

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Érica Gonçalves Gravina

Caracterização Cristaloquímica de
Minerais Ricos em Titânio: Perovskita e
Ti-granada da Região de Tapira, MG

Belo Horizonte
2009

Érica Gonçalves Gravina

Caracterização Cristaloquímica de Minerais Ricos em Titânio: Perovskita e Ti-granada da Região de Tapira, MG

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

G726c Gravina, Érica Gonçalves.
2009 Caracterização cristaloquímica de minerais ricos em
T titânio: perovskita e Ti-granada da região de Tapira,
MG / Érica Gonçalves Gravina. 2009.

171 f. : il.

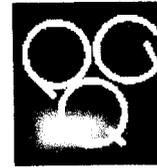
Orientador: Nelson Gonçalves Fernandes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1.Físico-química - Teses 2.Cristalografia de raio X
- Teses 3. Titanio - Teses I. Fernandes, Nelson
Gonçalves, Orientador II. Título.

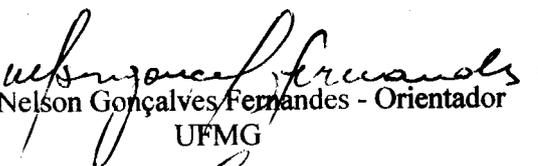
CDU 043

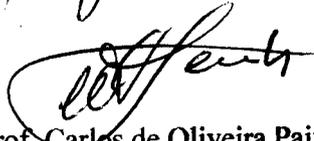


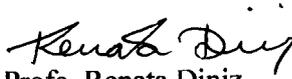
**"Caracterização Cristaloquímica de Minerais Ricos em Titânio: Perovskita e
Ti-granada da Região de Tapira, MG"**

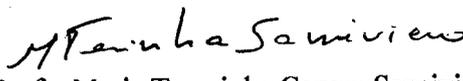
Érica Gonçalves Gravina

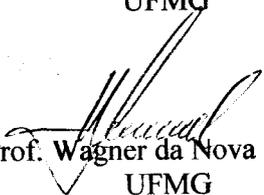
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Nelson Gonçalves Fernandes - Orientador
UFMG


Prof. Carlos de Oliveira Paiva Santos
UNESP


Profa. Renata Diniz
UFJF


Profa. Maria Terezinha Caruso Sansiviero
UFMG


Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 06 de fevereiro de 2009.

*As pessoas que compartilham seus conhecimentos são agradecidas porque
confiam plenamente na fortuna que a vida lhes proporciona
(Gibran Khalil Gibran)*

Agradecimentos

Ajudas, apoio, carinho, palavras... Agradecer algo a alguém... Não é tarefa das mais fáceis, porque sempre tem aquele ou aquela que mesmo sem perceber estava presente. Há três motivos principais para que as pessoas entrem em nossas vidas: uma RAZÃO, uma ESTAÇÃO ou uma VIDA INTEIRA. Poucos nomes serão aqui citados, não porque foram mais importantes mas simplesmente pelo fato de que não posso fazer uma tese apenas de AGRADECIMENTOS, ainda tenho de falar sobre a perovskita e a Ti-granada. Mas que fique claro que TODOS tiveram papéis de igual importância nessa minha caminhada. Agradeço a:

- Deus, a inteligência e forças para chegar ao final;
- Meus pais, Rubens e Cleusa, irmãos, Fabiana e Fábio, primos, Fernando e Carmem, compreensão, incentivo, carinho e apoio em todos os momentos;
- Prof. Dr. Nelson Gonçalves Fernandes, orientação, correções, sugestões, discussões técnicas, paciência e credibilidade;
- Amigos de laboratório Jackson (Jack), Guilherme (Gui), Roberta (Beta) e Geandson (Gean), conversas, discussões técnicas, e amizade;
- Amigos de sempre Luis Fernando (Kita), Luciana (Lurix), Luciana (Lu Melo), Lauren, Cristiane (Cris), Cristiane (Crisca), David (Dave), Emerson e Emerson que apesar da distância nunca me abandonaram; aqueles conquistados na UFMG, que graças a Deus são muitos, amizade e carinho; Pe. Renato e Pe. Chico, Lícia, Celeide, Ana Cláudia, Daniel (Babob), Zé, Leandro (Sinho) e Flávio (Pi), entre tantos outros, por não me deixarem desistir;
- Professores do Departamento de Química, paciência e discussões técnicas, em especial, José Domingos Fabris, Wagner Mussel, Irene, Danilo, Clotilde, Arilza e Sidney (Bibo); Professores do Departamento de Física, amizade e discussões técnicas, Nivaldo e Carlos (Kaká);
- Professor Dr. José Affonso Brod, do Departamento de Geociências da UnB (Brasília, DF) pela concessão da amostra de perovskita; à Professora Dra. Victória R. P. Marciano, diretora do Museu de Mineralogia Prof. Djalma Guimarães (Belo Horizonte, MG) pela concessão da amostra de Ti-granada;
- Técnicos de laboratório Willian, Alexandre e Juliana (UFMG, MG), e Fernando (UnB, DF), pela amizade, conversas, brincadeiras e trabalhos;
- Funcionários do Departamento de Química, principalmente, Paulete, Kátia, Lílian, Anderson, Sr. Romário, às meninas da limpeza e aos porteiros;
- Ao CNPq a concessão da bolsa de doutorado, e à Universidade Federal de Minas Gerais o acesso às facilidades laboratoriais.

Índice

Agradecimentos

Índice

Resumo

Abstract

Capítulo I: Introdução	1
I.1 - Introdução	2
I.2 - Referências	4
Capítulo II: Difração de raios X e Estrutura Cristalina	5
II.1 – Espalhamento de raios X	6
II.2 – Resolução da Estrutura	8
III.2.1 – Função de Patterson	9
III.2.2 – Método do átomo pesado	12
III.2.3 – Síntese de Fourier diferença	16
III.2.4 – Refinamento da estrutura pelo método dos mínimos quadrados	17
II.3 – Desordem Ocupacional	19
II.4 – Referências	22
Capítulo III: Perovskitas	23
III.1.1 – Introdução às perovskitas: estrutura cristalina	24
III.1.1.1 – Estruturas derivadas	26
III.1.1.2 – Mudança do grupo espacial decorrente das distorções	29
III.1.2 – Características gerais de perovskitas em rochas ígneas alcalinas	34
III.1.2.1 – Ocorrência de perovskita no Brasil	35
III.2 – Métodos de Análises e Descrição Física da Perovskita	36
III.2.1 – Introdução	36
III.2.2 – Coleta e preparação física das amostras	36
III.2.2.1 – Separação de cristais de perovskita	37
III.2.3 – Amostras para análises químicas e cristalográficas	37
III.2.3.1 – Fluorescência de raios X (FRX)	37

III.2.3.2 – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	38
III.2.3.3 – Microsonda Eletrônica (ME)	39
III.2.3.4 – Espectroscopia Infravermelho	39
III.2.3.5 – Difração de raios X: cristais de perovskita pulverizados	39
III.2.3.6 – Difração de raios X: monocristal de perovskita	40
III.3 – Resultados e Discussões	41
III.3.1 – Análise de Fluorescência de raios X	41
III.3.2 – Análise por ICP-OES	41
III.3.3 – Análise por Microsonda Eletrônica	43
III.3.4 – Análise por Espectroscopia Infravermelho	45
III.3.4.1 – Análise Cristaloquímica	49
III.3.5 – Análise por Difração de raios X: cristais de perovskita pulverizados	53
III.3.6 – Análise por Difração de raios X: monocristal de perovskita	57
III.4 – Conclusões	65
III.5 – Glossário de alguns termos geológicos	67
III.6 – Referências	68
Capítulo IV: Granadas	73
IV.1.1 – Introdução às granadas: silicatos	74
IV.1.2 – Granadas	76
IV.1.3 – Estrutura tipo granada	77
IV.1.4 – Granada rica em Ti: Ti-granada	79
IV.1.5 – Aplicações das granadas	81
IV.1.6 – Ocorrência de granadas naturais	82
IV.1.6.1 – Ocorrência de granadas no Brasil	83

IV.2 – Métodos de Análises e Descrição Física da Ti-granada	84
IV.2.1 – Introdução	84
IV.2.2 – Coleta e preparação física das amostras	84
IV.2.2.1 – Separação de cristais de Ti-granada	84
IV.2.3 – Amostras para análises químicas e cristalográficas	85
IV.2.3.1 – Microsonda Eletrônica (ME)	85
IV.2.3.2 – Espectroscopia Mössbauer	85
IV.2.3.3 – Espectroscopia Infravermelho (IV)	85
IV.2.3.4 – Análise Termogravimétrica (TG)	86
IV.2.3.5 – Difração de raios X: cristais de Ti-granada pulverizados	86
IV.2.3.6 – Difração de raios X: monocristal de Ti-granada	86
IV.3 – Resultados e Discussões	87
IV.3.1 – Análise por Microsonda Eletrônica	87
IV.3.2 – Análise por Espectroscopia Mössbauer	92
IV.3.3 – Análise por Espectroscopia Infravermelho e TG	95
IV.3.4 – Análise por Difração de raios X: cristais de Ti-granada pulverizados	99
IV.3.5 – Análise por Difração de raios X: monocristal de Ti-granada	102
IV.4 – Conclusões	108
IV.5 – Referências	110
Capítulo V: Conclusões	116
V.1 – Conclusões gerais	117
Apêndices	119
<i>Apêndice A: Aspectos geológicos da região de Tapira, Minas Gerais</i>	120

<i>Apêndice B: Princípios de cristalografia</i>	122
<i>Apêndice C: Fluorescência de raios X (FRX)</i>	124
<i>Apêndice D: Microsonda Eletrônica (ME)</i>	125
<i>Apêndice E: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)</i>	126
<i>Apêndice F: Espectroscopia Mössbauer</i>	126
<i>Apêndice G: Espectroscopia Infravermelho (IV)</i>	128
<i>Apêndice H: Análise Termogravimétrica (TG)</i>	130
<i>A: Referências</i>	131
Anexos	132
Artigo Publicado: Natural perovskite: $(\text{Ca}^{\text{II}}_{0.95(1)}\text{Ce}^{\text{III}}_{0.011(2)}\text{Na}^{\text{I}}_{0.010(4)})\text{-}(\text{Fe}^{\text{III}}_{0.022(2)}\text{Ti}^{\text{IV}}_{0.98(1)})\text{O}_3$	133
Artigo Submetido: Cation distribution in a schorlomite from Brazil: spectroscopic and single crystal X-ray diffraction studie	144

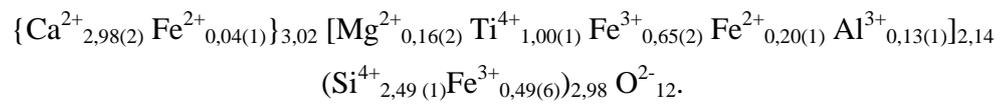
Resumo

Cristais de perovskita e Ti-granada da região do Complexo Alcalino de Tapira, localizado na cidade de Tapira, Estado de Minas Gerais, foram investigados. Ambos os minerais são de tamanho centimétrico, de cor cinza a preta e os cristais são bem formados, com forma octaédrica e romboédrica em sua maioria.

A perovskita foi caracterizada por análises físico-químicas (Fluorescência de raios X, Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado e Microsonda Eletrônica), Espectroscopia Infravermelho e Difração de raios X de pó e monocristal. Pelas análises químicas observou-se que o mineral é basicamente a perovskita *sensu stricto* (CaTiO_3), entretanto alguns substituintes foram considerados para o refinamento da estrutura, como Na^+ , Ce^{3+} e Fe^{3+} . A alocação desses cátions minoritários na estrutura foi baseada nas estruturas da loparita ($\text{Na}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{TiO}_3$) e latrappita ($\text{CaNb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$), minerais que fazem parte do grupo das perovskitas. A Espectroscopia Infravermelho indicou que a perovskita de Tapira é anidra e, a análise cristalóquímica mostrou que os poliedros de coordenação para TiO_6 são octaedros sem distorções enquanto os polidros do CaO_{12} são totalmente distorcidos. O grupo de ponto para cada um foi estabelecido como sendo Oh e C1, respectivamente. Os refinamentos da estrutura foram realizados no grupo espacial *Pbnm* e a fórmula química final estabelecida para a perovskita é: $(\text{Ca}^{2+}_{0,95(1)} \text{Ce}^{3+}_{0,011(2)} \text{Na}^{1+}_{0,010(4)}) (\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)} \text{Ti}^{4+}_{0,98(1)}) \text{O}^{2-}_3$.

A Ti-granada foi caracterizada por análises físico-químicas (Microsonda Eletrônica), Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Infravermelho, Análise Termogravimétrica e Difração de raios X de pó e monocristal. As análises químicas indicaram grande substituição isomórfica na estrutura do mineral, como íons majoritários estão Ca^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} e Si^{4+} ; e íons minoritários são Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} e Zr^{4+} . Entretanto, Mn^{2+} e Zr^{4+} , por somarem menos de 1% wt dos óxidos, foram desconsiderados para a distribuição catiônica no refinamento da estrutura. Correlações estabelecidas pelas análises químicas indicaram que Mg^{2+} e Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupam o mesmo sítio. A Espectroscopia Mössbauer mostrou que o Fe^{2+} ocupa os sítios dodecaédrico e octaédrico, enquanto Fe^{3+} está presente nos sítios octaédrico e tetraédrico. Os espectros de infravermelho foram úteis na alocação do Ti^{4+} , com bandas referentes a coordenação 6 desse íon, e juntamente com a análise termogravimétrica mostrou que esse

mineral é anidro. Os refinamentos da estrutura em monocristal foram feitos considerando o grupo espacial $Ia\bar{3}d$ e a fórmula química final:



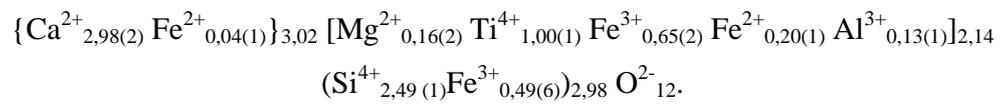
Abstract

Perovskite and Ti-garnet crystals of the region of the Tapira Alkaline Complex, localized in the city of Tapira, Minas Gerais State, have been investigated. Both minerals are of centimetric size, of grey to black color and the crystals are well formed, with octahedral and rhombohedral form, in its majority.

The perovskite has been characterized by physical-chemistry analyzes (X-ray Fluorescence, Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry and Electron microprobe), Infrared spectroscopy and X-ray powder and single crystal diffraction. Through chemical analyzes it was observed that the mineral is basically the perovskite *sensu stricto* (CaTiO₃), however, some substitutes had been considered for the structure refinement, as Na⁺, Ce³⁺ and Fe³⁺. The allocation of these minority cations in the structure was based on the loparite (Na_{0,5}Ce_{0,5}TiO₃) and latrappite (CaNb_{0,5}Fe_{0,5}O₃) structures, which are minerals from the perovskite group. The Infrared Spectroscopy indicated that the perovskite of Tapira is an anhydrous mineral and, crystallochemical analyses show that the co-ordinated polyhedra for TiO₆ are octahedron without distortions while the polyhedra for the CaO₁₂ are totally distorted. The point group for each one was established as being Oh and C1, respectively. The refinements of the structure had been carried through in the space group *Pbnm* and the established final chemical formula for the perovskite is: (Ca²⁺_{0,95(1)} Ce³⁺_{0,011(2)} Na¹⁺_{0,010(4)})(Fe³⁺_{0,022(2)} Ti⁴⁺_{0,98(1)})O²⁻₃.

The schorlomite has been characterized by physical-chemistry analyzes (Electron microprobe), Mössbauer spectroscopy, Infrared spectroscopy, Termogravimetric analysis and X-ray powder and single crystal diffraction. The chemical analyzes had indicated great isomorphic substitutions in the structure of the mineral, the majority ions are Ca²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ti⁴⁺ and Si⁴⁺; and the minority ions are Mg²⁺, Mn²⁺, Al³⁺ and Zr⁴⁺. However, Mn²⁺ and Zr⁴⁺, as adding less than 1% wt of oxides, had been ignored for the cationic distribution in the structure refinement. Correlations established for the chemical analyzes had indicated that Mg²⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ occupy the same site. The Mössbauer spectroscopy showed that Fe²⁺ occupies the dodecahedron and octahedron sites while Fe³⁺ occupies the octahedron and tetrahedron sites. The Infrared spectroscopy had been useful in the allocation of the Ti⁴⁺, with referring bands for the 6 co-ordination number of this ion; and together with the Termogravimetric analysis it

showed that this mineral is anhydrous. The structure refinement on X ray single crystal diffraction had been made considering the space group $Ia\bar{3}d$ and the final chemical formula:



Capítulo I: Introdução

I.1 – Introdução

Em 1791, William Justin Gregor, na Inglaterra, descobriu o titânio no mineiral ilmenita (FeTiO_3), entretanto, esse elemento só recebeu sua denominação em 1794, quando o químico alemão Heinrich Klaproth o determininou em amostra de rutilo (TiO_2). Na natureza, o titânio é encontrado em minerais constituintes de rochas ígneas e sedimentos derivados destas rochas. Os principais minerais constituídos por titânio são os dióxidos de titânio (TiO_2), como anatásio, brookita e rutilo; ilmenita (FeTiO_3); perovskita (CaTiO_3); titanita (CaTiSiO_5); e algumas granadas (minerais silicatos, como schorlomita, $\text{Ca}_3[\text{TiFe}^{3+}\text{Al}]_2(\text{SiFe}^{3+}\text{Fe}^{2+})_3\text{O}_{12}$).

De modo direto, apenas ilmenita e rutilo são economicamente exploráveis. No entanto, decorrente da variedade composicional e características cristalográficas com propriedades tecnológicas interessantes, minerais ricos em Ti do grupo das perovskitas e das granadas têm sido amplamente estudados por químicos e geólogos. Assim, os termos *perovskita* e *granada* têm sido utilizados, tanto na geologia quanto na indústria, para designar grupos de minerais e materiais sintéticos isoestruturais, ex. supercondutores, cerâmicas com comportamento elétrico variado e *laseres*.

Exemplos de compostos com estrutura do tipo perovskita de grande interesse magnético são as ortoferritas, $\text{M}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$, em que M é um cátion metálico ou lantanídeo. A estrutura das ortoferritas varia entre cúbica, ortorrômbica ou monoclinica (Music 1997; Marezio *et al.* 1970).

Outra aplicação interessante de compostos do tipo perovskita (CaTiO_3) é a fotoluminescência e a capacidade de adsorver CO_2 quando dopada, principalmente, com diferentes concentrações de lantânio (Gonçalves *et al.* 2004). De acordo com a composição química, intenso magnetismo pode ser observado em granadas minerais (Anderson 1984). As ferrita-granadas apresentam propriedade magnética que permite sua utilização em dispositivos magnéticos e de microondas (Milanese *et al.* 2004). A ocorrência de cátions Fe^{2+} em ferrita-granada provoca fenômenos de foto-indução e mudanças nas propriedades físicas, principalmente com relação à condutividade elétrica.

Na Geologia, informações experimentais acerca da estabilidade de perovskitas e de granadas são relevantes para o entendimento da diferenciação química e dinâmica do manto, assim, como tensão térmica na cristalização do mineral. Ademais, granadas são utilizadas como geotermômetros e geobarômetros, o que auxilia na indicação da presença de diamantes (Svisero 1981; Hartmann 1991; Del Lama *et al.* 2000; Brueckner *et al.* 2000; Vlack e Del Lama 2002). Estudo de proveniência de arenitos na região de Uberaba, com perovskitas, também mostrou que esse mineral pode ser utilizado como “mineral satélite” para diamantes (Gravina *et al.* 2003).

Estudos de química mineral permitem a identificação de possíveis soluções sólidas e servem de base para trabalhos de mineralogia e de petrologia, enquanto a caracterização cristalográfica pode

ser utilizada como complemento aos estudos de estabilidade a diferentes condições térmicas. Neste sentido, o presente trabalho visa as caracterizações química (variação composicional) e cristalográfica (modelo estrutural) de perovskita e Ti-granada naturais. Para um melhor entendimento geral, o mesmo foi dividido em cinco capítulos e uma parte reservada aos apêndices e anexos.

Neste Capítulo I é apresentada uma introdução, a qual consta da descrição geral sobre o conteúdo desta tese. O Capítulo II envolve uma breve descrição sobre a técnica de Difração de raios X, que é imprescindível para estudos de caracterização cristalográfica. O Capítulo III traz detalhes de revisão bibliográfica sobre a estrutura de materiais do grupo das perovskitas, e sobre o mineral perovskita *stricto sensu* (CaTiO_3). Consta também nesse capítulo uma seção sobre preparação e técnicas utilizadas para análises químicas e cristalográfica da perovskita, como Fluorescência de raios X (FRX), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Microsonda Eletrônica (ME), Espectroscopia Infravermelho (IV), Difração de raios X de pó e de monocristal. Uma outra seção traz as análises e discussões dos dados para que seja feita a caracterização cristaloquímica do mineral perovskita da região de Tapira. O capítulo é finalizado com uma conclusão e as referências bibliográficas citadas. O Capítulo IV é composto da revisão bibliográfica sobre minerais do grupo das granadas, em especial sobre aqueles com conteúdo significativo em Ti, assim como também sobre a utilização tecnológica e geológica desses materiais silicáticos. Segue uma seção descritiva dos métodos de análises utilizados, Microsonda Eletrônica (ME), Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TG), Difração de raios X de pó e monocristal. Da mesma forma que para a perovskita, a seção seguinte transcorre sobre apresentação e discussão dos dados para a caracterização cristaloquímica do mineral Ti-granada da região de Tapira. O capítulo é finalizado com conclusões a respeito da caracterização do mineral e as referências bibliográficas citadas. O Capítulo V contém as conclusões gerais desta tese. Ao final são apresentados os Apêndices, que constam de uma breve descrição geológica da área de coleta das amostras (Complexo Alcalino de Tapira), descrição resumida das técnicas analíticas secundárias utilizadas, e os Anexos com os dois artigos que foram gerados a partir da pesquisa sobre a perovskita e a schorlomita do Complexo Alcalino de Tapira.

I.2 – Referências

- Anderson, B.W. (1984) A identificação de gemas. Trad. Franco, R.R., del Rey, M., Rio de Janeiro. Ed. Ao Livro Técnico.
- Brueckner, H.K., Cuning, D., Alkmin, F.F. e Marshak, S. (2000) Tectonic implications of Precambrian Sm-Nd dates from the southern São Francisco Craton and adjacent Araçuí and Ribeira belts, Brazil. *Precambrian Research* 99(3-4): 255-269.
- Del Lama, E.A., Zanardo, A., Oliveira, M.A.F., Morales, N. (2000) Exhumation of high-pressure granulites of the Guaxupé Complex, southeasten Brazil. *Geological Journal* 35(3-4): 231-249.
- Gonçalves, R.F., Carreño, N.L.V., Escote, M.T., Lopes, K.P., Valentini, A., Leite, E.R. e Longo, E. (2004) Fotoluminescência e adsorção de CO₂ em nanopartículas de CaTiO₃ dopadas com lantânio. *Química Nova* 27(6): 862-865.
- Gravina É.G., Kafino C.V., Brod J.A., Santos R.V., Boaventura, G.R e Guimarães, E.M. (2002) Argilominerais e elementos terras raras como indicadores de proveniência em arenitos das Formações Uberaba e Marília, Grupo Bauru, na região do Triângulo Mineiro – MG. *Revista Brasileira de Geociências* 32(4): 545-558.
- Hartmann, L. (1991) Condições de metamorfismo no Complexo Granulítico Santa Maria Chico, RS. *Revista Brasileira de Geociências* 21: 107-113.
- Marezio, M., Remeika, J.P. e Dernier, P.D. (1970) On the space group of the rare earth orthoferrites and related compounds. *Acta Crystallographica B* 26: 300-302.
- Milanese, C., Buscaglia, V. Maglia, F. e Anselmi-Tamburini, U. (2004) Disorder and nonstoichiometry in synthetic garnets A₃B₅O₁₂ (A = Y, Lu-La, B = Al, Fe, Ga). A simulation study. *Chemistry of Materials* 16: 1232-1239.
- Music, S. (1997) Mössbauer effect in magnetic oxides. *In: Vértés, A. e Homonnay, Z. (eds.) Mössbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides. Budapest, Akadémiai Kiadó. Pp. 88-158.*
- Svisero, D.P. (1981) Chemical-composition and origin of the minerals found in Brazilian diamonds – garnet. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 53(1): 153-163.
- Vlack, S.R.F. e Del Lama, E.A. (2002) Idades Th-U-Pb de monazita e geotermobarometria de rochas metapelíticas de alto grau do sistema orogênico Itabuna-Salvador-Curuçá, BA, Brasil: um estudo em microsonda eletrônica. *Geologia USP: Série Científica* 2: 9-22.

Capítulo II: Difração de raios X e Estrutura Cristalina

II.1 – Espalhamento de raios X

No início do século XX, o físico alemão Barkla percebeu que o comportamento dos raios X era similar ao de ondas transversais e que os metais-alvo, quando submetidos a uma diferença de potencial, eram ionizados e emitiam linhas nos espectros K e L (elétrons K e L) – (Azároff 1968). Na busca de seu estado de energia mínima, os elétrons excitados retornam para seus níveis originais emitindo uma radiação característica, de comprimento de onda (λ) definido, e outra contínua, ou branca, que independe da natureza do átomo e possui diferentes valores de λ (Klug e Alexander 1974). O deslocamento de elétrons das camadas externas para o nível K produz as radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ (transição L-K) e $K\beta_1$, $K\beta_2$ e $K\beta_3$ (transição M-K), cujo valor de λ é função da distância do elétron ao núcleo.

Em 1912, Max von Laue mostrou que o comprimento de onda dos raios X deve ser da mesma ordem de magnitude que as distâncias entre as unidades espalhadoras no cristal, que são os átomos com suas nuvens eletrônicas. Assim, raios X com comprimento de onda entre 0,7 a 2,0 Å são utilizados para investigação da estrutura cristalina. Este conceito motivou um trabalho conjunto entre Laue, W.H. Bragg e seu filho, W.L. Bragg. Esse último concluiu que os raios X apresentam comportamento dual, de partícula acompanhada de onda e, pelo postulado de Planck, estabeleceu a relação entre o ângulo de reflexão dos raios X (θ) e seu comprimento de onda (λ).

No modelo de Bragg, planos paralelos correspondem ao conjunto de planos da face (hkl) do cristal (Figura II.1 (a)). Se for considerado um único feixe de raios X incidente sobre três diferentes espalhadores serão produzidos três diferentes feixes difratados. A diferença de caminho entre os espalhadores (átomos) localizados nos planos O e A, os quais difratam a radiação fora de fase, é calculada em termos das coordenadas dos átomos (X, Y, Z) e dos parâmetros reticulares (a , b e c) na estrutura, e definida por (Ladd e Palmer 1994):

$$\left(\frac{X}{a}\right) + \left(\frac{Y}{b}\right) + \left(\frac{Z}{c}\right) = 1 \quad \text{eq. II.1}$$

O plano O, passa através da origem e tem distância interplanar $d = 0$, o plano O' (hkl) tem $d = d(hkl)$ e o plano A, $d = d_A$. Os co-senos diretores de O' com índice de Miller (hkl) são:

$$\cos \chi = \frac{d(hkl)}{\left(\frac{a}{h}\right)} \quad \cos \psi = \frac{d(hkl)}{\left(\frac{b}{k}\right)} \quad \cos \omega = \frac{d(hkl)}{\left(\frac{c}{l}\right)} \quad \text{eq. II.2}$$

Como A é paralelo a hkl , a distância d_A pode ser obtida por:

$$X \cos \chi + Y \cos \psi + Z \cos \omega = d_A \quad \text{eq. II.3}$$

Substituindo pelas equações dos co-senos dos ângulos:

$$\left[\left(\frac{hX}{a} \right) + \left(\frac{kY}{b} \right) + \left(\frac{lZ}{c} \right) \right] d(hkl) = d_A \quad \text{eq. II.4}$$

para $x_i = \frac{X}{a}, y_i = \frac{Y}{b}, z_i = \frac{Z}{c}$, que são as coordenadas fracionais do i 'ésimo átomo localizado no plano A:

$$d_A = (hx_i + ky_i + lz_i)d(hkl) \quad \text{eq. II.5}$$

A equação de Bragg é então definida pela diferença de caminho δ_A entre os raios X difratados dos planos O e A : $\delta_A = n\lambda = 2d_A \sin \theta(hkl)$, com d_A definido pela eq. II.5:

$$\delta_A = n\lambda = 2d(hkl)[\sin \theta(hkl)](hx_i + ky_i + lz_i) \quad \text{eq. II.6}$$

Após a definição da diferença de caminho, a diferença de fase correspondente, em medida angular, é:

$$\phi_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \delta_j \Rightarrow \phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{eq. II.7}$$

Diferentemente de Bragg, Laue considera, para a difração, centros espalhadores espaçados de modo regular em uma mesma linha. Quando os raios são difratados geram cones coaxiais a um ângulo ψ semivertical (Figura II.1 (b)). Para cada valor de ϕ (ângulo de incidência da radiação) há um número específico de cones, cada qual correspondendo a uma ordem de difração (Ladd e Palmer 1994). Para um arranjo tridimensional de átomos, com vetores direcionais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , as condições de difração são:

$$\vec{a} \cdot \vec{s} = h \quad a(\cos \psi_1 - \cos \phi_1) = h\lambda \quad \text{eq. II.8}$$

$$\vec{b} \cdot \vec{s} = k \quad b(\cos \psi_2 - \cos \phi_2) = k\lambda \quad \text{eq. II.9}$$

$$\vec{c} \cdot \vec{s} = l \quad c(\cos \psi_3 - \cos \phi_3) = l\lambda \quad \text{eq. II.10}$$

Quando os três cones intersectam uma linha, o arranjo completo de espalhamento em fase produz os índices hkl . Vale ressaltar que, independente do tratamento, ambos, Laue e Bragg, concordavam que para ocorrer a difração construtiva é necessário haver um número inteiro de λ .

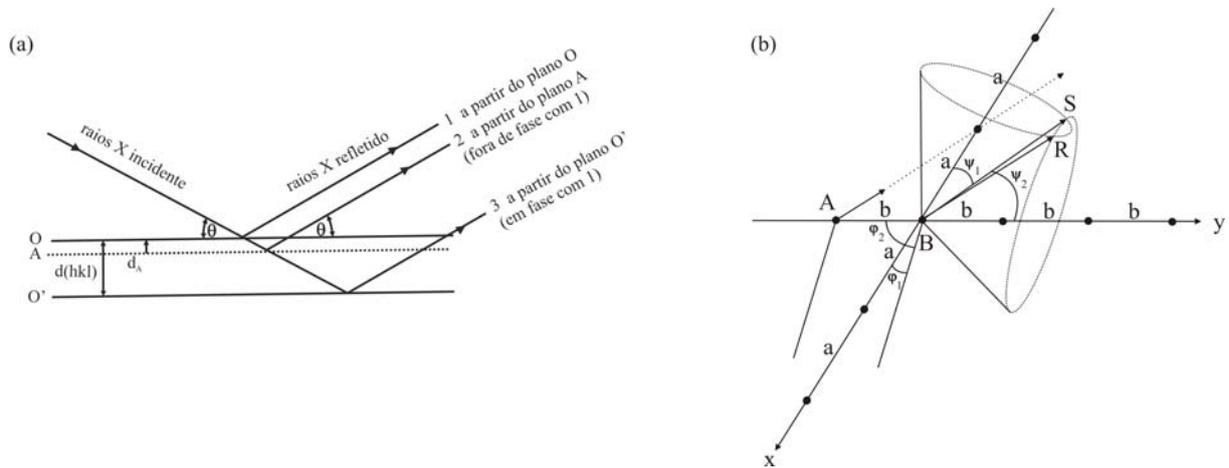


Figura II.1 – (a) Construção para a reflexão de Bragg a partir dos planos (hkl) , considerando a variação da distribuição atômica na cela unitária; (b) Construção dos cones de Laue a partir de dois centros espalhadores A e B (modificado de Ladd e Palmer 1994).

II.2 – Resolução da Estrutura

Um padrão de difração pode ser recombinado para formar a imagem de um objeto desde que se tenham os índices h , k e l , a amplitude $|F|$ e a fase relativa ϕ para cada ponto difratado. Com a amplitude, pode-se obter o fator de estrutura, o qual é proporcional à intensidade dos raios difratados: $I_o(hkl) \propto |F_o(hkl)|^2$. Entretanto, a ausência de medida direta da fase relativa significa que esta deve ser obtida indiretamente, pelo uso da transformada de Fourier como conversor das observações do espaço recíproco (padrão de difração) – (Ladd e Palmer 1994).

O fator de espalhamento atômico ($f_{j,\theta}$, f_j ou apenas f) é a medida da eficiência com a qual um átomo espalha raios X quando comparado a um elétron individual. Fisicamente, é a própria amplitude da onda espalhada e depende da natureza do átomo, do número de elétrons desse, da direção do espalhamento, do comprimento de onda de raios X utilizado, e dos deslocamentos atômicos. Esses estão relacionados às vibrações inerentes aos átomos na estrutura, em geral de maneira anisotrópica, e a descrição desse movimento depende de sua direção. O fator de correção de temperatura para o j 'ésimo átomo é:

$$T_{j,\theta} = \exp\left[-B_j\left(\frac{\text{sen}^2 \theta}{\lambda}\right)\right] \quad \text{e} \quad B_j = 8\pi^2 \overline{U}_j^2 \quad \text{eq. II.11}$$

\overline{U}_j^2 é o quadrado médio da amplitude de vibração do j 'ésimo átomo a partir de sua posição de equilíbrio na direção normal ao plano de reflexão, e é função da temperatura. O fator de espalhamento, corrigido pelo fator de temperatura é $g_j = f_{j,\theta} T_{j,\theta}$. As vibrações aumentam o volume

efetivo do átomo e a interferência dentro do mesmo torna-se mais evidente, ocasionando decréscimo rápido de f com o aumento de $\text{sen}\theta$ à medida que a temperatura aumenta.

O vetor fator de estrutura expressa o espalhamento combinado dos raios X para todos os átomos na cela unitária comparado com aquele de um elétron individual; sua amplitude $|F(hkl)|$ é medida em elétrons. As componentes necessárias para a combinação da onda espalhada a partir dos planos (hkl) são o fator de espalhamento corrigido pela temperatura (g_j) e a fase (ϕ_j). Assim, a equação da onda resultante para a cela unitária é:

$$\vec{F}(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad \text{eq. II.12}$$

uma vez que a fase é dada por: $\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$.

A resultante relativa ao fator de estrutura é representada por $|\vec{F}|$, cujos vetores de origem são componentes no espaço real (A) e imaginário (B):

$$A(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{e} \quad B(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad \text{eq. II.13}$$

$$A(hkl) = |F(hkl)| \cos \phi(hkl) \quad \text{e} \quad B(hkl) = |F(hkl)| \sin \phi(hkl) \quad \text{eq. II.14}$$

Entretanto, a radiação tem comportamento ondulatório e, desta forma, tem relação construtiva, se duas ondas estiverem em fase, ou destrutivas, completa ou parcial, se estiverem fora de fase. A resolução matemática não é facilmente solucionada, uma vez que a fase não é medida experimentalmente decorrente de limitações físicas da própria técnica, e portanto, é introduzido o problema da fase.

II.2.1 – Função de Patterson

Em 1934, Patterson utilizou-se de séries de Fourier, para vetores que indicavam as posições atômicas, calculadas diretamente a partir das intensidades dos feixes difratados e das posições angulares para resolver estruturas cristalinas, desconsiderando a informação da fase (Ladd e Palmer 1994). Em três dimensões, as densidades eletrônicas referentes às posições relativas dos átomos são dadas por $\rho(x, y, z)$ e $\rho(x + u, y + v, z + w)$:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{-i2\pi(hx+ky+lz)}$$

$$\rho(x + u, y + v, z + w) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{-i2\pi[(h(x+u)+k(y+v)+l(z+w))]} \quad \text{eq. II.15}$$

E o produto médio entre as densidades é dado por:

$$A(u, v, w) = \int_0^1 \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad \text{eq. II.16}$$

A partir dessas considerações, do fato de que u, v, w representam componentes vetoriais que servem para definir as posições atômicas, e de que a função de Patterson é, por natureza, centrossimétrica ($F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$), a mesma é determinada por:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad \text{eq. II.17}$$

O princípio do método pode ser descrito no mapa de Patterson como alocação de cada átomo, considerando seus átomos vizinhos e os relacionados por simetria, com uma origem comum. As imagens resultantes são, então, sobrepostas e, assim o comprimento e a direção de cada vetor, a partir da origem, indicam a localização dos átomos.

Para se ter uma melhor idéia do método, considere a Figura II.2, na qual é representada uma cela unitária bidimensional, do grupo espacial $P2/m$, contendo quatro átomos, relacionados por simetria do plano de reflexão e do eixo binário. Assim quando realizada a operação designada pela função de Patterson, e o átomo 1 (esfera verde) é alocado na origem, observa-se a imagem da Figura II.2(b). O mapa representado na Figura II.2(c) mostra o átomo 2 (esfera vermelha) na origem, sobrepondo o primeiro mapa, cujas esferas cinzas representam os átomos alocados com relação ao átomo 1. Da mesma forma, são formadas as imagens representadas na Figura II.2(d, e, f). É interessante notar que o pico da origem, por considerar sobreposição de vários átomos é representado com vários círculos e, assim, designa a região de mais alta densidade eletrônica.

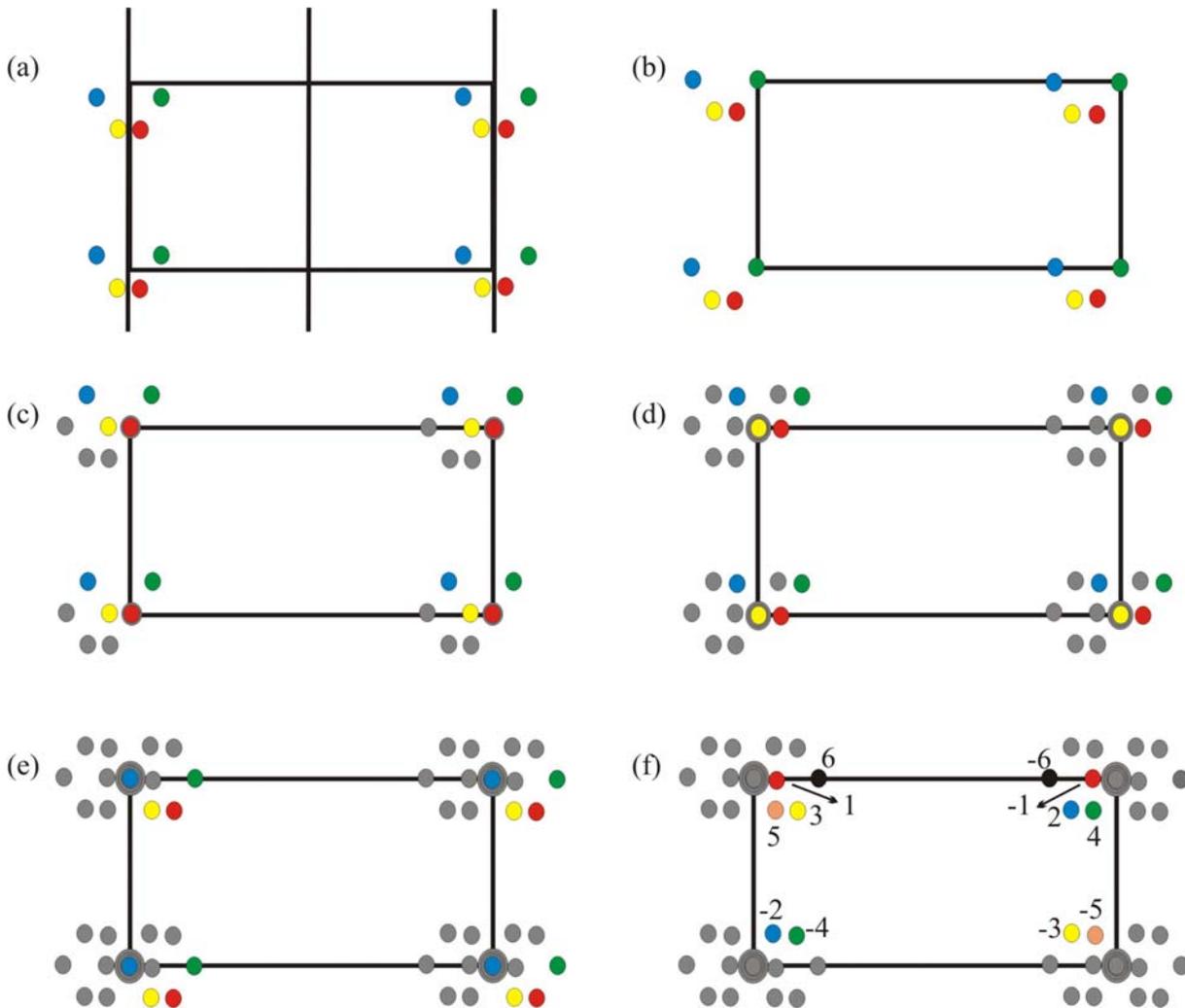


Figura II.2: (a) Representação da cela unitária do grupo espacial $P2/m$, contendo quatro átomos distintos relacionados pelo plano de reflexão; (b), (c), (d) e (e) representam mapas de Patterson cujos átomos são alocados na origem, átomo 1 (esfera verde), átomo 2 (esfera vermelha), átomo 3 (esfera amarela) e átomo 4 (esfera azul), respectivamente; (f) resultado final da sobreposição dos mapas de Patterson com os átomos relacionados pela simetria da cela unitária representados em números (modificado de Ladd e Palmer 1994).

É possível distinguir no mapa de Patterson picos simples, duplos e múltiplos. Uma das limitantes do método consiste no fato de que, em uma cela unitária contendo N átomos, serão observados N picos sobrepostos na origem e $N^2 - N$ picos independentes no mapa. Na prática, o mesmo volume da cela unitária deve acomodar N^2 picos, cujas alturas no mapa de Patterson são proporcionais ao somatório do produto dos números atômicos dos átomos da estrutura, assim $\sum_{i,j} Z_i Z_j$, i e j representam os átomos localizados nas extremidades do vetor que os liga e podem ou não serem iguais.

A função mínima ou método de Buerger utiliza uma expressão analítica para obter uma aproximação para a densidade eletrônica $\rho(x, y, z)$:

$$M_n(x, y, z) = \text{Min}[P(u - x_1, v - y_1, w - z_1), \dots, P(u - x_n, v - y_n, w - z_n)] \quad \text{eq. II.18}$$

sendo $\text{Min}[P_1, \dots, P_n]$ o menor valor no ponto x, y, z no conjunto superposições P_1, \dots, P_n ; n corresponde ao número de posições atômicas conhecidas.

Buerger também sugeriu que os picos de Patterson resultantes de pares de átomos equivalentes por simetria fossem denominados de acordo com o elemento de simetria dominante, assim, átomos relacionados por eixo de rotação são denominados picos de rotação e aqueles relacionados por planos de reflexão, picos de reflexão. Estes picos resultantes de operações de simetria teriam como característica máxima peso simples. Quando mais de dois átomos equivalentes são relacionados por simetria em um ponto, picos adicionais e com peso duplo são adicionados e, por acompanharem os picos de peso simples, são denominados satélites. Esses satélites são úteis na determinação correta da simetria, uma vez que suas localizações são dependentes da mesma.

II.2.2 – Método do átomo pesado

O método do átomo pesado foi proposto, originalmente, para a determinação das posições de átomos leves em estruturas contendo um número relativamente pequeno de átomos pesados (Ladd e Palmer 1994). No entanto, essa técnica pode ser utilizada em diversas situações desde que, na estrutura ou molécula, não haja muitos átomos pesados, por tornar impossível a distinção entre a posição correta de cada átomo. Suponha que haja N átomos localizados na cela unitária, se N_k forem os átomos pesados, estes devem ser reduzidos a um mínimo ou ser apenas um átomo; e N_u serão os átomos remanescentes a serem alocados:

$$\vec{F}(hkl) = \sum_{k=1}^{N_k} g_k \exp[i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)] + \sum_{u=1}^{N_u} g_u \exp[i2\pi(hx_u + ky_u + lz_u)] \quad \text{eq. II.19}$$

$$\text{ou } \vec{F}(hkl) = \vec{F}_c(hkl) + \vec{F}_u(hkl)$$

os dois termos do lado direito da eq. II.20 devem ser expressos em co-seno do ângulo de difração.

É interessante notar que, à medida que a estrutura torna-se conhecida $|F_c(hkl)|$, fator de estrutura calculado, aproxima-se de $|F_o(hkl)|$, fator de estrutura observado. O ângulo de fase calculado, ϕ_c , aproxima-se do requerido $\phi(hkl)$, e deve prover resoluções aproximadas e suficientes para o mapa de densidade eletrônica a ser calculado. Quanto mais próximos estiverem $|F_c(hkl)|$ e $|F_o(hkl)|$, melhor o valor do ângulo de fase, o que é dependente da percentagem do poder de espalhamento conhecido. Como um guia para o efetivo poder de fase da estrutura parcial, a quantidade r pode ser calculada:

$$r = \frac{\sum_{k=1}^{N_k} Z_k^2}{\sum_{u=1}^{N_u} Z_u^2} \Rightarrow r' = \frac{\sum_{j=1}^{N_k} g_j^2}{\sum_{u=1}^{N_u} g_u^2} \quad \text{eq. II.20}$$

Z corresponde ao número atômico dos espécimes e a função g corresponde ao fator de espalhamento corrigido pelo fator de temperatura.

Valores elevados de r resultam em contribuição excessiva do átomo pesado, o que mascara as contribuições dos átomos leves, e gera erro de localização desses. Por outro lado, valores de r muito baixos resultam em grande desvio no valor desejado da fase, e dificulta a interpretação dos mapas. O cálculo das fases ϕ_c contém erros devidos a modelos inadequados, os quais podem ser minimizados pela ponderação dos coeficientes da série de Fourier, de acordo com o grau de confiança em cada fase particular. Para estruturas centrossimétricas, a ponderação $w(hkl)$ é:

$$w(hkl) = \operatorname{tgh}\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad \chi = \frac{2 |F_o| |F_c|}{\sum g_u^2} \quad \text{eq. II.21}$$

c e u referem-se, respectivamente, às partes da estrutura conhecida e não conhecida. Em estruturas não-centrossimétricas, $w(hkl)$ é obtido de forma gráfica.

O melhor mapa de densidade eletrônica pode ser calculado com as fases determinadas a partir da estrutura parcial:

$$\rho(x, y, z) = \frac{2}{V_c} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} w(hkl) |F_o(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_c(hkl)] \quad \text{eq. II.22}$$

$$\phi_c(hkl) = \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{B'_c(hkl)}{A'_c(hkl)} \right] \quad \text{eq. II.23}$$

e os coeficientes $A'_c(hkl)$ e $B'_c(hkl)$ são as componentes real e imaginária, respectivamente, do fator de estrutura calculado.

O mapa de densidade eletrônica calculado a partir dos dados de fase da estrutura parcial contém características tanto da estrutura modelo quanto da real. Se o modelo incluir átomos em posições acuradas, duas características tornam-se visíveis: átomos da estrutura modelo aparecem, possivelmente em posições corretas; e átomos adicionais devem ser revelados pela presença de picos em posições estereoquimicamente sensíveis.

A diferença entre a escala observada e as amplitudes do fator de estrutura calculadas é medida pela qualidade da estrutura modelo. O fator R de confiança é calculado por:

$$R = \frac{\sum_{hkl} K |F_o - F_c|}{\sum_{hkl} K |F_o|} \quad \text{eq. II.24}$$

Os valores de R são o primeiro critério para a boa concordância entre $|F_o|$ e $|F_c|$.

Um exemplo da interpretação dos vetores no mapa de Patterson é a determinação da estrutura da perovskita de Tapira, MG. Análises químicas por Microsonda Eletrônica mostraram que este mineral trata-se da perovskita *senso strictu*, CaTiO_3 , que pertence ao grupo espacial $Pbnm$ (# 62 International Table of Crystallography – Hahn 1996).

Primeiro consideram-se os planos ou linhas de Harker (Rossmann e Arnold 1996). É destacável o fato de que Harker percebeu que muitas simetrias cristalográficas resultam em uma concentração de vetores com localidades características nos mapas de Patterson. Inclusive, esse pesquisador mostrou que átomos relacionados por planos de simetria ou planos de deslizamento produzem vetores em linhas características. Assim, por exemplo, eixo de rotação 2 produz vetores do tipo $(0, v, w)$, $(u, 0, w)$ e $(u, v, 0)$; eixo em espiral do tipo 2_1 , vetores do tipo $(\frac{1}{2}, v, w)$, $(u, \frac{1}{2}, w)$ e $(u, v, \frac{1}{2})$; plano de reflexão m produz vetores $(u, 0, 0)$, $(0, v, 0)$ e $(0, 0, w)$; enquanto planos de deslizamento tipo a , b e c produzem vetores do tipo $(\frac{1}{2}, v, 0)$ e $(\frac{1}{2}, 0, w)$, $(u, \frac{1}{2}, 0)$ e $(0, \frac{1}{2}, w)$, e $(u, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, v, \frac{1}{2})$, respectivamente. No caso da perovskita, os vetores característicos observados são decorrentes dos planos de deslizamento b $(u, \frac{1}{2}, 0)$ e n $(\frac{1}{2}, v, \frac{1}{2})$, e do plano de reflexão m $(0, 0, w)$. Em seguida, calcula-se o produto entre os números atômicos dos elementos presentes na estrutura, uma vez que este valor é proporcional às alturas relativas esperadas para os picos:

$$Z(\text{Ca}) = 20, Z(\text{Ti}) = 22 \text{ e } Z(\text{O}) = 8$$

$$\text{Ti-Ti} \rightarrow 484 \quad \text{Ca-Ca} \rightarrow 400 \quad \text{Ti-Ca} \rightarrow 440 \quad \text{Ca-O} \rightarrow 160 \quad \text{Ti-O} \rightarrow 176 \quad \text{O-O} \rightarrow 64$$

$$\text{Pico da origem: } P(000) \propto \sum_{ij}^n Z_{ij}^2 = 1724$$

Uma vez que a cela foi dividida em *grids* de 1° ao longo de u , de 1° ao longo de v e de 1° ao longo de w , e que o pico da origem é tido como altura de 100%, o segundo pico mais intenso será atribuído ao vetor Ti-Ti. A partir das posições relacionadas por simetria, para cada átomo, derivam-se as coordenadas dos vetores em termos dos parâmetros de posições atômicas. Para o grupo espacial $Pbnm$, tem-se as posições gerais de Wyckoff $8d$ (# 64, International Table of Crystallography – Hahn 1996) – (Tabela II.1).

Tabela II.1: Posições atômicas e coordenadas vetoriais para o grupo espacial $Pbnm$.

Posições atômicas		Coordenadas vetoriais		
(1)	(2)	u	v	w
x, y, z	x, y, z	0	0	0
x, y, z	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$	$\pm(2x - \frac{1}{2})$	$\pm \frac{1}{2}$	0
x, y, z	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm(2y - \frac{1}{2})$	$\pm \frac{1}{2}$
x, y, z	$-x, -y, \frac{1}{2} + z$	$\pm 2x$	$\pm 2y$	$\pm \frac{1}{2}$
x, y, z	$-x, -y, -z$	$\pm 2x$	$\pm 2y$	$\pm 2z$
x, y, z	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm(2y - \frac{1}{2})$	$\pm 2z$
x, y, z	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	$\pm(2x - \frac{1}{2})$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm(2z - \frac{1}{2})$
x, y, z	$x, y, \frac{1}{2} - z$	0	0	$\pm(2z - \frac{1}{2})$
$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$	$-x, -y, \frac{1}{2} + z$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm(2y + \frac{1}{2})$	$\pm \frac{1}{2}$
$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$	$-x, -y, -z$	$\pm \frac{1}{2}$	$\pm(2y + \frac{1}{2})$	$\pm 2z$

As coordenadas vetoriais são obtidas pela subtração entre as posições da coluna (1) e as posições da coluna (2). O primeiro vetor será sempre uma posição – ela mesma, vetores não listados são idênticos aos apresentados ou são relacionados pelos planos de reflexão. Os vetores relacionados às linhas de Harker serão utilizados para determinar as posições atômicas: $\pm(2x - \frac{1}{2}), \pm \frac{1}{2}, 0$; $\pm 2x, \pm 2y, \pm 2z; 0, 0, \pm(2z - \frac{1}{2}); \pm \frac{1}{2}, \pm(2y + \frac{1}{2}), \pm \frac{1}{2}$.

Os cálculos para o mapa de Patterson foram feitos com base em 1594 dados de $|F_o(hkl)|^2$ e, uma vez que o mapa foi dividido em *grids* ao longo de u, v, w , os resultados dos comprimentos dos vetores devem ser colocados em uma mesma escala;

$$u = [xN] \rightarrow x = \frac{u}{N} \quad v = [yM] \rightarrow y = \frac{v}{M} \quad w = [zP] \rightarrow z = \frac{w}{P}$$

nas quais, N, M e P correspondem aos *grids* nas direções u, v, w , respectivamente.

A Figura II.3 ilustra mapas de Patterson sobrepostos, cujos valores de $w = 0,0; 0,05; 0,2; 0,25; 0,3; 0,45; 0,5$ (lembrando que o *grid* foi de 1° para cada direção e suas subdivisões foram de $0,05^\circ$) e, os vetores indicam os picos de maior intensidade. Vale ressaltar, que estes dois mapas aqui apresentados são apenas ilustrativos e as linhas indicadas não são isolinhas de mapa de densidade eletrônica.

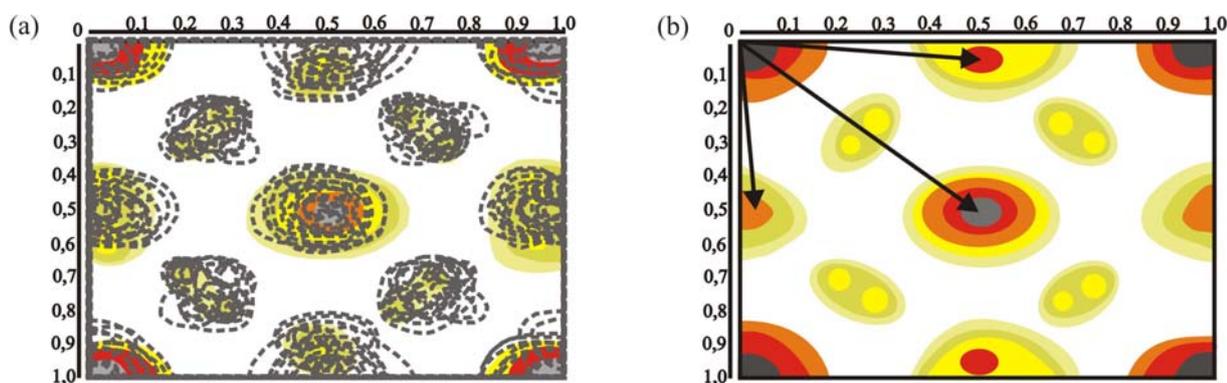


Figura II.3: (a) Representação da sobreposição dos mapas de Patterson nos grids com $w = 0,0; 0,05; 0,2; 0,25; 0,3; 0,45; 0,5$, uma vez que nestes intervalos foram observados picos de máximas densidades; (b) representação final do mapa de Patterson, as cores mais escuras indicam áreas de maior densidade eletrônica e os vetores indicam as posições atômicas de Ti e Ca, átomos mais pesados na estrutura da perovskita.

Os vetores localizados no mapa de Patterson indicam as posições dos elementos mais pesados, os demais átomos são encontrados por diferença de Fourier, considerando a estrutura parcial e a simetria inerente ao cristal (Tabela II.2).

Tabela II.2: Posições para os átomos, na cela da perovskita, adquiridas através dos vetores do mapa de Patterson.

Posições equivalentes do Ti (4b ou 4a)			Posição especial atribuída ao Ca (4c)		
$2x + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$	$0 = 0$	$2x = 0$	$2y = 0$	$2z = \frac{1}{2}$
$x = 0$	$y = \frac{1}{2}$	$z = 0$	$x = 0$	$y = 0$	$z = \frac{1}{4}$
$0 = 0$	$0 = 0$	$2z + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$			
$x = 0$	$y = 0$	$z = 0$			
$\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$	$2y + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$			
$x = \frac{1}{2}$	$y = 0$	$z = \frac{1}{2}$			

II.2.3 – Síntese de Fourier diferença

Alguns erros presentes na estrutura modelo podem não ser revelados pela síntese de Fourier como posições erradas de átomos, que tendem a ser repetidos pelo processo de Fourier com as mesmas coordenadas fracionárias, mas com baixa densidade eletrônica; localização correta de

átomos, mas marcada tanto por número atômico errado quanto por incorreto deslocamento atômico estimado; pequenas correções nas coordenadas fracionárias que dificultam o acesso a partir dos mapas de Fourier. Nestes casos faz-se necessário recorrer à síntese de Fourier diferença, a qual é calculada a partir de dados de $|F|$ calculados e observados:

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{2}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o| - |F_c|) \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_c] \quad \text{eq. II.25}$$

Suas vantagens recaem no fato de que átomos em posições incorretas corresponderão a alta densidade eletrônica calculada e baixa observada, onde $\Delta\rho(hkl)$ será negativo; átomos localizados corretamente mas, com baixo valor de número atômico e alto fator de deslocamento atômicos mostra área positiva em $\Delta\rho(hkl)$, o inverso gera picos negativos em $\Delta\rho(hkl)$; átomo requerendo pequena correção de posição tende a estar em área negativa, ao lado de um pequeno pico positivo, e a correção é feita movendo-se o átomo para esta área positiva; átomos muito leves são revelados após o refinamento de mínimos quadrados.

