OS CARBONATOS DE CÁLCIO, MANGANÊS, MAGNÉSIO E FERRO: UM MODELO DA ENERGIA DE MISTURA

RAINER SCHULTZ - GÜTTLER

OS CARBONATOS DE CÁLCIO, MANGANÊS, MAGNÉSIO E FERRO: UM MODELO DA ENERGIA DE MISTURA

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005655

RAINER SCHULTZ - GÜTTLER

TESE APRESENTADA AO CONCURSO DE
LIVRE-DOCÊNCIA NA ÁREA DE PETROLOGIA
METAMÓRFICA DO DEPARTAMENTO DE
MINERALOGIA E PETROLOGIA DO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

The successful thermodynamic treatment of natural minerals will depend both on the thoughtful formulation of realistic and sometimes innovative solution models capable of treating some difficult conceptual problems ...

Conclusões modificadas de Grover (1980) sobre a termodinâmica de piroxênios.

ÍNDICE GERAL

	Página
1. Resumo	1
2. Introdução	3
3. Soluções sólidas: considerações gerais	5
3.1. O comportamento de soluções sólidas isoestruturais e a formação de compostos com "superstructure"	7
3.2. Considerações teóricas sobre os processos do arranjo ordenado convergente	9
3.3. A sobreposição de processos de ordem-desordem e de exsolução	12
3.4. Considerações sobre processos de ordem-desordem causados pela rotação de ânions	24
4. O Sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$	26
4.1. A energia livre da mistura e as atividades de CaCO_3 e MnCO_3 na solução sólida desordenada (sem a formação do composto dolomítico)	26
4.2. A energia livre da mistura no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ incluindo a formação do carbonato dolomítico, kutnahorita $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	35
4.3. O diagrama de fases calculado e discussão do sistema	42
5. O Sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$	46
5.1. A energia livre da mistura no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$	46
5.2. A influência da formação da dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	50
5.3. Estimativa dos parâmetros de interação de solução sólida desordenada de $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$	57
5.4. A energia da mistura total incluindo a formação da dolomita: diagrama de fases calculado e discussão	58
5.5. Conclusões parciais	66

6. O Sistema $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$	67
7. Os sistemas $\text{MnCO}_3\text{-FeCO}_3$, $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ e $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$	69
8. As energias da mistura nos sistemas ternários	73
8.1. Atividades e coeficientes de atividade de carbonatos ternários incluindo a formação do composto dolomítico	78
8.2. Relações de fases calculadas dos sistemas $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$	81
9. O modelo da energia da mistura e da energia do retículo cristalino - uma comparação	86
10. Discussão do modelo e considerações de aplicações além de carbonatos	94
11. Agradecimentos	102
12. Bibliografia	103

ÍNDICE DAS ILUSTRAÇÕES

I. Figuras

	Página
1- Gráficos esquemáticos mostrando as curvas de energia livre e diagrama de fase para soluções sólidas binárias formando uma fase intermediária ordenada.	11
2- Modelos esquemáticos de energia livre da mistura e de diagramas de fase para o caso da sobreposição de processos de demisturação e de ordem-desordem.	14
3- Desenho esquemático de curvas da energia livre de ordem-desordem em função da temperatura e da composição.	23
4- Atividades calculadas de MnCO_3 em carbonatos de cálcio e manganês a temperaturas de 550 e 750°C.	34
5- Curvas calculadas de energia livre da mistura do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$.	40
6- O diagrama de fases calculado do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ e correlação com dados experimentais.	43
7- Gráficos esquemáticos mostrando a influência da formação da dolomita na solubilidade mútua no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$.	53
8- O diagrama de fases calculado do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ e comparação com dados experimentais.	62
9- Relações de fases calculadas dos sistemas ternários $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ e correlação com dados experimentais à 800°C.	85
10- Gráfico mostrando o ângulo da distorção poliédrica de carbonatos em função da composição química.	88

II. Tabelas

	Página
1- Temperaturas de equilíbrio de carbonatos da série calcita-rodocrosita coexistente com MnO e CO ₂ à pressão constante de CO ₂ em função de X_{MnCO_3} .	27
2- Coeficientes A e B da equação $\log a_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = A + B/T$ para o cálculo das atividades de MnCO ₃ em soluções sólidas de CaCO ₃ e MnCO ₃ .	30
3- Valores dos coeficientes A e B da equação $\log \lambda_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = A + B/T$	31
4- Temperaturas e composições de calcitas magnesianas e magnesitas calcíticas usadas no cálculo de parâmetros de interação W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} .	48
5- Composições das calcitas, magnesitas e dolomitas calculadas por meio da equação (27) no intervalo da temperatura de 400 até 1300°C.	60
6- Composições de soluções sólidas do sistema CaCO ₃ -FeCO ₃ e parâmetros de interação de 300 até 800°C.	68
7- Parâmetros da energia livre de excesso W_{xy} e da energia do processo de ordem-desordem ΔG^{ordem} para os sistemas binários.	77
8- Entalpias integrais da mistura no sistema CaCO ₃ -MgCO ₃ calculadas pelos métodos da distorção octaédrica (ΔH_{dist}), parâmetros da interação para soluções sólidas desordenadas (ΔH_M) e de parâmetros de interação associados com a energia livre de ordem-desordem (ΔH_{dolo})	92

NOMENCLATURA TERMODINÂMICA E ABREVIATÓES

$\Delta G^{Mix}, \Delta G^M$	: Energia livre da mistura
$\Delta G^{exc}, \Delta G^{ex}$	: Energia livre de excesso da mistura
ΔG_f	: Energia livre da formaçãõ
ΔG^{ordem}	: Energia livre de ordem-desordem ($G^{ordem} - G^{desordem}$)
$\Delta G^{Mix}_{tern., composto}$	: Energia livre da mistura ternária incluindo a formaçãõ do composto ordenado
$\Delta H, \Delta H_f$	: Entalpia, entalpia da formaçãõ
ΔS	: Entropia
$\Delta U, U$	: Energia da rede cristalina
$W, W_G, W_{ij}, W_{ordem}$	: Parâmetro de interaçãõ iônica
a	: Atividade
λ	: Coeficiente da atividade
f, f°	: Fugacidade
ss	: Soluçãõ sãõlida
$ord.$	: ordem
$des., desord.$	: desordem
$ep., equil.$	: equilíbrio
x_i	: Fraçãõ molar
S	: Parâmetro de ordem-desordem, variando de 1 até 0
R	: Constante de gás, $1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : Temperatura ($^{\circ}\text{K}$ ou $^{\circ}\text{C}$)

P : Pressão em bar

Kcal : Kilocaloria

$\angle \text{O}-\text{R}^{2+}-\text{O}$: Ângulo da distorção octaédrica

1. RESUMO

Neste trabalho procurou-se novo caminho que permita o cálculo de diagrama de fases para sistemas contendo compostos intermediários ordenados.

Das diversas possibilidades de formação do composto ordenado, foram excluídas as que se derivam por transições de fase de primeira ordem, e serão discutidas somente aquelas que mostram curvas de energia livre da mistura contínua e transições de fase de ordem superior, dentro de um modelo proposto.

O modelo inclui a energia livre da mistura desordenada e leva em consideração a diminuição desta pelo processo de ordem-desordem no intervalo composicional da existência do composto intermediário ordenado.

Uma equação, parcialmente empírica, permite o relacionamento quantitativo termodinâmico de estruturas ordenadas e desordenadas em função da temperatura e composição química do sistema.

O uso dos conceitos do modelo e da equação resultante para a energia livre de Gibbs da mistura, permitiu o cálculo quantitativo das relações de fases entre os pares de minerais calcita-kutnahorita e rodocrosita-kutnahorita no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ e entre calcita-dolomita e magnesita-dolomita no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$.

Este cálculo, através de uma única equação, contendo somente três parâmetros energéticos, não foi possível até agora. Tentativas para tal, mencionadas na literatura, não foram muito frutíferas.

Além do cálculo quantitativo, o uso de concei-

tos do modelo permite explicar muitos "enigmas" existentes e evidenciados em resultados divergentes na experimentação com carbonatos.

O modelo, permitindo o cálculo quantitativo de valores de energia livre da mistura nos sistemas carbonáticos, mostra pequenas diferenças de energia entre fases estáveis e metaestáveis e daquelas em diferentes estados de ordem.

Muitos problemas experimentais nos referidos sistemas são causados por estas pequenas diferenças de energia, e as experiências precisam planejamento cuidadoso e rigoroso para que as fases atinjam o equilíbrio.

O modelo se mostra adequado para uso em sistemas ternários. As relações de fase calculadas nos sistemas ternários $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ mostram correspondência satisfatória com dados experimentais.

Os resultados deste trabalho abrem possibilidades para o cálculo de atividades termodinâmicas dos componentes de carbonatos complexos, o que não era possível até agora.

A comparação de valores da entalpia da mistura, obtidos por aplicação deste modelo, com os de energia do retículo cristalino mostra correspondência bastante satisfatória, levando à conclusão que o modelo apresentado retrata bem as propriedades termodinâmicas de sistemas carbonáticos. Discutiu-se ainda o uso deste modelo em outros sistemas contendo compostos intermediários ordenados.

2. INTRODUÇÃO

A geoquímica dos carbonatos e os aspectos cristalográficos já são tratados de maneira bastante ampla por J. R. Goldsmith (1959) e Graf (1961) e por isso não serão discutidos em detalhe neste trabalho. Este trabalho tratará especificamente o comportamento termodinâmico de carbonatos de Cálcio, Magnésio, Manganês e Ferro com estrutura cristalográfica da calcita (grupo espacial $R\bar{3}c$) e da dolomita (grupo espacial $R\bar{3}$).

Esta última estrutura é derivada do grupo espacial $R\bar{3}c$ da calcita pelo ordenamento dos cátions Ca e Mg em camadas alternadamente ocupadas. Assim, o elemento de simetria, - o plano de trans-reflexão no grupo espacial $R\bar{3}c$ - se perde, e o grupo espacial $R\bar{3}$ é chamado "SUPER STRUCTURE". Estes dois tipos de carbonatos serão discutidos através de um novo mecanismo proposto, que permite explicar o ordenamento dos cátions e, por tratamento termodinâmico, relacionar as duas estruturas.

O tratamento do problema, neste trabalho, é diferente daquele de Navrotsky e Loucks (1977). Estes autores propuseram um modelo da energia de mistura baseado nos estudos de Bragg-Williams (1934) e calcularam as relações "subsolidus" de carbonatos de magnésio e cálcio e de cádmio e magnésio. O modelo desses autores é bem menos flexível do que o aqui proposto, e a precisão dos resultados calculados do trabalho de Navrotsky e Loucks (1977) é bem inferior.

Dos carbonatos mencionados na literatura somente serão considerados: magnesita $MgCO_3$, calcita $CaCO_3$, rodocrosita $MnCO_3$ e siderita $FeCO_3$ como membros finais dos sistemas e

os respectivos carbonatos de estrutura dolomítica. A pesquisa na extensa literatura sobre carbonatos - Frondel e Bauer (1955), Goldsmith e colaboradores (1955, 1957a, 1957b, 1958, 1962, 1969, 1972), Rosenberg (1963, 1967), Palache et al. (1951 e 1944) - demonstra a existência dos carbonatos do tipo dolomítico $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ou dolomita verdadeira, e $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ kutnahorita. Também não existem dúvidas sobre a existência da ankerita $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$, tipo dolomítico. A formação de um carbonato dolomítico de composição $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$ é muito provável, e fortes evidências de sua existência são mostradas no trabalho experimental sobre o sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ de Goldsmith e Graf (1960). Considerações cristalográficas, associadas a análises de carbonatos que se aproximam da composição $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$ de Palache et al (1951), tornam a existência deste carbonato dolomítico como provável na natureza.

O carbonato dolomítico de composição $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ não é conhecido na natureza, e considerações sobre a estabilidade de dolomitas de metais da transição, feitos por Rosenberg e Foit (1979), mostram que as distorções dos octaedros de coordenação, efetuadas pelo ferro, não permitem a existência do carbonato dolomítico $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ puro. Apenas admitem um carbonato de composição $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$ com um máximo de 70% molar de FeCO_3 mostrando ainda a estrutura dolomítica. Estes carbonatos dolomíticos de alto teor de FeCO_3 são os chamados Ankeritas.

A análise termodinâmica tem de levar em consideração as seguintes fases: magnesita (MgCO_3), calcita (CaCO_3), rodocrosita (MnCO_3), siderita (FeCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), kutnahorita ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$) e o composto dolomítico ($\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$).

A intenção desta análise de dados sobre carbona-

tos é a derivação de modelos de mistura para os carbonatos do tipo estrutural calcítico e dolomítico. Estes modelos permitirao cálculos das atividades termodinâmicas dos componentes, em carbonatos complexos, incluindo a formação de compostos dolomíticos num intervalo restrito de composição.

3. SOLUÇÕES SÓLIDAS: CONSIDERAÇÕES GERAIS

A maioria dos minerais mostra substituições de um elemento químico por um outro. Os princípios deste processo podem ser comparados aos da formação de misturas ou soluções e suas extrapolações levam ao conceito de solução sólida no tratamento termodinâmico de misturas de corpos sólidos.

Este conceito é tratado nos livros de Moore (1976), Guggenheim (1967), Halla (1957) e no trabalho de Thompson (1967), entre outros. Os detalhes do tratamento não serão discutidos. Aqui ressalta-se somente o comportamento de soluções sólidas em termos gerais.

Uma solução sólida pode ser homogênea, i.e. os componentes formam uma fase contínua, e pode existir neste estado em extensos intervalos de temperatura. O fato de permanecer homogênea mostra que os componentes da solução sólida não interagem muito energeticamente. A solução sólida evidencia um comportamento próximo ao do estado ideal.

No caso de interações mais fortes entre os compontes em outros tipos de soluções sólidas, estas não permanecem homogêneas, mas formam duas fases coexistentes. Elas

mostram um "solvus" ou um "miscibility gap", ou seja, uma lacuna de miscibilidade. As interações energéticas são caracterizadas pelos parâmetros de interação, na literatura abreviados geralmente com W . Dependente do tipo da interação, o parâmetro W será especificado. Soluções sólidas, mostrando interações mais fortes, são chamadas soluções sólidas reais.

As diferenças termodinâmicas entre estes dois casos são as seguintes: no caso ideal, a curva da energia livre da mistura apresenta-se em forma de U, ou seja, as energias livres diminuem em função do aumento da fração molar X , variando de 0 até 1, de um componente e a curva se mostra convexa inferior em todo intervalo da composição. A curva de energia livre mostra um mínimo à composição média ($X = 0,5$).

A curva da energia livre da solução sólida real, interceptando a lacuna da miscibilidade pode ser comparada com a letra W, apresentando dois mínimos no intervalo composicional. Uma tangente, que liga pontos próximo aos mínimos, define composições de fases coexistentes.

A temperatura crítica, i.e. a do fechamento da lacuna de miscibilidade, estes dois mínimos desaparecem formando um ponto comum, que define a composição crítica da lacuna de miscibilidade.

As composições químicas obtidas por meio da construção de tangentes definem a exsolução "binodal", ou seja, o estado do equilíbrio.

Além da exsolução "binodal" existe a exsolução "spinodal". As composições químicas desta última exsolução

são obtidas pela determinação dos pontos de inflexão das curvas da energia livre da mistura. A solubilidade mútua "spinodal" é, geralmente, maior do que a da exsolução "binodal". Fases de composição química "spinodal" são metaestáveis e são sujeitas à difusão. O processo de difusão pode conduzi-las por exsolução ao estado da solubilidade mútua em equilíbrio, i.e. para composições químicas "binodal".

O tempo necessário para atingir o estado de equilíbrio depende das relações energéticas nos pontos de inflexão das curvas de energia livre (inflexões bem acentuadas diminuem o tempo necessário para alcançar o equilíbrio) e de barreiras cinéticas. Por isso, composições químicas "spinodal", metaestáveis, podem persistir por tempos geológicos, em casos extremos.

3.1. O COMPORTAMENTO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS ISOESTRUTURAIS E A FORMAÇÃO DE COMPOSTOS COM "SUPER STRUCTURE"

Antes de entrar na discussão do comportamento específico dos carbonatos, é necessário tecer algumas considerações a mais sobre o comportamento das soluções sólidas.

Uma solução sólida de dois componentes AX e BX, por exemplo, pode se comportar de maneiras diferentes em intervalos de temperatura onde a interação mútua dos íons constituintes não é mais negligenciável. Com abaixamento da temperatura a solução sólida pode encontrar uma lacuna da miscibilidade e formar duas fases, uma delas mais rica no componente AX e a outra no componente BX, mas ambas com a mesma estrutu-

ra cristalina. Diminuindo mais a temperatura, a fase rica em AX, com teores menores de BX, vai se tornar ainda mais rica em AX, exsolvendo a fase BX e vice-versa. Se a exsolução pudesse continuar com o abaixamento da temperatura, o produto final seria constituído por fases quase puras de AX e BX. Mas barreiras cinéticas, a temperaturas baixas, geralmente impedem a exsolução quase completa dos componentes.

A segunda possibilidade é ocorrer a formação de um composto com uma estrutura cristalina diferente - mas relacionado à antiga com abaixamento da temperatura. Num dado intervalo da composição, uma diminuição da temperatura provoca o deslocamento de átomos ou íons, que se fixarão em posições definidas do retículo num arranjo ordenado (ordering). Esse arranjo ordenado pode destruir ou criar elementos de simetria em comparação com a estrutura cristalina antiga. A velha estrutura cristalina dá lugar a uma nova.

Exemplos destes dois tipos de comportamento de soluções sólidas isomorfas são comuns na literatura mineralógica, petrológica e físico-química como por exemplo nos livros e trabalhos de Zavaritskii e Sobolev (1964), Fowler e Guggenheim (1952), Landau e Lifshitz (1958), Navrotsky e Loucks (1977), Thompson (1969), Greenwood (1972), Saxena (1973) e muitos outros.

Durante os últimos anos foi evidenciado que estas duas possibilidades de comportamento das soluções sólidas (exsolução e arranjo ordenado) não se excluem mutuamente como suposto anteriormente. Na verdade, elas podem se mostrar no mesmo sistema e isso foi verificado pelo uso mais frequente do

microscópio eletrônico de transmissão.

M.A.Carpenter (1980) faz algumas considerações teóricas sobre o mecanismo da exsolução em piroxênios jadeíticos e mostra a ação dos dois processos, arranjo ordenado e formação de uma lacuna de miscibilidade, no mesmo sistema.

Navrotsky e Loucks (1977) discutem os processos do arranjo ordenado e da exsolução, nos cálculos das relações de fases nos carbonatos binários e piroxênios.

3.2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE OS PROCESSOS DO ARRANJO ORDENADO CONVERGENTE

O processo do arranjo ordenado, ou da fixação de íons em posições definidas do retículo cristalino, pode ser dividido em dois casos. No primeiro, existe uma energia de barreira que não permite a troca de íons sem a destruição (total) do retículo anterior, seguido de uma reestruturação completa. Este processo é chamado arranjo ordenado não convergente.

No segundo processo os íons podem migrar e a barreira energética diminui com o número de íons trocados ou com o aumento da temperatura. Este processo é um fenômeno cooperativo e convergente, levando ao produto final um arranjo completamente desordenado dos íons nas posições reticulares. Este processo é chamado ordenado convergente. Só este último processo vai ser tratado aqui.

Os conceitos fundamentais do processo de ordem-desordem e sua aplicação na mineralogia são discutidos ampla-

mente no trabalho de Jagodzinski (1949) e, do ponto de vista da física do estado sólido, no livro de Seitz (1940).

