-se necessária, pois nesse caso houve a possibilidade de proceder entre os grupos espaciais  $Cmcm$  e  $Cmc2_1$ .

O grupo  $Pbcn$  foi apontado por referências bibliográficas de refinamentos anteriores da estrutura deste mineral. O grupo  $Cmc2_1$  foi apontado na coleta de dados e redução de dados em  $T = 293$  K. O grupo  $Cmcm$  foi apontado após análise criteriosa em etapas de tratamento de dados e refinamento da estrutura em  $T = 293$  K.

Logo ao início da análise dos dados coletados em  $T=293$  K, o grupo  $Pbcn$  foi descartado devido à sua adequação ruim aos dados experimentais. Apesar de ser inesperado, isto não afetou

a metodologia empregada do refinamento pois a bibliografia também apontava discordância de grupos espaciais para estrutura cristalina entre diferentes autores.

O tratamento dos dados visando uma determinação mais adequada do grupo espacial, foi realizado pela avaliação criteriosa da adequação de cada reflexão e cada grupo espacial possível.

A diferença entre os grupos espaciais  $Cmc2_1$  e  $Cmcm$  é a existência de um centro de inversão. Em princípio, isto poderia ser um bom primeiro argumento para a aplicação do grupo espacial centrossimétrico devido à maior contribuição de informação para o modelo a  $T=293$  K (pelo menos nos estágios iniciais do refinamento).

Os dois grupos espaciais apresentam o mesmo conjunto de reflexões que atendiam as condições de extinções sistemáticas gerais, mas os dados coletados apresentam um conjunto grande de reflexões que atendiam às condições de reflexões oriundas de posição especial do grupo  $Cmcm$ .

Da mesma forma que para os dados oriundos do cristal de columbita, foram efetuados refinamentos nas mesmas condições para os dois grupos espaciais. Podemos ver o impacto do grupo especial no resultado dos refinamentos *exp\_4737\_20* e *exp\_4737\_28*. Neste caso vemos uma condição interessante; o refinamento efetuado no grupo espacial menos simétrico,  $Cmc2_1$ , apresentou um valor de R menor que o do grupo mais simétrico,  $Cmcm$ . Entretanto a menor unidade assimétrica refinada com sucesso nos dois casos é a mesma e coincide com a menor unidade assimétrica desenvolvida no grupo de maior simetria. Isto aponta o grupo  $Cmcm$ , já que o átomo do cátion converge melhor com uma ocupação próxima a 0.5, compatível com a ocupação do sítio em posição especial do grupo  $Cmcm$  (refinamentos nos apêndices):

Tabela 18 – Comparação de resultados de refinamento para ixiolita frente diferentes grupos espaciais

Modelo	Monocristal	Temperatura / K	Grupo espacial	Ocupação sítio catiônico	R	Arquivo
Quiral	Ixiolita	293	$Cmc2_1$	0,5305	0,0342	<i>exp_4737_20</i>
Centro-simétrico	Ixiolita	293	$Cmcm$	0,5334	0,0359	<i>exp_4737_28</i>



### **8.5 Comparação de refinamento átomo neutro x íon (columbita / ixiolita / ilmenita)**

As amostras naturais estudadas são compostas por material cristalino de um óxido combinado de diferentes metais, que em sistemas ordenados análogos aos estudados possuem convencionalmente os números de oxidação +2 (Fe, Mn e Mg), +4 (Ti) e +5 (Ta e Nb). Em princípio existe a expectativa de melhores resultados para os modelos refinados utilizando fatores de espalhamento iônicos; mas conforme resultados obtidos para os modelos avaliados, isto será se dará principalmente através dos valores dos parâmetros refinados e sua razoabilidade físico-química.

Para comparação, nos trabalhos de refinamento, foram elaborados modelos utilizados fatores de espalhamento de átomos neutros e íons. As diferenças fundamentais nos fatores de espalhamento derivam do número de elétrons da espécie química (alterados conforme o número de oxidação) e dos raios destas (os raios dos átomos neutros são significativamente diferentes dos íons).

Em termos práticos fatores de espalhamento de átomos neutros e seus íons para os elementos envolvidos na columbita (Fe, Mn, Nb e Ta) só são diferenciáveis em altos ângulos de Bragg conforme mostra o gráfico da figura 20:

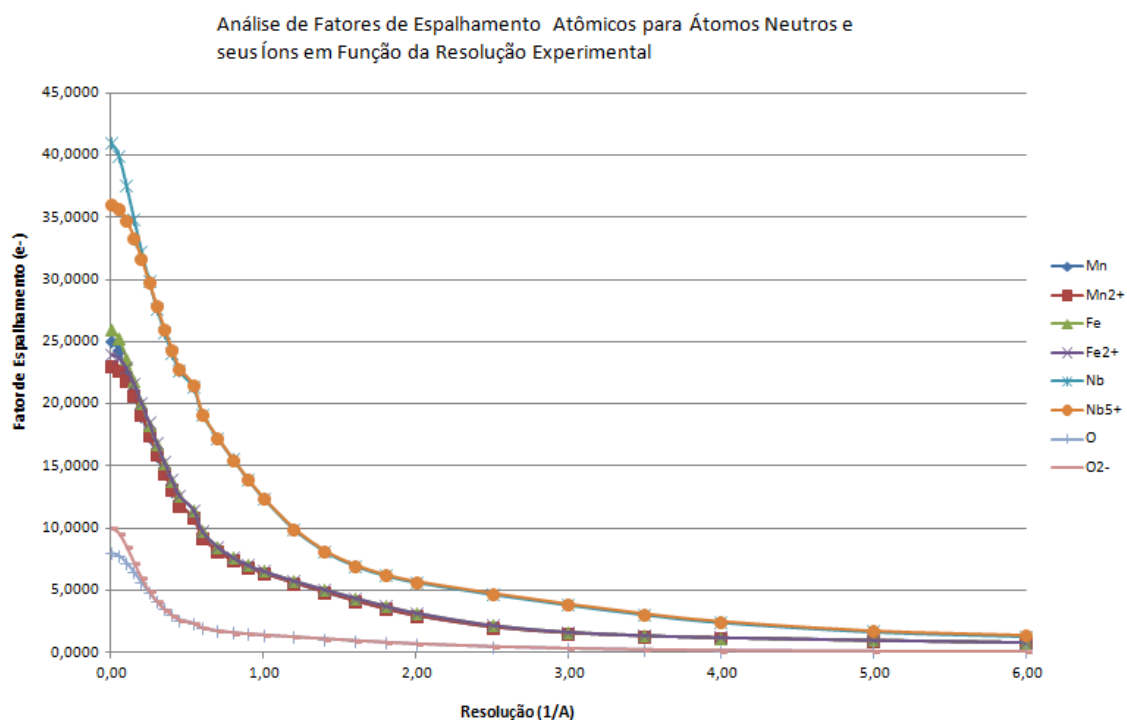


Figura 20 – Comparação de diversos fatores de espalhamento de íons e átomos neutros (Rez et al. 1994)

Podemos observar que em refinamentos modelados a partir de sistemas ordenados não há grandes diferenças nos resultados. A exemplo para a columbita, para os refinamentos exp\_3621\_9 e exp\_3621\_117 (átomo neutro e íon respectivamente) vemos uma alteração pequena nos valores de R1 (0.0461 para 0.0484) com interessadamente um desempenho melhor para a modelagem usando o modelo de átomo neutro. Isto foi observado nos refinamentos iniciais também da ixiolita e ilmenita, conforme podemos ver na tabela 19:

Tabela 19 - Comparação de resultados de refinamentos para os minerais estudados frente fatores de espalhamento iônicos e átomos neutros

Modelo	Monocristal	Temperatura / K	Grupo espacial	Fator de espalhamento	R	Arquivo
Átomo neutro	Columbita	293	Pbcn	átomo neutro	0,0461	exp_3621_9
Íon	Columbita	293	Pbcn	Íon	0,0484	exp_3621_117
Átomo neutro	Ixiolita	293	Pbcn	átomo neutro	0,0351	exp_4737_20
Íon	Ixiolita	293	Pbcn	Íon	0,0368	exp_4737_28
Átomo neutro	Ilmenita	293	Pbcn	átomo neutro	0,0544	exp_7841_4
Íon	Ilmenita	293	Pbcn	Íon	0,0573	exp_7841_8

No refinamento dos sistemas desordenados, o impacto do uso de fatores de espalhamento de átomos neutros e íons se mostra de grande importância e tem de ser avaliado além do valor de R obtido no processo de refinamento. Isso porque o fator de espalhamento iônico contém informação diferenciada sobre o raio da espécie, informação concernente ao balanço de carga, à parcela da densidade eletrônica atribuída à mesma e a adequação da espécie aos processos de substituição. Podemos ver isto nos refinamentos da columbita a partir dos dados coletados em 120 K, que abordam a desordem dos átomos de oxigênio presentes (Tabela 20):

Tabela 20 - Comparação de resultados de refinamento dos átomos de oxigênio para columbita frente fatores de espalhamento de sistemas iônicos e átomos neutros

Modelo	Monocristal	Temperatura / K	Grupo espacial	Fator de espalhamento	Ocupação média oxigênio	R	Arquivo
Íon	Columbita	120	Pbcn	Íon	0,8448	0,0342	exp_3741_01b
Átomo neutro	Columbita	120	Pbcn	átomo neutro	0,7514	0,0359	exp_3741_01c

No caso dos refinamentos utilizando fatores de espalhamento iônicos vemos uma redução nas ocupações associadas aos sítios de oxigênio (o ânion oxigênio possui mais elétrons, gerando uma menor ocupação para a mesma densidade eletrônica). Com os raios iônicos maiores, os picos de densidade eletrônica residual são menos intensos.

Neste caso especificamente, tomando-se como referência o íon oxigênio em O1, para uma variação na ocupação de 6% tivemos uma variação no número de elétrons de 20%.

Isto acontece devido ao fato de os raios das espécies descritos nos fatores de espalhamento serem muito diferentes. Neste exemplo, o raio do átomo de oxigênio é de 0.88 e sobe para 1.36 (número de coordenação igual a 3), enquanto o raio dos cátions cai para quase metade (em comparação com espécies neutras), com valores bastante dependentes do número de coordenação.

Um fator complicador nos refinamentos de estruturas iônicas de óxidos é a obtenção do fator de espalhamento para o íon oxigênio. Esta é uma dificuldade em muitos aspectos inesperada e até mesmo surpreendente considerando o grande volume de dados disponível para apoio à cristalografia. Esta informação teve de ser obtida a partir de fonte bibliográfica externa e não está disponível entre os parâmetros oferecidos no conjunto do Shelxl. Esta informação também não está disponível nas tabelas da União Internacional de Cristalografia. Os fatores de espalhamento de espalhamento atômico para o íon oxigênio foram retirados do artigo de Rez (Rez et al., 1994).

Ainda que não haja motivo para rejeitar os fatores de espalhamento fornecidos pela publicação (os valores de R ficaram comparáveis aos valores obtidos para os refinamentos usando fatores de espalhamento de átomos neutros), os refinamentos realizados com dados a 293K apresentaram valores de R obtidos para os refinamentos usando íons tiveram valores ligeiramente maiores que os utilizando átomos neutros (tabela 19). Estes valores em si são complicadores uma vez que os refinamentos foram efetuados a partir de dados oriundos de um cristal de sólido definitivamente iônico. Valores de R melhores para refinamentos com fatores de espalhamento de íons foram obtidos utilizando-se filtros de dados e modelos mais detalhados com incorporação da dinâmica de desordem.

## **8.6 Avaliação da geminação dos cristais testados**

Não havia evidência externa nos cristais para geminação, mas devido à opacidade não é possível avaliar a condição óptica interna dos cristais ou fazer qualquer ensaio relativo à extinção.

Como primeiro teste, foram adicionadas duas linhas de comando recomendadas no manual do ShelXL ao refinamento:

TWIN 0 0 1 0 1 0 0 0 -1

BASF 0

Estas duas linhas são um teste sugerido para avaliar a formação de um cristal rotacionado 180 graus. Este tipo de geminação é apontada pela bibliografia como sendo a mais comum (Müller et al., 2005) sendo indicado este teste como uma avaliação preliminar para a presença de geminação e correção de seus efeitos.

Utilizando-se este teste, foi encontrada uma razão de geminação menor que 0,1%, sem mudança significativa nos valores de R onde este conjunto foi implementado.

Este equacionamento de geminação é apenas uma primeira abordagem no caso de cristais naturais, pois os padrões de geminação tendem a ser bem mais complexos.

Outros modelos de geminação comuns foram testados, mas não foram encontrados sinais de geminação com outras parametrizações ou avaliação analítica dos resultados em função de variadas leis de geminação (*twin law*).

### **8.7 Avaliação da influência da temperatura na qualidade dos refinamentos (columbita / ixiolita)**

A maior parte das coletas de dados foi executada à temperatura ambiente (293 K) e foi efetuada uma coleta de dados a baixa temperatura (120 K) para os monocristais de columbita e ixiolita, para avaliação da influência da temperatura sobre a desordem e  $R_{int}$  do sistema. Os dados a baixa temperatura foram também usados em refinamentos para se avaliar o impacto na resolução de alguns pontos críticos que afetavam os parâmetros refinados.

A coleta de dados a baixa temperatura não se mostrou determinante para o sucesso ou melhoria dos refinamentos no caso do cristal de columbita, indicando fortemente a natureza estática da desordem encontrada, conforme podemos ver nos refinamentos exp\_3741\_01c (baixa temperatura) e exp\_3621\_122b (temperatura ambiente), equivalentes à exceção da temperatura de coleta dos dados (refinamentos nos apêndices):

Tabela 21 - Comparação de resultados de refinamento equivalentes para columbita frente diferentes temperaturas de coleta

Modelo	Monocristal	Temperatura / K	Grupo espacial	Fator de espalhamento	R	R <sub>int</sub>	Reflexões	Arquivo
Baixa temperatura	Columbita	120	Pbcn	Íon	0,0462	0,095	97954	exp_3741_01c
Temperatura ambiente	Columbita	293	Pbcn	Íon	0,0349	0,071	43239	exp_3621_122b

Interessantemente, os refinamentos ficaram bastante parecidos, mas com uma performance melhor dos dados obtidos à temperatura ambiente. Apesar de isto ser bastante inesperado e na maioria dos casos improvável, temos de lembrar que outras condições de coleta dos dados além da temperatura foram diferentes, sendo o valor de R<sub>int</sub> da coleta a frio mais alto que o valor de R<sub>int</sub> dos dados coletados à temperatura ambiente. Assim a generalização de que a coleta dos dados a baixa temperatura melhora os valores de R<sub>int</sub> não pode ser afirmada sem cautela.

É interessante notar que a diferença obtida nos valores finais de R é bastante compatível com a diferença entre os valores de R<sub>int</sub>, o que indica uma razoável compatibilidade dos refinamentos.

As diferenças nos refinamentos a baixa temperatura em relação à temperatura ambiente podem ser sumarizadas pelo abaixamento dos parâmetros de deslocamento (tendência geral) e o aumento da intensidade dos picos de densidade eletrônica residual (melhor localização da densidade eletrônica) e aumento do esquema de pesos.

## 9 Equacionamento e tratamento de reflexões múltiplas

Durante as etapas de resolução de estrutura e refinamento diversas violações de extinções sistemáticas foram identificadas pelo SHELXL. Estas reflexões são um problema recorrente em tratamentos de dados destes minerais, sendo facilmente visualizadas em todas as medições feitas com alta intensidade das reflexões convencionais destes minerais.

Apesar da baixa intensidade observada para as reflexões que violam condições de extinção sistemática (em nosso experimento em torno de 100 a 1000 vezes mais baixas que as reflexões de maior intensidade) estas reflexões em geral possuem alta significância estatística (valores altos de  $I/\sigma(I)$ ) não podendo ser descartadas como ruído.

Conforme apontado por outros autores (Santos et al., 2001), algumas destas reflexões são de muito alta intensidade e são apontadas frequentemente como reflexões múltiplas.

Para testar a hipótese, foi elaborado um sistema de equações que permite a determinação da posição de qualquer reflexão múltipla coplanar em sistemas ortorrômbicos – considerando que o feixe incidente de raios X e todos os feixes difratados devem estar sobre o mesmo plano.

Os tratamentos de dados para reflexões múltiplas mostrados nas sessões a seguir foram efetuados para os monocristais de ixiolita e columbita.

A melhor maneira de se estudar reflexões múltiplas é através de scans de Renninger (Tischler et al., 1988). Em geral uma posição de reflexão múltipla é ocupada pela sobreposição de vários pares de reflexões, que podem ser vistas separadamente com o auxílio do scan de Renninger. A matriz de cálculo confeccionada em nosso trabalho é capaz de calcular até 8 pares de reflexões coplanares ocupando a mesma posição de reflexão múltipla.

As tabelas 22 e 23 (monocristal de columbita) e 24 e 25 (monocristal de ixiolita) mostram os pares de uma única reflexão simples duplicada, cuja combinação gerou a reflexão múltipla. Também está sendo mostrada somente a reflexão mais intensa da família de reflexões com índices de Miller equivalentes por simetria (ex:  $[0\ 0\ 1]$  e  $[0\ 0\ -1]$ ) para o grupo espacial Pbcn.

Observando a equação para reflexões múltiplas coplanares abaixo, observamos que diversas combinações de índices de Miller entre duas reflexões são possíveis para determinar a múltipla resultante (ver seção 5.7.2 para detalhes):

$$\theta_m = \arcsen \left( \frac{n\lambda}{2} \sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \right) \pm \arcsen \left( \frac{n\lambda}{2} \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}} \right) \quad (06)$$

Outo ponto importante, é que para reflexões múltiplas com planos de Bragg perpendiculares ao plano definido pelas reflexões em sistemas cristalinos ortorrômbicos, os índices de Miller podem ser considerados separadamente pois possuem cálculo independentes uns dos outros (isto é verdadeiro sempre que o ângulo entre os eixos cristalográficos for igual a  $90^\circ$ ).

Apesar de várias combinações de reflexões serem possíveis para gerar as reflexões múltiplas observadas sobre as posições de extinção sistemática avaliadas, as tabelas deste texto mostram somente as reflexões duplas mais intensas componentes da reflexão múltipla que viola a condição de extinção sistemática em questão. Tabelas completas com as combinações encontradas são muito extensas e ficam fora do escopo deste texto.

### **9.1 Reflexões inconsistentes com o grupo espacial obtidas para o monocristal de columbita**

Todas as reflexões com intensidade ocorrendo sobre posições de extinção sistemática foram mapeadas e após cálculo constatou-se que possuem intensidade oriunda de reflexões múltiplas.

Os resultados apresentados nas tabelas 22 e 23 mostram que as intensidades observadas em posição de extinção sistemática para o grupo espacial da columbita ( $Pbcn$ ) podem ser justificadas a partir de reflexões múltiplas.



Tabela 22 – Reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática observadas e reflexão dupla correspondente calculada do monocristal de columbita com coleta de dados a 293K

Condição de reflexão	Reflexão múltipla resultante				Reflexão dupla de maior intensidade gerando a reflexão múltipla			
	h	k	l	F <sup>2</sup>	h	K	l	F <sup>2</sup>
0 k l, k=2n	0	1	-1	978,85	0	2	-2	261893
	0	-1	0	786,17	0	-2	0	251206
	0	-1	2	602,95	0	-2	4	122858
	0	-1	3	578,07	0	-2	6	54088
	0	-3	-1	576,44	0	-6	-2	287937
	0	-3	-2	568,38	0	-6	-4	187961
	0	3	-2	437,41	0	6	-4	179758
h 0 l, l=2n	0	0	3	5476,27	0	0	6	265431
	0	0	1	1691,55	0	0	2	613561
	3	0	-1	1673,55	6	0	-2	839679
	0	0	5	696,611	0	0	10	27389,3
	9	0	-1	294,644	18	0	-2	181134
	-11	0	0	1814,96	-22	0	0	20311,2
h k 0, h+k=2n	0	-1	0	786,169	0	-2	0	251206
	-3	0	0	733,865	-6	0	0	438651
	-9	2	0	668,035	-18	4	0	10290,4
	-6	1	0	567,99	-12	2	0	110692
	6	3	0	381,269	12	6	0	158798
	3	2	0	358,61	6	4	0	23145,3
	9	0	0	195,562	18	0	0	139674

Tabela 23 – Reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática observadas e reflexão dupla correspondente calculada do monocristal de columbita com coleta de dados a 120K

Condição de reflexão	Reflexão múltipla resultante				Reflexão de maior intensidade gerando a reflexão múltipla			
	h	k	l	F <sup>2</sup>	h	K	l	F <sup>2</sup>
0 k l, k=2n	0	1	-1	978,853	0	2	-2	261893
	0	5	1	832,444	0	10	2	3722,09
	0	-1	0	786,169	0	-2	0	251206
	0	-1	2	602,947	0	-2	4	122858
	0	-1	3	578,07	0	-2	6	54088
	0	-3	-1	576,439	0	-6	-2	287937
	0	-3	-2	568,383	0	-6	-4	187961
h 0 l, l=2n	0	0	3	5476,27	0	0	6	265431
	0	0	1	1691,55	0	0	2	613561
	3	0	-1	1673,55	6	0	-2	839679
	0	0	5	696,611	0	0	10	27389,3
	9	0	-1	294,644	18	0	-2	181134
	-11	0	0	1814,96	-22	0	0	20311,2
h k 0, h+k=2n	0	-1	0	786,169	0	-2	0	251206
	-3	0	0	733,865	-6	0	0	438651
	-9	2	0	668,035	-18	4	0	10290,4
	-10	3	0	638,329	-20	6	0	407,803
	7	0	0	613,489	14	0	0	754,334
	-6	1	0	567,99	-12	2	0	110692
	6	3	0	381,269	12	6	0	158798
	3	2	0	358,61	6	4	0	23145,3
	9	0	0	195,562	18	0	0	139674

## 9.2 Reflexões inconsistentes com o grupo espacial obtidas para o monocrystal de ixiolita

O comportamento do perfil de reflexões múltiplas em função da temperatura apresentado pelo monocrystal de ixiolita estudado é diferente do apresentado pelo monocrystal de columbita.

Diferentemente do que ocorre para a columbita o perfil de reflexões múltiplas para os dados coletados a 120K e 293K para a ixiolita são significativamente diferentes, apontando para uma mudança da simetria do sistema em função da temperatura.

Tabela 24 – Reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática observadas e reflexão dupla correspondente calculada do monocrystal de ixiolita com coleta de dados a 293K

Condição de reflexão	Reflexão múltipla resultante				Reflexão de maior intensidade gerando a reflexão múltipla			
	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>F<sup>2</sup></b>	<b>h</b>	<b>K</b>	<b>l</b>	<b>F<sup>2</sup></b>
0 k l, k=2n	0	0	1	886,796	0	0	2	241542
	0	0	-3	262,737	0	0	-6	91020,4

Tabela 25 – Reflexões múltiplas sobre direções de extinção sistemática observadas e reflexão dupla correspondente calculada do monocristal de ixiolita com coleta de dados a 120K

Condição de reflexão	Reflexão múltipla resultante				Reflexão de maior intensidade gerando a reflexão múltipla			
	h	k	l	F <sup>2</sup>	h	K	l	F <sup>2</sup>
0 k l, k=2n	0	1	-1	506,154	0	2	-2	230746
	0	1	0	500,329	0	2	0	259136
	0	-5	1	420,227	0	-10	2	10671,5
	0	-3	2	408,6	0	-6	4	187387
	0	-3	0	385,339	0	-6	0	267412
	0	-1	-4	305,138	0	-2	-8	27440,8
	0	1	2	291,213	0	2	4	119032
	0	-3	1	285,136	0	-6	2	275045
	0	1	3	145,452	0	2	6	56429,6
h 0 l, l=2n	-1	0	-1	1582,24	-2	0	-2	891790
	0	0	1	1120,2	0	0	2	708233
	3	0	-3	500,139	6	0	-6	68790,6
	0	0	-3	443,637	0	0	-6	308752
h k 0, h+k=2n	-1	0	0	1065,43	-2	0	0	466187
	0	1	0	500,329	0	2	0	259136
	0	-3	0	385,339	0	-6	0	267412
	-1	-2	0	341,497	-2	-4	0	30328,5

Como é possível observar nas duas tabelas acima, o monocristal de ixiolita coletada a baixa temperatura (120K) apresenta um perfil de reflexões múltiplas sobre posições de extinção sistemática similar ao da columbita.

Entretanto, na temperatura ambiente (293K) somente extinções sistemáticas [0 k l] com k ímpar apresentam intensidade apreciável. Cabe aqui salientar que as reflexões múltiplas justificam as intensidades observadas em posições de extinções sistemáticas para cada cristal estudado, em cada temperatura.

Além da presença específica de reflexões múltiplas sobre posições de extinção sistemática, uma avaliação interessante é a relação entre a intensidade da reflexão múltipla gerada e a intensidade da reflexão de maior intensidade envolvida na geração da múltipla.

Tabela 26 – Comparação relações de intensidade de reflexões múltiplas para as temperaturas estudadas

Monocristal	Temperatura / K	Reflexão múltipla	F <sup>2</sup>	Reflexão matriz*	F <sup>2</sup>	Relação intensidade (%)**
Columbita	120	0 0 1	1692	0 0 2	613561	0.28
	293	0 0 1	1692	0 0 2	613561	0.28
Ixiolita	120	0 0 1	1120	0 0 2	708233	0.16
	293	0 0 1	887	0 0 2	241542	0.37

\*Reflexão de maior intensidade envolvida na intensidade da reflexão múltipla gerada

\*\*Intensidade relativa em relação à reflexão [0 0 2]

Os dados da tabela 26 se reproduzem de forma geral para as diversas reflexões múltiplas geradas, indicando que as reflexões responsáveis por gerar as reflexões múltiplas são de alta intensidade, resultando em alteração significativa no perfil das extinções sistemáticas.

O disposto acima se reproduz em boa aproximação para o perfil de reflexões múltiplas da columbita (especialmente as mais intensas), mas para a ixiolita um comportamento ainda menos esperado aparece: Quando vamos da medição a baixa temperatura para a medição em temperatura ambiente, grande parte das reflexões múltiplas desaparece.

Este resultado é bastante surpreendente pois aponta a redução no número de reflexões múltiplas observada não pode ser fruto de algum fenômeno de atenuação, mas com maior probabilidade está ligado a fenômenos de interferência construtiva e destrutiva dentro da cela unitária. Neste trabalho propomos um modelo baseado em uma cinética de desordem translacional para explicar os dados experimentais, discutido na sessão de conclusões.

## 10 Desenvolvimento de Superfícies de Hirshfeld para sistemas iônicos

Superfícies de Hirshfeld tem muitos usos para sólidos cristalinos moleculares, mas enfrenta restrições quando estamos lidando com sólidos cristalinos iônicos devido à transferência de carga e mudança de raio das espécies envolvidas.

Isto é evidenciado na construção das superfícies de espécies iônicas, onde as superfícies não se tocam gerando um sistema descontínuo. Além disso as superfícies construídas em torno dos átomos possuem superfícies não complementares. Desta forma, mesmo que sejam diretamente aproximadas o sistema resultante não possui conectividade.

Neste trabalho é proposta uma metodologia para adaptação das superfícies de Hirshfeld através da aplicação de um modelo de transferência de carga aplicado ao esquema de pesos proposto originalmente por Hirshfeld (1977).

O ponto operacional fundamental do desenvolvimento da metodologia foi determinar valores otimizados para o sistema de pesos de Hirshfeld em que as superfícies calculadas para os íons estivessem em contato, tendo no eixo de ligação a mesma curvatura.

Outra adaptação base para a o desenvolvimento da metodologia é a mudança no cálculo de  $d_{norm}$ , tomando também como base os raios iônicos conhecidos das espécies.

A busca de superfícies complementares resultou no estabelecimento de relações lineares entre  $w(r)^*$  e  $d_{mod}^*$ , assim como entre  $d_{mod}^*$  e *Curvedness*. Desta forma valores alvo foram determinados por interpolação e cálculo matemático.

A partir dos pontos acima e observando os valores obtidos de *Curvedness* e  $d_{mod}^*$  foi possível então elaborar Superfícies de Hirshfeld complementares adaptadas aos sistemas iônicos estudados. Com o uso destas superfícies foi possível estimar a carga real dos íons e os raios iônicos orbitais (raio iônico na direção de ligação) para todos os átomos presentes no sistema.

Estes resultados lançaram perspectivas interessantes sobre todos os sistemas estudados, incluindo uma melhor compreensão sobre o mecanismo de diferenciação química das ixiolitas e ilmenitas.

### 10.1 Cálculo do valor adaptado de $w(r)$ considerando transferência de carga – $w(r)^*$

A transferência de elétrons de cátions para ânions cria espécies com densidades eletrônicas e raios diferentes das espécies neutras utilizadas no cálculo das Superfícies de Hirshfeld.

O primeiro passo para adaptar as Superfícies de Hirshfeld para os sistemas iônicos foi assimilar a transferência de carga à função de pesos de Hirshfeld (1977) de forma que ainda pudessem ser utilizados dados de densidade eletrônica de átomos neutros. Para isto foi proposto o fator de carga -  $F_c$ :

$$F_c = \frac{Z}{(Z+e)} \quad (18)$$

Onde:  $Z$  é o número atômico do íon em consideração

$e^-$  é o número de elétrons transferidos (positivo para ânions e negativo para cátions)

O valor de  $F_c$  nos apresenta a relação entre o número efetivo de elétrons da espécie neutra e da espécie iônica.

Com o valor de  $F_c$  podemos então calcular o valor adaptado da função de peso de Hirshfeld –  $w(r)^*$ :

Usando a definição  $w(r) = 0,5$ :

$$w(r)^* = w(r) \cdot F_c = \frac{Z}{2(Z+e^-)} \quad (19)$$

Com os valores de  $w(r)^*$  utilizados nos cálculos das superfícies obtemos superfícies maiores para os ânions e menores para os cátions, em consonância com o observado para sistemas iônicos versus sistemas neutros.

Apesar de já haver melhorias em relação ao problema da descontinuidade das superfícies e sua complementaridade, mais adaptações nas superfícies necessitam ser feitas conforme adiante neste texto.

## 10.2 Cálculo do valor adaptado de $d_{norm}$ considerando raios iônicos – $d_{mod}^*$

Vários parâmetros podem ser obtidos para cada ponto da Superfície de Hirshfeld, de forma geral contextualizado para espécies neutras a partir da base de cálculo utilizada.

O parâmetro  $d_{norm}$  é a medida da soma entre a distâncias de um dado ponto ao átomo mais próximo interno à superfície e a distância ao átomo externo mais próximo à superfície; sendo estas distâncias normalizadas pelos raios de Van der Waals das espécies envolvidas. Este parâmetro pode ser facilmente adaptado para o uso com íons se substituirmos os raios de Van der Waals pelos raios iônicos das espécies envolvidas.

Um desafio do uso de raios iônicos em um sistema cristalino é que rigorosamente os raios iônicos são função de temperatura / pressão, coordenação do íon e identidade dos íons vizinhos. Outros fenômenos como desordem podem também afetar os raios iônicos em casos específicos. Para propósitos deste trabalho na matriz de cálculo desenvolvida foram utilizados os raios cristalinos (íons em sistema cristalino) publicados por Shannon (1969). De forma:

$$d_{mod}^* = \frac{(d_i - R_i)}{R_{ion,i}} - \frac{(d_e - R_e)}{R_{ion,e}} \quad (20)$$

Onde:

- $d_{mod}^*$  é o valor de  $d_{norm}$  adaptado para sistemas iônicos
- $R_{ion,i}$  é o raio cristalino do íon interno mais próximo à superfície
- $R_{ion,e}$  é o raio cristalino do íon externo mais próximo à superfície

A substituição dos raios de Van der Waals pelos raios iônicos tem um impacto enorme nos valores numéricos dos parâmetros calculados, pois cátions tem raios significativamente menores que espécies neutras; ânions tem raios maiores que espécies neutras, mas com variação proporcionalmente menor que a observada em cátions.



Tabela 27 – Comparação de raios de Wan Der Waals e raios iônicos

Átomo	Íon	Raio iônico	Raio cristalino	Raio Wan Der Waals
Fe	Fe <sup>2+</sup>	0,78	0,92	1,96
Mg	Mg <sup>2+</sup>	0,72	0,86	1,41
Mn	Mn <sup>2+</sup>	0,83	0,97	1,96
Nb	Nb <sup>5+</sup>	0,64	0,78	2,13
O	O <sup>2-</sup>	1,22	1,36	1,47
Ta	Ta <sup>5+</sup>	0,64	0,78	2,13
Ti	Ti <sup>4+</sup>	0,605*	0,745*	2,14

\* O raio iônico e cristalino para o íon Ti<sup>4+</sup> é fornecido com 3 casas decimais na publicação original de Shannon (Shannon et al., 1969)

Os pontos conceituais importantes no cálculo dos valores de  $d_{mod}^*$  são:

- A extrapolação da Superfície de Hirshfeld (HS) para onde  $d_{mod}^* = 0$  fornece uma estimativa de onde passa a superfície do volume fechado do íon quando estamos próximos do eixo de ligação.

- Quando temos  $d_{mod}^*$  (cátion) = -  $d_{mod}^*$  (ânion) próximo ao eixo de ligação temos as superfícies em contato tangencial.

- Valores positivos de  $d_{mod}^*$  significam que a Superfície de Hirshfeld se encontra dentro do volume fechado do íon no ponto em consideração; valores negativos significam que a Superfície de Hirshfeld contém o volume fechado do íon no ponto em consideração.

### 10.3 Coleta de dados de superfícies

Foram elaboradas HS's com valores variados de  $w(r)^*$ , sendo os valores de  $e^-$  projetados para cobrir uma faixa com centro próximo à carga esperada para o cátion / ânion.

Devido ao modelo de cálculo de HS's, os sistemas ixiolita e ilmenita foram divididos em modelos de fragmentos ordenados. Diversos modelos minerais / fragmentos foram testados, constituindo uma base de dados que compreende diversos ambientes químicos para cada íon.

A principal vantagem da divisão dos sistemas estudados é a possibilidade de realizar análises comparativas apontando impactos da desordem substitucional e ajudar a elucidar mecanismos de diferenciação química importantes na evolução mineralógica.

Desta forma os sistemas desordenados ilmenita e ixiolita foram cada um divididos em dois sistemas ordenados:

### **10.3.1 Ferro-ixiolita / Mangano-ixiolita**

As Ixiolitas possuem 4 íons principais em sua formação em que cátions +2 (Fe e Mn) podem aparecer em qualquer proporção permitida para a ocupação do sítio. O mesmo acontece com os cátions de carga +5 (Nb e Ta).

Entretanto estudos geológicos mostram que certas composições químicas são mais prováveis, e estas têm a haver com o processo de diferenciação química do mineral ao longo do tempo (ver sessão 3).

Os dois fragmentos escolhidos –  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  – representam os estágios iniciais e finais de diferenciação mineral, sendo, portanto, interessantes para estudo do processo de diferenciação química

### **10.3.2 Ilmenita / Geikielita**

Um dos processos de formação de ilmenitas é por processo de exo-solução a partir de minerais de Ta e Nb. Apesar do sistema de partida ser tipicamente desordenado, ilmenitas formadas por exo-solução se organizam e se diferenciam quimicamente mais rápido que os minerais parentais do sistema, sendo possível obter cristais com alta pureza do sistema.

No processo de diferenciação química das ilmenitas ocorre a formação da geikielita, onde o sítio de Fe está substituído por Mg. Apesar de testes com amostras sintéticas apontarem que é possível o mineral comportar a substituição de Fe por Mg em uma ampla faixa de concentração, amostras naturais em geral se encontram bem diferenciadas. A avaliação via Superfícies de Hirshfeld visa avaliar fatores que podem levar à diferenciação em tempo de escala geológica.

## **10.4 Superfícies de Hirshfeld modificadas elaboradas**

As tabelas 28 e 29 referem-se aos fragmentos ordenados de ferro-ixiolita ( $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ), mangano-ixiolita ( $\text{MnTa}_2\text{O}_6$ ), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e geikielita ( $\text{MgTiO}_3$ ) que são os sistemas mais importantes para desenvolvimento e conclusões dos estudos desta tese.

Estes fragmentos foram gerados a partir da modelagem de um sistema teórico ordenado para cada um dos minerais, mas mantendo os parâmetros de rede e posições de sítio obtidos experimentalmente para os sistemas avaliados durante o trabalho de Doutorado.

