NOVOS DIAGRAMAS PARA A DETERMINAÇÃO
DE GRANADAS

J. B. MADUREIRA FILHO

ÍNDICE

- I - INTRODUÇÃO
- II - METODOLOGIA
- III - NOMOGRAMAS
- IV - APLICAÇÃO DOS NOMOGRAMAS
- V - RESUMO
- VI - AGRADECIMENTOS
- VII - BIBLIOGRAFIA

Memoria de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências da
Universidade de São Paulo.

NOVOS DIAGRAMAS PARA A DETERMINAÇÃO FÍSICA DE GRANADAS

J. B. MADUREIRA FILHO

I - INTRODUÇÃO

Os termos isomorfos das granadas constituem minerais de determinação relativamente difícil através de suas propriedades físicas, exigindo para sua caracterização dentro do grupo, mesmo aproximada, no mínimo, três constantes físicas: a_0 (parâmetro da cela unitária), n (índice de refração) e D (densidade). Com frequência, entretanto, mesmo essas três constantes mencionadas se mostram insuficientes, conduzindo a resultados dúbios que somente podem ser devidamente esclarecidos por análises químicas semi-quantitativas de um

ou outro cátion característico (Fe, Mn, Cr, etc).

As granadas podem ser consideradas, dentro de certos limites, como misturas de duas ou mais espécies minerais: almandina (Al), andradita (An), grossulária (Gr), piropo (Pi), espessartita (Sp), uvarovita e hidrogrossulária. Segundo Ford (1915), 17% das granadas são representadas por misturas de duas espécies, 17% por misturas de quatro espécies ou mais e os restantes 66% , que constituem a maioria, representam soluções sólidas de apenas três espécies. Nessas condi-ções, a utilização de diagramas ternários em função da varia-ção da composição química, juntamente com a variação das pro-priedades físicas mencionadas (a_o , n, D), podem conduzir a determinação de um tipo de granada na maioria dos casos possí-veis (66% + 17% = 83%) pois as misturas duplas também podem ser resolvidas pelos diagramas ternários.

Os diagramas ou nomogramas ternários existentes na literatura (Kennedy, 1947, Sriramadas, 1957 e Winchell, 1951), são em primeiro lugar relativamente incompletos, pois a combinação matemática de 5 espécies diferentes de granadas - em diagramas três a três, conduz a 10 gráficos possíveis, e aqueles autores apenas citam 8, não havendo ainda coincidência nos diagramas omitidos. Kennedy (1947) não cita os gráfi-cos Al-An-Gr e Al-An-Pi, enquanto Sriramadas (1957) faz omissões dos sistemas Gr-Pi-Sp e An-Pi-Sp, não esclarecen-do, ambos os autores, as razões das omissões.

Em segundo lugar, os diagramas acima citados

utilizam-se de a_0 , dimensão da cela unitária como um dos parâmetros físicos, o qual sendo de determinação relativamente difícil, laboriosa e demorada, é substituída neste trabalho por um parâmetro equivalente, porém de obtenção mais rápida e cômoda.

Os nomogramas triangulares que serão apresentados incluem cinco diferentes espécies de granadas: almandina, andradita, grossulária, piropo e espessartita, desprezando-se as outras variedades mais raras na natureza (uvarovita e hidrogrossulária). As constantes físicas correspondentes às diversas espécies de granadas, e que serviram de base para a construção dos nomogramas foram extraídas da literatura existentes (Kennedy, 1947, Winchell, 1951, Skinner, 1956, Sriramadas, 1957 e Deer et. al., 1962).

II - METODOLOGIA

As constantes físicas utilizadas foram $\Delta 2\theta$, definida pela diferença $[2\theta (420) \text{ granada} - 2\theta (10\bar{1}1) \text{ quartzo}]$, n e D . O emprêgo da diferença, $\Delta 2\theta$, ao invés de a_0 $[2\theta = f(a_0)]$, apresenta várias vantagens sobre o método convencional.