Da discussão dos diferentes modelos do processo de ordem-desordem, descritos nos referidos trabalhos, fica claro que nós podemos diferenciar dois casos de tratamento termodinâmico. O primeiro, segundo Gorsky- citado no trabalho de Jagodzinski (1949)- e Bragg-Williams (1934), mostra uma transição de fase de primeira ordem, com as respectivas descontinuidades na entalpia e no volume da fase, exceto na composição estequiométrica do composto de adição ou de ordem.

O segundo caso apresenta somente transições de fase de ordem superior com transições de fase gradativas sem descontinuidades na entalpia e no volume e sem o aparecimento de uma segunda fase, de composição química diferente, com uma mudança de temperatura. São as evidências da "superstructure" desaparecem. Este modelo pode ser descrito com o formulismo de Borelius (1936), discutido no livro de Halla (1957).

Os diagramas de fase resultantes e as relações da energia livre de Gibbs destes dois casos são mostrados esquematicamente nas figuras 2a-f, página 291, do trabalho de Carpenter (1980).

Para facilitar a discussão seguinte estas figuras são repetidas na Figura 1.

Fig. 1 - Curvas da energia livre e diagramas da fase para soluções binárias formando uma fase intermediária ordenada. No caso A(1-3), as curvas da energia livre se cortam nos pontos composicionais X_1 e X_2 , resultando na transformação da fase de primeira ordem. O diagrama de fase mostra duas fases coexistentes exceto no

ponto crítico, aonde as curvas da energia livre das duas fases tem só um ponto comum. O caso da transformação da fase de ordem superior é esboçado nos desenhos B(1-3). A energia livre é contínua em todo intervalo da composição, mostrando só uma inflexão no intervalo composicional da estabilidade do composto intermediário ordenado. O diagrama de fase mostra uma mudança contínua da fase ordenada para a fase desordenada em função da temperatura e da composição. Os desenhos A1 e B1 mostram o comportamento da energia livre de ordem do composto ordenado em função do parâmetro de ordem S , variando de 0 até 1.

3.3. A SOBREPOSIÇÃO DOS PROCESSOS DE ORDEM-DESORDEM E DE EXSOLUÇÃO

No caso da ação simultânea dos dois processos, ordem-desordem e exsolução, no mesmo sistema acontece a formação de uma lacuna de miscibilidade e, ao mesmo tempo, a formação de uma fase ordenada de composição intermediária.

Os diagramas de fases destes dois casos, mencionados acima, estão dispostos na Figura 2 (A3 e B3), uma repetição modificada dos desenhos do trabalho de Carpenter (1980).

Se existe uma transição de fase de primeira ordem, em todas composições exceto daquela de estequiometria do composto ordenado, o diagrama da energia livre de Gibbs do sistema mostra duas curvas da energia livre de Gibbs, uma para cada fase, que se cortem, i.e., elas mostram uma descontinuidade. A curva de energia livre de Gibbs da fase desordenada, formando a lacuna da miscibilidade, se situa num nível de energia

mais alto do que a curva da energia da fase da composição intermediária ordenada. Este caso pode ser tratado, da mesma maneira, como duas soluções sólidas não isoestruturais. A única exceção é que, na temperatura crítica da lacuna de miscibilidade da fase desordenada, a energia livre de Gibbs da fase ordenada tem o mesmo valor, i.e., os potenciais químicos das duas fases são os mesmos, e a transição da fase neste ponto mostra um comportamento da ordem superior.

No caso do segundo modelo, (Fig. 2B 1-3), mostrando transições de fases de ordem superior em todo intervalo da composição da fase ordenada, a curva da energia livre de Gibbs do sistema mostra uma forma contínua com três mínimos, sempre que a fase intermediária ordenada é estável. O diagrama temperatura-composição mostra duas lacunas da miscibilidade com uma fase intermediária ordenada intercalada.

A temperaturas baixas, a fase intermediária, ou o composto ordenado, tem uma composição estequiométrica. Aumentando a temperatura, o composto ordenado dissolve mais e mais dos dois componentes do sistema e, conseqüentemente, esta fase perde gradativamente o caráter ordenado. Ela se desordena e perde as linhas características da "superstructure" (na investigação com raios X por exemplo).

O campo da estabilidade da fase ordenada pode ser assim traçado com linhas do mesmo grau de ordem (linhas de iso-ordem) em função da temperatura e da composição.

Este tipo de diagrama de fase mostrará, assim, não só um ponto crítico mas três pontos críticos, um para a

Fig. 2 - Energia livre da mistura e diagramas de fase para o caso da sobreposição de processos de formação de la cuna de miscibilidade e de formação de um composto intermediário ordenado. Os desenhos A(1-3) mostram transição de fase de primeira ordem, os de B(1-3) transições de fase de ordem superior. Discussão no texto.

fase ordenada de composição estequiométrica, a qual se desordena completamente à temperatura crescente, e mais dois pontos críticos, onde a fase ordenada, pela variação na composição, se torna completamente desordenada.

Segundo Allen e Cahn (1976) este ponto é chamado o ponto tricrítico, conhecido em sistema de fases de ligações metálicas.

A temperatura dos pontos tricríticos nos dois lados do eixo composicional do composto binário, (Fig. 2), é mais baixa do que a temperatura crítica de desordem do composto estequiométrico ordenado.

A Fig. 2A(1-3) mostra um exemplo de transformação de primeira ordem, com duas curvas da energia livre se cortando, e o diagrama de fase resultante.

O caso do desenvolvimento da curva da energia livre do composto intermediário ordenado, sobreposto a uma lacuna da miscibilidade, é mostrado na Fig. 2B(1-3). O diagrama de fase resultante mostra duas lacunas de miscibilidade com o intervalo de estabilidade do composto ordenado intercalado.

Estes modelos esquemáticos, esboçados nas figuras 2A e 2B, são confirmados qualitativamente nas investigações de processos de demisturação de piroxênios jadeíticos, feitos por Carpenter (1980) por meio do microscópio eletrônico de transmissão, e certamente são muito importantes para outros sistemas de interesse geológico e metalúrgico. O uso destes modelos, para fins do cálculo de diagramas de fases, depende muito, contudo, da quantificação matemática destas curvas

de energia livre de mistura. E neste ponto já surgem os problemas.

No tratamento das soluções sólidas, o ponto de partida é o modelo da solução ideal desordenado (veja Thompson, 1967). Pelo fato de muitas soluções reais obedecerem às relações das soluções ideais quando diluídas, as propriedades de soluções reais são comparadas àsquelas de uma solução ideal de mesma composição, e os desvios chamados propriedades de excesso.

Estes desvios, proporcionais às frações molares, podem ser aproximados por meio de equações polinômicas de ordem variável, e os parâmetros da aproximação podem ser correlacionados com propriedades energéticas, como a energia da interação por exemplo. Assim, os modelos das soluções regulares simétricas e assimétricas foram desenvolvidos a partir de polinômios de segunda e terceira ordem. Estes parâmetros de representação de propriedades em excesso obtidos por meio de equações polinômicas são chamados parâmetros de Margules.

Visto a facilidade e simplicidade destas equações para soluções sólidas desordenadas, estas são usadas frequentemente na literatura geológica (veja Grover, 1980). A resolução de problemas com processos de ordem-desordem, evidenciados por resultados experimentais - como troca de íons intracristalina não-convergente e convergente (veja Grover, 1980) - necessitaram modelos mais sofisticados. Estes consideram partes do retículo cristalino como subsistemas, mostrando a distribuição dos íons neles contido, de modo ideal ou não ideal, e a sua influência nas propriedades energéticas macroscópicas do cristal e na distribuição intercristalina (veja

Kretz, 1972).

Perde-se assim a facilidade do uso destas equações, e aumenta-se o número de parâmetros necessários para a representação matemática da energia livre de Gibbs de misturas. Estes parâmetros adicionais referem-se, por exemplo, ao conceito da atividade de íons nas subposições reticulares, uma grandeza imaginável mas certamente sem possibilidade de avaliação. Em vista dos problemas da representação da energia livre para sistemas com processos de ordem-desordem, Navrotsky e Loucks (1977) propuseram um modelo de energia de mistura, para o caso da distribuição intracristalina convergente, usando o modelo de Bragg-Williams (1934) para processos cooperativos. Este modelo permitiu o cálculo de diagramas de fases para carbonatos e piroxênios com resultados qualitativos até semiquantitativos.

O modelo parte da consideração do efeito do processo de ordem-desordem na energia livre da fase ordenada, com composição estequiométrica, equimolar, i.e. $A_1B_1X_2$, e mostra a dependência do parâmetro de ordem S da temperatura. Acima da temperatura crítica, o grau de ordem S é 0, à temperatura muito baixa o grau de ordem se aproxima ao valor 1. O tratamento do comportamento energético da fase ordenada para a composição estequiométrica é satisfatório e mostra a perda gradativa da ordem do composto ordenado com aumento da temperatura. Este tratamento é semelhante àquele discutido no livro de Guggenheim (1967) sob transições da segunda ordem e sistemas cooperativos, e semelhante àquele usado neste trabalho. Este modelo não fornece resultados compatíveis quando incorpora-se uma variável

composicional ao longo do raciocínio da termodinâmica clássica ou estatística.

Vale a pena mencionar que a equação da energia livre da mistura resultante deste tratamento contém, entre outros termos, a diferença das energias livres de formação do composto intermediário ordenado e dos componentes do composto em função do grau de ordem $[\Delta G_{fcomp.} - \Delta G_{fcomponente}(S)]$. Estas diferenças podem variar dependendo da escolha dos componentes.

A equação da energia livre de Gibbs é dado assim por:

$$(1) \Delta G^{Mix} = [\Delta G_{fcomposto} - \Delta G_{fcomponente}(S)] + \\ + W(X,S)_{desordem} + T \Delta S(X,S)_{desordem}$$

onde $[\Delta G_{fcomposto} - \Delta G_{fcomponente}(S)]$ é o termo, acima mencionado, de diferenças energéticas, $W(X,S)$ o parâmetro de ordem-desordem, em função da composição e grau de ordem e $\Delta S(X,S)$ é a entropia em função de composição e grau de ordem.

Curvas da energia de mistura calculadas a partir da equação (1) mostram formas qualitativamente semelhantes às curvas mostradas na Figura (2). As diferenças são as seguintes:

1) os mínimos nas composições das fases desordenadas não são pronunciadas.

2) a curva da energia ao redor da estabilidade do composto ordenado não mostra um mínimo acentuado, mas é larga e tem mesmo um ligeiro máximo na composição estequiométrica

ca do composto. Isso abre espaço para a coexistência de duas fases ordenadas coexistentes.

Se este modelo de Navrotsky e Loucks (1977) não basta para uma representação matemática das curvas esboçadas na figura (2), quais possibilidades restam?

O melhor caminho pode ser um tratamento fenomenológico. Sabe-se que:

1) O processo de ordem-desordem é sobreposto ao modelo da solução sólida desordenada, cujo tratamento segue as linhas elaboradas por Thompson (1967).

2) O composto ordenado, de composição equimolar, pode ser caracterizado energeticamente pelo mecanismo de ordem-desordem proposto por Guggenheim (1967) ou Bragg-Williams (1934). Isto leva à equação:

$$(2) \Delta G_{\text{Total}}^{\text{Mix}} = \Delta G_{\text{Ideal}}^{\text{Mix}} + \Delta G_{\text{excess}}^{\text{Mix}} - \Delta G_{\text{equil}}^{\text{ordem}}$$

ou: a energia livre da mistura é composta da energia livre ideal $\Delta G_{\text{Ideal}}^{\text{Mix}}$ mais a energia livre de excesso $\Delta G_{\text{excess}}^{\text{Mix}}$ reduzida pela energia livre do processo de ordem-desordem, dentro do intervalo composicional de existência do composto ordenado em seu estado equilibrado de ordem. Os dois membros iniciais da equação (2) são fáceis de tratar, resta somente a definição do terceiro em função da temperatura e da composição total do sistema.

Os desenhos esquemáticos da figura (2) definem duas condições para ΔG^{ordem} em função da composição e da temperatura:

1) numa dada temperatura, ΔG^{ordem} tem de mostrar um máximo na composição estequiométrica do composto intermediário e deve cair a zero quando a composição do sistema se aproxima da dos componentes puros. O valor do ΔG^{ordem} para a composição equimolar diminui com aumento da temperatura.

2) A marcha da diminuição do ΔG^{ordem} em função da mudança da composição tem de ser mais lenta em temperaturas mais elevadas, i.e., a largura do máximo aumenta com o aumento da temperatura.

Estas condições podem ser escritas matematicamente assim:

$$(3) \quad \Delta G^{\text{ordem}}(X) = \Delta G_{\text{equimolar}}^{\text{ordem}}(T) \cdot f(\Delta G_{\text{equimolar}}^{\text{ordem}}(T, X))$$

ou seja: a energia livre de ordem é uma função composta da energia livre de ordem do composto ordenado, de composição estequiométrica, em função somente da temperatura, e de uma segunda função a qual incorpora a influência interdependente da temperatura e da composição na energia livre de ordem do composto ordenado, de composição estequiométrica.

O membro $\Delta G_{\text{equimolar}}^{\text{ordem}}(T)$ da equação (3) pode ser descrito pelo formalismo de Guggenheim (1967) ou Borelius (1936) ou Bragg-Williams (1934), mas $f(\Delta G_{\text{equimolar}}^{\text{ordem}}(T, X))$ é mais difícil para definir. Dependências lineares da composição total e da temperatura nesta equação só produzem máximos muito largos-semelhantes ao modelo de Navrotsky e Loucks (1977).

Somente um termo exponencial da forma

3a) $A(X) = A_0 \exp - A_0(X)$ permitiu embutir parcialmente as duas

condições 1, e 2, numa equação. O fato que $A(X)$ deve ser igual ao A_0 quando $X = 0,5$ (i.e., em sistemas de composição equimolar do composto ordenado) leva à uma modificação

3b) $A(X) = A_0 \exp - A_0 (0,5 - X)^2$, no qual a segunda potência é necessária para manter o sinal positivo quando X varia de 0 a 1,0.

Cálculos feitos, usando a equação (3b) com a substituição de A_0 por $\Delta G_{\text{equimolar}}^{\text{ordem}}(T)$, resultaram em curvas da energia mostrando máximos demais estreitas a temperaturas elevadas. Além disso, a largura do máximo não se aumentou suficiente.

Aparentemente, a introdução de um termo adicional é necessário no membro exponencial da equação (3b) que leva à diminuição do $\Delta G_{\text{equimolar}}^{\text{ordem}}$ em função da composição a temperaturas elevadas. Este termo somente pode ser uma função direta da temperatura.

A divisão deste termo exponencial com a temperatura, elevada a potências > 1 , não fornecia resultados satisfatórios. O uso de potências < 1 , e especificamente $< 0,5$, se mostrou adequado para a retratação das condições 1, e 2, e resultou na equação (4).

$$(4) \Delta G^{\text{ordem}}(X) = \Delta G_{\text{equimolar}}^{\text{ordem}}(T) \exp - \left[\frac{\Delta G_{\text{equim.}}^{\text{ordem}}(T)}{\sqrt[n]{T}} (0,5 - X)^2 \right]$$

com $n > 2$

Nesta equação, $\Delta G(T)$ é a energia livre do estado ordenado em equilíbrio na composição estequiométrica do composto intermediário i.e., em caso de um composto equimolar $(A_{0.5} B_{0.5})X$, esta energia é uma função somente da temperatura. A expressão $\exp - \left[(\Delta G(T) / \sqrt{T}) (0,5 - X_j)^2 \right]$ incorpora a dependência cooperativa da energia livre de ordem-desordem da variação da composição X_j do composto intermediário e da temperatura.

O termo da dependência composicional $(0,5 - X_j)$ elevado à segunda potência, permite que o sinal deste termo fique positivo quando X_j varia de 0 a 1. A diminuição do efeito do termo composicional na energia livre de ordem-desordem a temperaturas elevadas é dada pela divisão deste termo pela raiz de ordem n ($n > 2$) da temperatura.

Na temperatura crítica, ΔG^{ordem} é zero, e o composto intermediário é completamente desordenado e não mais se distingue da solução sólida desordenada.

Assim, a temperaturas mais elevadas do que a temperatura crítica do composto intermediário, são as expressões relativas as soluções sólidas desordenadas são válidas, ou seja, os dois primeiros termos da equação (2).

A forma das curvas da equação (4) com os eixos ΔG^{ordem} , composição X em temperaturas diferentes é esquematizada na Fig. (3).

Fig. 3 - A energia livre de ordem-desordem em função de T e X .
(veja discussão no texto)

A figura (3) mostra a variação do máximo da energia livre de ordem a temperaturas crescentes de T_1 até T_4 para a composição estequiométrica ($X = 0,5$) do composto equimolar. Mostra também como estes máximos são muito estreitos a temperaturas baixas, e se alargam bastante a temperaturas mais elevadas, envolvendo maiores intervalos no campo de composição.

Na temperatura crítica T_4 , a energia livre de ordem é zero em todo campo de composição.

Esta equação (4), meio empírica, se mostrara muito satisfatório para o cálculo dos diagramas de fase de carbonatos composicionalmente complexos.

3.4. CONSIDERAÇÕES SOBRE PROCESSOS DE ORDEM-DESORDEM CAUSADOS PELA ROTAÇÃO DE ÂNIOS

A discussão anterior trata de deslocamento de íons de posições específicas do retículo e sua redistribuição. Este processo é um dos mais importantes na termodinâmica de sólidos e soluções sólidas num retículo de ânions relativamente rígido. Por outro lado existem compostos com ânions, e mesmo cátions, em formas complexas, moleculares. Se estes não são ligados fortemente com outros, estes complexos podem dar origem ao efeito da ordem-desordem causado pela rotação destes complexos nos seus respectivos lugares do retículo, e.g. Lander (1949) e Mirwald (1979). Exemplos específicos são compostos que contêm NH_4^+ como cátion, ou NO_3^- e CO_3^{2-} como ânions.

Nestes casos podem ser distinguidas diferentes possibilidades de ordem-desordem. Elas partem do caso completamente ordenado com a orientação dos complexos obedecendo certos elementos da simetria do grupo espacial, até o caso da desordem total com a rotação livre destes complexos nos seus respectivos lugares do retículo. Estes dois extremos incluem muitas maneiras da rotação parcial ou angular.

Cada uma destas rotações se reflete nas constantes termodinâmicas, sobretudo na entropia dos compostos.

Os conceitos teóricos deste tipo de processo de ordem-desordem é tratado no livro de Seitz (1940) e seguem idéias semelhantes às discutidas anteriormente nos processos de ordem-desordem de íons simples. No caso dos carbonatos, o tópico deste trabalho, este problema não deve ser esquecido.

Trabalhos experimentais de Newton e Goldsmith (1969), por exemplo, mostram uma inflexão gradativa marcante na curva de equilíbrio entre Calcita e Aragonita a temperaturas elevadas. Esta inflexão não pode ser explicada sem considerações sobre o processo de ordem-desordem.

O fato do sistema, que contem as fases Calcita e Aragonita, tem um só componente, CaCO_3 , leva a conclusão que só um processo de desordem dos ânions CO_3^{2-} pode explicar este desvio da linearidade da curva de equilíbrio, forma geralmente prevalecente nas transições sólido-sólido. Trabalhos mais recentes de W.D. Carlson (1980) fornecem mais evidências para esse tipo de desordem e mostram claramente uma solubilidade bem maior do Strontio na fase calcítica, desordenada com respeito aos ânions. O trabalho mostra, também, uma mudança do grupo espacial i.e. $R\bar{3}c$ da calcita com ânions orientados que muda para $R\bar{3}m$ com ânions não orientados a temperaturas elevadas. No sistema CaCO_3 - SrCO_3 , a transição de fase do estado ordenado para o estado desordenado é de primeira ordem.

Um tratamento quantitativo deste fenômeno não pode ser feito, no momento, pela falta de dados precisos para calcita e todos os demais carbonatos de estrutura calcítica. O mesmo processo pode ser imaginado agindo nos carbonatos dolomíticos.