As Superfícies de Hirshfeld são definidas para  $w(r)=0,5$ ; adiante neste texto será utilizado o termo Superfície de Hirshfeld Modificada (MHS) para superfícies obtidas a partir de valores variáveis de  $w(r)$ .\*

Tabela 28 – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento ferro-ixiolita – (FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)

Átomo / Íon	$w(r)^*$	Volume / Å <sup>3</sup>	Área / Å <sup>2</sup>	Globularidade	Asfericidade
Fe	0,5000	10,67	28,09	0,835	0,006
Fe <sup>1,8+</sup>	0,5372	9,72	25,96	0,848	0,006
Fe <sup>1,9+</sup>	0,5394	9,67	25,84	0,849	0,006
Fe <sup>2,0+</sup>	0,5417	9,61	25,72	0,850	0,006
Fe <sup>2,1+</sup>	0,5439	9,56	25,60	0,851	0,006
Fe <sup>2,2+</sup>	0,5462	9,50	25,48	0,852	0,006
Fe <sup>2,3+</sup>	0,5485	9,45	25,35	0,853	0,006
Fe <sup>2,4+</sup>	0,5508	9,39	25,23	0,853	0,006
Fe <sup>2,5+</sup>	0,5532	9,34	25,10	0,854	0,006
O (Octaedro Fe)	0,5000	7,12	18,38	0,974	0,015
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Fe)	0,4255	8,11	20,08	0,972	0,015
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Fe)	0,4211	8,17	20,18	0,972	0,015
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Fe)	0,4167	8,23	20,29	0,972	0,015
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Fe)	0,4124	8,30	20,39	0,972	0,015
Nb	0,5000	13,51	32,61	0,841	0,003
Nb <sup>3,5+</sup>	0,5467	12,22	30,01	0,855	0,003
Nb <sup>3,6+</sup>	0,5481	12,18	29,93	0,855	0,003
Nb <sup>3,7+</sup>	0,5496	12,14	29,85	0,856	0,003
Nb <sup>3,8+</sup>	0,5511	12,10	29,77	0,856	0,003
Nb <sup>3,9+</sup>	0,5526	12,06	29,69	0,857	0,003
Nb <sup>4,0+</sup>	0,5541	12,03	29,62	0,857	0,003
Nb <sup>4,1+</sup>	0,5556	11,99	29,54	0,858	0,003
Nb <sup>4,2+</sup>	0,5571	11,95	29,46	0,858	0,003
O (Octaedro Nb)	0,5000	6,92	18,08	0,971	0,017
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Nb)	0,4255	7,89	19,78	0,969	0,017
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Nb)	0,4211	7,95	19,88	0,969	0,017
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Nb)	0,4167	8,02	19,99	0,969	0,016
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Nb)	0,4124	8,08	20,09	0,969	0,017

Tabela 29 – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento mangano-ixiolita – (MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)

Átomo / Íon	$w(r)^*$	Volume / Å <sup>3</sup>	Área / Å <sup>2</sup>	Globularidade	Asfericidade
Mn	0,5000	10,00	26,23	0,856	0,006
Mn <sup>1,8+</sup>	0,5388	9,07	24,16	0,870	0,006
Mn <sup>1,9+</sup>	0,5411	9,01	24,04	0,871	0,006
Mn <sup>2,0+</sup>	0,5435	8,96	23,92	0,872	0,006
Mn <sup>2,1+</sup>	0,5459	8,91	23,80	0,873	0,005
Mn <sup>2,2+</sup>	0,5482	8,85	23,68	0,874	0,006
Mn <sup>2,3+</sup>	0,5507	8,80	23,56	0,875	0,006
Mn <sup>2,4+</sup>	0,5531	8,75	23,44	0,876	0,006
Mn <sup>2,5+</sup>	0,5556	8,69	23,32	0,877	0,006
O (Octaedro Mn)	0,5000	6,67	17,50	0,980	0,011
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Mn)	0,4255	7,63	19,17	0,978	0,011
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Mn)	0,4211	7,69	19,27	0,978	0,011
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Mn)	0,4167	7,75	19,38	0,977	0,011
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Mn)	0,4124	7,81	19,48	0,977	0,011
Ta	0,5000	13,82	33,57	0,830	0,003
Ta <sup>3,5+</sup>	0,5252	13,01	31,89	0,839	0,003
Ta <sup>3,6+</sup>	0,5259	12,99	31,84	0,839	0,003
Ta <sup>3,7+</sup>	0,5267	12,96	31,79	0,839	0,003
Ta <sup>3,8+</sup>	0,5275	12,94	31,74	0,840	0,003
Ta <sup>3,9+</sup>	0,5282	12,92	31,69	0,840	0,003
Ta <sup>4,0+</sup>	0,5290	12,89	31,64	0,840	0,003
Ta <sup>4,1+</sup>	0,5298	12,87	31,59	0,841	0,003
Ta <sup>4,2+</sup>	0,5305	12,85	31,55	0,841	0,003
O (Octaedro Ta)	0,5000	6,45	17,15	0,978	0,013
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Ta)	0,4255	7,39	18,81	0,976	0,013
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Ta)	0,4211	7,45	18,91	0,975	0,013
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Ta)	0,4167	7,51	19,02	0,975	0,013
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Ta)	0,4124	7,57	19,12	0,975	0,013

Tabela 30 – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento ilmenita – (FeTiO<sub>3</sub>)

Átomo / Íon	$w(r)^*$	Volume / Å <sup>3</sup>	Área / Å <sup>2</sup>	Globularidade	Asfericidade
Fe	0,5000	7,92	21,43	0,897	0,004
Fe <sup>1,8+</sup>	0,5372	7,24	19,94	0,907	0,004
Fe <sup>1,9+</sup>	0,5394	7,20	19,86	0,908	0,004
Fe <sup>2,0+</sup>	0,5417	7,16	19,27	0,909	0,004
Fe <sup>2,1+</sup>	0,5439	7,12	19,69	0,909	0,003
Fe <sup>2,2+</sup>	0,5462	7,08	19,60	0,910	0,003
Fe <sup>2,3+</sup>	0,5485	7,04	19,52	0,911	0,003
Fe <sup>2,4+</sup>	0,5508	7,01	19,43	0,911	0,004
Fe <sup>2,5+</sup>	0,5532	6,97	19,34	0,912	0,004
O (Octaedro Fe)	0,5000	5,74	15,74	0,985	0,005
O <sup>1,8-</sup> (Octaedro Fe)	0,4082	6,81	17,68	0,983	0,002
O <sup>1,9-</sup> (Octaedro Fe)	0,4040	6,86	17,77	0,982	0,006
O <sup>2,0-</sup> (Octaedro Fe)	0,4000	6,91	17,87	0,982	0,006
O <sup>2,1-</sup> (Octaedro Fe)	0,3960	6,96	17,96	0,982	0,006
O <sup>2,2-</sup> (Octaedro Fe)	0,3922	7,01	18,04	0,982	0,005
Ti	0,5000	9,74	24,16	0,913	0,002
Ti <sup>2,4+</sup>	0,5612	8,43	21,55	0,929	0,002
Ti <sup>2,5+</sup>	0,5641	8,37	21,44	0,930	0,002
Ti <sup>2,6+</sup>	0,5670	8,31	21,33	0,931	0,002
Ti <sup>2,7+</sup>	0,5699	8,26	21,21	0,931	0,002
Ti <sup>2,8+</sup>	0,5729	8,20	21,10	0,932	0,002
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Ti)	0,4255	6,39	17,30	0,983	0,005
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Ti)	0,4211	6,65	17,40	0,983	0,005
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Ti)	0,4167	6,70	17,49	0,983	0,005
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Ti)	0,4124	6,76	17,59	0,983	0,005

Tabela 31 – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento geikielita – (MgTiO<sub>3</sub>)

Átomo / Íon	$w(r)^*$	Volume / Å <sup>3</sup>	Área / Å <sup>2</sup>	Globularidade	Asfericidade
Mg	0,5000	2,45	9,00	0,978	0,001
Mg <sup>1,8+</sup>	0,5882	2,05	7,92	0,985	0,001
Mg <sup>1,9+</sup>	0,5941	2,03	7,86	0,985	0,000
Mg <sup>2,0+</sup>	0,6000	2,00	7,80	0,986	0,000
Mg <sup>2,1+</sup>	0,6061	1,98	7,73	0,986	0,000
Mg <sup>2,2+</sup>	0,6122	1,95	7,66	0,986	0,000
Mg <sup>2,3+</sup>	0,6250	1,90	7,53	0,987	0,001
Mg <sup>2,4+</sup>	0,6316	1,88	7,46	0,987	0,000
O <sup>1,8-</sup> (Octaedro Mg)	0,4082	7,16	18,32	0,980	0,010
O <sup>1,9-</sup> (Octaedro Mg)	0,4040	7,22	18,42	0,980	0,010
O <sup>2,0-</sup> (Octaedro Mg)	0,4000	7,27	18,51	0,980	0,010
O <sup>2,1-</sup> (Octaedro Mg)	0,3960	7,32	18,61	0,980	0,009
O <sup>2,2-</sup> (Octaedro Mg)	0,3922	7,37	18,70	0,980	0,010
Ti	0,5000	10,92	27,15	0,877	0,005
Ti <sup>2,3+</sup>	0,5584	9,43	24,08	0,896	0,005
Ti <sup>2,4+</sup>	0,5612	9,36	23,95	0,897	0,005
Ti <sup>2,5+</sup>	0,5641	9,29	23,81	0,898	0,005
Ti <sup>2,6+</sup>	0,5670	9,23	23,67	0,899	0,005
Ti <sup>2,7+</sup>	0,5699	9,16	23,53	0,900	0,005
Ti <sup>2,8+</sup>	0,5729	9,09	23,38	0,901	0,005
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Ti)	0,4255	8,38	20,19	0,988	0,003
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Ti)	0,4211	8,44	20,30	0,988	0,003
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Ti)	0,4167	8,51	20,40	0,988	0,003
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Ti)	0,4124	8,57	20,50	0,988	0,003
O <sup>1,8-</sup> (Octaedro Ti)	0,4082	8,63	20,60	0,988	0,004
O <sup>1,9-</sup> (Octaedro Ti)	0,4040	8,69	20,70	0,987	0,004
O <sup>2,0-</sup> (Octaedro Ti)	0,4000	8,75	20,79	0,987	0,004
O <sup>2,1-</sup> (Octaedro Ti)	0,3960	8,81	20,89	0,987	0,004
O <sup>2,2-</sup> (Octaedro Ti)	0,3922	8,86	20,98	0,987	0,004

Além dos minerais alvo do estudo, foram coletados dados de superfícies de Hirshfeld para a ferro-tapiolita (FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (Cerny et al. 1996), considerando simetria tetragonal (grupo espacial (P 4<sub>2</sub> / m n m) característica deste mineral e a simetria ortorrômbica (grupo espacial Pbcn) característica para a ixiolita e demais membros da família tantalita-columbita. Este estudo específico tem como objetivo verificar se a metodologia desenvolvida para tratamento de dados

de sistemas iônicos via superfícies de Hirshfeld modificadas é capaz de auxiliar na elucidação do porquê ocorre a mudança de simetria quando temos uma composição química baseada em ferro e tântalo nestes minerais. Além disto fornece informações de validação em sistema ordenado, com melhor previsibilidade de propriedades.

Tabela 32 – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento tapiolita – (MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) – Pbcn

Átomo / Íon	$w(r)^*$	Volume / Å <sup>3</sup>	Área / Å <sup>2</sup>	Globularidade	Asfericidade
Fe	0.5372	10.07	26.30	0.857	0.006
Fe <sup>1,8+</sup>	0.5372	9.18	24.37	0.870	0.005
Fe <sup>1,9+</sup>	0.5394	9.13	24.26	0.871	0.005
Fe <sup>2,0+</sup>	0.5417	9.08	24.14	0.872	0.005
Fe <sup>2,1+</sup>	0.5439	9.03	24.03	0.872	0.006
Fe <sup>2,2+</sup>	0.5462	8.98	23.92	0.873	0.005
Fe <sup>2,3+</sup>	0.5485	8.93	23.81	0.874	0.005
Fe <sup>2,4+</sup>	0.5508	8.88	23.70	0.875	0.005
Fe <sup>2,5+</sup>	0.5532	8.82	23.58	0.876	0.005
O (Octaedro Fe)	0.5000	6.84	17.79	0.980	0.011
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Fe)	0.4255	7.81	19.46	0.978	0.011
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Fe)	0.4211	7.87	19.56	0.978	0.011
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Fe)	0.4167	7.93	19.66	0.978	0.011
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Fe)	0.4124	7.99	19.77	0.978	0.011
Ta	0.5000	13.93	33.87	0.826	0.003
Ta <sup>3,5+</sup>	0.5252	12.21	30.27	0.847	0.003
Ta <sup>3,6+</sup>	0.5259	13.09	32.12	0.836	0.003
Ta <sup>3,7+</sup>	0.5267	13.06	32.07	0.836	0.003
Ta <sup>3,8+</sup>	0.5275	13.04	32.02	0.837	0.003
Ta <sup>3,9+</sup>	0.5282	13.02	31.97	0.837	0.003
Ta <sup>4,0+</sup>	0.5290	12.99	31.92	0.837	0.003
Ta <sup>4,1+</sup>	0.5298	12.97	31.87	0.838	0.003
Ta <sup>4,2+</sup>	0.5305	12.95	31.82	0.838	0.003
O (Octaedro Ta)	0.5000	6.41	17.05	0.979	0.013
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Ta)	0.4255	7.36	18.72	0.977	0.014
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Ta)	0.4211	7.42	18.82	0.977	0.014
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Ta)	0.4167	7.48	18.93	0.977	0.013
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Ta)	0.4124	7.54	19.03	0.977	0.013



Tabela 33 – Dados de Superfícies de Hirshfeld modificadas – fragmento tapiolita – (MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)  
– P 4<sub>2</sub> / m n m

Átomo / Íon	$w(r)^*$	Volume / Å <sup>3</sup>	Área / Å <sup>2</sup>	Globularidade	Asfericidade
Fe	0.5372	10.14	25.49	0.889	0.018
Fe <sup>1,8+</sup>	0.5372	9.28	23.75	0.899	0.017
Fe <sup>1,9+</sup>	0.5394	9.23	23.65	0.900	0.018
Fe <sup>2,0+</sup>	0.5417	9.18	23.55	0.900	0.017
Fe <sup>2,1+</sup>	0.5439	9.13	23.45	0.901	0.017
Fe <sup>2,2+</sup>	0.5462	9.08	23.35	0.902	0.016
Fe <sup>2,3+</sup>	0.5485	9.03	23.25	0.902	0.016
Fe <sup>2,4+</sup>	0.5508	8.98	23.15	0.903	0.016
Fe <sup>2,5+</sup>	0.5532	8.93	23.04	0.904	0.016
O (Octaedro Fe)	0.5000	5.91	16.17	0.978	0.015
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Fe)	0.4255	6.80	17.80	0.976	0.015
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Fe)	0.4211	6.86	17.90	0.976	0.015
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Fe)	0.4167	6.92	18.00	0.976	0.015
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Fe)	0.4124	6.97	18.10	0.975	0.016
Ta	0.5000	12.10	30.37	0.839	0.012
Ta <sup>3,5+</sup>	0.5252	11.39	28.82	0.849	0.012
Ta <sup>3,6+</sup>	0.5259	11.37	28.78	0.850	0.012
Ta <sup>3,7+</sup>	0.5267	11.35	28.73	0.850	0.012
Ta <sup>3,8+</sup>	0.5275	11.32	28.68	0.850	0.012
Ta <sup>3,9+</sup>	0.5282	11.31	28.64	0.851	0.012
Ta <sup>4,0+</sup>	0.5290	11.28	28.59	0.851	0.012
Ta <sup>4,1+</sup>	0.5298	11.26	28.54	0.851	0.012
Ta <sup>4,2+</sup>	0.5305	11.24	28.50	0.851	0.012
O (Octaedro Ta)	0.5000	5.91	16.17	0.978	0.015
O <sup>1,4-</sup> (Octaedro Ta)	0.4255	6.80	17.80	0.976	0.015
O <sup>1,5-</sup> (Octaedro Ta)	0.4211	6.86	17.90	0.976	0.015
O <sup>1,6-</sup> (Octaedro Ta)	0.4167	6.92	18.00	0.976	0.015
O <sup>1,7-</sup> (Octaedro Ta)	0.4124	6.97	18.10	0.975	0.016

Observando as tabelas acima vemos a compatibilidade das variações de volume das superfícies conforme conceitualmente esperado para os íons.

Podemos observar também que o ânion oxigênio possui superfícies de Hirshfeld modificadas mais globulares (mais próximas de um sistema esférico) enquanto cátions possuem

superfícies de Hirshfeld modificadas mais poliédricas, com faces bem estabelecidas e refletindo a coordenação apresentada pelo cátion.

Outro ponto de grande importância que pode ser visualizado nas tabelas é que as superfícies possuem parâmetros geométricos dependentes dos outros átomos presentes do sistema (não somente da vizinhança imediata). Podemos observar que dentro de um mesmo fragmento as superfícies dos ânions oxigênio possuem parâmetros geométricos diferentes quando consideramos octaedros de coordenação com diferentes cátions. Mesmo para os cátions, as propriedades geométricas da superfície do cátion titânio é diferente quando consideramos o fragmento de ilmenita e geikielita (presença de Fe e Mg respectivamente).

Esse é um ponto interessante para as cargas e raios iônicos orbitais que se procura calcular. Os valores levam em conta todos os átomos presentes no sistema e não somente a vizinhança imediata.

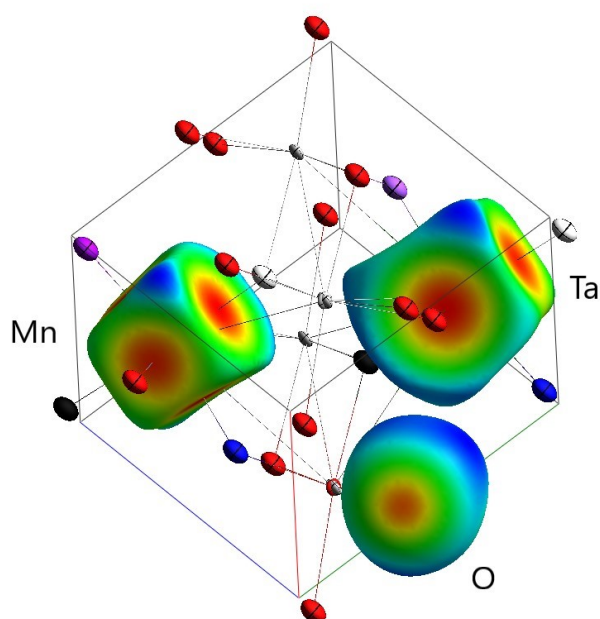


Figura 21 – Cella unitária da ixiolita com Superfícies de Hirshfeld ( $w(r)^* = 0,5$ ) construídas para Mn, Ta e O. Esquema de cores para a propriedade  $d_i$  – escala de vermelho para azul do menor para o maior valor

É importante ressaltar, entretanto, que o volume e forma das superfícies de Hirshfeld modificadas projetada com o auxílio dos valores calculados de  $w(r)^*$  não é equivalente ao dos

íons correspondentes. Cátions possuem volumes significativamente menores que as superfícies de Hirshfeld modificadas construídas e ânions tem volumes maiores que a HS correspondente.

### 10.5 Coleta de valores de parâmetros associados às Superfícies de Hirshfeld modificadas

Para todas as superfícies elaboradas foram coletados valores de  $d_i$ ,  $d_e$ ,  $d_{norm}$ , *Shape Index* e *Curviness* em todos os eixos de ligação com íons vizinhos. O procedimento foi executado tanto para cátions quanto para ânions.

As tabelas 34 a 39 apresentam as propriedades geométricas e dos parâmetros das superfícies de Hirshfeld modificadas nas direções de ligação, obtidas para cada sistema iônico estudado.

O procedimento foi repetido para diversos fragmentos estudados. Como cada fragmento possui 2 cátions (6 eixos de ligação) e 1 ânion (3 eixos de ligação para ixiolita e 4 eixos de ligação para ilmenita) as tabelas são excessivamente grandes para serem exibidas neste texto. Tabelas com exemplos de coleta de dados e valores otimizados para as superfícies complementares obtidos para todos os parâmetros estão dispostos a frente no texto nas sessões adequadas.

### 10.6 Cálculo de superfícies complementares para sistemas iônicos

A inspeção das tabelas já revela várias relações lineares entre parâmetros coletados. Inspeccionando de tomando em conta separadamente os eixos de ligação, pode-se observar que de forma geral a linearidade é melhor quando a distância entre os íons na direção do eixo de ligação é mais próxima à soma dos raios cristalinos das espécies envolvidas.

Para construção das superfícies, foi determinado o valor de  $w(r)^*$  para os íons que atendessem as seguintes condições matemáticas nas direções de ligação:

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{mod}^* = E \cdot w(r)^* + D \\ d_{mod}^*(cátion) = -d_{mod}^*(ânion) \\ Curvedness = B \cdot w(r)^* + A \\ Curvedness_{(cátion)} = Curvedness_{(ânion)} \end{array} \right. \quad (21)$$

Onde: B é o coeficiente angular da função linear que correlaciona  $d_{mod}^*$  e  $w(r)^*$

A é coeficiente linear da função linear que correlaciona  $d_{mod}^*$  e  $w(r)^*$

D é o coeficiente angular da função linear que correlaciona *Curvedness* e  $w(r)^*$

C é coeficiente linear da função linear que correlaciona *Curvedness* e  $w(r)^*$

O procedimento de cálculo foi executado individualmente para cada uma das direções de ligação para cada um dos íons componentes dos sistemas estudados. Com exceção de algumas direções de ligação com em que o comportamento linear não foi verificado (neste caso considerando  $R^2 > 0,9800$ ) a abordagem teve sucesso no equacionamento dos fragmentos em consideração neste estudo. Na tabela 34 temos como exemplo um recorte dos dados relativo à direção de ligação Fe-O<sub>Max</sub> para o fragmento de ilmenita:

Tabela 34 – Dados das superfícies de Hirshfeld modificadas para os sítios de Fe<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> na direção de ligação Fe-O<sub>max</sub> para o monocristal de ilmenita

Íon	$w(r)^*$	$d_i / \text{Å}$	$d_e / \text{Å}$	$d_{norm}$	<i>Shape Index</i>	<i>Curvedness</i>	$d_{mod}^*$
Fe <sup>2,0+</sup>	0.5417	0.9403	0.9387	-0.9105	0.6644	-2.3512	0.3318
Fe <sup>1,8+</sup>	0.5372	0.9458	0.9369	-0.9107	0.5846	-2.4310	0.3391
Fe <sup>1,9+</sup>	0.5394	0.9448	0.9378	-0.9106	0.6529	-2.3921	0.3374
Fe <sup>2,1+</sup>	0.5439	0.9430	0.9410	-0.9084	0.6970	-2.3050	0.3331
Fe <sup>2,2+</sup>	0.5462	0.9420	0.9405	-0.9103	0.7271	-2.2721	0.3324
O <sup>2,0-</sup>	0.4000	0.9470	0.9354	-0.9091	0.5090	-2.5226	-0.3204
O <sup>1,8-</sup>	0.4082	0.9438	0.9388	-0.9077	0.6641	-2.3554	-0.3265
O <sup>1,9-</sup>	0.4040	0.9456	0.9371	-0.9094	0.5950	-2.4392	-0.3233
O <sup>2,1-</sup>	0.3960	0.9490	0.9338	-0.9088	0.3930	-2.6081	-0.3172
O <sup>2,2-</sup>	0.3922	0.9522	0.9338	-0.9066	0.4249	-2.6167	-0.3149

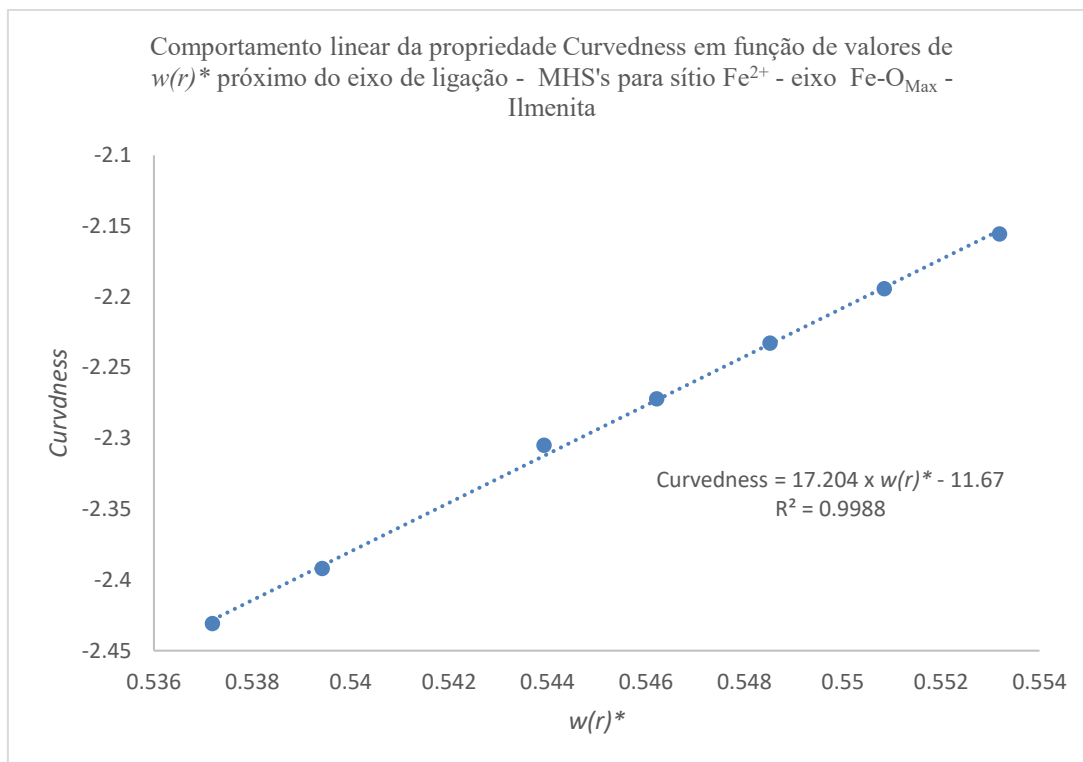


Figura 22 – Comportamento linear da propriedade *Curvedness* em função de  $w(r)^*$  para superfícies de Hirshfeld modificadas no sítio de  $\text{Fe}^{2+}$  no fragmento de ilmenita

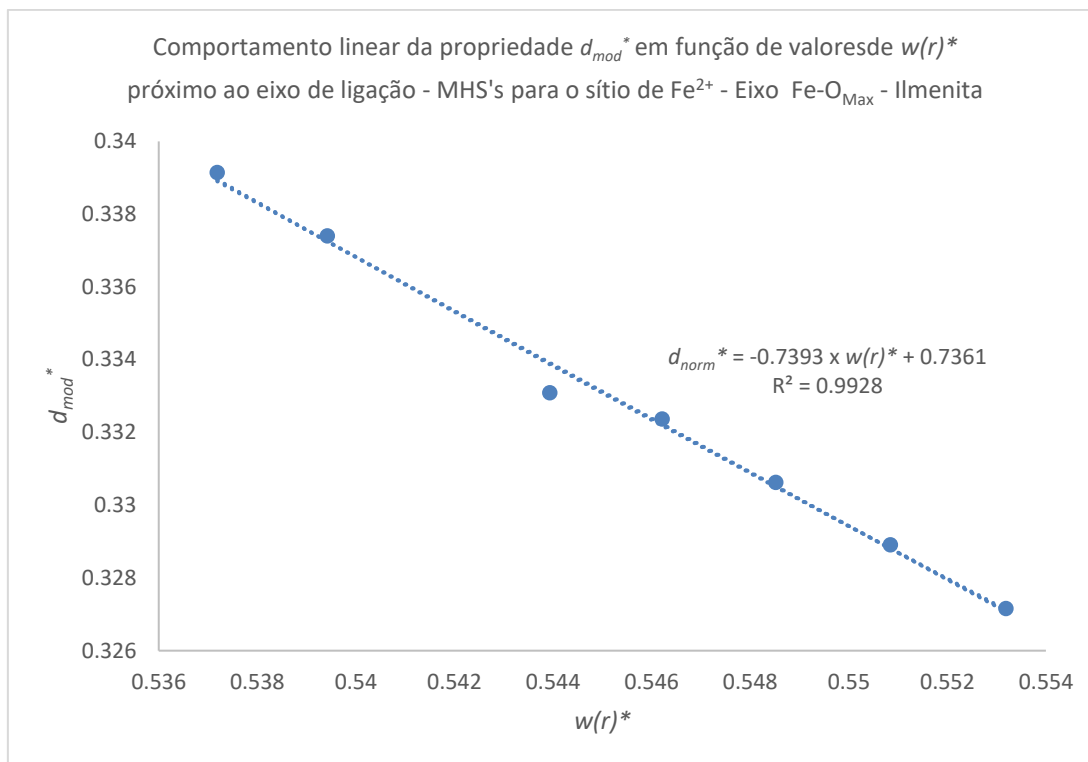


Figura 23 – Comportamento linear da propriedade  $d_{mod}^*$  em função de  $w(r)^*$  para superfícies de Hirshfeld modificadas do sítio de  $Fe^{2+}$  no fragmento de ilmenita

A partir das relações lineares calculadas calculamos os valores de convergência entre cátions e ânions para  $d_{mod}^*$  e *Curvedness*. Estes valores fornecem diretamente o valor de  $w(r)^*$ . Como ambos  $d_{mod}^*$  e *Curvedness* são funções lineares de  $w(r)^*$ , podemos calcular também uma função linear de *Curvedness* em função de  $d_{mod}^*$  e fazê-la equivalente para cátions e ânions.

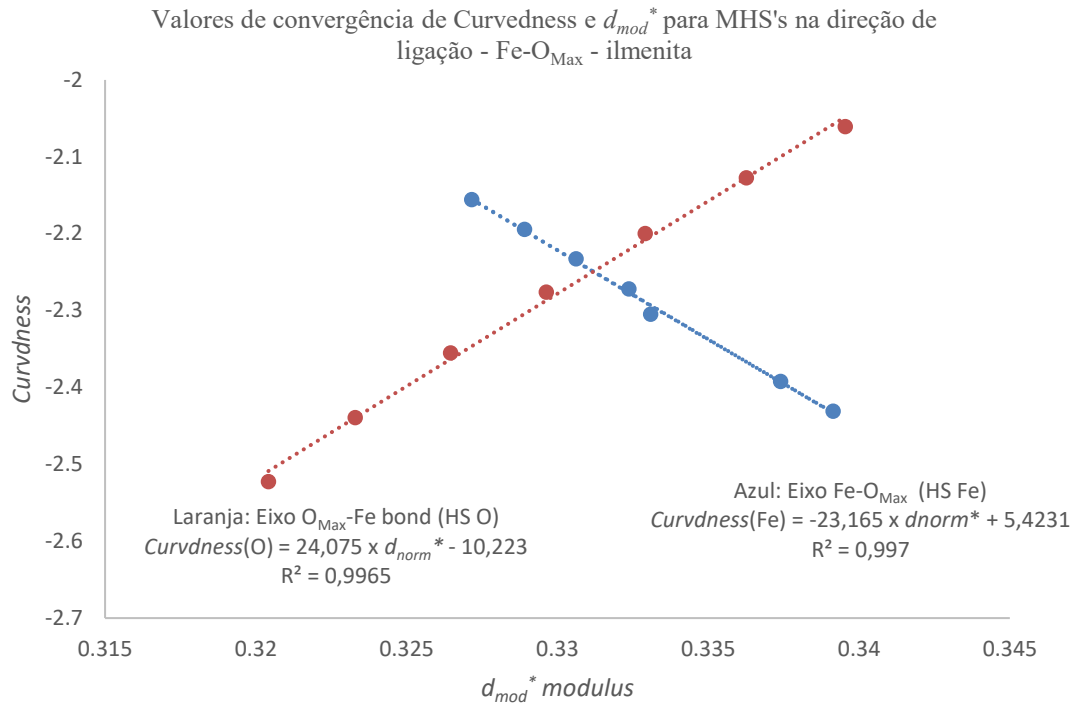


Figura 24 –Representação gráfica da determinação de valores otimizados de  $d_{mod}^*$  e *Curvedness* para a direção de ligação Fe-O<sub>Max</sub> para sítio de Fe<sup>2+</sup> no fragmento de ilmenita

De posse das equações que estabelecem relações lineares entre  $w(r)^*$ ,  $d_{mod}^*$  e *Curvedness*, podemos construir relações lineares entre  $d_{mod}^*$  e *Curvedness* e trabalhar com um sistema melhor de partida, de forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} Curvedness = d_{mod}^* \cdot b + a \\ d_{mod}^* = E \cdot w(r)^* + D \end{array} \right. \quad (22)$$

Onde:  $b$  é o coeficiente angular da função linear que correlaciona  $d_{mod}^*$  e *Curvedness*  
 $a$  é coeficiente linear da função linear que correlaciona  $d_{mod}^*$  e *Curvedness*

Usando as várias MHS's traçadas, usamos então uma rotina de mínimos quadrados simples para calcular os coeficientes angulares e lineares das equações. Nestas equações aplicamos as condições de complementariedade para podermos isolar o valor de  $d_{mod}^*$  no ponto de contato das superfícies. Aplicando e expressando em termos de  $d_{mod}^*$  (cátion):

$$d_{mod}^* (cation) = \frac{(a_{an} - a_{cat})}{(b_{cat} + b_{an})} \quad (23)$$

Onde: Parâmetros com subscrito “an” referem-se a parâmetros do ânion

Parâmetros com subscrito “cat” referem-se a parâmetros do cátion

Os valores de *Curvedness* e  $w(r)^*$  são obtidos aplicando os valores de  $d_{mod}^*$  (cátion) nas equações (23). Os valores de  $w(r)^*$  do cátion e ânion estão correlacionados pela seguinte equação:

$$W_{cat} = W_{an} \cdot \left( -\frac{E_{an} \cdot b_{an}}{E_{cat} \cdot b_{cat}} \right) + \left( \frac{-D_{an} \cdot b_{an} + a_{an} - D_{cat} \cdot b_{cat} - a_{cat}}{E_{cat} - b_{cat}} \right) \quad (24)$$

Desta forma podemos obter os valores para *Curvedness*,  $d_{mod}^*$ ,  $w(r)^*_{cat}$  e  $w(r)^*_{an}$  para todos os eixos de ligação que melhor se ajustam às condições impostas de complementariedade utilizando rotinas de mínimos quadrados simples.

De forma geral para cada eixo de ligação as equações são atendidas por valores diferentes de  $d_{mod}^*$  e *Curvedness*, levando a valores diferentes de  $w(r)^*$ , carga e raio iônico dependendo do eixo de ligação.