II.2.4 – Refinamento da estrutura pelo método dos mínimos quadrados

Os cálculos de mínimos quadrados são implementados em diversos programas para refinamento, ou ajuste dos parâmetros da estrutura, nos quais o modelo é proposto com base nos dados de difração. O modelo deve ser o mais próximo possível do real e conter todos os elementos da estrutura. A superfície multidimensional que corresponde a um refinamento n-dimensional é complexa e contém muitos falsos mínimos, resultando em convergências incorretas. Alguns critérios para a correção da estrutura devem ser então estabelecidos.

Dados experimentais estão sujeitos a erros sistemáticos e aleatórios. Na difração de raios X, um erro sistemático pode proporcionar valores de $|F_o|$ menores que os de $|F_c|$ para a estrutura parcialmente refinada, essa diferença é mais expressiva em reflexões de baixa ordem com alta intensidade. A minimização desta diferença resulta em discrepâncias não justificadas nos deslocamentos atômicos e no fator de escala dos dados. Aumento dos deslocamentos e decréscimo de G , o fator de escala aplicado inversamente a $|F_o|$ durante o refinamento, tende a abaixar os valores de $|F_c|$, de modo a compensar o efeito da absorção. Erros aleatórios são inevitáveis, mas podem ser minimizados nos procedimentos experimentais. Reflexões de baixa intensidade, por exemplo, podem ser mais bem medidas aumentando-se o tempo de análise (varredura lenta).

No método dos mínimos quadrados é considerado o fato de que a equação da reta, $Y = m_0X + b_0$, pode servir como bom modelo para o ajuste dos dados. Isso se deve ao fato de que dois pares de valores X e Y fornecem uma única solução para as constantes m_0 e b_0 , de modo a ter o melhor ajuste para o conjunto completo de dados observados. O erro do ajuste da i'ésima observação é: $e_i = m_0X_i +$

$b_0 - Y_i$; e o principal estado de mínimos quadrados que melhor ajusta os parâmetros é aquele que minimiza a soma dos quadrados dos erros:

$$\sum_i e_i^2 = \sum_i (m_0 X_i + b_0 - Y_i)^2 \quad \text{eq. II.26}$$

($i = 2, \dots, N$); minimizado sobre o número de N observações. Essa condição corresponde à diferenciação parcial com relação a m_0 e b_0 e equaciona os derivados a zero:

$$m_0 \sum_i X_i^2 + b_0 \sum_i X_i = \sum_i X_i Y_i \quad \text{e} \quad m_0 \sum_i X_i^2 + b_0 N = \sum_i Y_i \quad \text{eq. II.27}$$

As eqs. II.27 constituem um par de equações simultâneas (equações normais) facilmente resolvidas, a partir das quais as dimensões da cela unitária podem ser obtidas com acurácia e precisão moderadas. Sejam consideradas as equações que relacionam os parâmetros da cela, a , b , c , α , β e γ com o espaçamento interplanar recíproco, $d^*(hkl) = 2\text{sen}\theta(hkl)$. Os melhores valores dos parâmetros a^* , b^* , c^* , α^* , β^* e γ^* podem ser obtidos através da eq. II.27, a qual é minimizada com relação aos parâmetros de interesse.

O processo de refinamento da estrutura modelo envolve o ajuste do fator de escala, de parâmetros de posição e deslocamento atômico na cela unitária, de modo a obter concordância entre os valores experimentais, $|F_o|$, e calculados, $|F_c|$:

$$R' = \sum_{\vec{h}} w (|F_o| - G |F_c|)^2 \quad \text{eq. II.28}$$

cujo somatório é sobre o conjunto de termos \vec{h} , cristalograficamente independentes; w = ponderação de cada termo, e G = o recíproco do fator de escala K para $|F_o|$.

Se p_j ($j = 1, 2, \dots, n$) forem variáveis em $|F_o|$, com valores definidos por $\frac{\partial R'}{\partial p_j} = 0$ ou por

$$\sum_{\vec{h}} w \Delta \frac{\partial |F_c|}{\partial p_j} = 0, \quad \text{na qual } \Delta = |F_o| - |F_c|, \quad \text{para um conjunto de parâmetros teste não muito diferentes}$$

dos valores corretos, Δ é expandido em uma série de Taylor de primeira ordem:

$$\sum_{j=1}^N \left[\sum_{\vec{h}} w \frac{\partial |F_c|}{\partial p_j} \frac{\partial |F_c|}{\partial p_i} \right] \xi_i = \sum_{\vec{h}} w \Delta \frac{\partial |F_c|}{\partial p_j} \quad \text{eq. II.29}$$

ξ_i = correção a ser aplicada no parâmetro p_i . As n equações normais devem ser escritas na forma de

$$\text{matriz: } \mathbf{A}\xi = \mathbf{b} \quad \text{ou} \quad \sum_i a_{ij} \xi_i = b_j, \quad a_{ij} = \sum_{\vec{h}} w \frac{\partial |F_c|}{\partial p_j} \frac{\partial |F_c|}{\partial p_i} \quad \text{e} \quad b_j = \sum_{\vec{h}} w \Delta \frac{\partial |F_c|}{\partial p_j}.$$

Inicialmente a ponderação deve ser escolhida de modo que: $w = (A + |F_o| + B|F_o|^2 + C|F_o|^3)^{-1}$, onde A , B e C são obtidas pelo ajuste dos mínimos quadrados dos valores médios de Δ , nos intervalos de $|F_o|$. As ponderações absolutas devem conter parâmetros de baixa variância. Já nos estágios finais

do refinamento, deve relacionar-se à precisão de $|F_o|$, o que pode ser feito de duas maneiras. A primeira envolve a equação $w(hkl) = \frac{1}{\sigma^2} (|F_o(hkl)|)$, em que o desvio padrão estimado, $\sigma |F_o(hkl)|$, é obtido a partir de contagens estatísticas nos dados difratométricos pela relação $\sigma = \sqrt{N}$, N é o número total de contagens, considerando pico e linha de fundo, para cada reflexão. Às vezes, torna-se necessário a adição de $p|F_o|^2$ no lado direito da equação de $w(hkl)$, e p é ajustado de modo que $w\Delta^2$ seja constante nos intervalos de $|F_o|$. A segunda considera a função Φ , que é escolhida de modo que $w\Delta^2$ seja sensivelmente constante, $w(hkl) = \Phi(|F_o|)$.

O deslocamento isotrópico T pode ser obtido como aproximação pelo gráfico de Wilson. O melhor procedimento distribui parâmetros B para átomos e os refina como parâmetros de mínimos quadrados:

$$T_i = \exp[-(B_i \lambda^2 \sin^2 \theta)] \quad \text{e} \quad B_i = 8\pi^2 \overline{U_i^2} \quad \text{eq. II.30}$$

$\overline{U_i^2}$ = amplitude média ao quadrado do i'ésimo átomo.

As vibrações de cada átomo também podem ser descritas pelo tensor simétrico \vec{U} , com seis componentes independentes (caso geral):

$$T_i = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}h^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^{*}c^{*} + 2U_{31}lhc^{*}a^{*} + 2U_{12}hka^{*}b^{*})] \quad \text{eq. II.31}$$

A superfície de vibração torna-se um elipsóide biaxial (térmico) e o quadrado da amplitude média de vibração, na direção do vetor unitário $\vec{L} = (L_1, L_2, L_3)$, é dado por:

$$\overline{U^2} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} L_i L_j \quad \text{eq. II.32}$$

II.3 – Desordem ocupacional

Estruturas ideais podem ser consideradas aquelas nas quais é possível descrever uma cela unitária 100% representativa das celas que formam o cristal. Nestes casos, os sítios cristalográficos, que são simetricamente equivalentes, devem ser ocupados pela mesma espécie química e o composto resultante é definido como tendo uma fórmula química ideal (Scordari 1995).

Entretanto, muitos compostos não apresentam esta idealidade, possuem em suas estruturas um mesmo elemento ocupando sítios diferentes ou um mesmo sítio sendo ocupado por mais de uma espécie química. Um exemplo de desordem ocupacional é a magnetita, mineral de fórmula Fe_3O_4 , que possui em sua estrutura Fe^{3+} ocupando metade dos sítios tetraédricos e metade dos sítios

octaédricos, enquanto Fe^{2+} ocupa apenas os sítios octaédricos. Essa estrutura, conhecida como espinélio invertido, contrapõe a estrutura do espinélio ideal ou normal, que é encontrada no mineral espinélio, MgAl_2O_4 , na qual íons Mg^{2+} ocupam os sítios tetraédricos enquanto íons Al^{3+} ocupa apenas os sítios octaédricos.

Assim, pode-se afirmar que, em estruturas desordenadas, as posições relativas das espécies químicas não são regulares ao longo do cristal. Dessa forma, a cela que melhor representa o cristal é uma cela estatística que expressa a probabilidade de um certo sítio ser ocupado por determinado átomo. Nestes casos, como definido por Scordari (1995) o composto é mais bem definido pela fórmula cristaloquímica, na qual, além de se considerar a estequiometria, considera-se também a percentagem de ocupação de determinado elemento químico no sítio cristalográfico.

Então, supondo uma distribuição randômica dos átomos e a ocupação do sítio sendo considerada uma estatística, o vetor, a partir da origem para qualquer dos átomos é dado por:

$$\vec{R}_1 = l_1\vec{a} + l_2\vec{b} + l_3\vec{c} \quad \text{eq. II.33}$$

na qual \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os vetores do retículo que definem a cela primitiva no cristal desordenado, contendo átomos equivalentes estatisticamente. A intensidade da difração, dependerá, portanto, da localização de cada posicionamento do átomo de modo estatístico. Quando a desordem é causada por átomos diferentes no mesmo sítio de ocupação a estatística também é considerada, só que neste caso, os fatores de espalhamento serão diferenciados, devido ao número diferente de elétrons de cada átomo, e ambos devem ser considerados.

Para fins de refinamento de estrutura, vale ressaltar que, em estruturas ditas ideais, é comum limitar o refinamento das ocupações dos sítios. Isto é feito considerando análises químicas e a estequiometria do composto. Assim, na ausência de desordem, a ocupação do sítio é fixa na unidade, o que significa que o sítio está totalmente ocupado. Para átomos que ocupam dois sítios na cela unitária os fatores de ocupação são refinados mas com algum tipo de restrição. No caso de átomos diferentes ocupando o mesmo sítio, a restrição é feita mantendo a unidade daquele sítio como o somatório das ocupações individuais de cada átomo. Além do mais, neste caso deve-se considerar restrições quanto às vibrações atômicas e, obviamente, quanto às posições.

Estruturas tipo perovskita têm a estequiometria ABX_3 . Estes compostos podem ter em sua estrutura cátions como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , etc., ocupando o sítio de coordenação $\text{CN} = 12$, uma vez que seus raios são próximos aos raios do ânion X (O^{2-} ou F^{1-}). Um quarto da ocupação do sítio B, ou sítio octaédrico, é geralmente feita por íons de Ti^{4+} , de modo que este não tenha contato com os cátions maiores (aqueles que ocupam o sítio A, ou sítio de coordenação 12). O titânio pode ser substituído por elementos de valência maior (Nb^{5+}) ou menor (Fe^{3+}) dependendo do elemento que entra no sítio A. Entretanto, essa estrutura ideal da perovskita pode sofrer alterações e estruturas

complexas com desordens ocupacionais são eventualmente encontradas tanto na natureza quanto em compostos com finalidades tecnológicas. A desordem mais comumente encontrada é a substitucional, na qual espécies químicas diferentes ocupam o mesmo sítio, como é o caso do mineral latrappita ($\text{CaNb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$), na qual átomos de nióbio e ferro são estatisticamente distribuídos ao longo dos sítios octaédricos.

Silicatos são minerais complexos cuja base é a ocupação dos sítios tetraédricos por íons Si^{4+} . Outros cátions frequentemente encontrados na estrutura dos silicatos são Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Al^{3+} . Alguns destes íons podem apresentar diferentes coordenações e assim, ocuparem mais de um sítio, por exemplo, Al^{3+} pode apresentar coordenação tetraédrica ou octaédrica, o que denota assim, a desordem ocupacional desses compostos. Outros cátions, decorrente a seu tamanho, podem assumir coordenação 4, 6, 8 ou até mesmo 12. Além da desordem ocupacional, silicatos podem apresentar distorções decorrentes do compartilhamento de oxigênios dos diferentes poliedros de coordenação, assim, repulsão eletrostática e diferentes distâncias O-O para os poliedros são os responsáveis pela distorção da estrutura.

II.4 – Referências

- Azaróff, L.V. (1968) Elements of X-ray Crystallography. International Student Edition. Kōgakusha Co. Ltd, Tóquio.
- Bloss, F.D. (1983) Crystallography and Crystal Chemistry: an introduction. Holt, Rinechart and Winston, Inc., Nova York.
- Cullity, B.D. (1978) Elements of X-ray Diffraction. 2^a. ed, Addison-Wesley Publishing Company, INC.
- Hahn, T. (1996) International Table of Crystallography, vol. A 4^a ed revisada. IUCr, Kluwer Academic Publishers Company – Boston, USA.
- Klug, H.P. e Alexander, L.E. (1974) X-ray diffraction procedure for polycrystalline and amorphous materials. 2^a ed., John Wiley & Sons, New York.
- Ladd, M.F.C. e Palmer, R.A. (1994) Structure determination by X-ray crystallography. 3^a ed., Plenum Press, Nova York.
- Phillips, F.C. (1946) An introduction to crystallography. Ed. Longmans Green, Londres.
- Rossmann, M.G. e Arnold E. (1996) Patterson and molecular-replacement techniques. In: International Tables for Crystallography, vol. B: Reciprocal Space. 2^a ed. revisada., editor Shmueli, U..IUCr, Kluwer Academic Publishers Company – Boston, USA.
- Scordari, F. (1995) Ionic Crystals. In Giacovazzo, C. *et al.* (1995) Fundamentals of Crystallography. 2^a ed. IUCr. p. 436-447.

Capítulo III: Perovskitas

III.1.1 – Introdução às perovskitas: estrutura cristalina

Compostos com estrutura do tipo perovskita têm fórmula geral ABX_3 , na qual A e B representam cátions e X, ânions. Em perovskitas naturais, o ânion geralmente é o oxigênio, mas em materiais sintéticos essa posição também pode ser ocupada por halogênios, destacando-se o fluor. A representação da estrutura pode ser do tipo cela-B, cujos cátions têm tamanho menor que os cátions do sítio A, e estão localizados na origem da cela unitária; tipo cela-A, quando os cátions de tamanho similar aos ânions estão ao centro (Figura III.1); ou ainda centrada no sítio de localização dos ânions. Quando a representação é feita por modelo poliedral, esse modelo pode ser centrado nos íons de coordenação octaédrica, com o poliedro BX_6 regular compartilhando seus vértices com poliedros vizinhos; ou serem centrados no poliedro AX_{12} , cujas 12 ligações A-X são direcionadas aos vértices do cubo-octaedro, com os cátions do sítio B localizados na origem (Mitchell 1996, 2002).

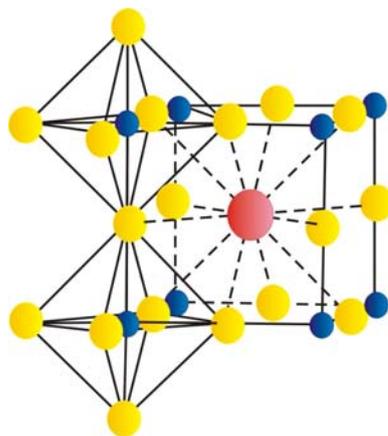


Figura III.1: Estrutura do tipo perovskita. Esferas azuis representam cátions localizados no sítio B, as amarelas representam os ânions (X) e a esfera vermelha ao centro, o cátion localizado no sítio A (modificada de Mitchell 2002).

A combinação dos dois modelos poliedrais, BX_6 e AX_{12} , mostra que a estrutura da perovskita cúbica é uma mistura octaedro-cubo-octaedro, que ocupa todo o espaço possível na rede cristalina (Figura III.2), e a razão dos volumes do poliedro do sítio A (V_A) e do poliedro do sítio B (V_B) é exatamente 5. Essa razão é importante para a determinação da medida do grau de distorção das estruturas do tipo perovskita, com relação à estrutura cúbica (Thomas 1989).

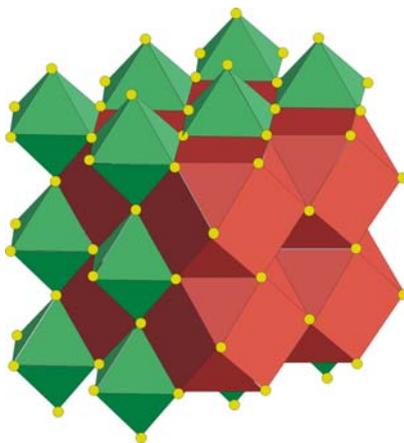


Figura III.2: Representação da estrutura cúbica de perovskita: combinação de octaedros (BX_6 em verde) e cubo-octaedros (AX_{12} em vermelho). As esferas amarelas indicam os ânions (modificada de Mitchell 2002).

Perovskitas pertencentes ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ ($P4/m\bar{3}2/m$, # 221 International Table of Crystallography – Hahn 1996) têm comprimento da aresta da cela unitária $a_p \text{ \AA} = 2\mathbf{d}$, na qual \mathbf{d} é a distância de ligação B-X, a ligação A-X tem comprimento igual à metade da diagonal de qualquer uma das faces da cela, $\frac{a_p}{\sqrt{2}} \text{ \AA}$ (Mitchell 2002). Considerando a estrutura da cela-B, os cátions localizados no sítio B têm coordenadas (0, 0, 0 – posição Wyckoff 1a); os cátions do sítio A estão na posição Wyckoff 1b, com coordenadas ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), e os ânions na posição ($\frac{1}{2}, 0, 0$ – posição Wyckoff 3d) ou ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ - posição Wyckoff 3c).

Distorções nessa estrutura cúbica ($Pm\bar{3}m$) são observadas, não apenas em relação à localização dos íons como também devidas a mudanças físico-químicas, como temperatura e pressão de formação do cristal. As transformações da estrutura cúbica evoluem desde a inversão de polimorfos tetragonais, de alta temperatura, até derivados ortorrômbicos, de baixa temperatura (Wang e Liebermann 1993). Muitos compostos do tipo perovskita existem como polimorfos ou estruturas derivadas, com diferentes simetrias relacionadas a transformações por deslocamento. A mais importante dessas transformações, principalmente no caso de cerâmicas, envolve a redução da simetria cúbica para tetragonal (Chiang *et al.* 1997). As transformações na estrutura aparecem de três formas distintas: rotação ou inclinação do octaedro; deslocamento do cátion do sítio B; ou distorção do poliedro BX_6 .

A maioria das perovskitas é tida como composto iônico, cujos íons podem ser considerados, em primeira aproximação, como esferas de raio iônico R (Å). Para uma cela unitária com origem centrada no sítio B, Goldschmidt (1926: *in* Mitchell 2002) observou que, se os cátions do sítio A apresentarem mesmo tamanho que os ânions, e coordenação 12, o comprimento da linha de junção dos sítios X-A-X deverá ser igual a $(2R_X + 2R_A)$ ou $\sqrt{2}$ vezes o vértice da cela cúbica, que por sua

vez é igual a $(2R_X + 2R_B)$ e, no caso ideal, $(R_X + R_A) = \sqrt{2}(R_X + R_B)$. Em estruturas reais, devido à diferença entre os tamanhos dos íons A, B e X, a relação deve ser modificada e o *fator de tolerância* (t) é:

$$t = \frac{(R_X + R_A)}{[\sqrt{2}(R_X + R_B)]} \quad \text{eq. III.1}$$

na qual R_X é o raio atômico do ânion, R_A e R_B os raios atômicos dos cátions localizados nos sítios A e B, respectivamente.

Compostos com t próximo à unidade deveriam ter simetria cúbica $Pm\bar{3}m$ (Mitchell, 1996, 2002), no entanto, devido às distorções permitidas no arranjo cristalino, não é observada essa relação rigorosamente. A perovskita *sensu stricto* (CaTiO_3), por exemplo, com $t = 0,970$ é ortorrômbica na temperatura ambiente e pertence ao grupo espacial $Pbnm$ ($a = 5,3796 \text{ \AA}$, $b = 5,4423 \text{ \AA}$, $c = 7,6401 \text{ \AA}$ – Sasaki *et al.* 1987). A latrappita ($\text{CaNb}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$), tipo de perovskita complexa, cujo $t = 0,952$, era considerada monoclinica ($a = 3,89 \text{ \AA}$, $b = 3,88 \text{ \AA}$, $c = 3,89 \text{ \AA}$, $\beta = 91,2^\circ$ - Filipev e Fesenko 1965), mas Mitchell *et al.* (1998) demonstraram que soluções sólidas de perovskita natural, ricas em latrappita são ortorrômbicas ($Pbnm$, $a = 5,4479 \text{ \AA}$, $b = 5,5259 \text{ \AA}$, $c = 7,7575 \text{ \AA}$). A tausonita (SrTiO_3) é o único tipo de perovskita com ocorrência natural cúbica ($t = 1,002$). Substituições de Sr por Na e elementos do grupo dos lantanídeos no sítio A resultam em redução da simetria e, portanto, espera-se que as soluções sólidas tausonita - loparita ($\text{Na}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{TiO}_3$) sejam ortorrômbicas.

Perovskitas com *fator de tolerância* em torno de 0,7, principalmente as que contêm MgTiO_3 ou FeTiO_3 em sua constituição, apresentam empacotamento hexagonal denso levemente distorcido. Esse tipo de empacotamento, considerado perovskita distorcida ou colapsada, deriva da estrutura ideal por rotação do poliedro, e também é encontrado quando t apresenta valor muito maior que a unidade. Assim, o *fator de tolerância* serve como guia da adaptação cristalográfica dos íons na estrutura do tipo perovskita, em determinadas condições de pressão e temperatura. Entretanto, não é indicador do grupo espacial de determinada perovskita, uma vez que outros fatores como grau de covalência, interações metal-metal, efeito Jahn-Teller e efeitos de par ordenado são também responsáveis pela organização dos íons na estrutura.

III.1.1.1 – Estruturas derivadas

Estruturas derivadas podem ser definidas como aquelas relacionadas à estrutura original ou ideal por supressão de uma ou mais operações de simetria no grupo espacial. A grande maioria dos compostos do grupo das perovskitas tem estrutura derivada distorcida, a partir da cela cúbica,

resultado de rotação ou inclinação do octaedro, distorção de primeira ou segunda ordem Jahn-Teller do octaedro BX_6 ou nos poliedros A e B, respectivamente (Mitchell 2002).

A distorção, decorrente da rotação ou inclinação do octaedro, é gerada quando o tamanho dos cátions localizados no sítio A é discordante para o número de coordenação 12. Para acomodar estes cátions e manter baixa a energia do cristal, o octaedro inclina-se sobre os eixos pseudocúbicos em duas rotações simultâneas ao longo das direções cristalográficas $[001]$ e $[110]$, resultando em redução da simetria de cúbica para tetragonal, na primeira rotação, e de tetragonal para ortorrômbica, na segunda rotação; ou ainda em uma única rotação ao longo da direção $[111]$, reduzindo a simetria cúbica direto para ortorrômbica (Figura III.3).

Tsirel'son *et al.* (1991, *in*: Mitchell 2002) sugeriram que o deslocamento da posição dos ânions indica desordem estrutural incipiente envolvendo inclinação do octaedro, o que ocorre nas proximidades do ponto de transição de fase, a partir da estrutura cúbica para outra de menor simetria. Entretanto, os baixos fatores de espalhamento atômico dos ânions (oxigênio ou fluoreto) fazem com que este deslocamento seja de difícil reconhecimento por métodos de difração de raios X, exceto se os parâmetros de deslocamento atômico encontrados forem excepcionalmente altos para os ânions quando o refinamento for baseado na cela cúbica ou por mapas de diferença de densidade eletrônica (Iyer e Smith 1967). Além da redução da simetria, são observadas variações no comprimento das ligações A-X, que passam a ter diferentes dimensões.

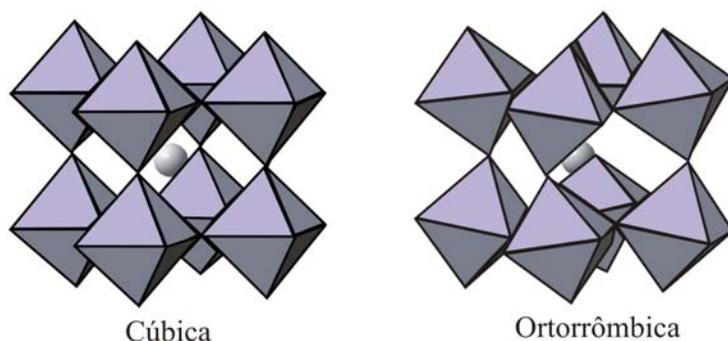


Figura III.3: Esquema de inclinação dos octaedros sobre o eixo c – direção $[111]$, resultando em redução da simetria cúbica para ortorrômbica.

Distorções do poliedro de coordenação causadas por efeito Jahn-Teller de primeira ordem são encontradas em compostos contendo metais de transição. A degeneração dos orbitais e_g dos cátions do sítio B é desfeita e ocorre distorção do octaedro regular ao longo do eixo quaternário alongando ou comprimindo as ligações B-X em lados opostos do octaedro. As ligações equatoriais nas estruturas sem distorção Jahn-Teller têm idealmente o mesmo comprimento, mas em sólidos reais são ligeiramente diferentes. Assim, ocorre redução de simetria de cúbica para tetragonal com ligações

longas e curtas [B-X(2)] no plano *a-b* e ligações de comprimento intermediário direcionadas ao eixo *c*. A distorção Jahn-Teller pode ou não ser associada a inclinações do octaedro.

No caso de compostos ortorrômbicos, o sistema de inclinação do octaedro prevalece na determinação da estrutura em detrimento da distorção devida ao efeito Jahn-Teller de primeira ordem. No entanto, o teorema Jahn-Teller indica substituição da degeneração do orbital pela distorção do sítio octaédrico, sem predizer o quanto ou qual tipo de distorção ocorre, da mesma forma que mantém o centro de simetria.

Os efeitos Jahn-Teller de segunda ordem estão relacionados à presença de ligações covalentes fracas e/ou de pares de elétrons não ligantes nos íons da estrutura. Esses efeitos descrevem mudanças estruturais resultantes de interações entre o estado fundamental não-degenerado e o primeiro estado excitado, isso quando a diferença de energia entre o mais alto e o mais baixo orbital molecular ocupado for pequena, proporcionando distorção de simetria e permitindo hibridização ou fusão dos orbitais. Distorções estruturais deste tipo geram, a partir de combinação de caráter covalente das ligações, tensões na rede de ligações, estresse no retículo e repulsões cátion-cátion. Distorções devidas ao efeito Jahn-Teller são eliminadas, em perovskitas, na mudança de fase decorrente de aumento de temperatura ou formação de solução sólida no sítio A.

Estruturas complexas são caracterizadas pela ocupação de cátions diferentes no sítio A ou no B, ou até mesmo em ambos, como por exemplo, a latrappita, cujo sítio B é ocupado por Nb e Fe simultaneamente. Nestes casos, além dos mecanismos de redução de simetria por distorções, as ocupações incompletas e/ou re-ordenamento nos sítios podem resultar em redução da simetria.

Compostos contendo Li^+ mais algum elemento alcalino (Sr^{2+} , Ba^{2+}) ou Eu^{3+} , normalmente, mostram estrutura de perovskita inversa, ou seja, devido ao fato de o íon de lítio ser comparativamente menor que o outro cátion, ele assume a posição octaédrica, com coordenadas $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Os cátions do cubo-octaedro localizam-se na origem $(0, 0, 0)$; e os ânions, F^{1-} ou H^{1-} , têm coordenadas $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Os compostos oxi-haleto pertencem ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ e são caracterizados pela presença de cátion de maior tamanho (K^{1+} , Rb^{1+} , Cs^{1+} , Ca^{2+}) nas posições de Wyckoff 3d ou 3c (International Table of Crystallography – Hahn 1996), enquanto o cátion menor no sítio B e o ânion X localizam-se, respectivamente, na posição 1a e 1b (International Table of Crystallography – Hahn 1996). Outros compostos considerados derivados da estrutura da perovskita resultam da presença excessiva de ânions (fases Dion-Jacobson), deficiência aniônica ou incorporação de outros componentes, como ocorre no caso de supercondutores de alta temperatura.

III.1.1.2 – Mudança do grupo espacial decorrente das distorções

A notação padrão que descreve a inclinação do octaedro foi proposta por Glazer (1972 e 1975), e o sistema é descrito em termos da rotação do poliedro BX_6 sobre qualquer um dos três eixos cartesianos ortogonais, os quais coincidem com os eixos cristalográficos na cela unitária cúbica. No caso geral, de ângulos de rotação diferentes sobre os eixos x , y e z , o esquema de rotação é especificado como graus a , b e c , com o sentido de rotação nas sucessivas camadas de octaedros perpendiculares ao eixo de rotação, dado como sobrescrito (Tabela III.1). Sobrescrito zero significa que não houve rotação sobre os eixos, de modo que a estrutura cúbica tem símbolo $a^0 a^0 a^0$.

Howard e Stokes (1998), baseados nestas associações, definiram possíveis tendências de mudanças de grupo espacial decorrente das transições de fase relacionadas à inclinação do octaedro devido a mudanças de pressão, temperatura ou composição química (Figura III.4).

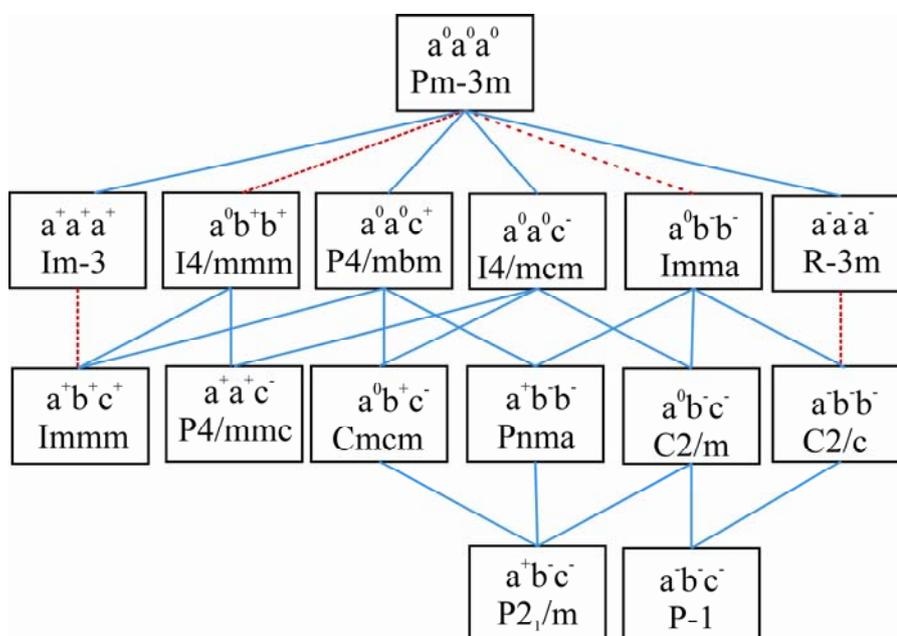


Figura III.4: Esquema de possíveis associações de mudança de grupo espacial mostrando transição de fase de segunda ordem (linha azul) e transição de fase de primeira ordem (linha vermelha, pontilhada) – (Howard e Stokes 1998).

Tabela III.1: Possíveis sistemas de inclinação e suas equivalências com grupos espaciais (Glazer 1975).

Tipo de sistema	Símbolo	Grupo espacial
Com 3 inclinações (ao longo de x, y, z)		
1	$a^+b^+c^+$	$Immm$ (# 71)
2	$a^+b^+b^+$	$Immm$ (# 71)
3	$a^+a^+a^+$	$Im\bar{3}$ (# 204)
4	$a^+b^+c^-$	$Pmmm$ (# 59)
5	$a^+a^+c^-$	$P4_2/nmc$ (# 137)
6	$a^+b^+b^-$	$Pmnm$ (# 59)
7	$a^+a^+a^-$	$P4_2/nmc$ (# 137)
8	$a^+b^-c^-$	$P2_1/m$ (# 11)
9	$a^+a^-c^-$	$P2_1/m$ (# 11)
10	$a^+b^-b^-$	$Pnma$ (# 62)
11	$a^+a^-a^-$	$Pnma$ (# 62)
12	$a^-b^-c^-$	$F\bar{1}$ (# 2)
13	$a^-b^-b^-$	$I2/a$ (# 15)
14	$a^-a^-a^-$	$R\bar{3}c$ (# 167)
Com 2 inclinações (ao longo de y, z)		
15	$a^0b^+c^+$	$Immm$ (# 71)
16	$a^0b^+b^+$	$I4/mmm$ (# 139)
17	$a^0b^+c^-$	$Cmcm$ (# 63)
18	$a^0b^+b^-$	$Cmcm$ (# 63)
19	$a^0b^-c^-$	$I2/m$ (# 12)
20	$a^0b^-b^-$	$Imma$ (# 74)
Com 1 inclinação (ao longo de z)		
21	$a^0a^0c^+$	$P4/mbm$ (# 127)
22	$a^0a^0c^-$	$I4/mcm$ (# 140)
Sem inclinação		
23	$a^0a^0a^0$	$Pm\bar{3}m$ (# 221)

Para a determinação dos graus de inclinação, Glazer (1975) propôs a utilização de métodos baseados em padrões de difração de raios X. O primeiro passo adotado envolve a identificação do sistema cristalino a partir das reflexões mais fortes, enquanto as reflexões mais fracas são utilizadas na identificação e caracterização da inclinação da estrutura. Uma primeira aproximação do sistema cristalino e do grupo espacial pode ser feita pela indexação, a partir de programas tais como CELREF (Laugier e Bochu 2000), TREOR (Werner *et al.* 1985) e DICVOL (Louer e Louer 1972); seguindo-se do refinamento dos parâmetros de cela pelo método de Rietveld.

O efeito mais importante da inclinação é a duplicação do comprimento de alguns ou de todos os eixos da cela unitária cúbica (a_p), o que gera desdobramento das reflexões presentes no padrão de DRX, novas reflexões de super-redes e mudanças na intensidade dos picos. Reflexões de super-redes são diretamente relacionadas ao tipo de inclinação do octaedro. Glazer (1975) mostrou que, com respeito à cela múltipla $2_{ap} \times 2_{ap} \times 2_{ap}$ ($Z = 8$), inclinação em fase gera reflexões com índices do tipo ímpar-ímpar-par (**o_oe**), enquanto inclinação anti-fase gera reflexões ímpar-ímpar-ímpar (**ooo**). O sistema inclinado $a^-a^-c^+$ observado no grupo espacial $Pbnm$ gera reflexões com índices **ooo** [113_{2ap} , 131_{2ap}] a partir de a^-_x , reflexões com índices **ooo** [113_{2ap} , 311_{2ap}] a partir de a^-_y , e reflexões **o_oe** [132_{2ap}] a partir de c^+_z . Perovskitas com sistema de inclinação $a^+b^-b^-$ são estruturas pseudo-ortorrômbicas ou pseudomonoclínicas para as quais o desdobramento do pico é negligenciado, desse modo, tais compostos podem apresentar problemas de identificação do grupo espacial.

A determinação das medidas dos ângulos de inclinação pode ser feita a partir das dimensões da cela unitária, das coordenadas atômicas (Groen *et al.* 1986; Zhao *et al.* 1993a), dos ângulos de ligação, dos volumes dos poliedros e por parametrização global. A forma dos cálculos é específica para cada sistema cristalino. Estruturas do grupo espacial # 62, $Pnma$ ou $Pbnm$, são comparadas em termos de três ângulos designados θ , ϕ e Φ que representam rotações do octaedro sobre os eixos pseudocúbicos $[110]_p$, $[001]_p$ e $[111]_p$, respectivamente (Figura III.5).

Os ângulos θ e ϕ não são equivalentes aos ângulos de inclinações ortogonais utilizados no esquema de inclinação propostos por Glazer (1972). No grupo espacial $Pbnm$, a notação de Glazer indica a presença de duas inclinações anti-fase de igual magnitude (a^-_x e a^-_y) sobre os eixos pseudocúbicos $[100]_p$ e $[010]_p$, respectivamente. A inclinação $[110]_p$ ou θ deve ser considerada como resultado destas duas inclinações, já a inclinação em fase c^+_z é equivalente à inclinação $[001]_p$ ou ϕ . Em geral, se $a^-_x \approx a^-_y$, apenas os dois ângulos θ e ϕ são necessários para descrever a inclinação do octaedro sobre os três eixos ortogonais. As rotações $[001]_p$ e $[110]_p$ são equivalentes a uma única rotação Φ ao longo do eixo ternário $[111]_p$.

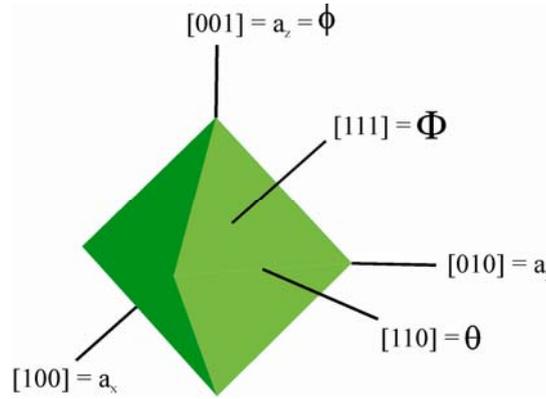


Figura III.5: Esquema dos possíveis ângulos de rotação em octaedros de perovskitas do sistema ortorrômbico (Mitchell 2002).

A forma mais simples de se estimar ângulos de inclinação é feita diretamente a partir das dimensões da cela unitária, quando as coordenadas atômicas são desconhecidas. Entretanto, uma vez que é desconsiderada a distorção da rede BX_6 , estes cálculos podem gerar resultados subestimados. Para perovskitas ortorrômbicas do grupo espacial $Pbnm$, sem distorção do poliedro BX_6 , as dimensões da cela unitária podem ser escritas como:

$$a = \sqrt{2}a_p \cos \theta \cos \phi \quad b = \sqrt{2}a_p \cos \phi \quad c = 2a_p \cos \theta \quad \text{eq. III.2}$$

nas quais a_p é a dimensão da cela pseudo-cúbica, e está diretamente relacionada ao comprimento de ligação B-X por $a_p = 2(B - X)$. Então:

$$(B - X) = \frac{bc}{4a} \quad \text{eq. III.3}$$

$$\cos \theta = \frac{a}{b} \quad \cos \phi = \frac{\sqrt{2}a}{c} \quad \cos \Phi = \frac{\sqrt{2}a^2}{bc} \quad \text{eq. III.4}$$

$$\cos \Phi = \cos \theta \cos \phi = \cos a_x^- \cdot \cos a_y^- \cdot \cos c_z^+ \quad \text{eq. III.5}$$

$$V = a.b.c = V_0 \cos^2 \Phi \quad \text{eq. III.6}$$

em que V_0 = volume da perovskita com cela cúbica, e a eq. III.4 é utilizada para o cálculo dos ângulos de distorção.

Uma vez que a inclinação resulta em distorção na rede, de modo que os ângulos das ligações metal-ânion não sejam maiores que 180° , o ângulo da ligação B-X(1)-B pode ser medido diretamente do ângulo de inclinação θ :

$$\cos \theta = \frac{\cos \{180 - [B - X(1) - B]\}}{2} = \cos a_x^- \cdot \cos a_y^- = \cos^2 a_x^- \quad \text{eq. III.7}$$

$$\cos \phi = \left[\frac{\cos\{180 - [B - X(2) - B]\}}{2} \right] / \cos a_x^- \quad \text{eq. III.8}$$

Outra conseqüência das inclinações dos octaedros é o deslocamento (u, v, w) dos ânions com relação às posições especiais da cela cúbica, as quais, no grupo espacial *Pbnm* são as relacionadas na Tabela III.2. Os deslocamentos $u_{X(1)}$, $v_{X(1)}$ e $w_{X(2)}$ estão relacionados diretamente à inclinação θ sobre o eixo b, e $u_{X(2)}$ e $v_{X(2)}$ à inclinação ϕ sobre o eixo c:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{[4(u_{X(1)}^2 + v_{X(1)}^2)^{1/2}]}{c} = \frac{[4\sqrt{2}w_{X(2)}]}{(a^2 + b^2)^{1/2}} \quad \operatorname{tg} \phi = \frac{[4(u_{X(2)}^2 + v_{X(2)}^2)^{1/2}]}{(a^2 + b^2)^{1/2}} \quad \cos \Phi = \cos \theta \cdot \cos \phi \quad \text{eq. III.9}$$

Tabela III.2: Relações dos deslocamentos dos ânions em relação à posição dos mesmos na cela cúbica da perovskita.

	A	B	X(1)	X(2)
x	1-u _A	0	u _{X(1)}	0,75- u _{X(2)}
y	v _A	0,5	0,5-v _{X(1)}	0,25+ v _{X(2)}
z	0,25	0	0,25	w _{X(2)}

Na Tabela III.3, a qual lista os ângulos de distorção para a perovskita NaMgF₃ (Zhao *et al.* 1993a), pode-se observar que cálculos realizados considerando os ângulos de ligação ou os deslocamentos das coordenadas atômicas apresentam valores próximos enquanto, cálculos considerando apenas as dimensões da cela unitária apresentam valores subestimados.

Tabela III.3: Ângulos de inclinação de perovskitas NaMgF₃ do sistema ortorrômico – grupo espacial *Pbnm* (Zhao *et al.* 1993a).

Ângulos	dimensões da cela	ângulos de ligação	coordenadas atômicas
ϕ	8,5	10,7	10,4
θ	12,3	14,3	14,3
Φ	14,9	17,8	17,7
a_x	10,1		

III.1. 2 – Características gerais de perovskita em rochas ígneas alcalinas

Perovskitas são minerais acessórios de rochas alcalinas insaturadas em sílica, que podem ocorrer como cristais discretos ou estar intercrescidas com diferentes óxidos, em decorrência da reação de fluidos intersticiais com o óxido previamente formado (Mitchell 1996). Geralmente formam uma fase única de cristais bem formados produzida por cristalização primária e podem estar zonadas e ser ricas ou pobres em elementos do grupo dos lantanídeos, fator que depende dos minerais associados e da composição do líquido magmático. Em rochas plutônicas pode ocorrer uma geração primária, com cristais bem formados, pobre em lantanídeos e Nb, sobre a qual se forma uma segunda geração rica em lantanídeos e Na, devido à reação da perovskita primária com fluidos residuais, deutéricos ou hidrotermais (Platt 1994). Em lamproítos e orangeítos, Mitchell (1996) descreve perovskitas ricas em lantanídeos e Sr como cristais poiquilíticos tardios.

A perovskita é instável em ambientes ricos em CO₂ (Mitchell e Chakhmouradian 1998a), como carbonatitos e kimberlitos. A reação com magma ou fluidos ricos em carbonato resulta na lixiviação do cálcio, o qual é depositado na forma de calcita (Nesbit *et al.* 1981), e na conseqüente substituição da perovskita por polimorfos de TiO₂, principalmente anatásio (Mitchell e Chakhmouradian 1998a; Chakhmouradian e Mitchell 2000). Outra forma da alteração de perovskita comum em kimberlitos são intercrescimentos lamelares de TiO₂ com titanita (Mitchell e Chakhmouradian 1998b) ou ainda a conversão de perovskita em ilmenita.

Em kimberlitos, perovskita aparece em concentrações abaixo de 10% em volume (Mitchell 1986) como cristais bem formados, imersos em matriz constituída de calcita e serpentina. Alguns cristais individuais apresentam hábito cúbico ou cubo-octaédrico e podem ter geminação de interpenetração, ou formas variadas de cristais esqueléticos (Chakhmouradian e Mitchell 2000). Ocorre ainda como inclusões em micas (flogopita e flogopita-kinoshitalita), como constituinte da matriz, associada a olivina, espinélio, apatita, calcita, serpentina, monticelita, ilmenita e sulfetos (Mitchell 1986), como coroas de reação a partir de óxidos primários ricos em Ti (Boctor e Boyd 1981), ou como relictos em pseudomorfos formados por óxidos de Ti e calcita (Mitchell e Chakhmouradian 1998a).

Mais raramente ocorre em xenólitos de rochas do manto superior, associada a Nb-titanita, Nb-Cr-espinélio e Nb-Cr-rutilo, e Mg-ilmenita, (Haggerty e Mariano 1983), e como inclusões em diamantes (Kopylova *et al.* 1997). Nesses casos, perovskitas apresentam incomum enriquecimento em Nb (3,5-28,0 % em peso de Nb₂O₅), Cr (1,0-7,8 % em peso de Cr₂O₃) e álcalis (1,5-4,6 % em peso de Na₂O + K₂O) – (Chakhmouradian e Mitchell 2000).

III.1.2.1 – Ocorrência de perovskita no Brasil

A ocorrência de perovskita em território nacional é descrita principalmente como sendo constituinte importante de kimberlitos, kamafugitos, sienitos e rochas ultramáficas plutônicas associadas aos complexos carbonatíticos do Alto Paranaíba (Seer e Moraes 1998; Mariano e Mitchell 1991; Brod *et al.* 2000; Sgarbi *et al.* 2000). Nesse contexto, existe vasta literatura sobre manifestações de perovskita principalmente na região abrangida pelo Grupo Bauru, o qual se destaca como depósito de sedimentos essencialmente eólicos e cobre área dos Estados do Goiás, Mato Grosso do Sul, Paraná, São Paulo e Minas Gerais (Sgarbi 1997; Fernandes 1998; Fernandes e Coimbra 1999).

O Grupo Bauru é subdividido em distintas formações geológicas, dentre as quais destaca-se a Formação Uberaba, localizada na região do Triângulo Mineiro. Esta unidade sobressai-se, no contexto do Grupo Bauru, pela grande quantidade de detritos derivados de rochas alcalinas (fragmentos líticos e minerais típicos, como perovskita, diopsídio, olivina, melanita e Ti-magnetita). Em estudos de proveniência de área, Gravina *et al.* (2002) mostraram que os padrões de elementos lantanídeos de arenitos da Formação Uberaba são semelhantes aos da média das rochas alcalinas, kamafugitos e kimberlitos da Província Ígnea do Alto Paranaíba, levando a crer que a área fonte dos sedimentos seja mesmo essa Província.

Nas regiões de Aparecida de Monte Alto, Piranji e Taiuva, no Estado de São Paulo, Coutinho *et al.* (1982) descrevem lavas analcimíticas intercaladas em camadas do Grupo Bauru. Perovskita é abundante nos arenitos sobrepostos às lavas, mas não nos que ocorrem abaixo do horizonte vulcânico. Outros minerais associados à perovskita são Ti-augita, magnetita, calcita, titanita e apatita.

Segundo Hasui (1968), entre Veríssimo e Sacramento, passando por Uberaba, Peirópolis e Ponte Alta, a Formação Uberaba recobre basaltos e é coberta por sedimentos mais novos. Os principais constituintes detríticos são fragmentos líticos (basalto, argilito, quartzito, rochas afaníticas alteradas e, possivelmente, calcário), quartzo, feldspatos, apatita, biotita, perovskita, cromita, muscovita, clorita, granada e anfibólio. Em Romaria, ocorrem manifestações diamantíferas na Formação Uberaba (Gallo 1991; Teixeira *et al.* 1996), e os minerais mais abundantes são magnetita, quartzo, muscovita, perovskita, fragmentos de quartzito e xisto, turmalina, zircão, rutilo, apatita, feldspatos, granada e estauroлита (Hasui 1968).

III.2 – Métodos de Análise e Descrição Física da Perovskita

III.2.1 – Introdução

Cristais de perovskita de afloramento da Mina de Tapira, Estado de Minas Gerais, foram selecionados para estudos químicos e cristalográficos, por Fluorescência de raios X (FRX), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Idutivamente Acoplado (ICP-OES), Microsonda Eletrônica (ME), Espectroscopia Infravermelho (IV) e Difractometria de raios X (DRX) de pó e de monocristal. Para breve descrição geológica e mapa de localização da área de coleta *vide* Apêndice A, página 120.

III.2.2 – Coleta e preparação física das amostras

Na região de Tapira, perovskita ocorre em profundidades compatíveis com o aparecimento dos minerais originais da rocha e associada a diopsídio, argirina/augita, apatita, carbonatos, magnetita, ilmenita e pirocloro, ou ainda com minerais resultantes de alteração metassomática, tais como micas e anfibólio. Cristais de perovskita foram coletados em afloramento exposto, localizado na Mina de Tapira (Figura III.6(a)), pelo Prof. Dr. J.A. Brod, do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília. Os cristais foram catalogados como lotes TE-10, TE-11, TE-12, TE-13 e TE-14 de acordo com semelhança da aparência externa: cristais com forma definida (octaédrica e dodecaédrica – Figura III.6(b)), e cristais disformes.

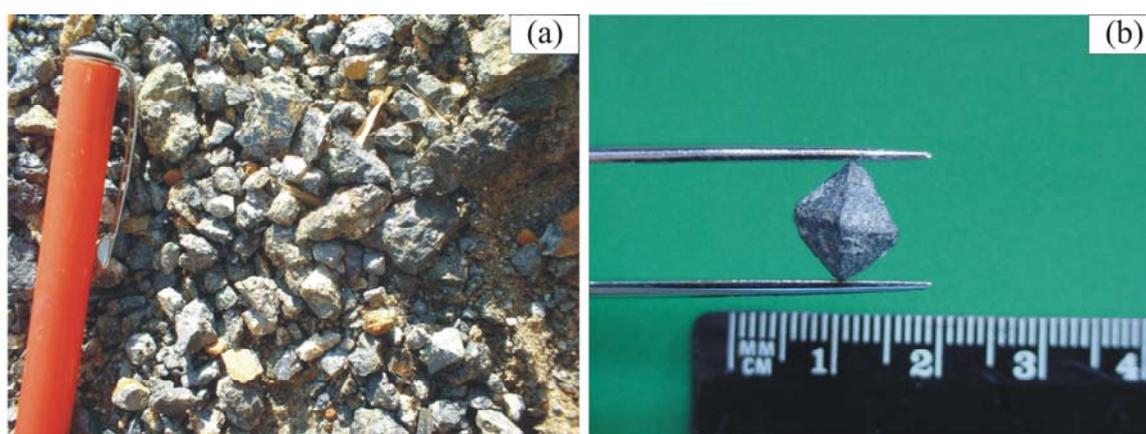


Figura III.6: (a) Cristais de perovskita, com tamanho centimétrico, em afloramento de bebedourito; (b) cristal de perovskita do lote 11 – cristal com forma octaédrica.

III.2.2.1 – Separação de cristais de perovskita

Cristais de perovskita dos lotes TE-10 e TE-11 foram selecionados e separados sob microscópio óptico binocular. O critério de seleção foi baseado em tamanho, forma e limpeza externa. Foram separados 8 (oito) fragmentos, do cristal TE-10-3, com tamanho médio (0,13 x 0,16 x 0,18) mm, cor cinza escura com brilho metálico e algumas fraturas, formas octaédrica, cúbica e de paralelepípedo. Do lote TE-11 foram selecionados cerca de 20 cristais com forma octaédrica, cor cinza escura, com tamanho médio (0,35 x 0,26 x 0,28) mm, sendo observadas algumas fraturadas. Um cristal, desse lote, de (0,20 x 0,15 x 0,15) mm e forma octaédrica bem definida foi escolhido para ser colado na cabeça goniométrica e feita a medida de raios X em monocristal.

Alguns cristais do lote TE-11 foram pulverizados em gral de ágata para análises por Fluorescência de raios X (FRX), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), Espectroscopia Infravermelho (IV) e Difração de raios X de pó. Cristais maiores foram selecionados para confecção de seção polida e análise química por Microsonda Eletrônica (ME).

As amostras que foram analisadas, tanto cristais pulverizados quanto o fragmento com dimensão e hábito cristalino característicos de monocristal, foram todos do lote TE-11 e, chamados a partir daqui apenas de amostra de perovskita

III.2.3 – Amostras para análises químicas e cristalográfica

III.2.3.1 – Fluorescência de raios X (FRX)

As análises qualitativas de amostras de perovskita foram realizadas no Laboratório de raios X no Departamento de Química, ICEX - UFMG, pela responsável técnica Dra. J.A.S. Oliveira. O espectrômetro utilizado foi um aparelho da marca Rigaku, modelo GEIGERFLEX, com tubo de cromo. Alguns grãos, externamente límpidos, de perovskita foram pulverizados e postos no porta amostra, fechado com película plástica (Myler) e tampa em rosca; enquanto outros foram analisados em sua forma original. A diferença das duas análises era justamente para se diferenciar contaminantes devido apenas à incrustações superficiais e prováveis contaminantes internos (inclusões)

III.2.3.2 – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

As medidas foram realizadas em equipamento SPECTROFLAME, modelo FMV 05 SCANNER, com potência do gerador de radiofrequência de 1,2 W, no Laboratório de Geoquímica na UnB, pelo químico responsável F.S. Cavalcante. A introdução da amostra foi feita via nebulizador concêntrico, com fluxo de gás auxiliar de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, fluxo de gás de resfriamento de 14 L min^{-1} , fluxo de gás de arraste da amostra de 2 mL min^{-1} e pressão do nebulizador 2,4 bar. As linhas analíticas utilizadas (λ) foram: Si - 251,61 nm; Fe - 259,95 nm; Ti - 337,28 nm; Mg - 279,88 nm; Al - 308,21 nm; Ca - 317,93 nm; P - 178,29 nm; Sr - 407,77 nm; Y - 371,09 nm; V - 311,07 nm; Ni - 231,60 nm; Zr - 339,19 nm; Cu - 324,75 nm; Be - 313,04 nm; Cr - 267,72 nm; Mn - 257,61 nm; Ba - 233,53 nm; Co - 228,62 nm; Zn - 213,86 nm; La - 398,852 nm; Ce - 418,660 nm; Nd - 406,105 nm; Sm - 259,260 nm; Eu - 381,967 nm; Gd - 335,047 nm; Dy - 353,170 nm; Ho - 345,600 nm; Er - 369,265 nm; Yb - 328,973 nm; Lu - 261,542 nm (Boaventura 1991).

Grãos límpidos da amostra de perovskita foram selecionados para as análises de elementos maiores e menores. O método de abertura das amostras foi digestão por ataque ácido (Brod 1999) e encontra-se resumido na Tabela III.4; as soluções foram preparadas de modo a manter fator de diluição (FD) igual a 500, exceto para as análises dos elementos maiores (Si, Ti, Al, Fe^{3+} , Mg, Ca, Mn, Na, K e P), para as quais foi necessário co-diluição de 1/20. Padrões sintéticos foram utilizados para calibração do aparelho.

Tabela III.4: Digestão por ataque ácido para análise de perovskita por ICP-OES.

Lavagem dos frascos com HNO_3 20% - 2,0mL		
1ª. Etapa	3ª. Etapa	5ª. Etapa
HNO_3 (65%) – 1,0 mL	HNO_3 (65%) – 1,0 mL	HNO_3 (65%) – 2,5 mL
HF (48%) - 4,0 mL	HF (48%) - 4,0 mL	H_2O – 10 mL
2ª. etapa: 03 vezes	4ª. etapa: 03 vezes	
HNO_3 (65%) – 1,0 mL	HNO_3 (65%) – 1,0 mL	
Volume final da solução = 25 mL		
Amostras (0,0500 \pm 0,0009) g	TE-10, em triplicata	TE-11, em triplicata
Padrões (0,5000 \pm 0,0004) g	JA-3 (andesito) e JB-3 (basalto) – para análise de elementos do grupo dos lantanídeos	
Branco		

III.2.3.3 – Microsonda Eletrônica (ME)

Cristais diversos de perovskita foram analisados por Microsonda Eletrônica da marca JEOL JXA-8900 RL WD/ED combined microanalyzer, no Laboratório de Micro-Análises, do grupo que envolve os Departamentos de Química e Física, ICEx - UFMG, e o órgão CDTN, pelo responsável técnico W.T. Soares. A preparação das amostras envolveu embutimento dos cristais em seções polidas, as quais foram confeccionadas pelo técnico Fernando, funcionário do IGC - UFMG. As seções foram, então, recobertas por fino pó de carbono e submetidas a análises quantitativas. Para essas análises, diferentes pontos nos cristais foram escolhidos, de modo a formarem uma linha em toda extensão do cristal, para assim, observar a homogeneidade dos grãos. Foram escolhidos como padrões para a análise da perovskita: rutilo (TiO_2); anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); anortita sintética dopada com Sr (Sr-anortita); olivina ($(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$); albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); quatro vidros sintéticos com composições variadas em óxidos de elementos do grupo dos lantanídeos.

III.2.3.4 – Espectroscopia Infravermelho (IV)

Amostras pulverizadas de perovskita foram analisadas por Espectrometria Infravermelho em espectrômetro Perkin Elmer GX, no Laboratório de Espectroscopia Infravermelho do Departamento de Química, ICEx-UFMG. Espectros no intervalo de $4000\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ foram obtidos para amostras em pastilha de KBr e em mistura com óleo mineral. Os espectros no intervalo $710\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ foram obtidos com as amostras misturadas a flocos de polietileno.