Como já foi constatado, este processo afeta principalmente a entropia da fase em consideração. Este efeito na entropia dos carbonatos, provocado pelo processo de desordem dos ânions, não deve ser esquecido na discussão seguinte das relações de fases dos carbonatos.

4. O SISTEMA CaCO_3 - MnCO_3

Este sistema contém três fases, a calcita, CaCO_3 , a kutnahorita, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ e a rodocrosita, MnCO_3 . Os detalhes das estruturas são descritos no trabalho de Graf (1961). Os trabalhos de Althoff (1977), Salje e Viswanathan (1976) e o livro de Lippmann (1973) fornecem, especialmente para calcita e dolomita, determinações estruturais mais recentes.

Os valores das propriedades termodinâmicas para calcita e rodocrosita são listados no livro de Robie et al (1978) e de Helgeson et al (1978). No momento, estes dados, para as fases puras, não terão grande interesse na discussão da energia livre da mistura no sistema binário.

Considerando o exposto no capítulo anterior quanto a sobreposição de processos de exsolução e de ordem e desordem, o primeiro passo deve ser a derivação do modelo do comportamento da energia de mistura no sistema CaCO_3 - MnCO_3 , sem levar em conta a formação de um composto da estrutura dolomítica.

4.1. A ENERGIA LIVRE DA MISTURA E AS ATIVIDADES DE CaCO_3 e MnCO_3 NA SOLUÇÃO SÓLIDA DESORDENADA (SEM A FORMAÇÃO DO COMPOSTO DOLOMÍTICO)

Para o cálculo dos valores das atividades dos componentes CaCO_3 e MnCO_3 na solução sólida carbonática foram usados os dados experimentais de Goldsmith e Graf (1957). Eles investigaram o sistema CaCO_3 - MnCO_3 e as respectivas reações de equilíbrio entre soluções sólidas de carbonatos binários

$(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$, MnO e CO_2 em função da pressão de dióxido de carbono $p\text{CO}_2$, da temperatura T e da composição X_{MnCO_3} . O número dos experimentos nos quais a reversibilidade foi comprovada mostrou-se suficiente para construir gráficos de temperatura contra composição a pressões de CO_2 constantes. Através de interpolações e extrapolações, foram obtidos as temperaturas de equilíbrio entre soluções sólidas $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{CO}_3$, com X variando de 1 a 0.05 mol %, MnO e CO_2 . Essas temperaturas com as respectivas composições e pressões de CO_2 acham-se listadas na tabela (1).

Tabela 1 - Temperaturas do equilíbrio de carbonatos da série calcita-rodocrosita coexistente com MnO e CO_2 a pressão constante de CO_2 em função de X_{MnCO_3} . Interpolações e extrapolações dos dados de Goldsmith e Graf (1957).

P_{CO_2}	82.8	200.1	552.0	1028.1	2070.0
X_{MnCO_3}	$T_{\text{equilíbrio}}$				
1.0	555	604	667	715	777
0.9	555	605	668	717	780
0.8	555	606	672	721	785
0.7	556	607	676	725	792
0.6	557	610	682	732	800
0.5	560	615	690	740	811
0.4	563	621	702	752	826
0.3	570	630	716	768	847
0.2	585	644	738	797	-
0.15	597	655	752	814	-
0.10	610	675	768	834	-
0.05	650	710	795	-	-

Nota: a temperatura em $^{\circ}\text{C}$; P_{CO_2} em bars e composição em % molar. O desvio das temperaturas é $\pm 5^{\circ}$, das composições, $\pm 1\%$

Conhecendo-se as temperaturas de equilíbrio à pressão fixa de CO_2 , e desprezando-se a solubilidade de CaO em MnO , a atividade do componente MnCO_3 nas soluções sólidas (cujas composições são conhecidas), pode ser determinada pela comparação da fugacidade de CO_2 nessas condições com a fugacidade de CO_2 para o componente puro MnCO_3 , na mesma temperatura.

Para a determinação da atividade utiliza-se a seguinte relação:

$$(5) \quad \log a_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = \log f_{\text{CO}_2} / f_{\text{CO}_2}^{\circ}, T = \text{const.}$$

$\log a_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}}$, designa o logaritmo da atividade de MnCO_3 na solução $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$; f_{CO_2} , a fugacidade de CO_2 na composição específica, X_{MnCO_3} , da solução sólida; e, $f_{\text{CO}_2}^{\circ}$, a fugacidade de CO_2 para o equilíbrio da rodocrosita pura à mesma temperatura da solução sólida.

Usando os valores do volume dos sólidos de Robie et al (1978), os do coeficiente de atividade de CO_2 de Perchuk (1977), baseados no trabalho experimental de Shmonov e Shmulovich (1974), e os resultados de Goldsmith e Graf (1957) para a reação $\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{CO}_2$, tratados pelo método de "least squares", obtem-se a equação (6) para o equilíbrio da decomposição de MnCO_3 .

$$(6) \quad \log f_{\text{CO}_2}^{\circ} = 8.888328 - 5759.972/T + 0.0944(P-1)/T$$

(T °K, P bars)

O coeficiente da correlação ($R^2 = -0.999968$) mostra a boa linearidade desta curva.

A entalpia da reação $\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{CO}_2$ resultante da equação (6) é 26.35 kcal/mol de CO_2 liberado.

Usando os valores do coeficiente de atividade de CO_2 de Perchuk (1977), como no caso acima, os valores das temperaturas do equilíbrio da tabela (1) e as respectivas pressões de CO_2 , obtem-se uma série de equações do tipo $\log f_{\text{CO}_2} = A + B/T + C(P-1)/T$, uma para cada composição listada na tabela (1). Todas foram tratadas pelo método dos "least squares" (mínimos quadrados).

A linearidade da variação dos parâmetros da cela unitária, mostrada no trabalho de Goldsmith e Graf (1957), permite assumir, como uma primeira aproximação, um comportamento ideal do volume da mistura i.e. não existe um volume em excesso nas soluções sólidas do sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$.

No caso em que o comportamento do volume é ideal, as atividades são unicamente função da temperatura. Subtraindo a equação (6) das demais equações mencionadas, resulta em uma série de equações do tipo $\log a_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = A + B/T$ que fornecem os valores das atividades de MnCO_3 em soluções sólidas da série $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{CO}_3$.

Na tabela (2) são listados os coeficientes A e B desta série de equações para a variação da composição de MnCO_3 de 0,1 até 0,9 fração molar.

Os valores do coeficiente da correlação (R^2) da tabela (2) mostram a boa linearidade das equações.

Tabela 2 - Coeficientes A e B da equação $\log a_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = A + B/T$ para o cálculo das atividades de MnCO_3 em soluções sólidas de CaCO_3 e MnCO_3 . R^2 = coeficiente da correlação. T, em graus Kelvin.

x_{MnCO_3}	A	B	R^2
0.1	-1.4741	925.28	-0.999926
0.45	-1.39122	936.73	-0.99899
0.20	-1.36744	973.66	-0.99916
0.30	-1.00893	737.824	-0.99925
0.40	-0.819112	619.88	-0.99929
0.60	-0.4697	373.15	-0.99983
0.80	-0.1923	157.2	-0.99993
0.90	-0.06934	56.47	-0.99997

Estes dados permitem o cálculo das atividades de MnCO_3 em carbonatos compostos de CaCO_3 e MnCO_3 . Pelo fato que os dados na tabela (1) no intervalo da composição de MnCO_3 entre 0.1 até 0.6 x_{MnCO_3} mostram boa reversibilidade e são bem "bracketed", a precisão das atividades neste intervalo é alta e maior do que no intervalo de 0.6 até 0.9 x_{MnCO_3} . Neste último intervalo foram usados valores interpolados de temperatura. Em todo caso, os desvios neste intervalo são estimados de ser menores que 10% absoluto do valor absoluto da atividade.

Os coeficientes de atividade λ_{MnCO_3} (notação de Thompson (1967)) são determinados pela relação:

$$(7) \quad \log \lambda_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = \log a_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} - \log x_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}}$$

As equações resultantes da equação (7) são do tipo

$$(8) \quad \log \lambda_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = A + B/T$$

A tabela (3) mostra os valores dos coeficientes A e B para o cálculo dos coeficientes de atividade λ de MnCO_3 nas soluções sólidas de $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$ em função da temperatura.

Tabela 3 - Valores dos coeficientes A e B da equação

$$\log \lambda_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = A + B/T \quad (T \text{ em graus Kelvin})$$

X_{MnCO_3}	A	B
0.1	-0.4741	925.28
0.15	-0.5673	936.73
0.2	-0.6685	973.66
0.3	-0.48605	737.82
0.4	-0.42117	619.88
0.6	-0.24785	373.15
0.8	-0.09542	157.2
0.9	-0.02358	56.47

Os valores de A e B em função da composição X_{MnCO_3} foram adaptados ao modelo das misturas assimétricas (Thompson (1967) equações 80a e 80b) plotando $A/X^2\text{CaCO}_3$ e $B/X^2\text{CaCO}_3$ contra a composição X_{MnCO_3} . Uma razoável relação de linearidade ($R^2 = 0.976$ para $A/X^2\text{CaCO}_3 \rightarrow X_{\text{MnCO}_3}$ e 0.966 para $B/X^2\text{CaCO}_3 \rightarrow X_{\text{MnCO}_3}$) justifica uma única equação (9) para o coeficiente da atividade de MnCO_3 em $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{CO}_3$.

$$(9) \log \lambda_{\text{MnCO}_3}^{\text{carbonato}} = X^2\text{CaCO}_3 \left[\left(\frac{955.15}{T} - 0.3939 \right) + \left(\frac{2172.1}{T} - 2.256 \right) (1 - X\text{CaCO}_3) \right]$$

A relação de Gibbs-Duhem (Thompson 1967) permite a

derivação da equação (10) para o cálculo do coeficiente da atividade do CaCO_3 em $(\text{Ca},\text{Mn})\text{CO}_3$, em função da composição e da temperatura.

$$(10) \quad \log \lambda_{\text{CaCO}_3}^{\text{carbonato}} = x_{\text{MnCO}_3}^2 \left[\left(\frac{2041.2}{T} - 1.52212 \right) - \left(\frac{2172.1}{T} - 2.256 \right) (1 - x_{\text{MnCO}_3}) \right]$$

As equações (9) e (10) fornecem os parâmetros da interação $w_G^{\text{MnCO}_3}$ e $w_G^{\text{CaCO}_3}$, em cal mol^{-1} (Thompson 1967), e são dados pelas equações (11) e (12):

$$(11) \quad w_G^{\text{MnCO}_3} = 4370.4 - 1.8027 T \quad \text{para o componente} \\ \text{MnCO}_3$$

e

$$(12) \quad w_G^{\text{CaCO}_3} = 9339.8 - 6.9647 T \quad \text{para o componente} \\ \text{CaCO}_3$$

Estas equações (11) e (12) permitem o cálculo do parâmetro da interação em função da temperatura absoluta (°K).

A energia livre da mistura em excesso é dada pela equação (13) (Thompson 1967).

$$(13) \quad \Delta G^{\text{ex}} = x_{\text{CaCO}_3} x_{\text{MnCO}_3} \left[(4370.4 - 1.8027 T) x_{\text{CaCO}_3} + (9339.8 - 6.9647 T) x_{\text{MnCO}_3} \right]$$

para o caso da formação de soluções sólidas de CaCO_3 e MnCO_3 sem formação de um composto intermediário do tipo dolomítico.

A Fig. 4 mostra as atividades de MnCO_3 em carbonatos de Cálcio e Manganês a temperaturas de 550 e 750°C. Os pon

tos marcados com cruzeiros foram calculados pela equação (10), e os marcados com círculos pela equação (8).

A adaptação dos dados ao modelo assimétrico da mistura mostra um comportamento mais ideal das atividades nas concentrações altas de MnCO_3 em comparação com as atividades calculadas por meio dos coeficientes da tabela (3).

Este fato pode ser causado por duas razões. Em primeiro lugar, no intervalo da composição entre X_{MnCO_3} 0.6-0.9 os dados experimentais não eram da mesma qualidade do que no intervalo entre X_{MnCO_3} 0.1-0.6, o que pode causar maior incerteza no valor das atividades obtidas. Isso leva a uma superestimativa do desvio da idealidade no intervalo entre 0.6-0.9 da fração molar.

Uma segunda explicação poderia ser que o modelo da mistura assimétrica, com dois parâmetros, não é suficiente para a descrição correta dos dados.

O fato dos valores obedecerem bem o modelo da mistura assimétrica até $X_{\text{MnCO}_3} = 0.6$ indica que a primeira possibilidade, a superestimativa da não-idealidade nos teores altos de MnCO_3 , deve ser a mais provável para a explicação dos desvios.

Figura 4 - Atividades de MnCO_3 em carbonatos de cálcio e manganês a temperaturas de 550 e 750°C. Em círculos pontos calculados pela equação (8), em cruzes, pela equação (10).

Após a derivação do modelo da energia livre em excesso da mistura, para o caso da solução sólida desordenada, levar-se-à em consideração a influência da formação de um composto intermediário com a estrutura dolomítica, a kutnahorita $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, no sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$.

4.2. A ENERGIA LIVRE DA MISTURA NO SISTEMA CaCO_3 - MnCO_3
INCLUINDO A FORMAÇÃO DO CARBONATO DOLOMÍTICO KUTNAHORITA
 $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$

No capítulo anterior foi desenvolvido um modelo da energia livre de mistura desordenada para o sistema CaCO_3 - MnCO_3 . Este modelo mostra uma única lacuna da miscibilidade entre os membros finais CaCO_3 e MnCO_3 .

Neste capítulo será discutido a influência da formação de um composto intermediário, com a composição $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, cujo campo de estabilidade é centrado composicionalmente ao redor de 50% molar de CaCO_3 e 50% molar de MnCO_3 , nas relações no sistema MnCO_3 - CaCO_3 .

A lacuna da miscibilidade, estabelecida anteriormente, será dividida, assim, em duas lacunas, uma entre calcita e kutnahorita ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ - com a estrutura dolomítica) e outra entre kutnahorita e rodocrosita (com a estrutura calcítica).

A formação de um composto da estrutura dolomítica é conhecida nos sistemas CaCO_3 - MgCO_3 , CaCO_3 - MnCO_3 e CdCO_3 - MgCO_3 . O sistema CdCO_3 - MgCO_3 foi investigado por Goldsmith (1972), e pelo fato desse trabalho ser muito detalhado, ele pode servir como modelo para estudos de outros sistemas contendo compostos do tipo dolomita.

O referido sistema (CdCO_3 - MgCO_3) mostra duas lacunas de miscibilidade a temperaturas baixas. No intervalo entre 0 até 50% molar de MgCO_3 tem-se a coexistência da otavita (CdCO_3) magnesiânica e do composto dolomítico $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$.

No intervalo entre 50 até 100 mol % de MgCO_3 co-existe uma magnesita, contendo em solução CdCO_3 , com o composto dolomítico $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ mencionado. A fase dolomítica $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ admite, a temperaturas elevadas, a entrada do componente CdCO_3 ou do componente MgCO_3 dependente da composição. A temperaturas baixas, o composto dolomítico aproxima-se da composição equimolar, ou seja $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$.

A temperaturas acima de 850°C (e 10 kb de pressão) existe solução sólida contínua em todo intervalo da composição. A temperatura crítica do "solvus" entre otavita e $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ é em torno de 700°C , a do "solvus" entre magnesita e $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ em torno de 850°C .

Investigações detalhadas do composto dolomítico $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ mostram que a transição do grupo espacial $R\bar{3}$ (tipo dolomítico) para $R\bar{3}c$ (tipo calcítico) é uma função da temperatura e da composição e, aparentemente, é um processo contínuo.

No campo composicional da fase dolomítica não existe uma região de coexistência de duas fases, e as indicações de uma transição de fase de segunda ordem são muito grandes. A temperatura na qual as reflexões da "superstructure", nos filmes de raios X, desaparecem, é mais alta na composição equimolar e diminui muito rapidamente com os desvios da composição estequiométrica.

Segundo Goldsmith (1972), aparentemente, os processos energéticos para a formação de uma lacuna de miscibilidade ou para a formação de um composto ordenado intermediário são bem semelhantes e, dependendo das interações dos componentes no sistema, um ou outro processo pode ocorrer. Contrariamente

como foi mostrado no capítulo teórico, estes dois processos não se excluem mutuamente, mas podem atuar no mesmo sistema.

Visto que os conceitos termodinâmicos teóricos da sobreposição dos processos de ordem e desordem e da formação de um composto ordenado intermediário já foram tratados, pode-se determinar os parâmetros energéticos necessários para a quantificação das observações de Goldsmith no sistema CdCO_3 - MgCO_3 e aplicá-los no sistema CaCO_3 - MnCO_3 .

É necessário para tanto, conhecer a temperatura da perda do estado ordenado da fase dolomítica, na composição estequiométrica, e uma relação que ligue os diferentes estados de ordem (em função da temperatura) a um parâmetro energético.

Observações por meio de raio X, citados no trabalho de Goldsmith (1957) e Goldsmith e Graf (1958), mostram que kutnahorita $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ começa a perder as reflexões da estrutura ordenada à temperatura de 450°C.

A investigação do sistema CdCO_3 - MgCO_3 mostra que o processo da perda de ordem é um processo contínuo num intervalo da temperatura. No caso do composto dolomítico $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ este intervalo é de 100 até 150°C. As reflexões de ordem do $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ desaparecem numa temperatura pouco abaixo da temperatura crítica do "solvus" entre magnesita e $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$.

Pela falta da sensibilidade dos raios X para detectar pequenos graus de ordem, a fronteira real entre estados pouco ordenados e completamente desordenados pode ser de uns dez graus centígrados acima da temperatura crítica mencionada.

Devido à grande diferença nos fatores de espalha-

mento de elétrons entre o cádmio e o magnésio, a "dolomita" $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ mostra o processo de desordem muito melhor do que a própria dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ou a kutnahorita $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. Nestes, as diferenças entre os fatores de espalhamento são muito menores. Este fato torna muito mais difícil a observação da perda da ordem nos dois últimos compostos dolomíticos. Assim é possível apenas uma estimativa da temperatura crítica do estado desordenado total.

Por isso, o modelo do processo da perda de ordem do composto $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ será usado para as determinações das temperaturas críticas de $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Supondo que esta temperatura esteja situada cerca de dez graus centígrados acima da temperatura crítica maior do sistema, a estimativa da temperatura do estado desordenado da kutnahorita fornece um valor pouco maior de 550°C. A perda de ordem se dá num intervalo de temperatura de aproximadamente 100 graus.

Esta estimativa parece muito razoável em comparação com o intervalo de cerca de 150 graus no caso do composto $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$, levando em conta, que os raios iônicos de cálcio e do manganês são mais próximos do que no caso do cádmio e magnésio, facilitando a substituição mútua entre Ca e Mn.

Usando a aproximação de Borelius (citado no livro de Halla, 1957) e Guggenheim (1967) para o caso de ordem-desordem mais simples

$$(14) \Delta G_{\text{equimolar}}^{\text{ordem}} = G_{\text{desordem}} - G_{\text{ordem}} = 2R[(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)T + \\ + WX_1X_2] = 0$$

determina-se para a temperatura crítica de 555°C um valor de 2282 cal/mol para o parâmetro de desordem W no caso da composição equimolar.

Estes três parâmetros, o parâmetro de desordem e os dois parâmetros W_{CaCO_3} e W_{MnCO_3} da energia livre do excesso do capítulo anterior fornecem todos os parâmetros necessários para a descrição do comportamento da mistura no sistema $CaCO_3$ - $MnCO_3$ incluindo a formação de um composto ordenado intermediário, a kutnahorita $CaMn(CO_3)_2$.