Nas tabelas 35 a 40 podemos visualizar os valores otimizados de  $d_i$ ,  $d_e$ ,  $d_{mod}^*$  e *Curvedness* para os fragmentos estudados:

Tabela 35 – Valores de  $d_i$ ,  $d_e$ , *Curvedness*,  $d_{mod}^*$ ,  $w(r)^*$  para superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Ferro-ixiolita

Íon	Eixo de ligação	$w(r)^*$	$d_i / \text{Å}$	$d_e / \text{Å}$	<i>Curvedness</i>	Módulo $d_{mod}^*$
Fe <sup>2,0+</sup>	Fe-O <sub>Min</sub>	0,5350	1,0456	0,9834	-1,3912	0,3952
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Fe	0,4218	0,9834	1,0456		
Fe <sup>2,0+</sup>	Fe-O <sub>Max</sub>	0,5413	1,0426	1,0494	-1,5289	0,3854
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Fe	0,4207	1,0494	1,0426		
Nb <sup>5,0+</sup>	Nb-O <sub>Min</sub>	0,5538	1,1186	0,9734	-1,6756	0,7232
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Nb	0,4182	0,9734	1,1186		
Nb <sup>5,0+</sup>	Nb-O <sub>Max</sub>	0,5540	1,1182	0,9108	-1,6643	0,7240
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Nb	0,4184	0,9733	1,1186		



Tabela 36 – Valores de  $d_i$ ,  $d_e$ ,  $Curvedness$ ,  $d_{mod}^*$ ,  $w(r)^*$  para superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Mangano-ixiolita

Íon	Eixo de ligação	$w(r)^*$	$d_i / \text{Å}$	$d_e / \text{Å}$	$Curvedness$	Módulo $d_{mod}^*$
Mn <sup>2,0+</sup>	Mn-O <sub>Min</sub>	0,5224	1,0361	0,9929	-1,4235	0,3312
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Mn	0,4441	0,9929	1,0361		
Mn <sup>2,0+</sup>	Mn-O <sub>Max</sub>	0,5186	1,0517	0,9923	-1,3559	0,3391
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Mn	0,4471	0,9923	1,0517		
Ta <sup>5,0+</sup>	Ta-O <sub>Min</sub>	0,5287	1,1286	0,9004	-1,5591	0,7384
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Ta	0,4196	0,9004	1,1286		
Ta <sup>5,0+</sup>	Ta-O <sub>Max</sub>	0,5286	1,1289	0,9631	-1,5603	0,7382
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Ta	0,4196	0,9631	1,1289		

Tabela 37 – Valores de  $d_i$ ,  $d_e$ ,  $Curvedness$ ,  $d_{mod}^*$ ,  $w(r)^*$  para superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Ilmenita

Íon	Eixo de ligação	$w(r)^*$	$d_i / \text{Å}$	$d_e / \text{Å}$	$Curvedness$	Módulo $d_{mod}^*$
Fe <sup>2,0+</sup>	Fe-O <sub>Min</sub>	0,5474	0,9412	0,9338	-2,2749	0,3303
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Fe	0,4135	0,9338	0,9412		
Fe <sup>2,0+</sup>	Fe-O <sub>Max</sub>	0,5739	1,0308	1,0612	-1,6074	0,3340
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Fe	0,3434	1,0612	1,0308		
Ti <sup>4,0+</sup>	Ti-O <sub>Min</sub>	0,5685	1,0538	1,0132	-1,9858	0,6269
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Ti	0,3710	1,0132	1,0538		
Ti <sup>4,0+</sup>	Ti-O <sub>Max</sub>	0,5233	1,0978	0,9692	-1,8016	0,6547
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Ti	0,4171	0,9692	1,0978		

Tabela 38 – Valores de  $d_i$ ,  $d_e$ ,  $Curvedness$ ,  $d_{mod}^*$ ,  $w(r)^*$  para superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Geikielita

Íon	Eixo de ligação	$w(r)^*$	$d_i / \text{Å}$	$d_e / \text{Å}$	$Curvedness$	Módulo $d_{mod}^*$
Mg <sup>2,0+</sup>	Mg-O <sub>Max</sub>	0,3558	0,8670	1,0111	-1,0658	0,2033
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Mg	0,4135	1,0111	0,8670		
Mg <sup>2,0+</sup>	Mg-O <sub>Min</sub>	0,3558	0,8143	1,0634	-0,3240	0,0628
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Mg	0,4555	1,0634	0,8143		
Ti <sup>4,0+</sup>	Ti-O <sub>Min</sub>	0,5699	1,0362	0,8417	-2,2565	0,8646
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Ti	0,3916	0,8417	1,0362		
Ti <sup>4,0+</sup>	Ti-O <sub>Max</sub>	0,5874	1,0844	0,9346	-1,7974	0,8825
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Ti	0,3463	0,9346	1,0844		

Tabela 39 – Valores de  $d_i$ ,  $d_e$ ,  $Curvedness$ ,  $d_{mod}^*$ ,  $w(r)^*$  para Superfícies Hirshfeld modificadas complementares – Tapiolita – tetragonal – P 4<sub>2</sub> / m n m

Íon	Eixo de ligação	$w(r)^*$	$d_i / \text{Å}$	$d_e / \text{Å}$	$Curvedness$	Módulo $d_{mod}^*$
Fe <sup>2,0+</sup>	Fe-O <sub>Min</sub>	0,5242	1,0482	1,0137	-0,9306	0,4255
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Fe	0,4688	1,0137	1,0482		
Fe <sup>2,0+</sup>	Fe-O <sub>Max</sub>	0,5355	1,0654	1,0646	-1,5375	0,3867
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Fe	0,4180	1,0646	1,0654		
Ta <sup>5,0+</sup>	Ta-O <sub>Min</sub>	0,5242	1,0910	0,8810	-1,2451	0,7588
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Ta	0,4353	0,8810	1,0910		
Ta <sup>5,0+</sup>	Ta-O <sub>Max</sub>	0,5050	1,1052	0,8918	-1,4018	0,7563
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Ta	0,4585	0,8918	1,1052		

Tabela 40 – Valores de  $d_i$ ,  $d_e$ ,  $Curvedness$ ,  $d_{mod}^*$ ,  $w(r)^*$  para superfícies modificadas de Hirshfeld modificadas complementares – Tapiolita – simulação simetria ortorrômbica – Pbcn

Íon	Eixo de ligação	$w(r)^*$	$d_i / \text{Å}$	$d_e / \text{Å}$	$Curvedness$	Módulo $d_{mod}^*$
Fe <sup>2,0+</sup>	Fe-O <sub>Min</sub>	0,5327	1,0335	0,9955	-1,2324	0,3950
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Fe	0,4281	0,9955	1,0335		
Fe <sup>2,0+</sup>	Fe-O <sub>Max</sub>	0,5051	1,0760	1,0160	-1,2839	0,4132
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Fe	0,4434	1,0160	1,0760		
Ta <sup>5,0+</sup>	Ta-O <sub>Min</sub>	0,5188	1,1043	0,9247	-2,4441	0,6538
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Min</sub> -Ta	0,3243	0,9247	1,1043		
Ta <sup>5,0+</sup>	Ta-O <sub>Max</sub>	0,5277	1,1263	0,9657	-1,3439	0,7752
O <sup>2,0-</sup>	O <sub>Max</sub> -Ta	0,4293	0,9657	1,1263		

### 10.7 Cálculo de raios iônicos orbitais

Um ponto interessante do uso de superfícies complementares é a possibilidade do cálculo de raios iônicos orbitais (raio iônico na direção do eixo de ligação). Em primeiro momento isto pode ser feito diretamente algebrizando a definição de  $d_{mod}^*$ , usando os comprimentos de ligação para os eixos de ligação considerados e uma rotina de mínimos quadrados simples aplicada sobre as superfícies traçadas:

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{mod}^* = \frac{(d_i - R_{i,ion})}{R_{ion,i}} - \frac{(d_e - R_{e,ion})}{R_{ion,e}} \\ L = d_i + d_e \end{array} \right. \quad (25)$$

Combinando as equações e algebrizando:

$$d_{mod}^* = d_i \frac{(R_{i,ion} + R_{e,ion})}{R_{i,ion} \cdot R_{e,ion}} - \frac{L}{R_e} \quad (26)$$

Para propósito de uso da rotina de mínimos quadrados, podemos escrever a equação na forma:

$$d_{mod}^* = d_i \cdot \beta_1 + \beta_0 \quad (27)$$

$$\text{Onde: } R_{e,ion} = -\frac{L}{\beta_0}$$

$$R_{i,ion} = \frac{R_{e,ion}}{(\beta_1 \cdot R_{e,ion} - 1)}$$

Este método refina os raios iônicos envolvidos de forma a melhorar a linearidade da relação entre  $w(r)^*$  e  $d_{mod}^*$ . O método funciona de forma limitada, infelizmente gerando resultados impossíveis em alguns eixos de ligação. Ainda assim é uma ferramenta interessante para avaliação inicial dos dados.

Uma forma melhor de obter os raios iônicos orbitais é trabalhar algebricamente e inserir no sistema inicial a relação linear entre  $w(r)^*$  e  $d_i$ . De forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{mod}^* = E \cdot w(r)^* + D \\ d_i = d \cdot w(r)^* + c \\ L = d_i + d_e \\ d_{mod}^* = \frac{(d_i - R_i)}{R_{i,ion}} - \frac{(d_e - R_e)}{R_{e,ion}} \end{array} \right. \quad (28)$$

Onde:  $d$  é o coeficiente angular da relação linear entre  $d_i$  e  $w(r)^*$

$c$  é o coeficiente linear da relação linear entre  $d_i$  e  $w(r)^*$

Podemos algebrizar o sistema acima, criando uma relação direta entre  $R_{i,ion}$  e  $w(r)^*$ , de forma:

$$R_{i,ion}^2(D - E \cdot w(r)^*) + R_{i,ion}(D \cdot L + E \cdot L \cdot w(r)^* + L) - L(d \cdot w(r)^* + c) = 0 \quad (29)$$

Substituindo os valores das constantes na equação acima e resolvendo a equação de 2º grau nos fornece estimativas robustas do raio iônico orbital interno à superfície de Hirshfeld das espécies envolvidas.

## 10.8 Cálculo de cargas iônicas

De posse dos valores otimizados de  $w(r)^*$  para superfícies complementares, podemos calcular as cargas das espécies diretamente usando a definição separadamente para cada um dos eixos de ligação:

$$e^- = \frac{Z}{2 \cdot w(r)^*} - Z \quad (30)$$

Os valores diferentes de carga obtidos para os diferentes eixos de ligação são função da distribuição de densidade eletrônica no sistema cristalino e na MHS em consideração. Para nosso estudo necessitamos de um valor característico de carga (e conseqüentemente  $w(r)^*$ ) que represente esta propriedade da espécie em questão.

Outro ponto importante é que todos os cálculos e coleta de dados até aqui foram feitos considerando um par cátion-ânion. Os sistemas em estudo são sistemas de 3 átomos, e é necessário encontrar valores de  $w(r)^*$  e carga considerando esta condição.

Isso pode ser feito correlacionando funcionalmente os valores obtidos de  $w(r)^*$  entre cátions e ânions e aplicando o balanço de carga para as espécies componentes do sistema.

Para um óxido ternário de fórmula  $A_xB_yO_h$  temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} e^- = \frac{Z}{2 \cdot w(r)^*} - Z \\ x \cdot e_A^- + y \cdot e_B^- + h \cdot e_O^- = 0 \\ w(r)_A^* = f(w_o) \\ w(r)_B^* = g(w_o) \end{array} \right. \quad (31)$$

Onde: Os subscritos “A”, “B” e “O” são relativos ao íon referente ao parâmetro no sistema  $A_xB_yO_h$

“x”, “y” e “h” são os coeficientes estequiométricos do sistema  $A_xB_yO_h$

$f(W_o)$  é a função que correlaciona a função de peso do cátion A com a do oxigênio

$g(W_o)$  é a função que correlaciona a função de peso do cátion B com a do oxigênio

A partir das equações do sistema (33), chegamos na seguinte equação:

$$W_o [x \cdot Z_A^* \cdot g(W_o) + y \cdot Z_B^* \cdot f(W_o) - 2 \cdot K \cdot f(W_o) \cdot g(W_o)] = -h \cdot Z_o^* f(W_o) \cdot g(W_o)$$

(32)

Onde:  $K = x \cdot Z_A + y \cdot Z_B + h \cdot Z_o$

$$W_o = w(r)_o^*$$

$$\frac{Z_n}{2} = Z_n^* \quad (n = A, B \text{ ou } O)$$

Esta equação pode ser resolvida com o auxílio de uma rotina de mínimos quadrados onde determinamos o valor ótimo de  $W_o$  e de posse deste valor calculamos o valor de  $w(r)^*$  para os cátions usando as funções  $f(W_o)$  e  $g(W_o)$ .

Em inspeção dos valores numéricos apresentados, as funções  $f(W_o)$  e  $g(W_o)$  podem ser representadas em boa aproximação por funções quadráticas. Funções mais simples podem ser utilizadas em alguns casos, mas funções quadráticas se mostraram uma ferramenta de uso geral no equacionamento para os sistemas estudados.

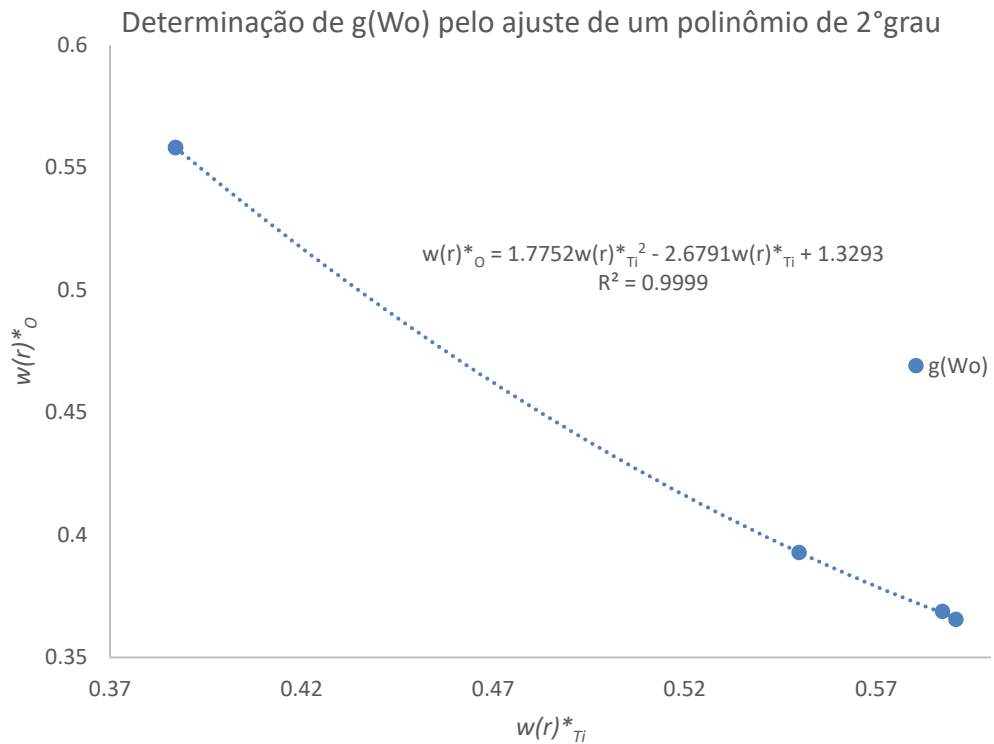


Figura 25 – Correlação entre  $w(r)^*_{Ti}$  e  $w(r)^*_O$  para o fragmento de ilmenita

Como parte do tratamento de dados a equação de cálculo de carga também foi deduzida para óxidos simples (equação 35), de forma  $A_xO_h$ , onde toma a forma:

$$W_o \cdot \frac{1}{Z_o^*} [Z_A^* - K \cdot f(W_o)] = -f(W_o) \quad (33)$$

Na tabela 41 temos os valores calculados para as cargas e raios iônicos de todos os fragmentos propostos de monocristais estudados neste trabalho – ferro-ixiolita, mangano-ixiolita, ilmenita e geikielita:

Tabela 41 – Valores obtidos para cargas e raios iônicos a partir de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares

<b>Fragmento</b>	<b>Ferro-Ixiolita</b>	<b>Mangano-Ixiolita</b>	<b>Ilmenita</b>	<b>Geikielita</b>
<b>Fórmula</b>	AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ABO <sub>3</sub>	ABO <sub>3</sub>
<b>Sítio A</b>	Fe	Mn	Fe	Mg
<b>Carga A</b>	1,84	0,98	2,27	1,77
<b>Raio iônico orbital A min / max</b>	0,5736 / 0,5960	0,5932 / 0,6062	0,6048 / 0,6677	0,8362 / 0,8362
<b>Sítio B</b>	Nb	Ta	Ti	Ti
<b>Carga B</b>	3,99	3,67	2,69	3,31
<b>Raio iônico orbital B min / max</b>	0,6218	0,6539/0,6559	0,6145 / 0,7830	0,5218
<b>Carga O</b>	-1,53	-1,23	-1,7	-1,65
<b>Raio iônico orbital O min / max (Octaedro A)</b>	1,4704 / 1,4960	1,4358 / 1,4858	1,2702 / 1,2796	1,3287 / 1,4756
<b>Raio iônico orbital O min / max (Octaedro B)</b>	1,4072 / 1,4708	1,3751 / 1,4351	1,2735 / 1,4225	1,5653

Também foram calculados os parâmetros carga e raio iônico para cada sítio cristalográfico considerando as duas possibilidades analisadas para a amostra de Tapiolita. Os dados foram coletados considerando simetria tetragonal (grupo espacial P42 / m n m) do mineral efetivamente encontrado na natureza e a simulação de simetria ortorrômbica (Pbcn) - caracterizada como uma ixiolita (FeTa) - que é a simetria comum dos outros minerais membros da família da tantalita-columbita (Tabela 42).



Tabela 42 – Valores obtidos para cargas e raios iônicos obtidos a partir de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares

<b>Fragmento</b>	<b>Tapiolita</b>	<b>Ixiolita</b>
<b>Grupo espacial</b>	P42 / m n m	Pbcn
<b>Fórmula</b>	AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
<b>Sítio A</b>	Fe	Fe
<b>Carga A</b>	1,73	1,60
<b>Raio iônico orbital A min / max</b>	0,6000 / 0,5997	0,5905 / 0,5902
<b>Sítio B</b>	Ta	Ta
<b>Carga B</b>	3,36	3,83
<b>Raio iônico orbital B min / max</b>	0,6142 / 0,5794	0,6734/0,6630
<b>Carga O</b>	-1,38	-1,33
<b>Raio iônico orbital O min / max (Octaedro A)</b>	1,4619 / 1,5303	1,4385 / 1,5018
<b>Raio iônico orbital O min / max (Octaedro B)</b>	1,4072 / 1,4708	1,3556 / 1,4290

## 11 Modelos finais de estrutura cristaloquímica para os sistemas estudados

### 11.1 Modelo final da estrutura da columbita, cristal “CR VG2.2 COL 01”

O monocristal de columbita estudado apresentou estrutura cristalina compatível com o disposto na literatura, apresentando desordem substitucional nos dois sítios catiônicos com fórmula  $(\text{Fe}_{0,04094}\text{Mn}_{0,55908}\text{Nb}_{0,01112}\text{Ta}_{0,03706})(\text{Fe}_{0,03598}\text{Mn}_{0,21366}\text{Nb}_{1,11196}\text{Ta}_{0,66338})_2\text{O}_{5,44680}$ , grupo espacial  $\text{Pbcn}$ ,  $a=5,1236(2)\text{\AA}$ ,  $b=5,7613(2)\text{\AA}$ ,  $c=14,3468(6)\text{\AA}$  e  $R=0,0522$  (tabela 43):

Tabela 43 – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final columbita –  $\text{Pbcn}$  –  $T=293\text{K}$

Sítio	Coordenadas			Íon	Ocupação	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
	X	Y	Z			
A	0,00000	0,1917(5)	0,25000	$\text{Fe}^{2+}$	0,02047	0,0089(2)
				$\text{Mn}^{2+}$	0,45225	0,0089(2)
	0,00000	0,1669(2)	0,25000	$\text{Nb}^{5+}$	0,00556	0,0058(1)
				$\text{Ta}^{5+}$	0,01853	0,0058(1)
B	0,1702(5)	0,3445(1)	0,7285(1)	$\text{Fe}^{2+}$	0,01799	0,0089(1)
				$\text{Mn}^{2+}$	0,10683	0,0089(2)
	0,1634(5)	0,3340(5)	0,7599(3)	$\text{Nb}^{5+}$	0,55598	0,0058(1)
				$\text{Ta}^{5+}$	0,33169	0,0058(1)
O1	0,0964(4)	0,3965(1)	0,4373(3)	$\text{O}^{2-}$	1,00000	0,0130(4)
O2	0,0851(1)	0,1146(8)	0,8928(7)	$\text{O}^{2-}$	0,97974	0,0130(4)
O3	0,1195(2)	0,0205(3)	0,9896(3)	$\text{O}^{2-}$	0,74366	0,0130(4)

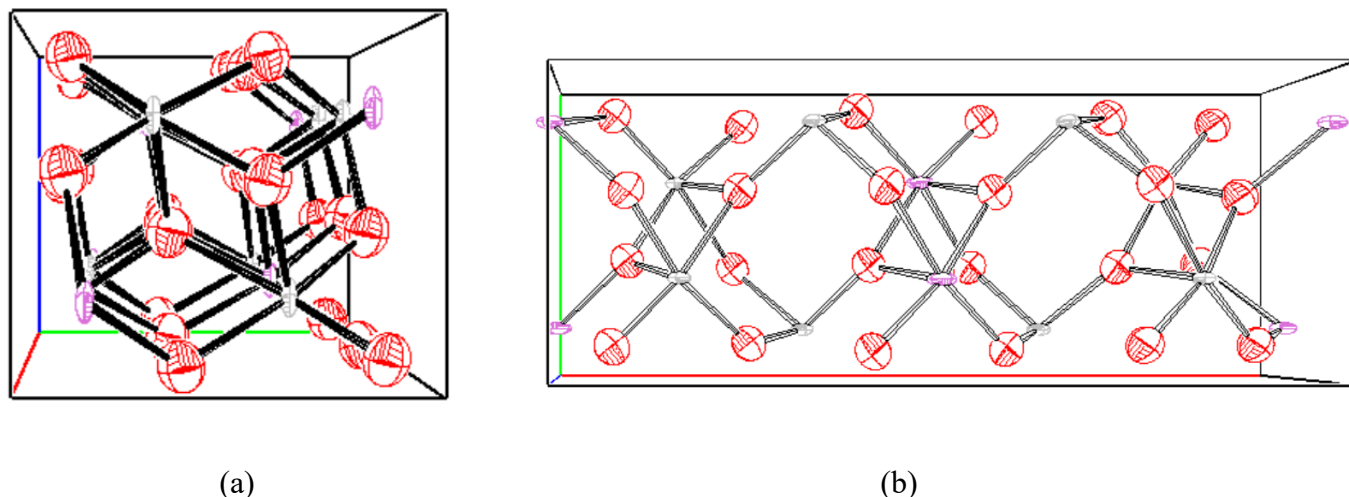


Figura 26 – Projeção [1 0 0] (a) e [0 0 1] (b) da cela unitária refinada da amostra estudada de columbita. Cátions +2 em roxo, cátions +5 em cinza e ânions de oxigênio em vermelho – elipsoides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%

### 11.2 Modelo final da estrutura da ixiolita, cristal “CR VG3.1 COL 06”

O modelo final da ixiolita conta com um pequeno sistema de vacância na rede de ânions de oxigênio compensando a proporção obtida entre os cátions +5 e +2. A tabela 44 apresenta o modelo consistente com os dados obtidos a 120K, possuindo fórmula cristalográfica  $(\text{Fe}_{0,04052}\text{Mn}_{0,30678}\text{Nb}_{0,36212}\text{Ta}_{0,2908})\text{O}_{1,97954}$ , grupo espacial Pbcn,  $a=4,7621(2)\text{Å}$ ,  $b=5,1458(2)\text{Å}$ ,  $c=5,7499(2)\text{Å}$  e  $R=0,0467$ .

Tabela 44 – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final ixiolita – Pbcn – T=120K

Sítio	Coordenadas			Íon	Ocupação	$U_{eq} / \text{Å}^2$
	X	Y	Z			
M	0,00000	0,3290(5)	0,25000	$\text{Fe}^{2+}$	0,02026	0,0089(1)
				$\text{Mn}^{2+}$	0,15339	0,0091(1)
				$\text{Nb}^{5+}$	0,18106	0,0088(1)
				$\text{Ta}^{5+}$	0,14540	0,0039(1)
O1	0,2798(2)	0,1187(7)	0,4176(7)	$\text{O}^{2-}$	0,98977	0,0135(2)

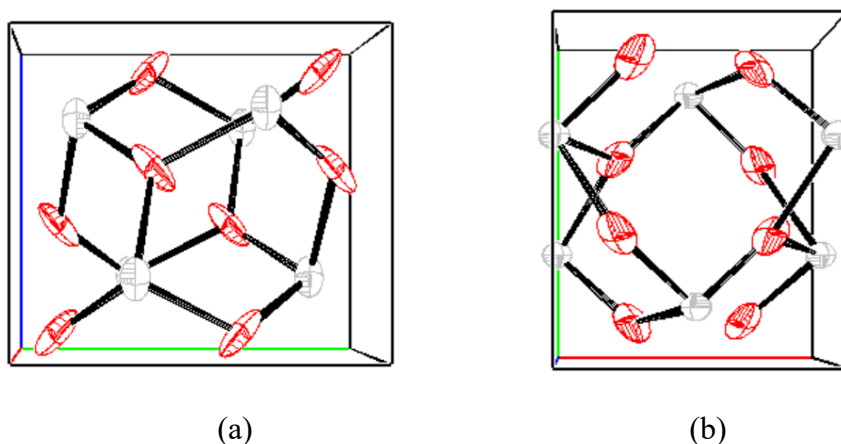


Figura 27 – Projeção [1 0 0] (a) e [0 0 1] (b) da cela unitária refinada da amostra estudada de ixiolita. Cátions em cinza e ânions de oxigênio em vermelho – elipsoides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%

O modelo de desordem e suas implicações que levaram à obtenção grupo espacial Cmc<sub>m</sub> no tratamento dos dados obtidos em 293K encontram-se discutido no item 11.4 adiante à luz do tratamento de dados feito utilizando o perfil de reflexões múltiplas.

### 11.3 Modelo final da estrutura da ilmenita, cristal “OV-CR 12”

O monocristal de ilmenita teve resolução de estrutura e refinamento muito estáveis, não apresentando problemas significativos nos primeiros estágios de refinamento.

Entretanto, ao se tentar incluir os outros cátions apontados na análise via microscopia, nos primeiros modelos intermediários, o refinamento apresentou instabilidade devido a desordem ocorrer em dois sítios em posição especial. O modelo a seguir foi formulado resolvendo a instabilidade utilizando como base os valores obtidos na análise de MEV-MS, possuindo fórmula cristalográfica  $(\text{Fe}_{0,58320}\text{Mg}_{0,41670})\text{TiO}_3$ , grupo espacial R-3,  $a=b=5,08348(5)\text{Å}$ ,  $c=14,0130(1)\text{Å}$  e  $R=0,023$  (tabela 45):

Tabela 45 – Parâmetros cristalográficos refinados – Modelo final ilmenita – R-3 – T=293K

Sítio	Coordenadas			Íon	Ocupação	$U_{eq} / \text{Å}^2$
	X	Y	Z			
A	0,00000	0,00000	0,3541(1)	Fe <sup>2+</sup>	0,1944	0,0045(1)
				Mg <sup>2+</sup>	0,1389	0,0045(1)
B	0,00000	0,00000	0,14425(2)	Ti <sup>4+</sup>	0,33333	0,0058(1)
O1	0,2939(2)	-0,0224(2)	0,25430(5)	O <sup>2-</sup>	1,00000	0,0083(1)

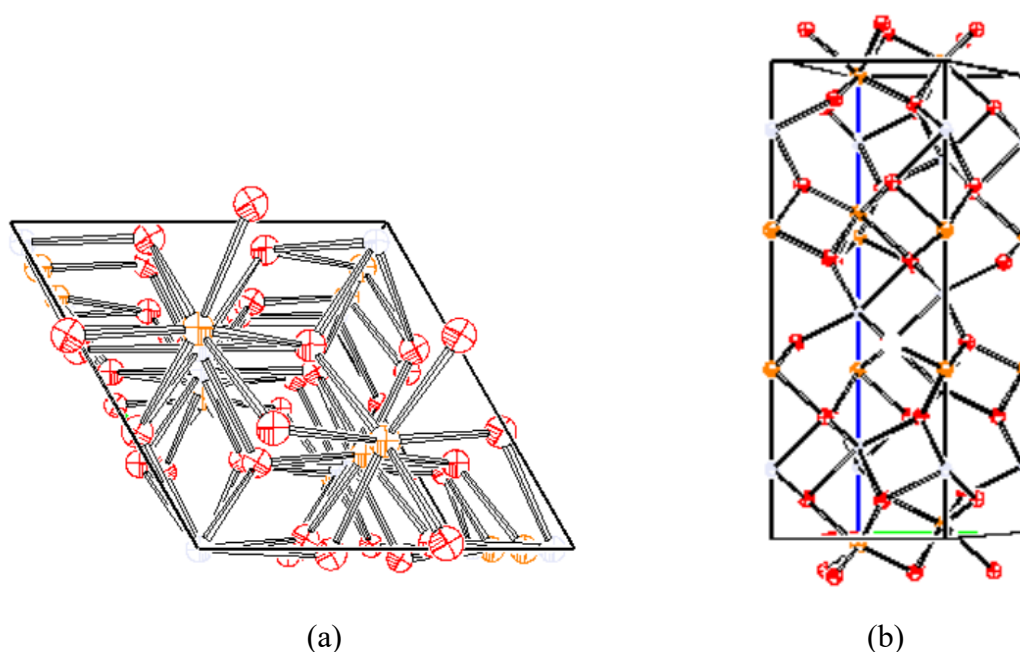


Figura 28 – Projeção [1 0 0] (a) e [0 0 1] (b) da cela unitária refinada da amostra estudada de ilmenita. (Ferro, Magnésio) em laranja, titânio em cinza e ânions de oxigênio em vermelho – elipsoides de deslocamento atômico representadas com probabilidade de 99%

A projeção da fórmula mínima a partir dos resultados da microscopia eletrônica temos um resultado que atende muito bem tanto o balanço de massa quanto o balanço de carga da estrutura:

Tabela 46 – Composição química e ocupações calculadas de sítios a partir dos dados de análise da microscopia eletrônica equipada com microsonda para o monocristal de ilmenita

Elemento químico	Teor obtido na microscopia / %(m/m)	Ocupação total sítios cristalográficos / atm
Ti	33,74	0,3331
Fe	25,98	0,2200
Nb	0,92	0,0047
Mg	4,57	0,0890
Mn	2,31	0,0199
O	32,78	0,9689

Não foi possível, entretanto, consolidar os resultados da tabela 46 no processo de refinamento. O refinamento ficou muito instável à medida que se tentava refinar o modelo de desordem do sistema. A baixa ocupação e a natureza dos elementos não presentes no modelo final apontam que provavelmente trata-se de impurezas remanescentes na superfície do monocristal, não fazendo parte da estrutura cristalina o mesmo.

#### 11.4 Avaliação de mudança de simetria cristalográfica com auxílio de reflexões múltiplas

Tratamentos de dados envolvendo reflexões múltiplas já foram utilizados por outros autores para fazer determinações mais precisas de grupo espacial em estudos com monocristais, e mesmo para propor revisões em determinações de grupo espacial em trabalhos historicamente consagrados (Bevan et al., 2002).

O perfil de reflexões múltiplas em direções de extinções sistemáticas acrescenta um bom volume de informação adicional para a determinação de grupo espacial quando o perfil de reflexões simples apresenta resultados inconsistentes ou a resolução aponta grupos diferentes com probabilidade e / ou figura de mérito muito parecida.

O perfil de resoluções múltiplas em direções de extinção sistemática apresentado pela amostra de columbita apresentou um resultado compatível com o esperado pelo equacionamento matemático desenvolvido, sem mudança significativa dos resultados em função da temperatura.

Este resultado teve papel de grupo de controle em relação aos procedimentos de coleta de dados, resolução de estrutura e refinamento; indicando a consistência da estrutura de

reflexões múltiplas e a invariância desta em função das temperaturas testadas para o monocristal de columbita.

Para o monocristal de ixiolita tivemos uma grande mudança no perfil de reflexões múltiplas em direções de extinção sistemática quando analisamos o monocristal à temperatura ambiente. Isto teve dois pontos principais de impacto:

**- Queda de intensidade do perfil de resoluções múltiplas seletivamente em certas regiões da figura de difração para os dados coletados a 293K:** Apenas as reflexões múltiplas sobre extinções sistemáticas da família  $[0\ K\ L]$  com  $L$  ímpar mantiveram as intensidades características esperadas.

**- Mudança do grupo espacial mais provável de Pbcn para Cmcm quando a medição foi executada a 293K:** A mudança do grupo espacial mais provável neste caso tem um grande impacto no refinamento e interpretação dos resultados pois demanda desordem translacional dos átomos / ânions de oxigênio e uma ocupação por sítio em torno de 0,500.

O primeiro ponto demanda uma mudança nas condições de interferência construtiva e destrutiva dentro da cela unitária, em princípio compatível com uma mudança de simetria causada pela desordem translacional do átomo de oxigênio.

A segundo ponto demanda uma análise detalhada. Os grupos espaciais Pbcn e Cmcm em relações de simetria são parecidos e se diferenciam somente por uma condição de reflexão; no grupo espacial Pbcn podemos ter reflexões com quaisquer índices de Miller  $[h\ k\ l]$  que não violem outras condições de reflexão, no grupo espacial Cmcm soma-se a restrição de que  $h + k$  tem que ser par para a reflexão seja possível (a reflexão  $[2\ 3\ 1]$  por exemplo é proibida no grupo Cmcm mas não no Pbcn).

Desta forma a mudança de perfil observado para reflexões múltiplas deveria também estar acompanhado por uma mudança de perfil de reflexões simples.

Tabela 47 – Comparação das intensidades relativas de reflexões permitidas e proibidas para o grupo espacial Cmc<sub>m</sub> para o monocristal de ixiolita

Temperatura / K	Reflexão	F <sup>2</sup>	I (%)*	Restrição
120	1 3 1	7907	1,12	Permitida para Cmc <sub>m</sub>
	2 3 1	1557	0,22	Proibida para Cmc <sub>m</sub>
273	1 3 1	2315	0,95	Permitida para Cmc <sub>m</sub>
	2 3 1	409	0,17	Proibida para Cmc <sub>m</sub>

\* Intensidade relativa em relação à da reflexão [0 0 2]

Os resultados da tabela 47 são aplicáveis a um grande número de reflexões obtidas (especialmente as mais intensas), com a redução da intensidade das reflexões na medida executada a 273K. A mudança no perfil de intensidade das reflexões simples é bem menor que no perfil de intensidade de reflexões múltiplas em direções de extinções sistemáticas.

Uma implicação colateral da mudança do perfil de intensidade das reflexões simples é que a desordem observada afeta de forma menor as principais unidades espalhadoras dentro da cela unitária – os átomos metálicos – atuando em espalhadores de menor contribuição para a densidade eletrônica.

Desta forma a mudança de grupo espacial vem com a melhor correlação estatística do grupo espacial Cmc<sub>m</sub> ao perfil global de reflexões e extinções sistemáticas do que ao grupo espacial Pbc<sub>n</sub> quando estamos executando a medida a 273K.



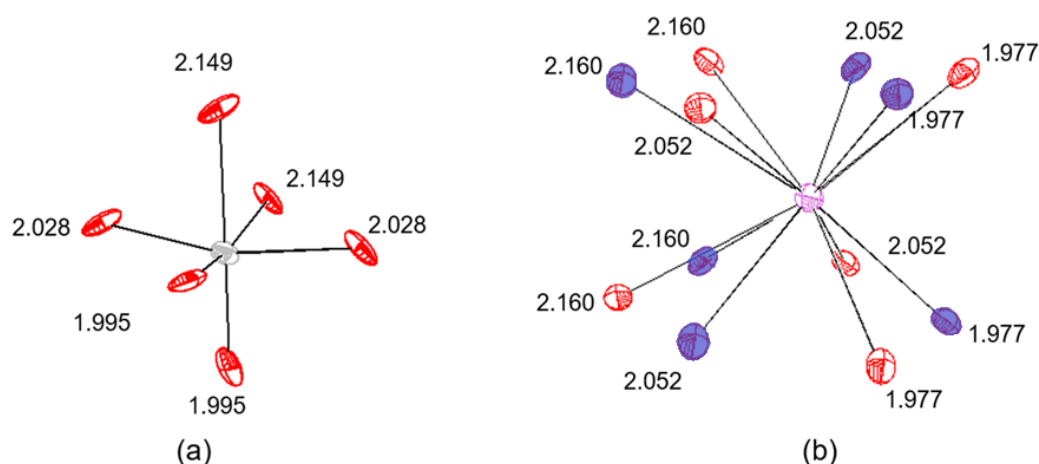


Figura 29 – Poliedro de coordenação da ixiolita após refinamento no grupo espacial Pbcn (a) e Cmc2h (b) – Cátions metálicos em (cinza / violeta) e ânions de oxigênio em (azul / vermelho) – Distâncias de ligação marcadas sobre os ânions de oxigênio.

### 11.5 Informações obtidas com o tratamento via Superfícies de Hirshfeld

O tratamento dos sistemas refinados utilizando as superfícies de Hirshfeld modificadas complementares revelou um conjunto de informações adicionais interessante para entendermos mais a fundo a estrutura dos minerais estudados e o processo de diferenciação química e evolução mineralógica.

A metodologia utilizando Superfícies de Hirshfeld Modificadas para cálculo de estimativas de cargas e raios iônicos é inédita e ainda se encontra em desenvolvimento. Um ponto importante para avaliação da sua aplicabilidade é a comparação com outras metodologias de cálculo destes parâmetros e avaliação de concordâncias e discrepâncias.

Para avaliação da compatibilidade de valores de raios iônicos podemos contar com os valores publicados por Shannon. Para cargas existem publicações envolvendo computação quântica de sistemas similares, mas não foram feitos estudos de sistemas desordenados; uma alternativa para podermos obter valores de cargas para os sistemas de nosso trabalho é a teoria de soma de valências, que é usada para cálculo de cargas de íons em complexos metálicos.

A base da metodologia desenvolvida é a elaboração de superfícies complementares. Esta proposta foi bem amparada, havendo concordância de propriedades geométricas entre superfícies e propriedades estimadas dos íons com as Superfícies de Hirshfeld elaboradas.