A diferença $\Delta 2\theta$ pode ser obtida experimentalmente em fotografias pelo método do pó (câmaras de 114,6 mm, de 57,3 mm ou de 28,65 mm de diâmetro) (Camargo, e Svisero, 1967), ou em gráficos registrados por difratometria.

Em ambos os processos é necessário adicionar à amostra pequena quantidade de quartzo (cêrca de 15%) como padrão interno. O método fotográfico é especialmente adequado para casos onde a quantidade de material é extremamente exígua (cêrca de 1 mm^3). A exposição neste caso pode ser curta, pois é suficiente o registro fotográfico somente das raiais mais intensas da granada e do padrão de quartzo. Na câmara de 114,6 mm as exposições razoáveis oscilam em torno de 30° (anticátodo de Cu) e nas câmaras de diâmetro inferiores as exposições decrescem proporcionalmente com o quadrado dos respectivos diâmetros, ou seja, cêrca de 8° para 57,3 mm e cêrca de 2° para 28,65 mm. Essas exposições podem ainda ser mais reduzidas se empregarmos regimes próximos de 1 kW = 50 kV x 20 mA (anticátodo de Cu), que embora máximos não afetam a vida do tubo, por ser aplicado durante intervalos de tempo relativamente curtos.

A difratometria, ao contrário do método fotográfico, requer maior quantidade de material. As "corridas" podem ser apenas parciais, oscilando desde 26° (para registro de 2θ Quartzo = $26,64^\circ$) até 35° (para registro de 2θ Granada = $34,99^\circ$). Empregando-se velocidade de 2° por minuto, o difratograma é registrado em apenas 4 ou 5 minutos, representando uma grande vantagem em relação ao método fotográfico, o qual exige ainda as operações revelação e secagem do filme.

A utilização da diferença $\Delta 2\theta$ evita todo o processamento para a obtenção do parâmetro a_0 , que requer no

método fotográfico filmes completos com grande número de reflexões, e consequentemente sujeitos a longas exposições (cerca de 24 horas). No processo difratométrico, a "corrida" ao goniômetro deve ser a mais completa possível, desde 2° a 110° . Além do tempo dispendido na elaboração do filme ou no preparo do difratograma, existe ainda o trabalho da leitura e cálculo dos dados.

A diferença $\Delta 2\theta$ tem sido já aplicada com êxito em outros grupos minerais, como por exemplo nas turmalinas (Camargo, 1965), e pode ser também aplicada a grupos minerais isomorfos, como olivinas, espinélios, feldspatos e epídotos.

Entretanto, para aplicação de $\Delta 2\theta$ em lugar de a_0 , é necessário provar a linearidade da variação de $\Delta 2\theta$ em função da composição química o que se pode comprovar em misturas binárias, e admitindo-se como premissa verdadeira a variação linear de a_0 , em função da composição química, já estabelecida por Ford (1915). As tabelas 1 e 2 mostram as diferenças $\Delta 2\theta$, para os diversos termos entre Piropo e Andradita e entre Piropo e Almandina, evidenciando que existe um erro extremamente reduzido entre $\Delta 2\theta$ (calculado) e $\Delta 2\theta$ (interpolado). O primeiro é obtido diretamente de a_0 ($7,4546^{\circ}$ para Pi 50% - An 50%) enquanto o segundo ($7,4690^{\circ}$) é conseguido pela interpolação entre $8,350^{\circ}$ e $6,558^{\circ}$, extremos da tabela, conduzindo a um erro reduzido de $0,0144^{\circ}$.