III.2.3.5 – Difração de raios X: cristais de perovskita pulverizados

Cristais de perovskita foram finamente pulverizados em gral de ágata. A amostra de perovskita foi depositada em suporte retangular de vidro com fenda central, e prensagem frontal (lado atingido pelo feixe de raios X). A análise foi realizada em Difratorômetro Siemens modelo D5000, com tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, e varredura de 20° a $100^\circ 2\theta$, intervalo de $0,02^\circ\text{ min}^{-1}$, no Laboratório de Raios X no Departamento de Química, ICEx - UFMG, pela Profa. Dra. C.O.B.M. Pinto. A amostra pulverizada foi submetida a aquecimento de 900° C para análise termogravimétrica e, o resíduo analisado em Difratorômetro Rigaku modelo GEIGERFLEX, com tubo de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, e varredura de 10° a $110^\circ 2\theta$, intervalo de $0,05^\circ$, no Laboratório de Cristalografia no Departamento de Física - UFMG. Para análise e interpretação dos difratogramas foram utilizados os programas *JADE 8.0*

(MDI - Materials Data Inc.) e *Crystallographica Search-Match* (1996-1999), os quais possuem o banco de dados PDF.

III.2.3.6 – Difração de raios X: monocristal de perovskita

O cristal de perovskita montado na cabeça goniométrica foi submetido a análise de DRX em difratômetro de quatro círculos SIEMENS, modelo P4, equipado com monocromador de grafite e tubo de radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073\text{\AA}$), do Laboratório de Cristalografia do grupo que envolve os Departamentos de Química e Física, ICEX - UFMG. O programa utilizado na coleta de dados foi o XSCANS (Siemens 1991). Após a coleta, os dados foram reduzidos a um conjunto independente. A resolução da estrutura foi feita pelo método de Patterson. O refinamento, feito de forma interativa foi iniciado por meio da resolução primária da estrutura, utilizando-se a fórmula química base do mineral (CaTiO_3). As substituições catiônicas foram consideradas no decorrer do refinamento. Para a integração e ajuste do fator de escala, foi utilizado o programa *SHELXS-86* (Sheldrick 1986), com base em 1594 as reflexões.

III.3 – Resultados e Discussões

III.3.1 – Análise de Fluorescência de raios X

As análises de FRX foram realizadas de modo qualitativo para verificação da presença de possíveis elementos de substituição nos cristais de perovskita. Os principais elementos encontrados foram Ti, Ca, Nb, Sr e Fe. Alumínio, potássio e fósforo foram observados como traços e podem ser decorrentes da presença de minerais de apatita inclusos na perovskita. Enxofre foi encontrado em apenas uma das amostras analisadas, e por isso, não lhe foi dispensada maior atenção.

III.3.2 – Análise por ICP-OES

As análises de ICP-OES foram feitas em fragmentos e cristais pulverizados de perovskita, lotes TE-10-3 e TE-11. Foram analisados elementos maiores (Ti, Al, Fe³⁺, Mg, Ca, Mn, Na, K e P), elementos traço (Zn, Zr, Co, Ni, Cr, Be, Cu, Y, Ba, V e Sr) e elementos do grupo dos lantanídeos (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu).

A composição química da perovskita TE-10-3 e TE-11 é praticamente a mesma. Com exceção de TiO₂ (56,95% em peso em TE-10-3 e 55,10% em peso em TE-11), CaO (37,67% em peso em TE-10-3 e 37,28% em peso em TE-11) e Fe₂O₃ (1,75% em peso em TE-10-3 e 2,14% em peso em TE-11), todos os demais elementos maiores foram encontrados em menos que 1% em peso de óxidos. Os valores mais altos de Al₂O₃ (0,81% em peso na amostra TE-10-3) e SiO₂ (0,99% em peso na amostra TE-11). O silício encontrado na análise de ICP-OES pode ser decorrente de contaminação da solução previamente preparada ou de deposição de corpo de fundo resultante de uma abertura não completa da amostra. Com relação aos elementos traço, as amostras indicam provável enriquecimento em Sr e a amostra TE-11 apresenta maiores teores de Cr, assim como Zr, Zn e Ba, que a amostra TE-10-3. Este fato pode ser decorrente da primeira (TE-11) se tratar de cristais diversos e a segunda de fragmentos mais internos (TE-10-3) e, portanto mais limpos. A amostra TE-11 é mais enriquecida em todos os elementos do grupo dos lantanídeos analisados do que a amostra TE-10-3. De modo geral, observa-se enriquecimento em elementos do grupo dos lantanídeos leves e pequena anomalia negativa de Eu (Tabela III.5). A Figura III.7 ilustra o diagrama de elementos do grupo dos lantanídeos normalizados ao condrito (Boynnton 1984) para os dois lotes analisados, e sua comparação com análise de perovskitas de Tapira (Brod 1999) e da Formação Uberaba, Triângulo Mineiro (Gravina 2003).

Tabela III.5: Resultados, em ppm, obtidos para análise, em ICP-OES, de elementos traço e elementos do grupo dos lantanídeos das amostras TE-10-3 e TE-11.

TE-10-3				TE-11			
Zn	36,51	La	3918,25	Zn	548,50	La	4815,44
Co	729,86	Ce	7996,29	Co	694,33	Ce	10135,70
Ni	317,91	Nd	2559,24	Ni	223,42	Nd	3626,42
Cr	240,12	Sm	308,45	Cr	552,94	Sm	462,30
Be	8,58	Eu	76,54	Be	8,55	Eu	120,29
Cu	162,26	Gd	141,52	Cu	98,37	Gd	221,44
Zr	520,20	Dy	93,53	Zr	1017,50	Dy	151,11
Y	254,49	Ho	13,97	Y	348,84	Ho	22,81
Ba	69,92	Er	21,80	Ba	93,07	Er	37,94
V	2154,22	Yb	6,45	V	2125,90	Yb	12,93
Sr	5598,32	Lu	0,48	Sr	5922,80	Lu	1,00

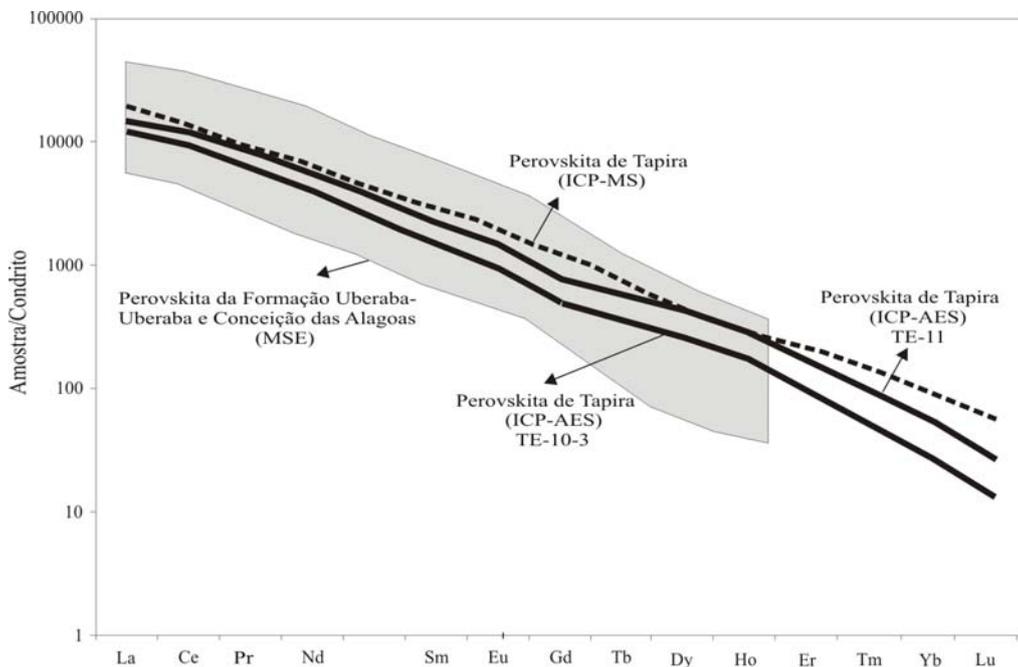


Figura III.7: Diagrama de elementos do grupo dos lantanídeos de perovskita do Complexo Carbonatítico de Tapira (fragmentos do cristal TE-10-3 e cristais TE-11). Para comparação são apresentadas duas outras perovskitas, uma do próprio complexo (Brod, 1999) e a outra de arenitos da Formação Uberaba, região de Conceição das Alagoas e Uberaba (Gravina, 2003). Padrão condritico segundo Boynton (1984).

III.3.3 – Análise por Microsonda Eletrônica

As análises de ME foram feitas em quatro diferentes cristais de perovskita, ao longo de suas extensões. Inicialmente foi feita análise no modo EDS para confirmação dos elementos presentes nas amostras, assim como também, verificar existência de alguma inclusão. A Figura III.8 mostra diferentes pontos analisados em cristais de perovskita, na qual pode-se notar que os elementos mais abundantes são cálcio e titânio, o que indica ser a perovskita *sensu stricto* o mineral predominante na solução sólida.

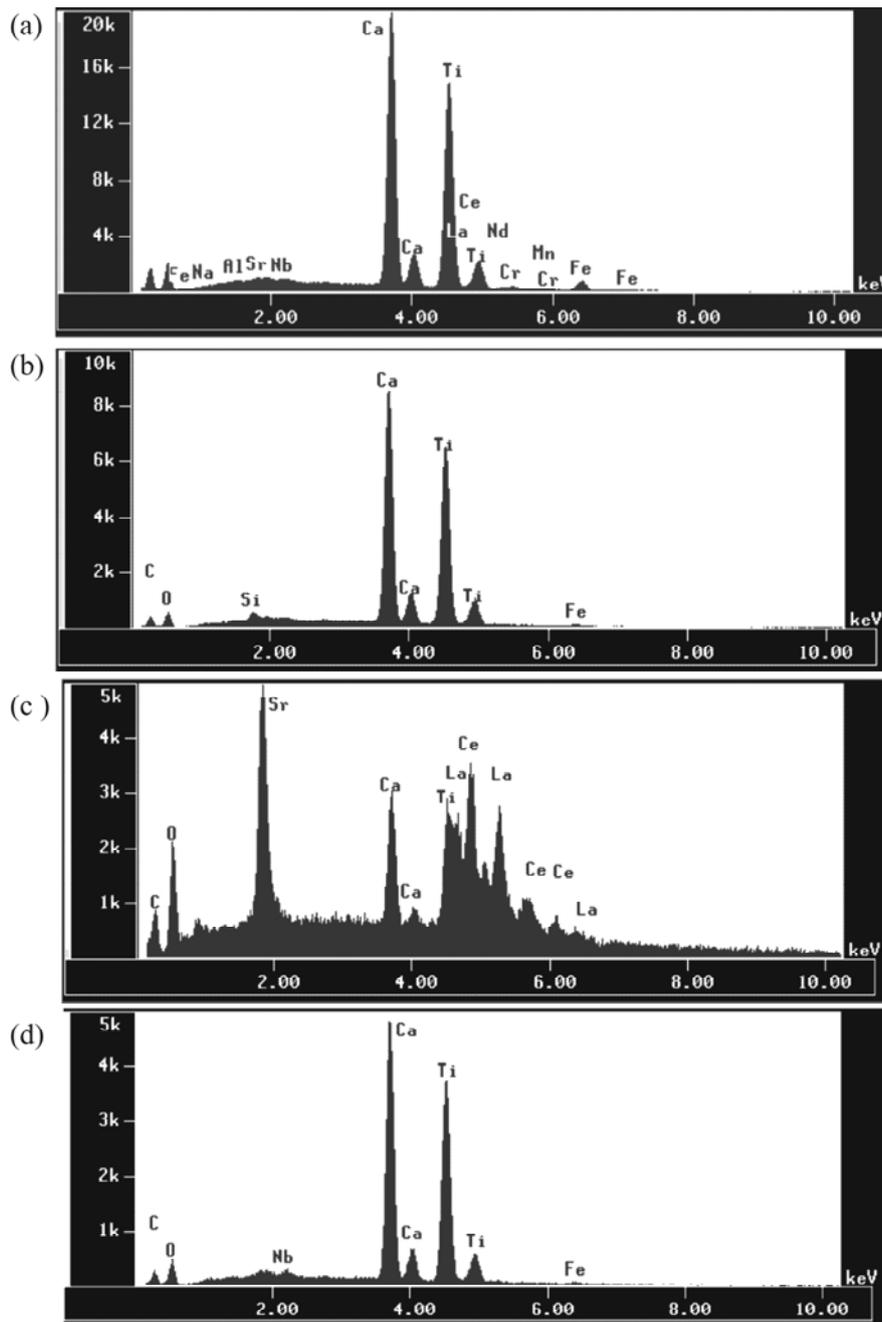


Figura III.8: (a, b, c, d) Espectro EDS de pontos analisados na amostra de perovskita.

A Tabela III.6 mostra a análise representativa com a média da percentagem em peso do óxido (% wt) e a composição de cátions calculada com base em três oxigênios por fórmula. Como visto na sessão III.3.2 (página 41), com excessão do conteúdo de ferro (2,14% wt de Fe₂O₃), as análises de ICP-OES mostraram percentagem em peso do óxido semelhantes às análises de ME para os elementos majoritários. Esses resultados mostram que a amostra de modo geral é homogênea, uma vez que as análises de ICP-OES foram feitas com amostras pulverizadas e solubilizadas em meio ácido enquanto as análises de microsonda são realizadas em cristais embutidos em sessão polida. Vale ressaltar que os teores de TiO₂ e de CaO analisados por ICP-OES foram de 55,10 wt% e de 37,28% wt, respectivamente. Os elementos minoritários foram observados em pontos isolados e são Cr, Zr, Zn e Ba, entretanto não somaram 1% wt de seus respectivos óxidos, e provavelmente são decorrentes de alguma inclusão. Deste modo, a fórmula calculada com base em dois cátions para três ânions, sem considerar a distribuição catiônica foi (Gravina *et al.* 2008):



Ao final da Tabela III.6 é sugerida a percentagem em mol dos possíveis componentes da solução sólida formada no mineral perovskita. Essa distribuição é sugerida em função de se desconsiderar todos os substituintes e alocar os elementos nos sítios de ocupação das fases esperadas.

Tabela III.6: Análises representativas de microsonda eletrônica e composição catiônica para a perovskita do Complexo Alcalino de Tapira.

Óxido	% wt	Cátion	Número de átomos para 3 O
Na ₂ O	0,224(8)	Na ⁺	0,010(4)
CaO	38,9(8)	Ca ²⁺	0,97(2)
ΣFe como Fe ₂ O ₃	1,2(1)	Fe ³⁺	0,022(2)
Ce ₂ O ₃	1,4(3)	Ce ³⁺	0,011(2)
Nb ₂ O ₃	0,6(2)	Nb ³⁺	0,006(2)
TiO ₂	56,6(9)	Ti ⁴⁺	0,98(1)
Total	98,8(7)	Σcátions	1,999

Percentagem em mol (%) dos membros finais presentes na solução sólida da amostra de perovskita do Complexo Alcalino de Tapira

Lueshita (NaNbO ₃) 0,59 %	Latrappita (CaNb _{0,5} Fe _{0,5} O ₃) 2,15 %
Loparita (Na _{0,5} Ce _{0,5} TiO ₃) 1,01 %	Perovskita (CaTiO ₃) 96,25 %

III.3.4 – Análise por Espectroscopia Infravermelho

Bandas de infravermelho observadas e calculadas estão listadas na Tabela III.7. Hirata *et al.* (1996) chama a atenção para duas bandas características para a perovskita CaTiO₃, as quais aparecem em 455 e 575 cm⁻¹ para a perovskita de Tapira. As bandas 703, 575, 548, 542, 445 e 440 cm⁻¹, apresentadas na Figura III.9, são referentes ao modo ν_1 devido ao estiramento Ti-O; a banda em 455 cm⁻¹ caracteriza a torsão Ti-O₃; as bandas em 361 e 174 cm⁻¹ são decorrentes à deformação angular Ti-O-Ti e referem-se ao modo ν_2 ; o modo ν_3 devido à vibração da rede Ca-TiO₃ é observado na banda 146 cm⁻¹. Todas essas atribuições estão em acordo com trabalhos de Last (1957), Perry e Khanna (1964) e Hirata *et al.* (1996).

As bandas em 401, 292 e 288 cm⁻¹ são características para Ca-O; e bandas em 374, 370 e 323 cm⁻¹ caracterizam a presença de Fe₂O₃. De acordo com Crandles *et al.* (1994), perovskitas com qualquer quantidade de elementos lantanídeos apresentam algumas bandas características, e para a perovskita de Tapira, essas bandas aparecem em 674, 599, 342 e 172 cm⁻¹. A ausência de bandas relativas a OH⁻ e água na estrutura sugere que a perovskita de Tapira é anidra. Resultado diferente do

encontrado por Beran *et al.* (1996), os quais observaram no espectro FTIR de perovskita duas bandas fortes a 3394 e 3326 cm^{-1} .

As bandas em 703, 695, 528, 423 e 348 cm^{-1} observadas nos espectros da perovskita, também podem ser observadas em espectros de polimorfos de TiO_2 , especialmente anatásio e a forma $\text{TiO}_2(\text{B})$ como discutido por Banfield e Veblen (1992). A presença de tais bandas pode ser decorrente ao octaedro TiO_6 ou mesmo devido à lixiviação de Ca^{2+} a partir da perovskita, levando à formação dos subprodutos polimorfos de TiO_2 . O intervalo de 1400 a 1500 cm^{-1} pode ser devido à presença de carbonado, pois caracterizam a espécie CO_3^{2-} . De certo modo, a presença de carbonato faz sentido pois a amostra foi coletada em um complexo alcalino carbonatado.

Tabela III.7: Dados de espectroscopia infravermelho da amostra de perovskita.

IR observado	IR calculado ^(a)	Espécie	Atribuição
874 fo	877	B _{1u}	
603 mf	605	B _{2u}	
501 f	502	B _{1u}	
593 f	593	B _{2u}	
548 f	549	B _{3u}	estiramento Ti-O
527 o	526	B _{3u}	TiO ₂
512 o	512	B _{2u}	
486 f	483	B _{3u}	
477 f	479	B _{2u}	
455 m	453	B _{2u}	torsão Ti-O ₃
445 f	445	B _{2u}	estiramento Ti-O
441 m	438	B _{2u}	estiramento Ti-O
401 mf	404	B _{3u}	Ca-O
391 f	392	B _{1u}	
382 o	381	B _{3u}	
379 m	380	B _{2u}	
369 m	370	B _{3u}	Fe ₂ O ₃
361 f	363	B _{3u}	deformação angular Ti-O-Ti
358 m	359	B _{3u}	
328 f	325	B _{1u}	Fe ₂ O ₃
323 m	322	B _{1u}	Fe ₂ O ₃
315 m	312	B _{1u}	
219 o	222	B _{2u}	
160 m	159	B _{1u}	
155b m	154	B _{3u}	

Nota: o = ombro , mf = muito fraca, f = fraca, m = media, fo = forte

^(a) todas as bandas calculadas foram obtidas através do uso do programa VIBRATZ (2006)

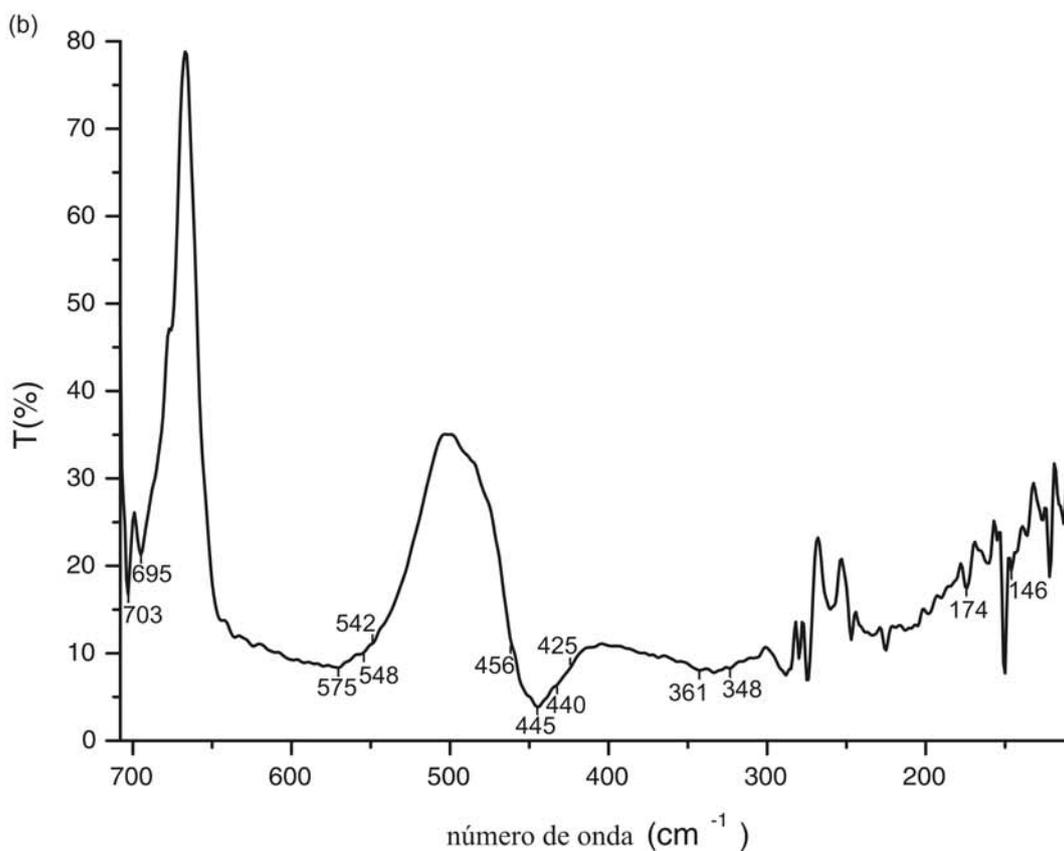
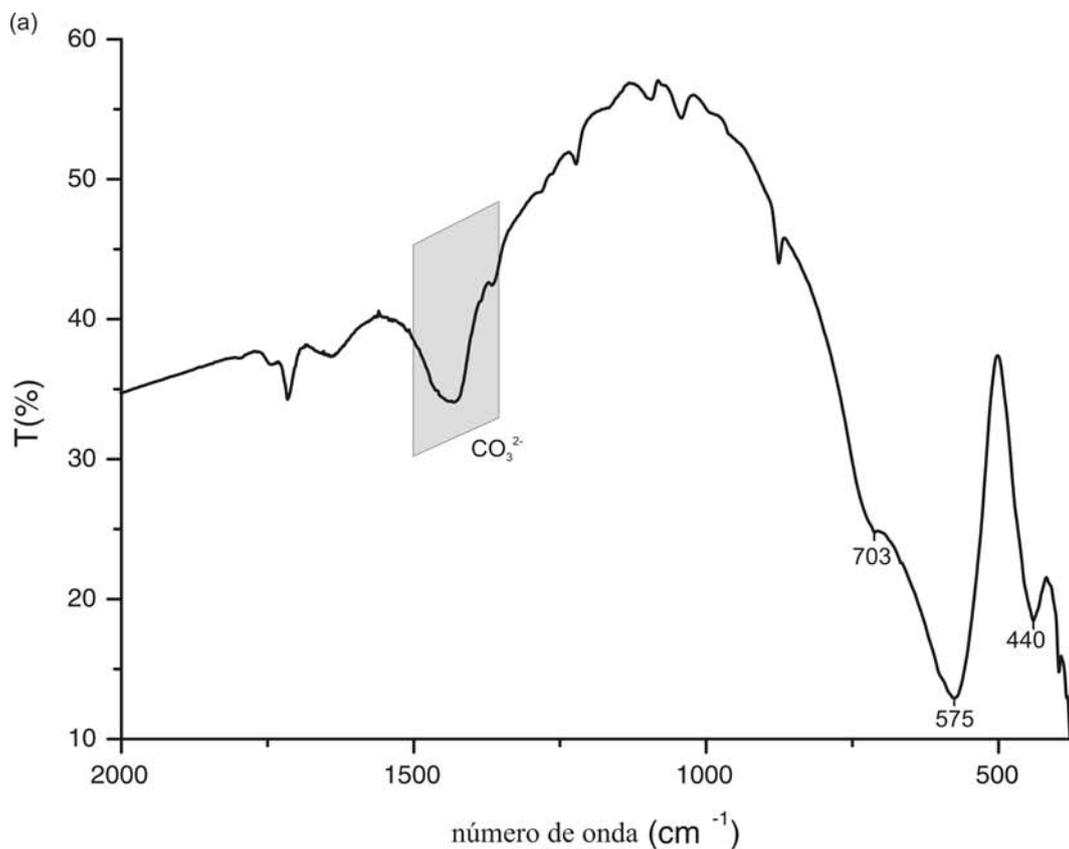


Figura III.9: Espectros infravermelho da perovskita de Tapira: (a) infravermelho médio; (b) infravermelho distante.

III.3.4.1 – Análise Cristalquímica

Segundo King (1969) possíveis poliedros para números de coordenação entre 4 e 9 são gerados por consideração ao poliedro de simetria máxima com número de vértices (v), arestas (e) e faces (f) que satisfaçam algumas relações de Euler. A Tabela III.8 apresenta as relações que devem ser observadas para se determinar o poliedro de coordenação, e possibilitar a designação do grupo de ponto. A partir dessas considerações e observando a análise da forma ideal do poliedro (Muetterties e Guggenberg 1974), tem-se que a geometria ao redor do Ti^{4+} é octaédrica. A Figura III.10(a) mostra os ângulos diedros $\delta(b1)$ e $\delta(b2)$. O cálculo desses ângulos mostra que $\delta(b1) = \delta(b2) = 70,5^\circ$, em média, enquanto o valor dos ângulos diedros remanescentes é $\delta = 70,8^\circ$. Como ilustrado na Figura III.10(b) Ti^{4+} localiza-se no centro do poliedro, e os átomos de oxigênio O_1^i , O_2^{iii} , O_1^{ix} e O_2^{vii} formam a face quadrada central, enquanto a linha envolvendo O_2^i e O_2^x é perpendicular a esse plano. Na Tabela III.9 encontram-se listados os parâmetros geométricos para o poliedro TiO_6 . O grupo de ponto para esse poliedro é O_h , que possui apenas um modo ativo no infravermelho da espécie T_{u1} . A banda calculada, com base na força de ligação (Pauling 1960), é 542 cm^{-1} .

King (1970) também demonstrou que as relações de Euler podem ser usadas para poliedros com número de coordenação entre 10 a 16 (Tabela III.10). Na estrutura da perovskita $CaTiO_3$, o Ca^{2+} é coordenado por 12 O^{2-} e o poliedro de coordenação aparenta ser um cubo tetra-encapuzado. Entretanto, seguindo a análise da forma ideal, o poliedro ao redor dos íons Ca^{2+} tem dois hexágonos com um ângulo diagonal entre eles de $70,2^\circ$ e dois íons de oxigênio opostos em comum (O_1^{xiii} e O_1^{xiv} , Figura III.10(c)). Os hexágonos são levemente distorcidos, uma vez que os íons O_2^i , O_2^{iii} , O_2^{iv} e O_2^{viii} estão fora do plano por aproximadamente 0,11 a 0,9 Å. Deste modo, o eixo C_6 é perdido. É importante notar que O_1^i é um capuz para o plano formado por O_2^i , O_2^{iii} , O_2^{iv} and O_2^{viii} ; e O_1^{xii} também forma um capuz para o plano O_2^{ii} , O_2^{iv} , O_2^v and O_2^{xi} , como ilustra a Figura III.10(c). Analizando melhor a Figura III.10(d), é possível notar que o plano formado por O_2^i , O_2^{iii} , O_2^v e O_2^{xi} , e o plano formado por O_2^{ii} , O_2^{iv} , O_2^{vi} e O_2^{viii} não são paralelos, e o ângulo entre eles é de $13,0^\circ$. Desse modo não há evidências da presença de um eixo C_2 . Como o Ca^{2+} não está localizado no centro da interseção entre os dois hexágonos e o ângulo $O_1^{xiii} - Ca^{2+} - O_1^{xiv}$ é igual a $162,3^\circ$, outro eixo C_2 é perdido. O íon Ca^{2+} também não está no centro do poliedro, de modo que o eixo de inversão também é perdido. Essas considerações sugerem que o grupo de ponto para o CaO_{12} seja o C_1 , com um modo ativo no infravermelho da espécie A. As bandas calculadas foram 551 , 394 e 81 cm^{-1} .

Tabela III.8: Relações que devem ser satisfeitas para a determinação do poliedro para números de coordenação entre 4 e 9 (King 1969).

Relação	Variáveis	Significado da relação
$e + 2 = v + f$	$e =$ arestas; $v =$ vértices; $f =$ faces	Relação de Euler
$2e = 3t + 4q$	$e =$ arestas; $t =$ número de faces triangulares; $q =$ número de faces quadradas	Esta relação decorre do fato de que cada aresta é compartilhada por duas faces. Além do mais cada face triangular contribui com 03 “meias arestas” e cada face quadrada contribui com 04 “meias arestas”. Ademais a inequação $2e \geq 3f$ é obedecida em todos os casos.
$\sum j_i = 2e$	$j_i =$ número de vértices de ordem i ; $i =$ referente ao número de arestas que se encontram; $e =$ arestas	Decorrente do fato de que cada aresta conecta dois vértices
$\sum j_i = v$	$j_i =$ número de vértices de ordem i ; $v =$ vértices	Total de vértices. E três dimensões cada vértice deve ter ordem de pelo menos 3. De modo a tornar a inequação $3v \leq 2e$ verdadeira
$t + q = f$	$t =$ número de faces triangulares; $q =$ número de faces quadradas; $f =$ faces	Total de faces. Assume-se que o poliedro tenha apenas faces triangulares e/ou quadradas. Entretanto, pode-se estender a equação a outros tipos de faces
$2v - 4 \geq f \geq v/2 + 2$ e $3v - 6 \geq e \geq 3v/2$	$e =$ arestas; $v =$ vértices; $f =$ faces	Combinação da equação de Euler com as inequações $2e \geq 3f$ e $3v \leq 2e$

Tabela III.9: Ângulos (graus) e distâncias (Å) Ti – linha envolvendo oxigênios opostos observados para o poliedro TiO_6 na perovskita.

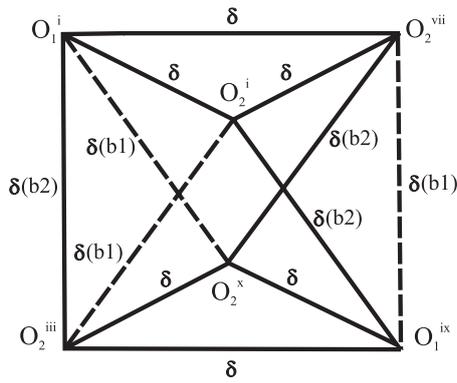
Poliedro	TiO_6
δ 's em b1	70,9; 70,3; 70,3 (70,5 em média)
δ 's em b2	70,9; 70,3; 70,3 (70,5 em média)
δ 's remanescentes	70,7; 70,8; 70,8 (70,8 em média)
$\phi^{(a)}$	60,09
Ângulos envolvendo a face quadrada	89,40; 89,32; 89,58
Distância Ti – linha envolvendo oxigênios opostos	0, 0, 0

Nota: ^(a) ângulo de torção calculado pela projeção média dos ângulos na direção M-cen, onde M = metal e cen = centróide do topo e base dos triângulos no eixo C_3

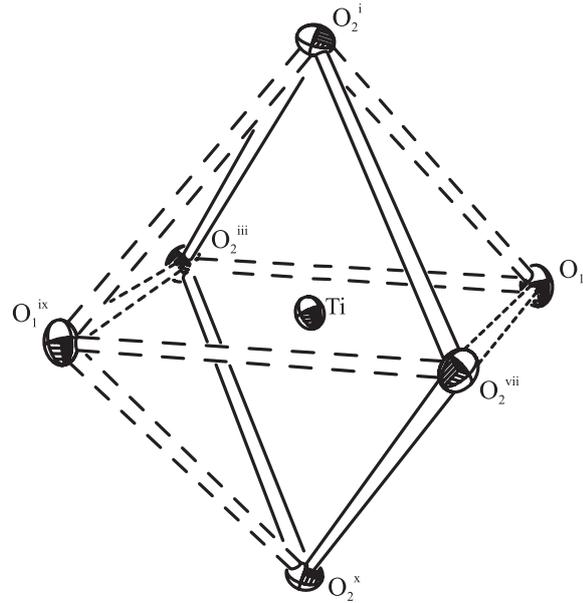
Tabela III.10: Relações que devem ser satisfeitas para a determinação do poliedro para números de coordenação entre 10 e 16 (King 1970).

Relação	Variáveis	Significado da relação
$e + 2 = v + f$	$e =$ arestas; $v =$ vértices; $f =$ faces	Relação de Euler
$e \leq 2f$	$e =$ arestas; $f =$ faces	Limite inferior de e e f para um dado v . Esta relação é mais restrigente que a utilizada para polidros com coordenação menor.
$2e \geq 3f$	$e =$ arestas; $f =$ faces	Limite superior de e e f para um dado v . Deve-se ao fato de que cada face deve ter no mínimo três lados
$2v - 4 \geq f \geq v - 2$ e $3v - 6 \geq e \geq 2v - 4$	$e =$ arestas; $v =$ vértices; $f =$ faces	Combinações da equação de Euler com a inequação $e \leq 2f$

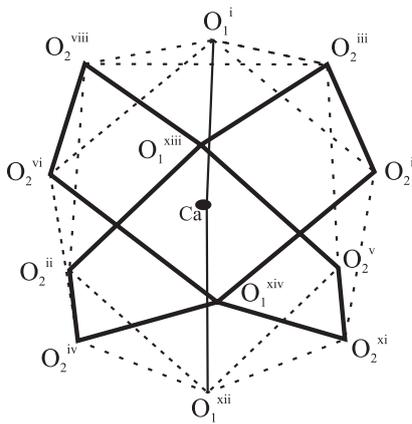
(a)



(b)



(c)



(d)

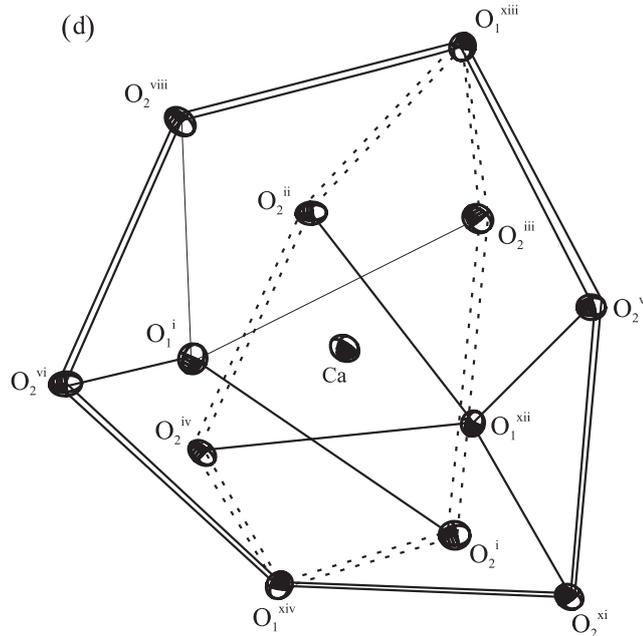


Figura III.10: (a) Forma característica para o átomo com coordenação 6 para o octaédro na estrutura da perovskita; (b) representação para o octaédro desenhada no ORTEP (Farrugia 1997); (c) representação dos planos hexagonais no poliedro de coordenação do Ca^{2+} ; (d) representação do ORTEP (Farrugia 1997) para o poliedro de coordenação ao redor do Ca^{2+} [códigos de simetria: i) x, y, z ; ii) $-x, -y, z + \frac{1}{2}$; iii) $(x + \frac{1}{2}) - 1, -y + \frac{1}{2}, -z$; iv) $-x + \frac{1}{2}, (y + \frac{1}{2}) - 1, 1 - (-z + \frac{1}{2})$; v) $-x, -y, -z$; vi) $x, y, 1 - (-z + \frac{1}{2})$; vii) $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$; viii) $(x + \frac{1}{2}) - 1, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; ix) $-x, -y + 1, (z + \frac{1}{2}) - 1$; x) $-x, -y + 1, -z$; xi) $-x + \frac{1}{2}, (y + \frac{1}{2}) - 1, z$; xii) $x, y - 1, z$; xiii) $(-x + \frac{1}{2}) - 1, (y + \frac{1}{2}) - 1, -z + \frac{1}{2}$; xiv) $-x + \frac{1}{2}, (y + \frac{1}{2}) - 1, -z + \frac{1}{2}$].

III.3.5 – Análise por Difração de raios X: cristais de perovskita pulverizados

A Figura III.11 mostra que a amostra de perovskita apresenta uma segunda fase, além da fase perovskita. Esta, quantificada em aproximadamente 4,8% mol, constitui-se do mineral morimotoíta, uma espécie de granada rica em titânio e ferro, que se diferencia da schorlomita por conter apenas ferro no sítio octaédrico. Deve-se ressaltar que esta segunda fase, morimotoíta, não foi considerada no cálculo das proporções em massa (Tabela III.6, seção III.3.3, página 45) pois na mesma foram incluídos apenas minerais pertencentes ao grupo perovskita e que fazem parte dos membros finais desse grupo. Neste caso, vale ressaltar também, o fato de terem sido as análises feitas de modo a buscar a homogeneidade do cristal e, portanto terem sido consideradas análises de linhas em partes visivelmente homogêneas nos fragmentos analisados.

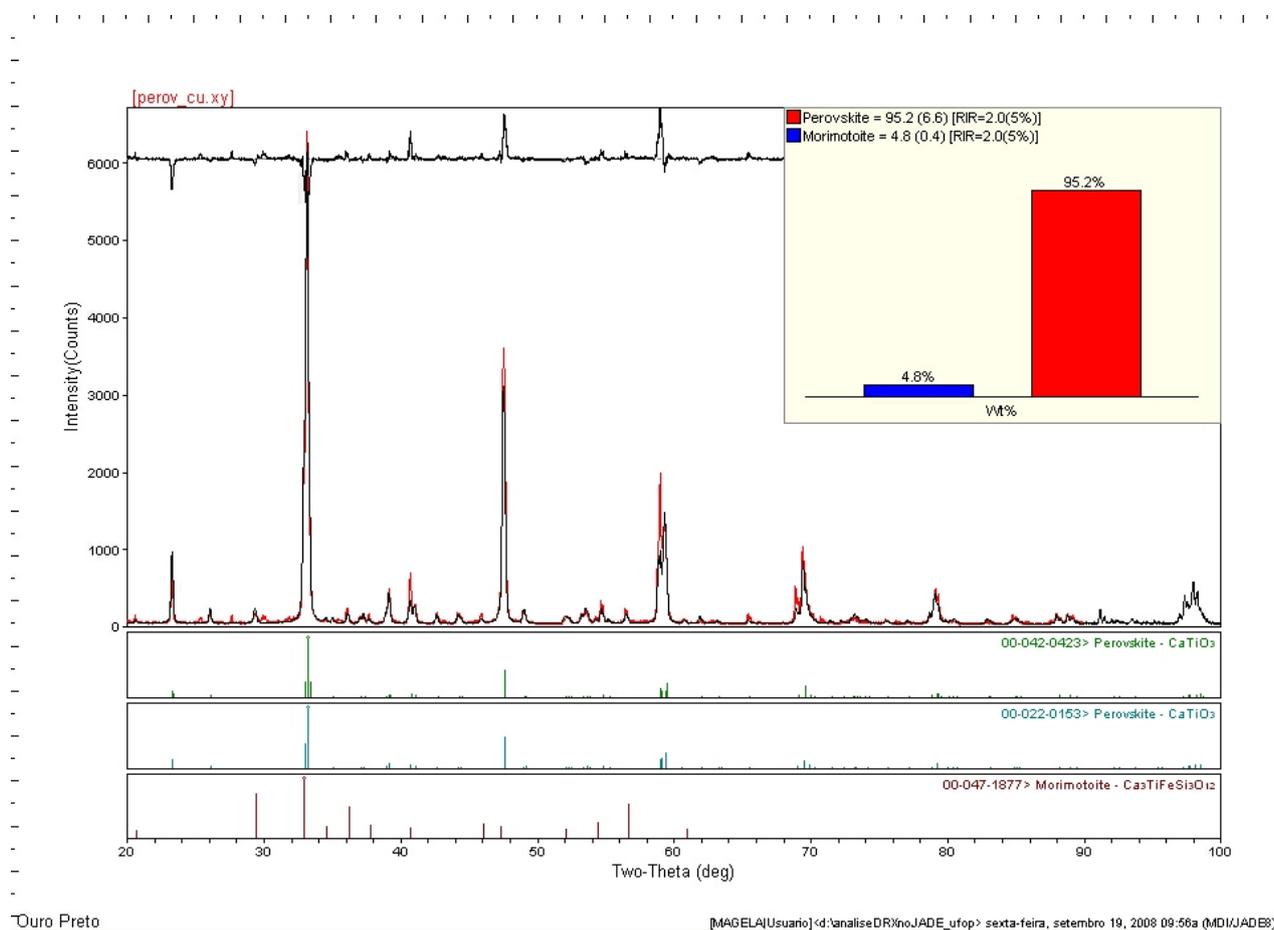


Figura III.11: Padrão de difração de raios X referente a amostra de perovskita de Tapira comparado com padrões de difração de amostras de perovskita e morimotoíta. Números do PDF analisado ao lado do nome do mineral. O programa utilizado para a análise foi JADE 8.0 (MDI - Materials Data Inc.).

Uma vez constatada a fase majoritária perovskita, tanto pela análise química em Microsonda Eletrônica (Tabela III. 6, seção III.3.3, página 45) quanto pela Difração de raios X, o padrão de difração da amostra de Tapira foi comparado a padrões de difração de amostras de perovskita *sensu*

stricto (CaTiO_3) com simetria cúbica (Figura III.12), e amostras de perovskita *sensu stricto* com simetria ortorrômbica (Figura III.13).

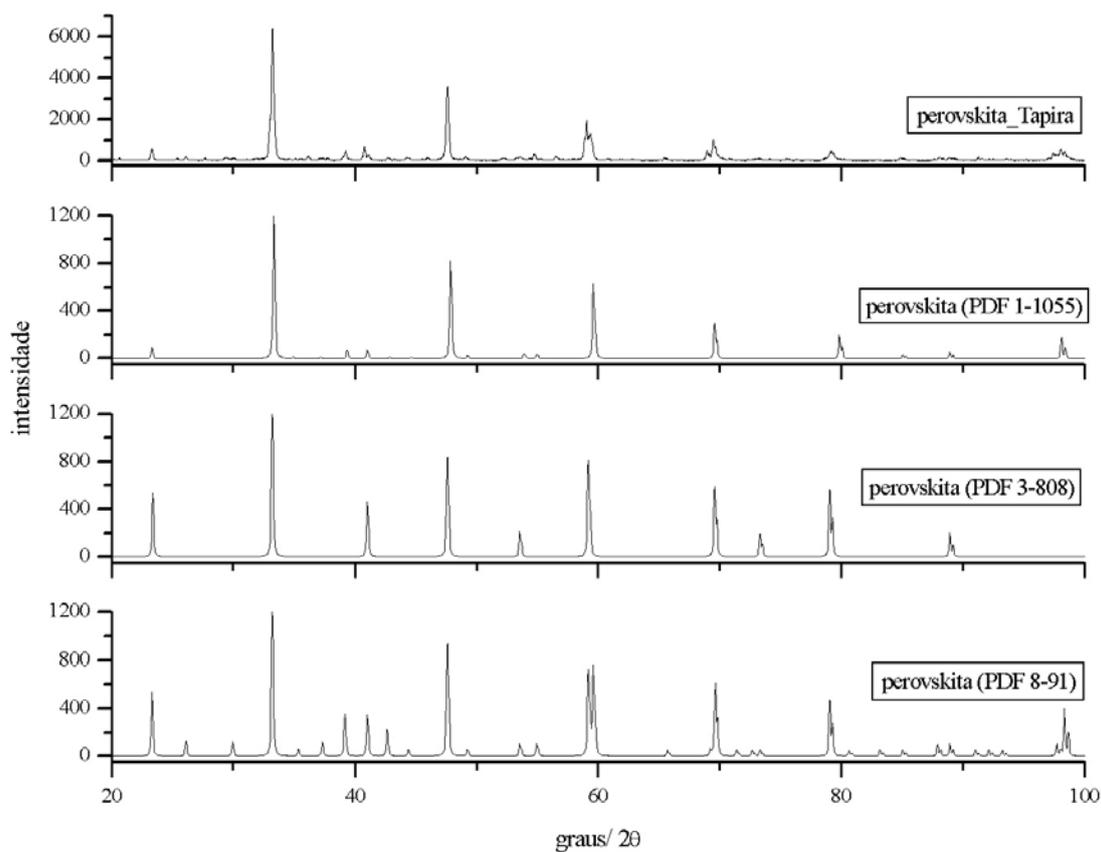


Figura III.12: Comparação entre os padrões de difração da amostra de perovskita de Tapira e de amostras de perovskitas (CaTiO_3) com simetria cúbica. Números dos PDF analisado ao lado do nome do mineral. O programa utilizado para a análise foi o Crystallographica Search Match (1996-1999).

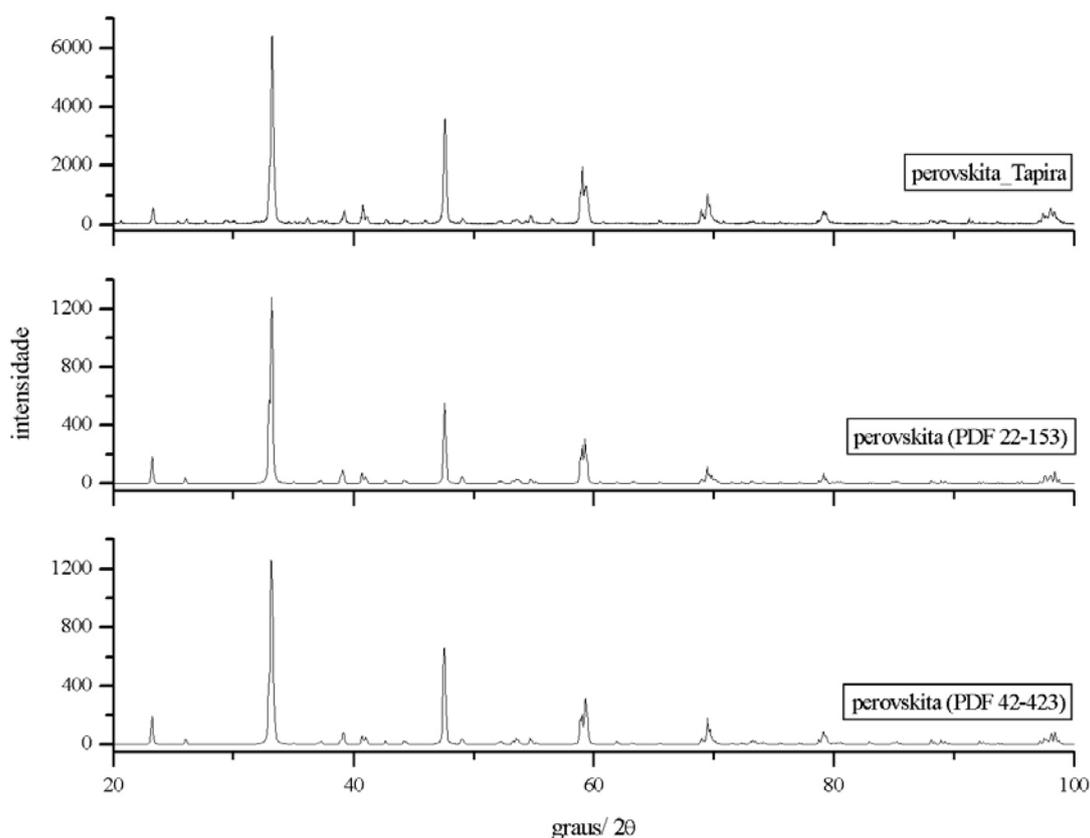


Figura III.13: Comparação entre os padrões de difração da amostra de perovskita e de amostras de perovskitas (CaTiO_3) com simetria ortorrômbica. Números dos PDF analisado ao lado do nome do mineral. O programa utilizado para a análise foi o *Crystallographica Search Match* (1996-1999).

A análise comparativa dos padrões de difração, entre a perovskita de Tapira e amostras de referência com simetria cúbica, indica que a falta de coincidências e o deslocamento entre alguns picos podem ser decorrentes da existência da segunda fase, como já observado, ou mesmo ao fato da simetria da perovskita de Tapira não ser cúbica. Não obstante, comparando-se a amostra de perovskita de Tapira com amostras de referência com simetria ortorrômbica observa-se que alguns picos, de baixa intensidade, não são coincidentes, o que deve ser devido à fase morimotoíta, ou mesmo decorrente de micro-inclusões no interior dos cristais pulverizados ou eventuais alterações e incrustações na superfície dos mesmos. Entretanto, é notória a correspondência dos picos e a semelhança no perfil dos padrões de difração, o que leva à inferência de que a perovskita de Tapira tenha simetria ortorrômbica. Utilizando o programa JADE 8.0 (MDI - Materials Data Inc.), calcularam-se e refinaram-se os parâmetros da cela unitária: $a = 5,49 (4) \text{ \AA}$, $b = 5,43 (4) \text{ \AA}$ e $c = 7,72 (6) \text{ \AA}$.

Uma vez que os componentes loparita e de latrappita aparecem com cerca de 3% mol dos membros finais presentes na solução sólida (Tabela III.6, seção III.3.3, página 45), comparou-se o

padrão de difração da perovskita de Tapira com padrões de difração desses dois minerais. Na Figura III.14 pode ser observado deslocamento dos picos tanto para o padrão de difração da loparita quanto para o da latrappita, o que comprova a mínima contribuição desses minerais na solução sólida.

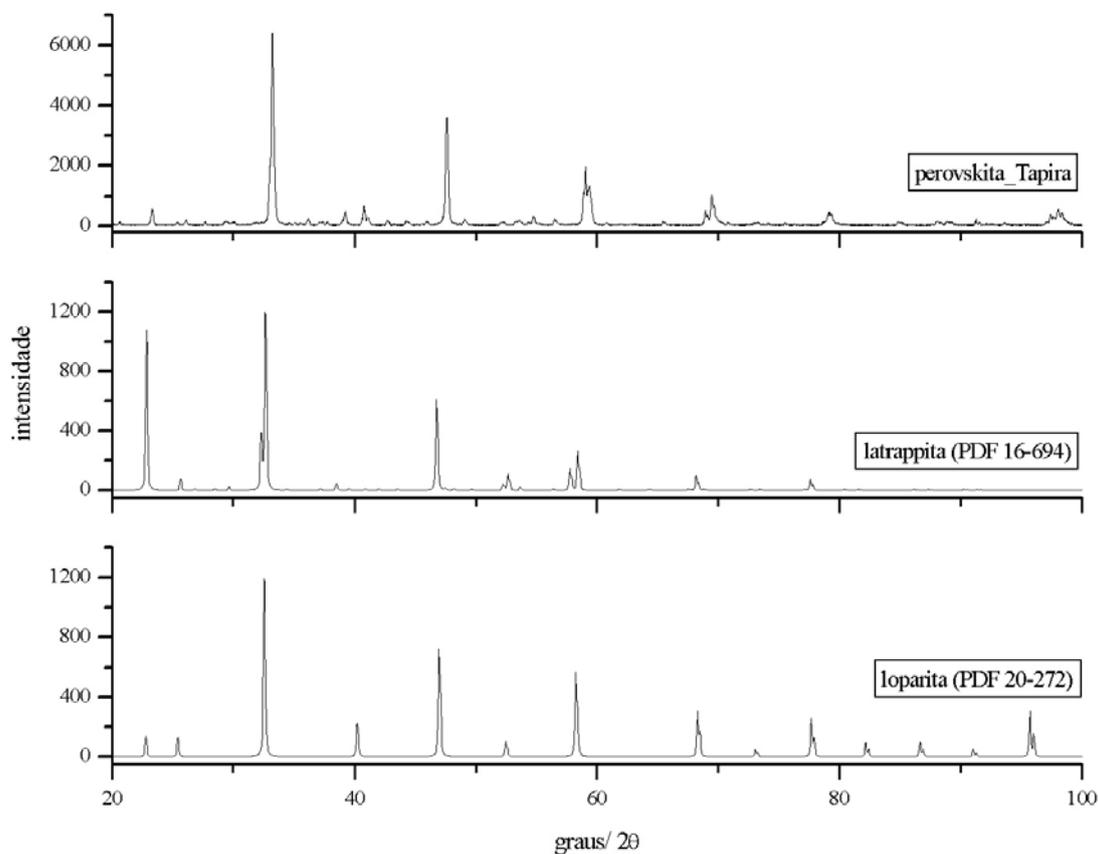


Figura III.14: Padrão de difração de raios X referente a amostra de perovskita comparado com padrões de difração de amostras de latrappita e loparita. Os números do PDF analisado encontra-se ao lado do nome do mineral. O programa utilizado para a análise foi o *Crystallographica Search Match* (1996-1999).

Após o aquecimento a 900° C, a amostra do resíduo de perovskita mostrou padrão de difração muito semelhante àquele obtido para a amostra à temperatura ambiente, com a ressalva que os picos de contaminação referentes à fase morimotoíta não estavam mais presentes. O halo observado em mais baixo ângulo é decorrente da pouca quantidade de amostra, uma vez que esta é o resíduo de Análise Termogravimétrica, e portanto referente ao porta amostra de vidro (Figura III.15). Ademais pode-se perceber que as fases isolueshita e latrappita se sobressaem frente à perovskita *sensu stricto*, evidenciando a solução sólida. Semelhante à análise para a amostra não aquecida, calcularam-se e refinaram-se os parâmetros da cela unitária: 5,5 (1) Å, 5,4 (1) Å, 7,7 (1) Å. Não mostrando, portanto, apesar das evidências de maior fase isolueshita e latrappita, mudanças dos parâmetros de rede. O que significa não ter havido mudança de fase cristalina. Podem ter sido evidenciados, sim, problemas de

solubilidade catiônica com expulsão de cátions da rede cristalina acompanhado de relaxamento de tensão de rede.

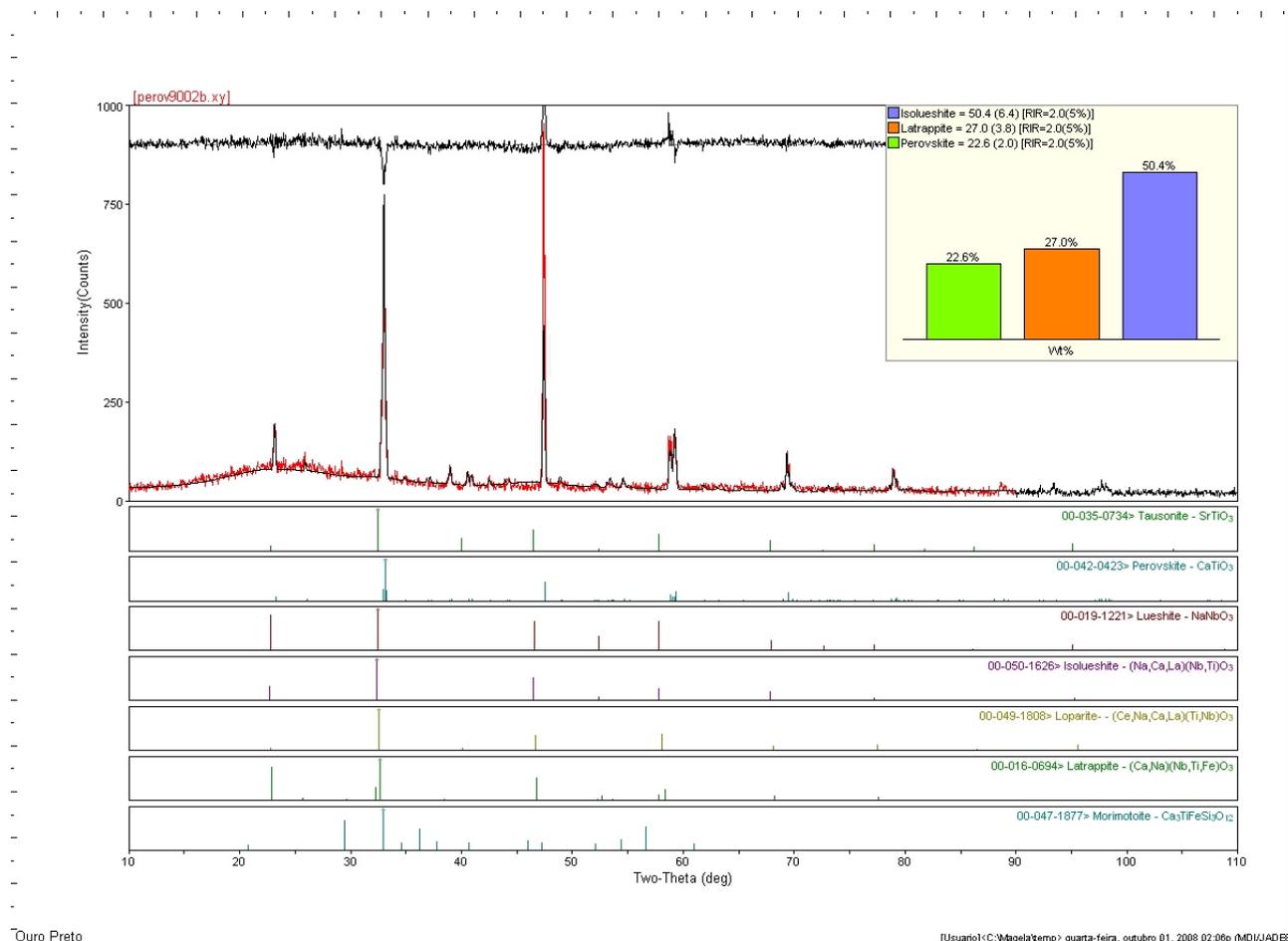


Figura III.15: Padrão de difração de raios X referente à amostra TE-11 aquecida a 900° C comparado com padrões de difração de várias perovskitas. Números do PDF analisado ao lado do nome do mineral. O programa utilizado para a análise foi o JADE 8.0 (MDI – Materials Data Inc.).

