

Classe dos Halogenetos

Halogenetos são minerais em que um elemento do grupo dos halogêneos (Cl⁻, Br⁻, F⁻ e I) é o único ânion, ou o ânion principal. Os halogênios formam ions grandes, de carga (-1), facilmente polarizáveis. Quando estes ânions combinam-se com cations grandes, pouco polarizáveis e de baixa valência, como os metais alcalinos, formam os exemplos mais próximos possíveis de ligação iônica pura, o que confere a estes minerais as seguintes propriedades gerais:

- Alto grau de simetria
- dureza relativamente baixa
- pontos de fusão moderados a altos
- baixa condutividade térmica e elétrica no estado sólido
- aumento significativo da condutividade com a temperatura.

Quando o cátion é menor e mais facilmente polarizável, as ligações químicas adquirem um caráter ligeiramente mais covalente, resultando em simetria mais baixa.

Existe uma diferença importante de ambiente geológico entre os fluoretos e os demais halogenetos (cloretos, brometos, etc). A maioria dos halogênios (Cl, Br, I) ocorre preferencialmente em minerais de rochas sedimentares (em especial aquelas formadas pela evaporação da água do mar - os evaporitos), mas são raros em minerais de rochas ígneas ou metamórficas, estando presentes apenas como elementos menores ou traços em minerais como apatita, sodalita e escapolita. Por outro lado, o Flúor, embora esteja presente em minerais de algumas rochas sedimentares, é muito comum em minerais de rochas ígneas, de pegmatitos, de veios hidrotermais, e de rochas formadas por metamorfismo de contato e metassomatismo.

Tipos de estrutura

Dois tipos de estrutura são comuns nos halogenetos:

Estrutura tipo halita ⇒ Muitos halogenetos do tipo XZ (isto é, relação cation:ânion de 1:1) possuem uma estrutura em que cada cátion e cada ânion são cercados por seis vizinhos em coordenação octaédrica. Minerais que cristalizam com este tipo de estrutura compreendem halita – NaCl, silvita – KCl, e Cerargirita – AgCl. Alguns sulfetos e óxidos do tipo XZ também apresentam estrutura do tipo halita: galena – PbS, Alabandita - MnS, Periclásio – MgO.

Estrutura tipo fluorita ⇒ Aplicável a muitos dos halogenetos do tipo XZ₂ (isto é: relação cation:ânion de 1:2). Na fluorita (CaF₂) os cátions Ca²⁺ estão posicionados nos cantos e no centro das faces de uma cela cúbica (arranjo cúbico de face centrada). Os ions F⁻ estão em coordenação tetraédrica com 4 Ca²⁺. Cada Ca²⁺ está coordenado a 8 F⁻. Outros exemplos desse tipo de estrutura são os óxidos uraninita – UO₂ e torianita ThO₂.

1. Halita (sal-gema) - NaCl

Dados cristalográficos: isométrico $4/m\bar{3}2/m$

Hábito: Cúbico, outras formas são raras. Alguns cristais possuem forma de tremonha (pirâmide oca invertida), que resulta da maior taxa de crescimento nos cantos e arestas no cristal, relativamente ao centro das faces. Ocorre também em massas granulares a compactas e em raras variedades fibrosas

Propriedades físicas:

Clivagem: {100} perfeita.

Dureza: 2.5

Densidade relativa: 2.16 (baixa)

Brilho: vítreo, transparente a translúcido

Cor: incolor a branco. Impurezas podem resultar em tonalidades de amarelo, vermelho, rosa, azul e púrpura.

Traço: branco

Solúvel em água com extrema facilidade. Gosto salgado.

Composição e estrutura: Na 39.3 %, Cl 60.7 %. Impurezas comumente presentes incluem sulfatos de cálcio e magnésio e cloretos de cálcio e magnésio. Estrutura do tipo halita (ver acima)

Paragênese e usos: halita ocorre em depósitos sedimentares precipitados por evaporação de água salgada (evaporitos), em associação com gipsita, silvita, anidrita, calcita e componentes detríticos como areias e argilas. Os principais usos são como sal de cozinha e como fonte de cloro e sódio para a indústria química.

2. Silvita - KCl

Dados cristalográficos: isométrico. $4/m\bar{3}2/m$.

Hábito: cristais cúbicos e octaédricos frequentemente combinados. Frequentemente em massa cristalinas granulares.

Propriedades físicas:

Clivagem: {100} perfeita

Dureza: 2

Densidade relativa: 1.99 (baixa)

Brilho: vítreo. Transparente a translúcido.

Cor: incolor ou branco. Impurezas podem resultar em tons de azul, amarelo ou vermelho. A cor vermelha, decorrente de pequenas inclusões de hematita, é comum.

Traço: branco

Menos quebradiça que a halita, ao ser sulcada com o canivete produz menos pó (tendência do mineral a ser relativamente mais séctil). Gosto salgado, mais amargo do que a halita. A silvita é solúvel em água com muita facilidade.

