

DETERMINAÇÃO ROENTGNOGRÁFICA DAS OLIVINAS POR d_{112} E PELAS DIFERENÇAS

Δd E $\Delta 2\theta_{(\text{CuK}\alpha)}$

WILLIAM G. R. DE CAMARGO*, J. B. DE MADUREIRA FILHO*

ABSTRACT

The main purpose of this paper is to present a method for the identification of isomorphous members of the olivine group, by the use of linear diagrams, which give an approximate idea of the quantitative chemical composition. Three physical properties d_{112} , Δd { $(d_{1010}$ (quartz) - d_{112} (olivine)} and $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ { $(2\theta_{112}$ (olivine) - $2\theta_{1010}$ (quartz)} are related with chemical composition. The diagrams can be employed because it has been proved a linear relationship between d_{112} , Δd and $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ and chemical composition.

RESUMO

O trabalho pretende, por diagramas lineares identificar misturas isomórficas de olivinas ferromagnesianas, dando idéia aproximada de sua composição, sem necessidade da análise química quantitativa. Os gráficos apresentados indicam a variação das propriedades estruturais d_{112} , Δd e $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ em função da composição química. A determinação das propriedades d_{112} e $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ é feita com auxílio de um padrão interno de quartzo.

A construção dos diagramas se tornou possível graças a comprovação da linearidade de d_{112} , Δd e $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ em relação a variação da composição química.

INTRODUÇÃO

O nome *olivina* enquadra uma série de nesosilicatos que se cristalizam no sistema rômbico. As substituições diadóquicas entre os cations ferro, magnésio, manganês e cálcio, proporcionam o aparecimento de séries isomórficas completas, que representam minerais constituintes de algumas rochas magmáticas. Assim, a determinação da composição química de uma *olivina* é um indicativo do estágio da diferenciação magmática em que se formou. Além da análise química convencional, a composição das olivinas pode ser estimada através das variações nos valores de propriedades ópticas e estruturais, como atestam os trabalhos de Deer e Wager (1939), Kennedy (1947), Poldervaart (1950), Yoder e Sahama (1957), Henriques (1958) e Jackson (1960). Esta estimativa da composição química através de dados físicos é extremamente útil, principalmente, para casos em que a quantidade do material é insuficiente para o método químico. No presente trabalho a composição química é estimada pelos seguintes valores estruturais: d_{112} , Δd e $\Delta 2\theta_{(\text{CuK}\alpha)}$.

* IG /USP

VALORES ESTRUTURAIS

Os valores d_{112} , Δd e $\Delta 2\theta(\text{CuK}\alpha)$, representam respectivamente, a reflexão de Bragg mais intensa, a diferença entre as reflexões mais intensas do quartzo ($d_{10\bar{1}1}$) e da olivina (d_{112}), a diferença entre $2\theta_{112}(\text{CuK}\alpha)$ (olivina) e $2\theta_{10\bar{1}1}(\text{CuK}\alpha)$ (quartzo). A escolha da reflexão d_{112} para o gráfico de variação, em função da composição, deve-se em primeiro lugar, à sua intensidade, e em segundo lugar, por apresentar valores convenientes para obtenção de Δd e $\Delta 2\theta(\text{CuK}\alpha)$.

O fato da reflexão d_{112} ser a mais intensa, faz com que o tempo de exposição aos raios X seja mínimo. No método do pó, em câmaras com diâmetro de 114,6 mm, exposições de 30' são suficientes para obtenção de bons filmes. Esse tempo pode ser reduzido com o uso de câmaras com diâmetro menor, assim, para 57,3 mm e 28,65 mm os tempos são respectivamente de 8' e 2', o que representa grande vantagem para a rápida obtenção de dados. Para o método difratométrico as corridas são parciais e vão de 26° a 37°. Usando velocidade de 2°/min o difratograma é obtido em 5 min, sem perda de tempo na preparação, revelação e secagem do filme fotográfico. Em ambos os métodos, na amostra em estudo, deve ser adicionada pequena quantidade de quartzo (15%), que age como padrão interno. Assim, no mesmo filme ou difratograma, obtém-se valores de d_{112} (olivinas) e $d_{10\bar{1}1}$ (quartzo), que permitem o cálculo de Δd e $\Delta 2\theta(\text{CuK}\alpha)$ conforme as expressões:

$$\Delta d = d_{10\bar{1}1}(\text{quartzo}) - d_{112}(\text{olivinas})$$

$$\Delta 2\theta(\text{CuK}\alpha) = 2\theta_{112} \text{CuK}\alpha(\text{olivinas}) - 2\theta_{10\bar{1}1} \text{CuK}\alpha(\text{quartzo})$$

Os valores de Δd e $\Delta 2\theta(\text{CuK}\alpha)$ são usados em substituição aos valores das dimensões da cela unitária (a_0, b_0, c_0), de obtenção laboriosa e demorada.