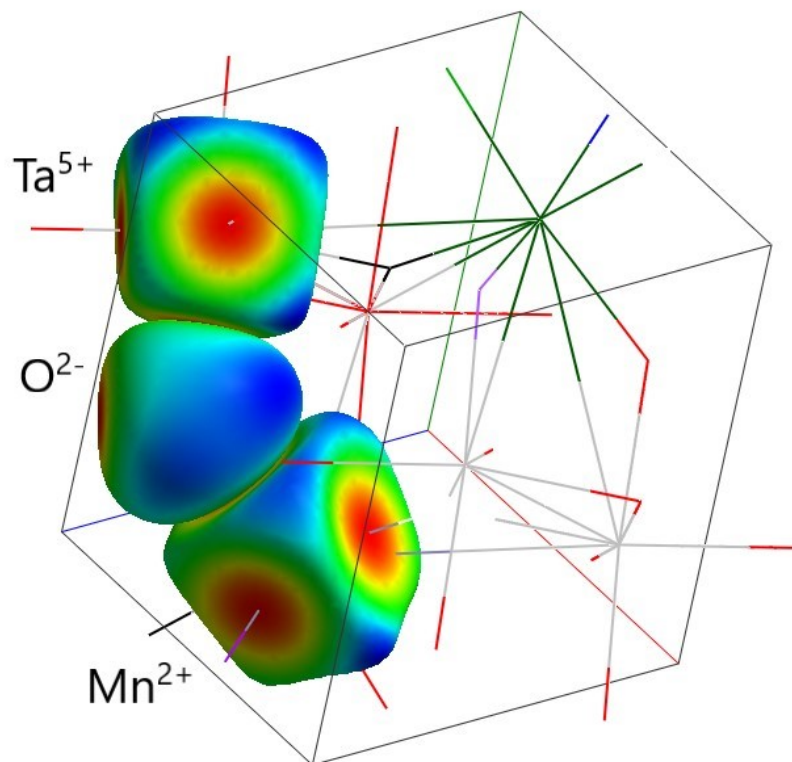


Figura 30 – Cella unitária da Mangano-Ixiolita com construção de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares – Átomos representados via *wireframe* – Esquema de cores para a propriedade  $d_i$  com vermelho para maiores valores da propriedade e azul para menores.

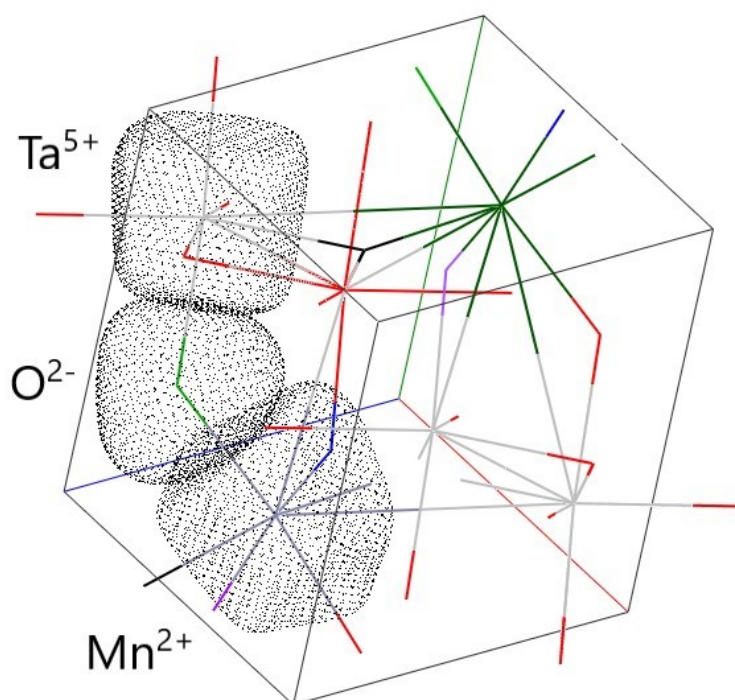


Figura 31 – Cella unitária da Mangano-ixiolita com construção de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares – Átomos representados via *wireframe* – Superfícies representadas via figuras de pontos para melhor visualização de interfaces e regiões de contato

### 11.5.1 Informações obtidas com o tratamento via Superfícies de Hirshfeld – raios iônicos

De forma geral o cálculo de raios iônicos apresenta variações sensíveis entre autores e metodologias empregadas, sendo os valores obtidos através das Superfícies de Hirshfeld modificadas interessantes pelo contexto interno do sistema abordado.

Um ponto interessante desta abordagem é que ela nos possibilita obter os raios iônicos orbitais para os sistemas em situações fora das condições padrão adotadas nas tabelas – temperatura / pressão, sistemas desordenados – em uma abordagem simples. Os cálculos são efetuados para os eixos de ligação de forma isolada nos dando uma boa visualização da anisotropia do sistema e direções de maior interação entre cátions / ânions, conforme disposto na tabela 48:

Tabela 48 – Comparação raios iônicos obtidos via Superfícies de Hirshfeld modificadas complementares com valores de referência\* para os sistemas estudados

<b>Fragmento</b>	<b>Ferro-Ixiolita</b>	<b>Mangano-Ixiolita</b>	<b>Ilmenita</b>	<b>Geikielita</b>
<b>Fórmula</b>	AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ABO <sub>3</sub>	ABO <sub>3</sub>
<b>Sítio A</b>	Fe	Mn	Fe	Mg
<b>Referência raio cristalino A*</b>	0,78	0,97	0,78	0,72
<b>Raio iônicos orbital A min / max</b>	0,5736 / 0,5960	0,5932 / 0,6062	0,6048 / 0,6677	0,8362 / 0,8362
<b>Sítio B</b>	Nb	Ta	Ti	Ti
<b>Referência raio cristalino B*</b>	0,78	0,78	0,745	0,745
<b>Raio iônico orbital B min / max</b>	0,6218	0,6539/0,6559	0,6145 / 0,7830	0,5218
<b>Referência raio cristalino O*</b>	1,36	1,36	1,36	1,36
<b>Raio iônico orbital O min / max (Octaedro A)</b>	1,4704 / 1,4960	1,4358 / 1,4858	1,2702 / 1,2796	1,3287 / 1,4756
<b>Raio iônico orbital O min / max (Octaedro B)</b>	1,4072 / 1,4708	1,3751 / 1,4351	1,2735 / 1,4225	1,5653

\*Raios cristalinos publicados por Shannon (Shannon et al., 1969)

Observando a tabela para a Ixiolita e para ilmenita, as espécies mangano-ixiolita e ilmenita possuem melhor concordância dos raios iônicos orbitais com os raios cristalinos publicados por Shannon. No caso da ixiolita, vemos que os sítios catiônicos possuem raios iônicos orbitais menores que os valores de referência do raio cristalino. Isso indica uma alta interação do cátion com a vizinhança no poliedro de coordenação, mas sem diferença significativa neste ponto entre Fe e Mn. Já para os raios iônicos orbitais dos ânions de oxigênio, existe uma concordância maior para os valores da mangano-ixiolita do que para a ferro-ixiolita. Isto dá uma maior dinâmica de rearranjo para a ferro-ixiolita em relação à rede de átomos de oxigênio.

Para os fragmentos de geikielita, a observação de maior impacto é que os raios iônicos orbitais para o sítio de magnésio são maiores que os valores de referência para o raio cristalino. Esse ponto é bastante interessante em relação à evolução do mineral em cristais separados de ilmenita e geikielita; apesar de haver compensação com o aumento do raio iônico orbital do

ânion de oxigênio para manter a distância característica de ligação, é possível que a diferenciação química deste sistema esteja ligada à adequação do poliedro de coordenação para uma melhor consonância aos raios cristalinos de referência.

Uma observação geral é que nos sistemas estudados a variação nas distâncias de ligação entre cátions e ânions de oxigênio é coberta em sua maior parte pela variação do raio iônico orbital do ânion de oxigênio. Isto está em concordância com a maior polarizabilidade do íon oxigênio (e dos ânions de forma geral) do que de cátions metálicos.

### 11.5.2 Informações obtidas com o tratamento via Superfícies de Hirshfeld – cargas

O cálculo de cargas utilizando as Superfícies de Hirshfeld foi comparado com valores gerados pela teoria de soma de valência (Brown et al., 1985) conforme tabela abaixo:

Tabela 49 – Comparação de valores de cargas elétricas de íons calculadas a partir de Superfícies de Hirshfeld

Fragmento	Ferro-Ixiolita	Mangano-Ixiolita	Ilmenita	Geikielita
<b>Fórmula</b>	AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ABO <sub>3</sub>	ABO <sub>3</sub>
<b>Sítio A</b>	Fe	Mn	Fe	Mg
<b>Carga A</b>	1,84	0,98	2,27	1,77
<b>Referência*</b>	2,53	2,94	3,19	2,85
<b>Sítio B</b>	Nb	Ta	Ti	Ti
<b>Carga B</b>	3,99	3,67	2,69	3,31
<b>Referência*</b>	4,08	4,18	2,44	2,44
<b>Carga O</b>	-1,53	-1,23	-1,7	-1,65

\*Cargas calculadas pela teoria de soma de valências (VST) (Brown et al., 1985)

Observando a tabela 49, vemos que para a maior parte dos valores calculados existem diferenças significativas entre os valores obtidos pelas superfícies de Hirshfeld modificadas complementares e os valores obtidos pela teoria de soma de valências. Muitas destas diferenças

se devem às matrizes de cálculo bastante diferentes das duas metodologias. Os pontos principais de análise das diferenças de valores são:

- **Contribuição da vizinhança:** A metodologia via Superfícies de Hirshfeld modificadas é sensível a toda a densidade eletrônica e átomos presentes no sistema, enquanto a teoria de soma de valência é sensível à distância de ligação e aos valores das constantes de cálculo adotadas. Esta diferença é bastante perceptível no cálculo da carga do Ti nos fragmentos de ilmenita / geikielita. O cálculo via Superfícies de Hirshfeld calculou cargas diferentes para o íon em cada fragmento, acomodando a maior ou menor carga do outro cátion. O cálculo via teoria de soma de valências retornou a mesma carga após o cálculo pois a distância de ligação é a mesma nos dois fragmentos.

- **Desordem cristalográfica:** As constantes usadas no cálculo da teoria da soma de valência são calculadas considerando sistemas ordenados. Quando aplicados em sistemas desordenados como os alvo deste estudo produziram valores de cargas mais altos devido à distorção nas distâncias de ligação típica. Desta forma foram gerados valores inesperados de carga para o sítio A de todos os fragmentos, algumas vezes mais alta que o maior número de oxidação disponível para o elemento (Fe e Mg em ilmenita).

Considerando as informações disponíveis sobre evolução mineral, os valores obtidos para a carga dos íons nos sítios cristalográficos apresentam consonância com o mecanismo de diferenciação química e transição de um mineral para outro no sistema ixiolita-columbita-wodginita.

Para os fragmentos de ixiolita vemos que o fragmento de mangano-ixiolita possui menor carga elétrica nos dois sítios (A e B), sendo, portanto, um sistema onde as forças atuando sobre os íons é menor. A diferença de carga elétrica entre os cátions é maior no sítio A (Fe / Mn) do que no sítio B (Nb / Ta) o que aponta também para a diferenciação mais rápida do sítio A do que do sítio B conforme apontado por informações disponíveis baseadas em evidências geológicas sobre evolução desta família de minerais.

Uma análise semelhante pode ser feita para os fragmentos de ilmenita (ilmenita / geikielita). A carga elétrica no sítio A é maior para o cátion de Fe do que para Mg, apontando para a diferenciação mais rápida em direção a  $\text{FeTiO}_3$ . Existe também uma diferença de carga

elétrica alta no sítio do Ti quando consideramos os dois fragmentos, mas como é um sítio comum aos dois minerais não atua na diferenciação.

### 11.5.3 Informações obtidas com o tratamento via Superfícies de Hirshfeld – Tapiolita

Tapiolitas possuem uma peculiar mudança de simetria em relação aos outros membros da família tantalita-columbita, com intervalo de composição química mais restrita que os outros membros da família (Cerny et al., 1996).

Um ponto interessante para avaliação da metodologia desenvolvida é avaliação se as propriedades das Superfícies de Hirshfeld desenvolvidas denotam motivos para que em tapiolitas tenhamos a simetria tetragonal ao invés da simetria ortorrômbica dos demais membros da família ao qual este mineral pertence.

Isto pode ser avaliado através das cargas e raios iônicos obtidos, conforme podemos ver na tabela 50:

Tabela 50 – Comparação de valores de cargas elétricas de íons e raios iônicos orbitais calculados a partir de Superfícies de Hirshfeld para a Tapiolita ( $AB_2O_6 - FeTa_2O_6$ )

Fragmento	Grupo espacial	Sítio A		Sítio B		Sítio O		Balanço de cargas
		Carga iônica	Raio iônico*	Carga iônica	Raio iônico*	Carga iônica	Raio iônico*	
<b>Tapiolita</b>	P 4 <sub>2</sub> / m n m	1,73	0,60	3,36	0,60	-1,38	1,47	0,20
<b>Tapiolita – referência**</b>	P 4 <sub>2</sub> / m n m	2,19	0,92	4,93	0,78	-	1,36	-
<b>Ixiolita (FeTa)</b>	Pbcn	1,60	0,59	3,83	0,67	-1,33	1,43	1,27
<b>Ixiolita (FeTa) – referência**</b>	Pbcn	2,53	0,92	4,18	0,78	-	1,36	-

\*Raios iônicos médios

\*\*Cargas obtidas pela teoria de soma de valência (Brow et al., 1985) e raios cristalinos publicados por Shannon (1969)

Observando os dados da tabela acima vemos que os valores obtidos para os raios iônicos dos cátions são menores que os valores de referência, com observações semelhantes às feitas para o tratamento de dados da ixiolita; para cargas em ambos os fragmentos obtivemos valores mais baixos quando tomamos em conta os valores obtidos para a ixiolita.

O balanço de cargas obtido utilizando a metodologia modificada de Superfícies de Hirshfeld para sistemas iônicos, entretanto aponta uma melhor adequação do sistema cristalino de simetria tetragonal quando a composição química é baseada em ferro e tântalo. No sistema de simetria tetragonal o balanço de carga se aproxima de neutro, conforme esperado para esta estrutura. No sistema ortorrômbico, entretanto, existe um desbalanço significativo de carga, inconsistente com a estrutura neutra do mineral.

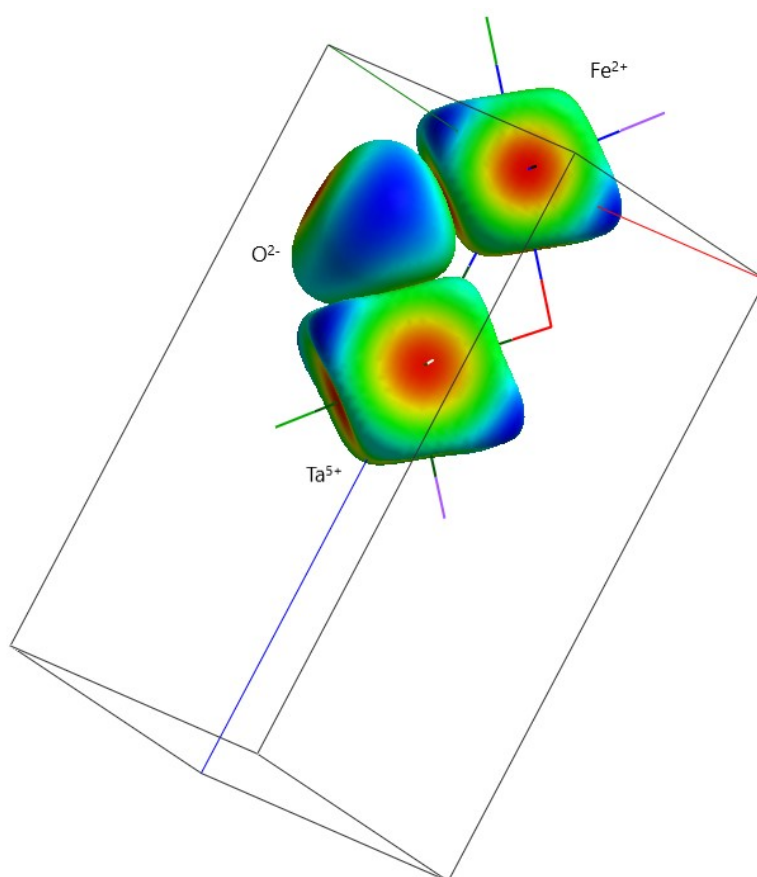


Figura 32 – Cella unitária da tapiolita com construção de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares – Átomos representados via *wireframe* – Esquema de cores para a propriedade  $d_i$  com vermelho para menores valores da propriedade e azul para maiores.



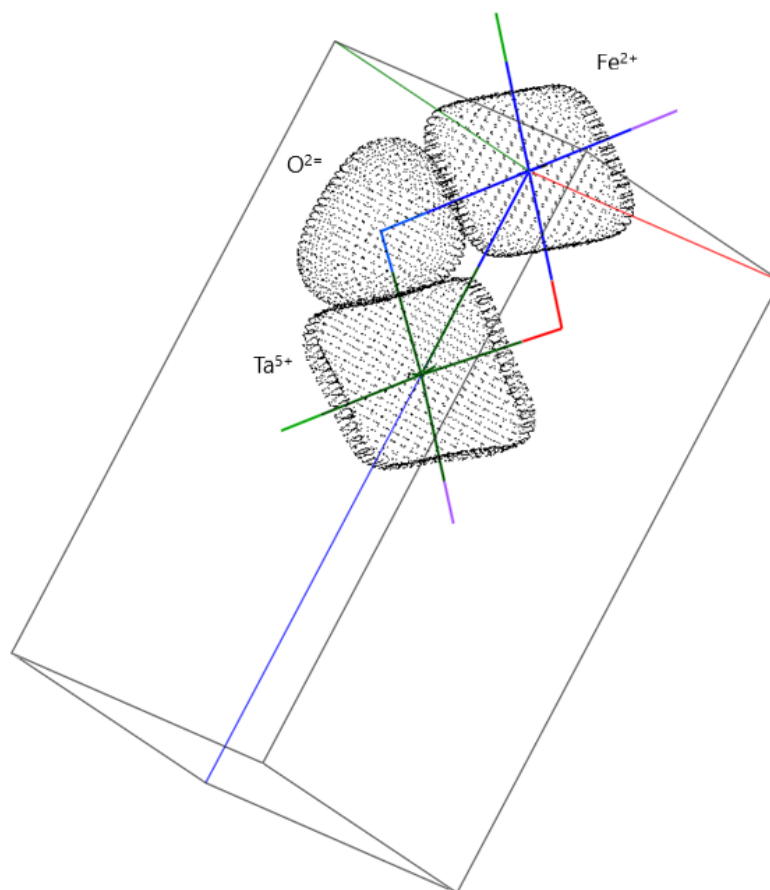


Figura 33 – Cella unitária da tapiolita com construção de superfícies de Hirshfeld modificadas complementares – Átomos representados via *wireframe* – Superfícies representadas via figuras de pontos para melhor visualização de interfaces e regiões de contato

### 11.6 Implicações Cristaloquímicas

A comparação tomando como base os modelos cristalográficos e a informação adicional fornecida pelas superfícies modificadas de Hirshfeld fornecem uma base interessante para melhor compreender a tendência de evolução mineralógica dos minerais estudados nesta Tese.

Segundo os estudos de maior relevância neste campo, a columbita se forma a partir da ixiolita em processo geológico que envolve a diferenciação de composição química e reorganização do sistema cristalino (Tadesse et al., 1996). Este processo tem várias evidências experimentais, entre elas a maior idade das ixiolitas em relação às columbitas nos corpos pegmatíticos de origem, o maior estágio de diferenciação química das columbitas e baixa abundância de ixiolitas em relação a outros minerais do sistema tantalita-columbita.

Por sua vez o modelo atualmente aceito de formação de ixiolitas apoiado em evidências mineralógicas é de que ixiolitas se formam diretamente do resfriamento do magma a medida em que ele percorre camadas mais frias da crosta terrestre enquanto ascende (Tadesse et al., 1996) (Tindle et al., 1998). Em uma etapa seguinte de evolução mineralógica ixiolitas avançam em um processo de diferenciação química que culmina na reorganização do sistema cristalino, levando a formação de minerais do sistema ixiolita-columbita-wodginita.

Os modelos finais elaborados neste trabalho transportam informação sobre o processo de diferenciação química através do equacionamento da desordem substitucional. Isso não seria possível caso fossem utilizados procedimentos *annealing*, destinados à ordenação catiônica nos monocristais estudados.

As informações adicionais fornecidas pela análise utilizando superfícies de Hirshfeld modificadas complementares nos dão evidências para apontar que as ixiolitas são um ponto intermediário na formação de outros minerais do sistema ixiolita-columbita-wodginita. Esta informação é oriunda do cálculo de raios iônicos orbitais; para este mineral os raios iônicos orbitais dos cátions de carga +2 estão significativamente menores que os valores de referência para os raios cristalinos característicos. Para gerar uma estrutura com sistema cristalino mais estável é necessário reorganizar a estrutura de poliedros de coordenação de forma a gerar um sistema mais consistente de raios iônicos orbitais.

A mudança de grupo espacial ocasionada pela desordem posicional dos ânions de oxigênio com a variação da temperatura aponta que o mineral está em processo de reorganização. A observação experimental está vinculada à desordem do sítio aniônicos, neste caso observável conforme a temperatura de coleta dos dados (120K ou 293K).

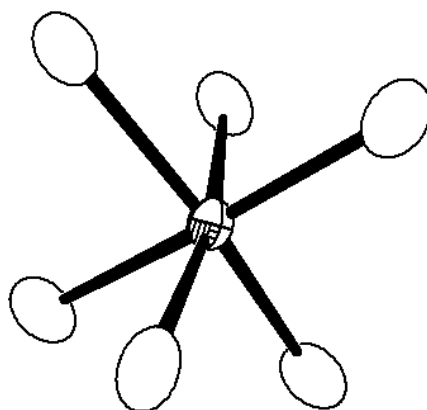


Figura 34 – Coordenação metal-oxigênio ixiolita a 120K – Modelo final para o mineral, sítio de átomos de metal hachurado e sítio de átomos oxigênios em branco

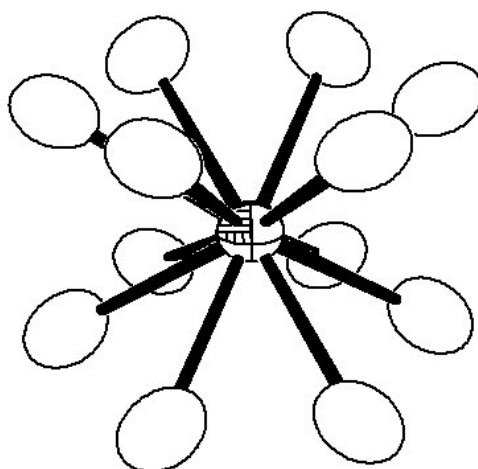


Figura 35 – Coordenação metal oxigênio ixiolita a 293K – Sítio catiônico hachurado e sítio de átomos de oxigênio em branco; ocupação média do oxigênio igual a 0,5

A estrutura refinada da ixiolita a partir da coleta de dados a 120K possui estrutura compatível com a originalmente publicada por Nickel (Nickel et al., 1963) com um sítio átomos de metais em posição especial e um sítio em posição especial para átomos de oxigênio. O sítio para átomos metálicos é caracterizado por desordem substitucional, com a ocupação somada de todos os metais (Mn, Fe, Nb e Ta) equivalendo a 0,5; o átomo de oxigênio presente no sítio em

posição gera possui ocupação igual a 1. Desta forma, partindo da estrutura refinada da ixiolita coletada a 120K temos um modelo com duas dinâmicas de desordem independentes que se torna visível na coleta a 293K:

- **Desordem substitucional** no sítio metálico caracterizada pela presença de 4 diferentes elementos químicos metálicos compartilhando o mesmo sítio (Mn, Fe, Nb e Ta). Esta componente do modelo de desordem é invariante nas duas temperaturas de coleta de dados (120K e 293K).

- **Desordem translacional** dos íons de oxigênio. Esta componente de desordem se torna visível apenas na coleta em 293K e causa a mudança do grupo espacial observado de Pbcn para Cmcn. Em relação ao grupo espacial original coletado a 120K (figura 34), o que observamos é o aparecimento de uma segunda posição geral para o átomo de oxigênio e estas estão relacionadas por uma relação de simetria onde cada plano de átomos de oxigênio paralelo ao plano de cátions está sobreposto a um plano equivalente, mas rotacionada em  $180^\circ$  (figura 35). A ocupação de cada sítio de átomos de oxigênio é 0,5 mantendo o balanço de massa para o dobro de posições de átomos de oxigênio.

Logo podemos refinar a estrutura obtida dos dados coletados a 293K usando dois diferentes modelos:

- **Refinamento no grupo espacial Cmcn**, com um de sítio átomos de metal em posição especial e um sítio para átomos de oxigênio em posição geral. A soma das ocupações no sítio em posição especial é 0,5 (Mn, Fe, Nb e Ta) e a ocupação do sítio em posição geral (átomos de oxigênio) é de 0,5 mantendo o balanço de massa em relação à estrutura mais ordenada com dados coletados a 120K.

- **Refinamento no grupo espacial Pbcn**, com um sítio de átomos de metal em posição especial e dois sítios para átomos de oxigênio em posição geral. Neste caso também temos a soma das ocupações no sítio em posição especial equivalendo 0,5 (Mn, Fe, Nb e Ta) e a ocupação dos dois sítios em posição geral (átomos de oxigênio) em 0,5 mantendo o balanço de massa em relação à estrutura mais ordenada com dados coletados a 120K. É muito ressaltar que

neste caso estamos emulando um grupo espacial de maior simetria – Cmc<sub>2</sub>m – utilizando uma parametrização mais complexa no grupo espacial original de menor simetria – Pbcn.

Nestes refinamentos foram utilizados os fatores de espalhamento de íons, caracterizando os átomos de metais como cátions e o átomo de oxigênio como ânion.

Este resultado é inédito, mas pairavam dúvidas se não seria alguma peculiaridade relativa à coleta de dados ou ao refinamento, já que se trata de uma estrutura desordenada. O procedimento de validação desta hipótese foi feito através dos próprios dados coletados com o estudo e equacionamento das reflexões múltiplas, que justificam as intensidades observadas em direções de extinções sistemáticas, considerando a simetria do grupo espacial.

Da mesma forma que o monocrystal de ixiolita, o modelo de desordem apresentado pelo monocrystal de columbita está ligado ao processo de evolução mineral.

No caso do monocrystal de columbita não existe desordem posicional, mas substitucional. Neste caso para o estado ordenado temos um sítio em posição especial de ocupação 0,5 que comporta os cátions de carga +2 e um sítio em posição geral de ocupação 1 que comporta os cátions de carga +5. O monocrystal de columbita analisado possui cátions de cargas +2 e +5 distribuídos entre os dois sítios, mas em um padrão bastante ligado ao modelo de evolução mineralógica.

O sítio em posição especial tem a maior parte da sua ocupação com cátions de carga +2 (pouca substituição com Nb<sup>+5</sup> e Ta<sup>+5</sup>), estando mais próximo do estado ordenado do que o sítio em posição geral (que acomoda os cátions de carga +5).

Assim este cristal mostra também a tendência de diferenciação dos cátions +2 antes dos cátions +5, apontando evidência cristalográfica de que o modelo de diferenciação química ligada aos minerais do sistema ixiolita-columbita-wodgnita está correto.

Além das evidências apontadas pelos refinamentos de estrutura, somam-se também evidências obtidas com a metodologia desenvolvida que utiliza Superfícies de Hirshfeld modificadas. Com auxílio desta metodologia foi possível calcular cargas para todos os íons componentes do cristal analisado de ixiolita e a partir da diferença de carga entre os íons Fe-Mn e em seguida a diferença de carga Nb-Ta, embasando o mecanismo em que primeiro temos a diferenciação dos íons de Fe seguida da diferenciação de Nb. Desta forma temos a diferenciação inicial com formação de sistemas FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> caminhando para a diferenciação de sistemas MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ao final. Os cálculos de raios iônicos orbitais também apontam para a

diferenciação do sítio catiônico da ixiolita em dois ou mais sítios catiônicos para acomodar os íons em um sistema com menor distorção das distâncias de ligação.

Os trabalhos executados com ilmenitas e tapiolitas foram inicialmente planejados como um sistema independente para teste / validação dos procedimentos e metodologias desenvolvidos. A aplicação das metodologias de tratamento a estes sistemas ajudou a interpretar parâmetros em contexto mais amplo com validade tanto para ilmenita quanto para ixiolita, e devido à natureza fundamental dos parâmetros envolvidos (carga e raios iônicos orbitais) pode ser aplicado sem prejuízo a sistemas não abordados em nossos estudos.

De forma geral os mesmos fatores associados à diferenciação de sítios (adequação do poliedro de coordenação para melhores valores de raios iônicos orbitais) e processo de diferenciação química (processo correlato à carga apurado do sítio cristalográfico) foram comuns aos cristais analisados dos dois minerais.

O tratamento de dados da tapiolita e a simulação da tapiolita em grupo espacial Pbcn mostrou que a metodologia desenvolvida pode além de fornecer informação relativa a cargas e raios iônicos orbitais, também ajudar a embasar modelos relativos à organização dos átomos no sistema cristalino.

A adaptação de Superfícies de Hirshfeld para uso em sistemas iônicos constitui o desenvolvimento de uma metodologia inédita deste trabalho. No presente estado de desenvolvimento as superfícies de Hirshfeld modificadas foram utilizadas para o cálculo de cargas elétricas de íons e raios iônicos orbitais. Estes parâmetros não foram abordados em trabalhos anteriores envolvendo superfícies de Hirshfeld. Este trabalho abre portas para que outras propriedades deriváveis por Superfícies de Hirshfeld possam também ser extraídas para sistemas iônicos.

## Referências Bibliográficas

- Almeida, L. F. (2014), Estudo Cristaloquímico de Minerais de Tântalo e Nióbio: Desordem e Mudança de Simetria Cristalográfica em Ixiolita do Pegmatito de Volta Grande – MG, Dissertação de Mestrado
- Avallaneda, C.O.; Aegerter, M.A.; Pawlicka, A. (1998), *Caracterização de Filmes Finos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com Propriedades Eletrocromicas*, Química Nova, 21(3), 365-367
- Bevan, D. J. M., Rossmanith, E., Mylrea, D. K., Ness, S. E., Taylor, M. R., Cuff, C., (2002), *On the structure of Aragonite – Lawrence Bragg revisited*, Acta Cryst. B, 58, 448-456
- Brown, I. D., Altermatt, D., (1985), *Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database*, Acta Cryst. B, 41, 244-247
- Brühwiler, M., Kazakov, S. M., Karpinski, J.; (2008); *Intrinsic thermodynamic properties of the pyrochlore superconductor RbOs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> extracted by condensation energy analysis*; cond-mat.supr-con; disponível em arXiv:cond-mat/0502125v1
- Butler, M.A.; Ginley, D.S.; Baughman, R.J.; Morosin, B., (1978), *Journal of Applied Crystallography*, 11, 121 - 124
- Cerny, P.; Ercit, T. S.; Wise, M.A., Chapman, R.; Buck, H.M. (1998), *Compositional, Structural and Phase Relationships in Titanian Ixiolite and Titanian Columbite-Tantalite*, The Canadian Mineralogist, 36, 547-561
- Cerny, P.; Wise, M.A., (1996), *The Crystal Chemistry of the Tapiolite Series*, Canadian Mineralogist, 34, 631 – 647
- Clegg, W.; Blake, A. J.; Cole, J. M.; Evans, J. S. O.; Main, P.; Parsons, S.; Watkin, D. J. (2011), *Crystal Structure Analysis – Principles and Practice*, 2a Edição, 169 – 184
- Clegg, W.; Blake, A. J.; Cole, J. M.; Evans, J. S. O.; Main, P.; Parsons, S.; Watkin, D. J. (2011), *Crystal Structure Analysis – Principles and Practice*, 2a edição, 189 – 199
- Clegg, W.; Blake, A.; Cole, J.M.; Evans, J.S.O.; Main, P.; Parsons, S.; Watkin, D.J. (2008), *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 1, 28-34
- Clegg, W.; Blake, A.; Cole, J.M.; Evans, J.S.O.; Main, P.; Parsons, S.; Watkin, D.J. (2008), *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 1, 189-203
- Clegg, W.; Blake, A.; Cole, J.M.; Evans, J.S.O.; Main, P.; Parsons, S.; Watkin, D.J. (2008), *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 1, 221-250
- Clegg, W.; Blake, A.; Cole, J.M.; Evans, J.S.O.; Main, P.; Parsons, S.; Watkin, D.J. (2008), *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 1, 155-167

Coppens, P. (1968), *The Elimination of Multiple Reflection on the Four-Circle Diffractometer*, Acta Cryst., A24, 253

Degen, T.; Sadki, M.; Bron, E.; König, U.; Nénert, G. (2014), *The HighScore Suit*, Journal of Powder Diffraction, 29-S2, S13 - S18

Dolata, R.; Scherer, H.; Zorin, A.B.; Niemeyer, J. (2008), *Single Electron Transistors with High Quality Superconductivity Niobium Islands*, Applied Physics Letter, 80, 2776-2779

Ercit, T. S.; Wise, M. A.; Cerny, P., (1995); *Compositional and structural systematics of the columbite group*; American Mineralogist; Volume 80; 613-619

Farrugia, L. J. (1999), *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837 – 838

Farrugia, L. J. (1997), *Journal of Applied Crystallography*, 30, 565

Júnior, R. F. P. (2014), *DNPM – Sumário Mineral*

Gardner, J. S.; Gingras, M. J. P.; Greedan, J. E.; (2010); *Reviews of Modern Physics*; volume 82; 53-107

Giacovazzo, C.; Monaco, H.L.; Viterbo, D.; Scodari, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. (2000), *Fundamentals of Crystallography*, 2ª Edição, 512-586

Giacovazzo, C.; Monaco, H.L.; Viterbo, D.; Scodari, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. (2000), *Fundamentals of Crystallography*, 2ª Edição, 417-504

Giacovazzo, C.; Monaco, H.L.; Viterbo, D.; Scodari, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. (2000), *Fundamentals of Crystallography*, 2ª Edição, 157-232

Giacovazzo, C.; Monaco, H.L.; Viterbo, D.; Scodari, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. (2000), *Fundamentals of Crystallography*, 2ª Edição, 235-297

Goldstein, J.I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig, A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C.; Lifshin, E.; (2018); *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; 4<sup>th</sup> Edição

Yoshida, Y., Langouche, G., (2013), *Mössbauer Spectroscopy*, 1ª Edição

Grice, J.D.; Ferguson, R.B.; Hawthorne, F.C. (1976), *The Crystal Structures of Tantalite, Ixiolite and Wodgnite from Bernic Lake, Manitoba*, The Canadian Mineralogist, 14, 540-549

Griffiths, T. A.; Habler, G.; Abart, R (2016), *Crystallographic orientation relationships in host–inclusion systems: New insights from large EBSD data sets*; American Mineralogist, Volume 101, pages 690–705

Hahn (1996), *International Tables of Crystallography – Space Group Symetry*, Volume 4  
Herd, C. D. K. (2006), American Mineralogist, 91, 1616–1627

Júnior (2013), *Sumário Mineral 2013 - Nióbio*, disponível no site do DNPM,  
<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=3165>



Hirshfeld, F. L., (1977), “Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities”, *Theoret. Chim. Acta*, 44, 129-138

Kahle, M.; Kleber, M.; Jahn, R. (2002), *Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: The suitability of mineral intensity factors*. *Geoderma*, 109, 191-205

Kelly, A.; Groves, G.W.; Kidd, P. (2000), *Crystallography and Crystal Defects*, Edição Revisada, 117-291

Klein, C., Hurlbut, C. S. J. (1993), *Manual of mineralogy: (after James D. Dana)*, 21st ed., Wiley, 380–381

Lagache, M., Quéméneur, J. (1997), *The Volta Grande Pegmatites, Minas Gerais, Brazil: An Example of Rare-Element Granitic Pegmatites Exceptionally enriched in Lithium and Rubidium*, *The Canadian Mineralogist*, 35, 153 – 165

Lagache, M., Quéméneur, J. (1997), *The Volta Grande Pegmatites, Minas Gerais, Brazil: An Example of Rare-Element Granitic Pegmatites Exceptionally enriched in Lithium and Rubidium: Reply*, *The Canadian Mineralogist*, 36, 1157 – 1158

Lahti, S. I. (1987), *Geochimica a Cosmochimica Acta*, 51, 509-517

Le Page, Y.; Gabe, E. J., *Correction of Single-Crystal Intensities for Average Values of Multiple Reflection (1979)*, *Acta Cryst.*, A35, 73-78

Liao, X.; Peng, J.; Zhang, L.; Hu, T.; Li, J. (2017), *Enhanced carbothermic reduction of ilmenite placer by additional ferrosilicon*, *Journal of Alloys and Compounds*, 708, 1110-1116

Lumpkin, G.R. (1998), *Compositional and Structural State of Columbite-Tantalite from the Harding Pegmatite, Taos County, New Mexico*, *The Canadian Mineralogist*, 36, 585-589

Müller, P., Herbst-Irmer, R.; Spek, A.L.; Schneider, T.R.; Sawaya, M.R. (2005), *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, 1, 59-67

Müller, P., Herbst-Irmer, R.; Spek, A.L.; Schneider, T.R.; Sawaya, M.R. (2005), *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, 1, 01-05

Müller, P., Herbst-Irmer, R.; Spek, A.L.; Schneider, T.R.; Sawaya, M.R. (2005), *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, 1, 03-06

Müller, P., Herbst-Irmer, R.; Spek, A.L.; Schneider, T.R.; Sawaya, M.R. (2005), *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, 1, 08-25

Müller, P., Herbst-Irmer, R.; Spek, A.L.; Schneider, T.R.; Sawaya, M.R. (2005), *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, 1, 56-96

Müller, P., Herbst-Irmer, R.; Spek, A.L.; Schneider, T.R.; Sawaya, M.R. (2005), *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, 1, 97-105

Nickel, E. H., Rowland, J. F., McAdam, R. C. (1963), *Ixiolite: A Columbite sub-structure*, American Mineralogist, 48, 961 – 969

Nickel, E. H., Rowland, J. F., McAdam, R. C. (1963), *Ixiolite Redefined: A Tantalite sub-structure*, Special Papers – Geological Society of America, 211 – 212

Nickel, E. H., Rowland, J. F., McAdam, R. C. (1963), *Wodginite: A New tin-manganese tantalite from Wodgina, Australia and Bernic Lake, Manitoba*, The Canadian Mineralogist, 7, 309 – 402

Oxford Diffraction (2007). Oxford Diffraction Ltd., Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, Version 1.171.32.