Nessas condições os erros mínimos constatados permitem estabelecer como linear a variação de $\Delta 2\theta$ em função da composição química, permitindo considerar a diferença

TABELA 1

Variação de $\Delta 2\theta$ em função da variação química entre Piropo e Andradita (CuK α)

Piropo	Andradita	a_o	$2\theta(420)_{Gr}$	$2\theta(10\bar{1}1)_{Qz}$	$\Delta 2\theta$ (calc.)	$\Delta 2\theta$ (interp.)	êrro
100%	0%	11,4590	34,9900°	26,6400°	8,3500°	8,3500°	-
75%	25%	11,6063	34,5307°	26,6400°	7,8907°	7,9095°	-0,0188°
50%	50%	11,7535	34,0946°	26,6400°	7,4546°	7,4690°	-0,0144°
25%	75%	11,9007	33,6512°	26,6400°	7,0112°	7,0285°	-0,0173°
0%	100%	12,0480	33,2280°	26,6400°	6,5880°	6,5880°	-

TABELA 2

Variação de $\Delta 2\theta$ em função da variação química entre Piropo e Almandina (CuK α)

Piropo	Almandina	a_o	$2\theta(420)Gr$	$2\theta(10\bar{1}1)Qz$	$\Delta 2\theta(calc.)$	$\Delta 2\theta(interp.)$	erro
100%	0%	11,4590	34,9900 ^c	26,6400 ^o	8,3500 ^o	8,3500 ^c	-
75%	25%	11,4758	34,9360 ^c	26,6400 ^o	8,2960 ^o	8,2985 ^o	-0,0025 ^o
50%	50%	11,4925	34,8828 ^c	26,6400 ^o	8,2428 ^o	8,2450 ^o	-0,0022 ^o
25%	75%	11,5092	34,8314 ^c	26,6400 ^o	8,1914 ^o	8,1925 ^c	-0,0011 ^o
0%	100%	11,5260	34,7800 ^c	26,6400 ^o	8,1400 ^o	8,1400 ^o	-

$\Delta 2\theta$ como tão boa quanto a_0 para a construção dos nomogramas.

III - NOMOGRAMAS

Os valores dos parâmetros unitários dos índices de refração e da densidade, foram extraídos da literatura (Deer et. al., 1962), com as correspondentes análises químicas e percentagens molares das diversas espécies, fatores indispensáveis para a avaliação da aplicabilidade do método de trabalho proposto. Os dados necessários à elaboração dos nomogramas constam da Tabela 3.

O valor de $d(420)$ e do ângulo 2θ das granadas foi calculado a partir de a_0 pelas fórmulas.

$$d^2 = a_0^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

As diferenças $\Delta 2\theta$ deduzidas de a_0 correspondentes às diversas espécies do grupo das granadas estão relacionadas na Tabela 4.

Nessas circunstâncias, por combinação três a três das cinco espécies principais de granada (almandina, andradita, grossulária, piropo e espessartita), é possível a construção de 10 nomogramas abaixo:

1. almandina - andradita - grossulária

TABELA 3

Valôres das Propriedades Físicas (Deer et.al., 1962)

Espécie	a_o (Å)	n (Na)	D g/cm ³
Almandina	11,526	1,830	4,318
Andradita	12,048	1,887	3,859
Grossulária	11,851	1,734	3,594
Piropo	11,459	1,714	3,582
Espessartita	11,621	1,800	4,190

TABELA 4

Valôres de Diferença de 2θ para CuK α

Espécies	a_o (Å)	d_{420}	$2\theta_{420}$	$2\theta_{10\bar{1}1}$	$\Delta 2\theta$
Almandina	11,526	2,5772	$34,780^\circ$	$26,640^\circ$	$8,140^\circ$
Andradita	12,048	2,6940	$33,228^\circ$	$26,640^\circ$	$6,588^\circ$
Grossulária	11,851	2,6499	$33,797^\circ$	$26,640^\circ$	$7,157^\circ$
Piropo	11,459	2,5623	$34,990^\circ$	$26,640^\circ$	$8,350^\circ$
Espessartita	11,621	2,5985	$34,487^\circ$	$26,640^\circ$	$7,847^\circ$

2. almandina - andradita - piropo
3. almandina - andradita - espessartita
4. almandina - grossulária - piropo
5. almandina - grossulária - espessartita
6. almandina - piropo - espessartita
7. andradita - grossulária - piropo
8. andradita - grossulária - espessartita
9. andradita - piropo - espessartita
10. grossulária - piropo - espessartita

Nos nomogramas de 1 a 10 estão associados Δ 20 e n; de 11 a 20, Δ 20 e D e de 21 a 30, n e D. Nessas condições elabora-se uma série de 30 gráficos triangulares, que podem identificar a mistura isomorfa, fornecendo a percentagem de seus três principais componentes. Apesar de não estar assinalada, a composição química correspondente a qualquer ponto do triângulo pode ser determinada, desde que, se considere cada vértice como 100% da espécie e os respectivos lados opostos a 0%.