III.3.6 – Análise por Difração de raios X: monocristal de perovskita

Um cristal de perovskita foi selecionado por microscopia óptica para ser analisado por difratometria de raios X em monocristal. Os dados obtidos foram convertidos ao formato do programa de cristalografia SHELXS-97 (Sheldrick 1997), executado em modo Windows, utilizando o programa *WingX32* (Farrugia 1999), para determinação e refinamento da estrutura

A estrutura foi resolvida utilizando-se em conjunto os métodos de Patterson (descrito no Capítulo II, seção II.2.1, página 9) e diretos, uma vez que, devido à semelhança de valores entre os pesos atômicos dos elementos Ca e Ti, que são majoritários no retículo, não foi possível distingui-los quando na tentativa de resolução pelo método do átomo pesado apenas. Assim, a posição especial de

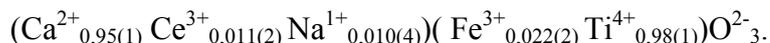
Wyckoff 4b ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) foi atribuída ao Ti, enquanto as posições do Ca e dos oxigênios foram obtidas por mapa de diferença de Fourier.

A perovskita pertence ao sistema ortorrômbico, grupo espacial *Pbnm* (# 62, International Table of Crystallography – Hahn 1996), no qual os eixos *a*, *b* e *c* são coincidentes a eixos binários e perpendiculares a planos de simetria. Os cátions Ti^{4+} ocupam $\frac{1}{4}$ dos interstícios octaédricos, os quais encontram-se inclinados na direção $\langle 001 \rangle$ e estão conectados entre si por meio dos vértices. Os cátions Ca^{2+} ocupam $\frac{1}{4}$ das posições relativas ao empacotamento denso, os $\frac{3}{4}$ restantes são ocupados por ânions O^{2-} . As constantes de rede utilizadas para o refinamento foram as sugeridas pelo programa *XSCANS* (Siemens 1991): $a = 5,3818$ (4) Å; $b = 5,4431$ (4) Å e $c = 7,6450$ (5) Å. Os ângulos de inclinação dos octaedros foram, então, estimados pelos valores das dimensões da cela unitária através da eq. III.4 (seção III.1.1.2, página 32): $\phi = 5,40^\circ$; $\theta = 8,60^\circ$; $\Phi = 10,15^\circ$.

A Tabela III.11 (página 60) mostra de forma resumida o refinamento para a amostra de perovskita. Para o Refinamento 1, foram utilizados fatores de estrutura para átomos neutros para os três elementos majoritários, Ca, Ti e O. No Refinamento 2, foram adicionados os elementos minoritários mais significativos (Tabela III.6, seção III.3.3, página 45), Na, Fe e Ce. Sódio e cério foram alocados no sítio A e ferro no sítio B. As baixas quantidades encontradas para Na, Fe e Ce não são suficientes para distinguir qualquer distribuição catiônica para esses elementos (Tabela III.12). Deste modo, a escolha para as alocações desses elementos foi baseada na estrutura da loparita, na qual Na e Ce estão no sítio A, e na estrutura da latrappita, na qual Fe está no sítio B. Essas evidências fazem o Refinamento 2 defensável.

Foram propostos dois modelos para o refinamento da ocupação do sítio A: um com dois conjuntos de *x* e *y*, sendo um para Ca e outro para Na e Ce; e o segundo modelo, com apenas um conjunto de coordenadas. O primeiro modelo apresenta-se bastante conciso, entretanto os desvios padrões obtidos para o conjunto de coordenadas referentes aos elementos Na e Ce mostram-se da mesma ordem de grandeza que os valores das mesmas. Por esse motivo este modelo foi descartado e a sequência de refinamentos foi mantida para o modelo com apenas um conjunto de coordenadas para o sítio A. Para o Refinamento 3, os fatores de espalhamento para íons foram utilizados. A análise dos valores de R (índice de discrepância), wR (índice de discrepância ponderado) e S (melhor ajuste em $|F|^2$), indica claramente que este modelo é melhor que o Refinamento 2, com fatores de espalhamento para átomos neutros. As incertezas das quantidades atômicas fornecidas nos Refinamentos 1, 2 e 3 são aquelas obtidas nas análises químicas de microsonda eletrônica. No Refinamento 4 as ocupações para Ca^{2+} e Ti^{4+} foram refinadas livremente. Neste modelo, é interessante notar que os valores das ocupações não diferem daquelas encontradas nas análises químicas, o que confirma a estabilidade do modelo. Além do mais, a eletroneutralidade do cristal é

mantida com uma carga catiônica total igual a +5,95(3). Desta forma, esse foi escolhido como o melhor modelo para representar a estrutura cristalina da perovskita de Tapira. A fórmula química para este modelo é (Gravina et al. 2008):



Os parâmetros finais da estrutura e detalhes da coleta de dados encontram-se na Tabela III.13. As distâncias $A - \text{O}^{2-}$ tem oito ligações com comprimento entre 2,359 (2) – 2,667 (2) Å, cujo valor médio é 2,513 (7) Å, e quatro ligações com comprimento entre 3,027 (2) – 3,233 (1) Å, com valor médio 3,130 (7) Å. As distâncias $A - \text{O}^{2-}$ são compatíveis com aquelas observadas em perovskita *sensu stricto* (Beran et al. 1996) e mesmo próximas às distâncias observadas para o mineral loparita, $(\text{Na}_{0,5} \text{Ce}_{0,5})\text{TiO}_3$ (Mitchell et al. 2000). Ademais estão em acordo com distâncias discutidas por Chiari (1990) para o íon Ca^{2+} com número de coordenação 12. $B - \text{O}^{2-}$ tem seis ligações com comprimento entre 1,9513 (3) – 1,959 (1) Å, cujo comprimento médio é de 1,955 (3) Å, e estão em acordo com valores de comprimento de ligação fornecidos pela International Table of Crystallography para os íons Ti^{4+} e Fe^{3+} com número de coordenação 6 (Odink e Smith 1985) e com valores encontrados para minerais do grupo da perovskita (Beran et al. 1996; Mitchell et al. 2000). A Figura III.16 ilustra a partes de quatro celas unitárias da perovskita de Tapira.

Tabela III.11: Resumo do refinamento da perovskita de Tapira. Os fatores de espalhamento para átomos neutros e ionizados, f' , e f'' são de Creagh e Hubbell (1995), Creagh e McAuley (1995) e Maslen et al. (1995), exceto para O^{2-} o qual foi retirado de Rez et al. (1994).

Refinamento	Modelo Refinado	R ^(a)	wR ^(a)	S ^(a)	P ^(a)
1	Refinamento considerando os elementos majoritários: Ca, Ti e O, com a ocupação do sítio, g, baseada nas análises de microsonda. Os fatores de espalhamento são os de átomos neutros: $Ca_{0.96(2)}Ti_{0.98(1)}O_3$	0,0436	0,1099	1,315	29
2 ^(b)	Como em 1 mas com adição dos elementos minoritários, Na, Fe e Ce. Na e Ce alocados no sítio A e Fe alocado no sítio B: $Ca_{0.96(2)}Ce_{0.011(2)}Na_{0.010(4)}Ti_{0.98(1)}Fe_{0.022(2)}O_3$	0,0419	0,1088	1,326	29
3 ^(c)	Como em 2 mas com fatores de espalhamento para íons: $Ca^{2+}_{0.96(2)}Ce^{3+}_{0.011(2)}Na^{1+}_{0.010(4)}Ti^{4+}_{0.98(1)}Fe^{3+}_{0.022(2)}O^{2-}_3$	0,0404	0,1032	1,255	29
4 ^{(c), (d)}	Como em 3 mas com o refinamento da ocupação, g, de Ca^{2+} e Ti^{4+} : $Ca^{2+}_{0.95(1)}Ce^{3+}_{0.011(2)}Na^{1+}_{0.010(4)}Ti^{4+}_{0.98(1)}Fe^{3+}_{0.022(2)}O^{2-}_3$	0,0405	0,1031	1,251	31

Nota: ^(a) R = fator de discrepância baseado em F; wR = fator de discrepância ponderado baseado em F²; S = melhor ajuste; P = número de parâmetros refinados

^(b) $U_{II}(Ca) = U_{II}(Na) = U_{II}(Ce)$ and $U_{II}(Ti) = U_{II}(Fe)$

^(c) $U_{II}(Ca^{2+}) = U_{II}(Na^{1+}) = U_{II}(Ce^{3+})$ and $U_{II}(Ti^{4+}) = U_{II}(Fe^{3+})$

^(d) modelo escolhido

*(Gravina et al. 2008)

Tabela III.12: Comparação dos fatores de discrepância e melhor ajuste para diferentes modelos propostos para a perovskita de Tapira. A diferença entre um modelo e outro, como observado, é a alocação dos substituintes Na, Fe e Ce.

Refinamento		R	wR	S	P
Modelo base					
1	$\text{Ca}_{0,96(2)}\text{Ti}_{0,98(1)}\text{O}_3$	0,0436	0,1099	1,315	29
Na e Ce no sítio A e Fe no sítio B					
2	$\text{Ca}_{0,96(2)}\text{Ce}_{0,011(2)}\text{Na}_{0,010(4)}\text{Ti}_{0,98(1)}\text{Fe}_{0,022(2)}\text{O}_3$	0,0419	0,1088	1,326	29
3	$\text{Ca}^{2+}_{0,96(2)}\text{Ce}^{3+}_{0,011(2)}\text{Na}^{1+}_{0,010(4)}\text{Ti}^{4+}_{0,98(1)}\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)}\text{O}^{2-}_3$	0,0404	0,1032	1,255	29
4 ^(a)	$\text{Ca}^{2+}_{0,96(1)}\text{Ce}^{3+}_{0,011(2)}\text{Na}^{1+}_{0,010(4)}\text{Ti}^{4+}_{0,98(1)}\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)}\text{O}^{2-}_3$	0,0405	0,1031	1,251	31
Fe no sítio A e Na e Ce no sítio B					
2	$\text{Ca}_{0,96(2)}\text{Fe}_{0,022(2)}\text{Ti}_{0,98(1)}\text{Ce}_{0,011(2)}\text{Na}_{0,010(4)}\text{O}_3$	0,0426	0,1107	1,352	29
3	$\text{Ca}^{2+}_{0,96(2)}\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)}\text{Ti}^{4+}_{0,98(1)}\text{Ce}^{3+}_{0,011(2)}\text{Na}^{1+}_{0,010(4)}\text{O}^{2-}_3$	0,0408	0,1037	1,263	29
4	$\text{Ca}^{2+}_{0,96(2)}\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)}\text{Ti}^{4+}_{0,96(2)}\text{Ce}^{3+}_{0,011(2)}\text{Na}^{1+}_{0,010(4)}\text{O}^{2-}_3$	0,0406	0,1027	1,246	31
Na e Fe no sítio A e Ce no sítio B					
2	$\text{Ca}_{0,96(2)}\text{Na}_{0,010(4)}\text{Fe}_{0,022(2)}\text{Ti}_{0,98(1)}\text{Ce}_{0,011(2)}\text{O}_3$	0,0424	0,1094	1,334	29
3	$\text{Ca}^{2+}_{0,96(2)}\text{Na}^{1+}_{0,010(4)}\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)}\text{Ti}^{4+}_{0,98(1)}\text{Ce}^{3+}_{0,011(2)}\text{O}^{2-}_3$	0,0407	0,1031	1,255	29
4	$\text{Ca}^{2+}_{0,96(2)}\text{Na}^{1+}_{0,010(4)}\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)}\text{Ti}^{4+}_{0,97(2)}\text{Ce}^{3+}_{0,011(2)}\text{O}^{2-}_3$	0,0406	0,1026	1,245	31
Ce e Fe no sítio A e Na no sítio B					
2	$\text{Ca}_{0,96(2)}\text{Ce}_{0,011(2)}\text{Fe}_{0,022(2)}\text{Ti}_{0,98(1)}\text{Na}_{0,010(4)}\text{O}_3$	0,2106	0,4315	5,905	29
3	$\text{Ca}^{2+}_{0,96(2)}\text{Ce}^{3+}_{0,011(2)}\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)}\text{Ti}^{4+}_{0,98(1)}\text{Na}^{1+}_{0,010(4)}\text{O}^{2-}_3$	0,2109	0,4325	5,931	29
4	$\text{Ca}^{2+}_{1,11(2)}\text{Ce}^{3+}_{0,011(2)}\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)}\text{Ti}^{4+}_{1,24(4)}\text{Na}^{1+}_{0,010(4)}\text{O}^{2-}_3$	0,1935	0,4083	6,280	31

Nota: 1 = refinamento com resultados da microsonda e fatores de espalhamento para átomos neutros

2 = mesmo que o Refinamento 1 mas com alocação de Na, Fe e Ce

3 = mesmo que o Refinamento 2 mas com fatores de espalhamento para átomos ionizados

4 = mesmo que o Refinamento 3 mas com refinamento das ocupações de Ca^{2+} e Ti^{4+}

^(a) modelo escolhido

Tabela III.13: Dados cristalográficos, parâmetros da coleta de dados, coordenadas atômicas, ocupação dos sítios e deslocamentos isotrópicos equivalentes obtidos para o refinamento escolhido.

Dados do cristal					
$(\text{Ca}^{2+}_{0,95(1)} \text{Ce}^{3+}_{0,011(2)} \text{Na}^{1+}_{0,010(4)})(\text{Fe}^{3+}_{0,022(2)} \text{Ti}^{4+}_{0,98(1)})\text{O}^{2-}_3$					
Mr = 136,40			Z = 4		
Orthorhombico, Pbnm			MoK α		
a = 5,3818(4) Å b = 5,4431(4) Å c = 7,6450(5) Å			$\mu = 6,00 \text{ mm}^{-1}$		
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			T = 298(2) K		
V = 223,95(3) Å ³			0,20 x 0,15 x 0,15 mm		
Dados da coleta					
Difratômetro Siemens P4			1594 reflexões independentes		
Correção de absorção: Refdelf T _{min} = 0,356, T _{max} = 0,409			1527 reflexões com I > 2 σ (I)		
R _{int} : 0,033 Intensidade do decaimento: 0,75%			2383 reflexões medidas		
Refinamento					
R [F ² > 2 σ (F ²)] = 0,0405 wR(F ²) = 0,103 S = 1,251			31 parâmetros 0 restrições		
Coeficiente de extinção = 0,045(5)			$\Delta\rho_{\text{max}} = 2,01 \text{ e } \text{Å}^{-3}$		$\Delta\rho_{\text{min}} = -2,88 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
Posição de Wyckoff, coordenadas atômicas, ocupação do sítio e deslocamentos isotrópico equivalentes					
Sítio	Posição de Wyckoff	Coordinadas (x, y, z)	Ocupação		U _{eq}
A	4 c	(0.50660(7), 0.53492(7), ¼)	Ca ²⁺ Ce ³⁺ Na ¹⁺	0,476(3) 0,00550(2) ^(a) 0,00500(6) ^(a)	0,00739(7)
B	4 a	(0, ½, ½)	Ti ⁴⁺ Fe ³⁺	0,488(3) 0,01100(2) ^(a)	0,00487(6)
O1	4 c	(0.0713(3), 0.4842(3), ¼)	O ²⁻	0,50000	0,0074(2)
O2	8 d	(0.2110(1), 0.2114(1), 0.5371(1))	O ²⁻	1,00000	0,0073(1)

Nota: ^(a) Ocupações fixas, esds baseado nas analyses de ME e/ou Espectroscopia Mössbauer .

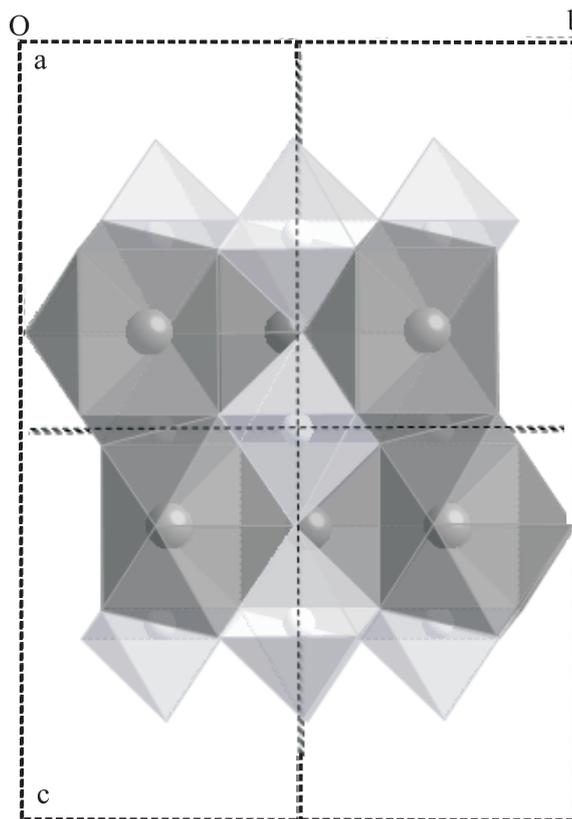


Figura III.16: Parte de quarto celas unitárias com a representação dos poliedros de TiO_6 (cinza claro) e de CaO_{12} (cinza escuro); os íons de oxigênio são compartilhados pelos poliedros (CrystalMaker® 2007).

A Figura III.17 mostra a estrutura da perovskita, e nessa pode ser observada a inclinação dos octaedros anti-fase sobre os eixos pseudocúbicos $[100]_p$ e $[110]_p$, e uma inclinação em fase equivalente à inclinação $[001]_p$. Os ângulos de distorção, ϕ (ao longo da direção $[001]$), θ (ao longo de $[110]$), Φ (ao longo da direção $[111]$), e a_x^- (ao longo de $[100]$), foram calculados de acordo com Zhao *et al.* (1993 a, b) – (eq. III.7, eq. III.8 e eq. III.9, seção III.1.1.2, páginas 32 e 33). Deste modo, a partir dos valores das coordenadas atômicas e deslocamento fracional dos ânions, os ângulos de distorção são: $\phi = 8,82^\circ$, $\theta = 11,63^\circ$ e $\Phi = 14,56^\circ$; e a partir dos ângulos da ligação B-O-B: $\phi = 8,92^\circ$, $\theta = 11,63^\circ$, $\Phi = 14,62^\circ$ e $a_x^- = 8,24^\circ$. De modo geral, os dois primeiros ângulos apresentados, ϕ e θ , são necessários e suficientes para descrever a perda de simetria da cela ortorrômbica $Pbnm$ a partir do protótipo $Pm\bar{3}m$ da estrutura da perovskita. É interessante notar que as quantidades de sódio, ferro e cério não influenciaram a distorção da estrutura, uma vez que os ângulos de distorção são similares ao da perovskita *sensu stricto*.

Em estudos com loparitas da Península de Khibina, Rússia, Mitchell (2002) encontrou valores muito reduzidos de ângulos de inclinação: $\phi = 1,6^\circ$; $\theta = 1,7^\circ$; $\Phi = 2,9^\circ$, o que pode sugerir que a diferença de tamanho entre os cátions Ca e Ce e Na, estes dois últimos constituintes majoritários da

estrutura de loparita, auxiliam na distorção da estrutura e acomodação do sítio octaédrico na mesma, aliviando assim, sua inclinação. No caso da perovskita estudada neste trabalho, o baixo teor de Na e Ce mostraram-se insuficientes para alterar a inclinação do sítio octaédrico e, portanto, os ângulos encontrados são semelhantes aos ângulos da perovskita *sensu stricto*.

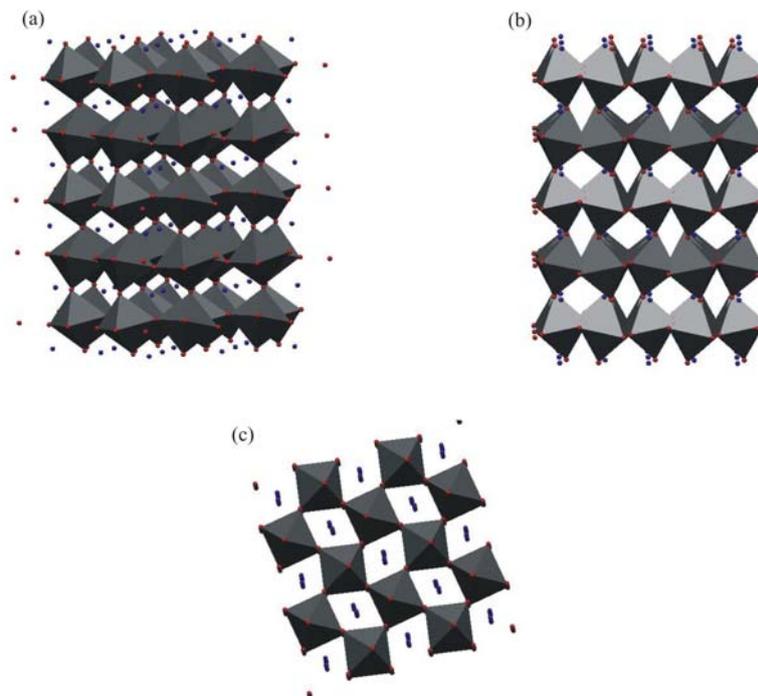
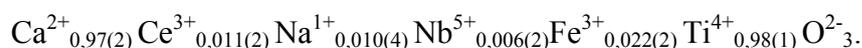


Figura III.17: Representação de celas unitárias da estrutura da perovskita TE-11, nestas percebe-se a inclinação dos octaedros do tipo $a^-a^-c^+$: (a) vista ao longo do eixo a; (b) vista ao longo do eixo b; (c) vista ao longo do eixo c. Em esferas vermelhas estão representados os ânions (O) e em esferas azuis os cátions que ocupam o sítio A, os cátions presentes no sítio B encontram-se no centro dos octaedros (WebLab ViewerPro 3.12 – Molecular, 1998).

III.4 – Conclusões

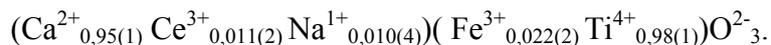
Os cristais de perovskita provenientes do Complexo Carbonatítico de Tapira, em sua maioria, têm forma octaédrica bem definida, possuem incrustações de carbonato, apatita e outros óxidos, no entanto, ainda assim é possível observar fragmentos, com dimensões e hábito cristalino de monocristal, límpidos. Análises químicas de cristais pulverizados, FRX e ICP-OES, indicaram presença de elementos como Al, Sr, Fe, Ti e Ca; K, P e Nb foram observados apenas por FRX enquanto, Si, Cr, Zr, Zn e Ba foram detectados apenas por ICP-OES. Entretanto, com exceção de Ca, Ti, Fe, Sr, K e Nb, a presença dos demais elementos em perovskita natural é mais raro. O enriquecimento em elementos do grupo dos lantanídeos foi observado nas análises de ICP-OES e confirmado pelas análises de ME, em cristais não pulverizados. Entretanto, a presença de elementos, como Cr, Al, Na, Mn, Si, Zn, Zr e Ba, foi observada apenas em pontos isolados do cristal e com cor diferenciada das demais áreas da superfície do mesmo. Ademais, tanto pela análise química via úmida quanto pela análise na superfície do cristal, esses elementos não somam 1% wt de seus respectivos óxidos. Sendo assim, foram considerados elementos presentes na estrutura da perovskita Na, Ca, Fe, Ce, Nb e Ti. No entanto, nióbio foi desconsiderado para a distribuição catiônica, na análise de difração de raios X em monocristal, devido a seu baixo teor. A fórmula química proposta com base nas análises por ME é, sem considerar os sítios de ocupação:



As análises de infravermelho mostraram picos referentes a modos vibracionais principalmente de TiO_6 , Fe_2O_3 , CaO e algumas bandas características de elementos lantanídeos. Foram observados, também, alguns picos referentes a isomorfos de TiO_2 e de carbonato, o que pode vir a confirmar a presença de contaminantes na amostra pulverizada. A análise dos poliedros de coordenação mostraram que TiO_6 é um octaedro não distorcido e tem como grupo de ponto O_h , já o CaO_{12} forma um poliedro totalmente distorcido e sem simetria, o que lhe confere o grupo de ponto C_1 .

A interpretação do padrão de difração da amostra pulverizada, feito com base em comparação com amostras de perovskita diversas, indicou simetria ortorrômbica para a perovskita de Tapira. O fato de a amostra estudada neste trabalho apresentar alguns picos, pouco intensos, não correspondentes a amostras de referência pode ser confirmativo da presença de alguns contaminantes na amostra pulverizada, como já observado nas análises químicas e de infravermelho. Entretanto, para a análise de DRX em monocristal, fragmentou-se um cristal maior e um fragmento visualmente representativo e límpido foi escolhido. A estrutura foi resolvida e as posições de Ca e Ti, elementos majoritários, determinada. Para o refinamento da estrutura, o modelo inicial considerou apenas Ca, Ti e O, sendo os dois primeiros elementos com ocupações iguais às da análise química. A adição dos substituintes nos dois possíveis sítios de ocupação não apresentaram valores de R, wR ou S com

diferenças significativas entre um e outro mas, com base em estruturas de loparita e de latrappita, o modelo proposto e escolhido é aquele que apresenta os substituintes (Na, Ce) no sítio A e Fe no sítio B. Sendo assim, a melhor fórmula química proposta para a perovskita analisada é:



Com base nos cálculos dos ângulos de distorção, $\phi = 8,82^\circ - 8,92^\circ$, $\theta = 11,63^\circ$, $\Phi = 14,56^\circ - 14,62^\circ$ e $\alpha_x = 8,24^\circ$, pode-se observar a inclinação dos octaedros um com relação ao outro. Assim, a estrutura da perovskita de Tapira pode ser descrita como de simetria ortorrômbica mas marcada internamente por sítio A assimétrico e sítio B simétrico. Os octaedros do sítio B estão inclinados uns com relação ao outro de modo a afetar a simetria do sítio A.

III.5 – Glossário de alguns termos geológicos

Kimberlito: rocha ultrabásica, potássica e rica em constituintes voláteis.

Lamproíto: rocha ígnea ultrapotássica, magnesiânica com K_2O/Na_2O maior que 5% em peso e, SiO_2 entre 45 e 55%, que ocorre em qualquer forma, mais comumente em diques e derrames mas, também, como diatremas ou chaminés.

Orangeíto: designação utilizada em geociências para um tipo de rocha kimberlítica rica em micas (kimberlito micáceo).

Poiquilitico: termo aplicado à textura de certas rochas magmáticas que apresentam grande número de cristais diminutos incluídos caoticamente em outro cristal maior, de natureza mineralógica diversa. No caso, um cristal poiquilitico é aquele que se apresenta rico em cristais diminutos.

Rocha plutônica: rocha ígnea com característica de intrusão profunda.

Xenólito: fragmento de rochas do teto ou das paredes da intrusão e envolvidos pelo magma ou arrancados das paredes dos dutos magmáticos abaixo e trazidos dentro do magma.

III.6 – Referências

- Banfield, J.F. e Veblen, D.R. (1992) Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): a TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals. *American Mineralogist* 77:545-557.
- Beran, A., Libowitzky, E. e Armbruster, T. (1996) A single-crystal infrared spectroscopic and X-ray diffraction study of untwined San Benito perovskite containing OH groups. *Canadian Mineralogy* 34:803-809.
- Boaventura, G.R. (1991) Performance do Espectrômetro de Emissão com Plasma (ICP), ESPECTROFLAME FVM03, para determinação de 20 elementos químicos nas amostras de referência Geoquímica DNC-1, W-2, UNB-B1 e UNB-G1. In: 3^o. *Congresso Brasileiro de Geoquímica*, São Paulo, resumos – SBGq., 2: 423-426.
- Boctor, N.Z. e Boyd, F.R. (1981) Oxide minerals in a layered kimberlite-carbonatite sill from Benfontein, South Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 76: 253-259.
- Boynton, W.V. (1984) Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteorite Studies. In.: Henderson, P. (ed) *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier.
- Brod, J.A. (1999) Petrology and Geochemistry of the Tapira Alkaline Complex, Minas Gerais State, Brazil. *Tese de Doutorado*, Department of Geological Sciences, University of Durhan, 355-360.
- Brod, J.A., Gibson, S. A., Thompson, R. N., Junqueira-Brod, T. C., Seer, H. J., Moraes, L. C. e Boaventura, G. R. (2000) The kamafugite-carbonatite association in the Alto Paranaíba Igneous Province, southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(3):404-408.
- Chakhmouradian, A.R. e Mitchell, R.H. (2000) Occurrence, alteration patterns and compositional variation of perovskite in kimberlites. *Canadian Mineralogy* 38: 975-994.
- Chiang, Y.M., Birnie, I.D. e Kingery, W.D. (1997) *Physical Ceramics – principles for ceramic science and engineering*. Wiley MIT, John Wiley e Sons, Inc., cap. 1, 2-68.
- Chiari, G. (1990) On metal-oxygen coordination. A statistical method to determine coordination number. I. Calcium. *Acta Crystallographica B* 46: 717-723
- Coutinho J.M.V., Coimbra A.M., Brandt Neto M. e Rocha G.A. (1982) Lavas alcalinas analcimíticas associadas ao Grupo Bauru (Kb) no Estado de São Paulo, Brasil. In: 5^o. *Congresso Latinoamericano de Geologia*, Buenos Aires, Actas, 2: 185-195.
- Crandles, D.A., Timusk, T., Garrett, J.D. e Greedan, J.E. (1994) Infrared-active phonons in RTiO₃ perovskites (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd). *Physical Review* 49(6): 4299-4302.

- Creagh, D.C. e Hubbell, J.H. (1995) X-ray absorption (or attenuation) coefficients. In: Wilson AJC (ed) International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London.
- Creagh, D.C. e McAuley, W.J. (1995) X-ray dispersion corrections. In: Wilson AJC (ed) International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London.
- Crystallographica Search-Match (1996-1999) Oxford Cryosystems, UK.
- CrystalMaker® for Windows Demo, version 1.4.5 (2007) CrystalMaker Software Ltd, UK.
- Farrugia, L.J. (1999) *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography* 32:837-838.
- Fernandes, L.A. (1998) Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). *Tese de Doutorado*, Instituto de Geociências – USP. São Paulo. 224p.
- Fernandes, L.A. e Coimbra, A.M. (1999) Paleocorrentes da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). In: *Boletim do 5º. Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil*, UNESP – campus de Rio Claro/ SP. p. 51-57.
- Filipev, V.S. e Fassenko, E.G. (1965) Preparation and structures of complex perovskites of type $\text{Ca}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$. *Soviet Physics - Crystallography*. 10: 243-247.
- Gallo, M.B.M. (1991) The Romaria diamond-bearing Cretaceous conglomerate. In: Leonardos, O.H.; Meyer, H.O.A. & Gaspar, J.C. ed. *Field Guide Book*, 5th International Kimberlite Conference. Brasília, CPRM Special Publication, 3/ 91, 37-43.
- Glazer, A.M. (1972) The classification of tilted octahedral in perovskites. *Acta Crystallographica B* 28: 3384-3392.
- Glazer, A.M. (1975) Simple ways of determining perovskita structures. *Acta Crystallographica A* 31: 756-762.
- Gravina, É.G., Kafino, C.V., Brod, J.A., Santos, R.V., Boaventura, G.R e Guimarães, E.M. (2002) Argilominerais e elementos terras raras como indicadores de proveniência em arenitos das Formações Uberaba e Marília, Grupo Bauru, na região do Triângulo Mineiro – MG. *Revista Brasileira de Geociências* 32(4): 545-558.
- Gravina, É.G. (2003) Química mineral de perovskita e geoquímica de rocha em arenitos do Grupo Bauru, Triângulo Mineiro. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- Gravina, É. G., Ayala, J. D. e Fernandes, N. G. (2008) Natural perovskite: $(\text{Ca}^{\text{II}}_{0.95(1)}\text{Ce}^{\text{III}}_{0.011(2)}\text{Na}^{\text{I}}_{0.010(4)})-(\text{Fe}^{\text{III}}_{0.022(2)}\text{Ti}^{\text{IV}}_{0.98(1)})\text{O}_3$. *Acta Crystallographica E*, online.
- Groen, W.A., Van Berkel, F.P.F. e Ijdo, D.J.W. (1986) Dineodymium magnesium titanate (IV), a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data. *Acta Crystallographica C* 42: 1472-1475.

- Haggerty, S.E. e Mariano, A.N. (1983) Strontian-lopaprite and strontio-chevkinite: two new minerals in reomorphic fenites from the Paraná Basin carbonatites, South America. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 84: 365-381.
- Hahn, T. (1996) *International Table of Crystallography Vol. A.*, 4^a ed revisada. IUCr, Kluwer Academic Publishers Company – Boston, USA.
- Hasui, Y. (1968) A Fm. Uberaba. 22^o. *Congresso Brasileiro de Geologia, anais*. Belo Horizonte, MG. 167-179.
- Hirata T., Ishioka K. e Kitajima, M. (1996) Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction of perovskite compounds $Sr_{1-x}M_xTiO_3$ (M = Ca, Mg; $0 \leq x \leq 1$). *Journal of Solid State Chemistry* 124:353-359.
- Howard, C.J. e Stokes, H.T. (1998) Group theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica B* 54: 782-789.
- Iyer, P.N. e Smith, A.I. (1967) Double oxides containing niobium, tantalum or protoactinium, III. System involving the rare earths. *Acta Crystallographica* 23: 740-746.
- King, R.B. (1969) Chemical application of topology and group theory. I. Coordination polyhedra. *Journal of the American Chemical Society* 91(26): 7211-7216.
- King, R.B. (1970) Chemical application of topology and group theory. IV. Polyhedra for coordination numbers 10-16. *Journal of the American Chemical Society* 92(22): 6460-6466
- Kopylova, M.G., Gurney, J.J. e Daniels, L.R.M. (1997) Mineral inclusions in diamonds from the River Ranch kimberlite, Zimbabwe. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 129: 366-384.
- Last, J.T. (1957) Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. *Physical Review* 105(6):1740-1750
- Laugier, J. e Bochu, B. (2000) CELREF, Programme d'allinement des paramètres de maille à partir d'un diagramme de poudre.
- Louer, D. e Louer, M. (1972) Methode d'essais et erreurs pour l'indexation automatique des diagrammes poudre. *Journal of Applied Crystallography* 5: 271-275.
- Mariano A.N. e Mitchell R.H. (1991) Mineralogy and geochemistry of perovskite-rich pyroxenite. *Proc. 5th Internat. Conf. Araxa, Brazil. Extended Abstracts*, 251-253.
- Maslen, E.N., Fox, A.G., and O'Keefe, M.A. (1995) X-ray scattering. In A.J.C. Wilson, Ed., *International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables*, 883 p. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London.
- Mitchell, R.H. (1986) *Kimberlites: mineralogy, geochemistry, and petrology*. New York, Plenum. ed., 442p.

- Mitchell, R.H. (1996) Perovskites: a revised classification scheme for an important rare earth element host in alkaline rocks. In: Jones A. P., Wall F. e Williams C.T. Rare Earth Minerals – chemistry, origin and ore deposits. The Mineralogical Society Series, 7, Chapman e Hall, 41-76p.
- Mitchell, R.H. (2002) Perovskites – modern and ancient. Kromar Printing Ltd. Winnipeg, Canada. Cap. 1:1-12, cap. 2: 13-48.
- Mitchell, R.H. e Chakhmouradian, A.R. (1998a) Instability of perovskite in a CO₂-rich environment examples from carbonatite and kimberlite. *Canadian Mineralogist* 36: 939-952.
- Mitchell, R.H. e Chakhmouradian, A.R. (1998b) Th-rich loparite from the Khibina alkaline complex, Kola Peninsula: isomorphism and paragenesis. *Mineralogical Magazine* 62(3): 341-353.
- Mitchell, R.H., Choi, J.B., Hawthorne, F.C., McCammon, C.A. e Burns, P.C. (1998) Latrappite: a re-investigation. *Canadian Mineralogist* 36: 107-116.
- MOLECULAR simulation INC. WEBlab ViewerPro 3.12. 1998.
- Muetterties, E.L. e Guggenberger, L.J. (1974) Idealized polytopal forms. Description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reaction path form. *Journal of the American Chemical Society* 96(6): 1748-1756.
- Nesbit, H.W., Bancroft, M.G., Fyfe, W.S., Karkhanis, S.N., Nishijima, A. e Shin, S. (1981) Thermodynamic stability and kinetics of perovskite dissolution. *Nature* 289: 358-362.
- Odink, H. e Smith, D. (1985) Interatomic distances in inorganic compounds. In: McGillavry CH, Rieck GD (ed) *International Tables for Crystallography*, v. III: Physical and Chemical Tables, 2nd edn. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
- Pauling, L. (1960) *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*. 3rd edn. Cornell University Press, New York, USA.
- Platt, R.G. (1994) Perovskite, loparite and Ba-Fe hollandite from the Schryburt Lake carbonatite complex, northwestern Ontario, Canada. *Mineralogical Magazine* 58:49-57.
- Perry, C.H. e Khanna, B.N. (1964) Infrared studies of perovskite titanates. *Physical Review* 135(2A):A408-A412.
- Rez, D., Rez, P. e Grant, I. (1994) Dirac-Fock Calculations of X-ray Scattering Factors and Contributions to the Mean Inner Potential for Electron Scattering. *Acta Crystallographica A* 50:481-497.
- Sasaki S., Prewitt C.T., Bass J.D. e Schulze W.A. (1987) Orthorhombic perovskite CaTiO₃ and CdTiO₃: structure and space group. *Acta Crystallographica C* 43: 1668-1674.
- Seer, H. J. e Moraes, L. C. (1988) Estudo petrográfico das rochas ígneas alcalinas da região de Lagoa Formosa, MG. *Revista Brasileira de Geociências*, 18: 134-140.

- Sgarbi, G.N.C. (1997) Aspectos paleogeográficos e sedimentalógicos do Mesozóico no oeste do Estado de Minas Gerais. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências – UnB, Brasília.
- Sgarbi, P.B.A., Gaspar, J.C. e Valença, J.G. (2000) Brazilian kamafugites. *Revista Brasileira de Geociências* 30: 417-420.
- Sheldrick, G.M. (1986) SHELXS-86 – Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997) SHELXL-97 – Program for Crystal Structure Analysis. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany.
- Siemens (1991) XSCANS Users Manual. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Teixeira, N.A.; Gonzaga, G.M. e Gaspar, J.C. (1996) Geologia do diamante: o Cretáceo Brasileiro como exemplo. *Boletim do 4º. Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, Rio Claro/ SP*, 247-256.
- Thomas, N.W. (1989) Crystal structure-physical property relationships in perovskites. *Acta Crystallographica B* 54: 337-344.
- VIBRATZ version 2.1 (2006) Shape Software, USA.
- Wang, Y. e Liebermann, R.C. (1993) Electron microscopy study of domain structure due to phase transitions in natural perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals* 20: 147-158.
- Werner, P.E., Eriksson, L. e Westdahl, M. (1985) TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography* 18: 367-370.
- Young, R.A. (1993) *The Rietveld Method*. 1ª. edição. Oxford University Press, International Union of Crystallography. 298p.
- Zhao Y, Weidner DJ, Parise JB, Cox DE (1993a) Thermal expansion and structural distortion of perovskite – data for NaMgF₃ perovskite Part I. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 76, 1-16.
- Zhao Y, Weidner DJ, Parise JB, Cox DE (1993b) Critical phenomena and phase transition of perovskite – data for NaMgF₃ perovskite Part II. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 76, 17-34.

Capítulo IV: Granadas

IV.1.1 – Introdução às granadas: silicatos

A crosta terrestre é composta principalmente por oxigênio, cuja percentagem atômica é de 62,5%, por Si com 21,2%, e por (Al + Fe + Mg + Ca + Na + K) com contribuição de 6,5%. Com possível exceção do Ti, todos os demais elementos estão presentes em quantidades insignificantes ao nível de crosta superior (Klein e Hurlbut Jr. 1999). A classe dos silicatos abrange cerca de 25% dos minerais conhecidos. Praticamente, todas as rochas ígneas são formadas por silicatos, o que resulta em mais de 90% da crosta terrestre (Klein e Hurlbut Jr. 1999; Coppens 1997). Decorrente de suas características estruturais e, principalmente, disponibilidade, os silicatos são, largamente, utilizáveis em vidros, cerâmicas, peneiras, catalisadores e dispositivos eletrônicos.

A estrutura dos silicatos possui como unidade fundamental $[\text{SiO}_4]$, na qual os quatro íons O^{2-} encontram-se alocados nos ápices de tetraedros regulares e coordenados pelo cátion de Si^{4+} . Pelo conceito de eletronegatividade de Pauling, a ligação Si-O tem 50% caráter iônico e 50% caráter covalente, o que decorre de atração de íons com cargas opostas associada ao compartilhamento de elétrons e interpenetração da nuvem eletrônica. Além do Si^{4+} , íons Al^{3+} também podem se coordenar a quatro O^{2-} , assumindo o mesmo espaço do tetraedro Si-O e, por isso, propiciando a polimerização dos tetraedros na estrutura. Entretanto, por possuir razão de raio com o oxigênio igual a 0,286, que corresponde ao valor limitante para coordenação tetraédrica, Al^{3+} pode, também, ter coordenação octaédrica (Klein e Hurlbut Jr. 1999). Outros cátions que tendem a ocorrer com coordenação octaédrica são Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ti^{4+} . Cátions maiores e com valências menores, como Ca^{2+} e Na^+ , geralmente ocupam o sítio de coordenação 8 com relação ao oxigênio.

Relações de soluções sólidas entre íons de diferentes valências são possíveis por mecanismos de substituições conjuntas, a fim de manter a neutralidade estrutural. Elementos como K, Rb, Ba, outros álcalis mais raros e alcalinos terrosos são encontrados em sítios de alto número de coordenação, o que torna a solução sólida limitada e menos comum (Tabela IV.1).

Independente de sua composição total, os silicatos são classificados em seis classes de acordo com o grau de polimerização de suas unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]$, e conseqüentemente na diferença da configuração estrutural:

1. Nesossilicatos ou ortossilicatos: silicatos com grupos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ independentes (sem ligação com outro átomo de silício) e ligados somente aos cátions intersticiais, o que torna a estrutura dependente da valência desse cátion;

2. Sorossilicatos ou dissilicatos: quando duas unidades $(\text{SiO}_4)^{4-}$ estão ligadas, resultando em um grupo $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$;

3. Ciclossilicatos: apresentam estrutura tipo anel, com fórmula geral $(\text{Si}_x\text{O}_{3x})^{2x-}$, e ocorre quando mais de dois tetraedros são ligados;

4. Inossilicatos: as unidades básicas $(\text{SiO}_4)^{4-}$ agrupam-se em cadeias infinitas simples, com fórmula Si_2O_6 , ou duplas, com fórmula Si_4O_{11} ;

5. Filossilicatos: quando três dos átomos de oxigênio estão ligados entre tetraedros adjacentes de modo a formarem camadas infinitas com fórmula Si_2O_5 ;

6. Tectossilicatos: os quatro oxigênios ligam-se a tetraedros adjacentes, o que resulta em uma rede tridimensional de SiO_2 .

O empacotamento desses minerais é geralmente denso, o que resulta em densidade e dureza relativamente elevadas (Jaffe 1988). A dureza de um determinado mineral é a medida de sua resistência mecânica quando riscado por outro mineral. Vale ressaltar que quanto maior a força de interligação entre os elementos constituintes do mineral, tanto maior sua dureza.

Tabela IV.1: Número de coordenação e sítio de ocupação de íons comuns em silicatos (modificada de Klein e Hurlbut Jr. 1999).

Íons	Número de coordenação com o oxigênio	Sítio de ocupação
K^+	8 ou 12	---
Na^+ e Ca^{2+}	8 ou 6	Cúbico ou Octaédrico
Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}	6	Octaédrico
Fe^{3+} , Al^{3+}	6	Octaédrico
Ti^{4+}	6	Octaédrico
Si^{4+} , Al^{3+}	4	Tetraédrico

A categoria dos nesossilicatos é subdividida em dois grupos: os silicatos tetraoxi-simples, que podem ser representados pelas granadas; e os silicatos peroxi-complexos, representados, por exemplo, pela silimanita (Jaffe 1988). As diferenças principais entre esses dois grupos são os grupos isolados $[\text{SiO}_4]_n$ justificados por todos os ânions na estrutura, no primeiro grupo, mas não no segundo, o qual apresenta excesso de O^{2-} , $(\text{OH})^-$ ou F^- ; e o fato de que, no primeiro grupo, cada ânion O^{2-} possui um número idêntico de agrupamento de cátions e de distribuição de força de ligação eletrostática, enquanto no segundo grupo, essas situações são mais complexas.

IV.1.2 – Granadas

Granada é um grupo de minerais da classe dos nesossilicados e isoestruturais, com grupo espacial $Ia\bar{3}d$ e hábito cristalino constituído por dodecaedros e trapezoedros. Do latim, *granatus* significa um grão e decorre do fato deste mineral ser, por vezes, encontrado em formas granulares. Minerais desse grupo possuem diversidade na composição química, valores variados para parâmetros de rede, densidade e dureza bastante elevadas (Madureira-Filho 1983). Anderson (1984) relata que as granadas são exemplos típicos de minerais cristalizados em alta pressão e temperatura.

Na fórmula geral, $\{X_3\}[Y_2](Z_3)O_{12}$, o sítio cristalográfico (Z) é ocupado por Si^{4+} , principalmente, mas também por Al^{3+} e Fe^{3+} enquanto, o sítio [Y] pode ser ocupado por Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ou Ti^{4+} , e o sítio {X} por Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} ou Fe^{2+} (Eeckout *et al.* 2002). Os membros finais da solução sólida do grupo das granadas são: grossulária, $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$; andradita, $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$; piropo, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$; almandina, $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$; espessartina, $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$; e uvarovita, $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ (Wright 1938 *in* Jaffe 1951; Winchell 1958). Análises químicas mostraram que alguns minerais do grupo das granadas, também apresentam em sua composição, quantidades significativas de Na, V e As, e como elementos traço Li, Be, B, F, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Sn, Y, elementos do grupo dos lantanídios e Pb (Jaffe 1951). Granadas hidratadas, como a hidrogrossulária, contém cerca de 8,5% de água, a qual na forma $(OH)_4^{4-}$, substitui o tetraedro de (SiO_4) na estrutura: $Si^{4+} \rightleftharpoons 4H^+$ (Klein e Hurlbut Jr. 1999). Essa variedade na composição química torna-se importante pois pode refletir as condições físico-químicas que prevaleceram no momento da cristalização do mineral (Madureira-Filho 1983).

É interessante ressaltar que, a similaridade entre os raios iônicos dos cátions substituintes implica a ocorrência de diadoquia, ou seja, substituição limitada de íons, bem como a completa solução sólida de dois ou mais íons em uma espécie mineral (Madureira-Filho 1983; Jaffe 1988). Decorrente do grau de diadoquia, as granadas podem ser ricas em Ca^{2+} e com fácil substituição de cátions divalentes, como Mg^{2+} e Fe^{2+} ; ou serem enriquecidas em Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} . Esses dois grupos são bem definidos e originam duas séries baseadas nos membros finais das soluções sólidas: (1) *ugrandita*, $\{X\} = Ca^{2+}$, que inclui uvarovita, grossulária, andradita e suas soluções sólidas; e (2) *piralspita*, $\{X\} \neq Ca^{2+}$, constituída de piropo, almandina, espessartina e soluções sólidas entre as mesmas. Dentro de uma mesma série, a substituição de cátions pode ocorrer continuamente. Entretanto, entre as duas séries, a substituição é parcial, com predominância de uma delas (Madureira-Filho 1983).

Outra forma de classificação das granadas considera a substituição no sítio [Y] (octaédrico) e possui três séries: alumino-granadas, composta por piropo, almandina, espessartina e grossulária;

ferrita-granadas, cujo membro principal é a andradita; e cromo-granadas, representada pela uvarovita. A entrada de Ti^{4+} , no sítio [Y], concomitante à substituição de Ca^{2+} por Na^+ , no sítio {X}, da andradita, resulta na espécie melanita negra (Klein e Hurlbut Jr. 1999), a principal granada conhecida enriquecida em titânio.

IV.1.3 - Estrutura tipo granada

O estudo da estrutura dos minerais do grupo das granadas teve início com Menzer, em 1926 e 1929. Seu primeiro trabalho foi de difração de raios X de pó com amostra de grossulária. Posteriormente, constatou que outros minerais da série ugrandita, assim como minerais da série pirlspita, eram isoestruturais à grossulária (Menzer 1926, 1929 *in* Novak e Gibbs 1971). Menzer constatou, assim, que o grupo espacial destes compostos é o $Ia\bar{3}d$ e mostrou que {X}, [Y] e (Si) estão localizados em posições de Wyckoff especiais: 24(d), 16(a) e 24(c), respectivamente; enquanto os átomos de oxigênio localizam-se nas posições gerais 96(h). As coordenações de {X}, [Y] e (Si) são respectivamente dodecaédrica, octaédrica distorcida e tetraédrica distorcida (Novak e Gibbs 1971). As granadas têm pelo menos um oxigênio cuja força de ligação eletrostática é satisfeita por dois cátions do sítio {X}, um cátion do sítio [Y] e um outro com coordenação tetraédrica ao redor de cada oxigênio. A visualização da estrutura é dificultada pelo fato de dois dodecaedros, um octaedro e um tetraedro estarem unidos por arestas com oxigênio comum (Figura IV.1).

De acordo com Abrahams e Geller (1958), a descoberta do magnetismo em ferrita-granadas, por Bertaut e Forrat em 1956, renovou o interesse pelo conhecimento mais preciso de estruturas tipo granada, uma vez que a natureza magnética destes compostos está intimamente ligada às posições atômicas. Deste modo, estes pesquisadores realizaram o refinamento da estrutura da grossulária com o objetivo de obter uma melhor exatidão dos parâmetros estruturais em relação aos de Menzer. Observaram, portanto, que todos os poliedros são distorcidos, sendo que o dodecaedro apresenta melhor regularidade (Abrahams e Geller 1958).

Geschwind (1961) observou que os octaedros são distorcidos em relação à direção do eixo de ordem três, coincidente com a direção [111], e os tetraedros são distorcidos ao longo de um dos eixos de roto-inversão de ordem 4, ao longo de uma das direções [100] do cristal. Na estrutura, os cátions do octaedro formam um sub-retículo de corpo centrado. Novak e Gibbs (1971) realizaram um estudo sobre a estrutura cristalina de granadas, no qual foram refinadas as estruturas de nove granadas e realizadas análises de diversos parâmetros das silicato-granadas. Como resultados, obtiveram uma relação de estabilidade desses minerais a partir dos raios atômicos dos cátions nos sítios dodecaedros e octaedros. Assim, propuseram mais de 200 combinações químicas para possíveis estruturas tipo

granada e previram seus parâmetros estruturais. A Tabela IV.2 mostra os parâmetros de rede, obtidos por difração de raios X, de granadas membros-final das possíveis soluções sólidas.

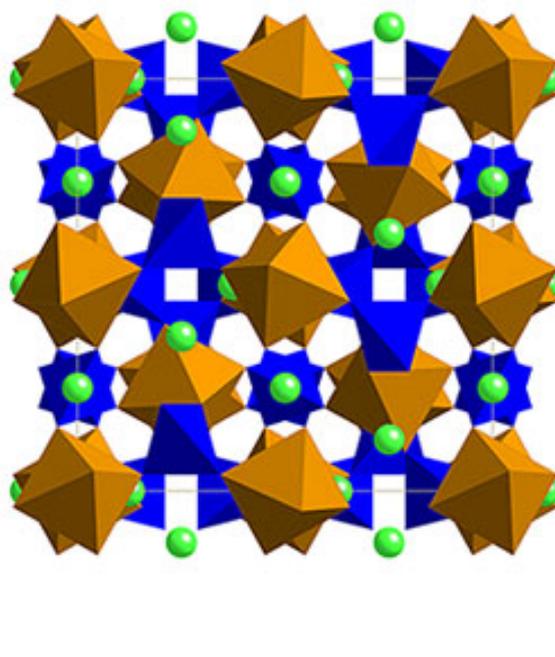


Figura IV.1: Porção da estrutura do tipo granada projetada ao longo do eixo z. Rede mostrando alternância entre sítios octaédricos (em marrom) e tetraédricos (em azul) e os cátions {X}, sítio dodecaédrico, representados em verde.

Tabela IV.2: Parâmetros estruturais e fórmulas químicas para os principais tipos de granadas naturais.

Nome	Fórmula química	a (Å)	Referência
piropo	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	11,4582(5)	Sawada 1999
almandina	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	11,525(1)	Armsbruster <i>et al.</i> 1992
espessartina	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	11,630(1)	Gramaccioli <i>et al.</i> 2002
grossulária	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	11,8502(4)	Rodehorst <i>et al.</i> 2002
andradita	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	12,063(1)	Armsbruster e Geiger 1993
uvarovita	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	12,0205(5)	Carda <i>et al.</i> 1994

IV.1.4 – Granada rica em Ti: Ti-granada

Granadas ricas em titânio têm sido alvo de grande interesse decorrente de serem consideradas importantes indicadores petrogenéticos, pois podem ser acomodados grande número de cátions em sua estrutura, gerando substituição catiônica e relativa desordem ocupacional nos sítios dodecaédrico {X}, octaédrico [Y] e tetraédrico (Z) (Scordari *et al.* 1999). Assim, têm sido usadas para estudos geológicos sobre atividade de sílica ($a(\text{SiO}_2)$) e fugacidade do oxigênio ($f(\text{O})$) em magmas e fluidos hidrotermais (Russell *et al.* 1999), mobilidade de Ti durante o metamorfismo (Müntener e Hermann 1994), proveniência de fluidos metassomáticos (Ulrych *et al.* 1994) e processos de diferenciação do magma (Brod *et al.* 2003).

Neste sentido, investigações acerca da determinação correta da distribuição de cátions, especialmente Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} e Ti^{4+} , entre os sítios {X}, [Y] e (Z), e sobre o estado de oxidação de Fe e Ti (Waychunas 1987; Locock *et al.* 1995; Scordari *et al.* 1999), têm gerado diversas inferências sobre o papel estrutural das substituições que envolvem os cátions destes átomos. Huggins *et al.* (1977) sugeriram que a preferência para o sítio tetraédrico era regida por $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ti}^{4+}$; três anos após, Schwartz *et al.* (1980) mostraram que granadas naturais, cristalizadas em alta temperatura, apresentavam preferencialmente, no sítio tetraédrico, substituição $\text{Fe}^{3+} > (\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+})$.

A ocorrência de Fe^{2+} , nos sítios octaédrico e/ou tetraédrico, foi justificada por Kühberger *et al.* (1989) como sendo dependente da $f(\text{O})$ no período da cristalização. Entretanto, no caso das Ti-granadas, o ferro, independente do estado de oxidação, pode ocupar quaisquer dos três sítios, o que pode ser constatado com a presença de diversos dubletos em espectros Mössbauer.

Dependendo do conteúdo em Ti, granadas titaníferas são referidas, principalmente, ou como schorlomita ou como melanita negra (Ti-andradita). Existe uma série contínua de composições a partir de andradita livre de Ti ($\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) até granadas ricas em Ca com mais de 20% em peso de TiO_2 , entretanto, exemplos com conteúdo em Ti maior que 18% em peso de TiO_2 são excepcionalmente raros. Uma granada com ca. 18,5% em peso de TiO_2 e, aparente enriquecimento no componente $\text{Ca}_3(\text{Ti}^{4+}\text{Fe}^{2+})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, foi descrita recentemente como o novo mineral morimotoita (Henmi *et al.* 1995). Assim como o Fe, o Ti também gera alguns conflitos decorrentes de seu estado de oxidação, Ti^{4+} ou Ti^{3+} (Kühberger *et al.* 1989; Malitesta *et al.* 1995; Scordari *et al.* 1999), apesar desse último estado necessitar de baixíssimos valores de $f(\text{O})$ para ocorrer.

Locock *et al.* (1995) e Peterson *et al.* (1995) investigaram mega-cristais homogêneos de schorlomita (~16% em peso de TiO_2), por técnicas espectroscópicas e de difração de raios X (DRX), e observaram presença de Ti^{4+} no sítio octaédrico, e de Fe^{2+} e Fe^{3+} distribuídos nos sítios [Y] e (Z), enquanto ausência de Ti^{3+} . Ademais, segundo sugestão de Chakhmouradian e McCammon (2005) a presença de Ti^{3+} em granadas é resultado de incorreta estimativas da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a partir de dados

de microsonda eletrônica (ME), como por ex., conteúdo em Fe^{2+} acima do existente. Para essa questão, Rass (1997) sugere a substituição (Si + Fe) tetraédricos por Ti, com base em análises químicas de granadas zonadas.

Schorlomita (Figura IV.2) é uma espécie de granada, com conteúdo de Ti maior que 1 (um) por cela unitária (Locock *et al.* 1995), que apresenta grande complexidade em termos de composição química. Sua fórmula geral, simplificada, pode ser escrita como $\text{Ca}^{2+}_3\text{Ti}^{4+}_2[\text{Si}^{4+}_{3-x}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{2+})]\text{O}^{2-}_{12}$, entretanto, o conceito de membro final é inaplicável a esse mineral (Chakhmouradian e McCammon 2005). São, desse modo, encontradas substituições como incorporação de Na no sítio {X}, Fe^{2+} e Mg^{2+} no sítio [Y], e Fe^{3+} , Al^{3+} e Fe^{2+} no sítio (Z), o qual apresenta deficiência no conteúdo em Si^{4+} , diferentemente da maioria das granadas naturais (Locock *et al.* 1995). As substituições do tipo $\text{Ti}^{4+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}_{-1}\text{Si}^{4+}_{-1}$ e $\text{Ti}^{4+}\text{Al}^{3+}\text{Fe}^{3+}_{-1}\text{Si}^{4+}_{-1}$ são de maior significância para sua cristalquímica, enquanto a entrada de Fe^{2+} no sítio (Z) é de menor quantidade (<3% Fe_Z) - (Chakhmouradian e McCammon 2005).