Usando a equação (2) $\Delta G_{total}^{Mix} = \Delta G_{ideal}^{Mix} + \Delta G_{excess}^{Mix} - \Delta G^{ordem}$ e substituindo os termos desta equação pelos valores extraídos dos dados experimentais, a energia livre de Gibbs do sistema $CaCO_3$ - $MnCO_3$ se exprime pela seguinte equação:

$$(15) \Delta G_{CaCO_3-MnCO_3}^{Mix} = RT (X_{CaCO_3} \ln X_{CaCO_3} + X_{MnCO_3} \ln X_{MnCO_3}) + X_{CaCO_3} X_{MnCO_3} \left[(4370.4 - 1.8027 T) X_{CaCO_3} + (9339.8 - 6.9647 T) X_{MnCO_3} \right] - (2282 - 2.755 T) \exp - \left[(2282 - 2.755 T) (0.5 - X_{CaCO_3})^2 / 3T \right]$$

Esta equação é válida desde a temperatura ambiente até 555°C, a temperatura da desordem total da kutnahorita. Acima desta temperatura, a fase kutnahorita desaparece, formando uma solução sólida desordenada.

A equação (16) é aplicável para temperaturas acima de 555°C para as soluções sólidas desordenadas.

$$(16) \Delta G_{\text{CaCO}_3-\text{MnCO}_3}^{\text{Mix}} = RT(X_{\text{CaCO}_3} \ln X_{\text{CaCO}_3} + X_{\text{MnCO}_3} \ln X_{\text{MnCO}_3}) \\ + X_{\text{CaCO}_3} X_{\text{MnCO}_3} [(4370.4 - 1.8027 T) X_{\text{CaCO}_3} + \\ + (9339.8 - 6.964 T) X_{\text{MnCO}_3}]$$

Figura 5 - Energia livre da mistura do sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$ calculado através da eq. (15) no intervalo da temperatura de 100 até 500°C.

A Figura (5) mostra as formas das curvas da energia livre da mistura ΔG^{Mix} para várias temperaturas calculadas através da equação (15) no intervalo composicional de 0 até 1 da fração molar de $CaCO_3$.

A Figura (5) mostra a formação do composto ordenado intermediário, - kutnahorita - nos seus diferentes estados de ordem, em função da temperatura e da composição.

As curvas evidenciam que a kutnahorita permite a entrada de $MnCO_3$ ou $CaCO_3$ além da estequiometria, a temperaturas elevadas em função da composição do sistema, mas mostrando diferenças nos teores da substituição.

Este modelo, e as curvas da energia resultantes mostram, também, a existência de duas lacunas de miscibilidade, uma no intervalo $MnCO_3$ - $CaMn(CO_3)_2$, a outra no intervalo $CaMn(CO_3)_2$ - $CaCO_3$. O lado mais rico em $CaCO_3$ mostra uma solubilidade alta do componente $MnCO_3$ na calcita, e o "solvus" entre calcita e kutnahorita fecha à temperatura de 490°C.

A temperatura crítica calculada do "solvus" entre rodocrosita e kutnahorita é ~550°C, em boa correspondência com resultados experimentais.

Vale a pena enfatizar a forma da curva no intervalo da existência do composto ordenado $CaMn(CO_3)_2$. Em temperaturas baixas, a curva mostra um mínimo muito acentuado e estreito. Elevando a temperatura, este mínimo se desloca para valores mais positivos e sua forma fica mais larga, o que indica uma admissão dos componentes $CaCO_3$ e $MnCO_3$ a mais do que a composição equimolar. Ao mesmo tempo, a forma da curva mostra

uma solução maior do componente CaCO_3 na kutnahorita do que do componente MnCO_3 , exatamente as mesmas relações encontradas experimentalmente.

4.3. O DIAGRAMA DE FASES CALCULADO E DISCUSSÃO DO SISTEMA

MnCO_3 - CaCO_3

Nos capítulos anteriores foram calculadas as atividades dos componentes MnCO_3 e CaCO_3 nas respectivas soluções sólidas. Essas puderam ser avaliadas por meio de dados experimentais da reação de decarbonatização de carbonatos de cálcio e manganês, num intervalo da temperatura na qual a fase ordenada, a kutnahorita, não existe.

Os parâmetros da interação determinados, correspondem então ao caso da mistura binária desordenada. Para este caso extremo do sistema, as solubilidades mútuas foram calculadas através da equação (16) supondo que esta seja válida até temperaturas ambientais.

A temperatura crítica da desordem da kutnahorita permitiu a estimativa do parâmetro de ordem-desordem, como já foi mostrado. Este e seu efeito na energia livre da mistura foi incorporado na equação para a energia livre total da mistura, e por meio da equação (15) foi calculado o diagrama de fases do sistema MnCO_3 - CaCO_3 . Os resultados são esboçados na figura (6).

Além das composições químicas calculadas das fases, a figura (6) mostra os resultados experimentais de Goldsmith e Graf (1957) e de Capitani e Peters (1981). Esta

Figura (6) - Diagrama de fases do sistema MnCO_3 - CaCO_3 : — calculado por meio da equação (15); ---- calculado por meio da equação (16)-solução sólida desordenada; $\bullet$ duas fases coexistentes, $\times$ solução homogênea; dados experimentais de Goldsmith e Graf (1957), —|— dados experimentais de Capitani e Peters (1981), -.-.- estabilidade da fase dolomítica, a kutnahorita.

reinvestigação, muito recente, do sistema $\text{MnCO}_3\text{-CaCO}_3$ confirma os dados obtidos por Goldsmith e Graf (1957). Além disso, o trabalho mostra a ausência da influência de pressão no sistema entre 2 a 10 kb e chama a atenção para problemas devidos ao grau de ordem da fase dolomítica.

A figura (6) mostra duas lacunas da miscibilidade, separadas pela fase dolomítica, a kutnahorita. A lacuna no intervalo $\text{CaCO}_3\text{-CaMn}(\text{CO}_3)_2$ se fecha a 490°C e a do intervalo $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2\text{-MnCO}_3$ o faz a 550°C , em boa correspondência com os dados experimentais.

Ela mostra, também, que todos resultados experimentais se acham dentro dos limites do modelo da solução sólida desordenada e do modelo que leva à formação da fase ordenada em seu estado de ordem em equilíbrio.

Estes fatos, e também a distribuição irregular dos pontos marcando os resultados experimentais, junto com as curvas de energia livre esboçadas na figura (5), levam às seguintes conclusões:

- 1) o modelo da energia livre da mistura, desenvolvido neste trabalho, retrata bem as propriedades termodinâmicas do sistema, sem uso de dados experimentais da lacuna da miscibilidade.

- 2) a maioria dos resultados experimentais teve uma fase dolomítica coexistente, cujo grau de ordem é inferior ao grau de ordem de equilíbrio.

- 3) devido aos pequenos valores da diferença de energias livres entre fases estáveis e metaestáveis - apresentados na figura (5) - o sistema pode mostrar comportamentos

não previsíveis e "slugginess" em função da cristalinidade do material de partida. Este fato é evidenciado no trabalho de Goldsmith e Graf (1957) pela formação de uma solução sólida homogênea ou duas soluções sólidas coexistentes nas mesmas condições de pressão e temperatura e, no trabalho de Capitani e Peters (1981), pela coexistência - certamente metaestável - de três fases no sistema binário, violando assim a regra de fases.

A falta de evidências experimentais, no sistema binário, da presença da lacuna da miscibilidade entre calcita e kutnahorita é muito provável devido aos fatos expostos no ponto 3. Fortes indicações para a existência da lacuna em temperaturas abaixo de 500°C são fornecidas pela investigação do sistema ternário $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ por Goldsmith e Graf (1960). O resultado obtido neste trabalho com uma temperatura crítica de 490°C para a lacuna da miscibilidade confirma, assim, estas indicações.

Visto a correspondência entre os resultados experimentais e os aqui calculados, pode-se concluir que a aplicação dos conceitos teóricos da sobreposição de processos de demisturação e de ordem-desordem resulta em um tratamento quantitativo do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$.

Em seguida, estes conceitos serão usados no tratamento dos demais sistemas carbonáticos, começando com o bem investigado sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$.

5. O SISTEMA $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$

O trabalho mais detalhado deste sistema foi feito por Goldsmith e Heard (1961) e Goldsmith e Newton (1969). As fases existentes neste sistema são duas soluções sólidas de estrutura calcítica, a calcita magnesiana e a magnesita calcítica, e a dolomita, propriamente dita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ com as substituições entre Ca e Mg. A solubilidade de MgCO_3 na calcita é maior do que a solubilidade de CaCO_3 na magnesita na mesma temperatura. A dolomita, também, mostra uma substituição maior de Mg por Ca do que vice-versa. As relações de fases são bem semelhantes daquelas no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ ou $\text{CdCO}_3\text{-MgCO}_3$. Mas as temperaturas críticas das duas lacunas de miscibilidade são muito mais altas do que nos sistemas $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CdCO}_3\text{-MgCO}_3$.

5.1. A ENERGIA LIVRE DA MISTURA NO SISTEMA $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$

O mesmo modelo de energia livre da mistura, aplicado no caso dos carbonatos de cálcio e manganês, será usado para descrição do comportamento da mistura de calcita e magnesita.

A solubilidade do componente MgCO_3 na calcita é restrita (~24% molar a 900°C), a do componente CaCO_3 em magnesita não ultrapassa 2% molar no intervalo das temperaturas investigadas por Goldsmith e Heard (1961). Temperaturas muito altas, às vezes inacessíveis experimentalmente, dificultam a avaliação dos parâmetros de interação W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} deste sistema para o caso da não existência da fase dolomítica.

No sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ foi possível o cálculo dos parâmetros de interação W_{CaCO_3} e W_{MnCO_3} em regiões onde não existia a fase ordenada.

Assim foi possível excluir o efeito interativo da energia livre de ordem-desordem na solubilidade mútua dos componentes.

No capítulo precedente foi visto que o efeito da ΔG^{ordem} no sistema é relativamente fraco enquanto as solubilidades mútuas nas fases calcíticas são baixas, i.e., a temperaturas baixas.

Isso permite, como primeira aproximação, usar os valores da solubilidade de MgCO_3 em calcita e da CaCO_3 em magnesita, determinado por Goldsmith e Newton (1969), para definir um único "solvus", ou um solvus isomórfico, entre as duas fases de estrutura calcítica.

Este "solvus" isomórfico é usado para a determinação dos valores máximos dos parâmetros da interação W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, desprezando a formação do composto intermediário ordenado, dolomita.

Os valores dos parâmetros da interação são valores máximos pelo fato da inclusão dos efeitos da energia livre de ordem-desordem, apesar dos mesmos serem pequenos em termos absolutos, a temperaturas baixas. O efeito da formação da dolomita será incorporado depois.

Para o cálculo dos parâmetros da interação para o caso da mistura assimétrica, foram usadas as equações (87a) e (87b) de Thompson (1967).

A tabela (4) mostra as temperaturas em graus centígrados, as composições de calcitas magnesianas e de magnesitas calcíticas (extraídas do trabalho de Goldsmith e Newton 1969) e os parâmetros de interação W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} em função da temperatura, desprezando a existência da fase dolomítica.

Tabela 4 - Temperaturas (°C) e composições (% molar) de calcitas magnesianas e magnesitas calcíticas usadas no cálculo dos parâmetros da interação W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} (em cal/mol). Dados de Goldsmith e Newton (1969)

	$x_{MgCO_3}^{Calcita}$	$x_{CaCO_3}^{Magnesita}$	W_{CaCO_3}	W_{MgCO_3}
400°C	0.022	0.001	9234	5155
450°C	0.032	0.0016	9245	5003
500°C	0.042	0.0025	9204	4903
550°C	0.055	0.0035	9253	4817
600°C	0.069	0.0050	9207	4722
650°C	0.089	0.0067	9199	4494
700°C	0.111	0.0086	9214	4257
720°C	0.117	0.0095	9215	4244
780°C	0.152	0.0127	9156	3827
900°C	0.245	0.0210	8934	2544

Os valores do parâmetro de interação W_{CaCO_3} mostra uma dependência muito pequena da temperatura, enquanto os do parâmetro W_{MgCO_3} diminuem sensivelmente com o aumento da temperatura.

Considerações prévias sobre a influência da formação da fase dolomítica na solubilidade mútua dos componentes

levaram a conclusão que fosse considerado somente o intervalo da temperatura entre 400°C até 650°C e as respectivas composições das fases com estrutura calcítica. Os parâmetros de interação W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} obedecem neste caso às seguintes equações:

$$(17) \quad W_{CaCO_3} = 9362.75 - 0.1647 T \quad (\text{coef. da correlação } 0.99987)$$

$$(18) \quad W_{MgCO_3} = 6759.22 - 2.3929 T \quad (\text{coef. da correlação } 0.99905)$$

Assumindo-se uma única lacuna de miscibilidade isomórfica no sistema $CaCO_3$ - $MgCO_3$, as equações (17) e (18) são consideradas válidas para temperaturas mais altas até 1400°C. É claro que se trata de uma extrapolação muito grande, mas verificar-se-á que essa extrapolação dos valores dos parâmetros, junto com a consideração da energia de ordem-desordem ΔG^{ordem} , irá reproduzir muito bem o diagrama de fases do sistema.

As equações para os coeficientes de atividade λ_{CaCO_3} e λ_{MgCO_3} são (Thompson, 1967):

$$(19) \quad RT \ln \lambda_{CaCO_3}^{\text{carbonato}} = X_{MgCO_3}^2 \left[(9362.75 - 0.1647 T) - 2(2603.53 + 2.22823 T) X_{CaCO_3} \right] \quad e$$

$$(20) \quad RT \ln \lambda_{MgCO_3}^{\text{carbonato}} = X_{CaCO_3}^2 \left[(6759.22 - 2.3929 T) + 2(2603.53 + 2.22823 T) X_{MgCO_3} \right]$$

A energia da mistura do sistema $CaCO_3$ - $MgCO_3$ sem formação da dolomita é dada pela seguinte equação:

$$(21) \Delta G_{\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3}^{\text{Mix}} = X_{\text{CaCO}_3} X_{\text{MgCO}_3} \left[(9362.75 - 0.164 T) X_{\text{MgCO}_3} + (6759.22 - 2.3929 T) X_{\text{CaCO}_3} \right] + RT (X_{\text{CaCO}_3} \ln X_{\text{CaCO}_3} + X_{\text{MgCO}_3} \ln X_{\text{MgCO}_3})$$

5.2. A INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DA DOLOMITA $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

De todos os carbonatos, experimentalmente investigados, os do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, com as fases calcita, magnesita e dolomita, foram os que mereceram enfoque principal.

O interesse para estas fases tem origem no fato de que calcita, magnesita e também dolomita são minerais que abrangem os campos da petrologia sedimentar, metamórfica e mesmo ígnea.

O elevado número de trabalhos experimentais neste sistema permite, então, uma discussão mais pormenorizada e profunda da formação da dolomita e sua influência nas solubilidades mútuas das fases do sistema em função da temperatura, do grau de ordem da fase dolomita e da composição química do sistema.

Isto não foi possível no caso do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$, mas as conclusões da seguinte discussão são aplicáveis também para as fases calcita, kutnahorita e rodocrosita e em todos os casos onde existe a formação de uma fase de estrutura dolomítica.

No capítulo anterior, foi derivada uma expres-

são para a energia livre da mistura, desprezando a formação da fase dolomita, i.e., a equação (21).

Os dados de cálculos, empregando a equação (21), resultam em valores da energia livre da mistura que definem as formas normais das curvas de lacunas de miscibilidade assimétricas, ou seja, curvas com dois mínimos. A composição das fases coexistentes é dada pela tangente, ligando os dois mínimos da curva contínua. A forma e a largura dos mínimos é uma função da temperatura até que eles desaparecem a temperaturas acima da temperatura crítica do sistema.

O aparecimento do processo de ordem e, consequentemente, a formação da fase ordenada dolomita modifica a curva da energia livre da mistura. Ela vai desenvolver um terceiro mínimo localizado no intervalo composicional da estequiometria da fase ordenada. No caso da dolomita, a localização se dá no intervalo composicional médio. Este terceiro mínimo (sua forma e largura) é uma função da temperatura, mas é ao mesmo tempo afetado pelo grau de ordem da fase neo-formada. Para a caracterização dos diferentes graus de ordem, utilizou-se o parâmetro S que varia de 0 (desordem total) até 1 (ordem completa). Este parâmetro é uma função da temperatura e da composição, devendo-se ainda levar em consideração os conceitos teóricos da sobreposição de processos da demiscibilidade e de ordem-desordem.

As composições das fases coexistentes no sistema não podem ser mais avaliadas somente com uma tangente como no caso da mistura desordenada. São necessárias duas tangentes: uma no intervalo composicional rico em CaCO_3 , ligando

-se os mínimos de calcita magnesiana e da dolomita e outra na parte rica em $MgCO_3$, ligando-se os mínimos da magnesita calcítica aos da dolomita como é mostrado na Figura (7B).

Os pontos de tangência laterais da curva com 3 mínimos possuem valores de composição diferentes (mais baixos) do que no caso das curvas com somente dois mínimos.

O fenômeno do abaixamento da solubilidade mútua pela formação de composto ordenado se dá da seguinte maneira, partindo-se de uma mistura de calcita e magnesita para formar uma solução sólida: no início da reação, i.e., no início do processo da solubilidade mútua, sem formação da fase dolomita, o sistema pode ser considerado completamente desordenado. A solubilidade dos componentes é relativamente alta (dependente da temperatura). A formação dos primeiros cristalitos de dolomita, ainda em estado relativamente desordenado ($S \sim 0.1$) afeta a solubilidade, diminuindo-a, como mostra a sequência da Figura (7). Este processo da diminuição da solubilidade mútua em função do avanço do estado de ordem da dolomita progride continuamente, até que a dolomita atinge finalmente o seu estado de ordem em equilíbrio, coexistente com uma calcita magnesiana, ou uma magnesita calcítica, dependente das proporções iniciais da mistura.

Figura 7 - A influência da formação da dolomita na solubilidade mútua no sistema CaCO_3 - MgCO_3 (esquematicamente)

A, Desprezando a formação da dolomita: o caso de solução sólida desordenada. A curva ΔG^{Mix} indica a coexistência de duas fases: calcita magnesiana ($X_2\text{CaCO}_3$) e magnesita calcítica ($X_1\text{CaCO}_3$).

B, Formação da dolomita, variando seu estado de ordem S e diminuindo a solubilidade mútua em comparação com o caso da fig. (A). O processo da variação do estado de ordem da dolomita é contínuo até que a dolomita adquira seu estado de ordem equilibrado S_{eqil} , com as respectivas solubilidades mútuas em equilíbrio, indicado pelas tangentes.

As consequências do processo mostrado na Fig.

(7) são as seguintes:

1) Em função do estado de ordem da dolomita é possível obter composições diferentes de pares de carbonatos coexistentes.

Esta conclusão indica que, num experimento para homogeneizar dois carbonatos, tem-se inicialmente, teores mais altos de, por exemplo $MgCO_3$ na calcita, ou $CaCO_3$ na magnesita.

Depois de algum tempo, com a formação dos primeiros núcleos da dolomita, estes teores vão decrescer até o estado de ordem de equilíbrio da dolomita ser atingido. Os experimentos de Harker e Tuttle (1955) fornecem fortes argumentos em favor deste processo.

Eles observaram, em experimentos de tempo variável, à temperatura de 600°C, calcitas com 8,5% (em peso) de $MgCO_3$ em solução depois de uma duração do experimento de 14 horas. Depois de 44 horas, as calcitas possuíam 8% (em peso) de $MgCO_3$ em solução e depois de 576 horas o teor de $MgCO_3$ em solução diminuiu para 7%. Todos experimentos tinham dolomita (estado de ordem não mencionado) coexistente.