TABELA 5

Dados físicos e químicos de granadas, tomadas como exemplos

<u>Composição</u> <u>molar</u>	1	2	3	4	5	6
Almandina	4,0%	76,7%	69,3%	6,4%	61,2%	31,7%
Andradita	0,2%	2,1%	2,1%	6,3%	6,2%	22,2%
Grossulária	7,6%	3,1%	18,5%	6,3%	0,7%	33,3%
Piropo	0,9%	12,6%	5,0%	12,9%	30,5%	10,9%
Espessartita	87,3%	5,5%	5,1%	68,1%	1,4%	1,9%
<u>Propriedades</u>						
<u>Físicas</u>						
a_o	11,620	11,520	11,603	11,637	11,528	11,753
n	1,798	1,830	1,808	1,790	1,796	1,792
D	4,15	4,22	4,13	4,07	3,99	3,886
2θ	7,75	8,10	7,90	7,79	8,13	7,43
<u>Composição</u>						
<u>química</u>						
SiO ₂	35,87	36,96	37,33	36,24	38,02	37,47
TiO ₂	tr	-	0,02	0,28	0,03	0,39
Al ₂ O ₃	20,84	20,65	20,96	20,36	21,02	17,41
Fe ₂ O ₃	0,06	0,70	0,68	1,80	1,98	7,15
FeO	1,78	34,30	30,58	2,90	28,12	14,62
MnO	38,24	2,45	2,19	30,45	0,64	0,88
MgO	0,22	3,17	1,25	3,29	7,87	2,75
CaO	2,72	1,81	7,05	4,45	2,25	19,76
Na ₂ O	-	-	0,03	-	0,11	-
K ₂ O	-	-	-	-	0,01	-
H ₂ O ⁺	-	-	-	0,02	-	-
H ₂ O ⁻	0,15	-	0,03	0,02	0,09	-
Total	99,88	100,04	100,12	99,84	100,14	100,43

TABELA 6
Amostra nº 1

	Diagrama Δ 20 - n		Diagrama Δ 20 - B		Diagrama n - D	
(1)	Espessartita	75%	Espessartita	88%	Espessartita	93%
	Andradita	14%	Andradita	9%	Andradita	2%
	Piropo	11%	Piropo	3%	Piropo	5%
(2)	Almandina	71%	-----		-----	
	Grossulária	21%				
	Piropo	4%				
(3)	Espessartita	90%	Espessartita	92%	Espessartita	93%
	Grossulária	6%	Grossulária	5%	Grossulária	5%
	Andradita	4%	Andradita	3%	Andradita	2%
(4)	-----		Espessartita	87%	-----	
			Andradita	10%		
			Almandina	3%		
(5)	-----		-----		Almandina	43%
					Espessartita	40%
					Piropo	17%
(6)	-----		-----		Espessartita	92%
					Grossulária	5%
					Piropo	3%
(7)	Almandina	62%	Almandina	72%	-----	
	Grossulária	33%	Grossulária	9%		
	Andradita	5%	Andradita	19%		
(8)	Almandina	16%	Almandina	67%	-----	
	Andradita	38%	Andradita	25%		
	Piropo	46%	Piropo	8%		
(9)	-----		-----		Espessartita	57%
					Almandina	29%
					Grossulária	14%

IV - APLICAÇÃO DOS NOMOGRAMAS

A aplicabilidade dos nomogramas foi comprovada comparando-se aos resultados obtidos pelo método proposto com as composições químicas correspondentes extraídas da literatura. Os dados físicos e químicos das granadas (Deer et al., 1962) utilizadas para a verificação do método encontram-se na Tabela 5.