Figura IV.2: Foto de schorlomita de Magnet Cover (site WEB MINERAL).

As três espécies de granadas ricas em Ti, melanita, schorlomita e morimotoíta, apresentam componentes químicos muito próximos. Rass (1997) chama atenção para excepcional discordância no teor de Al^{3+} e ausência de Fe^{2+} na estrutura da schorlomita com relação à da morimotoíta. Entretanto, deve-se ressaltar, que em seu trabalho, essa autora compara dados de análise química de schorlomita datada de 1935 (Zedlitz 1935 *in* Rass 1997), o que torna sua análise equivocada quando comparada a outras análises mais recentes (Kühberger *et al.* 1989; Chakhmouradian e McCammon 2005).

Comparando-se análises químicas entre melanita (Scordari *et al.* 1999), schorlomita (Chakhmouradian e McCammon 2005) e morimotoíta (Rass 1997), as diferenças químicas observadas estão relacionadas, principalmente, ao conteúdo em Al e Ti. Uma vez observada a correlação entre esses dois elementos, pode-se sugerir uma substituição no sítio octaédrico, $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Ti}$.

Em termos cristalográficos, os parâmetros de cela também podem mostrar diferenças significativas entre as três espécies; melanita apresenta um menor parâmetro de cela, $a \cong 12,05 \text{ \AA}$, enquanto schorlomita tem um parâmetro mediano, $a \cong 12,15 \text{ \AA}$, e morimotoíta tem uma cela levemente expandida, $a \cong 12,16 \text{ \AA}$.

Para fins de classificação, a percentagem de schorlomita pode ser determinada como a quantidade de Ti^{4+} octaédrico, balanceada por substituições no sítio (Z), relativa à total ocupação no sítio [Y]:

$$\frac{([\text{Ti}^{4+}] - [\text{Fe}^{2+}] - [\text{Mg}^{2+}] - \{\text{Na}^+\})}{2} \quad \text{eq. IV.1}$$

as representações [] e { } são devidas ao sítio em que o cátion se encontra.

IV.1.5 – Aplicações das granadas

Na década de 70, as granadas eram utilizadas pela indústria como abrasivos, devido à sua elevada dureza (Abreu 1973). Entretanto, atualmente esse uso está sendo substituído por abrasivos sintéticos. Decorrente de suas variabilidades químicas, que resulta em colorações diversas, as granadas são, também, muito utilizadas como gemas em jóias (Klein e Hurlbut 1999). Intenso magnetismo pode ser observado em granadas minerais, e tal característica pode ser utilizada na separação das gemas (Anderson 1984). A principal característica de ferrita-granadas é a propriedade magnética, que permite sua utilização em dispositivos magnéticos e de microondas (Milanese *et al.* 2004). A ocorrência de cátions Fe^{2+} em ferrita-granada provoca fenômenos de foto-indução e mudanças em propriedades físicas, principalmente condutividade elétrica. YIG, granada-ítrio-ferro, $\{\text{Y}_3\}[\text{Fe}_2](\text{FeO}_4)$, dopadas com Ca^{2+} apresentam características semicondutoras do tipo-p (Valenzuela 1994). O comportamento de granadas de gadolínio, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, foi observado em aspectos catalíticos, cujas propriedades são atribuídas a presenças de defeitos pontuais no retículo cristalino associadas a semicondutividade do tipo-p, devido à presença de Fe^{4+} (Tsagaroyannis *et al.* 1996). Kharton *et al.* (2003) e Shaula *et al.* (2004) estudaram as propriedades de condutividade iônica de cerâmicas $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, com estrutura tipo granada, para eletrodos de pilhas a combustível de óxidos sólidos. $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ são utilizados como dispositivos gravadores de mídia magnético-óptico (Eppler e Kryder 1995; Furuya *et al.* 1999).

As YAG, granada-ítrio-alumínio, $\{\text{Mn}_{3-x}\text{Y}_x\}[\text{Al}_2](\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_{12}$, quando dopadas com elementos do grupo dos lantanídeos, representam uma das principais classes de *laseres* utilizados atualmente, com aplicações em diversas situações: na indústria aeroespacial como ferramentas de cortes de alta precisão (Yeo *et al.* 1994); cerâmicas nanocristalinas como *laseres* de mídia (Lu *et al.*

2002); na medicina, em cirurgias de pele (Cantatore e Kriegel 2004), em tratamento de catarata (Durán e Zato 2001), de cáries (Keller *et al.* 1998), e contra câncer (Morris *et al.* 2002), para artroscopia (Nagle e Bernstein 2002), e ureteroscopia (Watterson *et al.* 2002); entre outros. Monocristais de YAG apresentam elevada resistência em altas temperaturas, quando comparados a outros materiais cerâmicos, o que possibilita seu uso como refratários (Corman 1991).

Já as granadas naturais são muito utilizadas, em Geociências, como geotermômetros e geobarômetros, o que auxilia na descrição das condições de cristalização e indicação da presença de diamantes (Svisero 1981; Hartmann 1991; Del Lama *et al.* 2000; Brueckner *et al.* 2000; Vlack e Del Lama 2002). Na indústria, Carda *et al.* (1994) relatam a utilização de granadas como pigmentos cerâmicos industriais e, devido à estabilidade termodinâmica, tem importante papel como matriz para imobilização de actínidos de rejeitos radioativos (HLW) com meia-vida longa (Utsunomiya *et al.* 2002).

IV.1.6 – Ocorrência de granadas naturais

As granadas ocorrem com vasta distribuição em ambientes geoquímicos, sendo bastante comuns em rochas metamórficas, nas quais são utilizadas como delineadores de *isograds*, e como acessórios em rochas ígneas. Suas ocorrências características são em mica-xistos, hornblenda-xistos e gnaisses, diques pegmatíticos e, mais raramente, em rochas graníticas (Klein e Hurlbut 1999).

Piropo ocorre em rochas ultrabásicas como peridotitos e kimberlitos, e em serpentinas derivadas dessas rochas. As granadas coexistentes a piroxênios e cianita, em eclogitos, têm composição variável entre piropo e almandina. Essa última ocorre em rochas metamórficas, como resultado do metamorfismo regional de sedimentos argilosos e como granada dentrítica de rochas sedimentares (Klein e Hurlbut 1999). Espessartina ocorre em depósitos ricos em Mn ou óxidos desse elemento. Grossulária é encontrada como produto do contato ou metamorfismo regional de *limestones* impuros. Andradita ocorre em ambientes geológicos similares aos da grossulária, e pode ser resultado do metamorfismo de *limestones* silicáticos impuros. Uvarovita, mais rara, ocorre em serpentinas associadas a cromita (Klein e Hurlbut 1999).

Granadas com alto grau de Ti são encontradas em vasta variedade de rochas, incluindo álcali-feldspatos e sienitos nefelinos, fonolitos (principalmente melteigitos e ijolitos), nefelinitos, melilitolitos (*sensu lato*), melilitos, rochas ultramáficas plutônicas de afinidade alcalina, carbonatitos, foscoritos, alnöitos, kimberlitos, orangeitos, fenitos e diversas paragêneses calcossilicáticas metamórficas (Chakhmouradian e McCammon 2005). Melanita é a variedade negra da andradita e ocorre em rochas ígneas alcalinas.

IV.1.6.1 – Ocorrência de granadas no Brasil

Existem diversos estudos geoquímicos sobre existência de granadas em diferentes regiões brasileiras, entre estes se destaca o trabalho de Madureira-Filho (1983) de análise da composição química de 13 (treze) tipos de granadas de diferentes regiões. Em seu trabalho, o referido autor utilizou-se do método de determinação e quantificação dos membros constituintes com base em estimativa por diagramas de fases, conforme proposta de Winchell, em 1958. Esses diagramas podem ser obtidos a partir de dados experimentais das propriedades físicas, como índice de refração, densidade e parâmetros de rede.

Piropos com conteúdos variáveis de almandina e uvarovita foram descritos na região diamantífera de Coromandel (MG) – (Iwanuch *et al.* 1999). Granadas ricas em andradita foram encontradas no maciço São José do Campestre (RN-PB), na província do Borborema (Nascimento *et al.* 2003). Na região da várzea do Capivarita (RS), Silva *et al.* (2002) encontraram grossulária, com uma pequena porção de andradita em gnaisses calciossilicáticos, e elementos de solução sólida almandina-piropo, com conteúdo variável de espessartina e grossulária, em gnaisses pelíticos. Granadas com componentes principais piropo-almandina foram descritas nos complexos Santa Maria Chico (RS) – (Hartmann 1991), Anápolis-Ituaçu (GO) – (Moraes *et al.* 2002), na região do Vale do Jacurici (Del Lama *et al.* 2001) e de Itabuna-Salvador-Curuçá (BA) – (Vlack e Del Lama 2002). Também existem registros de granadas nas regiões de Baependi, Barra do Cuieté, Governador Valadares, Itaboam, Resplendor, Santana dos Ferros e Viçosa (MG); Colatina e Santa Teresa (ES); Itambé (BA); Picuí (PB) e Cachoeira (ES) – (Abreu 1973).

Estudos estruturais sobre granadas brasileiras são ainda escassos. Eeckhout *et al.* (2002) realizaram estudos espectroscópicos de espessartinas brasileiras oriundas de pegmatitos Alto Mirador (Seridó, RN), Escondido (Conselheiro Pena, MG) e Poiaí (São José da Safira, MG). Os espectros vibracionais revelaram substituição de parte dos $(\text{SiO}_4)^{2-}$ por $(\text{O}_4\text{H}_4)^{4-}$, e as composições foram determinadas por ME e identificadas as amostras como soluções sólidas de espessartina e almandina. Espectros Mössbauer das amostras de Escondido e Poiaí mostraram a presença de ferro em somente um dos sítios cristalográficos, enquanto na amostra de Alto Mirador foram identificados Fe^{2+} no sítio dodecaedro e Fe^{3+} no sítio octaedro.

Há na literatura somente dois estudos estruturais por difratometria de raios X de granada oriunda do Brasil. Em um deles, uma espessartina de Minas Gerais, foi estudada por Novak e Gibbs (1971) em artigo sobre cristalquímica de silicato-granadas. O outro trabalho envolve estudo cristalquímico de granada da região de Diamantina, Minas Gerais, no qual Resende e Fernandes (2005) discutem a distribuição catiônica na estrutura do mineral por difração de raios X de amostra pulverizada seguida de refinamento por mínimos quadrados pelo método de Rietveld.

IV.2 – Métodos de Análise e Descrição Física da Ti-granada

IV.2.1 – Introdução

Cristais de Ti-granada da Mina de Tapira, Estado de Minas Gerais, foram selecionados para estudos químicos e cristalográficos, por Microsonda Eletrônica (ME), Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TG) e Difratomia de raios X (DRX) de pó e de monocristal. Para breve descrição geológica e mapa de localização da área de coleta *vide* página 120, Apêndice A.

IV.2.2 – Coleta e preparação física das amostras

Na região de Tapira, Ti-granada ocorre como mineral de protocristalização, assim como diopsídio, argirina/augita, apatita, carbonatos, magnetita, ilmenita e pirocloro. Os cristais de Ti-granada foram cedidos pela Prof. Dra. Vitória Régia, diretora do Museu de Mineralogia Professor Djalma Guimarães, Belo Horizonte – MG. Os cristais encontravam-se aglomerados em uma massa de cor cinza escuro, com tamanho centimétrico (Figura IV.3).



Figura IV.3: Cristais de Ti-granada# 2511 – cristais sem forma definida com tamanho centimétrico.

IV.2.2.1 – Separação de cristais de Ti-granada

Os cristais foram desagregados fisicamente e observados em microscópio óptico binocular para separação e escolha de um monocristal. Os cristais de Ti-granada, amostra #2511a, são límpidos, isto é, livres de incrustações. Alguns cristais com dimensões da ordem de 0,10-0,20 mm foram selecionados para difratometria de raios X de monocristal. Desses, um cristal com forma definida e dimensões e $(0,15 \times 0,15 \times 0,08) \text{ mm}^3$, foi colado em vidro capilar para a coleta de dados de difratometria de raios X em monocristal. Outros cristais, de dimensões não medidas, foram

destinados à confecção de seções polidas para análise química por ME, assim como também, destinados à fina pulverização, em gral de ágata, para análise de Espectroscopias Mössbauer e Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica e Difratomia de raios X de pó.

IV.2.3 – Amostras para análises químicas e cristalográficas

IV.2.3.1 – Microsonda Eletrônica (ME)

A análise foi feita por Microsonda Eletrônica da marca JEOL JXA-8900 RL WD/ED combined microanalyzer, no Laboratório de Micro-Análises, do grupo que envolve o DQ e o DFIS - UFMG, e o órgão CDTN, pelo técnico W.T. Soares. A preparação das amostras envolveu embutimento dos cristais em seções polidas, as quais foram confeccionadas pelo técnico Fernando, funcionário do IGC - UFMG. As seções foram, então, recobertas por fino pó de carbono e submetidas a análises quantitativas (material polido). Para essas análises, diferentes pontos nos cristais foram escolhidos, de modo a formarem uma linha em toda extensão do cristal, para assim, observar a homogeneidade dos grãos. Foram escolhidos como padrões: piropo ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$); andradita ($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$); espessartina ($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$); zircão ($ZrSiO_4$); e ilmenita ($FeTiO_2$).

IV.2.3.2 – Espectroscopia Mössbauer

Análise foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do DQ –UFMG, pelo aluno de doutorado M. C. Pereira. Os espectros foram coletados com aceleração constante em modo de transmissão com fonte de 50 mCi Co^{57}/Rh . O espectrômetro é equipado com um transdutor (CMTE modelo MA250) controlado por função unitária linear (CMTE modelo MR351), o qual foi usado para obter os espectros a 298 K e 110 K. Os dados foram armazenados em multicanal MCS 512, com velocidade Doppler no intervalo de $\pm 4 \text{ mm s}^{-1}$. Os deslocamentos isoméricos são referentes ao deslocamento do α -Fe. Os dados experimentais foram ajustados por funções lorentzianas com procedimento de ajuste estatístico de mínimos quadrados do *software* NORMOSTM-90 program (Brand 1987).

IV.2.3.3 – Espectroscopia Infravermelho (IV)

O espectrômetro utilizado foi um Perkin Elmer GX, do DQ - UFMG. Espectros no intervalo de $4000\text{-}370 \text{ cm}^{-1}$ foram obtidos em pastilha de KBr e em mistura com óleo mineral. O espectro no intervalo $710\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$ foi obtido com a amostra misturada a flocos de polietileno.

IV.2.3.4 – Análise Termogravimétrica (TG)

A amostra foi analisada em analisador térmico STA409EP Nietzsche, pela prof. Dra. M. I. Yoshida, no DQ - UFMG. O experimento foi realizado em cadinho de Al_2O_3 , em ar e variação de temperatura de 25 a 900° C, com velocidade de aquecimento de 10° min^{-1} .

IV.2.3.5 – Difração de raios X: cristais de schorlomita pulverizados

Os cristais pulverizados foram depositados em suporte arredondado de alumínio com fenda central e prensagem frontal. Já o resíduo da análise termogravimétrica foi molhado com água destilada e a lama formada foi depositada em lâmina de vidro. As análises foram realizadas em Difratorômetro Rigaku modelo GEIGERFLEX, com tubos de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, e varredura de 20° a 140° 2θ , ao natural e após aquecimento a 900° C, com intervalo de 0,02° min^{-1} , no Laboratório de Cristalografia do DFIS - UFMG, pelo técnico A. Melo e por É.G. Gravina. Para interpretação dos padrões de difração foram utilizados os programas Crystallographica Search-Match (1996-1999) e JADE 8.0 (2007).

IV.2.3.6 – Difração de raios X: monocristal de Ti-granada

O cristal montado na cabeça goniométrica foi submetido a análise de DRX em difratômetro Enraf-Nonius Kappa CCD, do Depto. de Química – UFF, pelo prof. Dr. C. B. Pinheiro e por É. G. Gravina, equipado com monocromador de grafite e tubo de radiação de $\text{MoK}\alpha$ (COLLECT - Enraf-Nonius, 2000). Os parâmetros finais da cela unitária foram obtidos com base em todas as reflexões (DIRAX - Duisenberg 1992). A integração e escala das reflexões foram feitas com a série EVALCCD (Duisenberg *et al.* 2003) e a correção de absorção aplicada foi a *multiscan* (Blessing 1995). As 15173 reflexões foram coletadas com completeza de $\theta = 40^\circ 25'$ igual a 99,3% e $R_{\text{int}} = 0,0361$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos utilizando o programa *SHELXS* (Sheldrick e Schneider 1997). As posições dos átomos majoritários puderam ser atribuídas de modo inequívoco em consecutivos mapas de Fourier diferença. Os refinamentos das estruturas foram feitos de forma interativa, por mínimos quadrados da matriz total em F^2 , utilizando-se o programa *SHELXL-97* (Sheldrick 1997).

IV.3 – Resultados e Discussões

IV.3.1 – Análise por Microsonda Eletrônica

As análises de microsonda foram feitas em sete diferentes cristais de Ti-granada. As medidas foram realizadas em cinco pontos lineares ao longo de cada cristal. Deste modo, a homogeneidade composicional pôde ser confirmada. A Figura IV.4 mostra espectros EDS de dois pontos analisados em um dos cristais de Ti-granada confirmando que não é observada diferença significativa entre os elementos presentes na amostra. Em um dos pontos analisados foi observada presença do elemento fósforo, o que pode ser decorrente de inclusão de apatita. Entretanto, essas inclusões mostraram-se raras. A Figura IV.5 mostra o espectro desse ponto, e na micrografia representada na Figura IV.6 pode-se observar que as inclusões de apatita são de pequeno tamanho.

Muitos pesquisadores (Wu e Mu 1986; Locock *et al.* 1995; Chakhmouradian e McCammon 2005) reportaram a presença de vanádio e sódio em amostras de Ti-granada, entretanto, no presente trabalho, esses elementos não foram detectados. O espectro no modo EDS para a linha do vanádio da amostra de Ti-granada de Tapira é ilustrado na Figura IV.7, confirmando a ausência desse elemento. Análises representativas de microsonda, com a média percentual em peso (% wt) e a proporção dos cátions estão listados na Tabela IV.3.

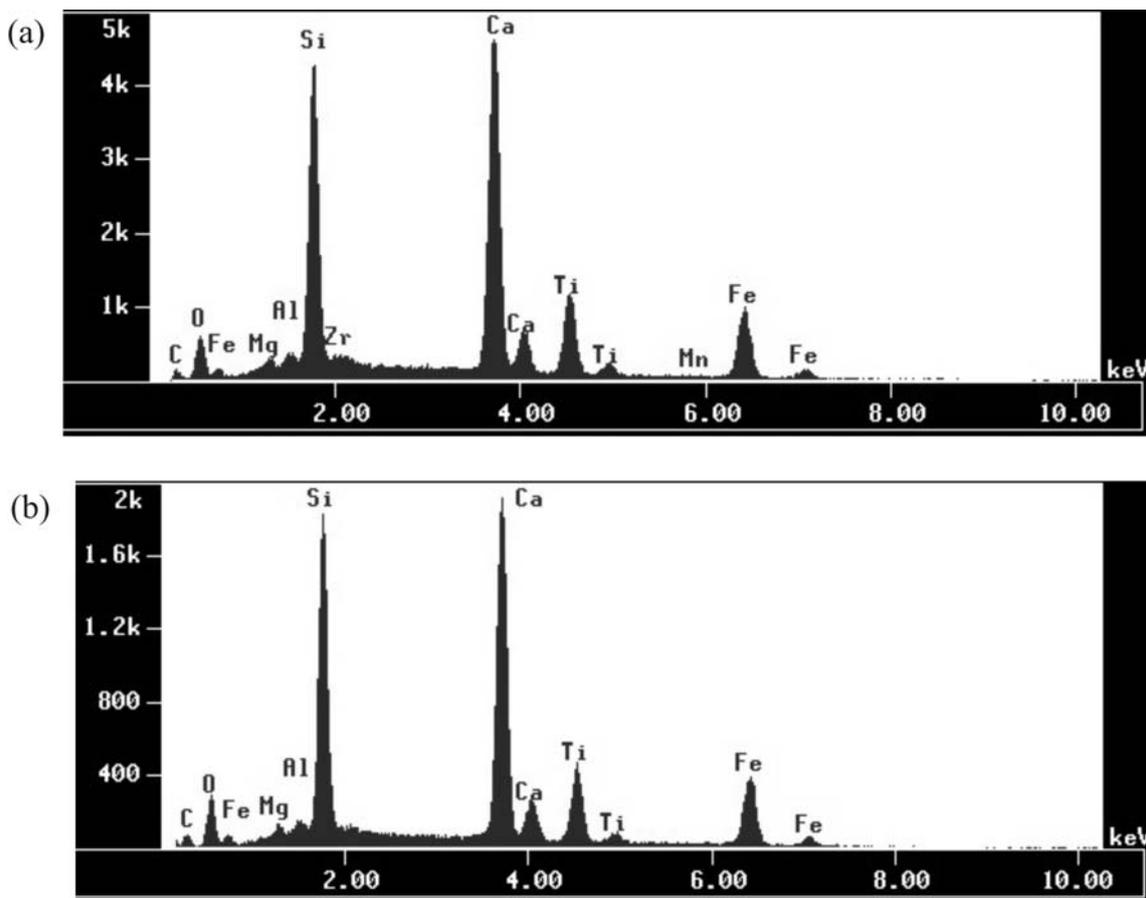


Figura IV.4: (a, b) Espectros obtidos por modo EDS de diferentes pontos de cristal de Ti-granada.

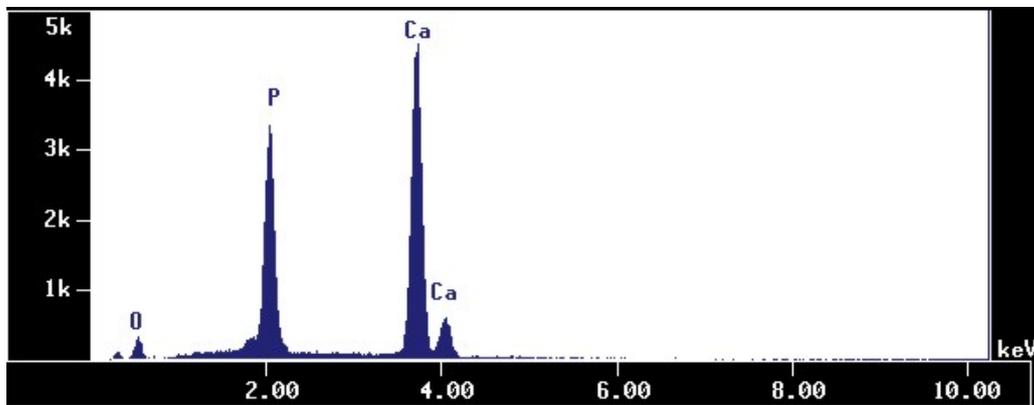


Figura IV.5: Espectro EDS de provável inclusão de apatita em cristal de Ti-granada.

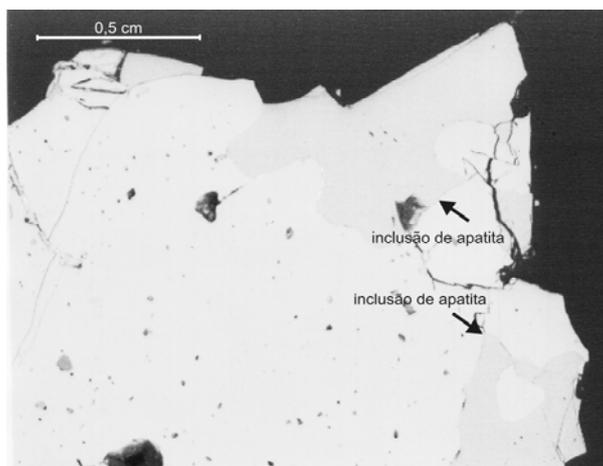


Figura IV.6: Micrografia de cristal de Ti-granada com inclusões de apatita.

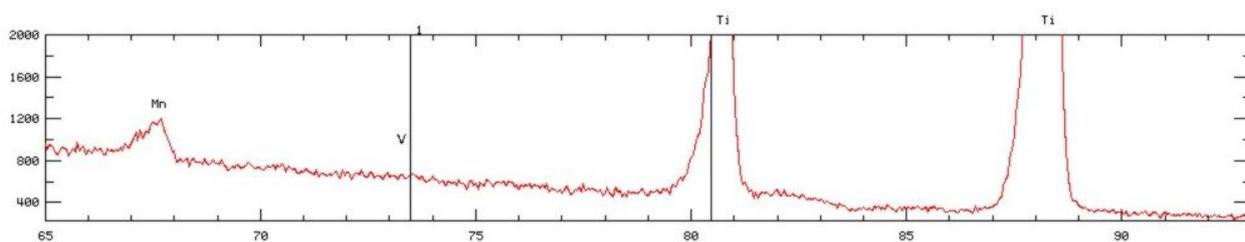


Figura IV.7: Espectro EDS de cristal de Ti-granada indicando duas linhas espectrais de vanádio (linhas em preto no espectro).

A Figura IV.8 foi feita com o intuito de se encontrar alguma correlação entre os cátions majoritários e minoritários. Na Figura IV.8(a) é mostrada a correlação entre as composições de Al^{3+} e Si^{4+} , como pode-se observar, em diversos pontos à medida que a quantidade de Al^{3+} aumenta, a de Si^{4+} diminui, e vice versa. Essa mesma tendência já não é observada na Figura IV.8(b), a qual mostra a relação entre Al^{3+} e Ti^{4+} . Na Figura IV.8(c) também é observado que não há clara relação entre as quantidades de Mg^{2+} e Al^{3+} . Entretanto, as Figuras IV.8(d, e, f) mostram visível correlação entre as composições de Mg^{2+} e Ca^{2+} , de Mg^{2+} e Ti^{4+} , e de Si^{4+} e Ti^{4+} , respectivamente.

Tabela IV.3: Análises representativas de microsonda eletrônica e composição catiônica para a Ti-granada do Complexo Alcalino de Tapira.

Óxido	% wt	Cátion	Número de átomos para 12 O
SiO ₂	28,3(4)	Si ⁴⁺	2,42(3)
TiO ₂	13,9(7)	Ti ⁴⁺	0,90(3)
ZrO ₂	1,2(4)	Zr ⁴⁺	0,05(1)
Al ₂ O ₃	1,3(2)	Al ³⁺	0,13(1)
ΣFe as FeO	19,3(5)		
Fe ₂ O ₃ ^(a)	15,7(4)	Fe ³⁺	1,12(1)
FeO ^(b)	3,6(2)	Fe ²⁺	0,26(1)
MnO	0,24(2)	Mn ²⁺	0,02(1)
MgO	1,2(1)	Mg ²⁺	0,16(2)
CaO	32,2(3)	Ca ²⁺	2,95(1)
Total	97,6(5)	Σcátions	8,00(5)

Percentagem em mol (%) dos membros finais presentes na solução sólida da amostra de Ti-granada do Complexo Alcalino de Tapira*

Espessartina 0.57 %	Morimotoita 21.00 %
Almandina 0.75 %	Andradita 26.31%
Kimzeyta 2.48 %	Schorlomita 27.95%
Grossulária 5,32 %	Remanescente 3,94%
Mg-Morimotoita 11.69 %	

Nota: ^(a) Fe³⁺ calculado como 89,2 % de ΣFe como Fe₂O₃

^(b) Fe²⁺ calculado como 10,8 % de ΣFe como FeO

*Locock 2008

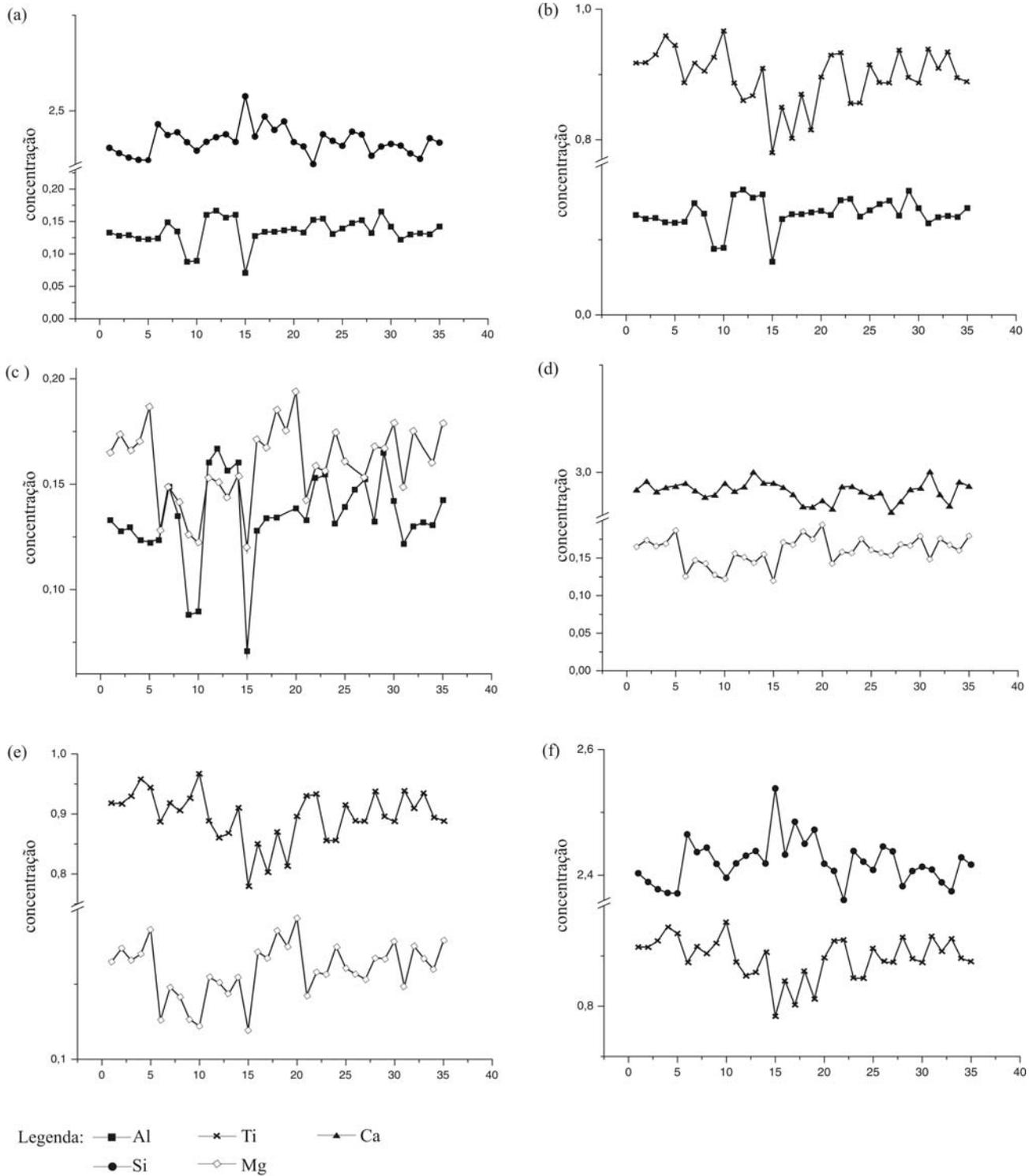


Figura IV.8: (a) correlação entre as composições de Al^{3+} e Si^{4+} ; (b) relação entre as quantidades de Al^{3+} e Ti^{4+} ; (c) relação entre as quantidades de Mg^{2+} e Al^{3+} ; (d) correlação entre as composições de Mg^{2+} e Ca^{2+} ; (e) correlação entre as composições de Mg^{2+} e Ti^{4+} ; (f) correlação entre as composições de Si^{4+} e Ti^{4+} .

É interessante notar que, a presença ou ausência dessas correlações terão importante papel na distribuição catiônica para o refinamento da estrutura do cristal de Ti-granada. Assim, a correlação entre Al^{3+} e Si^{4+} pode ser indicativo de que estes elementos estão alocados no mesmo sítio de ocupação na estrutura da granada (Figura IV.8(a)), o mesmo pode ser inferido com relação a Mg^{2+} e Ca^{2+} e, Mg^{2+} e Ti^{4+} (Figuras IV.8(d, e)). Entretanto, uma vez que Mg^{2+} encontra-se como elemento constituinte minoritário, muito provavelmente esse elemento deve ocupar apenas um sítio, e, assim, a alocação desse cátion deve ser melhor investigada quando no refinamento da estrutura por difratometria de raios X de monocristal. O mesmo pode ser dito com relação ao alumínio, este elemento também é minoritário e, pela estrutura das granadas, pode assumir tanto o sítio tetraédrico quanto o sítio octaédrico, desse modo sua alocação será melhor investigada por difratometria de raios X de monocristal. A correlação entre Si^{4+} e Ti^{4+} , como mostrada na Figura IV.8(f), deve ser entendida como a necessidade do cristal manter sua neutralidade elétrica. Isto é, à medida que a quantidade de Si^{4+} aumenta, a quantidade de Ti^{4+} diminui e vice versa. Entretanto, essa correlação também deve ser melhor investigada com relação à alocação, de ambos, em sítios de ocupação na estrutura. A ausência de relação entre os cátions Al^{3+} e Mg^{2+} , e entre Al^{3+} e Ti^{4+} (Figuras IV.8(b, c)) não permite nenhuma conclusão acerca da possibilidade de alocação desses cátions em um mesmo sítio da estrutura cristalina.

Com relação a Mn^{2+} e Zr^{4+} , pela análise da Tabela IV.3 (página 90), é possível observar que os óxidos MnO e ZrO_2 não excedem 0,24(2)% wt e 1,2(4)% wt, respectivamente, o que significa que cada um representa menos de 0,10 apfu (átomos por fórmula unitária), e implica na dificuldade dos mesmos serem detectados por técnicas de difração de raios X, ademais, Mn^{2+} e Fe^{3+} são íons isoeletrônicos. Com isso, na etapa de alocação catiônica por refinamento dos dados obtidos por difração de raios X de monocristal, esses dois cátions foram desconsiderados. Possíveis alocações dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} foram inferidas por análises de espectroscopia Mössbauer.

IV.3.2 – Análise por Espectroscopia Mössbauer

As combinações de íons nas vizinhanças de um sítio de ocupação causam alterações dos parâmetros hiperfinos, como deslocamento isométrico (δ) e desdobramento quadrupolar (Δ), característicos para cada sítio do ferro. A Figura IV.9 mostra o espectro Mössbauer à temperatura ambiente, o qual foi ajustado com cinco dupletos correspondendo a Fe^{2+} nos sítios de coordenação dodecaédrica e octaédrica, enquanto Fe^{3+} está presente no sítio octaédrico e tetraédrico, com possível delocalização eletrônica (transferência de carga ativada termicamente). Como discutido por Locock *et al.* (1995) existe ampla dependência da temperatura para o desdobramento quadrupolar em torno de $2,00 \text{ mm s}^{-1}$, o que, de fato, sugere a delocalização eletrônica.

Com o intuito de minimizar os efeitos causados pelo grau de agitação térmica, os dados também foram coletados a 110 K, cujo espectro está ilustrado na Figura IV.9. Como para o padrão a temperatura ambiente, o espectro a 110 K foi ajustado com quatro dupletos. Dois dupletos são devido ao Fe^{3+} tanto no sítio de coordenação octaédrica quanto no de coordenação tetraédrica. A ressonância das linhas devido a Fe^{2+} paramagnético na coordenação dodecaédrica, com um desdobramento quadrupolar maior ($\Delta = 3,53(1) \text{ mm s}^{-1}$; Tabela IV.4 e Figura IV.9), são razoavelmente claras (Chakhmouradian e McCammon 2005). Existe também outro duplete para ferro ferroso (Figura IV.9), especificamente aquele com $\Delta = 1,96(9) \text{ mm s}^{-1}$ (Tabela IV.4), o qual é atribuído ao Fe^{2+} com coordenação octaédrica. Deve-se ressaltar que nenhuma correção das frações livres de recuo, em cada sítio, foi realizada.

A Tabela IV.4 lista os valores dos parâmetros hiperfinos, a área espectral relativa e a largura da linha ressonante, obtidos a partir de ajustes numéricos Lorentzianos não-lineares do Fe^{2+} e do Fe^{3+} nos sítios de ocupação com coordenação dodecaédrica, octaédrica e tetraédrica, { }, [] e (), respectivamente. Estes resultados estão em acordo com aqueles reportados para a schorlomite de Afrikanda (Chakhmouradian e McCammon 2005) e com os do Complexo Alcalino de Ice River Alkaline Complex, Columbia Britânica, Canada (Locock *et al.* 1995).

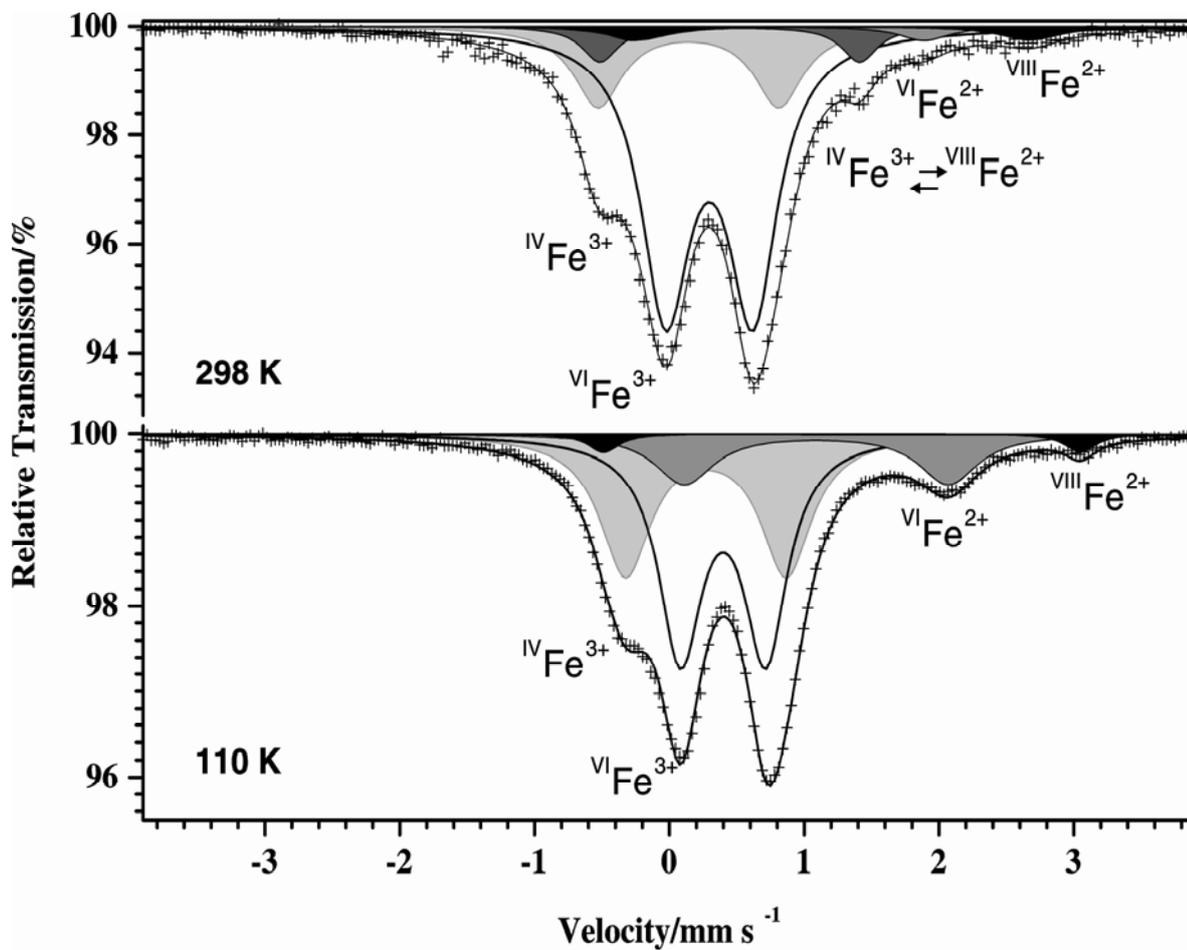


Figura IV.9: Espectro Mössbauer da amostra de Ti-granada do Complexo Alcalino de Tapira: temperatura ambiente (298 K); baixa temperatura (110 K).

Tabela IV.4: Parâmetros Mössbauer dos espectros obtidos a 298 K e 110 K. Δ = desdobramento quadrupolar; δ = deslocamento isométrico relativo a αFe ; Γ = largura da linha ressonante e RA = área espectral relativa.

Temperatura	atribuições	Δ (mm s ⁻¹)	δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	RA (%)	Apfu ^(a)
298 K	(Fe ³⁺)	1,34(2)	0,27(2)	0,44(1)	19,21(2)	
	[Fe ³⁺]	0,65(6)	0,43(1)	0,44(1)	67,14(2)	
	[Fe ³⁺] \rightleftharpoons {Fe ²⁺ }	1,93(9)	0,58(5)	0,32(1)	6,21(2)	
	[Fe ²⁺]	2,2(4)	0,94(2)	0,45(2)	3,41(2)	
	{Fe ²⁺ }	3(1)	1,23(4)	0,55(5)	4,03(2)	
110 K	(Fe ³⁺)	1.19(4)	0.27(1)	0.46(7)	35.5(6)	0.54(6)
	[Fe ³⁺]	0.63(2)	0.39(1)	0.39(3)	47.0(5)	0.70(2)
	[Fe ²⁺]	1.96(9)	1.19 ^(b)	0.53(1)	14.6(3)	0.04(1)
	{Fe ²⁺ }	3.53(1)	1.28(7)	0.28(2)	2.9(2)	0.21(1)

Nota: Parâmetros sem esds foram mantidos fixos durante o ajuste

Símbolos: () sítio de ocupação com coordenação tetraédrica; [] sítio de ocupação com coordenação dodecaédrica; { } sítio de ocupação com coordenação dodecaédrica

^(a) apfu: átomo por fórmula unitária

IV.3.3 – Análises por Espectroscopia Infravermelho e TG

Os modos vibracionais para a amostra de Ti-granada foram calculados como base nas forças de ligação entre os cátions majoritários e os ânions de oxigênio, utilizando-se o programa VIBRATZ (2006). Desta forma, os modos ópticos sob o grupo de ponto O_h são distribuídos da seguinte maneira:

$$\Gamma = 3 A_{1g} \oplus 5 A_{2g} \oplus 8 E_g \oplus 14 T_{1g} \oplus 14 T_{2g} \oplus 5 A_{1u} \oplus 5 A_{2u} \oplus 10 E_u \oplus 17 T_{1u} \oplus 16 T_{2u}$$

onde as espécies A_{1g}, E_g e T_{2g} são ativas no Raman; a espécie T_{1u} é a única ativa no infravermelho; e as espécies A_{2g}, T_{1g}, A_{1u}, A_{2u}, E_u e T_{2u} são inativas. A Tabela IV.5 lista as frequências calculadas, observadas e a espécie atribuída para o espectro infravermelho da Ti-granada.

Na Figura IV.10, as bandas atribuídas são características de granadas ricas em Ti, como discutido por Moore *et al.* (1971) e Tarte *et al.* (1979). Em seu trabalho, Tarte *et al.* (1979) chamam a atenção para a distribuição de Ti⁴⁺ na estrutura cristalina. De acordo com esses autores, bandas

intensas próximas a 600, 667 cm^{-1} e próxima ou pouco abaixo de 500 cm^{-1} são devido a Ti^{4+} octaédrico, enquanto Ti^{4+} tetraédrico é caracterizado por bandas próximas a 700 e 738 cm^{-1} . A amostra de Ti-granada estudada neste trabalho apresenta banda intensa em 603 cm^{-1} e bandas menos intensas em 668, 514 e 351 cm^{-1} implicando na presença de Ti^{4+} octaédrico. Como mostrado na Figura IV.10, não há bandas entre 700 e 738 cm^{-1} . Pode-se, então, inferir a ausência de Ti^{4+} tetraédrico, e a correlação entre Ti^{4+} e Si^{4+} , observada na Figura IV.8(f) – (seção IV.3.1, página 91), ocorre para que seja mantida a neutralidade do cristal. O espectro da Ti-granada misturada com óleo mineral confirmou a ausência de bandas relacionadas à água ou OH^- para essa amostra. Este resultado está de acordo com a análise de TG, a qual mostra que a Ti-granada de Tapira é de fato um mineral não-hidratado. A Figura IV.11 representa as curvas de TG e DTA para a amostra de Ti-granada, na qual pode-se observar ausência de pico indicando perda de água. A perda de massa observada na curva de TG pode ser decorrente de expulsão de íons da rede cristalina.

Tabela IV.5: Freqüências observadas e calculadas para a amostra de Ti-granada.

IR observado	IR calculado ^(a)	Espécie	Atribuição
858 o	858	T _{1u}	[SiO ₄]
595 o	597	T _{1u}	
579 mf	575	T _{1u}	^{VI} Ti-O
570 mf	572	T _{1u}	Fe-O
424 o	423	T _{1u}	
385 m	386	T _{1u}	^{VI} Ti-O
339 m	339	T _{1u}	
326 m	324	T _{1u}	Fe ₂ O ₃
314 o	316	T _{1u}	
297 fo	298	T _{1u}	
261 o	263	T _{1u}	
256 fo	257	T _{1u}	
226 fo	227	T _{1u}	
198 o	199	T _{1u}	
158 m	158	T _{1u}	
136 fo	133	T _{1u}	
119 fo	120	T _{1u}	

Nota: o = ombro , mf = muito fraca, f = fraca, m = media, fo = forte

^(a) todas as bandas calculadas foram obtidas através do uso do programa VIBRATZ (2006)

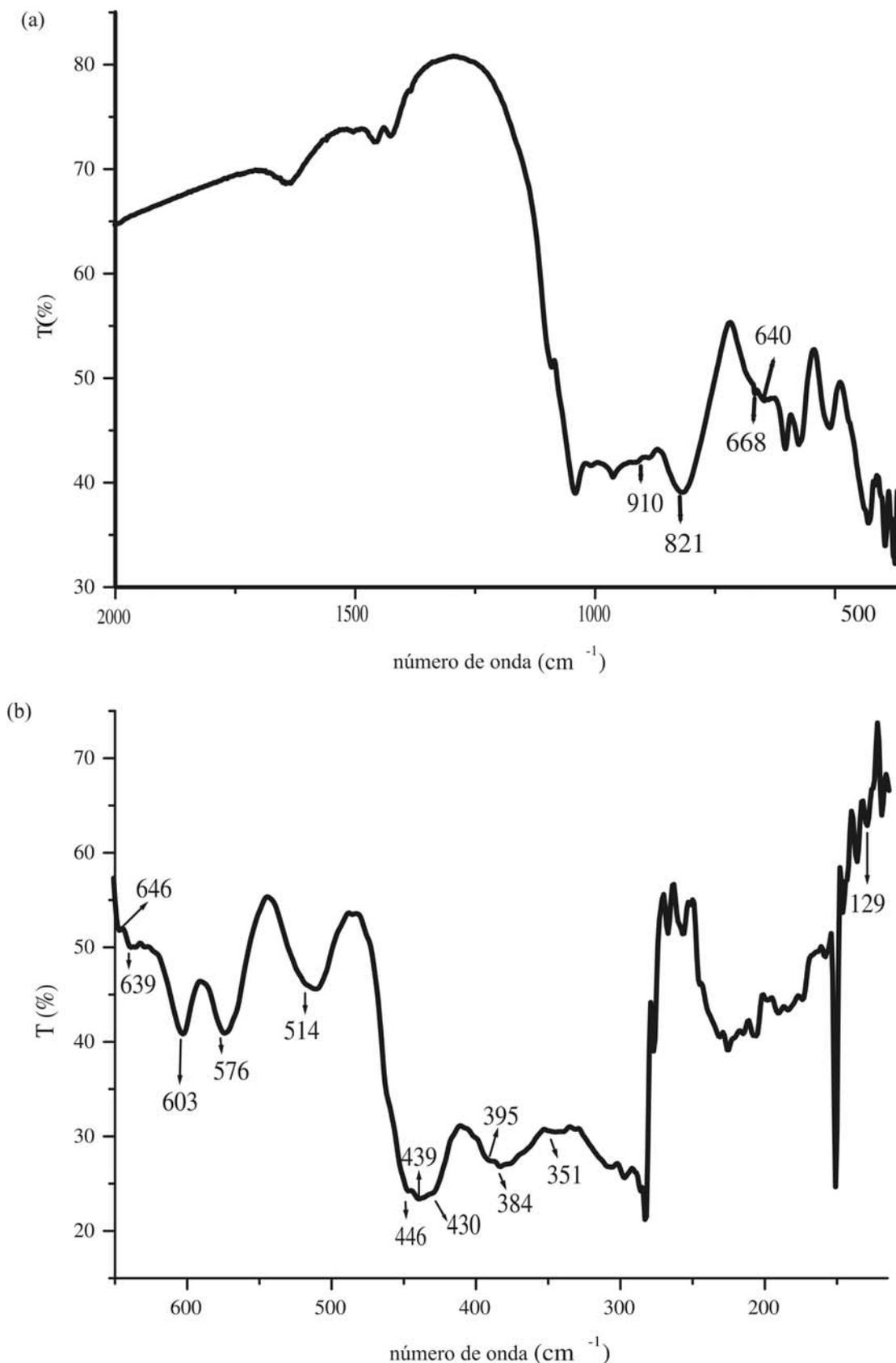


Figura IV.10: Espectros infravermelho da Ti-granada de Tapira: (a) infravermelho médio; (b) infravermelho distante.

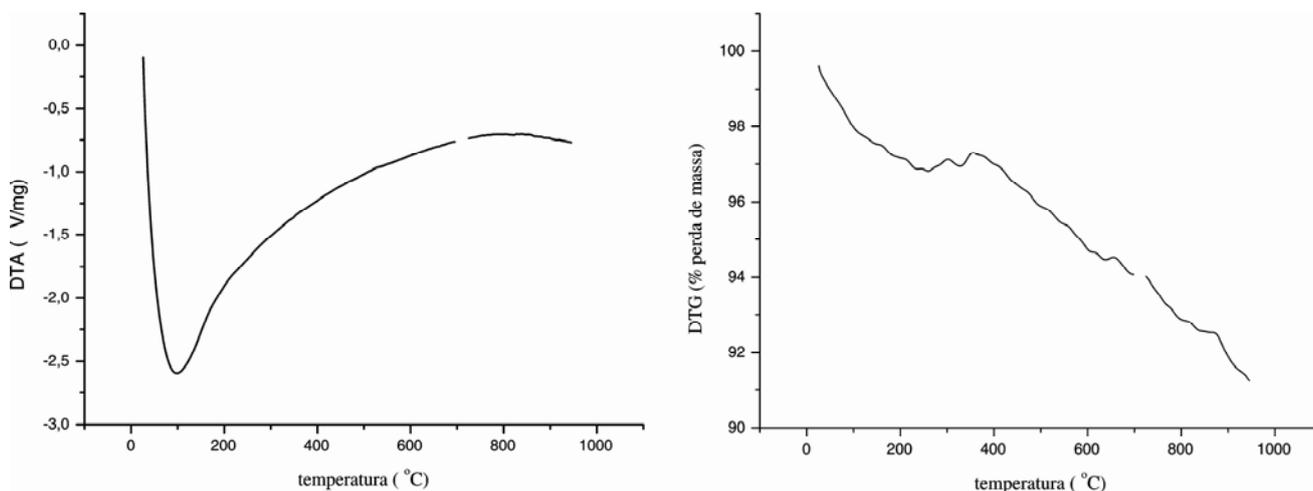


Figura IV.11: Curva de DTA e TG da amostra de Ti-granada do Complexo Alcalino de Tapira.

IV.3.4 – Análise por Difração de raios X: cristais de Ti-granada pulverizados

O padrão de difração de raios X da amostra pulverizada apresentado na Figura IV.12 identifica o mineral Ti-granada. Entretanto, alguns picos menos intensos, na amostra de Tapira, não tiveram correspondentes na amostra de Ti-granada referência. Desse modo, foi cogitada a existência de outras fases minerais decorrentes de incrustações ou minerais associados na massa em que se encontrava a Ti-granada, como já descrita na seção IV.2.2 (página 84). Granadas pertencem ao grupo espacial $Ia\bar{3}d$, portanto, do sistema cúbico. O parâmetro de rede a foi calculado a partir da expressão $a = d(hkl)\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, após indexação dos respectivos hkl das reflexões obtidas do padrão de difração da amostra pulverizada. Deste modo, o parâmetro da cela unitária é $a = 12.1400(2)$ Å, o qual está de acordo com amostra de schorlomita da Província Hebei, $a = 12,136$ Å (Wu e Mu 1986), e com schorlomita de Afrikanda, $a = 12,1464(5)$ Å (Chakhmouradian e McCammon 2005).

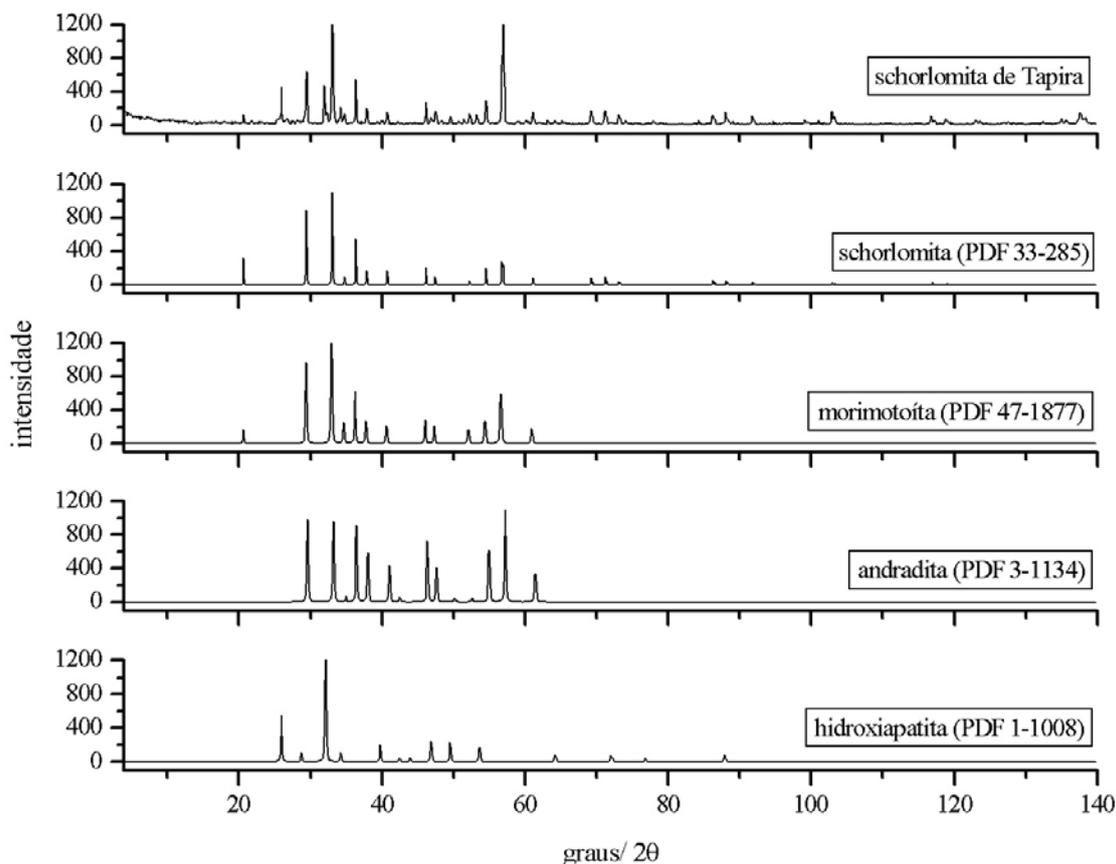


Figura IV.12: Padrão de difração raios X da amostra pulverizada de Ti-granada.

Após a análise Termogravimétrica, o resíduo aquecido foi submetido à Difração de raios X para verificação de eventuais mudanças na amostra. A Figura IV.13 mostra os padrões de difração da amostra antes do aquecimento e após o mesmo, para comparação. Percebe-se redução na intensidade dos picos a 26° , 27° , 32° , 34° , 46° , 48° , 57° , 117° e 119° 2θ ; assim como aumento das intensidades dos picos a 29° , 33° , 61° e 73° 2θ ; e surgimento de um pico a 9° 2θ . Essas mudanças observadas no padrão de raios X podem justificar a pequena perda de massa gradativa da amostra durante a TG (Figura IV.13, seção IV.3.4, página 100). Entre 4° e 30° 2θ observa-se no padrão de difração, da amostra após TG, um *background* com aparência de material amorfo, entretanto, devido à pouca quantidade de amostra, uma vez que esta se trata do resíduo, tal característica pode ser atribuída ao vidro do porta amostra. A Figura IV.14 é a análise da schorlomita após o aquecimento por TG, nela além das fases schorlomita, morimotoíta, andradita e hidroxiapatita, já observadas na amostra sem aquecimento.