Pendás, A. M., Luaña, V., Pueyo, L., Francisco, E., Sánchez, P. M. (2002), Journal of Chemical Physics, 117, 1017-1023

Personage, N.G.; Staveley, L.A.K. (1978), *Disorder in Crystals*, 1ª Edição, 235

Personage, N.G.; Staveley, L.A.K. (1978), *Disorder in Crystals*, 1ª Edição, 229-268

Personage, N.G.; Staveley, L.A.K. (1978), *Disorder in Crystals*, 1ª Edição, 269-404

Personage, N.G.; Staveley, L.A.K. (1978), *Disorder in Crystals*, 1ª Edição, 311-391

Pinto, C.B.; Dos Santos, L. H. R.; Rodrigues, B. L.; (2019); *Acta C*; Volume 75; 707-7016

Pontes (2013), *Sumário Mineral 2013 - Tântalo*, disponível no site do DNPM, <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=3165>

Reguera, F.M.; Araújo, L.R.R.; Picardo, M.C.; Bello, F.O.; Scofield, C.F.; Pastura, N.M. (2004), *The Use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production*, Materials Research, 7(2), 343-348

Rez, D.; Rez, P., Grant, I. (1994), *Dirac-Fock Calculations of X-Ray Scattering Factors and Contributions to the Mean Inner Potential for Electron Scattering*, Acta Crystallographica, A50, 481-497

Rietveld, H. M. (1967), *Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement*, Acta Crystallographica, 22, 151-152

Rietveld, H. M. (1969), *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, Journal of Applied Crystallography, 2, 65-71

Santos, C.A.; Zawislak, L.I.; Kinast, E.J.; Antonietti, V.; Cunha, J.B.M. (2001), *Crystal Chemistry and Structure of the Orthorhombic (FeMn)(TaNb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Family of Compounds*, Brazilian Journal of Physics, 31, 616-631

Shannon, R. D., Prewitt, C. T. (1969), Acta Cryst., B25, 925-946

- Spackman, M. A., Jayatilaka, D. (2009), *CrystEngComm*, 11, 19-32
- Spackman, P. R., Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2021), *J. Appl. Cryst.*, 54, 3
- Sheldrick, G. M., (2008), *Acta Crystallographyca*, A64, 112 – 122
- Sheldrick, G. M., (2015), *Acta Crystallographyca*, A71, 3-8
- Tadesse, S.; Zerihun, D. (1996), *Compositional, Fractional Trend and Zoning Accretion of the Tantalite-Columbite Groups of Minerals in the Kenticha Rare Earth Metal Fields (Adola – Southern Ethiopia)*, *Journal of African Earth Sciences*, 23, 411-431
- Tarantino, S.C.; Zema, E.M.; Pistorino, M.; Domeneghetti, E.M.C. (2003), *High Temperature X-Ray Investigation of Natural Columbites*, *Physics and Chemistry of Minerals*, 30, 590-598
- Tindle, A.G.; Breaks, F.W.; Webb, P.C. (1998), *Wodgnite-Group Minerals from the Separation Rapids Rare-Element Granitic Pegmatite Group, Northwestern Ontario*, *The Canadian Mineralogist*, 36, 637-658
- Tischler, J. Z.; Budai, J. D (1988), *Multiple Scattering and the 200 Reflection in Silicon and Germanium*, *Acta Cryst.*, A44, 22-25
- Watkin (2008), *Structure Refinement: Some Background Theory and Practical Strategies*, *Journal of Applied Crystallography*, 41, 491-522
- Young, R. A., (1995), *The Rietveld Method*, 2<sup>nd</sup> Edição

**APÊNDICE A – Refinamentos exp\_3621\_14 e exp\_3621\_36**

<b>Exp_3621_14</b>	<b>Exp_3621_33</b>
TITL exp_3621 in Pbcn / P2122	TITL exp_3621 in Pbcn / P2122
CELL 0.71073 14.3468 5.7613 5.1236	CELL 0.71073 14.3468 5.7613 5.1236
90.000 90.000 90.000	90.000 90.000 90.000
ZERR 4.00 0.0006 0.0002 0.0002	ZERR 4.00 0.0006 0.0002 0.0002
0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.000
LATT 1 !Pbcn	LATT -1 !P2122
SYMM 1/2-X,1/2-Y,1/2+Z	SYMM 1/2-X,-Y,+Z
SYMM 1/2+X,1/2-Y,-Z	SYMM 1/2+X,-Y,-Z
SYMM -X,+Y,1/2-Z	SYMM -X,+Y,-Z
SFAC O NB MN	SFAC O NB MN
UNIT 24 8 4	UNIT 24 8 4
MERG 2	MERG 2
FMAP 2	FMAP 2
PLAN 10	PLAN 10
L.S. 10	L.S. 10
WGHT 0.082900 3.697400	WGHT 0.082900 3.697400
EXTI 0.000911	EXTI 418.109802
FVAR 3.02557	FVAR 3.26659
MN1 3 0.000000 0.171186 0.250000	MN1 3 0.000099 0.229896 0.238751
10.50000 0.00810 0.00565 =	11.50000 0.03214 0.07570 =
0.00920 0.00000 -0.00057	0.00412 -0.02359 0.02038 -
0.00000	0.01999
NB1 2 0.163788 0.326407 0.758692	NB1 2 0.160933 0.333993 0.780213
11.00000 0.00521 0.00270 =	11.00000 0.09041 0.02753 =
0.00707 -0.00057 -0.00015	0.01241 0.01639 0.01025 -
0.00024	0.03265
O1 1 0.095244 0.394194 0.433823	O1 1 0.100913 0.422423 0.412574
11.00000 0.02129 0.02016 =	11.00000 0.00001 0.00001 =
0.02517 0.00408 0.00429	0.00316 0.02554 0.00463 -
0.00099	0.00266

O2 1 0.080735 0.116760 0.907759 11.00000 0.02040 0.02019 = 0.02294 0.00065 -0.00054 - 0.00379	O2 1 0.102633 0.066501 0.912558 11.00000 0.00001 0.00001 = 0.00001 0.02274 0.00376 - 0.00340
O3 1 0.256155 0.123032 0.587842 11.00000 0.01802 0.01851 = 0.02124 0.00008 0.00034 0.00072	O3 1 0.250345 0.094529 0.607849 11.00000 0.01944 0.01407 = 0.22120 0.06055 -0.11496 - 0.02648
HKLF 4	HKLF 4
REM exp_3621 in Pbcn / P2122	REM exp_3621 in Pbcn / P2122
REM R1 = 0.0460 for 1513 Fo > 4sig(Fo) and 0.0528 for all 1810 data	REM R1 = 0.7818 for 2731 Fo > 4sig(Fo) and 0.8058 for all 3624 data
REM 43 parameters refined using 0 restraints	REM 47 parameters refined using 0 restraints
END	END
WGHT 0.0806 4.0639	WGHT 0.2000 0.0000
REM Highest difference peak 3.858, deepest hole -3.108, 1-sigma level 0.502	REM Highest difference peak 132.331, deepest hole -51.999, 1-sigma level 7.879
Q1 1 0.1804 0.3575 0.7001 11.00000 0.05 3.86	Q1 1 0.3211 0.2517 0.7621 11.00000 0.05 74.28
Q2 1 0.0000 0.5588 0.2500 10.50000 0.05 3.23	Q2 1 0.3210 0.2551 0.2449 11.00000 0.05 73.79
Q3 1 0.0000 0.2277 0.2500 10.50000 0.05 3.16	Q3 1 -0.0140 -0.1899 0.7674 11.00000 0.05 49.92
Q4 1 0.1674 -0.0576 0.7430 11.00000 0.05 3.10	Q4 1 0.1558 0.1664 1.2025 11.00000 0.05 47.10
Q5 1 0.0000 0.1362 0.7500 10.50000 0.05 2.15	Q5 1 0.0114 0.6462 0.2965 11.00000 0.05 34.79

Q6	1	0.3292	0.1390	0.7510	11.00000	Q6	1	0.3371	0.0150	0.2930	11.00000
0.05		2.14				0.05		33.00			
Q7	1	0.0000	0.3357	0.2500	10.50000	Q7	1	0.0007	-0.0949	0.2941	11.00000
0.05		1.91				0.05		27.57			
Q8	1	0.1649	0.1620	0.7466	11.00000	Q8	1	0.1530	0.2010	0.7674	11.00000
0.05		1.80				0.05		26.36			
Q9	1	0.1633	0.5351	0.7717	11.00000	Q9	1	0.0795	-0.0769	0.5815	11.00000
0.05		1.66				0.05		18.71			
Q10	1	0.1599	0.4847	0.6968	11.00000	Q10	1	0.0795	0.5578	0.0914	11.00000
0.05		1.24				0.05		17.59			

**APÊNDICE B – Refinamentos exp\_4737\_20 e exp\_4737\_28**

<b>Exp_4737_20</b>	<b>Exp_4737_28</b>
TITL exp_4737 in C m c 21 / Cmc	TITL exp_4737 in C m c 21 / Cmc
CELL 0.71073 4.7621 5.7499 5.1458	CELL 0.71073 4.7621 5.7499 5.1458
90.000 90.000 90.000	90.000 90.000 90.000
ZERR 4.00 0.0002 0.0002 0.0002	ZERR 4.00 0.0002 0.0002 0.0002
0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.000
LATT 7 !Cmc	LATT 7 !Cmc
SYMM -X, -Y, 1/2 + Z	SYMM -X, -Y, 1/2 + Z
SYMM +X, -Y, -Z	SYMM +X, -Y, -Z
SYMM -X, +Y, 1/2 - Z	SYMM -X, +Y, 1/2 - Z
SFAC O MN NB	SFAC O 4.2977 16.4438 2.2263
UNIT 6 1 2	5.2614 1.7313 0.2415 = !O2-
FMAP 2	1.7412 49.7371 0.2508 0.0110
PLAN 5	0.0060 32.5000 1.36000 15.9
L.S. 10	SFAC MN2+ NB5+
SUMP 0.5 0.01 1 2 1 3	UNIT 6 1 2
!BM (MnNb)O2	FMAP 2
SUMP 2.0 0.01 2 2 5 3	PLAN 5
!BC (MnNb)O2	L.S. 10
WGHT 0.075300 1.542600	SUMP 0.5 0.01 1 2 1 3
EXTI 0.009846	!BM (MnNb)O2
FVAR 2.83795 0.21387 0.31661	SUMP 2.0 0.01 2 2 5 3
NB1 3 0.000000 0.332075 0.250000	!BC (MnNb)O2
31.00000 0.00886 0.00749 =	WGHT 0.075300 1.542600
0.01265 0.00000 0.00000	EXTI 0.009945
0.00000	FVAR 2.83725 0.21845 0.31494
MN1 2 0.000000 0.322151 0.250000	NB1 3 0.000000 0.332160 0.250000
21.00000 0.00859 0.00737 =	31.00000 0.00892 0.00756 =
0.00744 0.00000 0.00000	0.01276 0.00000 0.00000
0.00000	0.00000

O1	1	0.269571	0.114618	0.417683		MN1	2	0.000000	0.322238	0.250000			
		11.00000	0.01965	0.02443	=			21.00000	0.00856	0.00731	=		
		0.02545	-0.00179	0.00534	-			0.00746	0.00000	0.00000			
		0.00082						0.00000					
		HKLF	4					O1	1	0.269493	0.114457	0.417689	
										11.00000	0.02218	0.02751	=
		REM	exp_4737	in C m c 21 / Cmcm						0.02801	-0.00187	0.00556	-
		REM	R1 = 0.0342	for 713 Fo > 4sig(Fo)						0.00059			
			and 0.0351	for all 728 data						HKLF	4		
		REM	21 parameters	refined using 2						REM	exp_4737	in C m c 21 / Cmcm	
			restraints							REM	R1 = 0.0359	for 713 Fo > 4sig(Fo)	
											and 0.0368	for all 728 data	
										REM	21 parameters	refined using 2	
											restraints		
		END								END			
		WGHT	0.0473	2.1944						WGHT	0.0511	2.3092	
		REM	Highest difference	peak 8.934,						REM	Highest difference	peak 9.128,	
			deepest hole -5.460,	1-sigma level 0.830							deepest hole -5.523,	1-sigma level 0.931	
		Q1	1	0.0000 -0.0440	0.2500 10.25000					Q1	1	0.0000 -0.0439	0.2500 10.25000
				0.05	8.93							0.05	9.13
		Q2	1	0.0000 0.3976	0.2500 10.25000					Q2	1	0.0000 0.3989	0.2500 10.25000
				0.05	4.83							0.05	4.85
		Q3	1	0.5000 0.1405	0.2500 10.25000					Q3	1	0.5000 0.1406	0.2500 10.25000
				0.05	4.20							0.05	4.29
		Q4	1	0.0000 0.3295	0.3679 10.50000					Q4	1	0.0000 0.3271	0.3684 10.50000
				0.05	3.69							0.05	3.88
		Q5	1	0.1324 0.3578	0.2500 10.50000					Q5	1	0.1325 0.3579	0.2500 10.50000
				0.05	2.90							0.05	3.03



**APÊNDICE C – Refinamentos exp\_3621\_9 e exp\_3621\_117**

<b>Exp_3621_9</b>	<b>Exp_3621_117</b>
TITL exp_3621 in Pbcn / P2122	TITL exp_3621 in Pbcn / P2122
CELL 0.71073 14.3468 5.7613 5.1236	CELL 0.71073 14.3468 5.7613 5.1236
90.000 90.000 90.000	90.000 90.000 90.000
ZERR 4.00 0.0006 0.0002 0.0002	ZERR 4.00 0.0006 0.0002 0.0002
0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.000
LATT 1	LATT 1 !Pbcn
SYMM 1/2-X,1/2-Y,1/2+Z	SYMM 1/2-X,1/2-Y,1/2+Z
SYMM 1/2+X,1/2-Y,-Z	SYMM 1/2+X,1/2-Y,-Z
SYMM -X,+Y,1/2-Z	SYMM -X,+Y,1/2-Z
SFAC O NB FE	SFAC O 4.2977 16.4438 2.2263
UNIT 24 8 4	5.2614 1.7313 0.2415 = !O2-
MERG 2	1.7412 49.7371 0.2508 0.0110
FMAP 2	0.0060 32.5000 1.4000 15.99
PLAN 10	SFAC NB5+ FE2+ !MN2+
L.S. 10	UNIT 24 8 4
WGHT 0.082900 3.697400	MERG 2
EXTI 0.004996	FMAP 2
FVAR 3.11966	PLAN 10
FE1 3 0.000000 0.171215 0.250000	L.S. 10
10.50000 0.00928 0.00694 =	WGHT 0.082900 3.697400
0.01047 0.00000 -0.00057	EXTI 0.004740
0.00000	FVAR 3.10945
NB1 2 0.163824 0.326423 0.758606	FE1 3 0.000000 0.171208 0.250000
11.00000 0.00566 0.00321 =	10.50000 0.00922 0.00688 =
0.00755 -0.00057 -0.00017	0.01045 0.00000 -0.00054
0.00024	0.00000
O1 1 0.095288 0.394118 0.433779	NB1 2 0.163822 0.326424 0.758615
11.00000 0.02260 0.02089 =	11.00000 0.00560 0.00315 =
0.02606 0.00425 0.00429	0.00750 -0.00057 -0.00018
0.00099	0.00024

O2	1	0.080900	0.116890	0.907771	O1	1	0.095140	0.393839	0.433470
11.00000		0.02111	0.02084	=	11.00000		0.02621	0.02456	=
		0.02372	0.00068	-0.00064	-		0.02944	0.00439	0.00447
0.00363					0.00112				
O3	1	0.256207	0.122986	0.587823	O2	1	0.080897	0.116920	0.907958
11.00000		0.01817	0.01932	=	11.00000		0.02463	0.02428	=
		0.02201	0.00008	0.00039			0.02717	0.00066	-0.00060
0.00104					0.00369				
HKLF	4				O3	1	0.256153	0.122894	0.587738
					11.00000		0.02147	0.02278	=
REM	exp_3621	in Pbcn / P2122					0.02537	0.00008	0.00046
REM	R1 =	0.0461	for	1513	Fo >	0.00114			
	4sig(Fo)	and	0.0528	for all	1810	data			
REM	43	parameters refined using		0					
		restraints			HKLF	4			
END									
WGHT		0.0740	4.6864		REM	exp_3621	in Pbcn / P2122		
REM	Highest difference peak	4.195,			REM	R1 =	0.0484	for	1513
	deepest hole	-3.192,	1-sigma level	0.485		4sig(Fo)	and	0.0551	for all
Q1	1	0.1824	0.3600	0.6914	11.00000				
0.05		4.19			END				
Q2	1	0.0000	0.5563	0.2500	10.50000	WGHT		0.0873	4.7910
0.05		3.41			REM	Highest difference peak	4.299,		
Q3	1	0.1673	-0.0551	0.7434	11.00000		deepest hole	-3.252,	1-sigma level
0.05		3.34			Q1	1	0.1822	0.3594	0.6926
Q4	1	0.1663	0.2667	0.7484	11.00000	0.05	4.30		
0.05		2.99			Q2	1	0.0000	0.5565	0.2500
Q5	1	0.1653	0.1643	0.7375	11.00000	0.05	3.53		
0.05		1.92			Q3	1	0.1673	-0.0554	0.7435
					0.05	3.46			

Q6	1	0.3291	0.1385	0.7506	11.00000	Q4	1	0.1662	0.2677	0.7486	11.00000
0.05	1.92					0.05	3.20				
Q7	1	0.0000	0.3324	0.2500	10.50000	Q5	1	0.1504	0.3568	0.6874	11.00000
0.05	1.91					0.05	3.04				
Q8	1	0.0000	0.1352	0.7500	10.50000	Q6	1	0.0000	0.3326	0.2500	10.50000
0.05	1.80					0.05	2.00				
Q9	1	0.0000	0.2398	0.2500	10.50000	Q7	1	0.1653	0.1641	0.7375	11.00000
0.05	1.60					0.05	1.99				
Q10	1	0.1628	0.5340	0.7717	11.00000	Q8	1	0.3291	0.1384	0.7511	11.00000
0.05	1.57					0.05	1.98				
						Q9	1	0.0000	0.1352	0.7500	10.50000
						0.05	1.87				
						Q10	1	0.0000	0.2392	0.2500	10.50000
						0.05	1.75				

**APÊNDICE D – Refinamentos exp\_3741\_01b e exp\_3741\_01c**

<b>Exp_3741_01b</b>	<b>Exp_3741_01c</b>
TITL exp_3741 in Pbcn	TITL exp_3741 in Pbcn
CELL 0.71073 14.3468 5.7613 5.1236	CELL 0.71073 14.3468 5.7613 5.1236
90.000 90.000 90.000	90.000 90.000 90.000
ZERR 4.00 0.0006 0.0002 0.0002	ZERR 4.00 0.0006 0.0002 0.0002
0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.000
LATT 1 !Pbcn	LATT 1 !Pbcn
SYMM 1/2-X,1/2-Y,1/2+Z	SYMM 1/2-X,1/2-Y,1/2+Z
SYMM 1/2+X,1/2-Y,-Z	SYMM 1/2+X,1/2-Y,-Z
SYMM -X,+Y,1/2-Z	SYMM -X,+Y,1/2-Z
SFAC O NB FE MN TA	SFAC O 4.2977 16.4438 2.2263
UNIT 24 4 2 2 4	5.2614 1.7313 0.2415 = !O2-
MERG 2	1.7412 49.7371 0.2508 0.0110
FMAP 2	0.0060 32.5000 1.36000 15.9
PLAN 10	SFAC NB5+ FE2+ MN2+ TA5+
EADP FE1 MN1 FE2 MN2	UNIT 24 4 2 2 4
EADP TA2 NB2	MERG 2
EXYZ FE2 MN2	FMAP 2
SUMP 0.130 0.005 2 1 3 1	PLAN 10
L.S. 20	EADP FE1 MN1 FE2 MN2
WGHT 0.053700 5.180700	EADP TA2 NB2
EXTI 0.002575	EXYZ FE2 MN2
FVAR 2.53694 10.05980 10.12628	SUMP 0.130 0.005 2 1 3 1
FE1 3 10.000000 10.155968	L.S. 10
10.250000 10.01984 0.00646 0.00431	WGHT 0.069000 4.829500
=	EXTI 0.001335
0.00739 0.00000 -0.00045	FVAR 2.48658
0.00000	FE1 3 0.000000 0.186293 0.250000
MN1 4 10.000000 10.171510	10.01984 0.00594 0.00367 =
10.250000 10.59181 0.00646 0.00431	0.00678 0.00000 -0.00046
=	0.00000

0.00739	0.00000	-0.00045		MN1 4	0.000000	0.170551	0.250000
0.00000				10.57957	0.00594	0.00367	=
NB2 2	10.162416	10.326765		0.00678	0.00000	-0.00046	
10.751897	10.49980	0.00414	0.00223	0.00000			
=				NB2 2	0.162977	0.335280	0.751460
0.00417	-0.00010	0.00002		10.50621	0.00422	0.00001	=
0.00008				0.00407	0.00165	0.00017	
O1 1	10.095894	10.395704		0.00022			
10.435007	10.84132	0.01015	0.00671	O1 1	0.096050	0.395427	0.435611
=				10.76020	0.01022	0.00750	=
0.01225	0.00208	0.00200		0.01254	0.00207	0.00189	
0.00142				0.00127			
O2 1	10.080750	10.115970		O2 1	0.080670	0.116246	0.906254
10.906349	10.84707	0.00853	0.00612	10.75026	0.00840	0.00621	=
=				0.01229	0.00077	-0.00080	-
0.01236	0.00070	-0.00086	-	0.00121			
0.00120				O3 1	0.256209	0.123372	0.587820
O3 1	10.256230	10.123304		10.74359	0.00676	0.00592	=
10.587690	10.84614	0.00684	0.00592	0.01097	0.00020	-0.00023	-
=				0.00028			
0.01128	0.00018	-0.00033	-	TA2 5	0.163674	0.319094	0.765805
0.00027				10.29491	0.00422	0.00001	=
TA2 5	10.164106	10.325445		0.00407	0.00165	0.00017	
10.765697	10.29329	0.00414	0.00223	0.00022			
=				FE2 3	0.168839	0.334848	0.737497
0.00417	-0.00010	0.00002		10.05908	0.00594	0.00367	=
0.00008				0.00678	0.00000	-0.00046	
FE2 3	10.169289	10.332467		0.00000			
10.734962	10.05980	0.00646	0.00431	MN2 4	0.168839	0.334848	0.737497
=				10.12628	0.00594	0.00367	=
0.00739	0.00000	-0.00045		0.00678	0.00000	-0.00046	
0.00000				0.00000			

MN2 4 10.169289 10.332467	HKLF 4
10.734962 10.12628 0.00646 0.00431	
=	REM exp_3741 in Pbcn
0.00739 0.00000 -0.00045	REM R1 = 0.0462 for 2189 Fo >
0.00000	4sig(Fo) and 0.0537 for all 2586 data
HKLF 4	REM 50 parameters refined using 0
	restraints
REM exp_3741 in Pbcn	
REM R1 = 0.0452 for 2189 Fo >	END
4sig(Fo) and 0.0526 for all 2586 data	
REM 32 parameters refined using 0	WGHT 0.0569 5.7473
restraints	REM Highest difference peak 5.444,
	deepest hole -4.992, 1-sigma level 0.580
END	Q1 1 0.1643 0.3235 0.8644 11.00000
	0.05 5.44
WGHT 0.0547 4.9575	Q2 1 0.1601 0.4419 0.7549 11.00000
REM Highest difference peak 5.991,	0.05 4.89
deepest hole -4.497, 1-sigma level 0.568	Q3 1 0.0000 0.5499 0.2500 10.50000
Q1 1 0.1637 0.3266 0.8606 11.00000	0.05 4.81
0.05 5.99	Q4 1 0.1629 0.2157 0.7630 11.00000
Q2 1 0.0000 0.5496 0.2500 10.50000	0.05 4.59
0.05 4.95	Q5 1 0.0000 0.1400 0.7500 10.50000
Q3 1 0.1629 0.2120 0.7635 11.00000	0.05 4.32
0.05 4.83	Q6 1 0.3305 0.1401 0.7444 11.00000
Q4 1 0.1607 0.4408 0.7572 11.00000	0.05 4.02
0.05 4.65	Q7 1 0.1683 -0.0530 0.7438 11.00000
Q5 1 0.3314 0.1404 0.7469 11.00000	0.05 3.64
0.05 4.37	Q8 1 0.0000 0.0387 0.2500 10.50000
Q6 1 0.0000 0.1403 0.7500 10.50000	0.05 3.03
0.05 4.22	Q9 1 0.1541 0.3302 0.6617 11.00000
Q7 1 0.1673 -0.0501 0.7472 11.00000	0.05 2.99
0.05 4.21	



**APÊNDICE E – Refinamentos exp\_3741\_01c e exp\_3621\_122b**

<b>Exp_3741_01c</b>	<b>Exp_3621_122b</b>
TITL exp_3741 in Pbcn	TITL exp_3621 in Pbcn
CELL 0.71073 14.3468 5.7613 5.1236	CELL 0.71073 14.3468 5.7613 5.1236
90.000 90.000 90.000	90.000 90.000 90.000
ZERR 4.00 0.0006 0.0002 0.0002	ZERR 4.00 0.0006 0.0002 0.0002
0.000 0.000 0.000	0.000 0.000 0.000
LATT 1 !Pbcn	LATT 1 !Pbcn
SYMM ½-X,1/2-Y,1/2+Z	SYMM 1/2-X,1/2-Y,1/2+Z
SYMM ½+X,1/2-Y,-Z	SYMM 1/2+X,1/2-Y,-Z
SYMM -X,+Y,1/2-Z	SYMM -X,+Y,1/2-Z
SFAC O 4.2977 16.4438 2.2263	SFAC O 4.2977 16.4438 2.2263
5.2614 1.7313 0.2415 = !O2-	5.2614 1.7313 0.2415 = !O2-
1.7412 49.7371 0.2508 0.0110	1.7412 49.7371 0.2508 0.0110
0.0060 32.5000 1.36000 15.9	0.0060 32.5000 1.36000 15.9
SFAC NB5+ FE2+ MN2+ TA5+	SFAC NB5+ FE2+ MN2+ TA5+
UNIT 24 4 2 2 4	UNIT 24 4 2 2 4
MERG 2	MERG 2
FMAP 2	FMAP 2
PLAN 10	PLAN 10
EADP FE1 MN1 FE2 MN2	EADP FE1 MN1 FE2 MN2
EADP TA2 NB2	EADP TA2 NB2
EXYZ FE2 MN2	EXYZ FE2 MN2
SUMP 0.130 0.005 2 1 3 1	L.S. 10
L.S. 10	WGHT 0.051900 2.887300
WGHT 0.069000 4.829500	EXTI 0.001732
EXTI 0.001335	FVAR 2.52601
FVAR 2.48658	FE1 3 0.000000 0.198021 0.250000
FE1 3 0.000000 0.186293 0.250000	10.01984 0.00810 0.00504 =
10.01984 0.00594 0.00367 =	0.00897 0.00000 -0.00064
0.00678 0.00000 -0.00046	0.00000
0.00000	



MN1 4 0.000000 0.170551 0.250000	MN1 4 0.000000 0.170414 0.250000
10.57957 0.00594 0.00367 =	10.57957 0.00810 0.00504 =
0.00678 0.00000 -0.00046	0.00897 0.00000 -0.00064
0.00000	0.00000
NB2 2 0.162977 0.335280 0.751460	NB2 2 0.162558 0.334893 0.751581
10.50621 0.00422 0.00001 =	10.50621 0.00591 0.00166 =
0.00407 0.00165 0.00017	0.00596 0.00180 0.00029
0.00022	0.00031
O1 1 0.096050 0.395427 0.435611	O1 1 0.095956 0.395557 0.435502
10.76020 0.01022 0.00750 =	10.76020 0.01182 0.01057 =
0.01254 0.00207 0.00189	0.01548 0.00301 0.00264
0.00127	0.00034
O2 1 0.080670 0.116246 0.906254	O2 1 0.080552 0.116341 0.906936
10.75026 0.00840 0.00621 =	10.75026 0.01098 0.01020 =
0.01229 0.00077 -0.00080 -	0.01400 0.00057 -0.00085 -
0.00121	0.00215
O3 1 0.256209 0.123372 0.587820	O3 1 0.256422 0.123125 0.588041
10.74359 0.00676 0.00592 =	10.74359 0.00969 0.00838 =
0.01097 0.00020 -0.00023 -	0.01195 0.00036 0.00019
0.00028	0.00017
TA2 5 0.163674 0.319094 0.765805	TA2 5 0.163966 0.318802 0.766547
10.29491 0.00422 0.00001 =	10.29491 0.00591 0.00166 =
0.00407 0.00165 0.00017	0.00596 0.00180 0.00029
0.00022	0.00031
FE2 3 0.168839 0.334848 0.737497	FE2 3 0.169941 0.337029 0.736403
10.05908 0.00594 0.00367 =	10.05908 0.00810 0.00504 =
0.00678 0.00000 -0.00046	0.00897 0.00000 -0.00064
0.00000	0.00000
MN2 4 0.168839 0.334848 0.737497	MN2 4 0.169941 0.337029 0.736403
10.12628 0.00594 0.00367 =	10.12628 0.00810 0.00504 =
0.00678 0.00000 -0.00046	0.00897 0.00000 -0.00064
0.00000	0.00000

<p>HKLF 4</p> <p>REM exp_3741 in Pbcn</p> <p>REM R1 = 0.0462 for 2189 Fo &gt; 4sig(Fo) and 0.0537 for all 2586 data</p> <p>REM 50 parameters refined using 0 restraints</p> <p>END</p> <p>WGHT 0.0569 5.7473</p> <p>REM Highest difference peak 5.444, deepest hole -4.992, 1-sigma level 0.580</p> <p>Q1 1 0.1643 0.3235 0.8644 11.00000 0.05 5.44</p> <p>Q2 1 0.1601 0.4419 0.7549 11.00000 0.05 4.89</p> <p>Q3 1 0.0000 0.5499 0.2500 10.50000 0.05 4.81</p> <p>Q4 1 0.1629 0.2157 0.7630 11.00000 0.05 4.59</p> <p>Q5 1 0.0000 0.1400 0.7500 10.50000 0.05 4.32</p> <p>Q6 1 0.3305 0.1401 0.7444 11.00000 0.05 4.02</p> <p>Q7 1 0.1683 -0.0530 0.7438 11.00000 0.05 3.64</p> <p>Q8 1 0.0000 0.0387 0.2500 10.50000 0.05 3.03</p> <p>Q9 1 0.1541 0.3302 0.6617 11.00000 0.05 2.99</p>	<p>HKLF 4</p> <p>REM exp_3621 in Pbcn</p> <p>REM R1 = 0.0349 for 1513 Fo &gt; 4sig(Fo) and 0.0418 for all 1810 data</p> <p>REM 50 parameters refined using 0 restraints</p> <p>END</p> <p>WGHT 0.0504 2.9276</p> <p>REM Highest difference peak 3.663, deepest hole -3.581, 1-sigma level 0.408</p> <p>Q1 1 0.0000 0.5582 0.2500 10.50000 0.05 3.66</p> <p>Q2 1 0.1680 -0.0569 0.7413 11.00000 0.05 3.18</p> <p>Q3 1 0.1654 0.1701 0.7459 11.00000 0.05 2.18</p> <p>Q4 1 0.0000 0.1372 0.7500 10.50000 0.05 2.12</p> <p>Q5 1 0.0000 0.3327 0.2500 10.50000 0.05 1.98</p> <p>Q6 1 0.3277 0.1391 0.7446 11.00000 0.05 1.89</p> <p>Q7 1 0.0000 0.4160 0.2500 10.50000 0.05 1.65</p> <p>Q8 1 0.1700 0.2660 0.7535 11.00000 0.05 1.54</p> <p>Q9 1 0.1649 0.5351 0.7657 11.00000 0.05 1.50</p>
--	--

Q10	1	0.0000	0.3097	0.2500	10.50000	Q10	1	0.0770	0.3449	0.4042	11.00000
0.05	2.22					0.05	1.43				



## On the use of Hirshfeld surfaces for estimating atomic charges in ionic species: crystal structure of the natural ilmenite ( $\text{Mg}_{0.4168}\text{Fe}_{0.5832}\text{TiO}_3$ )

Leandro Fernandes de Almeida and Bernardo Lages Rodrigues\*

Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. \*Correspondence e-mail: bernardo@qui.ufmg.br

Received 4 June 2022  
Accepted 23 September 2022

Edited by A. G. Oliver, University of Notre Dame, USA

**Keywords:** ilmenite; geikielite; Hirshfeld surface; crystal structure; ionic charge; structure refinement.

**CCDC reference:** 2209182

**Supporting information:** this article has supporting information at [journals.iucr.org/c](https://journals.iucr.org/c)

We performed an analysis by single-crystal X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM), aiming to solve and refine the structure of an ilmenite single crystal  $[(\text{Fe}_{0.5832}\text{Mg}_{0.4168})\text{TiO}_3]$  from the city of Ovidor (Goiás, Brazil). Hirshfeld partition was used to explore the values of  $w(r)$ ,  $d_{\text{norm}}$  and curvedness that achieve complementary surfaces for neighbouring atoms in this ionic system, and the subsequent impact on the charge distribution, allowing the ionic radius and the charges of the ilmenite sample to be modelled.

### 1. Introduction

The crystal structure of ilmenite (ideally  $\text{FeTiO}_3$ ) was first described by Barth & Posnjak (1934). According to these authors, the mineral has a corundum structure type. The mineral is isomorphous with hematite, with the change from a  $\text{Ti}^{4+}$  site in ilmenite to an  $\text{Fe}^{3+}$  site in hematite in such a way that ideally the remaining cationic site is  $\text{Fe}^{2+}$  in ilmenite and  $\text{Fe}^{3+}$  in hematite. Ilmenite and hematite form a solid solution at high temperature (above 950 °C), while at room temperature, the excess Fe/Ti is exsolved on the surface of the crystals (Klein & Hurlbut, 1993), generating relatively pure crystals of both minerals. Beyond this, it is common that Mg and/or Mn substitute Fe in ilmenite, forming a solid solution between the three minerals, *i.e.* ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), geikielite ( $\text{MgTiO}_3$ ) and pyrophanite ( $\text{MnTiO}_3$ ).

Interestingly, the anisotropic compression of ilmenite was observed with a behaviour somehow distinct from the almost isotropic compressed hematite. For ilmenite, the compression is along the *a* direction and is probably constrained by the most rigid polyhedra around the Ti atoms (Wechsler & Prewitt, 1984).