Uma combinação de dados experimentais de Harker e Tuttle (1955) e de Goldsmith e Newton (1969) mostra a mesma tendência: solubilidade de $MgCO_3$ em calcita de 4,5% (em peso) depois de 44 horas, 3,4% em peso depois de 144 horas e finalmente 3,2% depois de 1008 horas da experimentação, à temperatura de 450°C.

Isso significa uma diminuição da solubilidade de $MgCO_3$ na calcita, coexistente com dolomita, de 47%. Aparentemente, a tendência da dolomita atingir o estado de ordem, durante todo o tempo da experimentação, diminui a solubilidade do $MgCO_3$ na calcita mesmo em temperaturas relativamente baixas.

2) Dependendo do estado de ordem da dolomita, a sua presença não significa sempre uma barreira na coexistência de dois carbonatos da estrutura calcítica.

A Fig. (7B) mostra isso com clareza. Até um certo grau de ordem da dolomita, ($S \sim 0.2$), nada impede a coexistência de calcita magnesiana, magnesita calcítica e de dolomita parcialmente desordenada.

Isso explica observações feitas por Goldsmith e Graf (1957) no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_2$, onde constataram muitas vezes, três carbonatos coexistentes: calcita com alto teor de MnCO_3 , kutnahorita e rodocrosita com baixo teor de CaCO_3 .

Aparentemente, a kutnahorita formada só atingiu um baixo grau de ordem.

3) A temperaturas mais elevadas, pode haver a formação de calcita magnesiana coexistente com uma dolomita bem ordenada, se o processo de ordem da dolomita for rápido. Por outro lado, se a nucleação da dolomita é impedida, é possível a formação de uma série de soluções sólidas contínuas metaestáveis.

Esta feição é mostrada no trabalho de Harker e Tuttle (1955). Eles sintetizaram uma série de soluções sólidas entre CaCO_3 e MgCO_3 até 50 mol% de MgCO_3 , apesar do fato de que, nas condições experimentais, a 900°C, só a coexistência de calcita magnesiana e de dolomita é estável.

As mesmas relações podem ser vistas no trabalho de Goldsmith e Graf (1957) no intervalo $\text{CaCO}_3\text{-CaMn}(\text{CO}_3)_2$ do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$. Mesmo a temperaturas entre 350 e 400 °C eles obtiveram somente soluções sólidas homogêneas de CaCO_3 e MnCO_3 . Os valores das composições da "lacuna da mis

cibilidade" entre kutnahorita e rodocrosita mostram resultados muito variáveis na composição e muitas vezes eles obtiveram, em experimentos conduzidos sob as mesmas condições, a formação de duas fases coexistentes ou de uma única solução sólida homogênea.

Todas estas observações podem ser explicadas pela teoria anteriormente exposta e com a ajuda da figura (7), que levam a necessidade de revisão da energia livre da mistura no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ do último capítulo.

5.3. ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA DESORDENADA DE CaCO_3 - MgCO_3

Como já foi mencionado, as equações (17) e (18) fornecem os valores máximos dos parâmetros de interação w_{CaCO_3} e w_{MgCO_3} desprezando a formação do composto dolomita.

Estes valores máximos dos parâmetros de interações correspondem aos teores mínimos de solubilidade mútua entre CaCO_3 e MgCO_3 devido a coexistência da dolomita em todos os experimentos.

Os valores verdadeiros dos parâmetros de interação, considerando a existência de solução sólida desordenada e desdenhando a existência da dolomita, devem ser mais baixos.

Como já foi exposto, os valores da solubilidade se reduzem à metade pelo processo de ordenamento da dolomita. Então, todos os valores de composição dos carbonatos

da tabela (4) foram multiplicados por dois, i.e., aumentados de 100% e, com estes valores corrigidos, novos parâmetros de interação foram calculados.

As equações (22) e (23) permitem o cálculo dos parâmetros de interação para o suposto estado de desordem total nas soluções sólidas entre CaCO_3 e MgCO_3 .

$$(22) \quad W_{\text{CaCO}_3} = 9436.72 - 1.688 T$$

$$(23) \quad W_{\text{MgCO}_3} = 7815.25 - 5.3604 T$$

(W em cal/mol e temperatura em °K)

Em comparação com as equações (17) e (18), a energia da interação a $T = 0^\circ\text{K}$ para CaCO_3 não mudou muito, de 9362 para 9437 cal/mol, e a do componente MgCO_3 de 6760 para 7815 cal/mol. No entanto, a dependência destes valores com a temperatura aumentou bastante.

5.4. A ENERGIA DA MISTURA TOTAL INCLUINDO A FORMAÇÃO DA DOLOMITA: DIAGRAMA DE FASES CALCULADO E DISCUSSÃO

Aceitando estes valores estimados dos parâmetros da interação, a energia de excesso da mistura de CaCO_3 - MgCO_3 , para o caso completamente desordenado, é dada pela equação (24):

$$(24) \quad \Delta G^{\text{excesso}} = x_{\text{CaCO}_3} x_{\text{MgCO}_3} \left[(9436.72 - 1.688 T) x_{\text{MgCO}_3} + (7815.25 - 5.3604 T) x_{\text{CaCO}_3} \right]$$

Para a determinação do parâmetro energético da ordem-desordem, o procedimento é o mesmo do que no caso do sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$.

Segundo Goldsmith e Heard (1961), a temperatura do desaparecimento das reflexões de ordem da dolomita estequiométrica é $\sim 1210^\circ\text{C}$. Esta temperatura permite a dedução do parâmetro de desordem de 4084.8 cal/mol. Os valores da energia de ordem-desordem são dados, então, pela equação (25):

$$(25) \Delta G^{\text{ordem}} = (4084.8 - 2.755 T) \exp - \left[(4084.8 - 2.755 T) (0.5 - x_{\text{Ca}})^2 / \sqrt[3]{T} \right]$$

O valor total da energia de mistura no sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$, incluindo a formação da dolomita no intervalo composicional de 0 até 1 da fração molar de MgCO_3 , é dada pela equação (26):

$$(26) \Delta G^{\text{Mix}}_{\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3} = \Delta G^{\text{Mix}}_{\text{ideal}} + \Delta G^{\text{Mix}}_{\text{excess}} - \Delta G^{\text{ordem}}$$

A combinação das equações (24) e (25) com a (26), resulta na equação (27):

$$(27) \Delta G^{\text{Mix}}_{\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3} = RT (x_{\text{CaCO}_3} \ln x_{\text{CaCO}_3} + x_{\text{MgCO}_3} \ln x_{\text{MgCO}_3}) + \\ + x_{\text{CaCO}_3} x_{\text{MgCO}_3} \left[(9436.72 - 1.688 T) x_{\text{MgCO}_3} + \right. \\ \left. + (781525 - 5.3604 T) x_{\text{CaCO}_3} \right] - (4084.8 - 2.755 T) \exp - \\ - \left[(4084.8 - 2.755 T) (0.5 - x_{\text{CaCO}_3})^2 / \sqrt[3]{T} \right]$$

Esta equação (27) é válida até a temperatura crítica de ordem da dolomita estequiométrica (1210°C). Acima desta temperatura o termo de ΔG^{ordem} deve ser tirado da

equação (27).

O diagrama de fases para o sistema de CaCO_3 - MgCO_3 foi calculado por meio da equação (27) no intervalo da temperatura de 400°C até 1300°C e no intervalo composicional de 0 até 1 X_{CaCO_3} .

A tabela (5) mostra os dados calculados para as composições das calcitas magnesianas, das dolomitas no estado de equilíbrio de ordem - e das magnesitas cálcicas no intervalo de temperatura de 400 até 1300°C.

Tabela 5 - Composições (em frações molares X_{CaCO_3}) das calcitas_{ss}, magnesitas_{ss} e dolomitas_{ss} calculadas por meio da equação (27) no intervalo de temperatura de 400 até 1300°C. Pressão ambiente.

T°C	$X_{\text{Calcita}}_{\text{CaCO}_3}$	$X_{\text{Dolom.}}_{\text{CaCO}_3}$	$X_{\text{Dolom.}}_{\text{CaCO}_3}$	$X_{\text{Magnesita}}_{\text{CaCO}_3}$
400	0.987	0.5	0.5	0.0025
600	0.955	0.508	-	0.0025
700	0.9375	0.513	-	-
800	0.910	0.520	0.493	0.010
900	0.875	0.531	0.490	0.0125
1000	0.820	0.56	0.48	0.019
1050	0.755	0.625	-	-
1100	solução sólida		0.462	0.057
1200	ss		0.425	0.130
1250	ss		0.405	0.15
1300	ss		0.295	

A solubilidade de CaCO_3 na fase dolomítica é maior em comparação com aquela de MgCO_3 na mesma temperatura.

O "solvus" entre calcita magnesiana e dolomita fecha entre 1050 e 1100°C e o "solvus" entre dolomita e magnesita, a temperatura de 1300°C.

Estes dados da Tabela (5) encontram-se representados na Figura (8).

A Figura (8) mostra uma comparação dos dados calculados da tabela (5) com os dados experimentais de Graf e Goldsmith (1955), Goldsmith e Newton (1969) e Harker e Tuttle (1955). Problemas experimentais impediram a investigação da parte magnesiana, especialmente o fechamento da "lacuna" entre dolomita e magnesita.

O diagrama de fases calculado apresenta grande similaridade com aquele do sistema $\text{CdCO}_3\text{-MgCO}_3$. Neste último sistema, a "lacuna" do lado magnesiano fecha numa temperatura crítica mais alta do que a temperatura da perda de ordem do composto dolomítico, e a crista da "lacuna" é cerca de 175° maior do que na parte otavítico (CdCO_3).

A figura (8) mostra, ainda, uma diferença nas temperaturas críticas das "lacunas" (~1070°C no lado calcítico, ~1300°C no lado magnesítico) de 230°C.

As solubilidades de CaCO_3 e MgCO_3 na fase dolomítica apresentam excelente correspondência com os dados experimentais: maior solubilidade de CaCO_3 e menor do componente MgCO_3 . A temperaturas relativamente baixas (até ~600°C) a fase dolomítica tem composição muito próxima da estequio-

Figura (8) - Diagrama de fases do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$: fronteiras das fases calculadas: — para o caso da formação da dolomita, ----- para o caso da solução sólida desordenada; I resultados exp. de Goldsmith e Heard (1961) o de Graf e Goldsmith (1955) • Goldsmith e Newton (1969)

métrica. A temperatura de 900°C, os valores calculados indicam 1 mol% de MgCO_3 em excesso na dolomita. O mesmo valor foi achado experimentalmente por Goldsmith e Heard (1961). O teor de CaCO_3 em excesso na dolomita é 3,1 mol% calculado, o determinado experimentalmente 4 mol%.

Geralmente, os teores de CaCO_3 em excesso na dolomita, determinados experimentalmente, são um pouco mais elevados do que aqueles calculados.

Isso pode ser causado por insuficiência da equação (27), por determinações errôneas ou, o que é mais provável, por falta do estado de ordem em equilíbrio das próprias dolomitas. Evidências para o último caso são calcitas apresentando diferentes teores de MgCO_3 coexistentes com dolomitas de composição não estequiométrica em temperaturas baixas, segundo dados de Harker e Tuttle (1955).

Por outro lado os dados experimentais de solubilidade de MgCO_3 em calcita mostram teores bem mais elevados de MgCO_3 nas calcitas em temperaturas elevadas do que os teores calculados. A razão para isso pode ser:

1. A equação (27) não traduz adequadamente a dependência dos parâmetros de interação W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} da temperatura.
2. A fase dolomítica produzida nos experimentos não atingiu o estado de ordem em equilíbrio.
3. O uso de reagentes catalisadores (fluxos) tem uma grande influência nas solubilidades, evidenciando-se mais a temperaturas elevadas.
4. Acima de 500 ou 600°C, o efeito do processo de desordem

aniônica, desordem rotacional dos grupos de CO_3^{2-} , nas calcitas aumenta gradativamente a solubilidade de MgCO_3 no retículo da estrutura calcítica, desordenado com respeito aos grupo aniônicos.

Como já foi mencionado na parte teórica, este processo não deve ser esquecido no tratamento dos carbonatos.

Estimativas de Mirwald (1978) indicam valores energéticos para este processo em torno de 3 kca/mol, certamente um valor que pode mostrar um efeito perceptível.

Pela falta de dados mais detalhados sobre este processo, que pode ser eventualmente contrabalançado por igual processo nas dolomitas (até agora não conhecido), restam a discutir as possibilidades um a três:

- O uso de reagentes catalisadores (fluxos) como fonte das divergências dos resultados pode ser excluído pelos resultados de Goldsmith e Newton (1969) que obtiveram as mesmas composições em experiências com ou sem fluxos.

- Tentativas de mudar os valores dos parâmetros W_{CaCO_3} , W_{MgCO_3} e W^{ordem} não deram resultados satisfatórios.

Diminuindo os valores de W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} , a solubilidade de MgCO_3 em calcita foi menor ainda, por causa do maior efeito de W^{ordem} nas relações da energia livre da mistura.

- Mudando o valor de W^{ordem} , até a metade do seu valor original, aumenta exageradamente a solubilidade de CaCO_3 na dolomita, sem aumentar a solubilidade de MgCO_3 na calcita.

Por outro lado, cálculos com graus variáveis de ordem da fase dolomítica mostraram resultados surpreendentes. A 800°C, por exemplo, a dolomita tem 2,5 mol% CaCO_3 a mais da composição estequiométrica em seu estado de ordem em equilíbrio. A calcita magnesiana tem, segundo os cálculos, 8 mol% MgCO_3 em solução.

Se a dolomita tivesse nas condições da temperatura de 800°C um grau de desordem maior, correspondente por exemplo ao da temperatura de 1000°C, a solubilidade de MgCO_3 na calcita aumentaria para 16,5 mol% (mais do que o dobro) e o teor de CaCO_3 na dolomita aumentaria para 3,5 mol%.

Isso indica que, nas mesmas condições da temperatura, uma dolomita ligeiramente desordenada provoca um acréscimo de 1 mol% a mais de CaCO_3 e mais uma adição de 8,5 mol% no teor de MgCO_3 da calcita magnesiana. Este aumento da solubilidade na calcita encontra ótima correlação com os resultados experimentais. Por outro lado, o aumento de 1 mol% de CaCO_3 na dolomita é difícil de detectar.

Por isso, a razão mais provável das divergências entre os valores calculados e os determinados em experimentos é o estado de ordem da fase dolomítica.

Tendo em vista que Goldsmith e Heard (1961) e Goldsmith e Newton (1969) mencionam muitas vezes somente a presença de minúsculos teores da fase dolomítica e não conseguiram determinar o seu grau de ordem, deduz-se que o modelo da energia de mistura aqui apresentado dá uma descrição satisfatória do comportamento das fases no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$.

5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

No tratamento de sistemas que contêm compostos intermediários, existindo em diferentes estados de ordem-desordem, é necessário usar como material de partida somente fases bem equilibradas e planejar adequadamente a duração do tempo dos experimentos para que o estado de equilíbrio possa ser atingido.

Sem maiores evidências - muito difíceis de serem obtidos devido ao pequeno tamanho dos cristais sintetizados experimentalmente - parece que muitas dolomitas, preparadas por precipitação ou sinterizadas e usadas em experiências não conseguem atingir o estado do grau de ordem em equilíbrio.

Isso se aplica, também, nos sistemas binários $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CdCO}_3\text{-MgCO}_3$, e, ainda mais, nos sistemas mais complexos, ternários, como $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$. Estes serão tratados mais adiante.

A solubilidade mútua mostra-se maior inicialmente, diminuindo à medida que o composto intermediário ordenado tende a atingir o seu estado de ordem em equilíbrio.

As solubilidades mostrarão valores máximos no grau de ordem $S=0$ e valores de equilíbrio no grau de ordem $S = S_{\text{equilíbrio}}$ do composto ordenado.

Este é um processo contínuo, exsolução e ordenamento agindo simultaneamente. Por isso, muitos resultados de experimentos mostram estados intermediários. Assim, se reconciliam, facilmente, os resultados divergentes de Goldsmith e Heard (1961), Goldsmith e Newton (1969) e Harker e Tuttle

(1955) sobre a solubilidade de MgCO_3 na calcita.

6. O SISTEMA CaCO_3 - FeCO_3

Este sistema será tratado sob o aspecto da solução sólida mútua desprezando os diferentes estados de oxidação do ferro.

Considerações feitas por Rosenberg (1978), sobre a estabilidade de carbonatos dolomíticos de metais de transição, mostram que distorções dos poliedros de coordenação, causadas pelo Fe^{2+} , não permitem a formação de um composto dolomítico de fórmula $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. Este sistema tem por isso uma única lacuna de miscibilidade.

Os dados dos trabalhos de Goldsmith et al (1962) e de Rosenberg (1963) foram usados para a avaliação dos parâmetros de interação W_{CaCO_3} e W_{FeCO_3} do sistema CaCO_3 - FeCO_3 .

A tabela (6) fornece as composições - FeCO_3 na calcita (X_{FeCO_3}) e CaCO_3 na siderita (X_{CaCO_3})-em frações molares e os parâmetros de interação, W_{CaCO_3} e W_{FeCO_3} , no intervalo de temperatura entre 300 e 800°C.

Tabela 6 - Composições de soluções sólidas $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$ em frações molares ($x_{\text{FeCO}_3}^{\text{Calcita}}$ e $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{Siderita}}$) e parâmetros de interação, w_{CaCO_3} e w_{FeCO_3} , em cal/mol, de 300 até 800°C.

T°C	$x_{\text{FeCO}_3}^{\text{Calcita}}$	$x_{\text{CaCO}_3}^{\text{Siderita}}$	w_{CaCO_3}	w_{FeCO_3}
300	0.0465	0.0316	4169	3770
250	0.0615	0.0385	4330	3808
400	0.0842	0.0413	4603	3745
450	0.113	0.0478	4774	3677
500	0.1437	0.0534	4965	3573
550	0.1781	0.0600	5129	3472
600	0.2121	0.0668	5288	3381
650	0.251	0.0737	5438	3232
700	0.2976	0.0810	5566	2985
750	0.3429	0.090	5665	2740
800	0.3988	0.1012	5712	2349

Estes valores não são bem expressos por equações do tipo $W = A + BT$. A melhor aproximação encontrada foi do tipo $W = AT + BT^2$, com coeficientes de correlação em torno de 0.999.

As equações (28) e (29) reproduzem adequadamente os valores da tabela (6).

$$(28) \quad w_{\text{CaCO}_3} = 9.4457T - 0.003855T^2 \quad (W \text{ em cal/mol, } T \text{ } ^\circ\text{K})$$

$$(29) \quad w_{\text{FeCO}_3} = 11.4160T - 0.0086263T^2 \quad (W \text{ em cal/mol, } T \text{ } ^\circ\text{K})$$

A energia livre da mistura é representada pela equação:

$$(30) \Delta G_{\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3}^{\text{Mix}} = RT \left(X_{\text{CaCO}_3} \ln X_{\text{CaCO}_3} + X_{\text{FeCO}_3} \ln X_{\text{FeCO}_3} \right) + \\ + X_{\text{CaCO}_3} X_{\text{FeCO}_3} \left[(9.4457 T - 0.003844 T^2) X_{\text{FeCO}_3} + \right. \\ \left. + (11.4160 T - 0.0086263 T^2) X_{\text{CaCO}_3} \right]$$

A equação (30) permite o cálculo do diagrama de fases $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$ e a avaliação das atividades de CaCO_3 e FeCO_3 nas calcitas sideríticas e nas sideritas cálcicas, fases importantes no metamorfismo das formações ferríferas.

Uma comparação da lacuna de miscibilidade do sistema $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$ com aquela do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, para o caso da solução sólida desordenada, mostra a mesma forma assimétrica da lacuna de miscibilidade, com maior solubilidade de FeCO_3 na calcita e menor de CaCO_3 na siderita. Os valores absolutos da miscibilidade no sistema $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$ são maiores do que aqueles no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, a temperaturas equivalentes.