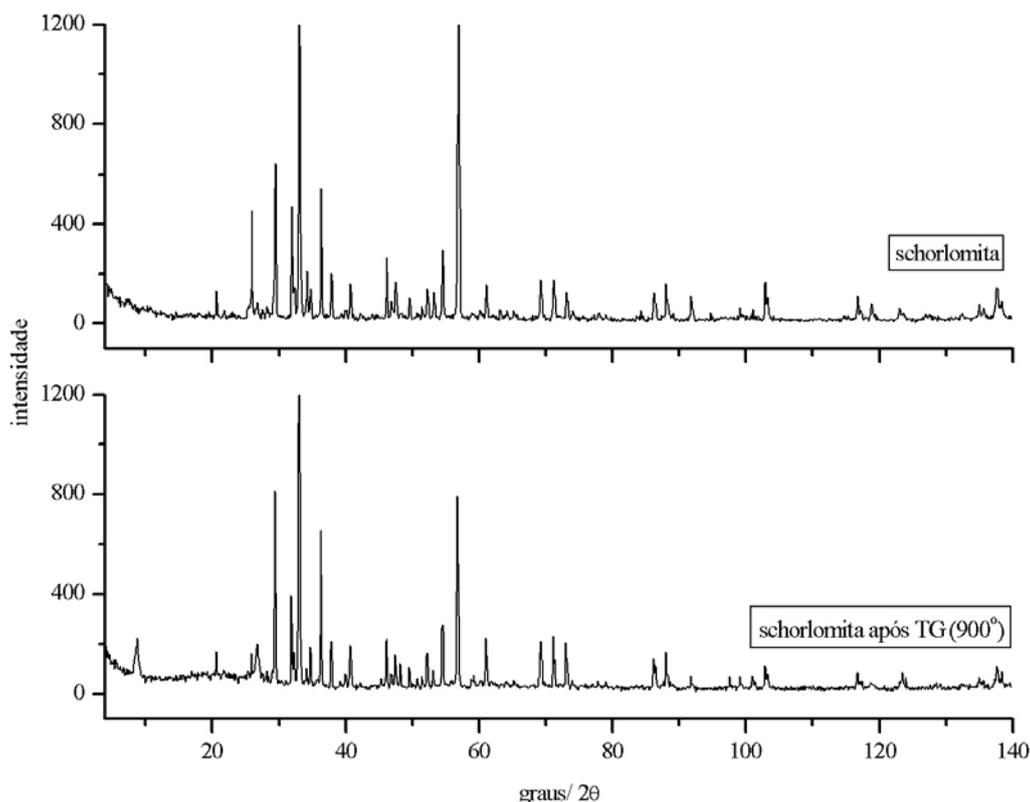
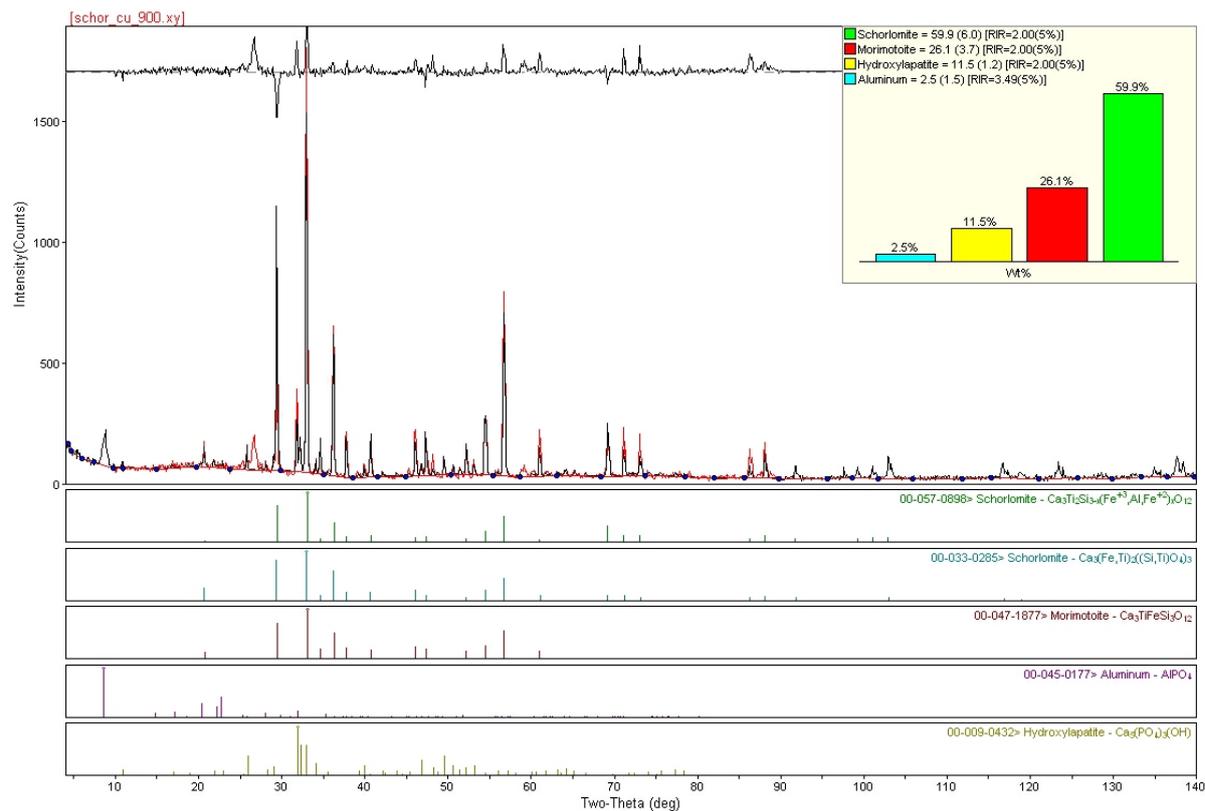


Figura IV.13: Padrões de difração de raios X da amostra pulverizada de Ti-granada: o padrão de difração superior é da amostra não submetida a quaisquer tratamentos, e o padrão de difração inferior é do resíduo da amostra aquecida para análise termogravimétrica (TG) a 900°C.

Segundo Locock *et al.* (1995), após o aquecimento o mineral schorlomita decompõe-se em uma mistura de rutilo, óxido férrico e alguma granada com parâmetro de cela um pouco expandido com relação ao da própria schorlomita. Entretanto, na amostra de Ti-granada de Tapira, após o aquecimento a 900° C pela TG, não foram identificados nenhuma dessas fases descritas. Os referidos autores não citam em seu trabalho qual a temperatura de aquecimento dispensada à amostra e tão pouco apresentam o padrão de difração da amostra aquecida. Por essa razão tentou-se identificar as fases minerais presentes sem muito sucesso, como por exemplo o pico a 9° 2θ. As diferenças observadas nos padrões de difração da amostra a temperatura ambiente e aquecida podem ser decorrente de alguma fase em baixa quantidade na amostra ou com problemas relacionados a solubilidade catiônica em fases minerais com consequente diminuição da tensão de rede cristalina por expulsão de cátions durante o aquecimento.



Ouro Preto

[MAGELA\Usuario]\d\analiseDR\NoJADE_yfop\Schor_UFOP_JADE\ quarta-feira, fevereiro 11, 2009 12:01p (MDU\JADE)

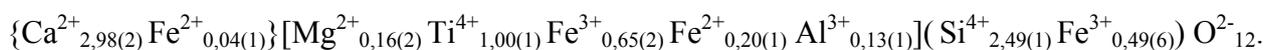
Figura IV.14: Padrões de difração de raios X da amostra pulverizada e aquecida para análise termogravimétrica (TG) a 900°C, comparada com outras amostras do banco de dados, a saber: schorlomita, andradita, morimotoíta, grossulária, hidroxiapatita, fluorapatita e flogopita (JADE 8.0).

IV.3.5 – Análise por Difração de raios X: monocristal de Ti-granada

O cristal de Ti-granada selecionado para a análise de difração de raios X de monocristal tem forma geométrica romboédrica com dimensões (0,15 x 0,15 x 0,08) mm³. Esse cristal foi montado na cabeça goniométrica do difratômetro. A estrutura foi resolvida por métodos diretos utilizando o programa *SHELXS* (Sheldrick e Schneider 1997) e refinada com o programa *SHELXL-97* (Sheldrick 1997) no *WingX32* (Farrugia 1999).

A Tabela IV.6 resume os dados do cristal, os dados de coleta, coordenadas atômicas e os deslocamentos isotrópicos equivalentes. Uma série de refinamentos foi realizada, alguns foram rejeitados por razões químicas e/ou estatísticas. Na Tabela IV.7 são listados os refinamentos mais significativos, em todos eles, foram utilizados fatores de espalhamento atômico de íons. O Refinamento 1 foi feito com base nos dados de Mössbauer e análises químicas para os elementos

maiores, O, Si, Ca, Ti and Fe. As ocupações dos sítios foram mantidas fixas. Com qualquer quantidade de Ti^{4+} tetraédrico, os modelos são piores que o Refinamento 1. O que está em pleno acordo com os resultados dos dados de infravermelho. Considerou-se a adição de Mg^{2+} e Al^{3+} . De acordo com as análises químicas e com os espectros Mössbauer, Mg^{2+} não pode ser alocado no sítio dodecaédrico – o sítio está completamente ocupado por Ca^{2+} e Fe^{2+} . Os melhores parâmetros estatísticos, R, wR e S, foram obtidos para o Refinamento 2 - Mg^{2+} e Al^{3+} alocados no sítio octaédrico. O mesmo refinamento com alumínio alocado no sítio tetraédrico mostrou parâmetros estatísticos piores, como pode ser observado na Tabela IV.8. Ademais, este resultado está em acordo com a correlação mostrada na Figura IV.8(e) - (seção IV.3.1, página 91) para Mg^{2+} e Ti^{4+} . Observa-se que quando a quantidade de Mg^{2+} aumenta, a quantidade de Ti^{4+} diminui, e vice versa. A ausência de qualquer relação entre Mg^{2+} e Al^{3+} (Figura IV.8(c), seção IV.3.1, página 91) indica apenas que estes elementos entram independentes um do outro na estrutura cristalina. Ademais, o modelo com Mg^{2+} tetraédrico e Al^{3+} octaédrico forneceu valores estatísticos de pior qualidade. No modelo seguinte, as ocupações de Ca^{2+} , Ti^{4+} e Si^{4+} foram refinadas. O modelo escolhido foi o representado neste Refinamento 3. Esse resultado fornece uma carga catiônica total de +24,5(4), de modo que manteve a neutralidade elétrica do cristal. Incluindo as análises de microsonda, os dados de Mössbauer, os espectros infravermelho, a análise de TG e os dados de monocristal, esta Ti-granada é melhor representada pela fórmula:



A Figura IV.15 mostra parte da cela unitária da amostra de Ti-granada. Na Figura IV.16 pode-se ver os sítios dodecaédrico, tetraédrico e octaédrico compartilhando um átomo de oxigênio. A Figura IV.16 é uma representação do ORTEP (Farrugia 1997) para a estrutura da amostra de Ti-granada, e mostra claramente a ligação entre os poliedros – dodecaédro, octaédro e tetraédro.

Tabela IV.6: Dados do cristal, parâmetros da coleta de dados, coordenadas atômicas, sítio de ocupação e deslocamentos isotrópico equivalentes obtidos pelo refinamento escolhido.

Dados do cristal					
$\{\text{Ca}^{2+}_{2,98(2)} \text{Fe}^{2+}_{0,04(1)}\} [\text{Mg}^{2+}_{0,16(2)} \text{Ti}^{4+}_{1,00(1)} \text{Fe}^{3+}_{0,65(2)} \text{Fe}^{2+}_{0,20(1)} \text{Al}^{3+}_{0,13(1)}] (\text{Si}^{4+}_{2,49(1)} \text{Fe}^{3+}_{0,49(6)}) \text{O}^{2-}_{12}$					
$M_r = 514,22$			$Z = 8$		
Cúbico, $Ia\bar{3}d$			MoK α		
$a = b = c = 12,1400(2) \text{ \AA}$			$\mu = 5,16 \text{ mm}^{-1}$		
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			T = 298 (2) K		
$V = 1789,19(5) \text{ \AA}^3$			0,15 x 0,15 x 0,08 mm		
Dados da coleta					
Difratômetro Kappa CCD			343 reflexões com $I > 2\sigma(I)$		
correção de absorção: multi-scan (SADABS) $T_{\min} = 0,472$, $T_{\max} = 0,656$			$R_{\text{int}} = 0,030$		
478 reflexões independentes			12028 reflexões medidas		
Refinamento					
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0182$ $wR(F^2) = 0,0506$ $S = 1,129$			20 parâmetros		
478 reflexões			$\Delta\rho_{\max} = 0,34 \text{ e \AA}^{-3}$		$\Delta\rho_{\min} = -0,51 \text{ e \AA}^{-3}$
Posição de Wyckoff, coordenadas atômicas, ocupação do sítio e deslocamentos isotrópico equivalentes					
Sítio	Posição de Wyckoff	Coordenadas (x, y, z)	Ocupação		U_{eq}
{X}	24 c	(0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$)	Ca ²⁺ Fe ²⁺	0.248(1) 0.003(5)*	0,0086(1)
[Y]	16 a	($-\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)	Mg ²⁺ Ti ⁴⁺ Fe ³⁺ Fe ²⁺ Al ³⁺	0.013(2)* 0.084(1) 0.054(2)* 0.017(7)* 0.011(1)*	0,0058(1)
(Z)	24 d	($-\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, 0)	Si ⁴⁺ Fe ³⁺	0.208(1) 0.041(9)*	0,0052(1)
O	96 h	(-0,20175(6), 0,21215(6), 0,09619(6))	O ²⁻	1.00000	0,0104(2)
Nota: ^(a) Ocupações fixas, esds baseado nas analyses de microsonda e/ou espectroscopia Mössbauer					

Tabela IV.7: Resumo de alguns refinamentos. Os fatores de espalhamento para átomos neutros e íons, f' , e f'' são de Creagh e Hubbell (1995), Creagh e McAuley (1995) e Maslen et al. (1995), exceto para O^{2-} os quais são de Rez et al. (1994).

Refinamento	Modelo refinado	R ^(a)	wR ^(a)	S ^(a)	P ^(a)
1	Fator de espalhamento para íons, ocupação dos sítios para Ca ²⁺ , Ti ⁴⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ and Si ⁴⁺ com base nas análises de microsonda e espectroscopia Mössbauer: {Ca ²⁺ _{2,96(1)} Fe ²⁺ _{0,04(1)} } [Ti ⁴⁺ _{0,90(3)} Fe ³⁺ _{0,65(2)} Fe ²⁺ _{0,20(1)}] (Si ⁴⁺ _{2,43(3)} Fe ³⁺ _{0,49(6)}) O ²⁻ ₁₂	0,0299	0,0957	2,113	17
2	Como 1 mas com adição de Mg ²⁺ e Al ³⁺ , cujas ocupações foram baseadas nas análises de microsonda: {Ca ²⁺ _{2,96(1)} Fe ²⁺ _{0,04(1)} } [Mg ²⁺ _{0,16(2)} Ti ⁴⁺ _{0,90(3)} Fe ³⁺ _{0,65(2)} Fe ²⁺ _{0,20(1)} Al ³⁺ _{0,13(1)}] (Si ⁴⁺ _{2,43(3)} Fe ³⁺ _{0,49(6)}) O ²⁻ ₁₂	0,0198	0,0592	1,310	17
3 ^(b)	Refinamento das ocupações de Ca ²⁺ , Ti ⁴⁺ e Si ⁴⁺ . Essas três ocupações foram mantidas livres, sem qualquer restrição: {Ca ²⁺ _{2,98(2)} Fe ²⁺ _{0,04(1)} } [Mg ²⁺ _{0,16(2)} Ti ⁴⁺ _{1,00(1)} Fe ³⁺ _{0,65(2)} Fe ²⁺ _{0,20(1)} Al ³⁺ _{0,13(1)}] (Si ⁴⁺ _{2,49(1)} Fe ³⁺ _{0,49(6)}) O ²⁻ ₁₂	0,0182	0,0506	1,129	20

Nota: ^(a) R = fator de discrepância baseado em F; wR = fator de discrepância ponderado baseado em F²; S = melhor ajuste; P = número de parâmetros refinados

^(b) modelo escolhido

Tabela IV.8: Comparação dos fatores de discrepância e melhor ajuste para diferentes modelos propostos para a schorlomite de Tapira. A diferença entre um modelo e outro, como observado, é a alocação dos substituintes Mg e Al.

Refinamento		R	wR	S	P
Modelo base					
1	$\{\text{Ca}^{2+}_{2,96(1)} \text{Fe}^{2+}_{0,04(1)}\} [\text{Ti}^{4+}_{0,90(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,65(2)} \text{Fe}^{2+}_{0,20(1)}]$ $(\text{Si}^{4+}_{2,43(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,49(6)}) \text{O}^{2-}_{12}$	0,0299	0,0957	2,113	17
Mg²⁺ no sítio octaédrico e Al³⁺ no sítio tetraédrico					
2	$\{\text{Ca}^{2+}_{2,96(1)} \text{Fe}^{2+}_{0,04(1)}\} [\text{Ti}^{4+}_{0,90(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,65(2)}$ $\text{Fe}^{2+}_{0,20(1)} \text{Mg}^{2+}_{0,16(1)}] (\text{Si}^{4+}_{2,43(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,49(6)} \text{Al}^{3+}_{0,13(1)}) \text{O}^{2-}_{12}$	0,0287	0,0902	1,993	17
3	$\{\text{Ca}^{2+}_{2,98(1)} \text{Fe}^{2+}_{0,04(1)}\} [\text{Ti}^{4+}_{1,02(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,65(2)}$ $\text{Fe}^{2+}_{0,20(1)} \text{Mg}^{2+}_{0,16(1)}] (\text{Si}^{4+}_{2,23(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,49(6)} \text{Al}^{3+}_{0,13(1)}) \text{O}^{2-}_{12}$	0,0182	0,0503	1,121	20
Mg²⁺ no sítio octaédrico e Al³⁺ no sítio octaédrico					
2	$\{\text{Ca}^{2+}_{2,96(1)} \text{Fe}^{2+}_{0,04(1)}\} [\text{Ti}^{4+}_{0,90(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,65(2)}$ $\text{Fe}^{2+}_{0,20(1)} \text{Mg}^{2+}_{0,16(1)} \text{Al}^{3+}_{0,13(1)}] (\text{Si}^{4+}_{2,43(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,49(6)}) \text{O}^{2-}_{12}$	0,0198	0,0592	1,310	17
3 ^(a)	$\{\text{Ca}^{2+}_{2,98(1)} \text{Fe}^{2+}_{0,04(1)}\} [\text{Ti}^{4+}_{1,00(1)} \text{Fe}^{3+}_{0,65(2)} \text{Fe}^{2+}_{0,20(1)}$ $\text{Mg}^{2+}_{0,16(1)} \text{Al}^{3+}_{0,13(1)}] (\text{Si}^{4+}_{2,49(1)} \text{Fe}^{3+}_{0,49(6)}) \text{O}^{2-}_{12}$	0,0182	0,0506	1,129	20
Mg²⁺ no sítio tetraédrico e Al³⁺ no sítio octaédrico					
2	$\{\text{Ca}^{2+}_{2,96(1)} \text{Fe}^{2+}_{0,04(1)}\} [\text{Ti}^{4+}_{0,90(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,65(2)} \text{Fe}^{2+}_{0,20(1)}$ $\text{Al}^{3+}_{0,13(1)}] (\text{Si}^{4+}_{2,43(3)} \text{Fe}^{3+}_{0,49(6)} \text{Mg}^{2+}_{0,16(1)}) \text{O}^{2-}_{12}$	0,0290	0,0865	1,917	17
3	$\{\text{Ca}^{2+}_{?} \text{Fe}^{2+}_{0,04(1)}\} [\text{Ti}^{4+}_{?} \text{Fe}^{3+}_{0,65(2)} \text{Fe}^{2+}_{0,20(1)} \text{Al}^{3+}_{0,13(1)}]$ $(\text{Si}^{4+}_{?} \text{Fe}^{3+}_{0,49(6)} \text{Mg}^{2+}_{0,16(1)}) \text{O}^{2-}_{12}$	Refinamento instável			

Nota: 1 – refinamento com resultados da microsonda e espectrometria Mössbauer e, fatores de espalhamento para íons
2 – mesmo que o refinamento 1 mas com alocação de Mg²⁺ e Al³⁺
3 – mesmo que o refinamento 2 mas com parâmetros de ocupação de Ca²⁺, Ti⁴⁺ e Si⁴⁺ livres
^(a) modelo escolhido

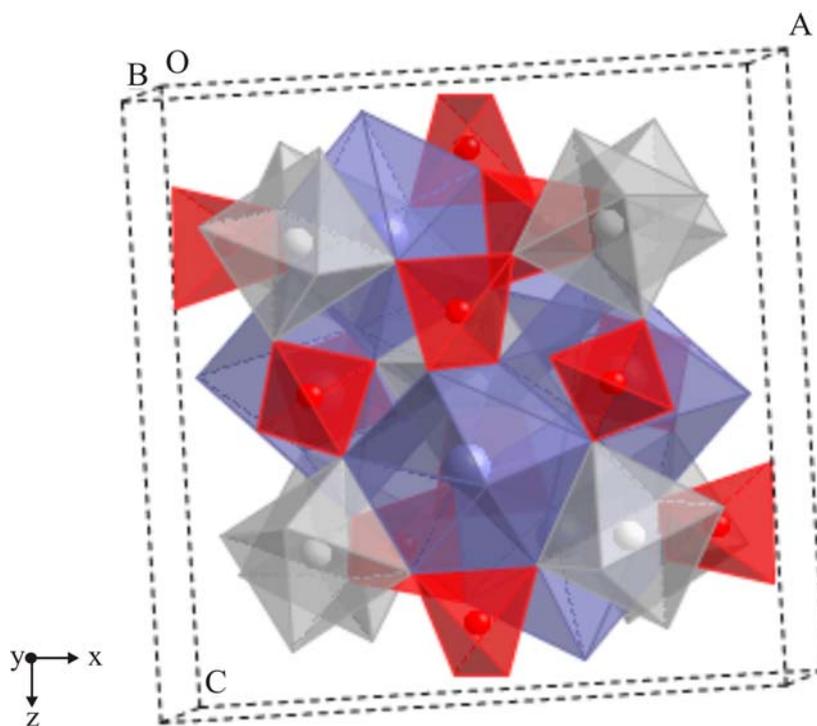


Figura IV.15: Representação da cela unitária da Ti-granada de Tapira: em azul são representados os dodecaédros; em cinza claro os sítios de ocupação octaédrica; e em vermelho os sítios tetraédricos (CrystalMaker® 2007).

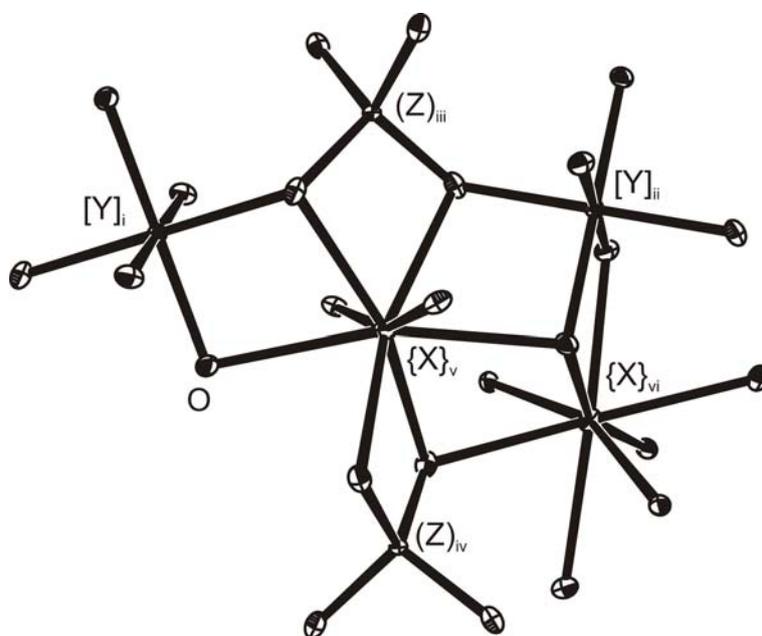
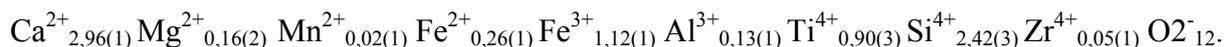


Figura IV.16: Parte da cela unitária da amostra de Ti-granada mostrando o esqueleto dos poliedros: {X} dodecaédros; [Y] octaédros e (Z) tetraédricos - [códigos de simetria: (i) $-x + 1/2, -y, + 1/2$; (ii) $-x + 1/2, y, -z$; (iii) $y + 1/2, z, -x + 1/2$; (iv) y, z, x ; (v) $-z, -x, -y$; (vi) $-x, y, + 1/2$] – representação do ORTEP (Farrugia 1997).

IV.4 – Conclusões

As análises químicas mostraram que o mineral Ti-granada contém em sua estrutura, principalmente, Si, Ti, Al, Fe, Mg e Ca. Zr e Mn estão presentes, mas em baixas quantidades. Devido à presença de cálcio, a Ti-granada é classificada como pertencente à série das ugranditas. A percentagem em mol dos membros finais na solução sólida indicou 60,6% mol de Ti-granadas, sendo seguida de andradita e grossulária. A fórmula química de acordo com a análise química por Microsonda eletrônica é:



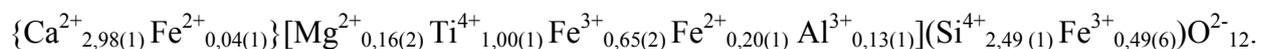
Algumas correlações foram obtidas das análises químicas e com isso, algumas inferências sobre a distribuição catiônica puderam ser feitas: correlação entre Al^{3+} e Si^{4+} indica que ambos podem ocupar o mesmo sítio; correlação entre Mg^{2+} e Ca^{2+} , também, indica haver substituição entre esses dois cátions; correlação entre Mg^{2+} e Ti^{4+} , a qual cogita sobre a substituição entre ambos; e finalmente a correlação entre Si^{4+} e Ti^{4+} .

Os espectros Mössbauer mostraram a presença tanto de Fe^{2+} quanto de Fe^{3+} . O espectro obtido à temperatura ambiente indicou presença de ferro férrico no sítio dodecaédrico e delocalização eletrônica deste com o ferro ferroso do sítio octaédrico, o qual também está evidenciado no sítio tetraédrico. Com isso, o espectro foi obtido a 110 K, o qual devido ao desdobramento das linhas ressonantes ficou clara a presença de Fe^{2+} nos sítios de ocupação, dodecaédrico e octaédrico, assim como também confirmou as alocações de Fe^{3+} nos sítios octaédrico e tetraédrico, e manteve a delocalização eletrônica entre ferro ferroso octaédrico e ferro férrico dodecaédrico.

As análises de infravermelho e TG mostraram que a Ti-granada de Tapira é um mineral anidro. Ademais, o infravermelho mostrou que o Ti^{4+} ocupa o sítio octaédrico e, portanto, sua correlação com Si^{4+} , deve ser entendida como a necessidade do cristal manter sua neutralidade elétrica. A interpretação dos padrões de difração da difração de raios X da amostra pulverizada, antes e depois de feita a TG, caracterizaram a Ti-granada, por comparação com amostra de referência, e também indicaram presença de alguns picos espúrios referentes a morimotoíta, andradita e hidroxiapatita. Infelizmente, devido à baixa intensidade dos picos, o padrão de difração do resíduo da TG não teve seus picos totalmente identificados. Ademais, a mistura observada por Locock *et al.* (1995) não foi constatada no padrão de difração da Ti-granada de Tapira quando aquecida a 900° C.

A difração de raios X em monocristal foi fundamental para se definir a correta distribuição catiônica da Ti-granada. Sendo assim, de acordo com a análise química e os resultados das espectroscopias Mössbauer e IV, o primeiro refinamento foi feito considerando-se os elementos majoritários, Ca^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} e Si^{4+} . Posteriormente Mg^{2+} e Al^{3+} foram adicionados. Foram propostos modelos com o íon magnésio alocado tanto no sítio octaédrico quanto no sítio tetraédrico.

O melhor modelo obtido foi aquele em que Mg^{2+} ocupa o sítio octaédrico. Assim como também modelos com Al^{3+} alocado nos sítios octaédrico e tetraédrico. O melhor modelo foi aquele com esse elemento na coordenação octaédrica. As ocupações dos elementos majoritários nos sítios octaédrico e tetraédrico foram refinadas e observa-se semelhança entre os valores obtidos pelas análises químicas, o que vem comprovar a estabilidade do cristal. A fórmula proposta para a Ti-granada de Tapira, com sua distribuição catiônica, pode então ser apresentada como:



Como pode ser observado pelos padrões de difração de raios X em policristal, existem outras fases minerais ricas em titânio. Esse fato vem corroborar com a diferença em fórmula química proposta para a Ti-granada de Tapira por análise por Microsonda eletrônica e refinamento de monocristal.

IV.5 – Referências

- Abrahams, S.C. e Geller, S. (1958) Refinement of the structure of a grossularite garnet. *Acta Crystallographica* 11: 437-441.
- Abreu, S.F. (1973) Recursos Minerais do Brasil. Vol. 1, 2^a ed., São Paulo. Ed. Edgard Blücher Ltda.
- Anderson, B.W (1984) A identificação de gemas. Trad. Franco, R.R., del Rey, M., Rio de Janeiro. Ed. Ao Livro Técnico.
- Blessing, R.H. (1995) An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Crystallographica A* 51: 33-38.
- Brand, R.A. (1987) Improving the Validity of Hyperfine Field Distributions from Metallic Alloys. Part I: Unpolarized Source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics B28*: 398-405.
- Brod, J.A., Gaspar, J.C., Diniz-Pinto, H.S. e Junqueira-Brod, T.C. (2003) Spinel chemistry as an indicator of crystal fractionation and liquid immiscibility in the Tapira Alkaline-Carbonatite Complex, Minas Gerais, Brazil. 8th International Kimberlite Conference Long Abstract. Vancouver, Canada.
- Brueckner, H.K., Cuning, D., Alkmin, F.F. e Marshak, S. (2000) Tectonic implications of Precambrian Sm-Nd dates from the southern São Francisco Craton and adjacent Araçuí and Ribeira belts, Brazil. *Precambrian Research* 99 (3-4): 255-269.
- Cantatore, J.L e Kriegel, D.A. (2004) Laser surgery: an approach to the pediatric patient. *Journal of the American Academy of Dermatology* 50: 165-184.
- Carda, J., Monros, G., Esteve, V. e Amigo, J.M. (1994) Cation distribution by powder X-ray diffraction in uvarovite-grossularite garnets solid solutions synthesized by sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry* 108: 24-28.
- Chakhmouradian, A.R. e McCammon, C.A. (2005) Schorlomite: a discussion of the crystal chemistry, formula and inter-species boundaries. *Physics and Chemistry of Minerals* 32: 277-289.
- Coppens, P. (1997) X-ray charge densities and chemical bonding. Oxford. Oxford University Press.
- Corman, G.S. (1991) Creep of yttrium-aluminum-garnet single-crystals. *Journal of Materials Science Letters* 12(6): 379-382.
- Creagh, D.C. e Hubbell, J.H. (1995) X-ray absorption (or attenuation) coefficients. In A.J.C. Wilson, Ed., *International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables*, 883 p. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London.
- Creagh, D.C. e McAuley, W.J. (1995) X-ray dispersion corrections. In A.J.C. Wilson, Ed., *International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables*, 883 p. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London.

- CrystalMaker® for Windows Demo, version 1.4.5 (2007) CrystalMaker Software Ltd, UK.
- Crystallographica Search-Match (1996-1999) Oxford Cryosystems, UK.
- Del Lama, E.A., Zanardo, A., Oliveira, M.A.F. e Morales, N. (2000) Exhumation of high-pressure granulites of the Guaxupé Complex, southeastern Brazil. *Geological Journal* 35(3-4): 231-249.
- Duisenberg, A.J.M. (1992) Indexing in Single-crystal Diffractometry with an Obstinate List of Reflections. *Journal of Applied Crystallography* 25: 92-96.
- Duisenberg, A.J.M., Kroon-Batenburg, L.M.J. e Schreurs, A.M.M. (2003) An Intensity Evaluation Method: *EVAL-14*. *Journal of Applied Crystallography* 36: 220-229.
- Durán, S., Zato, M. (2001) Erbium:YAG laser emulsification of the cataractous lens. *Journal of Cataract and Refractive Surgery* 27(7): 1025-1032.
- Eeckout, S.G, Castañeda, C., Ferreira, A.C.M., Sabioni, A.C.S., de Grave, E. e Vasconcelos, D.C.L (2002) Spectroscopic studies of spessartine from Brazilian pegmatites. *American Mineralogist* 87: 1297-1306.
- Enraf-Nonius (2000). *COLLECT*. Enraf-Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Eppler, W.R. e Kryder, M.H. (1995) Garnets for short-wavelength magneto-optic recording. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 56(11): 1479-1490.
- Farrugia, L.J. (1997) ORTEP-3 for Windows version 1.08 (1997-2005). *Journal of Applied Crystallography* 30:565.
- Farrugia, L.J. (1999) *WinGX* suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography* 32:837-838.
- Furuya, A., Yoshikawa, H., Tanabe, T., Yamamoto, M., Tailhades, P., Bouet, L., Despax, C., Presmanes, L. e Rousset, A. (1999) Magneto-optical properties of a sputtered Bi-substituted Dy-Fe garnet-ferrite/hematite bilayer. *Journal of Applied Physics* 85(8): 5106-5108.
- Geschwind, S. (1961) Paramagnetic resonance of Fe^{3+} in octahedral and tetrahedral sites in yttrium gallium garnet (YGaG) and anisotropy of yttrium iron garnet (YIG). *Physical Review* 121(2): 363-374.
- Hartmann, L. (1991) Condições de metamorfismo no Complexo Granulítico Santa Maria Chico, RS. *Revista Brasileira de Geociências* 21: 107-113.
- Henmi, C., Kusachi, I. e Henmi, K. (1995) Morimotoite, $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{2+}\text{Si}_3\text{O}_{12}$. A new titanian garnet from Fuka Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine* 59: 115-120.
- Hofmeister, A.M. e Chopelas, A. (1991) Vibrational Spectroscopy of End-Member Silicate Garnets. *Physics and Chemistry of Minerals* 17: 503-526.
- Huggins, F.E., Virgo, D. E Huckenholz, H.G. (1977) Titanium-containing silicate garnets. I. The distribution of Al, Fe^{3+} , and Ti^{4+} between octahedral and tetrahedral sites. *American Mineralogist* 62: 475-490.

- Iwanuch, W., Matsyuk, S.S. e Taran, M.N. (1999) Espectros ópticos de absorção e dados colorimétricos de granadas gemológicas da bacia do rio Santo Inácio, município de Coromandel-MG. *Revista Brasileira de Geociências* 29: 491-496.
- Jaffe, H.W. (1951) The role of yttrium and other minor elements in the garnet group. *American Mineralogist* 36: 133-155.
- Jaffe, H.W. (1988) *Crystal chemistry and refractivity*. 1^a edição, Cambridge University Press, Cambridge.
- Keller, U., Hibst, R., Geurtsen, W., Schilke, R., Heidemann, D., Klaiber, B. e Raab, W.H.M. (1998) Erbium:YAG laser application in caries therapy. Evaluation of patient perception and acceptance. *Journal of Dentistry* 26(8): 649-656.
- Kharton, V.V., Shaula, A.L., Naumovich, E.N., Vyshatko, N.P., Marozau, I.P., Viskup, A.P. e Marques, F.M.B. (2003) Ionic transport in $Gd_3Fe_5O_{12}$ and $Y_3Fe_5O_{12}$ – based garnets. *Journal of Electrochemical Society* 150(7): J33-J42.
- Klein, C. e Hurlbut Jr., C.S. (1999) *Manual of Mineralogy*, 21st ed., revised. New York. John Wiley & Sons, Inc.
- Kühberger, A., Fehr, T., Huckenholz, H.G. e Amthauer, G. (1989) Crystal chemistry of a natural schorlomite and Ti-andradites synthesized at different oxygen fugacities. *Physics and Chemistry of Minerals* 16:734-740.
- Locock, A., Luth, R.W., Cavell, R.G., Smith, D.G.W. e Duke, M.J.M. (1995) Spectroscopy of the cation distribution in the schorlomite species of garnet. *American Mineralogist* 80: 27-38.
- Lu, J.R., Ueda, K., Yagi, H., Yanagitani, T., Akiyama, Y. e Kaminskii, A.A. (2002) Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics – a new generation of solid state laser and optical materials. *Journal of Alloys and Compounds* 341(1-2): 220-225.
- Madureira-Filho, J.B. (1983) *Determinação física da composição molecular de granadas*. Tese de Doutorado em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Malitesta, C., Losito, I., Scordari, F. e Shingaro, E. (1995) XPS investigation of titanium in melanites from Monte Vulture (Italy). *European Journal of Mineral* 7: 847-858.
- Maslen, E.N., Fox, A.G., and O'Keefe, M.A. (1995) X-ray scattering. In A.J.C. Wilson, Ed., *International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables*, 883 p. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London.
- Milanese, C., Buscaglia, V. Maglia, F. e Anselmi-Tamburini, U. (2004) Disorder and nonstoichiometry in synthetic garnets $A_3B_5O_{12}$ (A = Y, Lu-La, B = Al, Fe, Ga). A simulation study. *Chemistry of Materials* 16: 1232-1239.

- Moore, R.K., White, W.B. e Long, T.V. (1971) Intervalence Electron Transfer Effects in the Spectra of the Melanite Garnets. *American Mineralogist* 56: 826-840.
- Moraes, R., Brown, M., Fuck, R.A., Camargo, M.A. e Lima, T.M. (2002) Characterization and P-T evolution of melt-bearing ultrahigh-temperature granulites: an example from the Anápolis-Itaçu complex of the Brasília fold belt, Brazil. *Journal of Petrology* 42: 1673-1705.
- Morris, C.D., Budde, J.M., Godette, K.D., Kerwin, T.L. e Miller-Jr., J.I. (2002) Palliative management of malignant airway obstruction. *The Annals of Thoracic Surgery* 74: 1928-1933.
- Müntener, O. e Hermann, J. (1994) Titanian andradite in a metapyroxenite layer from the Malenco ultramafics (Italy): implications for Ti-mobility and low oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 116: 627-631.
- Nagle, D.J. e Bernstein, M.A. (2002) Laser-assisted arthroscopic ulnar shortening. *Arthroscopy – The Journal of Arthroscopy and Related Surgery* 18(9): 1046-1051.
- Nascimento, M.A.L., Souza, Z.S., Nascimento, R.S.G. e Galindo, A.C. (2003) Química mineral e evolução petrológica do magmatismo alcalino neoproterozóico do maciço São José de Campestre (RN-PB), extremo NE da província Borborema. *Revista Brasileira de Geociências* 33: 225-236.
- Novak, G.A. e Gibbs, G.V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnets. *The American Mineralogist* 56: 791-823.
- Peterson, R.C., Locock, A.J. e Luth, R.W. (1995) Positional disorder of oxygen in garnet: the crystal-structure refinement of schorlomite. *Canadian Mineralogist* 33: 627-631.
- Rass, I.T. (1997) Morimotoite, a New Titanian Garnet? – discussion. *Mineralogical Magazine* 61:728-730.
- Resende, J.A.L.C e Fernandes, N.G. (2005) X-ray powder refinement of a natural garnet from Diamantina, Minas Gerais, Brazil. *Acta Crystallographica* E61:i265-i267.
- Rez, D., Rez, P., and Grant, I. (1994) Dirac-Fock Calculations of X-ray Scattering Factors and Contributions to the Mean Inner Potential for Electron Scattering. *Acta Crystallographica A* 50: 481-497.
- Russell, J.K., Dipple, G.M., Lang, J.R. e Lueck, B. (1999) Major-element Discrimination of Titanian Andradite from Magmatic and Hydrothermal Environments: an Exemple from the Canadian Cordillera. *European Journal of Mineral* 11: 919-935.
- Scordari, F., Schingaro, E. e Pedrazzi, G. (1999) Crystal chemistry of melanites from Mt. Vulture (Southern Italy). *European Journal of Mineral* 11: 855-869.
- Schwartz, K.B., Nolet, D.A. e Burns, R.G. (1980) Mössbauer spectroscopy and crystal chemistry of natural Fe-Ti garnets. *American Mineralogist* 65: 142-153.

- Shaula, A.L., Karton, V.V. e Marques, F.M.B. (2004) Mixed conductivity of garnet phases based on gadolinium ferrite. *Journal of the European Ceramic Society* 24: 1309-1312.
- Sheldrick, G.M. (1997). *SHELXL-97* – Program for Crystal Structure Analysis. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. e Schneider, T.R. (1997) *SHELXL*: High-resolution Refinement. *Methods of Enzymology* 277: 319-343.
- Silva, A.S., Nunes Neto, B.F., Barbour-Jr., E. e Mello, S.M.G. (2002) Adendo ao Mapa Preliminar de Ocorrências Minerais do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte. Instituto de Geociências Aplicadas, [196-].
- Svisero, D.P. (1981) Chemical-composition and origin of the minerals found in Brazilian diamonds – garnet. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 53(1): 153-163.
- Tarte, P., Cahay, R. e Garcia, A. (1979) Infrared Spectrum and Structural Role of Titanium in Synthetic Ti-Garnets. *Physics and Chemistry of Minerals* 4:55-63.
- Tsagaroyannis, J., Haralambous, K.J., Loizos, Z., Petroutsos, G. e Spyrellis, N. (1996) Gadolinium-iron ferrites: catalytic effect on the water-gas shift reaction. *Materials Letters* 28: 393-400.
- Ulrych, J., Povondra, P., Pivec, E., Rutšk, J. e Sitek, J. (1994) Compositional evolution of metasomatic garnet in melilitic rocks of the Osečná Complex, Bohemia. *Canadian Mineralogist* 32: 637-647.
- Utsunomiya, S., Wang, L.M., Yudintsev, S. e Ewing, R.C. (2002) Ion irradiation-induced amorphization and non-crystal formation in garnets. *Journal of Nuclear Materials* 303: 177-187.
- Valenzuela, R. (1994) *Magnetic Ceramic*. Cambridge. Cambridge University Press.
- VIBRATZ version 2.1 (2006) Shape Software, USA.
- Vlack, S.R.F. e Del Lama, E.A. (2002) Idades Th-U-Pb de monazita e geotermobarometria de rochas metapelíticas de alto grau do sistema orogênico Itabuna-Salvador-Curuçá, BA, Brasil: um estudo em microsonda eletrônica. *Geologia USP: Série Científica* 2: 9-22.
- Watterson, J.D., Girvan, A.R., Beiko, D.T., Nott, L., Wollin, T.A., Razvi, H. e Denstedt, J.D. (2002) Ureteroscopy and holmium:YAG laser lithotripsy: an emerging definitive management strategy for symptomatic ureteral calculi in pregnancy. *Urology* 60(3): 383-387.
- Waychunas, G.A. (1987) Synchrotron radiation XANES spectroscopy of Ti in minerals: effects of Ti bonding distances, Ti valence, and site geometry on absorption edge structure. *American Mineralogist* 72: 89-101.
- WEB MINERAL: <http://webmineral.com/data/Schorlomite.shtml> (acesso dia 03 de dezembro de 2007).

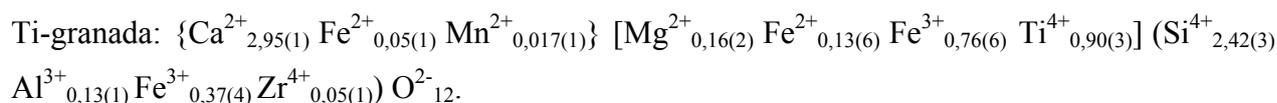
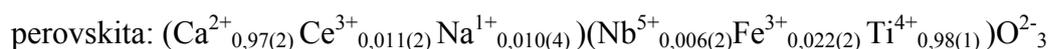
- Winchell, H. (1958) The composition and physical properties of garnets. *American Mineralogist* 43: 595-600.
- Wu, G. e Mu, B. (1986) The Crystal Chemistry and Mössbauer Study of Schorlomite. *Physics and Chemistry of Minerals* 13:198-205.
- Yeo, C.Y., Tam, S.C., Jana, S. e Lau, M.W.S. (1994) Technical review of the laser drilling of aerospace materials. *Journal of Materials Processing Technology* 42(1): 15-49.

Capítulo V: Conclusões

V.1 – Conclusões gerais

Tanto os cristais de perovskita quanto os cristais de Ti-granada, do Complexo Carbonatítico de Tapira, apresentam-se com forma definida e em sua maioria octaédricos. As perovskitas têm cor cinza claro enquanto os cristais de Ti-granada são cinza escuro.

As análises químicas da perovskita indicaram presença de diversos elementos químicos que podem ser decorrente de contaminantes, entretanto, deve-se lembrar que este mineral foi quimicamente analisado tanto em grão (ME) quanto pulverizado (FRX e ICP-OES), nesse caso podendo ter sido a amostra contaminada por incrustações na superfície dos cristais ou mesmo por micro-inclusões. Elementos do grupo dos lantanídeos foram observados na estrutura da amostra de perovskita. As análises químicas de Ti-granada foram realizadas apenas em grãos do mineral e, com exceção do fósforo, magnésio, alumínio, silício, cálcio, titânio, manganês, ferro e zircônio estão na estrutura do mineral. A presença dos elementos Ca e Ti é comum na estrutura de ambos minerais. Vale ressaltar que a perovskita é reconhecidamente um hospedeiro natural desses elementos. Com base nas análises químicas as fórmulas químicas, para ambos minerais são:

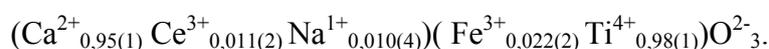


Análises de Mössbauer da amostra de perovskita não apresentaram resultados satisfatórios, o que decorre do fato do elemento ferro estar em baixa quantidade na estrutura do mineral. Entretanto, para a amostra de Ti-granada, as análises tanto à temperatura ambiente quanto a 110 K, indicaram presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Fe^{2+} é presente em dois possíveis sítios de ocupação da estrutura do mineral, dodecaédrico e octaédrico, enquanto Fe^{3+} está presente nos sítios octaédrico e tetraédrico, havendo delocalização eletrônica $[\text{Fe}^{3+}] \rightleftharpoons \{\text{Fe}^{2+}\}$.

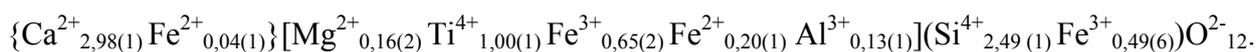
Análises da microsimetria da perovskita revelaram que o poliedro de coordenação do TiO_6 é praticamente perfeito, enquanto o do CaO_{12} é bastante disforme. Entretanto, cálculos dos ângulos de distorção do poliedro indicaram que os octaedros TiO_6 encontram-se inclinados uns com relação aos outros, o que pode contribuir para a distorção do poliedro de coordenação 12 (CaO_{12}). No caso da amostra de Ti-granada, as análises de infravermelho foram úteis quanto ao sítio de ocupação do titânio. Existe grande controvérsia quanto a localização desse elemento nas estruturas de Ti-granadas, assim como também de seu correto estado de oxidação. No caso da Ti-granada de Tapira foi possível alocar o Ti^{4+} no sítio octaédrico. Ademais, as análises de infravermelho mostraram que ambos minerais são anidros.

A interpretação dos padrões de difração de raios X das amostras pulverizadas indicaram picos de prováveis materiais contaminantes, tanto no padrão de difração da perovskita quanto no da

Ti-granada. No padrão de difração da perovskita os picos intrusos têm baixa intensidade, o que dificultou a interpretação dos mesmos e por não ser esse o escopo dessa tese, não foi dispensada maior atenção a eles. Na amostra de Ti-granada os picos intrusos, da amostra não aquecida pela análise de TG, foram identificados como hidroxiapatita, fluorapatita, flogopita, morimotoíta e andradita, esses dois últimos pertencentes ao grupo das granadas. As análises de difração de raios X em monocristal foram utilizadas para a determinação das estruturas e refinamento das mesmas, com o intuito de se definir a correta distribuição catiônica dos minerais. No caso da perovskita decorrente da baixa quantidade dos elementos substituintes, os refinamento dos diferentes modelos propostos não mostraram diferenças estatísticas de R, wR e S significativas. Então, com base nas estruturas da lopartia e latrappita, o modelo proposto e escolhido é aquele que apresenta os substituintes (Na, Ce) no sítio A e Fe no sítio B. Sendo assim, a melhor fórmula química proposta para a perovskita analisada é:



A distribuição catiônica, com utilização dos dados de DRX em monocristal da Ti-granada, foi feita com base nas correlações das análises químicas observadas, as quais mostraram correlação entre Mg^{2+} tanto com o Ca^{2+} quanto com o Ti^{4+} , entre Si^{4+} e Al^{3+} , além de Ti^{4+} e Si^{4+} ; nos espectros Mössbauer, que mostrou presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} em dois sítios de ocupação; nas análises de IV, as quais descartaram a presença de Ti^{4+} no sítio tetraédrico. Desta forma, apenas o sítio de ocupação do Mg^{2+} não estava definido, o que foi conseguido por modelos nos refinamentos. Os valores mais baixos de R, wR e S foram obtidos para o refinamento do modelo com Mg^{2+} alocado no sítio octaédrico. Desse modo, a fórmula proposta para a Ti-granada de Tapira é:



A distribuição catiônica de ambos minerais, aqui apresentadas, podem ser validadas pela pouca diferença observada nos valores das ocupações dos íons majoritários quando comparada a fórmula proposta pelas análises químicas e aquelas obtidas pelo refinamento da estrutura. Ademais esses resultados fornecem carga catiônica total de +5,95(3) para a perovskita, e de +24,5(4) para a Ti-granada, de modo que manteve a neutralidade elétrica dos respectivos cristais.

Apêndices

Apêndice A – Aspectos geológicos da região de Tapira, Minas Gerais

O Complexo alcalino de Tapira localizado no oeste do Estado de Minas Gerais (19°52' latitude sul e 46°50' longitude oeste), na cidade de Tapira, 37 Km ao sul de Araxá (Figura A.1), tem área total de 36 Km² (Vieira 1997) e faz parte dos complexos alcalinos plutônicos portadores de carbonatito da Província Ígnea do Alto Paranaíba (Brod 1999).

A intensa atividade magmática ultramáfica alcalina do final do Cretáceo originou as rochas formadoras dos Complexos de Tapira, Salitre, Araxá e Serra Negra (Estado de Minas Gerais) e Catalão I e II (Estado de Goiás). Estes complexos são formados por bebedouritos, piroxenitos, peridotitos, dunitos, sienitos foscoriticos e carbonatitos.

O complexo de Tapira contém depósitos de fosfato, titânio e elementos do grupo dos lantanídeos formados por intemperismo a partir das rochas magmáticas primárias. As encaixantes do complexo são metassedimentos do Grupo Canastra com intercalações de calcário dolomítico com ou sem grafita e quartzo. O nível superior é constituído por xisto e sericita, com percentagens variáveis de muscovita, clorita, quartzo, grafita, pirita e granada, lentes de calcário e filito. Esses litotipos estão afetados por fenitização localizada, nas proximidades imediatas do complexo alcalino (Brod 1999).



Figura A.1: Mapa de localização da cidade de Tapira no Estado de Minas Gerais – Brasil.

A descoberta do Complexo de Tapira data de 1894, por Hussak, e desde então, trabalhos diversos de exploração mineral têm sido ativos na região, destacando-se mineralizações de fosfato, titânio, nióbio, elementos do grupo dos lantanídeos leves e vermiculita. No início da década de 1980, foi criada a Superintendência do Titânio – SUTAN, encarregada de pesquisar a viabilidade da

utilização do anatásio (TiO_2) como minério de titânio e a caracterização das fases mineralógicas portadoras de elementos do grupo dos lantanídeos leves (Vieira 1997).

A presença de rochas ultrabásicas melanocráticas é marcada por piroxenitos, peridotitos e dunitos; além de carbonatitos dolomíticos, os quais ocorrem em veios ou bolsões; sienitos, traquitos, lamprófiros, silexitos e uncomphagrito, em menor quantidade.

A perovskita aparece como constituinte dos piroxenitos, tendo como produto de alteração a titanita. Está associada a olivina, apatita, piroxênio (diopsídio, aegirina augítica, augita diopsídica e salita), schorlomita, magnetita, flogopita e biotita (Vieira 1997). Nos uncomphagritos, que são rochas plutônicas, a perovskita ocorre associada a melilita, piroxênio, opacos, apatita, calcita, anatásio, melanita e flogopita (Guimarães *et al.* 1980).

Os demais litotipos são constituídos principalmente por magnetita, apatita, olivina, calcita e dolomita, como carbonatos, pirita, piroxênio, principalmente diopsídio, anfibólio, granada, feldspato alterado e micas. O manto de intemperismo e as zonas de mineralização são marcados por corpos ricos em fosfato, titânio e níveis silicosos, os quais formam corpos individualizados, raramente preenchendo fraturas. Foram gerados por processos supergênicos de solubilização e precipitação da sílica presente em silicatos primários. Nos processos secundários de silicificação, a deposição da sílica se manifesta sob a forma de calcedônia, quartzo neoforado e tridimita de baixa temperatura (Vieira 1997). O perfil de alteração pode ser dividido em cinco porções básicas. Nos dois primeiros intervalos superiores, o primeiro com espessura de 40 a 50 m, junto aos níveis mais lixiviados, é observada a presença de anatásio, derivado principalmente da perovskita por intemperismo; e o segundo entre 10 e 30 m, o anatásio ocorre associado a fosfatos crandalíticos, vários grãos, com textura cavernosa apresentam restos de perovskita e inclusões de apatita (Vieira 1997).

No intervalo mais profundo do perfil de intemperismo observam-se rochas pouco alteradas com espessura entre 15 e 50 m. Presença de minerais primários transformados tanto por processos metassomáticos quanto supergênicos. O anatásio praticamente inexistente, cede lugar à perovskita. Em profundidades superiores a 100 m, no perfil de intemperismo, passam a dominar minerais de cristalização magmática primária. O material carbonatítico, tardio no processo magmático, metassomatizou irregularmente as rochas magmáticas iniciais, resultando novos minerais (sobretudo anfibólio e flogopita), que localmente mascaram a mineralogia original (Vieira 1997). A perovskita não mostra sinais de alteração. A presença local de serpentina indica o caráter ultrabásico primitivo das rochas ígneas.

Apêndice B – Princípios de cristalografia

Sólidos com arranjo interno ordenado, de composição química estequiométrica ou não, são considerados substâncias cristalinas, e recebem a denominação *crystal* quando apresentam arranjo periódico tridimensional de átomos, íons ou moléculas localizados em estruturas elementares (celas unitárias), que se repetem por translação nas três dimensões e são limitadas por parâmetros reticulares $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ e (α, β, γ) .

Os parâmetros reticulares são coincidentes aos eixos x, y e z e podem ser determinados a partir da equação de um plano, cuja normal tenha espaçamento interplanar $d(hkl)$, e esteja relacionada com seus co-senos diretores. O conjunto de planos, no espaço tridimensional, é utilizado para a definição das faces do cristal. O plano é descrito por três números h, k e l , cujos valores são determinados pela interseção de uma reta, a partir do centro, sobre o eixo. Uma vez que estes três números definem as faces do cristal, os índices assumem valores inteiros, e são multiplicados por um denominador comum quando tiverem valores fracionários. Estes índices são denominados índices de Miller (Bloss 1983).

Assim, o espaçamento $d(hkl)$ é aquele que, periodicamente, separa um plano de outro por operação de translação e todos os planos assim definidos fazem parte de uma mesma família. O plano com índices (nh, nk, nl) intersecta $\left(\frac{a}{nh}\right)$, $\left(\frac{b}{nk}\right)$ e $\left(\frac{c}{nl}\right)$ ao longo de x, y e z , respectivamente, e aproxima-se da origem por um fator de $\frac{1}{n}$, e seu espaçamento interplanar é: $d(nh, nk, nl) = \frac{d(hkl)}{n}$.

A correta designação das faces e dos índices de Miller implica a identificação do sólido pela técnica de difração de raios X e proporciona elementos necessários para o reconhecimento da simetria cristalina. A simetria é classificada em sete diferentes sistemas (Tabela II.1), originados a partir de uma operação de simetria aplicada a uma determinada característica do cristal. A operação de simetria mais elementar é a rotação, que pode ser determinada por $\varphi = \frac{360^\circ}{n}$, $n = 1, 2, 3, 4$ e 6 . Nos sistemas cristalinos, apenas cinco são os valores de φ permitidos, o que é entendido pela representação de um retículo pontual de comprimento $a \cos \varphi$:

$$2a = 2a \cos \varphi + ma \quad \Rightarrow \quad \cos \varphi = 1 - \frac{m}{2} \quad \text{eq. II.1}$$

Uma vez que o co-seno é restrito a valores de 1 a -1 , apenas $m = 0, 1, 2, 3$ ou 4 validam a eq. II.1, e os ângulos de repetição são relacionados a estes valores de n (Tabela A.1). Ao todo, são descritos 32 grupos pontuais, uma vez que existem 10 possibilidades de localização para os eixos de rotação, próprios ou impróprios, mais 22 combinações, entre eixos e entre eixos e planos de reflexão,

em um retículo cristalino. Outras combinações ou são equivalentes ou geram uma esfera, impossibilitando a reprodução da geometria do cristal (Azaróff 1968; Bloss 1983).

Além das combinações dos eixos, são possíveis, também, relações entre eixos e planos de simetria (reflexão). Eixos de ordem par com um centro de simetria ou inversão geram um plano de simetria perpendicular a ele, o mesmo ocorrendo para a combinação eixo-plano, que resulta em centro de simetria.

O sistema vetorial formado pelos vetores não coplanares \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} (parâmetros reticulares) define o retículo cristalino ou de Bravais, e tem o vetor $\vec{r} = U\vec{a} + V\vec{b} + W\vec{c}$ relacionado a cada ponto da rede, onde U , V e W indicam a direção e definem a forma do retículo. Cada retículo é representado pela cela unitária que descreve, com seus vetores, o paralelogramo de menor volume, e pode ser definida como primitiva (P), centrada (C), corpo centrado (I) ou faces centradas (F).