Belokoneva *et al.* (1978) refined X-ray data collected on a natural ilmenite sample and modelled two cationic sites with similar charges.

Beyond our planet, ilmenite was also found in basalt samples from the moon (Raymond & Wenk, 1971) and Mars (Herd, 2006). From samples taken from the moon during the Apollo missions, single-crystal studies were made and the structure was determined to be analogous to ilmenite on Earth.

Additionally, the ilmenite structure has been used in quantum calculations, which showed the differential occupation of orbitals according to the bonding direction and the charge sharing between oxygen and titanium (Wilson *et al.*, 2005).

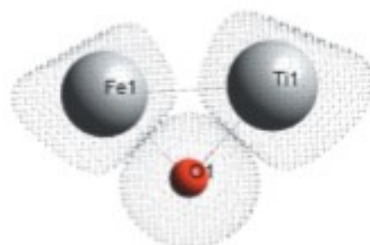


Table 1  
Chemical composition by SEM of the ilmenite single crystal.

Oxide	Wt (%)	$s^{\sigma}$	Points
TiO <sub>2</sub>	55.76	1.25	30
FeO	33.53	1.03	30
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.43	0.19	30
MgO	8.63	0.97	30
SiO <sub>2</sub>	0.09	0.06	30
MnO	3.03	0.17	30

Note: ( $s$ ) the standard deviation value refers to the dispersion estimate of chemical composition over the analyzed crystal surface.

### 1.1. The Hirshfeld stockholder concept and chemical bonding

Hirshfeld (1977) defined the weight function

$$w_i(r) = \frac{\rho_i^{\text{at}}(r)}{\rho^{\text{mol}}(r)},$$

which establishes the contributions of each atom  $i$  to the electron density in a point at  $r$  of a molecule.  $w_i(r)$  can take a value from 0 to 1 and the Hirshfeld surface around one molecular fragment is defined as the conjunction of points defining a surface where the contribution to the electron density from the atoms inside the surface is equal to the contributions of the atoms outside the surface (Spackman & Jayatilaka, 2009). In other words, the set of points  $i$  for which  $w_i(r) = 0$  is the Hirshfeld surface for atom  $i$  in a molecule. Similarly, it is possible to define the Hirshfeld surface of a molecule  $i$  (or a molecular fragment  $i$ ) in a crystal as the surface formed by points for which:

$$w_i(r) = \frac{\rho_i^{\text{frag}}(r)}{\rho^{\text{mocrystal}}(r)} = 0.5 \quad (1)$$

Hirshfeld surface analysis is being explored with success for various purposes in molecular crystals, with highlights being the analysis of intermolecular interaction regions and binding energies (Spackman *et al.*, 2021), as well as the study of chemical bonds in transition-metal complexes (Pinto *et al.*, 2019). For ionic solids, this approach is not common since the

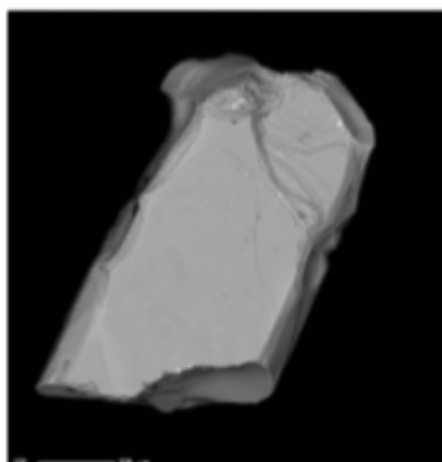


Figure 1  
SEM image of the analyzed ilmenite single crystal.

Table 2  
Experimental details.

<b>Crystal data</b>	
Chemical formula	Mg <sub>0.50</sub> Fe <sub>1.50</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>18</sub>
$M_r$	831.65
Crystal system, space group	Trigonal, $R\bar{3}$
Temperature (K)	293
$a, c$ (Å)	5.08348 (5), 14.01305 (12)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	313.61 (1)
$Z$	1
<b>Radiation type</b>	
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	Mo $K\alpha$
Crystal size (mm)	7.77
	0.30 × 0.15 × 0.10
<b>Data collection</b>	
Diffractometer	Rigaku Xcalibur Gemini ultra with an Atlas detector
Absorption correction	Multi-scan (CrysAlis PRO; Rigaku OD, 2018)
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.239, 0.430
No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections	15715, 584, 545
$R_{\text{int}}$	0.048
( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	1.000
<b>Refinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.023, 0.060, 1.29
No. of reflections	582
No. of parameters	18
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.54, -1.25

Computer programs: CrysAlis PRO (Rigaku OD, 2018), SHELXT (Sheldrick, 2015a), SHELXL2014 (Sheldrick, 2015b) and ORTEP-3 for Windows (Parrugia, 2012).

calculated Hirshfeld surfaces do not touch each other (Pendás *et al.*, 2002). The homolytic feature of the Hirshfeld surfaces make it difficult to use these surfaces [for which  $w_i(r) = 0.5$ ] to interpret strong charge-transfer interactions such as ionic bonds. In these cases, the use of surfaces with  $w_i(r) \neq 0.5$  should be useful to evaluate charge transfer following the Hirshfeld stockholder concept.

Following the above discussion, this work uses Hirshfeld concepts (such as the stockholder concept, surface curvedness and shape index) to estimate the properties, such as ionic radii and charge, of the ionic mineral ilmenite, *i.e.* (Fe,Mg)TiO<sub>3</sub>.

## 2. Experimental

### 2.1. Sample selection and sorting

Rock fragments were collected near the location (−18.157097 S, −47.810697 W) in the city of Ovidor, Goiás, Brazil. Single crystals were obtained from these fragments by manual sorting using optical microscopy. Furthermore, fast X-ray data collection was used to determine the unit cell and characterize the crystals. Afterward, one good single crystal was selected for WDS (X-ray wavelength dispersive spectrometry) microprobe analysis and for the X-ray diffraction experiment.

### 2.2. WDS microprobe

The WDS microprobe experiment was executed on a JEOL JXA 8900RL equipped with a WDS/ED microprobe. During the WDS experiment, the chemical composition of the sample



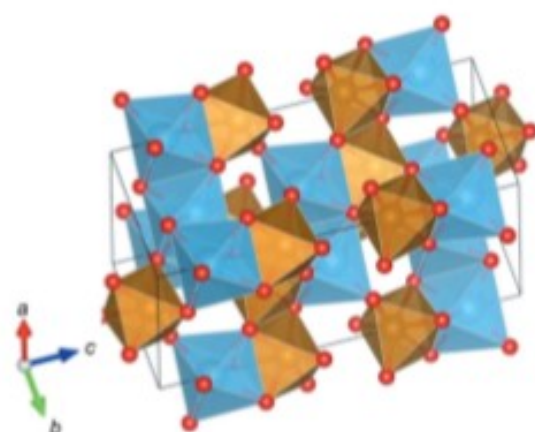


Figure 2  
Ilmenite's Pauling structure, with Mg/Fe octahedra in brown, Ti octahedra in blue and oxygen in red.

was analyzed by the emitted X-rays during the electronic excitation by the SEM (scanning electronic microscopy) experiment (Fig. 1 and Table 1). The sample was scanned to determine the chemical composition and single-crystal homogeneity.

### 2.3. Single-crystal X-ray diffraction

The selected single crystal was analyzed on a Rigaku SuperNova X-ray diffractometer. The data collection was carried out at room temperature, prioritizing high statistical significance and coverage of the whole sphere. Regardless of being a natural sample, the single crystal showed sharp and intense reflections, without the formation of rings or other relevant artifacts visible on the area detector. Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2.

## 3. Discussion

### 3.1. Structure solution and refinement

The structure solution and refinement lead to the models shown in Tables 2 and 3; the best refinement results were obtained for a structure of substituted ilmenite, with iron, magnesium and titanium in the model yielding a 0.5832:0.4168

Table 3

Atomic parameters for the ilmenite single crystal.

Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Site occupancy	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Fe	0.00000	0.00000	0.35436 (17)	0.19439	0.00171 (8)
Mg	0.00000	0.00000	0.3533 (7)	0.13894	0.00171 (8)
Ti	0.00000	0.00000	0.14423 (2)	0.33333	0.00926 (8)
O	0.29407 (16)	-0.02234 (16)	0.25430 (5)	1.00000	0.00675 (11)

Table 4

Metal–oxygen distances (Å) for the refined structure of ilmenite.

Bond	Fe–O	Mg–O	Ti–O
<i>M</i> –O <sub>min</sub>	1.875 (2)	1.881 (4)	2.0655 (7)
<i>M</i> –O <sub>max</sub>	2.094 (2)	2.084 (6)	2.1900 (7)
<i>M</i> –O <sub>average</sub>	1.984 (2)	1.983 (5)	2.1278 (7)

ratio of Fe:Mg. Refinements considering manganese and niobium were tried as well, but with worse results regarding *R* [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] and *S*. Reflections with  $\sin(\theta)/\lambda < 1.00 \text{ \AA}^{-1}$  ( $\theta < 45.29^\circ$ ) were considered for the refinements.

The refined structure shows distorted coordination octahedra for both the Fe/Mg and the Ti sites, with more pronounced distorted geometry for the Fe/Mg sites. The polyhedral structure is composed of different cation octahedra (Fe/Mg brown and Ti blue); neighbouring octahedra of different cation types share edges, while neighbouring octahedra of the same cation type share faces (Fig. 2). Each O atom is bonded to two different cations that share octahedral edges (shorter bonding distance) and to two other cations that share octahedral faces (longer bonding distance) (Table 4).

### 3.2. Hirshfeld surface analysis

The Hirshfeld surface analysis was carried out using the *CrystalExplorer* (Version 17) software (Spackman *et al.*, 2021). One recurrent problem with the application of Hirshfeld surface analysis to ionic solids is that the surfaces do not show the complementary behaviour seen for molecular crystalline structures, appearing with pronounced gaps between the cations and anions when the surfaces are plotted separately (Pendás *et al.*, 2002). In the present study, the Hirshfeld surfaces [ $w(r) = 0.5$ ] of each atom in a bonded *M*–O pair do

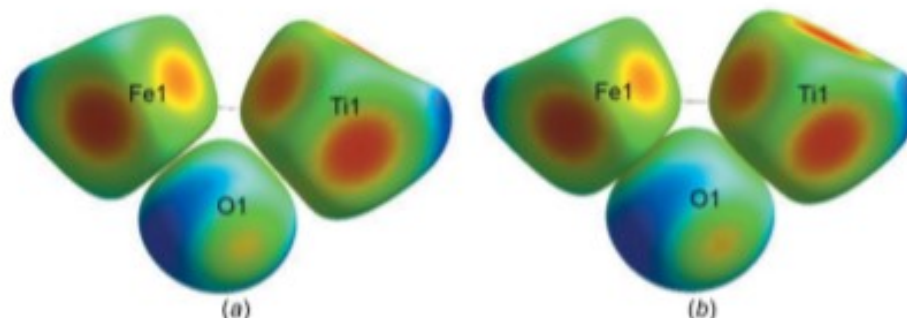


Figure 3  
Hirshfeld surfaces for the metal and O atoms of ilmenite plotted separately for (a)  $w(r) = 0.5$  and (b) optimized  $w(r)$ , with surface colours representing the distance of the surface to the respective atom ranging from red for the closest distance to blue for the longest distance.

Table 5  
Hirshfeld surface [ $w(r) = 0.5$ ] parameters for the FeTiO<sub>3</sub> model (pure ilmenite).

Atom	Volume (Å <sup>3</sup> )	Area (Å <sup>2</sup> )	Globularity	Sphericity
Fe	7.92	21.43	0.897	0.004
Ti	9.74	24.16	0.913	0.002
O	5.74	15.74	0.985	0.005

Table 6  
Hirshfeld surface [ $w(r) = 0.5$ ] parameters for the MgTiO<sub>3</sub> model (pure geikielite).

Atom	Volume (Å <sup>3</sup> )	Area (Å <sup>2</sup> )	Globularity	Sphericity
Mg	2.45	9.00	0.978	0.001
Ti	10.92	27.15	0.877	0.005
O	7.39	18.53	0.990	0.003

Table 7

Table 9  
Comparison between van der Waals and ionic radii for the target system atoms.

Atom	Ion	Ionic radius (Å) <sup>a</sup>	Crystal radius (Å) <sup>b</sup>	van der Waals radius (Å) <sup>c</sup>
Fe	Fe <sup>2+</sup>	0.78	0.92	1.96
Mg	Mg <sup>2+</sup>	0.72	0.86	1.41
Ti	Ti <sup>4+</sup>	0.605	0.745	2.14
O	O <sup>2-</sup>	1.22	1.36	1.47

Notes: (a) Pauling ionic radius. (b) Ionic radius in crystalline solids as determined by Shannon & Prewitt (1969). (c) van der Waals radius for the neutral atom.

pronounced in comparison to van der Waals radii (Table 9). In our work, we used the crystal radius reported by Shannon & Prewitt (1969) as the first estimate of the radii of the species.

With the recalculated  $d_{norm}^*$  values, we see that in this system the bonding point is systematically inside the Hirshfeld surface of the cation; this is due to the cationic radius being shorter than the radius of the corresponding Hirshfeld surface. Also, the ‘curvedness’ of the surfaces in the bond axis is quite different for the surfaces of the cations and the anions (Fig. 5 and Table 7). In this way, we herein propose a model to consider the charge transfer on the ionic system ilmenite. The model is based on the Hirshfeld stockholder concept and is described below.

3.2.1. The calculation of complementary values of  $w(r)$ . For each  $M-O$  bond axis, the  $d_{norm}$  value indicates that the Hirshfeld surfaces [ $w(r) = 0.5$ ] for  $M$  and O do not touch each other. Furthermore, the curvedness indicates that the surfaces are not complementary. For the surfaces to be complementary, it is necessary to adapt consistently the volume of the surfaces; in our approach, we looked for new values of  $w(r)$  where the surface calculated around each cation and its neighbouring anion have the same modulus of  $d_{norm}^*$  (surfaces in contact) and the same curvedness (geometrically complementary). The procedure considers a model for the charge transfer between each metal cation to its neighbouring oxygen anions to calculate the modified weight functions for the ions.

Table 8  
Directional Hirshfeld surface properties in different bond directions for the MgTiO<sub>3</sub> model.

Bond axis <sup>a</sup>	$d_i$ (Å)	$d_e$ (Å)	$d_{norm}$	$d_{norm}^{*b}$	Shape	Curvedness
Mg–O <sub>max</sub>	0.8083	1.2851	−0.6873	−0.0050	0.8811	−0.7978
O <sub>max</sub> –Mg	1.2031	0.8916	−0.6931	−0.1521	0.7645	−0.9541
Mg–O <sub>min</sub>	0.7400	1.1461	−0.8183	0.0177	0.8917	−0.8278
O <sub>min</sub> –Mg	1.0371	1.1559	−0.7397	−0.5815	0.8946	−1.0915
Ti–O <sub>min</sub>	1.0664	1.0067	−0.8045	0.6912	−0.7669	−2.0222
O <sub>min</sub> –Ti	1.1175	0.7705	−0.8213	−0.2125	−0.5671	−1.6507
Ti–O <sub>max</sub>	1.1264	1.0710	−0.7325	0.7244	−0.6349	−1.9917
O <sub>max</sub> –Ti	0.9883	1.0821	−0.8088	−0.7258	0.9402	−1.3490

Notes: (a) Hirshfeld surface plotted centred in the first atom and parameters obtained in the direction of the second atom. For the bond axis with ‘O<sub>max</sub>’, the oxygen anion has the shorter bond distance, and for ‘O<sub>min</sub>’, the oxygen anion has the longer bond distance. (b) Recalculated  $d_{norm}^*$  using the ionic radius.

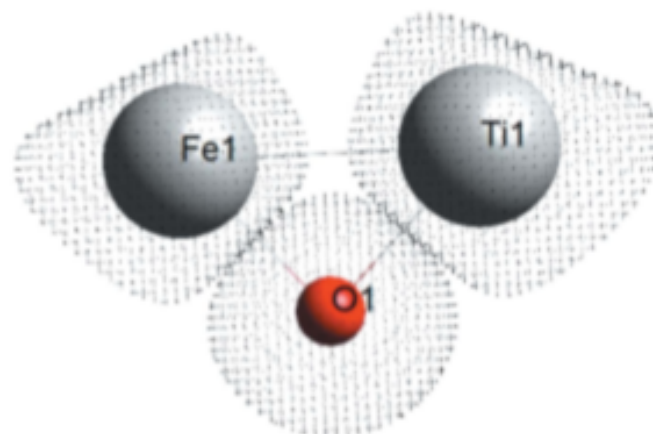


Figure 6  
Modified Hirshfeld surfaces with optimized  $w(r)$  values for the cations and anions of ilmenite plotted separately as dots for better visualization of the contact regions of the surfaces.

Hirshfeld surfaces are represented by closed volumes with a characteristic electron density defined for  $w(r) = 0.5$ . For the electronic charge inside the surface, we can define a charge factor:

$$F_{charge} = \frac{Z}{Z + e^-} \quad (2)$$

where  $Z$  is the element atomic number and  $e^-$  is the transferred number of electrons (positive for anions and negative for cations).

For the modified Hirshfeld surface in this study, we can then define the new value for the weighting constant  $w(r)$  using the formula:

$$w(r) = \frac{1}{2} F_{charge} \quad (3)$$

The modified Hirshfeld surface for cations [ $w(r) > 0$ ] surrounds a smaller volume than the original Hirshfeld surface (HS) of its neutral atom counterpart [for which  $F_{charge} = 1$  and  $w(r) = 0.5$ ]. Similarly, the modified Hirshfeld surfaces for



Table 10

Derived parameters from Hirshfeld surface analysis from a natural ilmenite sample – pure ilmenite fragment.

Ion	Bond axis <sup>a</sup>	Base $w(r)^b$	Base $d_{\text{norm}}^{*b,c}$	Base curvedness <sup>b</sup>	$w(r)^d$	Curvedness <sup>d</sup>	$d_{\text{norm}}^*$ modulus <sup>c,d</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Fe–O <sub>Min</sub>	0.5417	0.3318	–2.3512	0.5474	–2.2749	0.3303
O <sup>2-</sup>	O <sub>Min</sub> –Fe	0.4000	–0.3204	–2.5226	0.4135		
Fe <sup>2+</sup>	Fe–O <sub>Max</sub>	0.5417	0.3628	–2.3423	0.5739	–1.6074	0.3340
O <sup>2-</sup>	O <sub>Max</sub> –Fe	0.4000	–0.3800	–1.3523	0.3434		
Ti <sup>4+</sup>	Ti–O <sub>Max</sub>	0.6111	0.6002	–1.4313	0.5233	–1.8016	0.6547
O <sup>2-</sup>	O <sub>Max</sub> –Ti	0.4000	–0.7016	–1.3620	0.4171		
Ti <sup>4+</sup>	Ti–O <sub>Min</sub>	0.6111	0.5841	–1.6829	0.5685	–1.9858	0.6269
O <sup>2-</sup>	O <sub>Min</sub> –Ti	0.4000	–0.6408	–1.9198	0.3710		

Notes: (a) Hirshfeld surface plotted centred in the first atom and parameters obtained in the direction of the second atom. For the bond axis with 'O<sub>Min</sub>', the oxygen–metal bond distance is the smaller, and for 'O<sub>Max</sub>', the oxygen–metal bond distance is the greater. (b) Values of  $w(r)$ ,  $d_{\text{norm}}^*$  and curvedness obtained using the standard ionic charges for the Hirshfeld surface build. (c) Recalculated  $d_{\text{norm}}^*$  using the ionic radius. (d) Values of  $w(r)$ ,  $d_{\text{norm}}^*$  and curvedness obtained for complementary surfaces between neighbouring cations and anions.

Table 11

Derived parameters from Hirshfeld surface analysis from a natural ilmenite sample – geikielite fragment.

Ion	Bond axis <sup>a</sup>	Base $w(r)^b$	Base $d_{\text{norm}}^{*b,c}$	Base curvedness <sup>b</sup>	$w(r)^d$	Curvedness <sup>d</sup>	$d_{\text{norm}}^*$ modulus <sup>c,d</sup>
Mg <sup>2+</sup>	Mg–O <sub>Max</sub>	0.6000	–0.0436	–0.5827	0.3558	–1.0658	0.2033
O <sup>2-</sup>	O <sub>Max</sub> –Mg	0.4000	0.0002	–1.0815	0.4135		
Mg <sup>2+</sup>	Mg–O <sub>Min</sub>	0.6000	–0.0842	–0.5560	0.3558	–0.3240	0.0628
O <sup>2-</sup>	O <sub>Min</sub> –Mg	0.4000	–0.0587	–1.5264	0.4555		
Ti <sup>4+</sup>	Ti–O <sub>Max</sub>	0.6111	0.6167	–1.6574	0.5874	–1.7974	0.8825
O <sup>2-</sup>	O <sub>Max</sub> –Ti	0.4000	–0.6909	–1.5163	0.3463		
Ti <sup>4+</sup>	Ti–O <sub>Min</sub>	0.6111	0.5927	–1.7522	0.5699	–2.2565	0.8646
O <sup>2-</sup>	O <sub>Min</sub> –Ti	0.4000	–0.6370	–2.1884	0.3916		

Notes: (a) Hirshfeld surface plotted centred in the first atom and parameters obtained in the direction of the second atom. For the bond axis with 'O<sub>Min</sub>', the oxygen–metal bond distance is the smaller, and for 'O<sub>Max</sub>', the oxygen–metal bond distance is the greater. (b) Values of  $w(r)$ ,  $d_{\text{norm}}^*$  and curvedness obtained using the standard ionic charges for the Hirshfeld surface build. (c) Recalculated  $d_{\text{norm}}^*$  using the ionic radius. (d) Values of  $w(r)$ ,  $d_{\text{norm}}^*$  and curvedness obtained for complementary surfaces between neighbouring cations and anions.

anions surround a higher volume than the original neutral atom counterpart HS (Fig. 6).

In our approach, we searched for the values of  $w(r)$  that coincide with the values for curvedness and  $d_{\text{norm}}^*$  obtained for the metal and O atoms in each bonding direction. In this search, we adopted the charge-transfer model described above to calculate  $w(r)$  for each bond direction. We varied the values for each atom and obtained the modified  $w(r)$  value at the intercept of the metal and oxygen curves (Figs. 5, 7 and 8).

It is important to note that the modified Hirshfeld surface volume, shape or radius does not coincide with the surfaces of neutral species, for which  $w(r) = 0.5$ . The corrected  $d_{\text{norm}}^*$  value ( $d_{\text{norm}}^*$ ) is an estimate of the normalized distance from the Hirshfeld surface to the point where effectively the cation and anion touch each other. For the modified surfaces plotted here, the volume generated by the effective ionic radius of the cation is inside the original Hirshfeld surface for the metal. On the other hand, the surface generated for the anion surrounds the original Hirshfeld surface for the O atom and intercepts the Hirshfeld surface of the cation.

The boundary of the surface depends on the electron-density contributions inside and outside the surface, preventing a straightforward application of the ionic radius as we would need a more detailed model of bonding and radius anisotropy.

For bond lengths ( $d_i + d_c$ ) near the sum of the classical ionic radii, the curvedness is an almost linear function of  $d_{\text{norm}}^*$ , so it is straightforward to determine the values of  $w(r)$  for which the cation and anion surfaces have the same curvedness and modulus of  $d_{\text{norm}}^*$ . As the bond lengths diverge from the sum of nominal ionic radii, this relationship loses linearity due to problems in the charge distribution and anisotropy of the ionic radii.

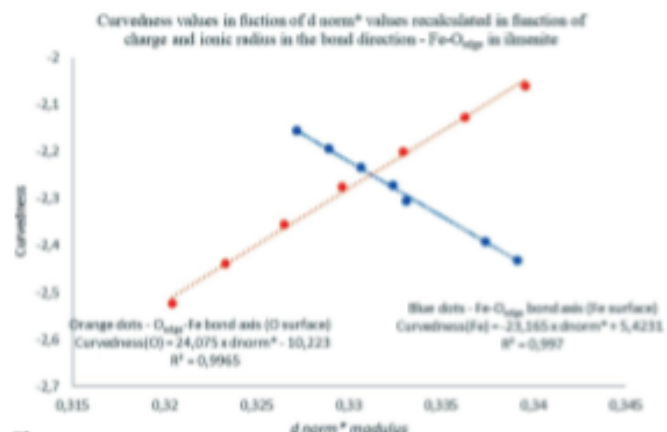


Figure 8  
Convergent values of  $d_{\text{norm}}^*$  and curvedness for the Fe–O<sub>Max</sub> bond axis used to calculate the optimal  $w(r)$  values in the ilmenite single crystal.



Table 12  
Derived parameters from Hirshfeld surface analysis from a natural ilmenite sample – pure ilmenite/geikielite models.

Ion	Pure ilmenite model			Geikielite model		
	$R_{DMs}^a$	$R_{DMs}^b$	Charge	$R_{DMs}^a$	$R_{DMs}^b$	Charge
Fe <sup>2+</sup>	0.6048	0.6677	2.27	–	–	–
Mg <sup>2+</sup>	–	–	–	0.8362	0.8362	1.77
Ti <sup>4+</sup>	0.7830	0.6145	2.69	0.5218	–	3.31
O <sup>2-</sup> (M <sup>2+</sup> octahedra)	1.2796	1.2702	–1.70	1.3278	1.4756	–1.65
O <sup>2-</sup> (M <sup>4+</sup> octahedra)	1.2735	1.4525	–	1.5653	–	–

Notes: (a) ion–surface distance in the direction of the longer bond distance; (b) ion–surface distance in the direction of the shorter bond distance.

Table 13  
Comparison data for rutile TiO<sub>2</sub>.

Ion	Charge – Hartree–Fock computational method <sup>a</sup>	Charge – Hartree–Fock computational method <sup>b</sup>	Charge – Hirshfeld surface analysis
Ti <sup>4+</sup>	2.75	2.6	3.41
O <sup>2-</sup>	–1.38 <sup>c</sup>	–1.3	–1.75

Notes: (a) from Reinhardt *et al.* (1996); (b) from Silvi *et al.* (1991); (c) obtained by charge balance from Silvi *et al.* (1991).

For purposes of mathematical simplicity, in our work, we used for calculation only the bond axis and  $w(r)$  intervals where  $d_{norm}^*$  behaved like a linear function of curvedness. Working with the surfaces showed that a quasi-linear relationship appears only in some bonding directions in a small range of  $w(r)$ .

Also, the relationships of curvedness between the cations and anions obtained were better for Fe than for Ti and Mg. In ilmenites, this discrepancy in the behaviour between Ti<sup>4+</sup> and Fe<sup>2+</sup> could be due to the fact that Fe<sup>2+</sup> has occupied 3d orbitals in the high field and Ti<sup>4+</sup> has lost all 3d and 4s electrons.

Tables 10 and 11 show the  $w(r)$ ,  $d_{norm}^*$  and curvedness values for the Hirshfeld surfaces with  $w(r)$  calculated from the standard ionic charges (Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> and O<sup>2-</sup>) – identified as base  $w(r)$ , base  $d_{norm}^*$  and base curvedness – and  $w(r)$ ,  $d_{norm}^*$  and curvedness for complementary Hirshfeld surfaces between the cation–anion pair in the same bond axis. Although the surfaces are remarkably close when  $w(r)$  is calculated using the standard charges, we can see that there are differences in curvedness and  $d_{norm}^*$  between the cations and anions.

In possession of the optimal  $w(r)$  and curvedness values shown in Tables 10 and 11, it is possible to make a rough

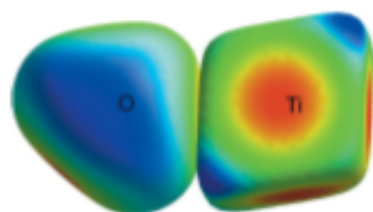


Figure 9  
Hirshfeld surfaces with optimized  $w(r)$  values for the cations and anions of rutile plotted separately; surface colours representing the distance of the surface to the respective ion range from red for the shortest distance to blue for the longest distance.

estimation of the effective ionic radii and charge for each ion. For this estimate, we look for the best linear relationship between curvedness,  $d_{norm}^*$  and  $w(r)$ .

It is interesting to observe that using the points determined (bond-axis direction with touching surfaces that has equal curvedness and  $d_{norm}^*$  modulus) we can establish a mathematical relationship between  $w(r)_{cation}$  and  $w(r)_{anion}$ , and determine the values that generate the best surfaces with respect to charge balance using a simple least-squares routine.

Combining the charge-balance condition for the system with the mathematical relationship between  $w(r)_{cation}$  and  $w(r)_{anion}$ , and algebraically expressing only as a function of  $w(r)_{anion}$  for three-atom systems like FeTiO<sub>3</sub>, we get:

$$W_O \times k \times [g(W_O) + f(W_O) - K \times f(W_O) \times g(W_O)] = -f(W_O) \times g(W_O) \quad (4)$$

where  $W_O$  is  $w(r)_{oxygen}$ ,  $k$  is a constant equal to  $(2/Z_{oxygen})$ ,  $K$  is a constant equal to  $(Z_{iron} + Z_{titanium} + 3 \times Z_{oxygen})$ ,  $f(W_O)$  is the function that correlates  $w(r)_{iron}$  and  $w(r)_{oxygen}$  multiplied by  $(2/Z_{iron})$ , and  $g(W_O)$  is the function that correlates  $w(r)_{titanium}$  and  $w(r)_{oxygen}$  multiplied by  $(2/Z_{titanium})$ .

For the MgTiO<sub>3</sub>, we exchange  $Z_{iron}$  for  $Z_{magnesium}$  in the appropriate terms. For two-atom systems like TiO<sub>2</sub>, we use the following formula in a least-squares routine:

$$W_O \times k \times [1 - K \times f(W_O)] = -f(W_O) \quad (5)$$

where  $W_O$  is  $w(r)_{oxygen}$ ,  $k$  is a constant equal to  $(2/Z_{oxygen})$ ,  $K$  is a constant equal to  $(Z_{titanium} + 2 \times Z_{oxygen})$  and  $f(W_O)$  is the function that correlates  $w(r)_{iron}$  and  $w(r)_{oxygen}$  multiplied by  $(2/Z_{iron})$ . The results can be seen in Table 12.

The effective ionic radii obtained for Fe<sup>2+</sup> and O<sup>2-</sup> are close to the values reported for the ionic radii of these atoms (Shannon & Prewitt, 1969). Also, the ionic radius is contextualized to the effective bond length and Pauling polyhedra neighbourhood. Therefore, the method is an interesting tool to evaluate the orbital ionic radius in each bonding direction and its anisotropy in a specific crystalline system.

Based on the formula applied to the  $w(r)$  values to make the surfaces complementary, the cations have charge values between the more common oxidation numbers (+2/+3 for Fe and +2/+4 for Ti) and oxygen has a lower charge than the standard.

For the Ti<sup>4+</sup> cation and its bonded O<sup>2-</sup> anion, we can see a substantial impact on the actual  $w(r)$  with respect to the predicted  $w(r)$  value for a +4 cation. The lengths for Ti–O are

longer than the sum of the published ionic radii and the calculated charge is about 2.69. This lower charge with respect to the expected +4 value was reported by other authors in Hartree–Fock calculations (Silvi *et al.*, 1991). Also, determining the values of  $w(r)$  convergent to the conditions of equivalent curvedness and modulus of  $d_{\text{norm}}^*$  for  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  was more difficult than for the  $\text{Fe}^{2+}$  ion.

For comparison, the same methodology was applied to rutile  $\text{TiO}_2$ . Published quantum calculation results for rutile  $\text{TiO}_2$  can be compared with the parameters obtained from the presented Hirshfeld surface analysis. The results are shown in Table 13 and the Ti–O bonding is illustrated in Figs. 9 and 10.

#### 4. Conclusion

The ilmenite single crystal from Ovidor, Goiás (Brazil) has a crystal structure compatible with previous studies of ilmenites from other locations. Structure refinement suggests that the excess chemical composition of titanium, manganese and niobium is exsolved in the crystal surface. The Hirshfeld surface analysis approach varying  $w(r)$  showed interesting results in the creation of complementary surfaces, where the surfaces of the cations and anions are tangent to each other with the same curvedness. In this way, the Hirshfeld stockholder concept proves valuable for ionic systems such as that studied herein. The calculation of  $d_{\text{norm}}$  using published ionic radii with varying  $w(r)$  instead of the van der Waals radii led to the possibility of the local estimation of the ionic radii and charge.

#### Acknowledgements

We acknowledge the Laboratory of Crystallography of UFJF (Brazil) for X-ray data collection and the Microscopy Center of UFMG for the crystal microanalysis. FAPEMIG, FINEP and CNPq (Brazilian agencies) are acknowledged for financial support.

#### Funding information

Funding for this research was provided by: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais; Financiadora de Estudos e Projetos.

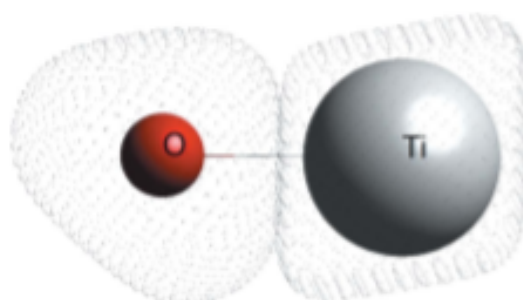


Figure 10  
Hirshfeld surfaces with optimized  $w(r)$  values for cations and anions of rutile plotted separately as dots for better visualization of the contact regions of the ionic surfaces.

#### References

- Barth, T. F. W. & Posnjak, E. (1934). *Z. Kristallogr.* **88**, 265–270.
- Belokoneva, E. L., Garanin, V. K., Kudryavtseva, G. P., Simonov, M. A. & Belov, N. V. (1978). *Dokl. Akad. Nauk. USSR (Reports of the Academy of Sciences of the USSR)*, **242**, 330–332.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Herd, C. D. K. (2006). *Am. Mineral.* **91**, 1616–1627.
- Hirshfeld, F. L. (1977). *Theor. Chim. Acta*, **44**, 129–138.
- Klein, C. & Hurlbut, C. S. J. (1993). *Manual of Mineralogy (after James D. Dana)*, 21st ed., pp. 380–381. New York: Wiley.
- Liferovich, R. P. & Mitchell, R. H. (2004). *Acta Cryst.* **B60**, 496–501.
- Pendás, A. M., Luaña, V., Pucyo, L., Francisco, E. & Mori-Sánchez, P. (2002). *J. Chem. Phys.* **117**, 1017–1023.
- Pinto, C. B., Dos Santos, L. H. R. & Rodrigues, B. L. (2019). *Acta Cryst.* **C75**, 707–716.
- Raymond, K. N. & Wenk, H. R. (1971). *Contrib. Miner. Petrol.* **30**, 135–140.
- Reinhardt, P., Heb, B. A. & Causá, M. (1996). *Int. J. Quantum Chem.* **58**, 297–306.
- Rigaku OD (2018). *CrysAlis PRO*. Rigaku Americas Inc., The Woodlands, TX, USA.
- Shannon, R. D. & Prewitt, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925–946.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Silvi, B., Fourati, N., Nada, R. & Catlow, C. R. A. (1991). *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1002–1009.
- Spackman, M. A. & Jayatilaka, D. (2009). *CrystEngComm*, **11**, 19–32.
- Spackman, P. R., Turner, M. J., McKinnon, I. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. (2021). *J. Appl. Cryst.* **54**, 1006–1011.
- Wechsler, B. A. & Prewitt, C. T. (1984). *Am. Mineral.* **69**, 176–185.
- Wilson, N. C., Muscat, J., Mkhonto, D., Ngoepe, P. E. & Harrison, N. M. (2005). *Phys. Rev. B*, **71**, 075202.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2022). C78 [https://doi.org/10.1107/S2053229622009366]

## On the use of Hirshfeld surfaces for estimating atomic charges in ionic species: crystal structure of the natural ilmenite ( $\text{Mg}_{0.4168}\text{Fe}_{0.5832}\text{TiO}_3$ )

**Leandro Fernandes de Almeida and Bernardo Lages Rodrigues**

### Computing details

Data collection: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2018); cell refinement: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2018); data reduction: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2018); program(s) used to solve structure: SHELXT (Sheldrick, 2015a); program(s) used to refine structure: SHELXL2014 (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: ORTEP-3 for Windows (Farrugia, 2012).