Este resultado encontra explicação no raio iônico maior do Fe^{2+} em comparação com o do Mg^{2+} e da maior idealidade no sistema que contém FeCO_3 .

7. OS SISTEMAS $\text{MnCO}_3\text{-FeCO}_3$, $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ e $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$

Os sistemas $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$ são relativamente bem investigados.

Foi possível, por isso, a estimativa dos valores dos parâmetros da interação W e o cálculo da energia livre

da mistura nos respectivos sistemas em intervalos bastante amplos da temperatura, partindo-se dos dados experimentais.

Infelizmente, o mesmo não acontece nos sistemas $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$, $\text{MnCO}_3\text{-FeCO}_3$ e $\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3$.

Os poucos trabalhos relativos ao sistema $\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3$, elaborados por Goldsmith et al (1962) e Rosenberg (1963) mostram a formação de soluções sólidas contínuas acima de 300°C , limite mínimo de temperaturas destas investigações.

Comparando o comportamento dos sistemas silicáticos de Fe, Mg e Mn com o dos sistemas carbonáticos, pode-se esperar que os sistemas $\text{FeCO}_3\text{-MnCO}_3$ mostrem um caráter relativamente ideal.

O sistema $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$, devido à diferença dos raios iônicos, mostrará um maior grau de não-idealidade, como é evidenciado pela lacuna da miscibilidade na série forsterita-tefroita no trabalho de Maresch (1978).

Este sistema ($\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$) pode ser tratado, no máximo semi-quantitativamente por meio dos poucos dados experimentais constantes no trabalho de Goldsmith e Graf (1960) sobre o sistema ternário $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3\text{-MgCO}_3$. Na parte rodocrosita-magnésítica do triângulo composicional, encontra-se um campo inferido de duas fases. Este campo de duas fases coexistentes é o resultado do largo campo de três fases coexistentes no triângulo $\text{MnCO}_3\text{-Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3\text{-Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CO}_3$.

Extrapolações da mudança da composição das três fases coexistentes para temperaturas mais baixas implicam na abertura de uma lacuna de miscibilidade a temperaturas infe

riores a 350°C e indicando uma composição crítica de ~70% mol MnCO_3 e ~30% mol MgCO_3 . Estas extrapolações podem ser comparadas com semelhantes feições dos sistemas $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$.

A lacuna assimétrica da miscibilidade tem sua temperatura crítica aparentemente ao lado do carbonato com a estabilidade termal mais baixa e, conseqüentemente, com uma energia livre de formação mais positiva. Isto indica que nem sempre ela é situada ao lado do componente de raio iônico menor. Se raio iônico menor fosse o único critério determinante da posição e da simetria da lacuna da miscibilidade, esta estaria do lado da magnesita (o raio iônico do Mg^{2+} é bem menor do que o do Mn^{2+}).

Da análise desses dados, uma segunda observação importante se impõe: a composição da fase rica em Mg e Mn, mas pobre em Ca, mostra uma relação quase constante de $\text{Mg:Mn} = 1:1$, mesmo a temperaturas de 800°C. As duas fases res_ultantes variam bastante na relação entre magnésio e manganês.

Automaticamente, surge a hipótese da existên_ucia de um composto com uma razão de $\text{Mg:Mn} = 1:1$ no eixo compo_usicional $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$.

No comportamento dos carbonatos dos sistemas já conhecidos, percebe-se que somente aqueles com uma fase do_ulomítica mostram esta razão equimolar constante entre os cá_utions.

A formação de um composto com a estrutura do_ulomítica no sistema $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$ já foi discutido e, por consi_uderações dos raios iônicos, considerado viável por Frondel e

Bauer (1955).

Supondo que este composto ordenado $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$ exista, a sua temperatura da perda de ordem será próxima à temperatura crítica maior das lacunas de miscibilidade no sistema MnCO_3 - MgCO_3 , ou seja ao redor de 350°C .

Em comparação com a topografia dos sistemas já conhecidos, (a temperatura crítica da dolomita pouco menor do que a temperatura crítica mais alta das lacunas de miscibilidade), supõe-se uma temperatura da ordem de 330°C para a temperatura crítica da desordem do carbonato dolomítico $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$.

Estes dados, apesar de serem poucos e não muito bem delineados, permitem uma estimativa dos parâmetros de interação W_{CaCO_3} e W_{MnCO_3} e do processo de ordem desordem. Supondo ainda que os parâmetros da interação sejam independentes da temperatura, W_{MgCO_3} tem o valor de 2760 cal/mol , W_{MnCO_3} um valor de 1213 cal/mol , determinado por meio da composição crítica da lacuna de miscibilidade ($X_{\text{MnCO}_3} = 0.70$) à 350°C . O parâmetro de ordem-desordem (ΔG_{ordem}) é uma função da temperatura, expressa pela equação (31):

$$(31) \quad \Delta G_{\text{ordem}} = 1672 - 2.755T$$

Cálculos feitos no sistema ternário CaCO_3 - MgCO_3 - MnCO_3 têm mostrado que a suposição dos parâmetros de interação serem independentes da temperatura leva a resultados errôneos.

Resultados de adaptação destes parâmetros a dados experimentais do sistema ternário indicam para o parâme

tro da interação w_{MnCO_3} e w_{MgCO_3} as seguintes equações:

$$(32) \quad w_{\text{MnCO}_3} = 2744 - 1.2T \quad e$$

$$(33) \quad w_{\text{MgCO}_3} = 5013 - 3.38T$$

A energia livre da mistura para o sistema $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$ é dada pela equação (34):

$$(34) \quad \Delta G_{\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3}^{\text{Mix}} = RT (X_{\text{MnCO}_3} \ln X_{\text{MnCO}_3} + X_{\text{MgCO}_3} \ln X_{\text{MgCO}_3}) + \\ + X_{\text{MnCO}_3} X_{\text{MgCO}_3} \left[(5013 - 3.38T) X_{\text{MnCO}_3} + (2744 - 1.2T) X_{\text{MgCO}_3} \right] - \\ - (1672 - 2.755T) \exp - \left[(1672 - 2755T) (0.5 - X_{\text{Mn}})^2 / \sqrt[3]{T} \right]$$

A equação (34) descreve uma topologia semelhante à do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ mostrando a formação de um composto intermediário ordenado de composição $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$. Este carbonato dolomítico é desordenado acima de 330°C.

Pela falta total de dados experimentais para os sistemas $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ e $\text{FeCO}_3\text{-MnCO}_3$, estes sistemas serão tratados como sendo ideais no seu comportamento termodinâmico.

Estimativas do grau da não-idealidade nestes sistemas, feitas por Lippmann (1980) através de considerações da energia do retículo cristalino, mostraram que os desvios da idealidade mesmo na temperatura ambiente são muito pequenos ($w_{\text{Fe-Mg}} \sim 200$ cal/mol, $w_{\text{MnFe}} \sim 400$ cal/mol).

8. AS ENERGIAS DA MISTURA NOS SISTEMAS TERNÁRIOS

Os conceitos teóricos da energia de mistura em sistemas ternários são amplamente tratados no livro de

Saxena (1973) e no trabalho de Thompson (1967), entre outros autores.

Com o conhecimento dos sistemas binários é possível a avaliação da energia de mistura no sistema ternário com uma única suposição: a do comportamento ideal no sistema ternário.

Com esta suposição e os modelos e equações resultantes para as energias da mistura nos sistemas binários $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$ e $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3$ (os sistemas $\text{MnCO}_3\text{-FeCO}_3$ e $\text{FeCO}_3\text{-MgCO}_3$ sendo considerados ideais) pode-se obter equações para as energias livres da mistura dos sistemas ternários $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3\text{-MgCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3\text{-FeCO}_3$ e $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$.

No caso das relações ternárias tem-se a seguinte relação para a composição: $X_A + X_B + X_C = 1$, e a energia livre da mistura ternária é dada pela equação (109) de Thompson (1967), ou seja, equação (35) neste trabalho:

$$\begin{aligned} (35) \Delta G_{\text{Ternário}}^{\text{Mix}} = & RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) + \\ & + X_B X_C (X_B W_{CB} + X_C W_{BC}) + X_A X_C (X_A W_{CA} + X_C W_{AC}) + \\ & + X_A X_B (X_A W_{BA} + X_B W_{AB}) \end{aligned}$$

para o caso de solução sólida ternária desordenada, i.e., sem formação de um composto intermediário ordenado.

A equação (35) pode ser abreviada, ficando:

$$(36) \Delta G_{\text{ternário}}^{\text{Mix}} = \Delta G_{\text{Tern.ideal}}^{\text{Mix}} + \Delta G_{\text{tern.excesso}}^{\text{Mix}}$$

Incluindo, como foi feito no caso dos sistemas binários, a energia livre do processo de ordem-desordem, a

equação (36) se torna:

$$(37) \Delta G_{\text{tern.composto}}^{\text{Mix}} = \Delta G_{\text{tern.ideal}}^{\text{Mix}} + \Delta G_{\text{tern.excesso}}^{\text{Mix}} - \Delta G_{\text{ternário}}^{\text{ordem}}$$

Os dois primeiros termos da equação (37) são dados pela equação (35) e o último pela equação (38):

$$(38) \quad 4 \left[x_B x_C \Delta G_{BC}^{\text{ord exp}} - (\Delta G_{BC}^{\text{ord}} / \sqrt[3]{T}) (0.5 - x_B)^2 \right. \\ + x_A x_C \Delta G_{AC}^{\text{ord exp}} - (\Delta G_{AC}^{\text{ord}} / \sqrt[3]{T}) (0.5 - x_A)^2 \\ \left. + x_A x_B \Delta G_{AB}^{\text{ord exp}} - (\Delta G_{AB}^{\text{ord}} / \sqrt[3]{T}) (0.5 - x_A)^2 \right]$$

A equação (37), junto com as equações (35) e (38), permite o cálculo das relações de fases em sistemas ternários.

Os componentes A, B e C para os diferentes sistemas dos carbonatos são listados abaixo:

1) para o sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{MnCO}_3$:

$A = \text{CaCO}_3$, $B = \text{MnCO}_3$, $C = \text{MgCO}_3$

2) para o sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3$:

$\Delta G_{AC}^{\text{ord}} = \Delta G_{BC}^{\text{ord}} = 0$; $A = \text{CaCO}_3$, $B = \text{MgCO}_3$, $C = \text{FeCO}_3$

$W_{\text{FeCO}_3 - \text{MgCO}_3} = W_{\text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3} = 0$;

3) para o sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3 - \text{FeCO}_3$:

$A = \text{CaCO}_3$, $B = \text{MnCO}_3$, $C = \text{FeCO}_3$ e

$\Delta G_{AC}^{\text{ord}} = \Delta G_{BC}^{\text{ord}} = 0$

$W_{\text{FeCO}_3 \text{MnCO}_3} = W_{\text{MnCO}_3 \text{FeCO}_3} = 0$

4) para o sistema $\text{MnCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$:

A= MnCO_3 , B= MgCO_3 , C= FeCO_3 e

$$\Delta G_{AC}^{\text{ord}} = \Delta G_{BC}^{\text{ord}} = 0;$$

$$W_{\text{MnCO}_3\text{-FeCO}_3} = W_{\text{FeCO}_3\text{-MnCO}_3} = W_{\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3} = W_{\text{FeCO}_3\text{-MnCO}_3} = 0$$

A tabela (7) lista os parâmetros da energia de excesso e da energia do processo da ordem-desordem dos sistemas binários.

As equações para a energia livre total dos sistemas ternários podem ser obtidas pela combinação apropriada destes valores inserindo-os na equação (37), (35) e (38) sob consideração da sequência dos componentes A,B,C dada acima (pontos 1 até 4).

Tabela 7 - Parâmetros da energia livre de excesso W_{XY} e da energia do processo ordem-desordem G_{ordem} (em cal/mol) para os sistemas binários $XC\text{O}_3$ - $YC\text{O}_3$. Os parâmetros para os sistemas ternários, no caso de comportamento ideal, são obtidos pela combinação dos parâmetros binários.

	CaCO_3	MgCO_3	MnCO_3	FeCO_3
CaCO_3	0	$W_{\text{Ca-Mg}} = 9436.7 - 1.688T$ $W_{\text{Mg-Ca}} = 7815.2 - 5.3604T$ $\Delta G_{\text{ord}} = 4084.8 - 2.755T$	$W_{\text{Ca-Mn}} = 9339.8 - 6.965T$ $W_{\text{Mn-Ca}} = 4370.4 - 1.803T$ $\Delta G_{\text{ord}} = 2281.8 - 2.755T$	$W_{\text{Ca-Fe}} = 9.4457T - 0.003855T^2$ $W_{\text{Fe-Ca}} = 11.416T - 0.008626T^2$
MgCO_3		0	$W_{\text{Mg-Mn}} = 5013 - 3.378T$ $W_{\text{Mn-Mg}} = 2744 - 1.192T$ $\Delta G_{\text{ord}} = 1672 - 2.755T$	Pela falta de dados $W = 0$
MnCO_3			0	Pela falta de dados $W = 0$
FeCO_3				0

8.1. ATIVIDADES E COEFICIENTES DE ATIVIDADE EM CARBONATOS TERNÁRIOS INCLUINDO A FORMAÇÃO DO COMPOSTO DOLOMÍTICO

As equações (35) e (38), para o cálculo da energia livre da mistura para sistemas ternários, são do tipo "sub-regular" ou assimétrico (Thompson, 1967). Estas equações consideram somente interações binárias e combinações destas. Qualquer interação ternária produzirá uma energia de excesso ternária ($\Delta G_{\text{ternária}}^{\text{excesso}}$) além daquela dada pela equação (35).

No caso de interações ternárias há necessidade de se introduzir um parâmetro de correção, i.e. um parâmetro que leva em consideração esta energia de excesso nos sistemas ternários.

Barron (1976) discute os problemas de interações ternárias e sua correção usando diferentes modelos da energia livre de excesso ternária. Este problema será desprezado e suposto um comportamento regular nos sistemas ternários.

Saxena (1973) deduziu equações para os coeficientes de atividade em misturas ternárias do tipo "sub-regular". Uma inspeção rápida desta equação mostra o aumento de sua complexidade, quando, partindo-se de sistemas binários, procura-se compor um sistema ternário. Contudo, através da normalização das frações molares, i.e., adotando-se relações fixas de dois componentes, variando somente o terceiro, pode-se derivar relações pseudobinárias, como foi feito por Barron (1976) e Toop (1965). As equações para o cálculo das atividades de sistemas pseudo-binários são bem mais simples.

Toop (1965) mostrou que o coeficiente de ativi-

dade de um dos componentes do sistema ternário pode ser expresso em função dos valores do coeficiente de atividade do mesmo componente no sistema binário, que é considerado um "sub-sistema".

A equação de Toop (1965), modificada conforme a terminologia de Thompson (1969) é:

$$(39) \quad \ln \lambda_B^{\text{ternário}} = \left[\frac{X_A}{1-X_B} \ln \lambda_{B(A)} + \frac{X_C}{1-X_B} \ln \lambda_{B(C)} \right]_{X_B} - (1-X_B)^2 \left[\frac{\Delta G_{AC}^{\text{exc}}}{RT} \right] X_A/X_C = \text{const.}$$

$\lambda_B^{\text{ternário}}$ = coeficiente de atividade do componente B na mistura ternária; X_A, X_B, X_C = frações molares ternárias; $\lambda_{B(A)}$ = coeficiente de atividade do componente B no "subsistema" A-B; $\lambda_{B(C)}$ = idem no subsistema B-C; e, $\Delta G_{AC}^{\text{exc}}$ = energia livre de excesso do subsistema binário A-C.

A equação (39) mostra como combinar os coeficientes de atividade de um dos componentes no sistema binário A-B, com a energia livre de excesso do sistema binário A-C, ao longo de cortes no triângulo composicional A-B-C- com $X_A/X_C = \text{constante}$.

No caso limite em que $X_B \rightarrow 0$, obtém-se o valor da energia livre de excesso do sistema A-C como valor limite do sistema ternário, a relação (40)

$$(40) \quad \Delta G_{\text{ternário}}^{\text{excesso}} \text{ para } X_B \rightarrow 0 = \Delta G_{AC}^{\text{exc}} \text{ para } X_A/X_C = \text{const.}$$

Toop (1965) menciona que estas deduções tem vigor somente quando todos os três sistemas binários são do tipo mistura regular (Thompson 1967), ou nos quais o coeficiente da atividade obedece a equação:

$$(41) \quad \ln \lambda_i = \alpha (1-x_i)^2$$

i indica um componente qualquer e α uma constante independente da composição podendo ser uma função da P e T .

Mas uma inspeção das relações geométricas nas Fig. (1), (2) e (9) do trabalho de Toop (1965) mostra que as mesmas relações são válidas no caso de uma mistura "sub-regular" (Thompson 1967). O coeficiente de atividade, neste caso, obedece a equação (42).

$$(42) \quad \ln \lambda_i = (1-x_i)^2 (w_{ij} + 2(w_{ij} - w_{ji})x_j)$$

i indica um componente qualquer; w_{ij} o parâmetro da interação entre o componente i com o componente j ; w_{ji} o parâmetro da interação entre o componente j e o componente i . Os parâmetros são uma função de temperatura e pressão.

A equação da energia livre em excesso da mistura ternária resultante, sob condições normalizadas, i.e., relações constantes entre dois componentes, é:

$$(43) \quad \Delta G_{\text{ternário}}^{\text{excesso}} = \frac{x_A}{1-x_B} \cdot x_B (1-x_B) (w_{AB} \cdot x_B + w_{BA} \cdot x_A) +$$

$$+ \frac{x_C}{1-x_B} \cdot x_B (1-x_B) (w_{CB} \cdot x_B + w_{BC} \cdot x_C) +$$

$$+ (1-x_B)^2 \cdot \frac{x_A}{1-x_B} \cdot \frac{x_C}{1-x_B} (w_{AC} \cdot x_C + w_{CA} \cdot x_A)$$

$x_A/x_C = \text{const.}$

A equação (43) é nada mais do que a equação (109) de Thompson (1967) ou equação (35) deste trabalho para o caso de relações constantes entre os componentes A e C.

As equações (44), (45) e (46) permitem o cálculo dos coeficientes de atividade dos componentes nos sistemas ternários para o caso de mistura completamente desordenada.

$$(44) \ln \lambda_A^{\text{tern}} = \left[\frac{x_B}{1-x_A} \ln A(B) + \frac{x_C}{1-x_A} \ln A(C) \right] x_A \\ - (1-x_A)^2 \left[\frac{\Delta G_{BC}^{\text{exc}}}{RT} \right] x_B/x_C = \text{const.}$$

$$(45) \ln \lambda_B^{\text{tern}} = \left[\frac{x_A}{1-x_B} \ln B(A) + \frac{x_C}{1-x_B} \ln B(C) \right] x_B \\ - (1-x_B)^2 \left[\frac{\Delta G_{AB}^{\text{exc}}}{RT} \right] x_A/x_C = \text{const}$$

$$(46) \ln \lambda_C^{\text{tern}} = \left[\frac{x_A}{1-x_C} \ln C(A) + \frac{x_B}{1-x_C} \ln C(B) \right] x_C \\ - (1-x_C)^2 \left[\frac{\Delta G_{AB}^{\text{exc}}}{RT} \right] x_A/x_B = \text{const.}$$

Para o caso da formação de um composto intermediário ordenado, os coeficientes da atividade dos componentes no intervalo da existência do composto são dados pelas equações (44) até (46) subtraindo-se a energia do processo de ordem-desordem como é mostrado na equação (47).

$$(47) \ln \lambda_A^{\text{tern}} = \text{equação (45)} - \frac{\Delta G_{\text{ternário}}^{\text{ordem}}}{RT};$$

8.2. RELAÇÕES DE FASES CALCULADAS DOS SISTEMAS CaCO_3 - MgCO_3 - MnCO_3 E CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3

Estes dois sistemas ternários foram investigados por Goldsmith e Graf (1960), Goldsmith et al (1961) e Rosenberg (1967).