A derivação gráfica do retículo direto é denominada retículo recíproco, o qual surge das relações dos produtos escalares dos parâmetros reticulares direto. Desta forma, é possível definir um ponto no retículo recíproco por três inteiros fornecendo o deslocamento em unidades de \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* : $h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, em que h , k e l = inteiros. Esses vetores mantêm relação com os vetores do retículo direto e definem sua magnitude e direção:

$$\begin{array}{lll} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1 & \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 1 & \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 & \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1 \end{array}$$

No retículo recíproco, a distância entre o ponto hkl é inversamente proporcional ao espaçamento interplanar $d(hkl)$ correspondente no retículo direto: $d^*(hkl) = \frac{K}{d(hkl)}$, na qual $K =$

constante; e o vetor $d^*(hkl) = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$.

Tabela A.1: Sistemas cristalinos.

Sistema Cristalino	Eixo de rotação	Relação dos parâmetros de rede
cúbico	04 ternários (3) inclinados a $54^{\circ}44'$ aos eixos x, y e z	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
tetragonal	quaternário (4 ou $\bar{4}$), ao longo do eixo z	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
	$n = 2$ $\varphi = 90^{\circ}$	
ortorrômbico	03 binários (2 ou $\bar{2}$), mutuamente perpendiculares e ao longo dos eixos x, y e z	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
	$n = 4$ $\varphi = 180^{\circ}$	
trigonal	ternário (3 ou $\bar{3}$), ao longo do eixo z	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ e $\gamma = 120^{\circ}$
	$n = 3$ $\varphi = 120^{\circ}$	
hexagonal	senário (6 ou $\bar{6}$), ao longo do eixo z	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ e $\gamma = 120^{\circ}$
	$n = 1$ $\varphi = 60^{\circ}$	
monoclínico	binário (2 ou $\bar{2}$), ao longo do eixo y	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$ e $\beta \neq 90^{\circ}$ ou 120°
	$n = 4$ $\varphi = 180^{\circ}$	
triclínico	monário (1 ou $\bar{1}$)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$ ou 120°
	$n = 0$ $\varphi = 360^{\circ}$	

Apêndice C – Fluorescência de raios X (FRX)

O emprego de diferentes técnicas de excitação possibilita, aos elementos químicos em geral, a emissão de luz na região do espectro eletromagnético correspondente aos raios X (de 0,1 a 100 Å). Em condições adequadas, as radiações produzidas podem ser utilizadas para identificação e estimativa de concentrações de elementos em amostras de minerais e rochas. Na espectrometria por fluorescência, o processo de excitação está associado à irradiação da amostra por um feixe de raios X primário.

Linhas de emissão de raios X resultam de transições entre elétrons situados em níveis energéticos distintos dentro da estrutura atômica do elemento. Para que as transições ocorram é imprescindível a existência de elétrons com energia suficiente para provocar a ejeção de outros, dispostos mais internamente, resultando em vacâncias na camada K (ou em outra mais externa,

dependendo do nível energético do elétron incidente). O preenchimento dessas vacâncias processa-se pela migração de elétrons de camadas mais internas, com transições acompanhadas de emissão de um quantum de energia, na forma de radiação equivalente à diferença de potencial entre os dois níveis energéticos bem definidos.

A energia ou comprimento de onda do fóton emitido é fixa, de modo que átomos de um mesmo elemento emitem radiação correspondente com o mesmo comprimento de onda, enquanto diferentes elementos emitem radiação em comprimentos de onda distintos, para uma mesma transição eletrônica.

A intensidade relativa das linhas espectrais é função da corrente de fluxo e da voltagem aplicadas ao tubo de raios X. Para uma mesma série de linhas, a intensidade varia de maneira sistemática com o número atômico, à exceção da razão $\frac{K\alpha_2}{K\alpha_1} \approx \frac{1}{2}$.

Como a emissão ocorre em todas as direções, torna-se necessário o auxílio de dispositivos especiais (colimadores) para selecionar a radiação, transformando-a em um feixe de raios X paralelos, o qual incide sobre a superfície plana de um cristal analisador de composição química definida, quebrado paralelamente à direção dos planos de difração em uso. Esses raios X difratados pelo cristal obedecem a lei de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$.

As vantagens da técnica podem ser resumidas em simplicidade do espectro, comportamento previsível dos elementos, exatidão e precisão das análises, limite de sensibilidade da ordem de partes por milhão, ampla capacidade de detecção (é possível identificar elementos desde Na, $Z = 11$ até U, $Z = 92$, excetuando gases nobres, CO_2 e F), versatilidade analítica (amostras na forma líquida, sólida ou pulverizada) e caráter não destrutivo (Dutra e Gomes 1984).

Apêndice D – Microsonda Eletrônica (ME)

A ME é utilizada para análises de caracterização química de minerais e outros compostos por meio do espectro característico de emissão de raios X gerado pelo bombardeamento da amostra com um feixe de elétrons. O método apresenta alta resolução espacial (diâmetro inferior a $1\mu\text{m}$) em determinações qualitativas, semiquantitativas e quantitativas, realiza análises *in situ* (em cristais, seções ou lâminas polidas) e propicia a visualização da amostra durante a análise, permitindo correlação entre composição química e morfologia. O equipamento pode trabalhar em dois modos distintos:

- Dispersão de comprimento de onda (WDS): empregado para análises quantitativas pontuais, que requer o emprego de espectrômetros, cristais analisadores, contadores e componentes eletrônicos

associados. Por ser postulado na lei de Bragg, à variação de θ (ângulo de incidência da radiação) selecionam-se diferentes valores de λ que, pela combinação de diferentes cristais analisadores, varia entre 1 e 100 Å. Assim, a radiação K tem como limite superior a detecção do elemento Br ($Z = 35$), a L cobre o intervalo até o Bi ($Z = 83$), o espectro M ocupa-se da análise de elementos com $Z > 83$;

- Dispersão de energia (EDS): permite a operação no modo estático ou de varredura da amostra. É utilizada para análises qualitativas de minerais, identificação de fases, lamelas de exsolução e zoneamento.

As maiores vantagens são rapidez na execução da análise, inexistência de interferências por linhas de ordem de difração mais altas, minimização dos problemas de focalização face à eliminação de cristais de difração, ausência de efeitos térmicos na amostra e maior intensidade da radiação produzida. Por outro lado, baixa resolução de energia do sistema permite superposição de picos, principalmente dos elementos leves, cujos limites de detecção e valores de *background* são maiores, e resulta em baixas razões pico/ radiação de fundo.

Apêndice E – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

O ICP (plasma indutivamente acoplado) associado a um espectrômetro de emissão óptica (OES) surgiu na década de 60 como excelente técnica para análises de materiais geológicos por permitir baixo limite de detecção, boa precisão e exatidão, efeito de matriz reduzido e potencialidade para analisar quase todos os elementos químicos, exceto halogênios, gases nobres, oxigênio e nitrogênio.

Apêndice F – Espectroscopia Mössbauer

Em 1957, o físico alemão Rudolf Ludwig Mössbauer descobriu o fenômeno de absorção gama ressonante sem recuo nuclear, ou Espectroscopia Mössbauer. Esta técnica tem o isótopo ^{57}Fe como principal sonda, decorrente de suas propriedades nucleares favoráveis e de sua abundância isotópica natural. Conceitualmente é possível distinguir propriedades físicas e químicas do ferro na estrutura de minerais, como estado de oxidação, simetria de coordenação e estrutura magnética, com base em parâmetros hiperfinos medidos. Esses parâmetros refletem a ação de um campo magnético, um gradiente de campo elétrico ou de uma densidade de carga eletrônica sobre o núcleo sonda (Fabris e Coey 2002).

O princípio da absorção ressonante de radiação eletromagnética é parecido com a absorção óptica (eletrônica) demonstrada em 1904 pelo físico Robert W. Wood. Esse pesquisador usou vapores de sódio sob excitação de chama como emissor de radiação e um bulbo contendo vapores com átomos de sódio eletronicamente não-excitados, que se encontravam na linha do feixe óptico gerado. Ao passar para o bulbo, o decaimento do sódio excitado pela chama era absorvido pelo sódio não-excitado, de modo a promover transição eletrônica de excitação e reemissão do fóton óptico fluorescente direcionado de modo aleatório.

A ressonância observada por Mössbauer deve-se à existência da emissão livre de recuo, pelo núcleo atômico inserido em uma matriz de um sólido. Para a fração de núcleos atômicos que não sofre recuo, a energia é transferida para toda a matriz do sólido, não ao núcleo emissor isoladamente.

A proporção de núcleos que se mantêm fixos na emissão gama depende da energia da transição, da natureza do sólido e da temperatura. A probabilidade de ressonância depende ainda da largura natural da linha (ou do tempo de vida do nível excitado, envolvido na transição nuclear de interesse).

Para a absorção ressonante de emissões (gama) nucleares o fator que dificultava sua quantificação era a escala de energia da radiação, com fundamentos em Física Quântica. Na reemissão do fóton óptico do sódio, a energia de transição E_o (correspondente à energia E do fóton da radiação eletromagnética) é igual a 2,10 eV, enquanto a transição nuclear tem energia da ordem de 5000 vezes maior. Assim, com as altas energias do fóton nuclear, o sistema emissor recua, no intuito de conservar a quantidade de movimento nuclear (*momentum*, $p = mv$).

No caso do átomo livre, o recuo ocorre com energia $E_R = \frac{E_o^2}{2mc_o^2}$, em que m = massa do átomo emissor, em unidade de massa atômica (u = equivalente à massa do ^{12}C dividida por 12) do isótopo considerado, e c_o = velocidade da luz. Ao comparar os cálculos efetuados para o átomo de ^{23}Na livre, na transição óptica ($E_R = 1,03 \cdot 10^{-10}$ eV) com o mesmo cálculo para a radiação gama do ^{57}Fe ($E_R = 1,96 \cdot 10^{-3}$ eV), observa-se uma diferença da ordem de 10 milhões de vezes.

A conservação do sistema requer que a energia de recuo (E_R) seja transferida, para promover o recuo, às expensas da energia de transição (E_o), e determina a energia do gama emitente ($E\gamma$), a qual é dada por $E\gamma = E_o - E_R$. Na emissão gama nuclear do ^{57}Fe não há diferença significativa entre as energias de transição eletrônica e de gama emitente, entretanto, é suficiente para proibir a ressonância completa. Em um experimento em que um emissor nuclear e um absorvedor de mesma natureza estejam alinhados na direção do feixe gama, para que haja absorção ressonante da radiação, é necessário que o perfil de energia do fóton sobreponha o da transição nuclear, o absorvedor. A sobreposição, entretanto, pode ser parcial, o que resulta em intensidade de ressonância proporcionalmente parcial, a qual é baseada no Princípio da Incerteza de Heisenberg. A sobreposição dos espectros de energia do emissor e do absorvedor resulta na probabilidade de absorção ressonante.

Apêndice G – Espectroscopia Infravermelho (IV)

A região do infravermelho (IV) envolve radiação com comprimento de onda na região entre 12800 a 10 cm^{-1} . Decorrente de suas aplicações e instrumentações, os espectros IV são convenientemente divididos em radiação IV próximo, médio e distante. As medidas no IV próximo têm importante aplicação em análise quantitativa de materiais industriais e agrícolas, e para controle de processos. É utilizado tanto a reflexão difusa quanto medidas de transmissão. O IV médio é mais utilizado para espécies orgânicas e bioquímicas. No início era utilizado principalmente para análises orgânicas qualitativas e determinações de estrutura baseado no espectro de absorção. Atualmente, também tem sido usado para análises quantitativas de amostras complexas, estudos microscópicos de superfície, análises de sólidos por atenuação total de reflectância e reflectância difusa, medidas fotoacústicas, entre outros. O IV distante é utilizado principalmente em estudos de materiais inorgânicos devido à absorção decorrente do estiramento e deformações vibracionais entre átomos metálicos e ligantes orgânicos ou inorgânicos, o que ocorre em frequências menores que 650 cm^{-1} . Ademais, estudos de sólidos inorgânicos têm provido informações úteis sobre energias de rede cristalinas e energias de transição de materiais semicondutores.

Os dados obtidos na espectroscopia IV são analisados em gráficos cuja ordenada é, geralmente, transmitância ou absorbância e a abscissa é número ou comprimento de onda, com unidade em cm^{-1} . A escala linear de número de onda é preferível pois é diretamente proporcional tanto à energia quanto a frequência. A absorção da radiação IV, por ser pouco energética, é confinada a espécies moleculares que tenham pequenas variações de energia entre os vários estados rotacionais e vibracionais. De modo a absorver a radiação IV, a molécula sofre mudança no momento de dipolo como consequência de seu movimento rotacional e vibracional. Apenas assim poderá o campo elétrico alternado da radiação interagir com a molécula e resultar mudanças na amplitude (A) de um de seus movimentos.

Vale ressaltar que, as vibrações são caracterizadas por estiramento ou deslocamento angular. Isto é, um estiramento envolve contínua mudança interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Os deslocamentos são caracterizados por mudança no ângulo entre duas ligações. Interações ou acoplamentos de vibrações podem ocorrer se as mesmas envolverem ligações de um único átomo central. O resultado do acoplamento é a mudança nas características das vibrações envolvidas.

Entretanto, nas análises de espectros IV deve-se quantizar as vibrações para que a análise de fato seja útil. Essa quantização é feita considerando a lei de Hooke ($F = ky$, onde F é a força, k é a constante de força e y o deslocamento), a equação da energia potencial para oscilador harmônico simples ($E = \frac{1}{2} ky^2$, E = energia potencial), a segunda lei de Newton ($F = ma$, onde F é a força, m é a massa e a a aceleração), e algumas relações de derivadas e co-seno. Desse modo, a equação da

frequência natural é: $\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$, onde ν_m é a frequência natural do oscilador mecânico e m a massa. É interessante notar que ν_m depende apenas da massa e da constante de força da mola e independe da energia fornecida ao sistema; isso tem consequência direta na mudança da amplitude, pois essa é dependente da energia. Em sistemas químicos, ex. moléculas, em que mais de uma massa está presente, utiliza-se a massa reduzida (μ): $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$, e a frequência natural:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

O número de possíveis vibrações em uma molécula poliatômica pode ser calculado considerando que três coordenadas são necessárias para alocar um ponto no espaço e que para fixar os três pontos é requerido um conjunto de três coordenadas para cada ponto, totalizando 3N. Cada coordenada corresponde a um grau de liberdade para um dos átomos na molécula poliatômica e por isso, a molécula contendo N átomos é dita como tendo 3N graus de liberdade.

Por definição para o movimento da molécula consideram-se: o movimento da molécula como um todo no espaço (movimento translacional); o movimento rotacional da molécula como um todo ao redor de seu centro gravitacional; e o movimento de cada átomo com relação aos demais, ou seja, a vibração individual. Uma vez que os átomos na molécula movem-se juntos no espaço, a definição do movimento translacional requer três coordenadas e então esse movimento comum requer três dos 3N graus de liberdade. Outros três graus de liberdade são necessários para descrever a rotação da molécula como um todo. Os 3N – 6 graus de liberdade remanescentes envolvem movimento interatômico e representam o número de possíveis vibrações da molécula, e são chamados modos normais de vibração.

As vibrações de moléculas poliatômicas costumam ser analisadas tratando cada modo normal de vibração como um oscilador independente com seus próprios níveis de energia. A energia vibracional total da molécula é então calculada como a soma das energias dos osciladores individuais

$$E = (n_1 + 1/2)h\nu_1 + (n_2 + 1/2)h\nu_2 + \dots + (n_i + 1/2)h\nu_i$$

na qual n é um número natural, chamado de número quântico vibracional, h é a constante de Planck

A introdução da anarmonicidade no estudo do comportamento vibracional de moléculas poliatômicas faz com que os modos normais não possam mais ser tratados como independentes. As regras de seleção, obtidas anteriormente para o caso de uma molécula diatômica, podem ser estendidas a moléculas poliatômicas. Em geral, para que uma vibração seja ativa para absorção de radiação infravermelha, o movimento de vibração deve causar uma mudança no momento de dipolo

mesmo quando a molécula não tenha momento de dipolo permanente (a molécula de CO₂, por exemplo, é apolar e tem duas vibrações ativas no infravermelho).

A complexidade do problema de se estudar o espectro vibracional de moléculas poliatômicas pode ser bastante reduzida quando se exploram as propriedades de simetria das moléculas, o que é feito com o auxílio da teoria matemática dos grupos de simetria.

(<http://w3.ufsm.br/juca/espectroscopia.htm>)

Apêndice H – Análise Termogravimétrica (TG)

“A análise térmica corresponde a um grupo de técnicas através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função de temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura” (ICTAC – IUPAC).

O efeito do calor sobre uma substância pode provocar variações diversas de suas propriedades. Em análise térmica, as variações de massa são medidas através da termogravimetria (TG) enquanto as medidas de variação de energia formam as bases de técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Deste modo, a TG indica quando e o quanto de massa a amostra está perdendo, já as técnicas de DTA e DSC informam se a reação é exotérmica (libera calor) ou endotérmica (absorve calor), sendo que a DSC ainda indica a quantidade de calor envolvido na reação.

Assim, pode ser feita a definição das três técnicas como:

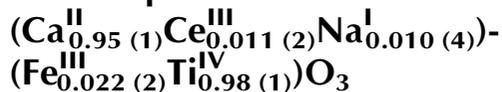
1. TG: é a técnica de análise térmica em que a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é medida em função da temperatura. Para a TG é utilizada uma termobalança, a qual consiste em uma balança de alta precisão, um forno controlado por um programador de temperatura e um registrador;
2. DTA: mede a diferença de temperatura entre a amostra e a referência quando ambos são submetidos a um programa controlador de temperatura;
3. DSC: mede a quantidade de energia absorvida ou liberada pela amostra em função da temperatura ou do tempo. Como consequência direta das medidas de energia, a temperatura precisa da amostra pode ser monitorada em qualquer ponto durante o experimento.

A – Referências

- Brod, J.A. (1999) Petrology and Geochemistry of the Tapira Alkaline Complex, Minas Gerais State, Brazil. *Tese de Doutorado*, Department of Geological Sciences, University of Durhan, 355-360.
- Dutra e Gomes (1984) A fluorescência de raios X na Geologia. *In: Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*, 1ª. ed., coordenação Celso B. Gomes. Pró-Minério, Brasil.
- Fabris, J.D. e Coey, J.M.D. (2002) Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. *In: Alvarez, V.V.H., Schaefer, C.E.G.R., Barros, N.F. de, Mello, J.W.V. de e Costa, L.M. da (eds). Tópicos em Ciências do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 2:47-102.
- Guimarães, I.G.; Amaral, M.A.M. e Garcia, L.A. (1980) Uncompagrito de Tapira. *Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia* 4: 2050-2058. Balneário de Camburiú, SC.
- Vieira, M^a.A. de M. (1997) Complexo Alcalino de Tapira, Minas Gerais: mineralogia e geoquímica da distribuição de terras raras no perfil de intemperismo. *Dissertação de Mestrado*. Instituto de Geociências – Departamento de Geologia, UFMG, Belo Horizonte, MG.
- <http://w3.ufsm.br/juca/espectroscopia.htm> (Prof. José Antônio T. Borges da Costa)

Anexos

Natural perovskite:



Érica G. Gravina, José D. Ayala and Nelson G. Fernandes*

Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, 31270-901 Belo Horizonte, Brazil

Correspondence e-mail: ngfernandes@ufmg.br

Received 16 July 2008; accepted 16 August 2008

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 298$ K; mean $\sigma(I) = 0.000$ Å; some non-H atoms missing; disorder in main residue; R factor = 0.041; wR factor = 0.104; data-to-parameter ratio = 51.4.

A natural sample of perovskite (calcium caesium sodium iron titanium oxide) from the Tapira Alkaline Complex in south-eastern Brazil was found by electron microprobe analysis to have the chemical formula $(\text{Ca}_{0.95}^{2+}(1)\text{Ce}_{0.011}^{3+}(2)\text{Na}_{0.010}^{+}(4))\text{-}(\text{Fe}_{0.022}^{3+}(2)\text{Ti}_{0.98}^{4+}(1))\text{O}_3^{2-}$ and by IR spectroscopy to be an anhydrous mineral. Oxygen anions are arranged around Ti^{4+} in an almost perfect octahedron and around Ca^{2+} in a distorted 12-fold polyhedron.

Related literature

For related literature, see: Banfield & Veblen (1992); Beran *et al.* (1996); Chakhmouradian & Mitchell (1998); Haggerty & Mariano (1983); Kay & Bailey (1957); Lloyd & Bailey (1991); Mariano & Mitchell (1991); Seer & Moraes (1988); Sgarbi & Gaspar (1995); Sgarbi & Valença (1994); Soubies *et al.* (1991).

Experimental

Crystal data

$\text{Na}_{0.01}\text{Ca}_{0.96}\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$	$V = 223.95(3) \text{ \AA}^3$
$M_r = 136.40$	$Z = 4$
Orthorhombic, $Pbnm$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 5.3818(4) \text{ \AA}$	$\mu = 5.94 \text{ mm}^{-1}$
$b = 5.4431(4) \text{ \AA}$	$T = 298(2) \text{ K}$
$c = 7.6450(5) \text{ \AA}$	$0.2 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}$

Data collection

Siemens P4 diffractometer	1594 independent reflections
Absorption correction: refined from ΔF (<i>SHELXL97</i> ; Sheldrick, 2008)	1527 reflections with $I > 2s(I)$
$T_{\text{min}} = 0.356$, $T_{\text{max}} = 0.409$	$R_{\text{int}} = 0.033$
2383 measured reflections	3 standard reflections
	every 197 reflections
	intensity decay: 0.8%

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$	$S = 1.25$
$wR(F^2) = 0.103$	1594 reflections

31 parameters
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.01 \text{ e \AA}^{-3}$

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.88 \text{ e \AA}^{-3}$

Table 1

Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$), where A represents the Ca^{2+} , Na^+ and Ce^{3+} cations, on a 12-coordinated site and B represents Fe^{3+} and Ti^{4+} cations on an octahedral site.

$A\text{-O}_1$	2.359(2)	$\text{O}_1^{\text{iv}}\text{-A-O}_1^{\text{iv}}$	162.30(6)
$A\text{-O}_1^{\text{iv}}$	2.481(2)	$\text{O}_2^{\text{iv}}\text{-A-O}_2^{\text{viii}}$	80.97(4)
$A\text{-O}_1^{\text{iv}}$	3.027(2)	$\text{O}_1\text{-A-O}_2^{\text{vii}}$	118.03(2)
$A\text{-O}_1$	3.052(2)	$\text{O}_2^{\text{ii}}\text{-A-O}_1^{\text{iv}}$	65.08(3)
$A\text{-O}_2^{\text{viii}}$	2.378(1)		
$A\text{-O}_2^{\text{ii}}$	2.620(1)		
$A\text{-O}_2^{\text{iv}}$	2.667(1)		
$A\text{-O}_2^{\text{vi}}$	3.233(1)		
$B\text{-O}_1^{\text{ii}}$	1.9513(3)	$\text{O}_1\text{-B-O}_1^{\text{ii}}$	180.0
$B\text{-O}_2^{\text{vii}}$	1.956(1)	$\text{O}_2\text{-B-O}_2^{\text{vii}}$	89.41(1)
$B\text{-O}_2^{\text{v}}$	1.959(1)	$\text{O}_1\text{-B-O}_2$	89.58(6)

Symmetry code: (ii) $-x, -y, z + \frac{1}{2}$; (iii) $(x + \frac{1}{2}) - 1, -y + \frac{1}{2}, -z$; (iv) $-x + \frac{1}{2}, (y + \frac{1}{2}) - 1, 1 - (-z + \frac{1}{2})$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $x, y, 1 - (-z + \frac{1}{2})$; (vii) $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$; (viii) $(x + \frac{1}{2}) - 1, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$; (ix) $-x, -y + 1, (z + \frac{1}{2}) - 1$.

Data collection: *XSCANS* (Siemens, 1991); cell refinement: *XSCANS*; data reduction: *XSCANS*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *CrystalMaker* (CrystalMaker, 2007); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

The authors are grateful to Dr José Affonso Brod, University of Brasília, Brazil, for providing the perovskite samples, and to Mr William T. Soares for the microprobe analysis. This work was supported by the Minas Gerais Foundation for Research Development, FAPEMIG (Grant CEX 1123/90). EGG is grateful to the Brazilian Science Research Council, CNPq, for providing a graduate fellowship.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: MG2053).

References

- Banfield, J. F. & Veblen, D. R. (1992). *Am. Mineral.* **77**, 545–557.
 Beran, A., Libowitzky, E. & Armbruster, T. (1996). *Can. Mineral.* **34**, 803–809.
 Chakhmouradian, A. R. & Mitchell, R. H. (1998). *Can. Mineral.* **36**, 953–969.
 CrystalMaker (2007). *CrystalMaker for Windows*. CrystalMaker Software Ltd, Yarnton, England.
 Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
 Haggerty, S. E. & Mariano, A. N. (1983). *Contrib. Mineral. Petrol.* **84**, 365–381.
 Kay, H. F. & Bailey, P. C. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 219–226.
 Lloyd, F. E. & Bailey, D. K. (1991). 5th International Kimberlite Conference (Extended Abstracts), edited by O. H. Leonardos, H. O. A. Meyer & J. C. Gaspar, pp. 263–269. Araxá, Brazil, CPRM, Special Publication 3/91.
 Mariano, A. N. & Mitchell, R. H. (1991). Proceedings of the 5th International Conference, Araxá, Brazil, pp. 251–253. Extended Abstracts.
 Seer, H. J. & Moraes, L. C. (1988). *Rev. Bras. Geo.* **18**, 134–140.
 Sgarbi, P. B. A. & Gaspar, J. C. (1995). 6th International Kimberlite Conference (Extended Abstracts), Novosibirsk, Rússia, pp. 498–499.
 Sgarbi, P. B. A. & Valença, J. G. (1994). International Symposium on the Physics and Chemistry of the Upper Mantle (Extended Abstracts), pp. 27–29. São Paulo, Brazil: CPRM/FAPESP.
 Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
 Siemens (1991). *XSCANS User's Manual*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 Soubies, F., Melfi, A. J. & Autefage, F. (1991). *Rev. Bras. Geo.* **21**, 3–16.

supplementary materials

Acta Cryst. (2008). E64, i65 [doi:10.1107/S1600536808026421]

Natural perovskite: $(\text{Ca}^{\text{II}}_{0.95} (1)\text{Ce}^{\text{III}}_{0.011} (2)\text{Na}^{\text{I}}_{0.010} (4))(\text{Fe}^{\text{III}}_{0.022} (2)\text{Ti}^{\text{IV}}_{0.98} (1))\text{O}_3$

É.G. Gravina, J. D. Ayala and N. G. Fernandes

Comment

The term perovskite refers to both natural and synthetic compounds ABX_3 based on the mineral CaTiO_3 . CaTiO_3 itself is the most commonly occurring perovskite in the Earth's crust (Chakhmouradian & Mitchell, 1998) and an important material to immobilize high-level radioactive waste. The first structure determination was reported for a synthetic material (Kay & Bailey, 1957), but structural studies of natural CaTiO_3 are quite rare and have been mostly limited to twinned crystals (Beran *et al.*, 1996). In central and southeastern Brazil, perovskite can be found as essential and accessory minerals of the Alto Paranaíba Igneous Province (Seer & Moraes, 1988; Sgarbi & Valença, 1994; Sgarbi & Gaspar, 1995), where they form part of five important carbonatite complexes, as in Tapira (Lloyd & Bailey, 1991). In these complexes, the conversion of perovskite in anatase (Soubies *et al.*, 1991) resulted in some of the biggest known titanium concentrations, but even so these deposits are not still economically explored for technological reasons. There are many geological studies (Haggerty & Mariano, 1983; Mariano & Mitchell, 1991; and others) describing crystals of perovskite in the Brazilian carbonatite complexes as belonging to the system lueshite (NaNbO_3)-loparite [$(\text{NaCe})\text{TiO}_3$]-perovskite (CaTiO_3) but with the end member perovskite *sensu stricto* as the principal component.

In this work, a naturally occurring perovskite from the Tapira Alkaline Complex, localized at Minas Gerais State in Brazil (19°52' south and 46°50' west), has been investigated. The economic importance of this complex is due to the phosphates, titanium, and lanthanide and actinide elements drifts, which were formed by intemperism from primary magmatic rocks. From electron microprobe analyses (major elements: Ca - 38.9 (8) wt% CaO ; Ti - 56.6 (9) wt% TiO_2 ; minor elements: Na - 0.224 (8) wt% Na_2O ; Fe - 1.2 (1) wt% Fe_2O_3 ; Ce - 1.4 (3) wt% Ce_2O_3), it can be concluded that the sample is essentially the mineral CaTiO_3 , with the calculated formula: $\text{Ca}^{2+}_{0.96} (2) \text{Ce}^{3+}_{0.011} (2) \text{Na}^+_{0.010} (4) \text{Fe}^{3+}_{0.022} (2) \text{Ti}^{4+}_{0.98} (1) \text{O}^{2-}_3$. The infrared spectra reveal characteristic bands for Ti-O and Ca-O, but importantly, the absence of bands related to OH^- and water suggests that the Tapira perovskite is indeed an anhydrous mineral. The bands at 348, 423, 528, 695 and 703 cm^{-1} observed are also present in spectra of TiO_2 polymorphs, especially anatase and $\text{TiO}_2(\text{B})$ as reported by Banfield & Veblen (1992). This could be due to the octahedral TiO_6 or even to the Ca^{2+} leaching from the perovskite, which has those two polymorphs as byproducts. Figure 1 shows the perovskite structure.

Experimental

Among crystals averaging 1-2 cm^3 in size, some have carbonate incrustations and alterations due to intemperism. The cleanest crystals were separated and the biggest were chosen for polished sections for chemical analysis. Electron microprobe analyses were performed for four crystals on a JEOL JXA-8900 RL microscope, qualitatively with wavelength-dispersive mode and quantitatively with energy-dispersive mode. Standards used included rutile (TiO_2) for Ti, anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) for Ca, olivine [$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$] for Fe, albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) for Na, and synthetic glasses for the lanthanide content. Infrared

supplementary materials

spectra were recorded for ground crystals on a Perkin Elmer GX spectrophotometer. Crystals were examined by polarizing microscope.

Initial refinements were performed using scattering factors for the neutral atoms of the major elements, with site occupancies based on the microprobe analyses ($\text{Ca}_{0.96(2)}\text{Ti}_{0.98(1)}\text{O}_3$), giving $R = 0.0436$, $wR = 0.1099$, and $S = 1.315$. The minor elements were added next, with the cation distribution based on the loparite (Na and Ce at A site) and latrappite structures (Fe at B site), and with the constraints that the displacement parameters of atoms within each of these sites be equal. The site occupancies for Ca and Ti were refined whereas those for the Na, Ce, and Fe atoms (including their uncertainties) were taken from the chemical analysis. In the final model, scattering factors for the ions were used and electroneutrality was found to be maintained with a total cation charge of +5.89 (2), according to the chemical formula $(\text{Ca}^{2+}_{0.95(1)}\text{Ce}^{3+}_{0.011(2)}\text{Na}^{+}_{0.010(4)}\text{Fe}^{3+}_{0.022(2)}\text{Ti}^{4+}_{0.98(1)})\text{O}^{2-}_3$.

Figures

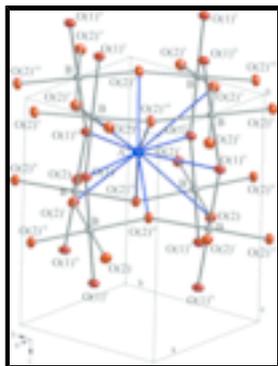


Fig. 1. Part of the unit cell with the A site represented in dark blue, the B site in dark grey, and the oxygen ions in dark red. The bonds of the AO_{12} are also all represented in blue. Displacement ellipsoids are drawn at the 70% probability level [symmetry codes: (i) x, y, z ; (ii) $-x, -y, z+1/2$; (iii) $(x+1/2)-1, -y+1/2, -z$; (iv) $-x+1/2, (y+1/2)-1, 1-(z+1/2)$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $x, y, 1-(z+1/2)$; (vii) $-x+1/2, y+1/2, z$; (viii) $(x+1/2)-1, -y+1/2, z+1/2$; (ix) $-x, -y+1, (z+1/2)-1$].

calcium caesium sodium iron titanium oxide

Crystal data

$\text{Na}_{0.01}\text{Ca}_{0.96}\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_3$

$M_r = 136.40$

Orthorhombic, $Pbnm$

Hall symbol: $-P\ 2c\ 2ab$

$a = 5.3818(4)\ \text{\AA}$

$b = 5.4431(4)\ \text{\AA}$

$c = 7.6450(5)\ \text{\AA}$

$V = 223.95(3)\ \text{\AA}^3$

$Z = 4$

$F_{000} = 262.9$

$D_x = 4.045\ \text{Mg m}^{-3}$

Mo $K\alpha$ radiation

$\lambda = 0.71073\ \text{\AA}$

Cell parameters from 40 reflections

$\theta = 4.6\text{--}56.8^\circ$

$\mu = 5.94\ \text{mm}^{-1}$

$T = 298(2)\ \text{K}$

Octahedral, grey

$0.2 \times 0.15 \times 0.15\ \text{mm}$

Data collection

Siemens P4
diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Monochromator: graphite

$R_{\text{int}} = 0.033$

$\theta_{\text{max}} = 56.8^\circ$

$\theta_{\text{min}} = 4.6^\circ$

$T = 298$ K $h = -1 \rightarrow 12$
 $\theta/2\theta$ scans $k = -1 \rightarrow 12$
Absorption correction: part of the refinement model
(ΔF) $l = -1 \rightarrow 18$
(SHELXL97; Sheldrick, 2008)
 $T_{\min} = 0.356$, $T_{\max} = 0.409$ 3 standard reflections
2383 measured reflections every 197 reflections
1594 independent reflections intensity decay: 0.8%
1527 reflections with $I > 2s(I)$

Refinement

Refinement on F^2 Secondary atom site location: difference Fourier map
Least-squares matrix: full $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0192P)^2 + 1.1174P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.041$ $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $wR(F^2) = 0.103$ $\Delta\rho_{\max} = 2.01 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $S = 1.25$ $\Delta\rho_{\min} = -2.88 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
1594 reflections Extinction correction: SHELXL97 (Sheldrick, 2008),
 $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$
31 parameters Extinction coefficient: 0.045 (5)
Primary atom site location: structure-invariant direct methods

Special details

Experimental. Room temperature single-crystal X-ray diffraction standard experiment

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Ca	0.50660 (7)	0.53492 (7)	0.2500	0.00739 (7)	0.951 (7)
Ce	0.50660 (7)	0.53492 (7)	0.2500	0.0074 (11)	0.01
Na	0.50660 (7)	0.53492 (7)	0.2500	0.0074 (11)	0.01
Ti	0.0000	0.5000	0.5000	0.00487 (6)	0.977 (7)
Fe	0.0000	0.5000	0.5000	0.0049 (11)	0.02
O1	0.0713 (3)	0.4842 (3)	0.2500	0.00743 (19)	
O2	0.21101 (17)	0.21143 (18)	0.53714 (14)	0.00728 (15)	

supplementary materials

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ca	0.00587 (16)	0.00800 (13)	0.00831 (13)	0.00138 (8)	0.000	0.000
Ce	0.006 (3)	0.00800 (16)	0.00831 (13)	0.00138 (13)	0.000	0.000
Na	0.006 (3)	0.00800 (16)	0.00831 (13)	0.00138 (13)	0.000	0.000
Ti	0.00482 (11)	0.00595 (10)	0.00384 (9)	0.00000 (6)	-0.00004 (6)	-0.00027 (6)
Fe	0.005 (3)	0.00595 (11)	0.00384 (10)	0.00000 (6)	-0.00004 (6)	-0.00027 (9)
O1	0.0072 (4)	0.0104 (4)	0.0047 (4)	-0.0005 (3)	0.000	0.000
O2	0.0060 (3)	0.0072 (3)	0.0087 (3)	0.0020 (2)	0.0005 (2)	0.0010 (2)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Ca—O1	2.3586 (16)	Fe—O2 ⁱⁱⁱ	1.9555 (9)
Ca—O2 ⁱ	2.3783 (11)	Fe—O2 ^x	1.9555 (9)
Ca—O2 ⁱⁱ	2.3783 (11)	Fe—O2 ^{ix}	1.9589 (9)
Ca—O1 ⁱⁱⁱ	2.4814 (16)	Fe—O2	1.9589 (9)
Ca—O2 ^{iv}	2.6199 (11)	Fe—Ce ^{xi}	3.1721 (4)
Ca—O2 ^v	2.6199 (11)	Fe—Ca ^{xi}	3.1721 (4)
Ca—O2 ^{vi}	2.6671 (11)	Fe—Ce ^{vii}	3.1721 (4)
Ca—O2 ⁱⁱⁱ	2.6671 (11)	Fe—Ca ^{vii}	3.1721 (4)
Ca—O1 ^{vii}	3.0266 (16)	Fe—Ca ^{xii}	3.2772 (3)
Ca—O1 ^{viii}	3.0518 (16)	Fe—Ce ^{xii}	3.2772 (3)
Ti—O1	1.9513 (3)	O1—Fe ^{xiii}	1.9513 (3)
Ti—O1 ^{ix}	1.9513 (3)	O1—Ti ^{xiii}	1.9513 (3)
Ti—O2 ⁱⁱⁱ	1.9555 (9)	O1—Ca ^{vii}	2.4814 (16)
Ti—O2 ^x	1.9555 (9)	O1—Ce ^{vii}	2.4814 (16)
Ti—O2 ^{ix}	1.9589 (9)	O1—Ca ⁱⁱⁱ	3.0266 (16)
Ti—O2	1.9589 (9)	O1—Ca ^{xii}	3.0518 (16)
Ti—Ce ^{xi}	3.1721 (4)	O2—Fe ⁱⁱ	1.9555 (9)
Ti—Ca ^{xi}	3.1721 (4)	O2—Ti ⁱⁱ	1.9555 (9)
Ti—Ce ^{vii}	3.1721 (4)	O2—Ca ^x	2.3783 (11)
Ti—Ca ^{vii}	3.1721 (4)	O2—Ce ^x	2.3783 (11)
Ti—Ca ^{xii}	3.2772 (3)	O2—Ca ^{iv}	2.6199 (11)
Ti—Ce ^{xii}	3.2772 (3)	O2—Ce ^{iv}	2.6199 (11)
Fe—O1	1.9513 (3)	O2—Ce ^{vii}	2.6671 (11)
Fe—O1 ^{ix}	1.9513 (3)	O2—Ca ^{vii}	2.6671 (11)
O1—Ca—O2 ⁱ	113.17 (4)	O2 ^{ix} —Fe—O2	180.0
O1—Ca—O2 ⁱⁱ	113.17 (4)	O1—Fe—Ce ^{xi}	128.54 (5)
O2 ⁱ —Ca—O2 ⁱⁱ	86.35 (5)	O1 ^{ix} —Fe—Ce ^{xi}	51.46 (5)
O1—Ca—O1 ⁱⁱⁱ	86.98 (4)	O2 ⁱⁱⁱ —Fe—Ce ^{xi}	55.53 (3)
O2 ⁱ —Ca—O1 ⁱⁱⁱ	129.34 (3)	O2 ^x —Fe—Ce ^{xi}	124.47 (3)

O2 ⁱⁱ —Ca—O1 ⁱⁱⁱ	129.34 (3)	O2 ^{ix} —Fe—Ce ^{xi}	56.90 (3)
O1—Ca—O2 ^{iv}	129.62 (3)	O2—Fe—Ce ^{xi}	123.10 (3)
O2 ⁱ —Ca—O2 ^{iv}	116.99 (3)	O1—Fe—Ca ^{xi}	128.54 (5)
O2 ⁱⁱ —Ca—O2 ^{iv}	66.66 (2)	O1 ^{ix} —Fe—Ca ^{xi}	51.46 (5)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca—O2 ^{iv}	65.08 (3)	O2 ⁱⁱⁱ —Fe—Ca ^{xi}	55.53 (3)
O1—Ca—O2 ^v	129.62 (3)	O2 ^x —Fe—Ca ^{xi}	124.47 (3)
O2 ⁱ —Ca—O2 ^v	66.66 (2)	O2 ^{ix} —Fe—Ca ^{xi}	56.90 (3)
O2 ⁱⁱ —Ca—O2 ^v	116.99 (3)	O2—Fe—Ca ^{xi}	123.10 (3)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca—O2 ^v	65.08 (3)	O1—Fe—Ce ^{vii}	51.46 (5)
O2 ^{iv} —Ca—O2 ^v	76.80 (5)	O1 ^{ix} —Fe—Ce ^{vii}	128.54 (5)
O1—Ca—O2 ^{vi}	66.80 (3)	O2 ⁱⁱⁱ —Fe—Ce ^{vii}	124.47 (3)
O2 ⁱ —Ca—O2 ^{vi}	80.97 (4)	O2 ^x —Fe—Ce ^{vii}	55.53 (3)
O2 ⁱⁱ —Ca—O2 ^{vi}	165.78 (3)	O2 ^{ix} —Fe—Ce ^{vii}	123.10 (3)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca—O2 ^{vi}	64.58 (3)	O2—Fe—Ce ^{vii}	56.90 (3)
O2 ^{iv} —Ca—O2 ^{vi}	125.177 (19)	Ce ^{xi} —Fe—Ce ^{vii}	180.0
O2 ^v —Ca—O2 ^{vi}	63.491 (11)	Ca ^{xi} —Fe—Ce ^{vii}	180.0
O1—Ca—O2 ⁱⁱⁱ	66.80 (3)	O1—Fe—Ca ^{vii}	51.46 (5)
O2 ⁱ —Ca—O2 ⁱⁱⁱ	165.78 (3)	O1 ^{ix} —Fe—Ca ^{vii}	128.54 (5)
O2 ⁱⁱ —Ca—O2 ⁱⁱⁱ	80.97 (4)	O2 ⁱⁱⁱ —Fe—Ca ^{vii}	124.47 (3)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca—O2 ⁱⁱⁱ	64.58 (3)	O2 ^x —Fe—Ca ^{vii}	55.53 (3)
O2 ^{iv} —Ca—O2 ⁱⁱⁱ	63.491 (11)	O2 ^{ix} —Fe—Ca ^{vii}	123.10 (3)
O2 ^v —Ca—O2 ⁱⁱⁱ	125.177 (19)	O2—Fe—Ca ^{vii}	56.90 (3)
O2 ^{vi} —Ca—O2 ⁱⁱⁱ	110.78 (5)	Ce ^{xi} —Fe—Ca ^{vii}	180.0
O1—Ca—O1 ^{vii}	75.32 (5)	Ca ^{xi} —Fe—Ca ^{vii}	180.0
O2 ⁱ —Ca—O1 ^{vii}	60.38 (3)	O1—Fe—Ca ^{xii}	65.84 (4)
O2 ⁱⁱ —Ca—O1 ^{vii}	60.38 (3)	O1 ^{ix} —Fe—Ca ^{xii}	114.16 (4)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca—O1 ^{vii}	162.30 (6)	O2 ⁱⁱⁱ —Fe—Ca ^{xii}	134.03 (3)
O2 ^{iv} —Ca—O1 ^{vii}	127.03 (3)	O2 ^x —Fe—Ca ^{xii}	45.97 (3)
O2 ^v —Ca—O1 ^{vii}	127.03 (3)	O2 ^{ix} —Fe—Ca ^{xii}	53.08 (3)
O2 ^{vi} —Ca—O1 ^{vii}	107.21 (3)	O2—Fe—Ca ^{xii}	126.92 (3)
O2 ⁱⁱⁱ —Ca—O1 ^{vii}	107.21 (3)	Ce ^{xi} —Fe—Ca ^{xii}	108.311 (8)
O1—Ca—O1 ^{viii}	168.10 (7)	Ca ^{xi} —Fe—Ca ^{xii}	108.311 (8)
O2 ⁱ —Ca—O1 ^{viii}	59.23 (3)	Ce ^{vii} —Fe—Ca ^{xii}	71.689 (8)
O2 ⁱⁱ —Ca—O1 ^{viii}	59.23 (3)	Ca ^{vii} —Fe—Ca ^{xii}	71.689 (8)
O1 ⁱⁱⁱ —Ca—O1 ^{viii}	104.92 (5)	O1—Fe—Ce ^{xii}	65.84 (4)
O2 ^{iv} —Ca—O1 ^{viii}	57.99 (3)	O1 ^{ix} —Fe—Ce ^{xii}	114.16 (4)
O2 ^v —Ca—O1 ^{viii}	57.99 (3)	O2 ⁱⁱⁱ —Fe—Ce ^{xii}	134.03 (3)
O2 ^{vi} —Ca—O1 ^{viii}	118.03 (2)	O2 ^x —Fe—Ce ^{xii}	45.97 (3)
O2 ⁱⁱⁱ —Ca—O1 ^{viii}	118.03 (2)	O2 ^{ix} —Fe—Ce ^{xii}	53.08 (3)
O1 ^{vii} —Ca—O1 ^{viii}	92.78 (5)	O2—Fe—Ce ^{xii}	126.92 (3)
O1—Ti—O1 ^{ix}	180.0	Ce ^{xi} —Fe—Ce ^{xii}	108.311 (8)

supplementary materials

O1—Ti—O2 ⁱⁱⁱ	90.66 (5)	Ca ^{xi} —Fe—Ce ^{xii}	108.311 (8)
O1 ^{ix} —Ti—O2 ⁱⁱⁱ	89.34 (5)	Ce ^{vii} —Fe—Ce ^{xii}	71.689 (8)
O1—Ti—O2 ^x	89.34 (5)	Ca ^{vii} —Fe—Ce ^{xii}	71.689 (8)
O1 ^{ix} —Ti—O2 ^x	90.66 (5)	Fe ^{xiii} —O1—Fe	156.74 (9)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—O2 ^x	180.0	Ti ^{xiii} —O1—Fe	156.74 (9)
O1—Ti—O2 ^{ix}	90.42 (6)	Fe ^{xiii} —O1—Ti	156.74 (9)
O1 ^{ix} —Ti—O2 ^{ix}	89.58 (6)	Ti ^{xiii} —O1—Ti	156.74 (9)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—O2 ^{ix}	90.586 (13)	Fe ^{xiii} —O1—Ca	100.97 (4)
O2 ^x —Ti—O2 ^{ix}	89.414 (13)	Ti ^{xiii} —O1—Ca	100.97 (4)
O1—Ti—O2	89.58 (6)	Fe—O1—Ca	100.97 (4)
O1 ^{ix} —Ti—O2	90.42 (6)	Ti—O1—Ca	100.97 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—O2	89.414 (13)	Fe ^{xiii} —O1—Ca ^{vii}	90.58 (5)
O2 ^x —Ti—O2	90.586 (13)	Ti ^{xiii} —O1—Ca ^{vii}	90.58 (5)
O2 ^{ix} —Ti—O2	180.0	Fe—O1—Ca ^{vii}	90.58 (5)
O1—Ti—Ce ^{xi}	128.54 (5)	Ti—O1—Ca ^{vii}	90.58 (5)
O1 ^{ix} —Ti—Ce ^{xi}	51.46 (5)	Ca—O1—Ca ^{vii}	106.45 (6)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—Ce ^{xi}	55.53 (3)	Fe ^{xiii} —O1—Ce ^{vii}	90.58 (5)
O2 ^x —Ti—Ce ^{xi}	124.47 (3)	Ti ^{xiii} —O1—Ce ^{vii}	90.58 (5)
O2 ^{ix} —Ti—Ce ^{xi}	56.90 (3)	Fe—O1—Ce ^{vii}	90.58 (5)
O2—Ti—Ce ^{xi}	123.10 (3)	Ti—O1—Ce ^{vii}	90.58 (5)
O1—Ti—Ca ^{xi}	128.54 (5)	Ca—O1—Ce ^{vii}	106.45 (6)
O1 ^{ix} —Ti—Ca ^{xi}	51.46 (5)	Fe ^{xiii} —O1—Ca ⁱⁱⁱ	85.94 (5)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—Ca ^{xi}	55.53 (3)	Ti ^{xiii} —O1—Ca ⁱⁱⁱ	85.94 (5)
O2 ^x —Ti—Ca ^{xi}	124.47 (3)	Fe—O1—Ca ⁱⁱⁱ	85.94 (5)
O2 ^{ix} —Ti—Ca ^{xi}	56.90 (3)	Ti—O1—Ca ⁱⁱⁱ	85.94 (5)
O2—Ti—Ca ^{xi}	123.10 (3)	Ca—O1—Ca ⁱⁱⁱ	91.25 (5)
O1—Ti—Ce ^{vii}	51.46 (5)	Ca ^{vii} —O1—Ca ⁱⁱⁱ	162.30 (6)
O1 ^{ix} —Ti—Ce ^{vii}	128.54 (5)	Ce ^{vii} —O1—Ca ⁱⁱⁱ	162.30 (6)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—Ce ^{vii}	124.47 (3)	Fe ^{xiii} —O1—Ca ^{xii}	78.47 (4)
O2 ^x —Ti—Ce ^{vii}	55.53 (3)	Ti ^{xiii} —O1—Ca ^{xii}	78.47 (4)
O2 ^{ix} —Ti—Ce ^{vii}	123.10 (3)	Fe—O1—Ca ^{xii}	78.47 (4)
O2—Ti—Ce ^{vii}	56.90 (3)	Ti—O1—Ca ^{xii}	78.47 (4)
Ce ^{xi} —Ti—Ce ^{vii}	180.0	Ca—O1—Ca ^{xii}	168.10 (7)
Ca ^{xi} —Ti—Ce ^{vii}	180.0	Ca ^{vii} —O1—Ca ^{xii}	85.45 (4)
O1—Ti—Ca ^{vii}	51.46 (5)	Ce ^{vii} —O1—Ca ^{xii}	85.45 (4)
O1 ^{ix} —Ti—Ca ^{vii}	128.54 (5)	Ca ⁱⁱⁱ —O1—Ca ^{xii}	76.85 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—Ca ^{vii}	124.47 (3)	Fe ⁱⁱ —O2—Ti	155.77 (6)
O2 ^x —Ti—Ca ^{vii}	55.53 (3)	Ti ⁱⁱ —O2—Ti	155.77 (6)
O2 ^{ix} —Ti—Ca ^{vii}	123.10 (3)	Fe ⁱⁱ —O2—Fe	155.77 (6)
O2—Ti—Ca ^{vii}	56.90 (3)	Ti ⁱⁱ —O2—Fe	155.77 (6)
Ce ^{xi} —Ti—Ca ^{vii}	180.0	Fe ⁱⁱ —O2—Ca ^x	97.78 (4)

Ca ^{xi} —Ti—Ca ^{vii}	180.0	Ti ⁱⁱ —O2—Ca ^x	97.78 (4)
O1—Ti—Ca ^{xii}	65.84 (4)	Ti—O2—Ca ^x	106.45 (4)
O1 ^{ix} —Ti—Ca ^{xii}	114.16 (4)	Fe—O2—Ca ^x	106.45 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—Ca ^{xii}	134.03 (3)	Fe ⁱⁱ —O2—Ce ^x	97.78 (4)
O2 ^x —Ti—Ca ^{xii}	45.97 (3)	Ti ⁱⁱ —O2—Ce ^x	97.78 (4)
O2 ^{ix} —Ti—Ca ^{xii}	53.08 (3)	Ti—O2—Ce ^x	106.45 (4)
O2—Ti—Ca ^{xii}	126.92 (3)	Fe—O2—Ce ^x	106.45 (4)
Ce ^{xi} —Ti—Ca ^{xii}	108.311 (8)	Fe ⁱⁱ —O2—Ca ^{iv}	86.50 (4)
Ca ^{xi} —Ti—Ca ^{xii}	108.311 (8)	Ti ⁱⁱ —O2—Ca ^{iv}	86.50 (4)
Ce ^{vii} —Ti—Ca ^{xii}	71.689 (8)	Ti—O2—Ca ^{iv}	90.22 (4)
Ca ^{vii} —Ti—Ca ^{xii}	71.689 (8)	Fe—O2—Ca ^{iv}	90.22 (4)
O1—Ti—Ce ^{xii}	65.84 (4)	Ca ^x —O2—Ca ^{iv}	98.07 (4)
O1 ^{ix} —Ti—Ce ^{xii}	114.16 (4)	Ce ^x —O2—Ca ^{iv}	98.07 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Ti—Ce ^{xii}	134.03 (3)	Fe ⁱⁱ —O2—Ce ^{iv}	86.50 (4)
O2 ^x —Ti—Ce ^{xii}	45.97 (3)	Ti ⁱⁱ —O2—Ce ^{iv}	86.50 (4)
O2 ^{ix} —Ti—Ce ^{xii}	53.08 (3)	Ti—O2—Ce ^{iv}	90.22 (4)
O2—Ti—Ce ^{xii}	126.92 (3)	Fe—O2—Ce ^{iv}	90.22 (4)
Ce ^{xi} —Ti—Ce ^{xii}	108.311 (8)	Ca ^x —O2—Ce ^{iv}	98.07 (4)
Ca ^{xi} —Ti—Ce ^{xii}	108.311 (8)	Ce ^x —O2—Ce ^{iv}	98.07 (4)
Ce ^{vii} —Ti—Ce ^{xii}	71.689 (8)	Fe ⁱⁱ —O2—Ce ^{vii}	91.02 (4)
Ca ^{vii} —Ti—Ce ^{xii}	71.689 (8)	Ti ⁱⁱ —O2—Ce ^{vii}	91.02 (4)
O1—Fe—O1 ^{ix}	180.0	Ti—O2—Ce ^{vii}	85.12 (4)
O1—Fe—O2 ⁱⁱⁱ	90.66 (5)	Fe—O2—Ce ^{vii}	85.12 (4)
O1 ^{ix} —Fe—O2 ⁱⁱⁱ	89.34 (5)	Ca ^x —O2—Ce ^{vii}	99.03 (4)
O1—Fe—O2 ^x	89.34 (5)	Ce ^x —O2—Ce ^{vii}	99.03 (4)
O1 ^{ix} —Fe—O2 ^x	90.66 (5)	Ca ^{iv} —O2—Ce ^{vii}	162.90 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Fe—O2 ^x	180.0	Ce ^{iv} —O2—Ce ^{vii}	162.90 (4)
O1—Fe—O2 ^{ix}	90.42 (6)	Fe ⁱⁱ —O2—Ca ^{vii}	91.02 (4)
O1 ^{ix} —Fe—O2 ^{ix}	89.58 (6)	Ti ⁱⁱ —O2—Ca ^{vii}	91.02 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Fe—O2 ^{ix}	90.586 (13)	Ti—O2—Ca ^{vii}	85.12 (4)
O2 ^x —Fe—O2 ^{ix}	89.414 (13)	Fe—O2—Ca ^{vii}	85.12 (4)
O1—Fe—O2	89.58 (6)	Ca ^x —O2—Ca ^{vii}	99.03 (4)
O1 ^{ix} —Fe—O2	90.42 (6)	Ce ^x —O2—Ca ^{vii}	99.03 (4)
O2 ⁱⁱⁱ —Fe—O2	89.414 (13)	Ca ^{iv} —O2—Ca ^{vii}	162.90 (4)
O2 ^x —Fe—O2	90.586 (13)	Ce ^{iv} —O2—Ca ^{vii}	162.90 (4)

Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, z$; (iv) $-x+1, -y+1, -z+1$; (v) $-x+1, -y+1, z-1/2$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $-x+1/2, y-1/2, z$; (viii) $x+1, y, z$; (ix) $-x, -y+1, -z+1$; (x) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (xi) $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; (xii) $x-1, y, z$; (xiii) $-x, -y+1, z-1/2$.

Table 1

supplementary materials

Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$), where A represents the Ca^{2+} , Na^+ and Ce^{3+} cations, on 12-coordinated site and B represents Fe^{3+} and Ti^{4+} cations on octahedral site

A-O ₁	2.359 (2)	O ₁ ^{iv} -A-O ₁ ^{iv}	162.30 (6)
A-O ₁ ^{iv}	2.481 (2)	O ₂ ^{iv} -A-O ₂ ^{viii}	80.97 (4)
A-O ₁ ^{iv}	3.027 (2)	O ₁ -A-O ₂ ^{vii}	118.03 (2)
A-O ₁	3.052 (2)	O ₂ ⁱⁱ -A-O ₁ ^{iv}	65.08 (3)
A-O ₂ ^{viii}	2.378 (1)		
A-O ₂ ⁱⁱ	2.620 (1)		
A-O ₂ ^{iv}	2.667 (1)		
A-O ₂ ^{vi}	3.233 (1)		
B-O ₁ ⁱⁱ	1.9513 (3)	O ₁ -B-O ₁ ⁱⁱ	180.0
B-O ₂ ^{vii}	1.956 (1)	O ₂ -B-O ₂ ^{vii}	89.41 (1)
B-O ₂ ^v	1.959 (1)	O ₁ -B-O ₂	89.58 (6)

Notes: [Symmetry code: i) x, y, z ; ii) $-x, -y, z + 1/2$; iii) $(x + 1/2) - 1, -y + 1/2, -z$; iv) $-x + 1/2, (y + 1/2) - 1, 1 - (-z + 1/2)$; v) $-x, -y, -z$; vi) $x, y, 1 - (-z + 1/2)$; vii) $-x + 1/2, y + 1/2, z$; viii) $(x + 1/2) - 1, -y + 1/2, z + 1/2$; ix) $-x, -y + 1, (z + 1/2) - 1$].