Como primeira operação foram projetados nos 30 diagramas, os dados físicos $\Delta 2\theta$, n e D correspondentes a um exemplo (amostra 1), obtendo-se 15 resultados diferentes para a composição molar, conforme Tabela 6.

Desses resultados foram escolhidos os mais frequentes, que constam dos agrupamentos (1) e (3), cada um com três resultados, sendo selecionada a solução mais coerente quanto as porcentagens molares (agrupamento (3)).

	Espessartita	90%	Espessartita	92%	Espessartita	93%
(3)	Grossulária	6%	Grossulária	5%	Grossulária	5%
	Andradita	4%	Andradita	3%	Andradita	2%

Adotou-se como composição final a média aritmética reajustada dos três resultados, que se mostra bastante satisfatória, quando comparada com os resultados da análise química.

<u>Análise física</u>		<u>Análise química</u>	
(média aritmética dos 3 resultados)		(Deer et. al., 1962)	
Almandina	-	Almandina	4,0%
Andradita	3,0%	Andradita	0,2%
Grossulária	5,3%	Grossulária	7,6%
Piropo	-	Piropo	0,9%
Espessartita	91,7%	Espessartita	87,3%

O mesmo procedimento foi adotado para os outros exemplos da Tabela 7 mostrando que existe uma razoável aproximação entre os resultados obtidos pelas constantes físicas e aqueles calculados pela análise química, e por conseguinte o método proposto pode substituir com vantagem o processamento laborioso da análise química.

Convém salientar que estes novos diagramas não se aplicam as espécies ricas em TiO_2 (schorlomita e melanita) e, mesmo para as demais espécies, poderão surgir casos em que uma análise química semi-quantitativa de um cátion característico é indispensável. Entretanto, a análise física indica com grande aproximação o tipo de granada, embora indicando apenas uma composição ternária os demais termos ocorrem em geral em porcentagens reduzidas não influenciando na classificação da granada.

TABELA 7

Porcentagens molares das amostras testadas

<u>Amostra</u>		<u>Análise física</u>	<u>Análise química</u>
1	Almandina	-	4,0%
	Andradita	3,0%	0,2%
	Grossulária	5,3%	7,6%
	Piropo	-	0,9%
	Espessartita	91,7%	87,3%
2	Almandina	67,5%	76,7%
	Andradita	-	2,1%
	Grossulária	-	3,1%
	Piropo	9,5%	12,6%
	Espessartita	23,0%	5,5%
3	Almandina	76,7%	69,3%
	Andradita	-	2,1%
	Grossulária	22,7%	18,5%
	Piropo	0,6%	5,0%
	Espessartita	-	5,1%
4	Almandina	-	6,4%
	Andradita	10,0%	6,3%
	Grossulária	-	6,3%
	Piropo	18,0%	12,9%
	Espessartita	72,0%	68,1%

<u>Amostra</u>		<u>Análise física</u>	<u>Análise química</u>
5	Almandina	56,7%	61,2%
	Andradita	5,6%	6,2%
	Grossulária	-	0,7%
	Piropo	37,7%	30,5%
	Espessartita	-	1,4%
6	Almandina	33,0%	31,7%
	Andradita	16,0%	22,2%
	Grossulária	51,0%	33,3%
	Piropo	-	10,9%
	Espessartita	-	1,9%

V - RESUMO

Este trabalho procura, através de nomogramas triangulares, identificar as misturas isomorfas pertencentes ao grupo das granadas, dando uma idéia aproximada de sua composição, sem necessidade da análise química quantitativa. Para tanto, associa três propriedades físicas ($\Delta 2\theta$, n e D) à variação de composição química, sendo indispensável o conhecimento desses três parâmetros para a classificação do tipo de granada.

Nos nomogramas são apresentados as constantes físicas das granadas mais frequentes na natureza (almandina, andradita, grossulária, piropo e espessartita), em relação a composição molar.