LINEARIDADE DAS FUNÇÕES d_{112} , Δd E $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$

O uso dos valores estruturais nos gráficos de variação, só foi viável após a comprovação de sua linearidade em relação a variação da composição química dos valores calculados e interpolados dos pontos médios nos vários gráficos. Assim, para as olivinas ferromagnesianas, onde os termos extremos são forsterita (Mg_2SiO_4) e faialita (Fe_2SiO_4), foram construídos diagramas de variação de $a_0, b_0, c_0, d_{112}, \Delta d$ e $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$, a partir de dados obtidos na literatura (Deer *et alii*, 1962). A Tabela 1 ilustra os valores das dimensões da cela unitária das olivinas de ferro e magnésio.

TABELA 1

Dimensões da cela unitária da forsterita e faialita (Deer *et alii*)

	a_0	b_0	c_0
Forsterita	4,756	10,195	5,981
Faialita	4,817	10,477	6,105

TABELA 2

Valores de $d_{112}, \Delta d$ e $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ para forsterita e faialita

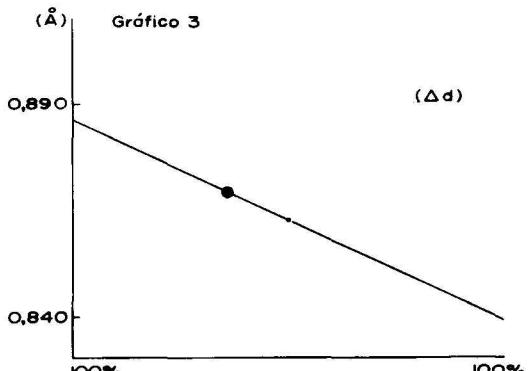
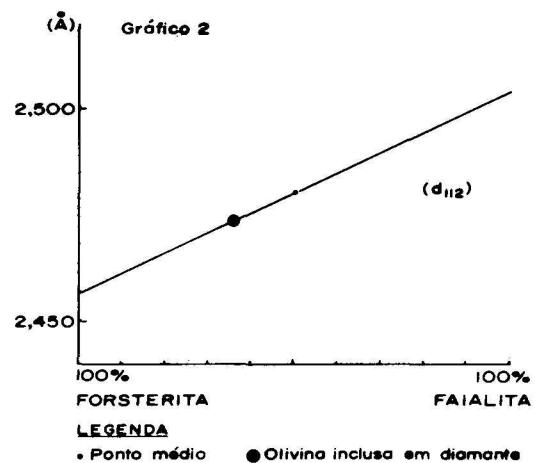
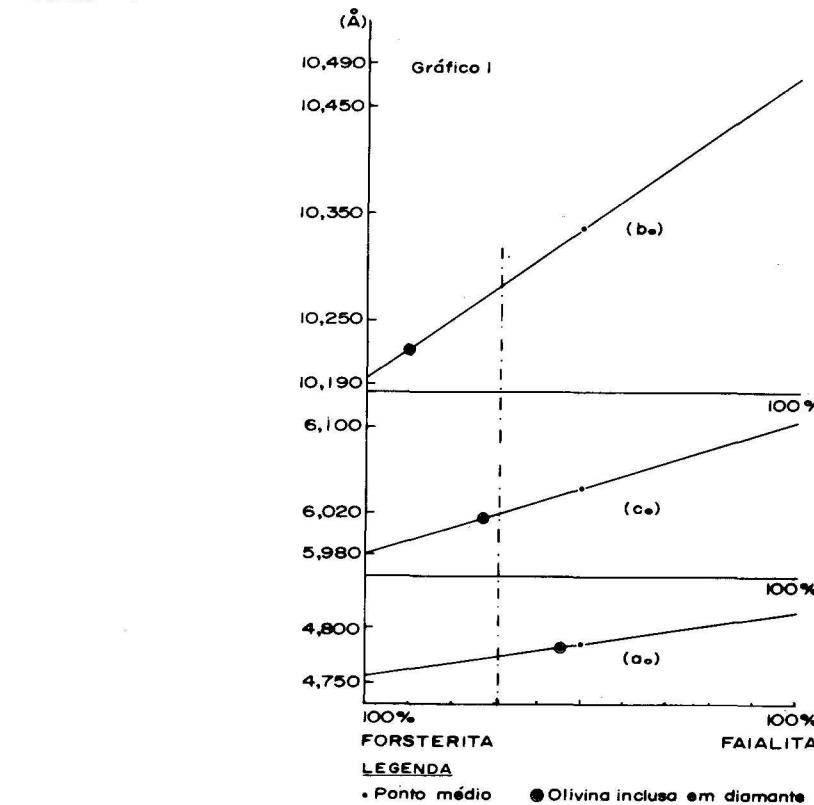
	Forsterita	Faialita	Quartzo
d_{112}	2,457A	2,504A	—
$d_{10\bar{1}1}$	—	—	3,343A
Δd	0,886A	0,839A	—
$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	36,54°	35,82°	26,64°
$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	9,90°	9,18°	—