(I)

### Crystal data

$\text{Mg}_{2.50}\text{Fe}_{3.50}\text{Ti}_6\text{O}_{18}$   
 $M_r = 831.65$   
 Trigonal,  $R\bar{3}$   
 $a = 5.08348$  (5) Å  
 $c = 14.01305$  (12) Å  
 $V = 313.61$  (1) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 1$   
 $F(000) = 397$

$D_x = 4.404$  Mg m<sup>-3</sup>  
 Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å  
 Cell parameters from 1298 reflections  
 $\theta = 4.4\text{--}67.7^\circ$   
 $\mu = 7.77$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 293$  K  
 Natural mineral single-crystal, black  
 $0.30 \times 0.15 \times 0.10$  mm

### Data collection

Rigaku Xcalibur Gemini ultra with an Atlas detector diffractometer  
 Radiation source: fine-focus sealed tube  
 Detector resolution: 10.4186 pixels mm<sup>-1</sup>  
 $\omega$  scans  
 Absorption correction: multi-scan (CrysAlis PRO; Rigaku OD, 2018)  
 $T_{\min} = 0.239$ ,  $T_{\max} = 0.430$

15715 measured reflections  
 584 independent reflections  
 545 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.048$   
 $\theta_{\max} = 45.3^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 4.4^\circ$   
 $h = -10 \rightarrow 10$   
 $k = -10 \rightarrow 10$   
 $l = -27 \rightarrow 27$

### Refinement

Refinement on  $F^2$   
 Least-squares matrix: full  
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.023$   
 $wR(F^2) = 0.060$   
 $S = 1.29$   
 582 reflections  
 18 parameters  
 0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant direct methods  
 Secondary atom site location: difference Fourier map  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0222P)^2 + 0.9027P]$   
 where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$   
 $\Delta\rho_{\max} = 0.54$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\min} = -1.25$  e Å<sup>-3</sup>



*Special details*

**Geometry.** All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*/U_{\text{Oeq}}$	Occ. (<1)
Fe1	0.0000	0.0000	0.35436 (17)	0.00171 (8)	0.583 (4)
Mg1	0.0000	0.0000	0.3533 (7)	0.00171 (8)	0.417 (4)
Ti1	0.0000	0.0000	0.14423 (2)	0.00926 (8)	
O1	0.29407 (16)	-0.02234 (16)	0.25430 (5)	0.00675 (11)	

*Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Fe1	0.00171 (8)	0.00171 (8)	0.00171 (12)	0.00085 (4)	0.000	0.000
Mg1	0.00171 (8)	0.00171 (8)	0.00171 (12)	0.00085 (4)	0.000	0.000
Ti1	0.00920 (9)	0.00920 (9)	0.00940 (12)	0.00460 (4)	0.000	0.000
O1	0.0073 (2)	0.0068 (2)	0.0071 (2)	0.00420 (18)	0.00105 (16)	0.00126 (16)

*Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )*

Fe1—O1 <sup>i</sup>	1.8750 (12)	Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	2.988 (4)
Fe1—O1 <sup>ii</sup>	1.8750 (12)	Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	2.988 (4)
Fe1—O1 <sup>iii</sup>	1.8750 (12)	Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	2.9907 (14)
Fe1—O1	2.0937 (17)	Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	2.9907 (14)
Fe1—O1 <sup>iv</sup>	2.0937 (17)	Ti1—O1 <sup>viii</sup>	2.0655 (7)
Fe1—O1 <sup>v</sup>	2.0937 (17)	Ti1—O1 <sup>ix</sup>	2.0655 (7)
Fe1—Ti1	2.945 (2)	Ti1—O1 <sup>x</sup>	2.0656 (7)
Fe1—Mg1 <sup>vi</sup>	2.9907 (14)	Ti1—O1 <sup>v</sup>	2.1900 (7)
Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	2.9907 (14)	Ti1—O1 <sup>iv</sup>	2.1900 (7)
Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	2.9907 (14)	Ti1—O1	2.1901 (7)
Mg1—O1 <sup>i</sup>	1.881 (4)	Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	3.0016 (1)
Mg1—O1 <sup>ii</sup>	1.881 (4)	Ti1—Ti1 <sup>vi</sup>	3.0016 (1)
Mg1—O1 <sup>iii</sup>	1.881 (4)	Ti1—Ti1 <sup>vii</sup>	3.0016 (1)
Mg1—O1	2.084 (6)	Ti1—Mg1 <sup>viii</sup>	3.413 (5)
Mg1—O1 <sup>iv</sup>	2.084 (6)	O1—Fe1 <sup>iii</sup>	1.8750 (12)
Mg1—O1 <sup>v</sup>	2.084 (6)	O1—Mg1 <sup>iii</sup>	1.881 (4)
Mg1—Ti1	2.930 (9)	O1—Ti1 <sup>ix</sup>	2.0655 (7)
Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	2.988 (4)		
O1 <sup>i</sup> —Fe1—O1 <sup>ii</sup>	102.59 (8)	Ti1—Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	78.92 (13)
O1 <sup>i</sup> —Fe1—O1 <sup>iii</sup>	102.59 (8)	Mg1 <sup>vi</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	0.3 (2)
O1 <sup>ii</sup> —Fe1—O1 <sup>iii</sup>	102.59 (8)	Mg1 <sup>vii</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	116.49 (15)
O1 <sup>i</sup> —Fe1—O1	93.21 (5)	Mg1 <sup>iii</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	116.48 (15)
O1 <sup>ii</sup> —Fe1—O1	161.87 (11)	O1 <sup>i</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	43.96 (10)

O1 <sup>iii</sup> —Fe1—O1	82.23 (3)	O1 <sup>ii</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	100.06 (3)
O1 <sup>i</sup> —Fe1—O1 <sup>iv</sup>	161.87 (11)	O1 <sup>iii</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	143.01 (14)
O1 <sup>ii</sup> —Fe1—O1 <sup>iv</sup>	82.23 (3)	O1—Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	85.32 (13)
O1 <sup>iii</sup> —Fe1—O1 <sup>iv</sup>	93.21 (5)	O1 <sup>iv</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	118.8 (3)
O1—Fe1—O1 <sup>iv</sup>	80.05 (8)	O1 <sup>v</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	38.38 (3)
O1 <sup>i</sup> —Fe1—O1 <sup>v</sup>	82.23 (3)	Ti1—Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	78.92 (13)
O1 <sup>ii</sup> —Fe1—O1 <sup>v</sup>	93.21 (5)	Mg1 <sup>vi</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	116.49 (15)
O1 <sup>iii</sup> —Fe1—O1 <sup>v</sup>	161.87 (11)	Mg1 <sup>vii</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	0.3 (2)
O1—Fe1—O1 <sup>v</sup>	80.05 (8)	Mg1 <sup>iii</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	116.48 (15)
O1 <sup>iv</sup> —Fe1—O1 <sup>v</sup>	80.05 (8)	Fe1 <sup>vi</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vii</sup>	116.40 (8)
O1 <sup>i</sup> —Fe1—Ti1	115.69 (7)	O1 <sup>viii</sup> —Ti1—O1 <sup>ix</sup>	101.93 (2)
O1 <sup>ii</sup> —Fe1—Ti1	115.69 (7)	O1 <sup>vii</sup> —Ti1—O1 <sup>x</sup>	101.92 (2)
O1 <sup>iii</sup> —Fe1—Ti1	115.69 (7)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—O1 <sup>x</sup>	101.92 (2)
O1—Fe1—Ti1	47.95 (5)	O1 <sup>viii</sup> —Ti1—O1 <sup>v</sup>	161.45 (2)
O1 <sup>iv</sup> —Fe1—Ti1	47.95 (5)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—O1 <sup>v</sup>	88.88 (4)
O1 <sup>v</sup> —Fe1—Ti1	47.95 (5)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—O1 <sup>v</sup>	90.34 (3)
O1 <sup>i</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vi</sup>	143.12 (5)	O1 <sup>viii</sup> —Ti1—O1 <sup>iv</sup>	90.34 (3)
O1 <sup>ii</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vi</sup>	43.63 (17)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—O1 <sup>iv</sup>	161.45 (2)
O1 <sup>iii</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vi</sup>	100.01 (7)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—O1 <sup>iv</sup>	88.88 (4)
O1—Fe1—Mg1 <sup>vi</sup>	118.56 (8)	O1 <sup>v</sup> —Ti1—O1 <sup>iv</sup>	75.88 (3)
O1 <sup>iv</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vi</sup>	38.59 (15)	O1 <sup>vii</sup> —Ti1—O1	88.88 (4)
O1 <sup>v</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vi</sup>	85.26 (8)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—O1	90.34 (3)
Ti1—Fe1—Mg1 <sup>vi</sup>	78.92 (13)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—O1	161.45 (2)
O1 <sup>i</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	43.63 (17)	O1 <sup>v</sup> —Ti1—O1	75.88 (3)
O1 <sup>ii</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	100.01 (7)	O1 <sup>iv</sup> —Ti1—O1	75.88 (3)
O1 <sup>iii</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	143.12 (5)	O1 <sup>viii</sup> —Ti1—Mg1	116.25 (2)
O1—Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	85.26 (8)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—Mg1	116.25 (2)
O1 <sup>iv</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	118.56 (8)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—Mg1	116.25 (2)
O1 <sup>v</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	38.59 (15)	O1 <sup>v</sup> —Ti1—Mg1	45.230 (18)
Ti1—Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	78.92 (13)	O1 <sup>iv</sup> —Ti1—Mg1	45.230 (18)
Mg1 <sup>vi</sup> —Fe1—Mg1 <sup>vii</sup>	116.40 (8)	O1—Ti1—Mg1	45.229 (18)
O1 <sup>i</sup> —Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	100.01 (7)	O1 <sup>viii</sup> —Ti1—Fe1	116.25 (2)
O1 <sup>ii</sup> —Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	143.12 (5)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—Fe1	116.25 (2)
O1 <sup>iii</sup> —Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	43.63 (17)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—Fe1	116.25 (2)
O1—Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	38.59 (15)	O1 <sup>v</sup> —Ti1—Fe1	45.230 (18)
O1 <sup>iv</sup> —Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	85.26 (8)	O1 <sup>iv</sup> —Ti1—Fe1	45.230 (18)
O1 <sup>v</sup> —Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	118.56 (8)	O1—Ti1—Fe1	45.229 (18)
Ti1—Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	78.92 (13)	Mg1—Ti1—Fe1	0.000 (1)
Mg1 <sup>vi</sup> —Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	116.40 (9)	O1 <sup>vii</sup> —Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	97.351 (19)
Mg1 <sup>vii</sup> —Fe1—Mg1 <sup>iii</sup>	116.40 (9)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	46.856 (19)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—O1 <sup>ii</sup>	102.1 (3)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	146.50 (2)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—O1 <sup>iii</sup>	102.1 (3)	O1 <sup>v</sup> —Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	78.96 (2)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—O1 <sup>iii</sup>	102.1 (3)	O1 <sup>iv</sup> —Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	118.32 (2)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—O1	93.34 (9)	O1—Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	43.483 (19)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—O1	162.5 (4)	Mg1—Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	77.905 (11)
O1 <sup>iii</sup> —Mg1—O1	82.34 (8)	Fe1—Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	77.905 (11)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—O1 <sup>iv</sup>	162.5 (4)	O1 <sup>vii</sup> —Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	46.855 (19)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—O1 <sup>iv</sup>	82.34 (8)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—Ti1 <sup>ix</sup>	146.50 (2)

O1 <sup>iii</sup> —Mg1—O1 <sup>iv</sup>	93.34 (9)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	97.350 (19)
O1—Mg1—O1 <sup>iv</sup>	80.5 (3)	O1 <sup>v</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	118.32 (2)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—O1 <sup>v</sup>	82.34 (8)	O1 <sup>iv</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	43.483 (19)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—O1 <sup>v</sup>	93.34 (9)	O1—Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	78.96 (2)
O1 <sup>iii</sup> —Mg1—O1 <sup>v</sup>	162.5 (4)	Mg1—Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	77.905 (11)
O1—Mg1—O1 <sup>v</sup>	80.5 (3)	Fe1—Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	77.905 (11)
O1 <sup>iv</sup> —Mg1—O1 <sup>v</sup>	80.5 (3)	Ti1 <sup>ix</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	115.732 (8)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—Ti1	116.1 (3)	O1 <sup>viii</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	146.50 (2)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—Ti1	116.1 (3)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	97.349 (19)
O1 <sup>iii</sup> —Mg1—Ti1	116.1 (3)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	46.854 (19)
O1—Mg1—Ti1	48.25 (19)	O1 <sup>v</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	43.483 (19)
O1 <sup>iv</sup> —Mg1—Ti1	48.25 (19)	O1 <sup>iv</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	78.96 (2)
O1 <sup>v</sup> —Mg1—Ti1	48.25 (19)	O1—Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	118.32 (2)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	142.9 (3)	Mg1—Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	77.905 (11)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	43.73 (9)	Fe1—Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	77.905 (11)
O1 <sup>iii</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	99.94 (12)	Ti1 <sup>ix</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	115.731 (8)
O1—Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	119.0 (5)	Ti1 <sup>xi</sup> —Ti1—Ti1 <sup>xi</sup>	115.731 (8)
O1 <sup>iv</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	38.61 (16)	O1 <sup>viii</sup> —Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	75.13 (6)
O1 <sup>v</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	85.5 (3)	O1 <sup>ix</sup> —Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	117.22 (12)
Ti1—Mg1—Mg1 <sup>vi</sup>	79.2 (4)	O1 <sup>x</sup> —Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	28.645 (19)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vii</sup>	43.73 (9)	O1 <sup>v</sup> —Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	113.45 (9)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vii</sup>	99.94 (12)	O1 <sup>iv</sup> —Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	79.18 (13)
O1 <sup>iii</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vii</sup>	142.9 (3)	O1—Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	150.20 (9)
O1—Mg1—Mg1 <sup>vii</sup>	85.5 (3)	Mg1—Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	120.68 (14)
O1 <sup>iv</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vii</sup>	119.0 (5)	Fe1—Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	120.68 (14)
O1 <sup>v</sup> —Mg1—Mg1 <sup>vii</sup>	38.61 (16)	Ti1 <sup>ix</sup> —Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	161.42 (14)
Ti1—Mg1—Mg1 <sup>vii</sup>	79.2 (4)	Ti1 <sup>xi</sup> —Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	71.72 (6)
Mg1 <sup>vi</sup> —Mg1—Mg1 <sup>viii</sup>	116.6 (2)	Ti1 <sup>viii</sup> —Ti1—Mg1 <sup>xiii</sup>	71.73 (6)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	99.94 (12)	Fe1 <sup>iii</sup> —O1—Mg1 <sup>iii</sup>	0.4 (3)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	142.9 (3)	Fe1 <sup>iii</sup> —O1—Ti1 <sup>ix</sup>	119.48 (4)
O1 <sup>iii</sup> —Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	43.73 (9)	Mg1 <sup>iii</sup> —O1—Ti1 <sup>ix</sup>	119.60 (8)
O1—Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	38.61 (16)	Fe1 <sup>iii</sup> —O1—Mg1	97.99 (19)
O1 <sup>iv</sup> —Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	85.5 (3)	Mg1 <sup>iii</sup> —O1—Mg1	97.66 (8)
O1 <sup>v</sup> —Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	119.0 (5)	Ti1 <sup>ix</sup> —O1—Mg1	128.00 (4)
Ti1—Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	79.2 (4)	Fe1 <sup>iii</sup> —O1—Fe1	97.78 (3)
Mg1 <sup>vi</sup> —Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	116.6 (2)	Mg1 <sup>iii</sup> —O1—Fe1	97.4 (2)
Mg1 <sup>vii</sup> —Mg1—Mg1 <sup>iii</sup>	116.6 (2)	Ti1 <sup>ix</sup> —O1—Fe1	128.01 (3)
O1 <sup>i</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	143.01 (14)	Mg1—O1—Fe1	0.3 (2)
O1 <sup>ii</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	43.96 (10)	Fe1 <sup>iii</sup> —O1—Ti1	135.42 (6)
O1 <sup>iii</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	100.06 (3)	Mg1 <sup>iii</sup> —O1—Ti1	135.67 (17)
O1—Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	118.8 (3)	Ti1 <sup>ix</sup> —O1—Ti1	89.66 (3)
O1 <sup>iv</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	38.38 (3)	Mg1—O1—Ti1	86.5 (2)
O1 <sup>v</sup> —Mg1—Fe1 <sup>vi</sup>	85.32 (13)	Fe1—O1—Ti1	86.82 (5)

Symmetry codes: (i)  $y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3$ ; (ii)  $x-y-2/3, x-1/3, -z+2/3$ ; (iii)  $-x+1/3, -y-1/3, -z+2/3$ ; (iv)  $-x+y, -x, z$ ; (v)  $-y, x-y, z$ ; (vi)  $-x-2/3, -y-1/3, -z+2/3$ ; (vii)  $-x+1/3, -y+2/3, -z+2/3$ ; (viii)  $x-y-1/3, x-2/3, -z+1/3$ ; (ix)  $-x+2/3, -y+1/3, -z+1/3$ ; (x)  $y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3$ ; (xi)  $-x-1/3, -y-2/3, -z+1/3$ ; (xii)  $-x-1/3, -y+1/3, -z+1/3$ ; (xiii)  $x-2/3, y-1/3, z-1/3$ .

**APÊNDICE G – Artigo em desenvolvimento****Crystal chemistry of columbite and ixiolite: cation and oxygen disorder on single crystals of minerals obtained from Volta Grande pegmatite (Brazil)**

Leandro Fernandes de Almeida and Bernardo Lages Rodrigues

Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais

**Abstract**

Naturally occurring single crystals of the mineral system ixiolite-columbite-wodginite often have high crystallographic disorder due to their complex and uncontrolled history of crystallization. Various methods have been employed to reduce the system disorder making the structure solution and crystallographic refinement more stable and representative. The most used procedure is the cation ordering through *annealing* of the single crystals. Although the method generates ordered single crystals that allow easier data processing, it causes phase changes and loss of information concerning the system disorder.

Less commonly, some methods have been employed to deal with untreated samples and the disorder of this type of mineral system. In general, these methods are indirect and based on the combination of basic crystallographic information with chemical and structural composition information obtained from other techniques to obtain the crystal structure model.

In addition to previously related approaches, this work shows ambient and low temperature studies on ixiolite and columbite single crystals, mainly concerning the structure solutions and refinements, that employed a direct routine based on mass and charge balance. Refinements results shows substitutional disorder for the cations and positional disorder for the anions which (for the case of the studied ixiolite crystal) resulted in the C-centering of the unit cell.

Keywords: Columbite, crystallography, crystallochemistry, refinement, disorder, substitution, scanning electron microscopy

## 1 - Introduction

Minerals of the tantalite-columbite group obtained from pegmatites are the main source of Ta for technological applications and represent a strategical mineral resource. The minerals of tantalite-columbite group present the general formula  $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{(1-x)})(\text{Nb}_y\text{Ta}_{(2-y)})\text{O}_6$ . Their structures have been extensively studied since the description by Nickel, Rowland and Mcadam (1963a,b) for wodginite, columbite-tantalite and ixiolite. This study suggested that the ordering in the occupation of metallic sites is responsible for the unit cell elongation in columbite-tantalite, distinguishing this mineral species from ixiolite, which presents intrinsically disordered metallic sites. Afterwards the study of these minerals from Bernic Lake, Manitoba, Canada, described the structures of ixiolite, columbite, tantalite and wodginite from single crystal X-ray diffraction (Grice, Ferguson & Hawthorne (1976) and Ferguson, Hawthorne & Grice (1976)). According to this study ixiolite and tantalite are described in space group Pbcn, with tantalite having a few systematic absence violations attributed to Renninger effect; The space group for the wodginite structure, on the other hand, could not be differentiated between the centrosymmetric C2/c or the non-centrosymmetric Cc. Commonly, the most accepted reference space group is C2/c determined in the initial characterization studies of this mineral from Graham and Thornber (1974).

The octahedral coordination of the cations is present in the intrinsically disordered structure of ixiolite, as well as in tantalite. In these structures and in the wodginite structure, the anions are octahedrally coordinated to metallic sites, forming pseudo-hexagonal layers, with oxygen atoms alternating the hexagonal vertices to form the octahedral coordination. While ixiolite has one metallic site, columbite/tantalite presents two distinct metallic sites and wodginite three; this differentiation distinguishing the three minerals. In this way, the unit cell of ixiolite is considered a subcell of either the columbite/tantalite and the wodginite (Ferguson, Hawthorne & Grice, 1976). On the other hand, the Ta/Fe rich mineral in the same system (Fe, Mn) (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> shows a different phase for the tetragonal structurally different tapiolite (Ercit, Wise & Cerny, 1995).

Composition diagrams have been extensively studied for columbite group minerals. According to Cerny et al. (1985), the niobium rich columbite from Peerless pegmatite, South Dakota (US) has a higher Fe/Mn amount ratio than the tantalum rich tantalite. In this pegmatite body it is also noticeable that even the richest iron containing columbite has Fe/(Fe+Mn) around 0.65. The crystals of these minerals in this pegmatite body were described as chemically homogeneous



without inclusions or exsolution lamellae from other mineral oxides. Similar behavior was observed in the study of columbite group minerals from the Greenville pegmatite (Ercit, 1994). This late study showed the presence of Mg, Ca, Sc and Ti as trace elements either in the mineral composition or as exsolution – with titanium associated to the presence of rutile (Ercit, 1994). Additionally, titanium was detected as minor to trace element in tapiolite series minerals (Wise & Cerny, 1996).

Columbite mineral series were studied under non-ambient conditions as well. The cation ordering of ixiolite from annealing studies was observed by Nickel et al. (1963), suggesting the transformation from this mineral to wodginite or tantalite/columbite. In addition, the heating of Ti rich manganotantalite seems to transform this mineral into the wodginite (Cerny et al., 1998). Similar behavior is observed for columbite if the mineral is submitted to annealing on air atmosphere. Differently, the annealing of  $AB_2O_6$  columbite under vacuum (forbidding air oxidation) resulted in a complete ordering of Fe and Mn in the A site and of Nb and Ta in B site, retaining the columbite structure (Kinast et al, 2011). The impact of the annealing methodology for the final ordered single crystal is very high and was discussed by some authors (Santos et al., 2001).

The anisotropic thermal expansion of columbite (from 298 K to 1173 K) was demonstrated to affect preferentially the a and c directions, respectively associated to stacking of ABB layers and to chain extension (Tarantino, Zema, Pistorino and Domeneghetti, 2003). Furthermore, annealing studies demonstrated that the effect of ordering the  $M^{2+}$  and  $M^{5+}$  sites affect significantly the bonding geometry of the A ( $M^{2+}$ ) site polyhedron but not the B ( $M^{5+}$ ) site polyhedron on niobium rich columbites -  $Nb/(Nb+Ta) \sim 0.95$  (Tarantino & Zema, 2005). In the same direction, Ercit (1989) proposed the index *f* to evaluate the degree of order in minerals behaving to the group of columbite. The *f* index is based on crystallographic parameters a and c, with the formula:

$$f = [1727 - 941.6(c - 0.2329a)] / 100$$

Later he designed a new set of equations for the index Q (Ercit, 1995) based on the chemical composition in addition to crystallographic parameters, to better evaluation of the substitutional disorder. Both parameters have values ranging from 0 (totally disordered structure) to 1 (totally ordered structure):

$$Q = 1 - (|h|/0.166)$$

The Q index is calculated based on the parameter “h”. This parameter is root of the sum of squares of the differences of the experimental unit cell parameters against the reference values of the ordered system. It is also important to say that the structure of columbite remains the same (except for small variations in geometric and displacement parameters) when cooling from 298 K to 100 K (Wenger et al., 1991).

Non ambient pressures experiments performed in columbites demonstrated the higher compressibility of  $M^{5+}$ (Nb/Ta) octahedra, in comparison to  $M^{2+}$ (Fe/Mn) octahedra. Despite the smaller mean M-O distances observed for pentavalent cations octahedra, this behavior is due to the electronic aspects of the cations (Tarantino, Zema and Ballaran, 2010).

Following the previous studies on the important series of columbite group minerals, we present here the structural studies on single crystals of ixiolite and columbite from the Volta Grande pegmatite, city of Nazareno, Minas Gerais, Brazil. One single crystal of each mineral was studied via high resolution X-ray diffraction experiments at 110 K and 293 K for columbite and at 120 K and at 298 K for ixiolite. Chemical quantification was done via WDS micro-probe analysis.

## **2 - Experimental**

### **2.1 - Sample selection**

Rock fragments were collected at the Volta Grande Pegmatite, in Nazareno, Minas Gerais, Brazil. Single crystals were obtained from these fragments using optical microscopy and manual sorting. Furthermore, fast X-ray data collection to determine the unit cell and characterize the crystals was performed. One good single crystal of columbite and one good single crystal of ixiolite were selected to WDS microprobe analysis and to the high-resolution single crystal X-ray diffraction experiments.

### **2.2 - WDS Micro-Probe chemical analysis**

Chemical analysis of the same single crystals used in the X-ray diffraction experiment were done using a JEOL JXA 8900RL WD/ED electronic microprobe. Excitation and data collection parameters were optimized for each element based on standards of known mineralogical

samples, using SEM-WD as analytical routine for all analysis. In this way, the instrument was calibrated prior to the analysis using a set of standards constituted of pure materials and columbites with know chemical composition (Fe, Mn, Nb and Ta only). Chemical composition obtained for both crystals are presented in table 1:

Table 1 - Chemical composition for ixiolite and columbite single crystals in oxide (mass %) and atomic total occupancies based on 6 oxygen atoms

Single Crystal	Number of points	Oxide	Average Concentration (m/m%)	Standard deviation	Concentration range Min - Max (m/m%)		Cation	Total occupancy
Ixiolite	5	MnO	16.10	0.62	15.38	16.80	Mn <sup>2+</sup>	0.93
		FeO	2.64	0.37	1.49	2.46	Fe <sup>2+</sup>	0.15
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33.93	2.65	31.03	37.45	Nb <sup>5+</sup>	1.05
		Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46.77	3.42	42.80	50.93	Ta <sup>5+</sup>	0.87
		TiO <sub>2</sub>	0.54	0.05	0.49	0.60	-	-
Columbite	5	MnO	12.18	0.33	11.71	12.57	Mn <sup>2+</sup>	0.73
		FeO	3.07	0.16	2.87	3.21	Fe <sup>2+</sup>	0.18
		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38.59	1.93	36.56	41.34	Nb <sup>5+</sup>	1.23
		Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44.65	0.60	44.03	45.62	Ta <sup>5+</sup>	0.86
		TiO <sub>2</sub>	0.65	0.14	0.50	0.87	-	-

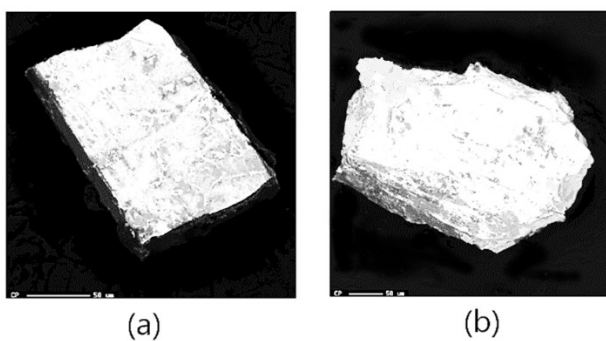


Figure 1 – SEM images for the (a) ixiolite and (b) columbite single crystals

### 2.3 - Single Crystal X-ray diffraction

High resolution single crystal diffraction data was collected for each single crystal either at 293 K and at 110 K using a Gemini-Ultra Single-Crystal Diffractometer equipped with Atlas

Detector and MoK $\alpha$  radiation. Data collection considered symmetry P1, with high redundancies. Omega scan with scan width= 1.000 °. Experimental details are given in Table 2.

Table 2 – Experimental data and refinement parameters

Singlecrystal	Columbite				Ixiolite		
Crystal size (mm)	0.06 x 0.16 x 0.28				0.06 x 0.07 x 0.14		
Temperature (K)	110	293			120	293	
<b>Data collection*</b>							
Space group	P1	P1			P1	P1	
Redundancy for P1	34.84	34.75			40.35	65.22	
a (Å)	14.3412(2)	14.3468(6)			4.7597(1)	4.7621(2)	
b (Å)	5.7660(2)	5.7613(2)			5.7489(2)	5.7499(2)	
c (Å)	5.1178(2)	5.1236(2)			5.1422(2)		
resolution (Å)	0.45	0.50			0.38	0.38	
Sin( $\theta$ )/ $\lambda$ max(Å <sup>-1</sup> )	1.1331	1.0047			1.3168	1.3022	
Time per frame (s)	31.73	31.91			28.65	30.90	
T <sub>min</sub>	0.06607	0.16605			0.25371	0.17700	
Meas. Reflections	97954	43239			32234	49674	
Reflections with I>0	86050	38272			27280	39534	
Space group	Pbcn	Pbcn			Pbcn	Pbcn	Cmcm
Independent Reflections	2586	2105			1355	1304	728
R <sub>int</sub>	0.0927	0.0700			0.0465	0.0677	0.0583
<b>Refinement</b>							
Model**	1	2	1	2	-	-	-
Nobs. (I>2 $\sigma$ (I));	620	620	643	643	1354	1245	724
R[F <sup>2</sup> > 2s (F <sup>2</sup> )] ;	0.0619	0.0567	0.0527	0.0463	0.0520	0.0776	0.0317
wR(F <sup>2</sup> ) ;	0.1511	0.1473	0.1166	0.0803	0.0881	0.1133	0.0777
S;	1.113	1.071	1.285	1.108	1.284	1.429	1.223
N parameters	43	52	52	61	22	21	19
N constraints	1	1	1	1	0	0	0

\* All data collection was done using Mo K $\alpha$ .

\*\* Model 1 considers one site for each oxygen atom. Model 2 considers disordered oxygen atoms. Resolution of 0.7 Å was considered for the refinements of columbite

The collected data was reduced and indexed using CrysAlisPro, (version 1.171.39.46, Rigaku OD, 2015). Empirical absorption correction was applied to all collected data and reflections with positive intensities were merged and used in the solution and refinements of the structures. During the indexing procedure some reflections violated the space group systematic absences. These reflections had good statistical significance and very low intensities (2 or 3 orders of magnitude lower in comparison to Bragg reflections at equivalent resolution). Most of them are characterized by multiple reflections from higher order and strong intensities reflections. Actually, multiple reflections can be observed as disturbances in systematic absence directions (Giacovazzo, 2011).

## **2.4 - Structure Solution and Crystallographic Refinement**

The crystal structures were solved by Direct Methods and refined by least squares methods with careful evaluation of the residual electron density map at each step. Ionic scattering factors for  $O^{2-}$  were obtained from Rez (1994).

The columbite structure was well solved and refined in Pbcn space group in both temperatures. Ixiolite, on the other hand, showed a different space group for each temperature: the structure at 120 K was well solved and refined (with satisfactory values for agreement indexes and other crystallographic parameters) in space group Pbcn. The structure obtained from the 293 K data, on the other hand, was better refined in the centrosymmetric space group Cmcn.

### **2.4.1 - Ixiolite**

#### **2.4.1.1 - 120 K**

The crystal structure of ixiolite shows one independent metallic site in the special position  $(0, y, \frac{1}{4})$  of space group Pbcn and one independent oxygen located in general position. Atomic occupancies of each metal (Mn, Fe, Nb and Ta) were assumed from WDS Microscopy results. Ionic scattering factors were assumed to all atoms:  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  and  $O^{2-}$ . Initially, positional parameters of all metal atoms were considered to be the same. Atomic displacement for Mn and Fe were assumed to be equal, as well as for Nb and Ta. Afterwards, positional parameters for Nb and Ta were distinguished from each other and from the parameters of Fe and Mn (restrained to be the same). Therefore, the final model for ixiolite at 120 K shows octahedral coordination for each metal, with anisotropic displacement for all atoms and positional and displacement equivalence between Fe and Mn.

### 2.4.1.2 - 293 K

The refinement assumed WDS Microscopy occupations and started considering the primitive space group Pbcn. The same restrictions in positional and displacement parameters adopted for the 120 K data were adopted for the 293 K data. The refinement performed well, except for the presence of residual electron density peaks around 1.9 – 2.2 Å from the metals. Since these peaks form an approximately octahedral coordination around the metals, they were assumed to be a second site of oxygen atoms. At this point, the occupations of both oxygen atom sites were assumed to be 0.5 and these atoms were refined, initially considering an isotropic displacement. Afterwards, the anisotropic displacements for oxygen atoms were assumed, and oxygen occupations were refined to 0.48 and 0.52. Considering the two oxygen sites have the same occupations with the C-centering operation ( $x, y, \frac{1}{2}-z$ ) relating one oxygen position to the other (and that metal atoms are in the same special position for both space groups), refinements assuming the C-centered space group Cmcm was considered for ixiolite at 293 K and this gave very good results. In this way, the disorder of oxygen atoms in the crystal structure of ixiolite at 293 K directs to the C-centered space group Cmcm; For comparison, the space group at 120 K shows only one oxygen site in the non-centered space group Pbcn. Refinement results shows that the C-centered space group is the best choice for ixiolite at 293 K (Table 2).

### 2.4.2 - Columbite

The crystal structure of columbite has two independent metallic sites octahedrally coordinated to oxygen anions. One of these sites is in the special position of space group Pbcn and is occupied by (+5) cations Ta and Nb. The other metallic site is located in a general position and is occupied mainly by the (+2) cations Fe and Mn, with small occupation of Nb. Differently from the observed for ixiolite, the space group of columbite is undoubtedly Pbcn either at 293K and at 110K.

#### 2.4.2.1 - 110 K

The refinement constrained the total occupations of each cation to WDS results. Initially Ta and Nb were assumed to occupy one metallic site in the general position of space group Pbcn. Fe, Mn and the remaining Ta atoms were assumed to occupy the special position ( $0, y, \frac{1}{4}$ ). The two metallic sites are octahedrally coordinated to oxygen atoms. Ionic scattering factors were assumed to all atoms:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  and  $\text{O}^{2-}$ . Isotropic displacements were assumed for the metal atoms and anisotropic displacement were considered for the oxygen atoms.

Initially Ta and Nb were assumed to have the same displacement parameters, as well as Fe and Mn. The displacement of Ta and Nb were distinguished from each other during the refinements. The distribution of Ta between the two sites was refined considering WDS composition. Following this procedure, the final models for columbite at 120 K has ionic atoms with Nb<sup>5+</sup> and Ta<sup>5+</sup> in the special (0, y, ¼) crystallographic site, and Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Ta<sup>5+</sup> occupying the general crystallographic site. The displacement parameters were considered isotropic for metal atoms and anisotropic for oxygen atoms. Final displacement parameters are as expected considering the atomic mass:  $U(\text{Ta}) < U(\text{Nb}) < U(\text{Fe}, \text{Mn})$ .

The presence of residual electron density peaks distant 1.9 – 2.2 Å from the metals was observed and disordered oxygen atoms were attributed to these peaks similarly to ixiolite at 293 K. Differently from ixiolite, the occupancy of the disordered oxygen group refined to 0.14 and isotropic displacement of these atoms were assumed being equal to the equivalent isotropic displacement of the main oxygen group (which present occupancy of 0.86). Statistical parameters for two models are shown in table 2: model 1 considers all data and the ordered model for oxygen atoms and model 2 considers the disordered model for oxygen atoms.

#### 2.4.2.1 - 293 K

The procedures adopted in the refinements with the X-ray data collected at 293 K for columbite were quite similar with the ones obtained in refinements considering the 120 K data, the main difference being the anisotropic refinement of all atoms but Ta in the final refinement steps. Atomic displacement at 293 K show the expected behavior considering atomic mass (as previously observed from the 120 K data):  $U_{\text{eq}}(\text{Ta}) < U_{\text{eq}}(\text{Nb}) < U_{\text{eq}}(\text{Fe}, \text{Mn})$ . It is also important to notice that the distribution of Ta atoms between the two metallic sites is equivalent to the results obtained from the 120 K data and the presence of electron density peaks. The same two models considered for data at 120 K were tested for the 298 K data and statistical results are presented in table 2.

### 3 - Discussion

The structures of columbite and ixiolite present the metal octahedrally coordinated to six oxygen atoms, at 110 K (columbite), at 120 K (ixiolite) and at 293 K (both minerals). During the refinements, both structures showed significant residual electron densities in positions associated to a second octahedral oxygen group. For ixiolite at 120 K and for columbite at both temperatures these residues refined to a small occupation (around 0.1, Table 5). For the herein

studied crystal of ixiolite at 293 K, on the other hand, both oxygen positions have the same residual density and were refined to almost the same values (around 0.5, Table 3b). Therefore, the two oxygen sites have occupations close to each other for ixiolite at 293 K.

At this point it is important to notice that the coordinates obtained for oxygen atom O2 are related to the coordinates of oxygen atom O1 by the symmetry operation  $[x(O2), y(O2), z(O2)] = [-0.0114 + x(O1), -0;0011 + y(O1), 0.5197 - z(O1)]$ . Therefore, the operation relating the coordinates of O1 to the coordinate of atom O2 is close to the C-centering operation  $(x, y, 0.5 - z)$ . Since the metal atoms of ixiolite are in the special position  $(0, y, 0.25)$  the presence of oxygen atoms with similar occupations at position related by the C-centering symmetry operation justify the space group change of ixiolite at 293 K from Pbcn to Cmcm (tables 4a and 4b).

