

Pesquisas Röntgenographicas sobre a Leucita

(2 figuras no texto e 3 quadros)

E. Onorato

ESPECTROS DE ROTAÇÃO

A série de observações opticas feitas, desde a época do abbade HAÛY, para estabelecer a phase da leucita póde-se dizer que fica encerrada com a memoria de C. KLEIN (1), apparecida em 1885.

Naquele trabalho encontra-se um completo resumo historico relativo do assumpto e uma descripção minuciosa e até excessiva do comportamento, ao microscopio polarizador, de centenas de laminas orientadas. C. KLEIN conclue que a leucita é formada por lamellas rhombicas, geminadas polysyntheticamente segundo planos que, pela orientação, correspondem ás faces do rhombododecaedro e esta é a opinião até agora acceita pela maior parte dos estudiosos.

Comquanto referindo-se á memoria citada, para o historico das varias hypotheses formuladas sobre a natureza crystallographica deste mineral, devo todavia recordar que G. von RATH (2), por meio de medidas goniometricas, havia chegado ao resultado, de todo diferente, de que a leucita fôsse tetragonal e calculava tambem a relação parametrica:

$$a : c = 1 : 0,52637$$

Veremos em seguida a importancia deste dado.

(1) C. KLEIN, *Optische Studien am Leucit*. "N. Jahrb. f. Mineralogie etc." III Beilagebd, 1885, pag. 522.

(2) G. von RATH, *Ueber das Krystallsystem des Leucits*. "N. Jahrb. f. Mineralogie etc." 1873, pag. 113.

A. BANNISTER (3), ao propor o methodo röntgenographico para distinguir a leucita da analcima, encontrou-se na necessidade de re-tomar o problema. Confirmou elle o character trimetrico da leucita e estabeleceu as dimensões da *malha elementar e o typo de Bravais*. Não é facil, porém, reconstituir o seu raciocinio porque elle conclue apressadamente, sem coordenar os dados das suas observações. De facto, BANNISTER escreve: "Foi conseguido um *laue* com um pequeno fragmento limitado por faces planas: a symetria pseudocubica dos efeitos obtidos demonstrou a orientação parallel a (100). Entre nicols cruzados o fragmento apresentava a caracteristica geminação polysynthetica, com dois systemas da lamellas, cruzando-se a cerca de 90 grãos. Foram conseguidos espectros do crystal giravel em torno a [001], [010], [100], [011], e [111]. O fragmento mostra ter symetria rhombica e as photographias indicam uma *malha* de corpo centrado tendo as constantes:

$$a_0 = 12,95 \quad b_0 = 13,12 \quad c_0 = 13,74 \quad (+ 0,04 \overset{\circ}{\text{Å}})$$

E conclue assim, sem indicar as grandezas $T_{[011]}$ e $T_{[111]}$ nem o criterio seguido para a orientação dos eixos.

J. WYART (4) refez o calculo das constantes e estabeleceu a relação $a_0 = b_0 = 12,95 \neq c_0 = 13,65$. Acreditou por isso ter encontrado razões sufficientes para pronunciar-se a favor da these sustentada por von RATH. E' verdade que os raios X, como elle disse, representam um meio de indagação mais precioso e mais completo do que o goniometro, mas o resultado obtido com os dous methodos, têm, em relação á solução do problema, o mesmo valor, porque ambos, no maximo, podem provar a syngonia e não a symetria dimetrica, tanto mais que diversos estudiosos, competentes de maneira particular no campo da optica, estabeleceram em concordancia o character biaxico da leucita.

As pesquisas röntgenographicas sobre este mineral foram retomadas por mim, a alguns annos, nos laboratorios de physica da Universidade de Manchester. Para produzir efeitos de interferencia appliquei o methodo de BERNAL, rodando um pequeno fragmento de crystal, de 10 em 10 grãos, em torno aos eixos do cubo. O calculo das constantes deu os valores:

$$a_0 = 12,95 \quad b_0 = 13,00 \quad c_0 = (?)$$

(3) A. BANNISTER, *The distinction of analcime from leucite in rocks by X ray methods*. "Mineralogical Magazine" vol. 22. 1931, pag. 469.

(4) J. WYART, *Réseau cristallin et macles de la leucite* "Compt. Rend. Acad. Sci." Paris, 1936, vol. 203, pag. 938.

Vide tambem: Mineralogical Magazine, Abstracts, vol. VI, 1937, pag. 412. Soixante-dixième Congrès des Sociétés savantes, 1937, pag. 141.

muito visinhos daquelles encontrados por BANNISTER. A estatistica dos indices (alguns dos quaes são aqui referidos) confirmou o typo corpo centrado da *malha* elementar; de facto, como resulta da relação seguinte, todos são de natureza tal que a sua somma é sempre par:

h k 0:

200	240	260	310	350	400	420	440	460	480	570
590	620	640	660	680	730	750	770	790	820	840
860	910	930	10.4.0	12.4.0						

0 k l:

004	008	0.0.10	011	019	022	024	026	028	033
035	037	039	042	044	046	048	0.4.10	051	053
055	057	059	062	064	066	068	0.6.10	073	077
082	084	086	088	091	093	095	099	0.9.11	0.10.6
0.11.5									

h 0 l:

103	109	204	206	208	303	309	402	404	406	408
503	505	602	604	606	703	802	804	806	901	903

Os symbolos dos planos reflectentes foram determinados como si o fragmento fosse simples, e tal parecia pela distribuição dos efeitos de interferencia. Ulteriores experiencias demonstraram em vez que não se podia desprezar o character de geminados e por tal razão estes indices não tem mais significado para a classificação do grupo especial, mas, como veremos a seguir, confirmam a ter valor para a determinação do *grupo de Bravais*.