Os valores de d_{112} e das diferenças Δd e $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ (conseguidas com auxílio de um padrão de quartzo) são apresentadas na Tabela 2.

Os valores das reflexões d_{112} e $d_{10\bar{1}1}$, apresentados acima, foram calculados a partir das dimensões das celas unitárias da forsterita, faialita e quartzo.

O gráfico 1 representa a curva de variação dos parâmetros da cela unitária em função da variação da composição química, os dados para sua construção estão ilustrados na Tabela 1. Os gráficos 2, 3 e 4, mostram o comportamento das curvas de variação de d_{112} , Δd e Δ

$2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ respectivamente, em função da composição química.



A Tabela 3 compara os valores interpolados e calculados dos pontos médios (composição química com 50% de forsterita e 50% de faialita) de cada gráfico, mostrando a perfeita linearidade dessas funções.

APLICAÇÃO

A verificação inicial das curvas de variação d_{112} , Δd e $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ foi obtida com uma olivina inclusa em diamante, cujos parâmetros unitários são:

$$a_0 = 4,785 \text{ \AA}$$

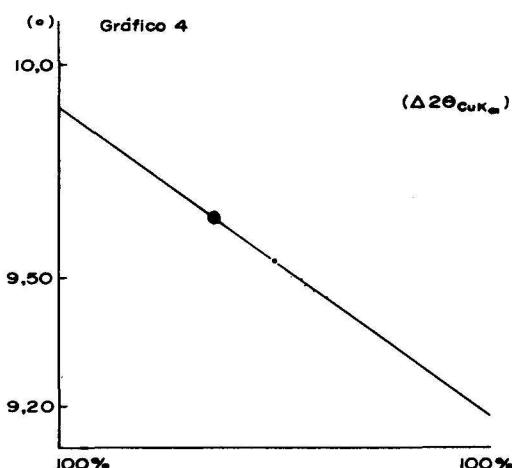
$$b_0 = 10,222 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 6,025 \text{ \AA}$$

A projeção destes valores no Gráfico 1 forneceu três valores de composição química distinta cuja média foi de 69% de forsterita. Os demais gráficos de d_{112} , Δd e $\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ foram concordantes em 64% de forsterita, indicando validade dos diagramas elaborados.

TABELA 3
Valores interpolados e calculados para os pontos médios

		valor interpolado	valor calculado
gráfico 1	a_0	4,7865A	4,7865A
	b_0	10,3360A	10,3360A
	c_0	6,0430A	6,0430A
gráfico 2	d_{112}	2,4805A	2,4805A
gráfico 3	Δd	0,8625A	0,8625A
gráfico 4	$\Delta 2\theta_{\text{CuK}\alpha}$	9,54°	9,54°



BIBLIOGRAFIA

- CAMARGO, W. G. R. & MADUREIRA FILHO, J. B. - 1974 - New diagrams for physical determination of garnets (Apresentado ao IMA - Meeting Berlin-Regensburg).
- DEER, W. A. & WAGER, L. R. - 1939 - Olivines from the skaergaard intrusion, kangerdlussuaq, east Greenland. American Mineralogist, Washington, D. C., 24:18.
- _____, HOWIE, R. A.; ZUSSMANN, J. - 1962 - Rock-forming minerals. London Longmans. v.1, p.1.
- HENRIQUES, A. - 1958 - The effect of cations on the optical properties and the cell dimensions of knebelite and olivine. Arkiv for Mineralog och Geologi, Stockholm, 2:305.
- KENNEDY, G. C. - 1947 - Charts for correlation of optical properties with chemical composition of some common rock-forming minerals. American Mineralogist, Washington, D. C., 32:561.
- POLDERVAART, A. - 1950 - Correlation of physical properties and chemical composition in the plagioclase, olivine and orthopyroxene. American Mineralogist, Washington, D. C., 35:1067.
- YODER, H. S. & SAHAMA, Th. G. - 1957 - Olivine X-ray determinative curve. American Mineralogist, Washington, D. C., 32:475.