O sistema CaCO_3 - MgCO_3 - MnCO_3 mostra um campo de três fases coexistentes a temperaturas baixas na parte rica em MgCO_3 e MnCO_3 . Este campo é definido pelas "lacunas de mis

cibilidade" entre dolomita e magnesita, kutnahorita e rodocrosita e rodocrosita e o composto $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$. A parte do sistema ternário mais rica em CaCO_3 mostra uma "lacuna da miscibilidade" entre dolomita e calcita (magnesiânica e manganesífera). Esta lacuna aproxima-se do sistema binário CaCO_3 - MnCO_3 a temperaturas de 500°C . É muito provável que a temperaturas inferiores a 500°C existe uma lacuna da miscibilidade entre kutnahorita e calcita (manganesífera-magnesiânica) com a formação de um campo de três fases coexistentes no subsistema CaCO_3 - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. Os resultados calculados das relações de fases do sistema CaCO_3 - MnCO_3 , expostos anteriormente, mostram uma temperatura crítica de 490° para esta lacuna.

O sistema CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 mostra um campo da coexistência de três fases muito maior do que no caso do sistema CaCO_3 - MgCO_3 - MnCO_3 por causa da ausência da fase dolomítica no sistema binário CaCO_3 - FeCO_3 . A temperaturas mais elevadas o sistema ternário mostra duas lacunas: uma entre fases dolomíticas e soluções sólidas de magnesita e siderita (no lado mais rico em Fe e Mg), outra entre a fase dolomítica e calcitas magnesiânicas-ferríferas (ao lado rico em Ca).

Confrontando estes dois sistemas, a fase dolomítica no sistema CaCO_3 - MgCO_3 - MnCO_3 aceita um excesso de cálcio e manganês no lado rico em CaCO_3 do sistema; de magnésio e manganês no lado rico em MgCO_3 e MnCO_3 . A fase dolomítica constitui, assim, uma barreira ao longo do eixo composicional $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. Isso mostra que o manganês se distribui em partes mais ou menos iguais nas posições do retículo cristalino ocupadas normalmente pelo cálcio e magnésio. Especificamente, no caso da dolomita, o manganês entra nas cama-

das ocupadas seja pelo cálcio seja pelo magnésio. Este comportamento do manganês é contrastante com o mostrado pelo ferro na fase dolomítica no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$. A fase dolomítica neste sistema transgride o eixo composicional $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{-CaFe}(\text{CO}_3)_2$ enriquecendo-se em CaCO_3 . Aparentemente, este excesso de cálcio na fase dolomítica é necessário para contrabalancear os efeitos do ferro na distorção dos poliedros de coordenação.

Levando em consideração o grau de ordem da dolomita é evidente que este processo introduz uma variável a mais no processo de ordem-desordem. Esta influência foi incorporada ao valor da energia livre de ordem-desordem para o caso do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$, acrescentando-se o termo composicional, na parte exponencial, com a fração molar de ferro (X_{FeCO_3}). A equação modificada para a energia livre de ordem-desordem para a fase dolomítica, a ankerita, no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ é a seguinte:

$$(48) \quad \Delta G_{\text{Ankerita}}^{\text{ordem}} = \Delta G_{\text{dolom}}^{\text{ordem}} \exp - \left[(\Delta G_{\text{dolom}}^{\text{ordem}} / \sqrt[3]{T}) \cdot (0.5 - X_{\text{CA}} + X_{\text{Fe}}/5)^2 \right]$$

Cálculos feitos considerando a fração molar total de FeCO_3 nas ankeritas mostraram uma influência demasiada no desvio do eixo composicional das ankeritas i.e., do eixo $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{-CaFe}(\text{CO}_3)_2$. Através de tentativas, reduzindo-se gradativamente a influência do X_{FeCO_3} , até 1/5, os resultados das composições calculadas foram coincidentes com aqueles determinados experimentalmente. Este problema mostra as dificuldades no tratamento de elementos da transição.

Com esta única modificação da equação da ener-

gia livre de ordem-desordem para os casos de ankeritas no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ e usando os parâmetros de interação listados na tabela (7), os diagramas de fases para a temperatura de 800°C nos sistemas $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ foram calculados.

Os resultados são expostos na Figura (9). Ela mostra diagramas de fases determinados por Goldsmith e Graf (1960) e Goldsmith et al. (1962) comparados com as composições das fases calculadas pelas equações apresentadas neste trabalho.

A coincidência dos pontos calculados com as fronteiras das fases determinados experimentalmente é muito satisfatória.

Aparentemente, o modelo da sobreposição da demisturação e do processo de ordem-desordem permite o cálculo muito satisfatório de diagramas de fases para casos em que há formação de um composto ordenado, com um mínimo de parâmetros, mesmo em sistemas ternários.

Os coeficientes de atividade, que podem ser calculados por meio das equações apresentadas, mostrarão valores muito próximos dos verdadeiros valores das atividades.

Assim, abre-se um caminho para a determinação de atividades de carbonatos complexos e seu uso nas investigações de problemas da petrologia metamórfica de rochas carbonáticas.

Figura 9 - O diagrama de fases nos sistemas $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$. As linhas tracejadas são os resultados de Goldsmith e Graf (1960) e de Goldsmith et al. (1962), os pontos marcados com círculos são composições das fases calculadas por meio do modelo da energia de mistura desenvolvido no presente trabalho. $T = 800^\circ\text{C}$.

9. O MODELO DA ENERGIA DE MISTURA E DA ENERGIA DO RETÍCULO CRISTALINO - UMA COMPARAÇÃO

A teoria dos parâmetros de interação e da energia livre em excesso de todos os modelos de solução sólida é ligada diretamente à energia da rede cristalina. Os conceitos da energia da rede cristalina são tratados, amplamente, nos livros da termodinâmica do estado sólido e não serão repetidos aqui. É bom mencionar que esta energia é a somatória de todas as energias eletro-magnéticas concentradas no sólido, abreviada U . No caso de uma mistura de dois sólidos, muitas vezes as energias U não se somam linearmente, mas segundo a relação (49):

$$(49) \quad X_A U_A + X_B U_B \neq U_{AB}$$

que mostra, que a soma das frações das energias das redes cristalinas dos sólidos A e B não é igual à energia da rede cristalina da mistura.

Schröcke (1962) e Urusov (1975) mostram que a entalpia em excesso da mistura, correlacionada à energia livre em excesso, é relacionada diretamente com as energias da rede cristalina das soluções sólidas, i.e., $\Delta U_{AB}^{\text{excesso}} = -\Delta H_{AB}^{\text{Mix excesso}}$

A energia da rede cristalina é também uma função da distância iônica e, assim, do volume do sólido.

Volumes em excesso em soluções sólidas mostram claramente, que o processo de formação da mistura produz deformações nas estruturas cristalinas acompanhadas de efeitos

energéticos. Estas relações são tratadas nos trabalhos de Schröcke (1962), Robinson et al. (1971) e Newton (1980) para soluções sólidas de óxidos e minerais silicáticos e nos de Rosenberg e Foit (1979) e Althoff (1977) para carbonatos. No trabalho de Althoff (1977) foram calculadas as distorções dos poliedros de coordenação da calcita, dolomita e da calcita magnesiana através do método de Robinson et al (1971).

Althoff (1977) demonstra a maior estabilidade da estrutura da dolomita em relação a da calcita (e sobretudo da calcita magnesiana) devido a maior idealidade dos poliedros de coordenação na dolomita. Rosenberg e Foit (1979) apresentam uma equação empírica, usando os parâmetros da célula unitária, para o cálculo da variação na distorção dos octaedros de coordenação em carbonatos e, especialmente, a variação do ângulo $O-R^{2+}-O$ dos poliedros (O indica oxigênio e R o cátion bivalente).

Uma comparação das distorções poliedrais mostrados por Althoff (1977) com as mudanças nos ângulos $O-R^{2+}-O$ apresentados por Rosenberg e Foit (1979) mostra que as equações de Rosenberg e Foit (1979) são tão satisfatórias nas suas predições estruturais, como o método mais elaborado de Althoff (1977).

Para testar o modelo de Rosenberg e Foit (1979), os ângulos $O-R^{2+}-O$ da dolomita, da calcita magnesiana de Althoff (1977) e da dolomita e ankerita de Beran e Zemann (1977) foram calculados com as equações de Rosenberg (1980). O máximo desvio entre o ângulo calculado e o determinado experimentalmente foi $\pm 0.04^\circ$.

Os valores dos parâmetros da cela unitária de soluções sólidas, sintéticas, de CaCO_3 e MgCO_3 e de dolomitas naturais de Goldsmith e Graf (1958) e os dados de Althoff (1977), e Beran e Zemann (1977) foram usados para o cálculo do ângulo $\text{O-R}^{2+}\text{-O}$ como medida da distorção octaedral, e os resultados são mostrados na Figura (10).

Figura 10 - Ângulo da distorção octaedral $\text{O-R}^{2+}\text{-O}$ para calcitas magnesianas (símbolos fechados) e dolomitas (símbolos abertos) de Goldsmith e Graf (1958), Althoff (1977) e Beran e Zemann (1977), calculado por meio das equações de Rosenberg e Foit (1979) no sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$.

A figura (10) mostra os ângulos $O-R^{2+}-O$ para os membros finais calcita e magnesita, ligados por uma reta indicando, em termos de energia, comportamento ideal de misturas. Esta reta divide o campo composição-ângulo em duas partes. Uma, acima da reta, mostra distorções positivas, a outra, abaixo da reta, distorções negativas, todas em relação à estrutura da calcita e da magnesita. Distorções negativas indicam, nesta escala relativa, octaedros mais ideais.

No campo das distorções positivas concentram-se os pontos das calcitas magnesianas e dolomitas desordenadas. No campo das distorções negativas, i.e., mostrando octaedros de coordenação mais ideal, acham-se as dolomitas bem ordenadas, ou aquelas com alto grau de ordem.

Partindo da calcita para composições magnesianas, a figura (10) mostra que as calcitas magnesianas apresentam um alto grau de distorção octaedral, com valores excedendo em muito o valor do ângulo $O-R^{2+}-O$ do membro final calcita.

Com o aumento dos teores de $MgCO_3$, nota-se que os desvios dos valores do ângulo ficam menores em relação aos da reta das misturas ideais e, na concentração de 50% de $MgCO_3$ os valores dos ângulos se situam abaixo da reta: estas são as dolomitas com diferentes grau de ordem.

Investigando os valores dos ângulos $O-R^{2+}-O$ das dolomitas de Gabbs e da Serra das Eguas (Goldsmith e Graf 1958) observa-se que eles são próximos da linha da reta das misturas ideais. Aparentemente, estas dolomitas, muito usadas em experimentações, não são completamente ordenadas em comparação com aquela de Binnenthal de Althoff (1977). Esta

dolomita mostra um valor do ângulo mais baixo de todas as demais dolomitas.

A composição química, segundo análise apresentada por Althoff (1977) é mais próxima à relação ideal, de 1 mol CaCO_3 por 1 mol MgCO_3 , contendo somente 0.12% (em peso) de impurezas. A dolomita de Beran (1977) contém ~6% molar de $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{CO}_3$, um pouco deslocado do sistema binário.

O aumento da desordem, estudado através do tratamento térmico de dolomitas de Gabbs e da Serra das Eguas (Goldsmith e Graf, 1958), aumenta o valor do ângulo $0-R^{2+}-0$ até que ele se aproxima aos valores das calcitas magnesianas desordenadas. Esta coleção de dados sobre dolomitas naturais mostra que, na natureza, podem existir dolomitas em diversos estados de ordem-desordem, cuja influência nas relações de fases já foi discutida anteriormente.

Após a análise dos conceitos da relação entre a energia em excesso da mistura e da energia da rede cristalina em soluções sólidas, tentar-se-á quantificar as relações da figura (10) em termos energéticos. Os resultados desta quantificação serão comparados depois com as deduções feitas a partir do modelo da sobreposição de demisturação e ordem-desordem. Segundo Schröcke (1962) e Schultz (1982), a entalpia de formação de um sólido, como parte integrante da energia da rede cristalina, pode ser usada, na falta de dados experimentais da energia da rede cristalina, em primeira aproximação, para tanto. Estas entalpias de formação H_f para calcita e magnesita são fornecidas por Robie et al (1978) e Helgeson et al (1978). Supondo-se que as entalpias sejam cor-

relacionáveis linearmente aos ângulos $0-R^{2+}-0$ nas soluções sólidas, é possível quantificar os dados da Figura (10) energeticamente de modo seguinte:

$$(50) \Delta H_{\text{integral}}^M = \Delta H_f(0-R^{2+}-0)_{\text{real}} - \Delta H_f(0-R^{2+}-0)_{\text{ideal}}$$

Equação (50) mostra que a diferença entre a entalpia calculada para um dado ângulo $0-R^{2+}-0$, e daquela derivada dos valores do ângulo do comportamento ideal, representado pela reta entre CaCO_3 e MgCO_3 , fornece valores da entalpia integral da mistura ($X_{\text{CaCO}_3} X_{\text{MgCO}_3} W_{\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3}^{\text{Entalpia}}$) para a composição específica.

A tabela (8) mostra na primeira coluna os valores da entalpia integral da mistura calculados por meio da correlação do ângulo $0-R^{2+}-0$, i.e., por meio da distorção octaédrica (ΔH_{dist}). Os valores das colunas restantes foram calculados através dos parâmetros da interação W_{CaCO_3} e W_{MgCO_3} (ΔH_M) e por meio dos parâmetros de interação associados com os de energia de ordem-desordem ($\Delta H_{\text{Dolo.}}$).

Tabela 8 - Entalpias integrais da mistura no sistema CaCO_3 - MgCO_3 calculadas pelos métodos da distorção octaédrica (ΔH Dist), parâmetros da interação para soluções sólidas desordenadas ($\Delta H M$) e parâmetros de interação associados aos da energia de ordem-desordem (ΔH Dolo.) no intervalo composicional de 0 até 0.5 X_{MgCO_3} . A temperatura é 25°C, as entalpias, em cal/mol, os ângulos 0-R²⁺-0 calculados segundo Rosenberg (1980). (A) indica valores de Althoff, (G) de Goldsmith e Graf.

X_{MgCO_3}	ΔH Dist	$\Delta H M$	ΔH Dolo.	$\angle 0\text{-R}^{2+}\text{-}0$
0.1	589	718	718	92.56 (A)
0.2	1138	1302	1302	92.503(G)
0.3	1872	1743	1743	92.488(G)
0.4	1462	2031	2031	92.337(G)
0.45	1188	2114	898	92.265(G)
0.475	1120	2141	-896	92.239(G)
0.50	1267	2156	-1927	92.239(G)

Considerando-se as extrapolações necessárias para a avaliação dos parâmetros de interação, a correspondência entre os valores da entalpia integral das misturas obtidas por caminhos completamente diferentes é remarcável.

O modelo da mistura, baseado nos parâmetros de interação, fornece valores de entalpia da mistura superiores aos do modelo de distorção octaédrica. Supondo que a correlação dos valores dos ângulos da distorção com os das entalpias de formação resulta em valores mais próximos aos valores reais das entalpias da mistura e, supondo que os parâmetros da cela unitária das soluções sólidas de CaCO_3 e MgCO_3 sejam corretos, a explicação para as diferenças nos valores das entalpias pode ser um certo grau de ordem, já presente

nas soluções sólidas com $X_{\text{MgCO}_3} \geq 0.3$.

Neste momento, é interessante estimar a energia necessária para o processo de ordem-desordem da dolomita cujo ângulo $\text{O-R}^{2+}\text{-O}$ é o menor de todos, i.e., 91.97° .

Esta dolomita de Binnenthal, investigada por Althoff (1977), mostra uma distância cátion-oxigênio (Mg-O) de 2.085 Å, menor daquela mostrada pela magnesita, MgCO_3 . Isso indica claramente que, nas camadas ocupadas somente por Mg^{2+} na estrutura dolomítica não existe lugar para íons do tamanho de Ca^{2+} . Então, o parâmetro de ordem desta dolomita de Binnenthal é muito próximo de 1,0 evidenciando um alto grau de ordem. Calculando a diferença da entalpia entre esta dolomita e a solução sólida ideal, desordenada, de composição equimolar, obtem-se um valor para a entalpia de desordem de 3.97 Kcal/mol, utilizando os valores de ΔH_f da calcita e magnesita de Robie et al. (1978), ou de 4.084 Kcal/mol, usando os de Helgeson et al. (1978).

O calor total necessário para transformar esta dolomita em uma solução sólida real de estrutura calcítica, incluindo os termos energéticos das interações mútuas dos íons, é de 8,9 Kcal/mol.

Estes dois valores, o da entalpia de desordem ΔH^{ordem} de 3.9 até 4.1 Kcal/mol, e o da energia total de calor de 8.9 Kcal/mol apresentam boa correspondência com as entalpias determinadas através do modelo de sobreposição de demisturação e ordem-desordem.

Neste caso, os valores são 4.084 Kcal/mol para a energia de desordem, (ΔH^{ordem}) e 8.625 Kcal/mol para a

entalpia total da solução sólida desordenada de composição dolomítica, i.e., $\text{CaCO}_3:\text{MgCO}_3 = 1:1$.

Os valores das propriedades termodinâmicas de excesso comparam-se muito bem, também, com aqueles determinados por meio de experimentos de solubilidade por Plummer e McKenzie (1974).

Este tipo de correlação de propriedades físicas de soluções sólidas carbonáticas com as entalpias da formação dos membros finais pode ser estendido também para outros sistemas como $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$, $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$, etc., mas a falta de dados precisos impede este tratamento para estes sistemas.

10. DISCUSSÃO DO MODELO E CONSIDERAÇÕES DE APLICAÇÕES ALÉM DE CARBONATOS

Ao contrário da solubilidade mútua de gases e líquidos, que obedecem uma equação de estado comum, devido a distribuição desordenada ou quase desordenada das partículas num dado volume, o tratamento da solubilidade mútua entre sólidos deve levar em conta o arranjo regular dos íons e átomos que determina, entre outros fatores, a energia interna do cristal. A constante de Madelung, uma propriedade característica para cada classe cristalina e também para cada tipo de ligação, tem uma grande importância na física do estado sólido (Kittel, 1966, Moore, 1972) e, especialmente, na determinação da energia da coesão de cristais iônicos.

Compostos com mesmo arranjo iônico mostram valores da constante de Madelung muito próximos. Isso indica que substâncias com o mesmo arranjo, ou com mesma classe cristalina, terão uma equação de estado comum. A constante de Madelung é diferente para polimorfos, indicando, assim, descontinuidades na equação de estado em função da estrutura cristalina. A entalpia de transformação, nas relações polimórficas, é evidência destas descontinuidades.

No caso de dois sólidos coexistentes, mostrando solubilidades mútuas, é necessário levar em conta os fatos acima relacionados, e o tratamento da solubilidade segue duas linhas. A primeira considera sistemas isoestruturais, por exemplo, NaCl-KCl , $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-FeAl}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, e a segunda, sistemas não-isoestruturais, como por exemplo, Diopsídio-Enstatita, Clinopiroxênio-Anfibólio, Ortopiroxênio-Olivina, etc.

As complicações e cuidados no tratamento destes dois casos são mostrados claramente no trabalho de Grover (1980).

O modelo da energia da mistura, aqui exposto, é uma modificação do tratamento de solubilidade mútua entre sólidos isoestruturais. A modificação consiste no relacionamento de "super-structures", provocado pelo processo de ordem num intervalo composicional, com as estruturas dos membros finais, a partir do modelo da solução sólida desordenada.