A substituição do parâmetro a_0 pela diferença $\Delta 2\theta$ constitui uma grande vantagem do método, já que, a determinação das dimensões da cela unitária é trabalhosa e demorada.

A construção dos nomogramas triangulares foi possível graças a comprovação de uma linearidade de $\Delta 2\theta$ em função da variação da composição química.

Os diagramas triangulares bidimensionais facilitam o manuseio e visualização dos pontos projetados, o que não acontece às representações tetraédricas (Winchell, 1951), aplicando-se à maioria das granadas que aparecem na natureza (83%).

VI - AGRADECIMENTOS

O autor deseja expressar os seus agradecimentos ao orientador Prof. Dr. William Gerson Rolim de Camargo da Cadeira de Mineralogia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, pela dedicação e estímulo.

Aos Drs. Kenkichi Fujimori, José Vicente Valarelli e Cirano Rocha Leite, que contribuíram através de oportunas sugestões, a srta. Vera Lucia da Costa, responsável pela dactilografia do texto, sinceros agradecimentos.

VII - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Azároff, L.V. e Buerger, M.J., (1958), The power method. Mc Graw-Hill Book Co., New York.
- 2 - Belyankin, D.S., e Petrov, V.P., (1941), The grossularoid group (hibschite, plazolite)-Am.Mineral., vol. 26, 450-453.
- 3 - Camargo, W.G.R., (1965), Minerais Uraníferos de Perus, - S.P., (Tese de cátedra).
- 4 - Camargo, W.G.R., e Svisero, D.P., (1968), Uma nova câmara de pó para difração de raios-X - An.Acad.Brasil.Cienc. vol. 40, 71-75.
- 5 - Deer, W.A., Howie, R.A. e Zussman, J., (1962), Rock-Forming minerals, - vol. I, Ortho-and Ring silicates, - Longmans, Green and Co. Ltd., London.

- 6 - Fleischer, M.H., (1937), The relation between chemical composition and physical properties in the group - Am. Mineral., vol. 32, 751-759.
- 7 - Ford, W. E., (1915), A study of the relations existing between the chemical, optical and other properties of the garnet group - Am. Jour. Sci. vol. 40, 33-49.
- 8 - Frondel, C., (1962), Dana's System of mineralogy, sétima edição, Silica minerals, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- 9 - Gomes, C.B., Dutra, C.V., Hypolito, R. e Valarelli, J.V. (1968), Granadas titaníferas das rochas alcalinas de Itapirapuã, S.P. - An. Acad. Brasil. Cienc., vol. 40, 313-326.
- 10 - Grigor'yev, D.P., (1964), Aspects of theoretical mineralogy in the U.S.S.R., A collection of papers, vol. 18, 58-75, International series of monographs on Earth Sciences, The Macmillan Co., New York.
- 11 - Kennedy, G.C., (1947), Charts for correlation of optical properties with chemical composition of some rock forming minerals - Am. Mineral., vol. 32, 561-573.
- 12 - Levin, S.B., (1949), The physical analysis of the polycomponent garnet Am. Mineral., vol. 34, 279.
- 13 - Skinner, B.J., (1956), Physical properties of end-members of the garnet group - Am. Mineral., vol. 41, 428-436.

- 14 - Sobolev, N. V., (1964), Classification of rock-forming - garnets, Doklady of the Academy of Sciences U.S.S.R. Earth Science Sections, vol. 157, 79-82.
- 15 - Sriramadas, A., (1957), Diagrams for the correlation of unit cell edges and refractive indices with the chemical composition of garnets - Am. Mineral., vol. 42, 294-298.
- 16 - Subramanian, A. P., (1962), Petrologic Studies, A. E. J. - Engel, Harold L. James e B. F. Leonard Editores, publicação por The Geological Society of America, United States of America.
- 17 - Troger, W. E., (1967), Optische Bestimmung der - Gesteinsbildenden Minerale vol. II, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Germany.
- 18 - Winchell, A. N. e Winchell, H. (1951), Elements of optical mineralogy, 4a. edição, part II, Descriptions of Minerals, John Wiley and Sons, Inc. New York.