EUROPEAN JOURNAL OF MINERALOGY
An International Journal
of Mineralogy, Petrology, Geochemistry and related
fields

Chief Editors:	B. FRITZ (Strasbourg), F. NIETO GARCÍA (Granada) R. OBERHÄNSLI (Potsdam) A. PECCERILLO (Perugia)	European Journal of Mineralogy, Ed. Office Laboratoire de Géologie Ecole normale supérieure 24, rue Lhomond 75005 Paris Cedex 05 (Frankreich)
Managing Editor:	E. TILLMANN (Wien) C. CHOPIN (Paris)	

E. TILLMANN
 Institut für Mineralogie und Kristallographie
 Universität Wien - Geozentrum
 Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria
 Tel.+43 1 4277 53226, Fax.+43 1 4277 9532
 e-mail: ekkehart.tillmanns@univie.ac.at

Dr. Nelson G. Fernandes
 Lab. of Crystallography, Dept of Chemistry
 Federal University of Minas Gerais
 Av. Antonio Carlos 6627, CP 702
 31270-901 BELO HORIZONTE
 BRASILIEN

Wien, 08.01.2009

Ms ET-184 'Cation distribution in a Ti-rich garnet....' by Gravina et al.

Dear Dr. Fernandes,

first of all I have to apologise again for the delay in handling your manuscript because of some misunderstanding about e-mail addresses between the responsible Assoc. Editor and me. The delay is of course my fault since I did not inquire consequently enough about the progress of the reviewing process.

Attached please find the comments of two reviewers about the above mentioned ms. I think the remarks are mostly justified and quite helpful, where you do not feel able to follow them I would be grateful for an explanation why not. I have only copied the pages into which the referees have written notes. Please note when preparing the final version of your paper that papers which exceed 12 printed pages will be charged EUR 125.- for each additional page. One printed page contains 7200 characters including spaces. Tables and figures are also included in the page limit. Figures are usually reduced to the width of one column, in exceptional cases to the width of two columns, so please take care that the lettering is still readable after reduction. Please also note that the cost for the first colour figure is EUR 200,- and EUR 50,- each for additional ones.

I would need the complete final version as hardcopy plus the full text with tables and figures as a word document on CD or diskette and also the figures as high-resolution .jpg or .eps on CD or diskette(s). I do suggest, however, that you send me your revised version per e-mail first and only prepare the final material after you get my or the AE's OK.

Yours sincerely,



Cation distribution in a Ti-rich garnet: spectroscopic and single crystal X-ray diffraction studies

Cation distribution in a Ti-rich garnet

1 - ABSTRACT

2 - INTRODUCTION

3 - EXPERIMENTAL METHODS

4 - RESULTS AND DISCUSSIONS

5 - ACKNOWLEDGEMENTS

6 - REFERENCES

7 - TABLE TITLE

8 - FIGURE CAPTIONS

Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais

Av. Antônio Carlos 6627

31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil.

[E-mail address: ngfernandes@ufmg.br](mailto:ngfernandes@ufmg.br)

Phone: +55 31 34095769

Fax number: +55 31 34095700

Type of computer: Pentium 4

Operating system: Windows

Word-processor used: Word

Number of characters (with spaces): 30,462

Cation distribution in a Ti-rich garnet: spectroscopic and single crystal X-ray diffraction studies

Érica Gonçalves Gravina, *Carlos Basílio Pinheiro, José Danilo Ayala, José Domingos Fabris, Márcio César Pereira, Maria Irene Yoshida, §Nelson G. Fernandes

Department of Chemistry, Federal University of Minas Gerais

Av. Antônio Carlos 6627

31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil.

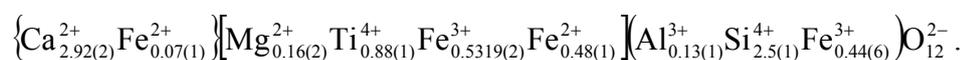
§ [E-mail address: ngfernandes@ufmg.br](mailto:ngfernandes@ufmg.br)

*

* Department of Inorganic Chemistry, Fluminense Federal University, Outeiro de São João Batista S/N, Niterói, 24020-150, Rio de Janeiro, Brazil

1- ABSTRACT

A single crystal of a Ti-rich garnet from the alkaline complex of Tapira, a geo-domain in the state of Minas Gerais, Brazil, was studied in detail, aiming to characterize its chemical structure and cation distribution in the corresponding crystalline framework. A general formula for Ti-rich garnets may be represented by $\{X^{2+}\}_3[Ti^{4+}, Y^{3+}]_2(Z^{2+}, Z^{3+}, Si)_3O_{12}$, where $\{X^{2+}\}$ is usually $^{VIII}Ca^{2+}$ or other divalent cation in dodecahedral coordination; $[Y^{3+}]$ is, in general, octahedral $^{VI}Al^{3+}$, $^{VI}Fe^{3+}$ and (Z^{2+}, Z^{3+}) is commonly tetrahedral $^{IV}Fe^{2+}$, $^{IV}Fe^{3+}$, $^{IV}Al^{3+}$. Other isomorphic cations may occur in variable proportions in any of these coordination sites. In the present study, 298 K - ^{57}Fe -Mössbauer data for a ground portion of the single crystal sample showed several iron-sites contributions; one of them is interpreted as involving electron delocalization on iron-pairs $^{IV}Fe^{3+} - ^{VIII}Fe^{2+}$. At 110 K, the ferrous iron was detected in both dodecahedral and octahedral coordination chemical environments. The absence of $^{IV}Ti^{4+}$ in this garnet was inferred from the infrared spectroscopy data and this evidence was confirmed by the structure refinement from single crystal X-ray data. These results are interpreted by assigning a cation distribution with $^{VIII}Ca^{2+}$ and $^{VIII}Fe^{2+}$ in dodecahedral sites; $^{VI}Mg^{2+}$, $^{VI}Ti^{4+}$, $^{VI}Fe^{3+}$ and $^{VI}Fe^{2+}$ in octahedral sites; and $^{IV}Fe^{3+}$, $^{IV}Al^{3+}$ and $^{IV}Si^{4+}$ in tetrahedral sites. For this crystalline structure refinement, it was assumed the space group $Ia\bar{3}d$, with cubic cell parameter $a = 12.1400(2)$ Å. The found statistical confidence was thought to be very satisfactory, with $R = 1.83\%$ and $wR = 5.03\%$. The proposed chemical structural formula for this Ti-rich garnet is:



Keywords: Schorlomite, IR spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, crystalline structure refinement.

2 - INTRODUCTION

The general formula for garnets may be represented by $\{X\}_3[Y]_2(Z)_3O_{12}$, where $\{X\}$ stands for dodecahedral, with $X = Na^+, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}$ or Fe^{2+} , $[Y]$ for octahedral, with $Y = Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}$ or Ti^{4+} and (Z) for tetrahedral site, with essentially $Z = Si^{4+}$. The tetrahedral sites may accommodate some isomorphical substitutions, as with $Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$ or even OH^- (Eeckhout *et al.*, 2002). Specifically Ti-rich garnets may be represented by $\{X^{2+}\}_3[Ti^{4+}, Y^{3+}]_2(Z^{2+}, Z^{3+}, Si)_3O_{12}$, where $\{X^{2+}\}$ is usually $^{VIII}Ca^{2+}$ or other divalent cation in dodecahedral coordination; $[Y^{3+}]$ is octahedral $^{VI}Al^{3+}, ^{VI}Fe^{3+}$ and (Z^{2+}, Z^{3+}) is tetrahedral $^{IV}Fe^{2+}, ^{IV}Fe^{3+}, ^{IV}Al^{3+}$.

Titanium-bearing garnets have been focus of many studies, for their relatively widespread geological occurrence and alkaline rock affinity (Brod *et al.*, 2005; Chakhmouradian & McCammon, 2005). Moreover, the chemical elements distribution in their crystalline structure is often low-ordered or even disordered due to a relatively high degree of isomorphical substitutions affecting all three coordination symmetries (Müntener & Herman, 1994; Ulrych *et al.*, 1994; Russell *et al.*, 1999; Scordari *et al.*, 1999).

There are two main questions concerning the valence states and site occupancies of iron and titanium in the Ti-rich garnet structure. Moore & White (1971) have allocated $^{IV}Fe^{3+}$ and $^{IV}Al^{3+}$ to compensate the deficit of Si^{4+} . Huggins *et al.* (1977a) observed that the substitution in tetrahedral site of a synthetic garnet tended to obey the order $Al > Fe > Ti$. They also argued that the distribution of ferric iron is probably determined by initial conditions of the formation reaction. Chakhmouradian & McCammon (2005) remarked the octahedral coordination for Ti^{4+} and the absence of Ti^{3+} in octahedral sites as of Ti^{4+} in tetrahedral sites. The complex distribution of iron cations in the structure of Ti-rich garnets has been extensively investigated with Mössbauer spectroscopy. Huggins *et al.* (1977b) reported that low-Ti garnets have $^{VIII}Fe^{2+}$ while those with higher Ti contents

exhibit $^{IV}\text{Fe}^{2+}$. The low values of the isomer shift observed on corresponding Mössbauer figures were associated to an electron delocalization between neighboring iron cations in the crystalline structure.

Gongbao & Baolei (1986) have assigned the six doublets in spectra of schorlomite samples to

$^{VIII}\text{Fe}^{2+}$, $^{VI}\text{Fe}^{2+}$, $^{IV}\text{Fe}^{3+}$ and to two electron delocalized systems involving $^{IV}\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons ^{VIII}\text{Fe}^{2+}$ and $^{IV}\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons ^{VI}\text{Fe}^{2+}$. Chakhmouradian & McCammon (2005) proposed an iron distribution as $^{IV}\text{Fe}^{3+}$, $^{VI}\text{Fe}^{3+}$, $^{VI}\text{Fe}^{2+}$, $^{VIII}\text{Fe}^{2+}$, and an electronically coupled $^{VI}\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons ^{IV}\text{Fe}^{3+}$ system.

There are several reports describing the occurrence of Ti-rich garnet in southeast Brazil, especially in the Jacupiranga mining area, state of São Paulo (Gaspar & Wyllie, 1982; Menezes & Martins, 1984), and in the Tapira mine (geographical coordinates, 19°35'S; 46°50'W), state of Minas Gerais (Soubiès *et al.*, 1991; Brod *et al.*, 2005). The alkaline complex of Tapira covers 36 km² on the west of Minas Gerais, and intrudes metamorphic pre-Cambrian rocks of the Canastra Group (Soubiès *et al.*, 1991). It is formed by the amalgamation of intrusions of plutonic rocks, which consists mainly of bebedourites, with subordinate wehrlite and syenite, and rare dunite and melilitolite. The residual deposit of titanium and phosphate field in Tapira is interpreted as part of a carbonatite alkaline ultramafic complex of ca 70 Ma (Soubiès *et al.*, 1991), which is exceptionally rich in both elements (Grossi Sad & Torres, 1971; Cruz & Cheney, 1976). Brod *et al.* (2005) called attention for two distinct units of those ultramafic systems: (i) rocks formed under high and oscillatory SiO₂ activity, which supports the co-existence of Ti-rich garnet (melanite and schorlomite) in wehrlite dykes and in bebedourites, and of titanite, K-feldspar and perovskite in bebedourites, and (ii) due to the oscillating silica activity, the partial carbonate-silicate liquid immiscibility led to relatively high concentrations of reactive Si and Ti, allowing them to precipitate mainly as silicate minerals and Ca-Ti-perovskite.

As a part of a broader project proposed to describe the crystal-chemistry of selected Brazilian minerals, this work aimed specifically at investigating the cation distribution in the crystalline structure of a Ti-rich garnet from the alkaline complex Tapira, a geo-domain in the state of Minas Gerais, Brazil. In this purpose, the electron microprobe and the Mössbauer analyses played a central

role in this attempt to ascertain particularly the chemical state of iron in the three coordination sites of the ionic structure of this garnet, including possible charge transfer between neighboring iron cations.

3 - EXPERIMENTAL METHODS

The sample consisted of gray crystals of a Ti-rich garnet, each grain-piece varying in size from 0.01 to 0.5 cm in the major length. Some crystals held quartz grains. Individual crystals were manually separated under a binocular microscope. The biggest ones were used to produce polished sections for energy-dispersive spectroscopy (EDS) analyses, with a Jeol JXA-8900 RL WD/ED. Standards were: pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) for Mg; andradite ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) for Ca and Fe; almandine ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) for Al and Si; spessartine ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) for Mn; zircon (ZrSiO_4) for Zr and ilmenite (FeTiO_3) for Ti. Prior to the EDS probing, the samples were analyzed by the wavelength-dispersive spectroscopy (WDS).

Clean crystals were powdered in an agate mortar as a preparative procedure for Mössbauer and infrared spectroscopy measurements, and thermal gravimetric analysis. Mössbauer spectra were collected in a constant acceleration transmission setup, with a ~ 25 mCi Co^{57}/Rh source. The spectrometer was equipped with a transducer (CMTE model MA250) controlled by a linear function-driving unit (CMTE model MR351). Spectra were obtained with samples at 298 K and 110 K, by using a liquid nitrogen-bath cryostat. Data were first stored in a 512 channel-MCS memory unit, with the Doppler velocity ranging between about ± 4 mm s⁻¹. Mössbauer isomer shifts are quoted relatively to the α -Fe. The experimental patterns were fitted to Lorentzian functions with the least-square fitting statistical procedure of the NORMOSTM-90 program (Brand, 1987).

The infrared spectra were recorded on Perkin Elmer GX equipment. For spectra in the range of 4000-370 cm⁻¹, the sample was mixed with KBr and pressed; for those in the range of 710-30 cm⁻¹, powder slurries were placed directly onto polyethylene slabs. The thermal gravimetric pattern was obtained with a thermal analyser STA409EP Nietzsche. The sample was placed in an alumina plate, in air atmosphere, with the temperature ranging from 25 to 900 °C, at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

X-ray diffraction data collection for a well-shaped single crystal, with octahedral habit with 1.8×10^{-3} mm³, was performed on an Enraf-Nonius Kappa-CCD equipped with a graphite-monochromated MoK α radiation (COLLECT - Enraf-Nonius, 1997–2000), at room temperature.

4 - RESULTS AND DISCUSSIONS

Electron-microprobe data were taken on five lined up probing points along each of seven different crystals of Ti-rich garnet. From these, their compositional homogeneity could be well confirmed. Several reported data (Gongbao & Baolei, 1986; Locock *et al.*, 1995; Chakhmouradian & McCammon, 2005) evidenced the occurrence of vanadium and sodium in Ti-rich garnet samples of the schorlomite type. From the present EDS results (the complete chemical composition is presented on Table 1), no detectable amount of V or Na was actually found; Figure 1 was drawn to put in evidence a likely negative correlation between Si^{4+} and Ti^{4+} [Figure 1(a)] and between Mg^{2+} and Ti^{4+} contents [Figure 1(b)]; from inspection of Figure 1(c), there is no clear correlation between Mg^{2+} and Al^{3+} .

Table 1

Figure 1

Mössbauer spectra for this Ti-rich garnet sample, taken with the sample at 298 K and 110 K, are shown in Figure 2. Corresponding hyperfine parameters reveal some interesting features: (i) from least-squares fittings, five sub-spectra may be identified for either temperature; (ii) the Fe^{3+} occupation on tetrahedral coordination sites responds for 19 % of the relative sub-spectral area (RA) at 298 K and 26 % at 110 K (Table 2); (iii) Fe^{3+} on octahedral coordination ($RA_{\text{VI Fe}^{3+}}(298\text{K})=67\%$; $RA_{\text{VI Fe}^{3+}}(110\text{K})=55\%$) corresponds to a somewhat higher than the characteristic isomer shift value for a ferric iron, and imposes assuming some ferrous character for this site, but no further ion distribution model is proposed, at this stage; (iv) typical parameters of ferrous iron account for a total area of 8 % on the 298 K- and 19 % on the 110 K-spectrum; (v) a putative intermediate valence state between $\text{IV Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{VIII Fe}^{2+}$ ions on dodecahedral and edge sharing tetrahedral sites corresponds to 5 - 6 % of the whole spectral area, and these results are in accordance with the model proposed by

Gongbao & Baolei (1986) for schormolite, suggesting some electron delocalization between these two sites; (vi) a subspectrum assignable to dodecahedral $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$ responds for 4 % of the whole spectral area.

Figure 2

Table 2

The marked infrared bands in Figure 3 are characteristic of Ti-rich garnets, as earlier reported by Moore & White (1971) and Tarte *et al.* (1979). Specifically Tarte *et al.* (1979) discussed on the distribution of Ti^{4+} into the crystal structure. According to them, the strong bands near 600, 667 and near or below 500 cm^{-1} are assignable to $^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$; $^{\text{IV}}\text{Ti}^{4+}$ is better characterized by bands near 700 and 738 cm^{-1} .

This Ti-rich garnet sample shows a strong absorption at 603 cm^{-1} and less intense bands at 668; 514 and 351 cm^{-1} , which may be due to $^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}$. There is no band between 700 and 738 cm^{-1} , meaning the absence of $^{\text{IV}}\text{Ti}^{4+}$. No band related to water or OH^- for this sample was identified. This result is consistent with thermal gravimetric analysis (Figure 4), which shows that the Ti-rich garnet from Tapira is indeed a non-hydrated mineral.

Figure 3

Figure 4

From the microprobe analyses, MnO_2 and ZrO_2 do not exceed 0.24(2) wt% and 1.2(4) wt%, respectively, meaning that each of them represents is below 0.10 apfu, being hardly detected by X-ray diffraction techniques in this structure. Mn^{2+} and Fe^{3+} are isoelectronic ions and their distinction is by all means difficult from X-ray data.

The following experimental details and results of this single crystal X-ray data collection are summarized in Table 3: crystal data, the data collection, the atomic coordinates and the equivalent isotropic displacement. Unit cell parameters were deduced from all reflections (DIRAX – Duisenberg, 1992). Data integration and scaling of reflections were performed with EVALCCD suite (Duisenberg *et al.*, 2003). A multiscan absorption correction was applied (Blessing, 1995). The structure was solved by direct methods using the *SHELXS* program (Sheldrick & Schneider, 1997). The positions of major atoms could be unambiguously assigned, in consecutive difference Fourier maps. Refinements were performed using *SHELXL-97* (Sheldrick, 1997), basing on F^2 through full-matrix least square routine.

Garnets belong to the space group $Ia\bar{3}d$. The found unit cell parameter is $a = 12.1400(2)$ Å, which is in agreement with the cell dimension for a schorlomite from Hebei Province, with $a = 12.136$ Å (Gongbao & Baolei, 1986), and for a schorlomite from Afrikanda, with $a = 12.1464(5)$ Å (Chakhmouradian & McCammon, 2005). A series of refinements have been made, but some of them were not actually acceptable, for chemical and/or statistical reasons. In Table 4, some significant refinements are listed. In all of them, it was used atomic scattering factors for all ions. Refinement 1 (Table 4) was based on the Mössbauer data and on the microprobe analyses for the major cations, namely Si^{4+} , Ca^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} and Fe^{2+} . The site occupancies were kept fixed on this purpose. For any other free amount of ${}^{\text{IV}}\text{Ti}^{4+}$, results are worse than those found from refinement 1. It is worth noting that this result is consistent with the infrared data. The correlation between Si^{4+} and Ti^{4+} (Figure 1(a)) may be a requirement for balancing electrical charge in the crystal. That is, as the amount of Si^{4+} increases, the amount of Ti^{4+} must decrease. Now, adding Mg^{2+} and Al^{3+} must be considered. From chemical analyses and Mössbauer data, Mg^{2+} cannot be allocated on dodecahedral sites, as they are completely filled with Ca^{2+} and Fe^{2+} . The best statistical parameters, R, wR and S, were obtained for refinement 2: Mg^{2+} and Al^{3+} are allocated in the octahedral and tetrahedral sites, respectively. This result is in agreement with the negative correlation drawn from Figure 1(b), for

Mg²⁺ and Ti⁴⁺: when the amount of Mg²⁺ increases, the amount of Ti⁴⁺ decreases. The absence of a relationship between Mg²⁺ and Al³⁺ [Figure 1(c)] may indicate that they do not occupy the same site. Moreover, a model with ^{IV}Mg²⁺ and ^{VI}Al³⁺ gives statistical parameters of poorer quality. In the next models, the occupancies of ^{VIII}Ca²⁺, ^{VIII}Fe²⁺, ^{VI}Ti⁴⁺, ^{VI}Fe³⁺, ^{IV}Si⁴⁺ and ^{IV}Fe³⁺ were refined. All iron ions were refined with some constraint. It was proposed a charge restraint for these cations, according to the occupancies of calcium, magnesium, titanium, aluminum and silicon. Once the occupancies of ^{VIII}Ca²⁺, ^{VI}Ti⁴⁺ and ^{IV}Si⁴⁺ were refined, those of iron were assigned. From this step on, in a cyclic procedure, the occupancies of all cations were defined, and the refinement continued until the complete convergence of the whole system was attained. It was noted that some occupancies should be kept fixed, while others were freely refined. In this way, for refinement 3, dodecahedral Fe²⁺ and octahedral Ti⁴⁺ occupancies were constrained, while octahedral and tetrahedral Fe³⁺ occupancies varied freely.

The proposed structural model for this Ti-rich garnet is that obtained from refinement 3. This result gives a total cation charge of +24.1(4). Therefore, the crystal electrical neutrality is assured. Including the microprobe results, Mössbauer data, infrared spectra, thermal gravimetric pattern and single crystal X-ray data, this Ti-rich garnet is best represented by the formula



Table 5 summarizes the selected geometric parameters. Figure 5 represents part of the unit cell of this Ti-rich garnet sample. In Figure 6(a) it can be seen all three polyhedrons of this structure. Figure 6(b) is the corresponding ORTEP (Ferrugia, 1997) structure representation. It shows the zigzag chains formed with the tetrahedral and octahedral sites parallel to [100]. It is interesting to note that the dodecahedral sites separate the chains formed by tetrahedral and octahedral sites, making clear the linkage among the three polyhedrons.

Table 3

Table 4

Table 5

Figure 5

5 - ACKNOWLEDGEMENTS

To Dr. Victória R. P. Marciano, from the Mineralogy Museum Prof. Djalma Guimarães (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil), for providing this Ti-rich garnet sample; to Mr. William T. Soares for his technical assistance on the microprobe analysis. This work was supported by the Minas Gerais Foundation for Research Development, FAPEMIG (Brazil; grant CEX 1123/90). EGG and MCP are grateful to the Brazilian Science Research Council, CNPq, for granting them with a doctoral fellowship.

6 - REFERENCES

- Blessing, R.H. (1995): An Empirical Correction for Absorption Anisotropy. *Acta Crystallogr.*, **A51**, 33-38.
- Brand, R.A. (1987): Improving the Validity of Hyperfine Field Distributions from Metallic Alloys. Part I: Unpolarized Source. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B28**, 398-405.
- Brod, J.A (1999): Petrology and geochemistry of the Tapira alkaline complex, Minas Gerais State, Brazil. *Ph. D. Thesis*, University of Durham, UK.
- Brod, J.A., Gaspar, J.C., Pinto, H.S.D., Brod, T.C. (2005): Spinel Chemistry and Petrogenetic Processes in the Tapira Alkaline-Carbonatite Complex, Minas Gerais, Brazil. *Rev. Brasil. Geoc.*, **35**, 23-32.
- Chakhmouradian, A.R. & McCammon, C.A. (2005): Schorlomite: a Discussion of the Crystal Chemistry, Formula and Inter-species Boundaries. *Phys. Chem. Miner.*, **32**, 277-289.
- COLLECT*, Enraf-Nonius, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1997–2000.
- Creagh, D.C. & Hubbell, J.H. (1995): X-ray absorption (or attenuation) coefficients. in “International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables”, A.J.C. Wilson, ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London, 189-206.
- Creagh, D.C. & McAuley, W.J. (1995): X-ray dispersion corrections. in “International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables”, A.J.C. Wilson, ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London, 206-222.
- Cruz, F.F. & Cheney, T.M. (1976): Recursos de fosfato no complexo carbonático de Tapira, MG. In: *Conor. Bras. Geol.* 29. Ouro Preto, 1976, Anais... Ouro Preto, SBG. v. 1, p. 89-107 – in Portuguese.
- CrystalMaker for Windows Demo, version 1.4.5 (2007): CrystalMaker Software Ltd, UK.
- Duisenberg, A.J.M. (1992): Indexing in Single-crystal Diffractometry with an Obstinate List of Reflections. *J. Appl. Crystallogr.*, **25**, 92-96.

- Duisenberg, A.J.M., Kroon-Batenburg, L.M.J., Schreurs, A.M.M. (2003): An Intensity Evaluation Method: EVAL-14. *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 220-229.
- Eeckhout, S.G., Castañeda, C., Ferreira, A.C.M., Sabioni, A.C.S., de Grave, E., Vasconcelos, D.C.L. (2002): Spectroscopic Studies of Spessartine from Brazilian Pegmatites. *Am. Mineral.*, **87**, 1297-1306.
- Ferrugia, L.J. (1997): ORTEP-3 for Windows version 1.08 (1997-2005). *J. Appl. Crystallogr.*, **30**, 565.
- Gaspar, J.C. & Wyllie, P.J. (1982): Barium Phlogopite from the Jacupiranga Carbonitite, Brazil. *Am. Mineral.*, **67**, 997-1000.
- Gongbao, W. & Baolei, M. (1986): The Crystal Chemistry and Mössbauer Study of Schorlomite. *Phys. Chem. Miner.*, **13**, 198-205.
- Grossi Sad, J.H. & Torres, N. (1971): Geologia e recursos minerais do Complexo de Tapira, Minas Gerais, Brasil. Belo Horizonte, GEOSOL. In Portuguese.
- Huggins, F. E., Virgo, D., Huckenholz, H.G. (1977a): Titanium-containing silicate garnets. II. The crystal chemistry of melanites and schorlomite. *Am. Mineral.*, **62**, 646-665.
- _____, ____ (1977b): Titanium-containing silicate garnets. I. The distribution of Al, Fe³⁺, and Ti⁴⁺ between octahedral and tetrahedral sites. *Am. Mineral.*, **62**, 475-490.
- Locock, A., Luth, R.W., Cavell, R.G., Smith, D.G.W., Duke, M.J.M. (1995): Spectroscopy of the Cation Distribution in the Schorlomite Species of Garnet. *Am. Mineral.*, **80**, 27-38.
- Maslen, E.N., Fox, A.G., O'Keefe, M.A. (1995): X-ray scattering. in "International Tables for Crystallography, C – mathematical, physical and chemical tables", A.J.C. Wilson, ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/ Boston/ London, 476-516.
- Menezes, L.A. & Martins, J.M. (1984): The Jacupiranga Mine, São Paulo (Brazil). *Mineral Record*, **15(5)**, 261-270.
- Moore, R.K. & White, W.B. (1971): Intervalence Electron Transfer Effects in the Spectra of the Melanite Garnets. *Am. Mineral.*, **56**, 826-840.

- Müntener, O. & Hermann, J. (1994): Titanian Andradite in a Metapyroxenite Layer from the Malenco Ultramafics (Italy) - Implications for Ti-mobility and Low-oxygen Fugacity. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **116**, 156-168.
- 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 Crystallogr.*, **A50**, 481-497.
- Russell, J.K., Dipple, G.M., Lang, J.R., Lueck, B. (1999): Major-element Discrimination of Titanian Andradite from Magmatic and Hydrothermal Environments: an Exemple from the Canadian Cordillera. *Eur. J. Mineral.*, **11**, 919-935.
- Scordari, F., Schingaro, E., Pedrazzi, G. (1999): Crystal Chemistry of Melanites from Mt. Vulture (Southern Italy). *Eur. J. Mineral.*, **11**, 855-869.
- Sheldrick, G.M. (1997): *SHELXL-97* – Program for Crystal Structure Analysis. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. & Schneider, T.R. (1997): *SHELXL*: High-resolution Refinement. *Methods Enzymol.*, **277**, 319-343.
- Soubiès, F., Melfi, A.J., Autefage, F. (1991): Comportamento Geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil): a importância dos fosfatos. *Rev. Brasil. Geoc.*, **21(1)**, 3-16. In Portuguese.
- Tarte, P., Cahay, R., Garcia, A. (1979): Infrared Spectrum and Structural Role of Titanium in Synthetic Ti-Garnets. *Phys. Chem. Minerals*, **4**, 55-63.
- Ulrych, J., Povondra, P., Pivec, E., Rutšk, J., Sitek, J. (1994) Compositional Evolution of Metasomatic Garnet in Melilitic Rocks of the Osečná Complex, Bohemia. *Can. Mineral.*, **32**, 637-647.

7 – TABLE TITLES

Table 1: Representative electron-microprobe analyses and cation composition for schorlomite from the Tapira Alkaline Complex

Table 2: 298 K- and 110 K-Mössbauer spectroscopy. Δ = quadrupole splitting; δ = isomer shift relative to αFe ; Γ = resonance linewidth and RA = relative spectral area

Table 3: Crystal data, data collection parameters, atomic coordinates, site occupancy and equivalent isotropic displacement obtained for the refinement chosen

Table 4: Summary of some refinements. The scattering factors for neutral and ionized atoms, f' , and f'' are from Creagh & Hubbell (1995), Creagh & McAuley (1995) and Maslen et al. (1995), except for O^{2-} which is from Rez et al. (1994)

Table 5: Selected geometric parameters (bond parameters in Å, angle parameters in °)

Table 1: Representative electron-microprobe analyses and cation composition for schorlomite from the Tapira Alkaline Complex

<i>Oxide</i>	<i>wt%</i>	<i>Cation</i>	<i>Atoms per 12 O</i>
SiO ₂	28.3(4)	Si ⁴⁺	2.43(3)
TiO ₂	13.9(7)	Ti ⁴⁺	0.90(3)
ZrO ₂	1.2(4)	Zr ⁴⁺	0.05(1)
Al ₂ O ₃	1.3(2)	Al ³⁺	0.13(1)
ΣFe as FeO	19.3(5)		
Fe ₂ O ₃ *	15.7(4)	Fe ³⁺	1.15(1)
FeO**	3.6(2)	Fe ²⁺	0.236(2)
MnO	0.24(2)	Mn ²⁺	0.017(1)
MgO	1.2(1)	Mg ²⁺	0.16(2)
CaO	32.2(3)	Ca ²⁺	2.96(1)
Total	97.6(5)	Σcations	8.03(5)

Mole%

Mn₃Fe³⁺₂Si₃O₁₂ 1.0%

Calderite 2.0%

Kimzeyte 2.5%

Fe²⁺-schorlomite 3.0%

Al-schorlomite 4.0%

* Fe³⁺ calculated as 83% of ΣFe as Fe₂O₃

** Fe²⁺ calculated as 17% of ΣFe as FeO

Morimotoite 15%

Mg-morimotoite 16%

Schorlomite 24.0%

Andradite 32.0%

Table 2: 298 K- and 110 K-Mössbauer spectroscopy. Δ = quadrupole splitting; δ = isomer shift relative to α Fe; Γ = resonance linewidth and RA = relative spectral area

Temperature, T/K	Assignment	$\Delta/mm\ s^{-1}$	$\delta/mm\ s^{-1}$	$\Gamma/mm\ s^{-1}$	RA/%	apfu*
298	$^{IV}Fe^{3+}$	1.34(2)	0.27(2)	0.44(1)	19.21(2)	
	$^{VI}Fe^{3+}$	0.65(6)	0.43(1)	0.44(1)	67.14(2)	
	$^{VI}Fe^{3+} \rightleftharpoons ^{VIII}Fe^{2+}$	1.93(9)	0.58(5)	0.32(1)	6.21(2)	
	$^{VI}Fe^{2+}$	2.2(4)	0.94(2)	0.45(2)	3.41(2)	
	$^{VIII}Fe^{2+}$	3(1)	1.23(4)	0.55(5)	4.03(2)	
110	$^{IV}Fe^{3+}$	1.26(7)	0.30(2)	0.44(2)	26.45(3)	0.37(4)
	$^{VI}Fe^{3+}$	0.86(1)	0.67(1)	0.51(2)	55.39(4)	0.76(6)
	$^{VI}Fe^{3+} \rightleftharpoons ^{VIII}Fe^{2+}$	2.4(1)	1.10(2)	0.55(2)	4.80(4)	0.07(6)
	$^{VI}Fe^{2+}$	2.6(3)	1.32(1)	0.51(5)	9.72(4)	0.13(6)
	$^{VIII}Fe^{2+}$	3.5(7)	1.97(1)	0.50(8)	3.63(2)	0.05(3)

*apfu: atom per formula unit

Table 3: Crystal data, data collection parameters, atomic coordinates, site occupancy and equivalent isotropic displacement obtained for the refinement chosen

<i>Crystal data</i>					
$\{Ca_{2.92(2)}^{2+}Fe_{0.07(1)}^{2+}\} [Mg_{0.16(2)}^{2+}Ti_{0.88(1)}^{4+}Fe_{0.5319(2)}^{3+}Fe_{0.48(1)}^{2+}] [Al_{0.13(1)}^{3+}Si_{2.5(1)}^{4+}Fe_{0.44(6)}^{3+}] O_{12}^{2-}$					
Mr = 512.27			Z = 8		
Cubic, $Ia\bar{3}d$			MoK α		
$a = b = c = 12.1400(2)$ Å			$\mu = 5.15$ mm ⁻¹		
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			T = 298 (2) K		
V = 1789.19(5) Å ³			0.15 x 0.15 x 0.08 mm		
Data collection					
Kappa CCD diffractometer			343 reflections with $I > 2\sigma(I)$		
Absorption correction: multi-scan			$R_{int} = 0.030$		
(SADABS) $T_{min} = 0.472$, $T_{max} = 0.656$					
478 independent reflections			12,028 measured reflections		
Refinement					
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$] = 0.0183			22 parameters		
wR(F^2) = 0.0503			1 restraints		
S = 1.123					
478 reflections			$\Delta\rho_{max} = 0.34$ e Å ⁻³		
			$\Delta\rho_{min} = -0.49$ e Å ⁻³		
Wyckoff position, atomic coordinates, site occupancy and equivalent isotropic displacement					
Site	Wyckoff Position	Coordinates (x, y, z)	Occupancy	U_{eq}	
{X}	24 c	(0, 1/4, 1/8)	VIII Ca ²⁺ 0.243(1)	0.0085(1)	
			VIII Fe ²⁺ 0.0060(5)		
[Y]	16 a	(-1/4, 1/4, 1/4)	VI Mg ²⁺ 0.013(2)*	0.0057(1)	
			VI Ti ⁴⁺ 0.0731(9)		
	VI Fe ³⁺ 0.04432(2)				
	VI Fe ²⁺ 0.0396(7)				
(Z)	24 d	(-1/4, 1/8, 0)	IV Al ³⁺ 0.01083(1)	0.0051(1)	
			IV Si ⁴⁺ *		
			IV Fe ³⁺ 0.204(9)		
O	96 h	(-0.20175(6), 0.21215(6), 0.09620(6))	O ²⁻ 1.00000	0.0105(2)	

* Occupancy fixed, esds based on microprobe and/or Mössbauer spectroscopy analyses.

Table 4: Summary of some refinements. The scattering factors for neutral and ionized atoms, f' , and f'' are from Creagh & Hubbell (1995), Creagh & McAuley (1995) and Maslen et al. (1995), except for O^{2-} which is from Rez et al. (1994)

<i>Refinement</i>	<i>Model refinement</i>	R^*	wR^*	S^*	P^*
1	Scattering factors for ions, site occupancies Ca^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} and Si^{4+} based on microprobe and Mössbauer spectroscopy analyses: $\{Ca^{2+}_{2.96(1)} Fe^{2+}_{0.08(3)}\}[Ti^{4+}_{0.90(3)} Fe^{3+}_{0.83(6)} Fe^{2+}_{0.14(6)}] (Si^{4+}_{2.43(3)} Fe^{3+}_{0.36(4)}) O^{2-}_{12}$	0.0282	0.0868	1.920	17
2	As 1 but with addition of Mg^{2+} and Al^{3+} , whose occupancies are based on microprobe analyses: $\{Ca^{2+}_{2.96(1)} Fe^{2+}_{0.08(3)}\}[Mg^{2+}_{0.16(2)} Ti^{4+}_{0.90(3)} Fe^{3+}_{0.83(6)} Fe^{2+}_{0.14(6)}](Al^{3+}_{0.13(1)} Si^{4+}_{2.43(3)} Fe^{3+}_{0.36(4)}) O^{2-}_{12}$	0.0217	0.0652	1.448	17
3**	Refinement of the occupancies of $^{VIII}Ca^{2+}$, $^{VIII}Fe^{2+}$, $^{VI}Ti^{4+}$, $^{VI}Fe^{3+}$, $^{IV}Si^{4+}$ and $^{IV}Fe^{3+}$. However the occupancies of iron cations have to be refined with the restraint for the charge: $\{Ca^{2+}_{2.92(2)} Fe^{2+}_{0.07(1)}\}[Mg^{2+}_{0.16(2)} Ti^{4+}_{0.88(1)} Fe^{3+}_{0.5319(2)} Fe^{2+}_{0.48(1)}](Al^{3+}_{0.13(1)} Si^{4+}_{2.5(1)} Fe^{3+}_{0.44(6)}) O^{2-}_{12}$	0.0183	0.0503	1.123	22

* R = discrepancy factor based on F ; wR = weighted discrepancy factor based on F^2 ; S = goodness of fit; P = number of parameters refined.

** Model chosen.

Table 5: Selected geometric parameters (bond parameters in Å, angle parameters in °)

$\{X\}-O^i$ (4x)	2.3697(7)	$[Y]-\{X\}^{xii}$	3.3932
$\{X\}-O^v$ (4x)	2.5165(7)	$(Z)-\{X\}^{xix}$	3.0350
$[Y]-O^{viii}$ (6x)	2.0101(7)		
$(Z)-O^{xvi}$ (4x)	1.6811(7)		
$O^i-\{X\}-O^{iii}$	66.91(4)	$\{X\}^{xii}-[Y]-\{X\}^{xiv}$	66.4
$O^v-\{X\}-O^{vii}$	70.36(3)	$\{X\}^{xiii}-[Y]-\{X\}^{xiv}$	113.6
$O^{iv}-\{X\}-O^v$	74.54(3)	$\{X\}^{xiv}-[Y]-\{X\}^{xv}$	180.00
$O^{ii}-\{X\}-O^v$	91.98(2)	$O^{xvi}-(Z)-O^{xviii}$	102.00(5)
$O^{vi}-\{X\}-O^{vii}$	112.01(3)	$O^{xvi}-(Z)-O^{xvii}$	113.33(3)
$O^i-\{X\}-O^v$	123.39(2)	$O^{xvi}-(Z)-\{X\}^{xix}$	51.00(2)
$O^{ii}-\{X\}-O^{iii}$	159.99(3)	$O^{xvii}-(Z)-\{X\}^{xiv}$	129.00(2)
$O^v-\{X\}-O^{vi}$	164.02(3)	$\{X\}^{xix}-(Z)-\{X\}^{xiv}$	180.00
$O^{iv}-[Y]-O^{ix}$	89.52(3)	$(Z)-O-\{X\}^{xiv}$	95.54(3)
$O^{viii}-[Y]-O^{ix}$	90.48(3)	$[Y]-O-\{X\}$	96.47(3)
$O^{viii}-[Y]-O^{iv}$	180.00(2)	$\{X\}^{xiv}-O-\{X\}$	99.02(3)
$O^{xi}-[Y]-\{X\}^{xiv}$	47.47(2)	$[Y]-O-\{X\}^{xiv}$	101.25(3)
$O^{ix}-[Y]-\{X\}^{xii}$	85.75(2)	$(Z)-O-\{X\}$	123.41(4)
$O^{ix}-[Y]-\{X\}^{xiii}$	94.25(2)	$(Z)-O-[Y]$	133.44(4)
$O^{xi}-[Y]-\{X\}^{xiii}$	136.77(2)		

Symmetry codes: (i) $x + 1/4, -z + 1/4, y - 1/4$; (ii) $z, -x, -y + 1/2$; (iii) $-x - 1/4, z + 1/4, y - 1/4$; (iv) $-z, x + 1/2, -y + 1/2$; (v) $-y + 1/4, -x + 1/4, -z + 1/4$; (vi) $y - 1/4, x + 1/4, -z + 1/4$; (vii) $-x, -y + 1/2, z$; (viii) $z - 1/2, -x, y$; (ix) $-x - 1/2, -y + 1/2, -z + 1/2$; (x) $-y, z, x + 1/2$; (xi) $y - 1/2, -z + 1/2, -x$; (xii) $z - 1/4, -y + 3/4, x + 1/4$; (xiii) $-z - 1/4, y - 1/4, -x + 1/4$; (xiv) $-y, -z + 1/2, x$; (xv) $y - 1/2, z, -x + 1/2$; (xvi) $-z - 1/4, -y + 1/4, x + 1/4$; (xvii) $-x - 1/2, y, -z$; (xviii) $z - 1/4, -y + 1/4, -x - 1/4$; (xix) $-y, -z, -x$.

8 - FIGURE CAPTIONS

Figure 1: The composition relationship between: (a) Si^{4+} and Ti^{4+} ; (b) Mg^{2+} and Ti^{4+} ; (c) Mg^{2+} and Al^{3+} .

Figure 2: ^{57}Fe Mössbauer spectra for this Ti-rich garnet sample taken at 298 K and 110 K.

Figure 3: (a) Medium infrared spectra of the Ti-rich garnet, bands related to the TiO_6 vibrations; (b) far infrared spectra of Ti-rich garnet, bands related to the TiO_6 vibrations.

Figure 4: TG results for the Ti-rich garnet sample.

Figure 5: (a) Part of unit cell with all three polyhedron: dodecahedral, octahedral and tetrahedral (CrystalMaker Demo Version, 2007); (b) Part of the unit cell of the Ti-rich garnet sample showing the skeleton of the polyhedrons: {X} dodecahedral; [Y] octahedral and (Z) tetrahedral - [Symmetry codes: (i) $-x + 1/2, -y, + 1/2$; (ii) $-x + 1/2, y, -z$; (iii) $y + 1/2, z, -x + 1/2$; (iv) y, z, x ; (v) $-z, -x, -y$; (vi) $-x, y, + 1/2$] - ORTEP representation (Ferrugia, 1997).

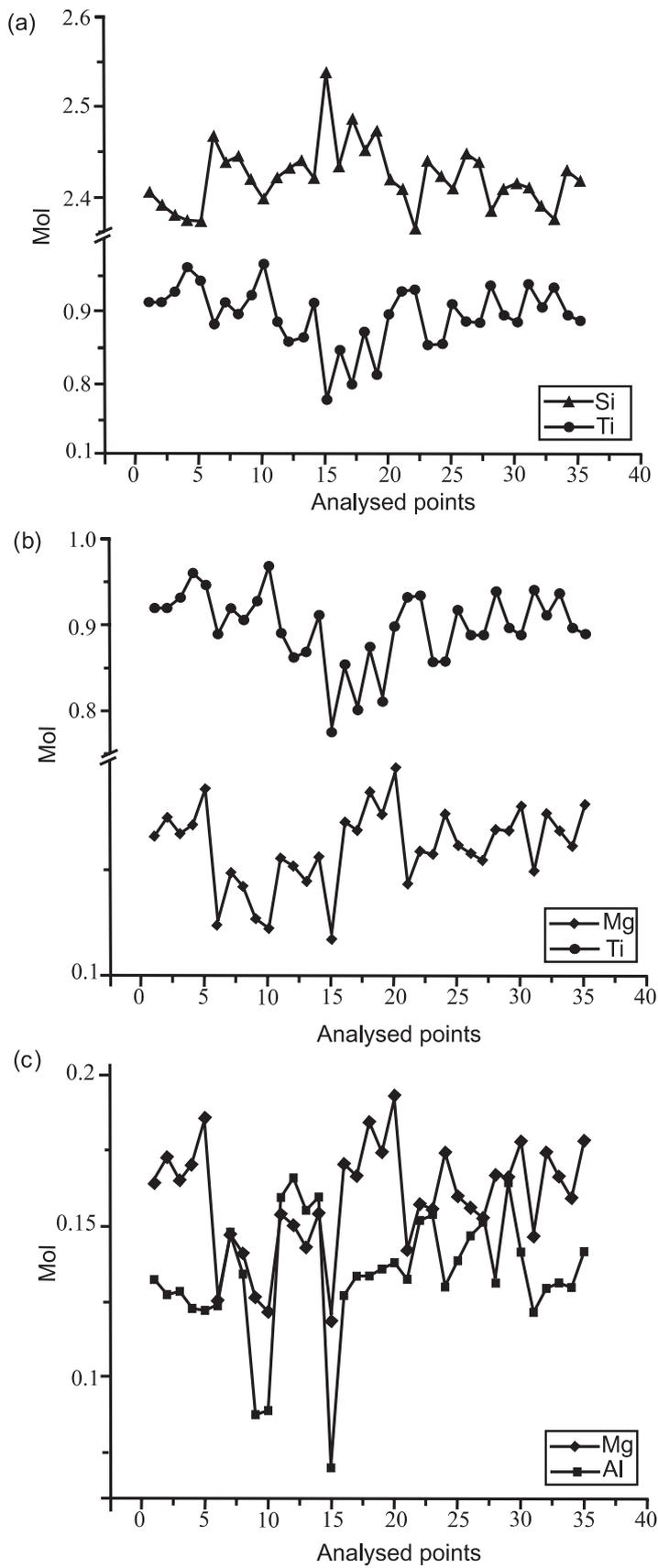


Figure 1: The composition relationship between: (a) Si^{4+} and Ti^{4+} ; (b) Mg^{2+} and Ti^{4+} ; (c) Mg^{2+} and Al^{3+} .

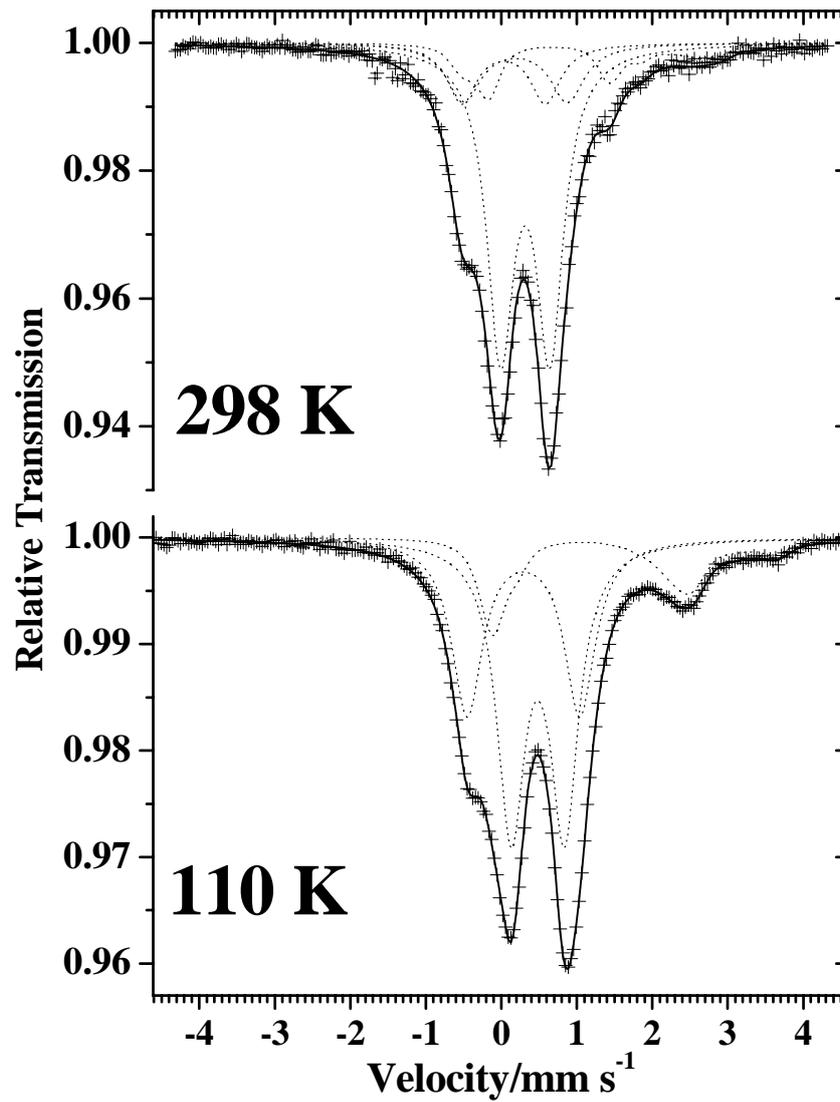


Figure 2: ^{57}Fe Mössbauer spectra for this schorlomite sample taken at 298 K and 110 K.

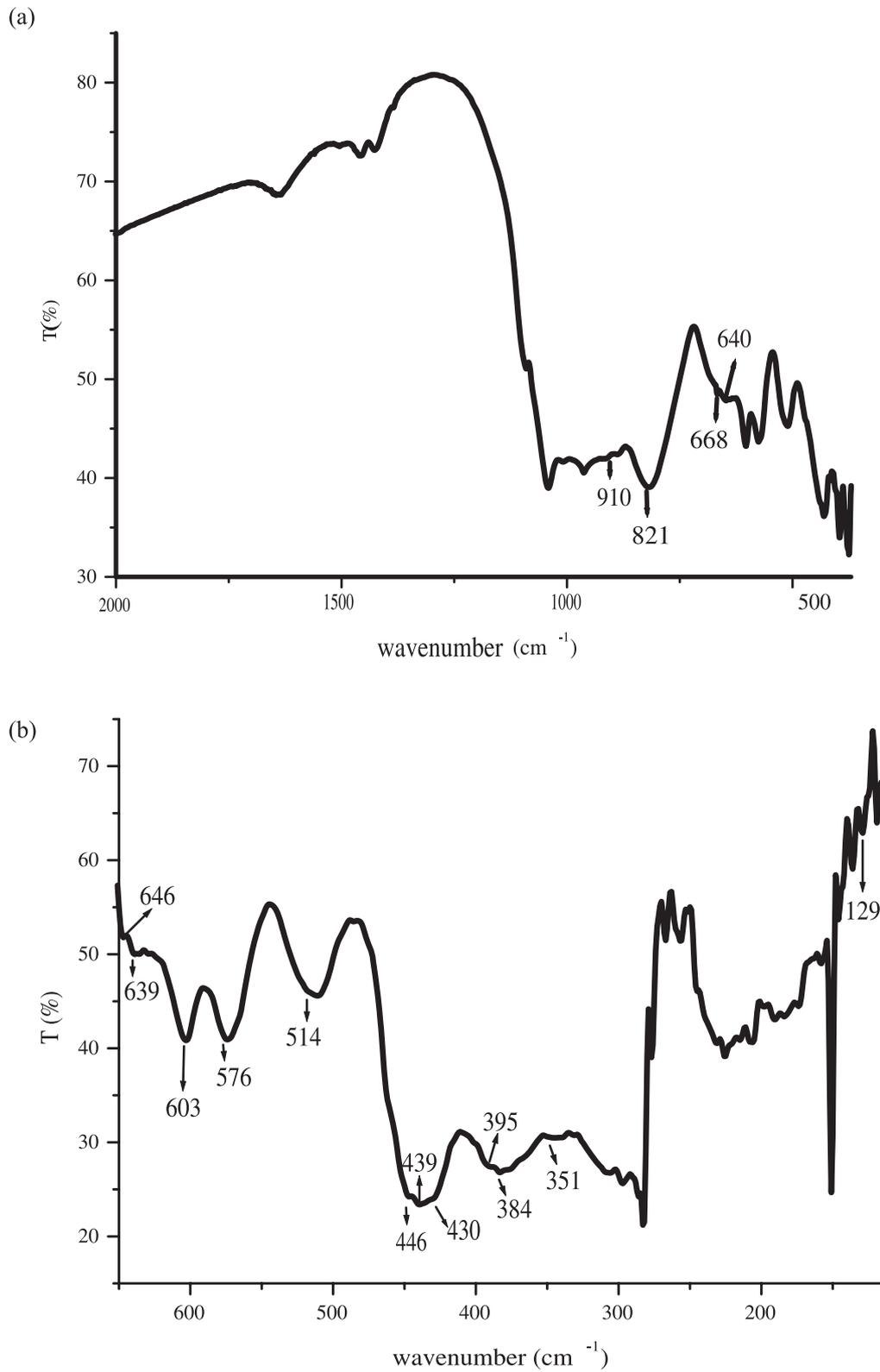


Figure 3: (a) Medium infrared spectra of Ti-rich garnet from Tapira, bands related to the TiO_6 vibrations; (b) far infrared spectra of schorlomite from Tapira, bands related to the TiO_6 vibrations.

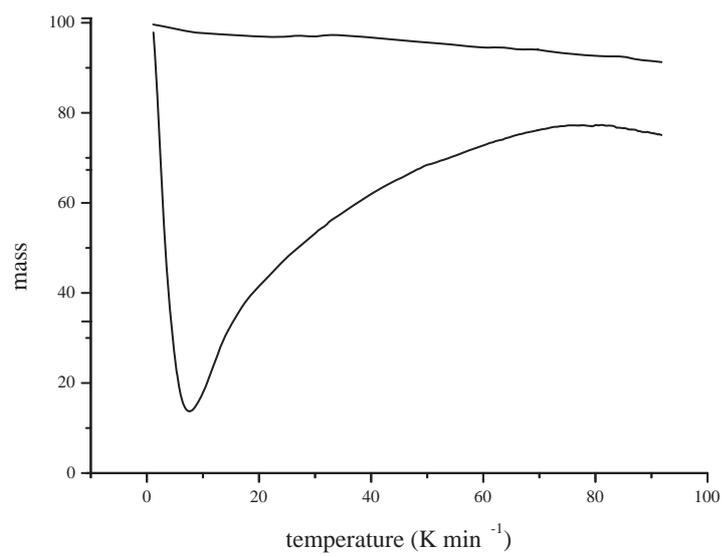
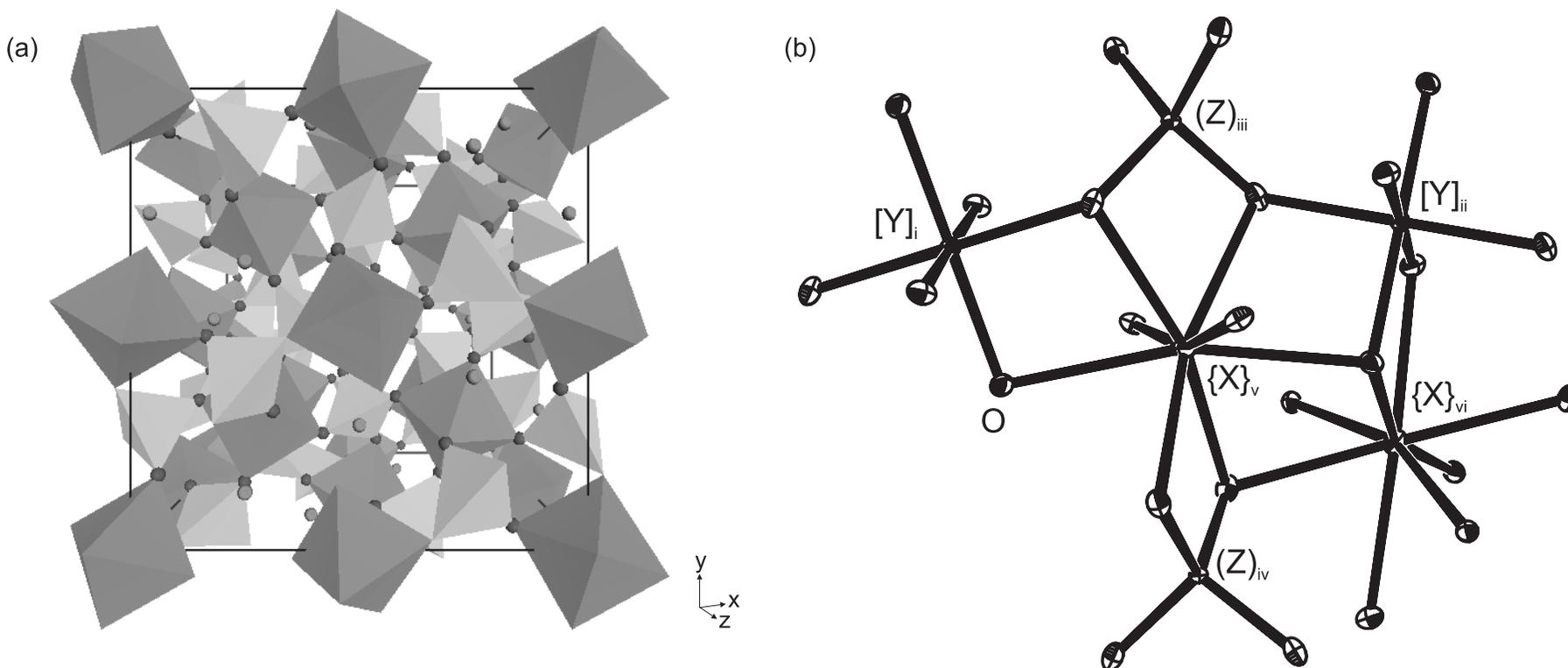


Figure 4: TG results for the schorlomite from Tapira.



1

2 Figure 6: (a) Part of unit cell with octahedral (dark grey) and tetrahedral (light grey) polyhedrons; spheres are oxygen (sharing the polyhedrons) and

3 cations of dodecahedral (free spheres) (Accelrys Software 2006); (b) Part of the unit cell of the schorlomite sample showing the skeleton of the

4 polyhedrons: {X} dodecahedral; [Y] octahedral and (Z) tetrahedral - [Symmetry codes: (i) $-x + 1/2, -y, + 1/2$; (ii) $-x + 1/2, y, -z$; (iii) $y + 1/2; z, -x +$ 5 $1/2$; (iv) y, z, x ; (v) $-z, -x, -y$; (vi) $-x, y, + 1/2$] - ORTEP representation (Ferrugia 1997).

6

7

8