Therefore, the investigation of positional disorder of both the structure of columbite and the structure of ixiolite returned an interesting result. There is an additional oxygen network by translational disorder of the original oxygen network, but with very low occupancy for columbite in both temperatures and ixiolite at 120 K. The disordered oxygen network is formed by applying a rotation of  $60^\circ$  on the oxygen planes over the cationic planes. For ixiolite at 293 K the two oxygen networks are equally occupied and the C-centering operation is added to space group Pbcn resulting in space group Cmcm (Figure 2).

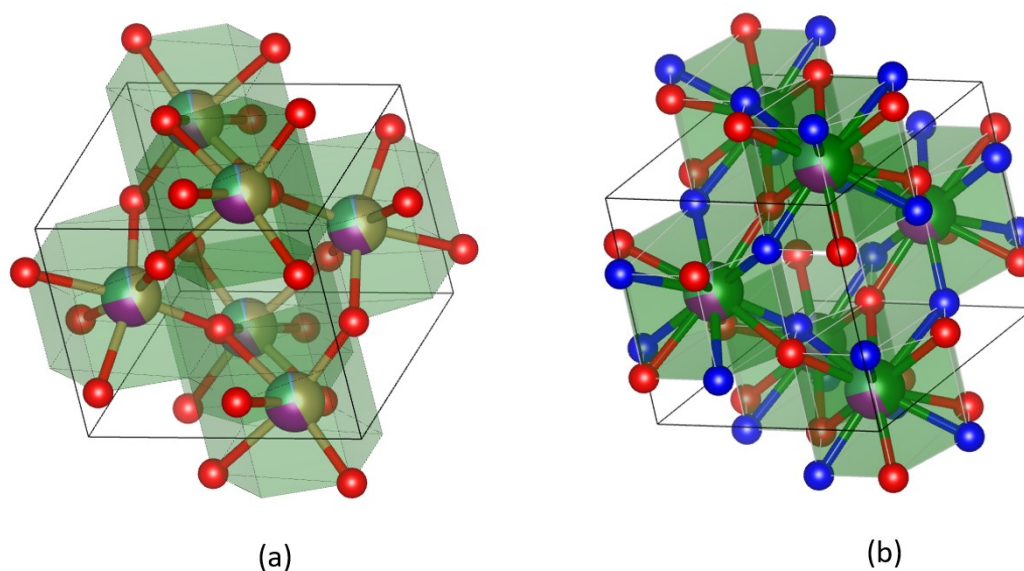


Figure 2 – Polyhedral representation of the oxygen disorder in the unit cell of ixiolite at 293 K showing (a) typical oxygen network coordinated in pseudo-hexagonal prisms and (b) the two



disordered oxygen sites (red and blue) filling all prism corners. The same hexagonal prism coordination polyhedra appears for columbite, but with a much lower occupancy.

Table 3a – Atomic parameters for ixiolite at 120 K and 293K considering space group Pbcn

	120 K					293 K				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}/U_{eq}$	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}/U_{eq}$	Occ. (<1)
Nb1	0.0000	0.3442(8)	0.2500	0.0065 (3)	0.3478	0.0000	0.341 (2)	0.2500	0.0078 (2)	0.3578
Ta1	0.0000	0.3246 (5)	0.2500	0.0065 (3)	0.2916	0.0000	0.3233 (5)	0.2500	0.0078 (2)	0.2916
Mn1	0.0000	0.323 (1)	0.2500	0.0059 (8)	0.302	0.0000	0.332 (2)	0.2500	0.024 (2)	0.2821
Fe1	0.0000	0.323 (1)	0.2500	0.0059 (8)	0.0618	0.0000	0.332 (2)	0.2500	0.024 (2)	0.0618
O1	0.2704 (4)	0.1162 (4)	0.4171 (5)	0.0155 (3)		0.2708 (6)	0.1156 (5)	0.4177 (7)	0.0195 (5)	

Table 3b – Atomic parameters for ixiolite at 293 K considering space groups Pbcn and Cmcn

	Pbcn					Cmcn				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}*/U_{eq}$	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}*/U_{eq}$	Occ.
Nb	0.0000	0.341 (2)	0.2500	0.0078 (2)	0.3578	0.0000	0.3444 (9)	0.2500	0.0087 (3)	0.3578
Ta	0.0000	0.3233 (5)	0.2500	0.0078 (2)	0.2916	0.0000	0.3242 (5)	0.2500	0.0087 (3)	0.2916
Mn	0.0000	0.332 (2)	0.2500	0.024 (2)	0.2821	0.0000	0.320 (2)	0.2500	0.0098 (10)	0.2821
Fe	0.0000	0.332 (2)	0.2500	0.024 (2)	0.0618	0.0000	0.320 (2)	0.2500	0.0098 (10)	0.0618
O1	0.2708 (6)	0.1156 (5)	0.4177(7)	0.0195 (5)	1.000	0.2706 (7)	0.1160 (6)	0.4175 (7)	0.0190 (4)	0.5

Table 4 – Atomic parameters for columbite considering model 1 – one oxygen site

	110 K					293 K				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}/U_{eq}$	Occ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}*/U_{eq}$	Occ. (<1)
Fe1	0.0000	0.1706 (3)	0.2500	0.008 (1)	0.1773	0.0000	0.170 (3)	0.2500	0.0132 (15)	0.1773
Mn1	0.0000	0.1706 (3)	0.2500	0.008 (1)	0.7039	0.0000	0.170 (3)	0.2500	0.0132 (15)	0.7039
Ta1	0.0000	0.1706 (3)	0.2500	0.0033 (8)	0.129 (4)	0.0000	0.172 (4)	0.2500	0.0040 (10)	0.132 (3)
Nb2	0.1616 (2)	0.3278 (6)	0.7556 (7)	0.003 (1)	0.5926	0.1653 (6)	0.3330 (16)	0.7460 (17)	0.0099 (19)	0.5926
Ta2	0.1656 (2)	0.3261 (5)	0.7323 (5)	0.0033 (8)	0.355 (2)	0.1629 (5)	0.3223 (12)	0.7393 (11)	0.0040 (10)	0.3536 (18)
O1	0.0908 (6)	0.388 (2)	0.418 (2)	0.020 (2)	1.0000	0.0908 (5)	0.3871 (13)	0.4182 (16)	0.0226 (15)	1.0000
O2	0.0764 (5)	0.114 (1)	0.916 (2)	0.0173 (16)	1.0000	0.0763 (5)	0.1152 (12)	0.9183 (15)	0.0195 (14)	1.0000
O3	0.2570 (6)	0.115 (1)	0.583 (2)	0.0194 (17)	1.0000	0.2571 (6)	0.1170 (13)	0.5822 (15)	0.0237 (15)	1.0000

Table 5 - Atomic parameters for columbite considering model 2 – disordered oxygen.

	110 K					293 K				
	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}/U_{eq}$	Occ. (<1)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{iso}/U_{eq}$	Occ. (<1)
Fe1	0.0000	0.1707 (2)	0.2500	0.0126 (14)	0.1773	0.0000	0.1702 (19)	0.2500	0.0174 (16)	0.1773
Mn1	0.0000	0.1707 (2)	0.2500	0.0126 (14)	0.7039	0.0000	0.1702 (19)	0.2500	0.0174 (16)	0.7039
Ta1	0.0000	0.1707 (2)	0.2500	0.0045 (7)	0.141 (4)	0.0000	0.172 (2)	0.2500	0.0030 (9)	0.137 (3)
Nb2	0.1620 (2)	0.3280 (5)	0.7556 (7)	0.0053 (10)	0.5926	0.1651 (5)	0.3328 (15)	0.7451 (14)	0.014 (2)	0.5926
Ta2	0.16546 (16)	0.3260 (4)	0.7326 (5)	0.0045 (7)	0.3487 (19)	0.1632 (4)	0.3230 (11)	0.7401 (8)	0.0030 (9)	0.3505 (16)
O1	0.0909 (5)	0.3863 (14)	0.4178 (16)	0.0141 (15)	0.858 (10)	0.0910 (4)	0.3860 (12)	0.4173 (14)	0.0170 (13)	0.887 (8)
O2	0.0765 (5)	0.1138 (13)	0.9179 (16)	0.0142 (15)	0.858 (10)	0.0764 (4)	0.1150 (11)	0.9179 (14)	0.0161 (13)	0.887 (8)
O3	0.2564 (5)	0.1148 (12)	0.5821 (15)	0.0124 (14)	0.858 (10)	0.2565 (5)	0.1165 (11)	0.5826 (13)	0.0168 (13)	0.887 (8)
O11	0.104 (3)	0.579 (8)	0.536 (9)	0.015	0.142 (10)	0.106 (4)	0.579 (10)	0.532 (11)	0.021	0.113 (8)
O21	0.098 (3)	0.115 (8)	0.608 (9)	0.015	0.142 (10)	0.101 (4)	0.117 (10)	0.606 (11)	0.021	0.113 (8)
O31	0.248 (3)	0.339 (8)	0.394 (9)	0.015	0.142 (10)	0.248 (4)	0.335 (10)	0.396 (11)	0.021	0.113 (8)

One interesting feature of refinement for the ixiolite's single crystal at room temperature concerns the residual electron density peaks. The most intense peaks are in cation coordination position regarding the disordered oxygen network. As can be seen in Figure 3, the residual electronic density peaks form a complementary network occupying the space between the main Pauli polyhedral, with the same octahedral cation coordination characteristic for the crystal system.

According to this hypotheses, the residual intensity peaks would have very low occupancies; for example, if they are considered to be ionic tantalum, the most intense peaks would have an occupancy of only 0.0035, and these residual electron density peaks would be related to vacancies in the cation network, creating a complementary network when neighbor sites are empty.

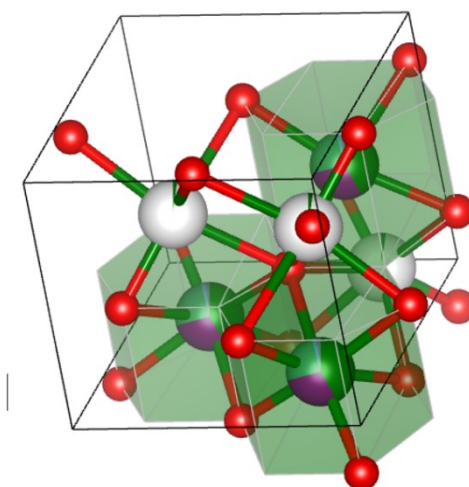


Figure 3 – The structure of ixiolite showing the most intense residual electron density peaks (white) presenting the octahedral coordination geometry equivalent to the cationic site (green)

### 3.1 Columbite

The structure of columbite has two metallic sites. Site A is a special crystallographic position  $(0, y, \frac{1}{4})$  occupied mainly by  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ , with a small amount of  $\text{Ta}^{5+}$  either at 110 K or 293 K. Site B is general and occupied by  $\text{Ta}^{5+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$  ions. In this way, the refinements in both temperatures result in equivalent occupation for the metallic sites as expected.

Moreover, the site occupancies agree to the accepted model for chemical differentiation in the columbite-tantalite series, with the distortion in the octahedral coordination in both A and B sites associated to substitutional disorder involving cations +5 and cations +2. (Figure 3) As proposed by Cerny et al (1976) and Martin et al (2014) the refined unit cell shows the chemical differentiation of the +2 cations prior to the +5 cations. This can be observed by the chemical content of the A site mainly composed by  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  regarding to the B site cations  $\text{Ta}^{5+}$  and  $\text{Nb}^{5+}$ .

The occupancy between the two sites of oxygen atoms for columbite are approximately 0.9 for the main site and 0.1 for the alternative (less occupied) site (model 2, table 3). Else more, it is noticeable that the mean atomic displacement for columbite at 110 K is clearly smaller than at 298 K, as expected because of thermal vibrations.

In this way, our results point to similar substitutional disorder on the cationic sites and positional disorder for the oxygen anions for columbite in both temperatures.

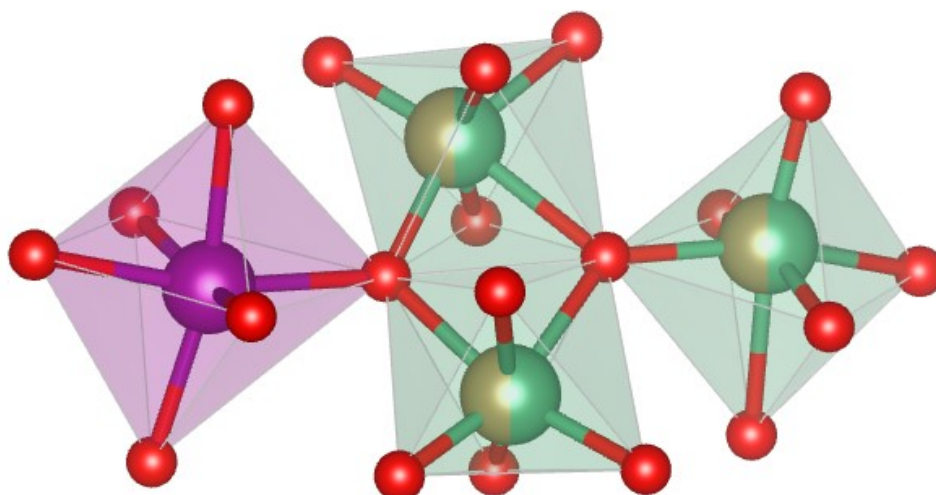


Figure 4 – The coordination of metals in the columbite structure, constituted of distorted octaedras that shares edges in the same cationic layer and edges between consecutive layers (+5 cationic sites in green and +2 cationic sites in violet). Oxygen atoms (red) are coordinated to 3 cations for neighbor octaedra.

### 3.2 Ixiolite

At 110 K ixiolite has the classical disordered structure proposed by literature (Nickel, 1963) with all metal atoms located in one crystallographic site surrounded by an octahedral environment of oxygen atoms in space group Pbcn.

Following the discussion on section 4.1.2, the positional disorder of oxygen atoms in the refinement of X-ray data collected at 293 K considering space group Pbcn directed to the C-centering of the unit cell and consequently to space group Cmcm for the herein studied monocrystal of ixiolite. Since the metals are located in special position of space group Pbcn, the C-centering results from the refined occupation of 0.5 for each disordered oxygen site in space group Pbcn at 293 K.

### 3.3 On the differences between columbite and ixiolite

The data collected at both temperatures shows distinct crystallographic properties for the two minerals. Columbite shows two distinct metallic sites, one of them containing the  $M^{5+}$  cations and the other occupied mainly by the  $M^{2+}$  cations. On the other hand, ixiolite has only one intrinsically disordered metallic site containing both cations  $M^{5+}$  and  $M^{2+}$ .

The conclusions in the sections above are also supported by the a-c diagram for columbite group minerals proposed by Ercit, Wise and Cerny (1995): the herein studied crystal of columbite has  $a=14.3468(6)\text{\AA}$  and  $c=5.1236(2)\text{\AA}$ . Therefore, according to Figure 1 of Ercit, Wise and Cerny (1995) the structure is not ordered nor completely disordered. Additionally, this diagram suggests the measured sample is rich in Mn, similarly to the results from WDS Micro-Probe analysis (section 2). These conclusions are corroborated by calculations of Ercit parameters  $f$  (based on unit cell parameters) and  $Q$  (based on chemical composition), which indicates the ordering degree ( $f$ ,  $Q$  range between 0 and 1, being 1 for a totally ordered sample). The values obtained for columbite ( $f=0.4885$  and  $Q=0.5196$ ) suggest the measured sample is more ordered than ixiolite

Ixiolite and columbite are structurally similar and the unit cell of ixiolite is a subcell of columbite, with  $a(\text{ixiolite})=a(\text{columbite})/3$  (Ferguson, Hawthorne & Grice, 1976). In order to interpret ixiolite in the context of Ercit, Wise and Cerny (1995) diagrams the unit cell parameter  $a$  of this mineral was multiplied by 3 to emulate the unit cell parameter of columbite. This gives  $a=14.2863(6)\text{\AA}$  for the emulated unit cell at 293 K. Considering that  $c=5.1458(2)\text{\AA}$  (Table 2) for ixiolite at 293 K it is possible to conclude (based on figure 1 of Ercit, Wise and Cerny (1995)) that the herein discussed ixiolite sample is strongly disordered, as expected for this intrinsically disordered mineral with only one independent metallic site. The values of Ercit parameters  $f$  (0.1468) and  $Q$  (0.0860) of ixiolite clearly indicate the high cation disorder of this system.

Interesting features are observed considering the anion distribution: the studied crystal of columbite has an anionic disorder with small occupation (approximately 0.1) on the second oxygen site either at 110 K and at 293 K. This agrees well to previous study by Wenger et al. (1991) that showed the similarity between the structures of Fe-rich columbite at 100 K and at 293 K. Differentially, for the measured ixiolite crystal at 293 K two disordered oxygen sites related by symmetry operation ( $x, y, \frac{1}{2}-z$ ) are equally occupied and this changes the space group to Cmc $m$ . In this way, the positional disorder on oxygen atoms is responsible to structural changes in the herein studied crystal of ixiolite from 293 K to 120 K.

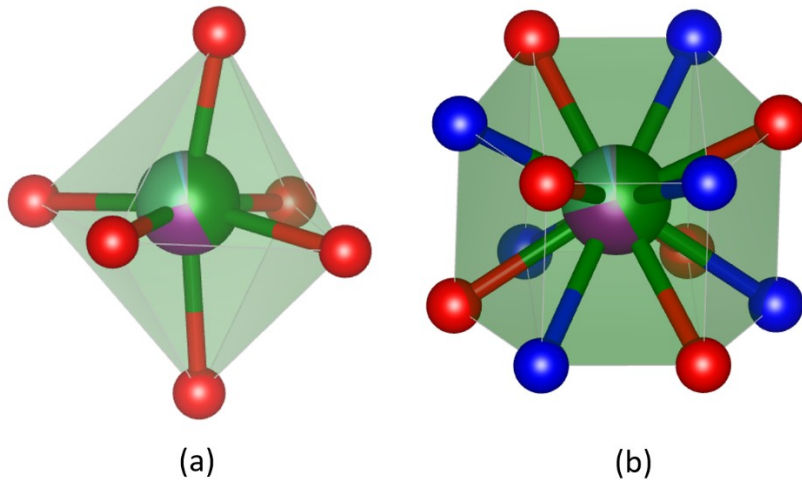


Figure 5 – Representation of the cationic site M cationic site of ixiolite showing (a) the distorted octahedral coordination for Pbcn space group and (b) the two disordered oxygen sites (blue and red) forming the “pseudo-hexagonal” prisms observed for Cmc21.

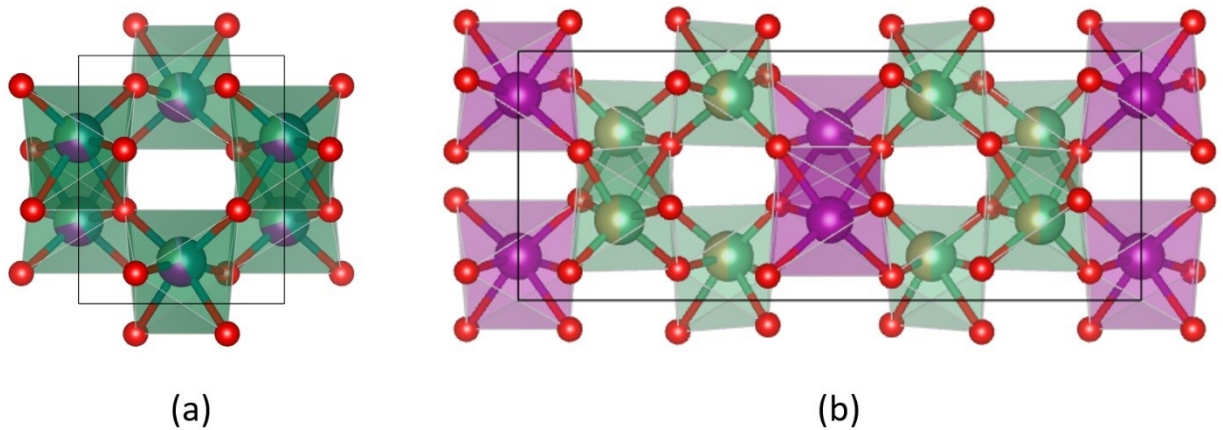


Figure 6 – Polyhedral representation of the unit cell in 001 view of ixiolite (a) and columbite (b). In columbite the +5 site is in red and the +2 site is in purple.

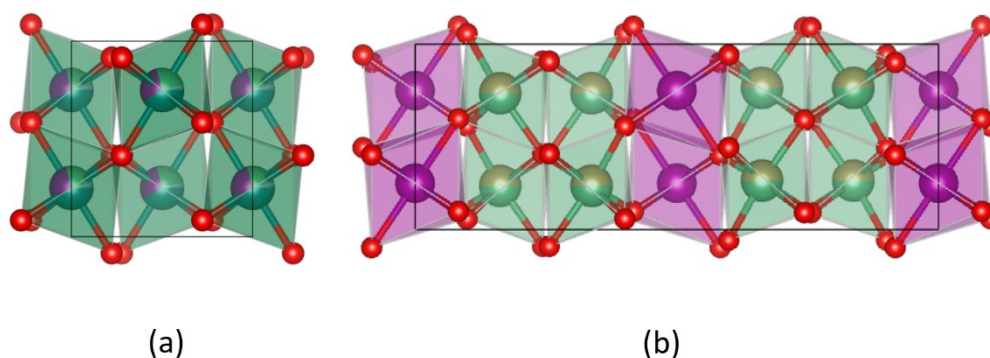


Figure 7 – Polyhedral representation of the unit cell in 010 view of (a) ixiolite and (b) columbite. In columbite the +5 site is in red and the +2 site is in purple.

Table 6 – Geometry and disorder comparison between ixiolite and columbite single crystal's

Single-crystall	Ixiolite*		Columbite	
Temperature (K)	120	293	110	293
a (Å)	4.7597	4.7621	14.3412	14.3468
b (Å)	5.7489	5.7499	5.766	5.7613
c (Å)	5.1422	5.1458	5.1178	5.1236
$f^*$	0.1649	0.1468	0.5309	0.4885
$Q^*$	0.0629	0.0860	0.5228	0.5196
M-O <sub>min</sub> (Å) – M Site	1.9875	1.9755	-	-
M-O <sub>max</sub> (Å) – M Site	2.1632	2.1385	-	-
M-O <sub>average</sub> (Å) – M Site	2.0678	2.0484	-	-
M-O <sub>std dev</sub> (Å) – M Site	0.0794	0.0741	-	-
M-O <sub>min</sub> (Å) – A Site	-	-	1.9875	1.9905
M-O <sub>max</sub> (Å) – A Site	-	-	2.1632	2.1629
M-O <sub>average</sub> (Å) – A Site	-	-	2.0678	2.0662
M-O <sub>std dev</sub> (Å) – A Site	-	-	0.0794	0.0788
M-O <sub>min</sub> (Å) – B Site	-	-	1.9579	1.9554
M-O <sub>max</sub> (Å) – B Site	-	-	2.1918	2.2006
M-O <sub>average</sub> (Å) – B Site	-	-	2.0649	2.0666
M-O <sub>std dev</sub> (Å) – B Site	-	-	0.0971	0.1102
M Volume (Å <sup>3</sup> )	11.39	11.52	-	-
A Volume (Å <sup>3</sup> )	-	-	11.61	11.58
B Volume (Å <sup>3</sup> )	-	-	11.39	11.54

\*These parameters apply for columbite series only. As a simulation for comparison only, ixiolite had it's a parameter multiplied by 3, as ixiolite is a columbite's sub cell, having  $a_{ixiolite} = a_{columbite} / 3$

#### 4 – Conclusions

This study describes ixiolite and columbite obtained from the same site of the Volta Grande pegmatite body, located in the city of Nazareno, Minas Gerais, Brazil. Ixiolite is intrinsically disordered and the cationic differentiation from site A (occupied mainly by  $M^{2+}$ ) to site B (mainly occupied by  $M^{5+}$  cations) is evidenced in occupation refinements. The refinements of columbite show equivalent cationic occupation at 110 K and at 293 K. Ixiolite is intrinsically disordered and has only one crystallographic site for the metals.

Most interesting are the results concerning the disorder in oxygen sites of the herein studied minerals. First of all, both minerals show octahedral coordination for the metals. At low temperatures (110 K for columbite and 120 K for ixiolite) the refinements showed the main oxygen octahedra 90% occupied (tables 3a and 5a), with low occupation for the second oxygen octahedra. At 293 K the two single crystals have different behavior concerning the oxygen octahedra: while columbite have a behavior similar to the observed in low temperature, the measured ixiolite crystal shows two equally occupied oxygen octahedra, and this results in the C-centering of the unit cell. Beyond the cationic disorder characteristic for this mineral, there is also evidence of oxygen network disorder (Figures 2 and 5).

The final crystallographic models generated by this work are equivalent to the accepted models for both ixiolite (Pbcn - one cationic site and one oxygen site) and columbite (Pbcn - two cationic sites and three oxygen sites) taking as reference the measurements done at low temperature (120 K and 110 K). Nevertheless, the insights provided by the accessory models give interesting information about consistency of crystallographic models with the accepted models of mineral differentiation in tantalite-columbite series, especially regarding the different disorder pattern presented by cations and anions.

This experimental study shows substitutional disorder for metallic cations and positional disorder for oxygen anions either for columbite and for ixiolite. Also, this study reveal that the disorder presented by the system can change the crystallographic symmetry observed in the experimental measurement.

#### Acknowledgements

The authors thank Fapemig, FINEP and CNPq for financial support



## References

- Cerny, P.; Meintzer, R. E.; Anderson, A. J. (1985); *Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites; selected examples of data and mechanisms*; *The Canadian Mineralogist*; 23; 381-421
- Cerny, P.; Ercit, T. S. (1989); *Mineralogy of Niobium and Tantalum: Crystal Chemical Relationships, Paragenetic Aspects and Their Economic Implications; Lanthanides, Tantalum and Niobium*; 7; 27-79
- Ercit, T. S. (1994); *The geochemistry and crystal chemistry of columbite-group minerals from granitic pegmatites, southwestern Grenville Province, Canadian Shield*; *The Canadian Mineralogist*; 32; 421-438
- Ercit, T. S.; Wise, M. A.; Cerny, P., (1995); *Compositional and structural systematics of the columbite group*; *American Mineralogist*; Volume 80; 613-619
- Cerny, P.; Ercit, T. S.; Wise, M.A., Chapman, R.; Buck, H.M. (1998), *Compositional, Structural and Phase Relationships in Titanian Ixiolite and Titanian Columbite-Tantalite*, *The Canadian Mineralogist*, 36, 547-561
- Farrugia, L. J. (1999), *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837 – 838
- Ferguson, R. B.; Hawthorne, F. C.; Grice, J. D., (1976); *The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba; II, Wodginite*; *The Canadian Mineralogist*, 14, 550-560
- Graham, J.; Thornber, M. R. (1974); *The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides II. Composition and structure of wodginite*; *American Mineralogist*; 59; 1040–1044
- Giacovazzo, C. (2011) The diffraction of X-rays by crystals, Chapter 3 in Giacovazzo, C.; Monaco, H.L.; Artioli, G; Viterbo, D.; Milanesio, M.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Gilli, P.; Zanotti, G.; Catti, M. (2011), *Fundamentals of Crystallography*, 3<sup>rd</sup> Edition
- Grice, J.D.; Ferguson, R.B.; Hawthorne, F.C. (1976), *The Crystal Structures of Tantalite, Ixiolite and Wodgnite from Bernic Lake, Manitoba*, *The Canadian Mineralogist*, 14, 540-549
- Kinast, E. J.; Isnard, O.; Cunha, J. B. M.; Vasconcellos, M. A. Z.; Santos, C. A., (2011); *A new approach for the determination of multiple cation locations and ordering, using the example of natural and heat-treated columbites*; *J. Appl. Cryst.*; 44; 738-746
- Nickel, E. H., Rowland, J. F., McAdam, R. C. (1963), *Ixiolite: A Columbite sub-structure*, *American Mineralogist*, 48, 961 – 969
- Nickel, E. H., Rowland, J. F., McAdam, R. C. (1963), *Ixiolite Redefined: A Tantalite sub-structure*, *Special Papers – Geological Society of America*, 211 – 212

- Nickel, E. H., Rowland, J. F., McAdam, R. C. (1963), *Wodginite: A New tin-manganese tantalite from Wodgina, Australia and Bernic Lake, Manitoba, The Canadian Mineralogist*, 7, 309 – 402
- Rez, D.; Rez, P., Grant, I. (1994), *Dirac-Fock Calculations of X-Ray Scattering Factors and Contributions to the Mean Inner Potential for Electron Scattering*, *Acta Crystallographica*, A50, 481-497
- Santos, C. A.; Zawislak, L.I.; Kinast, E.J.; Antonietti, V.; Cunha, J.B.M.; *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 31, (2001); 616 - 631
- Sheldrick, G. M., (2008) *Acta Crystallographica*, A64, 112 – 122
- Tarantino, S.C.; Zema, E.M.; Pistorino, M.; Domeneghetti, E.M.C. (2003), *High Temperature X-Ray Investigation of Natural Columbites*, *Physics and Chemistry of Minerals*, 30, 590-598
- Tarantino, S. C.; Zema, M. (2005); *Mixing and ordering behavior in manganocolumbite-ferrocolumbite solid solution: A single-crystal X-ray diffraction study*; *American Mineralogist*; 90; 1291-2300
- Tarantino, S. C.; Zema, M.; Ballaran, T. B. (2010); *Crystal structure of columbite under high pressure*; *Physics and Chemistry of Minerals*; 37; 769- 778
- Wenger, M.; Armbruster, T.; Geiger, C. A. (2011); *Cation distribution in partially ordered columbite from the Kings Mountain pegmatite, North Carolina*; *American Mineralogist*; 76; 1897-1904
- Wise, M. A.; Cerny, P. (1996); *The crystal chemistry of the tapiolite series*; *The Canadian Mineralogist*; 34; 631-647

**APÊNDICE H – Dedução equação 05 – Ângulo de Bragg de uma reflexão simples para o sistema cristalino ortorrômbico a partir dos índices de Miller da reflexão**

A equação 05 parte da equação que expressa a Lei de Bragg e da expressão que define o valor da distância entre os planos de Bragg para sistemas ortorrômbicos, de forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \\ \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \end{array} \right.$$

Onde:  $n$  é a ordem da reflexão

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada no experimento de difração

$d$  é espaçamento entre os planos de Bragg

$a, b, c$  são parâmetros da cela unitária

$h, k, l$  são os índices de Miller da reflexão em consideração

O primeiro passo é isolar a variável “ $d$ ” na equação do espaçamento interplanar:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)}}$$

Em seguida efetuamos a substituição na equação da Lei de Bragg e algebrizamos:

$$n\lambda = 2 \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)}} \operatorname{sen}(\theta)$$

$$\frac{n\lambda}{2} \sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)} = \operatorname{sen}(\theta)$$

$$\theta = \operatorname{arcsen}\left(\frac{n\lambda}{2} \sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)}\right)$$

**APÊNDICE I – Dedução equação 29 – Cálculo de raios iônicos orbitais utilizando Superfícies Modificadas de Hirshfeld**

Partindo da definição de  $d_{mod}^*$ , aplicamos a definição de que no eixo de ligação o comprimento de ligação é igual a soma de  $d_i$  e  $d_e$ :

$$d_{mod}^* = \frac{(d_i - R_i)}{R_{i,ion}} - \frac{(d_e - R_e)}{R_{e,ion}}$$

$$L = d_i + d_e$$

Onde  $d_{mod}^*$  é o valor de  $d_{norm}$  adaptado para sistemas iônicos

$R_{ion,i}$  é o raio cristalino do íon interno mais próximo à superfície

$R_{ion,e}$  é o raio cristalino do íon externo mais próximo à superfície

$L$  é a distância entre os íons no eixo de ligação

$d_i$  é a distância o átomo interno mais próximo até a Superfície de Hirshfeld modificada

$d_e$  é a distância o átomo externo mais próximo até a Superfície de Hirshfeld modificada

Combinado as equações e matematizando, temos:

$$d_{mod}^* = d_i \frac{(R_{i,ion} + R_{e,ion})}{R_{i,ion} \cdot R_{e,ion}} - \frac{L}{R_e}$$

Para o passo seguinte é necessário estabelecer uma função que relacione  $w(r)^*$  e ambos  $d_{mod}^*$  e  $d_i$ . Se um intervalo pequeno de  $w(r)^*$  for utilizado, uma função linear simples pode ser utilizada. Neste caso temos:

$$d_{mod}^* = E \cdot w(r)^* + D$$

$$d_i = d \cdot w(r)^* + c$$

Onde  $E$  é o coeficiente angular da relação linear entre  $d_{mod}^*$  e  $w(r)^*$

$D$  é o coeficiente linear da relação linear entre  $d_{mod}^*$  e  $w(r)^*$

$d$  é o coeficiente angular da relação linear entre  $d_i$  e  $w(r)^*$

$c$  é o coeficiente linear da relação linear entre  $d_i$  e  $w(r)^*$

Substituindo e matematizando chegamos então na equação 29:

$$R_{i,ion}^2(D - E \cdot w(r)^*) + R_{i,ion}(D \cdot L + E \cdot L \cdot w(r)^* + L) - L(d \cdot w(r)^* + c) = 0$$

**APÊNDICE J** – Dedução equação 32 - Valores de  $w(r)^*$  tomando em conta a fórmula química e subsequente determinação de cargas iônicas em óxidos de fórmula  $A_xB_yO_h$

Inicialmente temos as equações que correlacionam a carga com o valor  $w(r)^*$  da superfície modificada de Hirshfeld e a equação de balanço de carga que para o óxido de fórmula  $A_xB_yO_h$ :

$$e^- = \frac{Z}{2 \cdot w(r)^*} - Z$$

$$x \cdot e_A^- + y \cdot e_B^- + h \cdot e_O^- = 0$$

Onde Os subscritos “A”, “B” e “O” são relativos ao íon referente ao parâmetro no sistema  $A_xB_yO_h$

“x”, “y” e “h” são os coeficientes estequiométricos do sistema  $A_xB_yO_h$

Para simplicidade gráfica fazemos:

$$w(r)_n^* = W_n \quad \text{Onde } n = (A, B \text{ ou } O)$$

Combinando as duas primeiras equações para expressar o balanço de carga em função de  $w(r)^*$ :

$$x \left( \frac{Z_A}{2W_A} - Z_A \right) + y \left( \frac{Z_B}{2W_B} - Z_B \right) + h \left( \frac{Z_O}{2W_O} - Z_O \right) = 0$$

$$\frac{x Z_A}{2W_A} + \frac{Z_B}{2W_B} + \frac{Z_O}{2W_O} = x Z_A + y Z_B + h Z_O$$

Fazendo as seguintes substituições para simplificação:

$$\frac{Z_n}{2} = Z_n^*$$

$$x Z_A + y Z_B + h Z_O = K$$

Temos:

$$x \frac{Z_A^*}{W_A} + y \frac{Z_B^*}{W_B} + h \frac{Z_O^*}{W_O} = K$$

Correlacionando as funções de peso de Hirshfeld para os íons envolvidos, de forma:

$$w(r)_A^* = f(w_o)$$

$$w(r)_B^* = g(w_o)$$

Onde  $f(W_o)$  é a função que correlaciona a função de peso do cátion A com a do oxigênio  
 $g(W_o)$  é a função que correlaciona a função de peso do cátion B com a do oxigênio

Em seguida, matematizando e isolando os termos de  $W_o$  na parte esquerda da equação:

$$W_o [x \cdot Z_A^* \cdot g(W_o) + yZ_B^* \cdot f(W_o) - 2 \cdot K \cdot f(W_o) \cdot g(W_o)] = -h \cdot Z_o^* f(W_o) \cdot g(W_o)$$

Esta equação pode então ser resolvida em função de  $W_o$  mantendo-o como uma variável livre e aplicando uma rotina de mínimos quadrados tomando em conta os valores de *Curvedness* e  $d_{mod}^*$  coletados no ponto da superfície correspondente ao eixo de ligação para vários valores de  $w(r)^*$  próximos ao valor característico para os íons em questão.

Após a determinação de  $W_o$ , os valores de  $W_A$  e  $W_B$  podem ser determinados com o auxílio das funções de  $f(W_o)$  e  $g(W_o)$ . De posse dos valores otimizados de  $W_n$  podemos calcular as cargas iônicas envolvidas retroalimentando a equação  $\left[ e^- = \frac{Z}{2 \cdot w(r)^*} - Z \right]$ .