No caso dos carbonatos, a equação empírica para a energia livre da mistura permitiu o cálculo de diagramas de fases nos sistemas binários e ternários, incluindo a formação de composto intermediário dolomítico com a ajuda de

um mnimo de parmetros. O modelo parte das propriedades da mistura desordenada e das respectivas interaes inicas e incorpora o efeito adverso do processo de ordem, que leva formao do composto distinto: dolomita.

Antigamente, um sistema como este, s podia ser tratado como um sistema no-isoestructural e, por exemplo, a solubilidade da calcita na dolomita e da dolomita na calcita era tratada separadamente para o clculo dos respectivos parmetros de interao inica nas solues slidas. Um tratamento deste modo evidenciado nos trabalhos de Gordon e Greenwood (1970), Talantsev (1976), Kretz (1972) e Goldsmith e Newton (1969). Estes autores desprezaram a fase dolomita, considerando-a de composio fixa e estequiomtrica.

Um tratamento completo deste sistema no isoestructural, precisa no mnimo, no caso mais simples, simtrico (Thompson 1967), de um parmetro de interao entre os ons Ca e Mg para cada fase, ou seja, um $w_{Ca-Mg}^{calcita}$ e um $w_{Ca-Mg}^{dolomita}$ para o intervalo composicional de 0 at 50% mol de $MgCO_3$, e um $w_{Mg-Ca}^{magnesita}$ e $w_{Mg-Ca}^{dolomita}$ para o intervalo de 50 at 100% mol de $MgCO_3$.

O valor do parmetro da dolomita, dissolvendo o componente Calcita, $w_{Ca-Mg}^{dolomita}$ no igual ao $w_{Mg-Ca}^{dolomita}$.

Para o tratamento do sistema contendo calcita, dolomita e magnesita, no mnimo quatro parmetros de interao so necessrios.

No caso de modelo de misturas assimtricas (Thompson 1967) so necessrios oito parmetros de interao para o sistema acima mencionado.

Um tratamento mais elegante, necessitando de um número reduzido de parâmetros, foi proposto por Navrotsky e Loucks (1977). Estes autores, usando a diferença de energia entre as estruturas da calcita e da dolomita e entre a da magnesita e da dolomita, junto com um parâmetro da energia de desordem cooperativa, segundo Williams-Bragg (1934), calcularam o diagrama de fases calcita-dolomita-magnesita com a ajuda de quatro parâmetros energéticos. Ao contrário do modelo aqui apresentado e de evidências experimentais, as lacunas de miscibilidade entre magnesita e dolomita se fecham a temperaturas abaixo da temperatura da desordem da dolomita. Além deste defeito, a solubilidade da calcita na dolomita e da magnesita na dolomita é muito mais elevada do que a determinada experimentalmente e calculada por meio do modelo apresentado neste trabalho.

Estes dois defeitos, (as temperaturas críticas das lacunas geralmente a temperaturas abaixo da temperatura crítica da perda de ordem do composto ordenado e a maior solubilidade dos membros finais na estrutura ordenada) estão embutido nos conceitos expostos por Navrotsky e Loucks (1977) e não podem ser corrigidos pela suposta dependência dos parâmetros energéticos com a temperatura, como estes autores creem. O modelo de Navrotsky e Loucks (1977) permite, também, a coexistência de duas fases dolomíticas, uma rica em Ca e outra rica em Mg. Nenhuma evidência experimental confirma esta coexistência.

Isso mostra que o modelo de Navrotsky e Loucks (1977) constitui uma primeira aproximação que ainda não retrata corretamente os fatos experimentais.

No modelo exposto neste trabalho, o ponto de partida é a interação dos íons de magnésio e cálcio na fase calcita e magnesita, formando uma solução sólida assimétrica desordenada. Isso pode ser caracterizado por dois parâmetros de interação: $w_{\text{MgCO}_3}^{\text{calcita}}$ e $w_{\text{CaCO}_3}^{\text{magnesita}}$. A avaliação destes parâmetros energéticos de excesso, geralmente, não é muito difícil, como foi mostrado do ponto de vista formal por Saxena, (1973), Thompson, (1967), Blencoe, (1977), Grover, (1980) e do ponto de vista da energia do estado cristalino por Urusov, (1974), (1975) e Schultz, (1982).

O efeito do processo de ordem diminui os valores das energias de interação até a formação do composto discreto ordenado, a dolomita. Este efeito de ordem contribui com mais um parâmetro: $w_{\text{dolomita}}^{\text{ordem}}$.

Os três parâmetros energéticos são suficientes para a descrição da solubilidade mútua entre as três fases do sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, permitindo o cálculo do diagrama de fases com correspondência satisfatória entre os valores de composição calculados e os determinados experimentalmente.

O modelo mostra claramente a influência dos diversos graus de desordem do composto ordenado na solubilidade mútua dos componentes nas soluções sólidas coexistentes, geralmente aumentando a solubilidade com o aumento da desordem.

A correspondência satisfatória das composições das fases calcíticas e dolomíticas calculadas nos sistemas $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$ e $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$, com aqueles determinados experimentalmente permite duas conclusões:

- os sistemas ternários dos carbonatos mostram comportamento regular.

- o modelo fornece, aparentemente, valores da energia livre de mistura muito próximos aos valores verdadeiros.

Isso leva a concluir que o uso deste modelo (de energia de mistura) e das equações aqui apresentadas, permite o cálculo das atividades dos componentes dos carbonatos complexos em rochas carbonáticas impuras. O conhecimento dessas atividades permite usá-las como pontos de referência para a determinação do comportamento dos componentes em soluções sólidas silicáticas coexistentes. Em segundo lugar, o conhecimento das atividades dos componentes nos carbonatos permite o cálculo de equilíbrio de fases em sistemas pluricomposicionais envolvendo carbonatos calcínicos e/ou dolomíticos coexistentes com fases silicáticas, incluindo variação da composição da fase fluída. Até agora, isto só foi possível para o sistema $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ e, ainda assim, somente até uma concentração de MgCO_3 de 18% molar na calcita, segundo o trabalho de Gordon e Greenwood (1970).

Assim, a partir dos dados deste trabalho será possível o cálculo quantitativo de reações do tipo "dolomita" + quartzo $\rightleftharpoons$ clinopiroxênio + CO_2 para dolomitas ferríferas e manganesíferas formando clinopiroxênios hedenbergíticos ou manganesíferos em função do teor variável de Fe e/ou Mn e da composição da fase fluída. Esses cálculos serão possíveis, também, para outras reações de descarbonatização em sistemas quimicamente mais complexos. Além disso, este modelo é muito importante no tratamento de solução sólida mútua para todos os casos nos quais os processos de ordem/desordem se super-

põem aos processos de formação de soluções sólidas desordenadas. Destes casos seriam os mais importantes compostos com ligações metálicas, os quais mostram estruturas derivadas em profusão, como é evidenciado no livro de Halla (1957). Estas estruturas derivadas podem ser formadas por quatro mecanismos:

- a) substituição ordenada de um átomo ou mais por um outro.
- b) omissão ordenada de átomos.
- c) adição de átomos num lugar da rede cristalina não ocupado na estrutura original.
- d) distorção da rede cristalina original

Em muitos casos, mais de um mecanismo opera na formação das estruturas derivadas ou "superstructures". Em to dos estes casos, nos quais a transformação da rede cristalina original na estrutura derivada é de segunda ou maior ordem, no sentido termodinâmico, este modelo aqui apresentado pode ser usado para sua descrição quantitativa.

Outros exemplos mais relacionados a temas geológicos são os clinopiroxênios onfacíticos $(CaNa)(AlMg)Si_2O_6$, tratados e discutidos por Carpenter (1978).

O diagrama de fases, apresentado esquematicamente pelo autor, mostra grande semelhança com o dos carbonatos. A única exceção é que as lacunas da miscibilidade entre diopsídio jadeítico e onfacita e entre jadeíta diopsídica e onfacita fecham a temperaturas mais baixas do que a temperatura da perda de ordem da onfacita propriamente dita.

Um outro campo útil para o uso do modelo aqui apresentado são os sulfetos e os sulfossais. Estes minerais

também apresentam uma grande variedade de estruturas derivadas.

11. AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser realizado sem o interesse do Prof. Dr. J.V.Valarelli para a minha chegada ao Brasil. Ela foi possível através de uma bolsa a professores estrangeiros visitantes, concedida pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e levou, posteriormente, à minha contratação no Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Ambos merecem os meus agradecimentos mais sinceros.

O trabalho foi feito dentro do amplo assunto do metamorfismo progressivo de rochas carbonáticas manganíferas. O Prof.Dr. J.V. Valarelli mostrou grande interesse e o autor expressa a mais sincera gratidão pelas frequentes discussões científicas ligadas a este assunto, pleno de dificuldades em sua descrição termodinâmica.

Pela revisão do texto e o resultante melhoramento da língua portuguesa, consigno os meus melhores agradecimentos aos Professores J.V.Valarelli, R.Hypolito e A.M. Candia.

Nesta oportunidade, não quero esquecer a gratidão pela paciência mostrada da minha esposa Waltraut em tempos difíceis do "trial and error" na resolução de problemas ligados à descrição do comportamento termodinâmico das fases manganíferas.

Pelos esforços na datilografia deste texto complicado a S^{ra}. Magali Michale merece os meus agradecimentos.

12. BIBLIOGRAFIA

- Althoff, P.L. (1977) - Structural refinements of dolomite, a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment. *Am. Mineral.* 62(772-783).
- Allen, S.M. and Cahn, J.W. (1976) - On tricritical points resulting from the intersection of lines of higher-order transitions with spinodals. *Scr.Metall.* 10 (451-454).
- Barron, L.M. (1976) - Multicomponent calculations. I. General excess and correction free energy solution models. *Geochem.J.* 10(137-144).
- Beran, A. and Zemann, J. (1977) - Refinement and comparison of the crystal structures of dolomite and of Fe-rich ankerite. *Tschermaks Min.Petr.Mitt.* 24(279-286).
- Blencoe, J.G. (1977) - Computation of thermodynamic mixing parameters for isostructural, binary crystalline solutions using solvus experimental data. *Computers Geosci.* 3(1-18).
- Bragg, W.L. and Williams, E.J. (1934) - The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proc.Roy. Soc.London* 145A(699-730).
- Carlson, W.D. (1980) - The calcite-aragonite equilibrium: effects of Sr substitution and anion orientational disorder. *Am. Mineral.* 65(1252-1262).
- Carpenter, M.A. (1980) - Mechanisms of exsolution in sodic pyroxenes. *Contrib. Mineral.Petrol.* 71(289-300).
- Capitani de Ch., Peters, Tj. (1981) - The solvus in the system $MnCO_3$ - $CaCO_3$. *Contrib.Mineral.Petrol.* 76(394-400)

- Denbigh, K. (1971) - The principles of chemical equilibrium
3rd edition. Cambridge University Press.
- Fowler, R. and Guggenheim, E.A. (1952) - Statistical thermodynamics. Cambridge University Press 701 p.
- Fronde1, C. and Bauer, L.H. (1955) - Kutnahorite: a manganese dolomite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$. Am. Mineral. 40(748-760).
- Goldsmith, J.R. (1972) - Cadmium dolomite and the system $\text{CdCO}_3\text{-MgCO}_3$. J.Geol. 80(611-626).
- Goldsmith, J.R. and Newton, R.C. (1969) - P-T-X relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ at high temperatures and pressures. Amer.J.Sci. 267-A(160-190).
- Goldsmith, J.R., Graf, D.L., Witters, J. and Northrup, D.A. (1962) - Studies in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$: (1) phase relations; (2) a method for major element spectrochemical analyses; (3) compositions of some ferroan dolomites. J.Geol. 70(659-688).
- Goldsmith, J.R. and Heard, H.C. (1961) - Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$. J.Geol. 69(45-74).
- Goldsmith, J.R. and Graf, D.L. (1960) - Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$. J.Geol. 68(324-335).
- Goldsmith, J.R. (1959) - Some aspects of the Geochemistry of carbonates, in: P.H. Abelson ed. Researches in Geochemistry Vol. 1(336-358). John Wiley and Sons Inc., New York.
- Goldsmith, J.R. and Graf, D.L. (1958) - Relation between lattice constants and composition of Ca-Mg-carbonates. Am.Mineral. 43(84-101).
- Goldsmith, J.R. and Graf, D.L. (1957) - The system CaO-MnO-CO_2 : solid solution and decomposition relations. Geochim. Cosmochim. Acta 11(310-334).

- Gordon, T.M. and Greenwood, H.J. (1970) - The reaction:
dolomite + quartz + water = talc + calcite + carbon
dioxide. *Amer. J.Sci.* 268(225-242).
- Graf, D. (1961) - Crystallographic tables for the rhombohedral
carbonates. *Am.Mineral.* 46(1283-1316).
- Graf, D.L. and Goldsmith, J.R. (1958) - The solid solubility
of MgCO_3 in CaCO_3 : a revision. *Geochim. Cosmochim.*
Acta 13(218-219).
- Graf, D.L. and Goldsmith, J.R. (1955) - Dolomite-magnesian
calcite relations at elevated temperatures and CO_2
pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7(109-128).
- Greenwood, H.J. (1972) - $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-Si}^{\text{IV}}$ disorder in sillimanite
and its effects on phase relations of the aluminium
silicate minerals. *Geol.Soc. Am.Mem.* 132(533-571).
- Grover, J.E. (1980) - Thermodynamics of pyroxenes, In: *Reviews
in Mineralogy vol. 7 Pyroxenes* ed.Ch.T.Prewitt (341-
417). *Min.Soc.America* 525 p.
- Guggenheim, E.A. (1967) - Thermodynamics. North Holland Publ.
Comp. 383 p.
- Halla, F. (1957) - Kristallchemie und Kristallphysik
metallischer Werkstoffe. J.A. Barth Verlag, Leipzig,
735 p.
- Harker, R.I. and Tuttle, O.F. (1955) - Studies in the system
 CaO-MgO-CO_2 . Part 2: limits of solid solution along
the binary join $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$. *Amer.J.Sci.* 252(274-282).
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W. and Bird, D.K.
(1978) - Summary and critique of the thermodynamic
properties of rock-forming minerals. *Amer.J.Sci.* 278A,
229 p.
- Jagodzinski, H. (1949) - Das Problem der Ordnungs-Unordnungs
Übergänge in Kristallen. *Fortschr.Mineral.* 28(95-173).

- Kittel, C. (1956) - Introduction to solid state physics.
John Wiley and Sons Inc., London, 609 p.
- Kretz, R. (1972) - Theory of chemical exchange reactions in
crystalline rocks. Section 10 Geochemistry p.67-77.
24th. Int.Geol.Congress.Canadá, Montreal, 1972.
- Landau, L.D. and Lifshitz, E.M. (1958) - Statistical Physics
Addison Wesley, Massachusetts.
- Lander, J.J. (1949) - Polymorphism and anion rotational disorder
in the alkaline earth carbonates. J.Chem. Phys.
17(892-901).
- Lippmann, F.(1980) - Phase diagrams depicting aqueous solubility
of binary mineral systems. N.Jb. Miner.Abh.
139(1-25).
- Lippmann, F. (1973) - Sedimentary Carbonate Minerals. Springer
Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 229 p.
- Maresch, W.V., Mirwald, P.W. and Abraham, K. (1978) - Nachweis
einer Mischungslücke in der Olivinreihe
Forsterit-Tephroit. Fortschr.Mineral. 55 Bh 1(89-90).
- Mirwald, P.W. (1979) - Determination of a high-temperature
transition of calcite at 800°C and one bar CO₂ pressure.
N.Jb. Mineral.Mh. Jahrgang 1979. Heft 7(309-315).
- Moore, W.J. (1976) - Física-química. Trad. da 4 ed. americana.
Ed. da USP, 857 p.
- Moelwyn Hughes, E.A. (1961) - Physical chemistry. Pergamon
Press. 1321 p.
- Navrotsky, A. and Loucks, D. (1977) - Calculation of sub-solidus
phase relations in carbonates and pyroxenes.
Phys. Chem. Minerals 1(109-127).
- Newton, R.C. and Wood, B.J. (1980) - Volume behavior of silicate
solid solutions. Am.Mineral 65(733-745).

- Palache, C., Berman, H. and Frondel, C. (1951) - Danas system of Mineralogy. Vol. 2, 7th ed. John Wiley and Sons, New York.
- Palache, C., Berman, H. and Frondel, C. (1944) - The system of Mineralogy, vol. 1. John Wiley and Sons, New York, 134 p.
- Perchuk, L.L. (1977) - Thermodynamic control of metamorphic processes in: Saxena S.K. and Bhattacharji, S.ed., Energetics of geological processes (285-352). Springer Verlag, New York - Heidelberg-Berlin.
- Plummer, L.N. and Mackenzie, F.T. (1974) - Predicting mineral solubility from rate data: application to the dissolution of magnesian calcites. Amer.J.Sci. 274(61-83).
- Prigogine, I. and Defay, R. (1954) - Chemical thermodynamics transl. by Everett, D.H. Longman Publishers, London.
- Robie, R.A. Hemingway, B.S. and Fisher, J.R. (1978) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. U.S.Geological Surv.Bull.1452.
- Robinson, K., Gibbs, G.V. and Ribbè, P.H. (1970) - Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. Science 172(567-570).
- Rosenberg, P.E. and Foit, F.F. (1979) - The stability of transition metal dolomites in Carbonate systems: a discussion. Geochim Cosmochim. Acta 43(951-955).
- Rosenberg, P.E. (1967) - Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ between 350 and 550°C. Am.Mineral. 52(787-796).
- Rosenberg, P.E. (1963) - Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-FeCO}_3$. Amer.J.Sci. 261(683-690).
- Rosenberg, P.E. (1963) - Synthetic solid solutions in the

- systems $\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ and $\text{MnCO}_3\text{-FeCO}_3$. *Am. Mineral* 48(1396-1400).
- Salje, E.H. and Viswanathan, K. (1976) - The phase diagram calcite-aragonite as derived from the crystallographic properties. *Contrib. Miner. Petrol.* 55(55-67).
- Saxena, S.K. (1973) - *Thermodynamics of Rock-forming Crystalline Solutions*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 190 p.
- Schröcke, H. (1962) - Über Mischungseffekte in heteropolaren Mischkristallen. *Beitr. Mineral. Petrogr.* 8(215-221).
- Schultz, R. (1982) - The determination of the excess enthalpy from excess volume of solid solutions (em preparação).
- Seitz, F. (1940) - *The Modern Theory of Solids*. McGraw Hill Book Comp., New York, London 698 p.
- Shmonov, V.M. and Shmulovich, K.I. (1974) - Molar volumes and equations of state for CO_2 at 100-1000°C and 2000-10000 bars. *Dokl. Akad. Nauk. USSR.* 212(935-938).
- Talantsev, A.S. (1976) - Dolomite-calcite geothermometry. *Dokl. Akad. Nauk. USSR.* 228(701-704).
- Thompson, J.B. Jr. (1969) - Chemical reactions in crystals. *Am. Mineral.* 54(341-375).
- Thompson, J.B. Jr. (1967) - Thermodynamic properties of simple solutions in: Abelson, P.H. ed., *Researches in Geochemistry*, vol. 2(340-361). John Wiley and Sons, New York.
- Toop, G.W. (1965) - Predicting ternary activities using binary data. *Trans. Metall. Soc. AIME* 233(850-855).
- Urusov, V.S. (1975) - Energetic theory of miscibility gaps in mineral solid solutions. *Fortschr. Mineral.* 52(141-150).

Urusov, V.S. (1974) - Energetic criteria for solid solution miscibility gap calculations. Bull.Soc.fr.Minéral. Cristallogr. 97(217-222).

Zavaritskii, A.N. and Sobolev, V.S. (1964) - The Physico-Chemical Principles of Igneous Petrology. Jerusalém, transl. from russ. 412 p.