Composição e estrutura: K 52.4%, Cl 47.6%. Possui a mesma estrutura cristalina da halita. A solução sólida entre halita e silvita é muito restrita, por causa da diferença de raio iônico entre o Na^+ e o K^+ .

Paragênese e usos: ocorre nos mesmos ambientes geológicos e paragêneses que a halita, mas silvita é muito menos comum. Silvita é utilizada principalmente na indústria de fertilizantes, pois combina alto teor de potássio com um caráter facilmente solúvel. Também utilizada na produção de hidróxido de potássio para a indústria química.

3. Cerargirita - AgCl

Dados cristalográficos: Isométrico, $4/m\bar{3}2/m$

Hábito: cúbico, mas raramente forma cristais. Frequentemente maciço, lembrando o aspecto da cera.

Propriedades físicas:

Dureza: 2 - 3

Densidade relativa: 5.5

Cor: cinza perolado a incolor. Escurece rapidamente até uma cor violeta ou marrom quando exposta à luz

Séctil, pode ser cortada com o canivete.

Composição e estrutura: Ag 75.3 %, Cl 24.7 %. Forma solução sólida completa com AgBr, e pode conter pequenas quantidades de I, substituindo Cl ou Br.

Paragênese e usos: a cerargirita é um minério supergênico de prata, encontrado na zona superior, enriquecida de depósitos de prata. Associada com prata nativa, cerussita e produtos de alteração em geral.

4. Criolita – Na_3AlF_6

Dados cristalográficos: monoclinico. $2/m$

Hábito: Formas comuns são {001} e {110}. É geralmente maciça, mas pode ocorrer como raros cristais pseudo-cúbicos.

Propriedades físicas:

Clivagem: partição segundo {110} e {001} resulta em formas de aparência cúbica

Dureza: 2.5

Densidade relativa: 2.95 – 3.0

Brilho: vítreo a graxoso. Transparente a translúcida. Aspecto de gelo.

Cor: incolor a branco-neve

Aspecto de parafina. O índice de refração muito baixo (próximo do da água) resulta no quase total desaparecimento do pó do mineral, quando imerso em água.

Composição e estrutura: Na 32.8%, Al 12.8%, F 54.4%. O Al está em coordenação octaédrica a seis F^- . Ions Na^+ também são circundados por seis F^- , porém em um arranjo menos regular. Isométrica (Fm3m) acima de 550°C

Paragênese e usos: A criolita é um mineral raro, utilizado para a fabricação de sais de sódio, certos tipos de vidro e porcelana. Criolita natural foi amplamente utilizada como fundente na indústria de alumínio, mas com o esgotamento das reservas foi substituída por um equivalente sintético, fabricado a partir da fluorita.

5. Carnalita – $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dados cristalográficos: ortorrômbico, $2/m2/m2/m$

Hábito: cristais são incomuns, pseudo-hexagonais. Normalmente maciça ou granular.

Propriedades físicas:

Clivagem: não apresenta. Fratura conchoidal

Dureza: 2.5

Densidade relativa: 1.6 (baixa)

Brilho: graxoso

Cor: incolor a branco leitoso, amarelo, raramente azulado. Frequentemente vermelho, devido a inclusões orientadas de hematita. Transparente a translúcido

Gosto amargo, altamente higroscópico, dissolve em ambientes úmidos.

Paragênese e usos: ocorre nas camadas superiores de alguns evaporitos, em associação com halita, silvita e kieserita ($MgSO_4 \cdot H_2O$). Importante fonte de potássio para fertilizantes (embora não tanto quanto silvita).

6. Fluorita – CaF_2

Dados cristalográficos: isométrico, $4/m\bar{3}2/m$

Hábito: cristais cúbicos, frequentemente geminados segundo [111]. tetrahexaédricas e hexaoctaédricas são menos frequentes. Octaedros verdadeiros são raros, mas são frequentes as formas octaédricas produzidas pelos planos de clivagem. Também maciça, granular, colunar.

Propriedades físicas:

Clivagem: {111} perfeita

Dureza: 4

Densidade relativa: 3.18

Brilho: vítreo

Cor: muito variável: comumente verde-claro, amarelo, verde azulado, violeta. Menos comumente branco, rosa, azul, marrom. Frequentemente bandada ou zonada, em cores diversas. Fluorescência.

Composição e estrutura: Ca 51.3%, F 48.7%. Y e terras raras, em especial Ce, podem substituir o Ca. Estrutura: ver acima.

Paragênese e usos: A fluorita é amplamente distribuída, ocorrendo em associação com um grande número de minerais, como calcita, dolomita, gipsita, celestita, barita, quartzo, galena, esfalerita, cassiterita, topázio, turmalina e apatita. Comum em rochas sedimentares como calcários e dolomitos, e como acessório em rochas ígneas e pegmatitos. O principal modo de ocorrência é em veios hidrotermais.

Os principais usos (aproximadamente 90%) da fluorita são na indústria química, para a produção de ácido fluorídrico, e como fundente na indústria do aço. Usos menos comuns são na fabricação de vidro, cerâmica e materiais óticos.

Referências:

Klein & Hurlbut (1999)