DIAGRAMMA DE LAUE

Como já tive occasião de dizer (5) aquellas pesquisas não me permittiram attingir resultados mais concretos porque, devido á geminação, nasceram taes incertezas na definição do *grupo especial* que não foi possivel chegar, ainda mesmo approximadamente, ao modelo estructural. Impoz-se assim a necessidade de repetir as ex-

(5) E. ONORATO, *Il metodo dei Bragg*. "R. Acc. d'Italia — Viaggi di studio della Fondazione Volta" vol. II, 1935.

periências (6) com outro preparado. A dificuldade que o mineral apresenta para o estudo röntgenographico é devido á, direi quasi, impossibilidade de separar um individuo simples do resto do crystal dada a subtileza das lamellas e da estructura mesma do geminado a qual pôde variar, de modo imprevisivel, tambem em córtes parallelos de um mesmo crystal. Resolvi deter-me no caso e, fragmentando uma certa quantidade de material, consegui separar uma pequenina lamina, muito subtil, que, a nicols cruzados, mostrava todos os caracteres de uma lamina simples: ausencia de geminação e extinção contemporanea sobre toda a superficie. A lamina, orientada depois de numerosas tentativas deu ao raio X tres *laues*, a 90° uns dos outros, reproduzidos nos quadros I e II; o b) do quadro II é orientado segundo a superficie plana da lamina.

Os tres *laues* não são de nenhum modo sobreponiveis e cada um mostra com evidencia dois planos de symetria orthogonaes uns em relação ao outro. Repetem, portanto, a symetria dos tres pina-coides de um crystal rhombico. Este resultado, em conjunto com o da observação microscopica parecia confirmar definitivamente o caracter trimetrico da leucita. Apenas as constantes, calculadas por meio dos *espectros de rotação*, ao longo do traço dos planos de symetria (os quaes deveriam coincidir com os eixos crystallographicos) resultaram diversos dos encontrados precedentemente por BANNISTER e por mim; de facto dois delles vinham a coincidir com as diagonaes do parallelogrammo construido sobre a_0 e c_0 . Teria podido modificar a orientação dos eixos, tanto mais que BANNISTER, não conseguindo interpretar algumas linhas do *espectro de pó*, havia avançado a hypothese de uma *malha* diversa da por elle adoptada. Mas a projecção gnomonica dos tres *laues* poz em evidencia algumas imagens tão vizinhas que despertaram a ideia dos pontos duplos. Antes de cingir-me a refazer o longo trabalho de interpretação dos fotogrammas, pensei tambem em assegurar-me de que a symetria obtida confirmasse realmente a opinião de KLEIN. Por esta razão dirigi a pesquisa directamente sobre o geminado.

A secção reproduzida no quadro III, quasi parallela a uma face de cubo, me pareceu a mais adequada ao fim em vista, porque apresentava longa zona com um só systema de lamellas e por isso com um só plano de geminação. A nicols cruzados, quando o traço do plano de geminação coincide com uma das direcções principaes dos nicols, as lamellas são quasi todas igualmente illuminadas; a 45° desta posição são em vez completamente extinctas; porém com um microscopio muito luminoso chega-se a observar que a extinção é symetrica em relação ao traço de plano de geminação, com angulo

(6) Essas outras pesquisas foram feitas no Instituto de Mineralogia da R. Universidade de Roma.

de extinção muito pequeno, e para algumas lamellas o phenomeno é mais evidente que para outras.

Consegui um *laue* (7) no centro da faixa indicada com o numero 1: a photographia obtida é a reproduzida ao lado da secção. Identicos ao precedente tambem os *laues* das faixas 2 e 3, mas giradas de 90°. A perfeita identidade entre os *espectros* dos quadros I e III é evidente, malgrado as duas photographias tenham sido tomadas a distancias diversas. Confrontando a orientação relativa do preparado e do *laue* (quadro III), apparece claramente que um dos planos de symteria — o vertical — corresponde ao plano de geminação. Deve-se tambem reconhecer que o outro é um plano resultante da combinação de um eixo binario contido no plano de geminação, ou então um plano de symetria commum aos mesmos individuos do geminado polysynthetico. Em ambos os casos deve-se excluir que a leucita pertença ao systema rhombico e deduz-se que póde haver sómente symetria monoclinica.

ORIENTAÇÃO DO LAUE E ESPECTRO DO PÓ

Para estabelecer a orientação dos *laues* e ter um meio de passar dessa á orientação de outras secções da leucita, é necessario sobretudo admittir que como eixos da *malha* monoclinica ficam escolhidas as direcções parallelas aos lados do cubo. O facto de que as constantes desta *malha* e o *typo de Bravais* não tenham sido determinados com um crystal simples, não póde infirmar o fundamento dos resultados. Dado, de facto, o character pseudotetragonal da *malha* monoclinica, o retilculo reciproco para um crystal geminado segundo (110) é geometricamente identico ao de um crystal simples. Do ponto de vista physico-chimico, em vez, cada nó do retilculo reciproco corresponde a duas séries de planos reticulares physicamente não equivalentes e com indices permutaveis. Isso estabelecido, é facil ter-se em conta que nos *espectros de rotação* de um semelhante geminado as imagens de interferencia devem conservar a mesma distribuição como si provocadas por um crystal simples. Por isto o valor da distancia entre as linhas espectraes não póde soffrer variação, mas a cada imagem de interferencia podem corresponder duas séries de planos reticulares com indices permutaveis. Como, porém, a permutação não muda a natureza, o equivoco póde nascer para a classificação do *grupo especial* e não

(7) O *laue* foi feito no Departamento de Mineralogia e Petrographia da Universidade de S. Paulo.

para a determinação do *grupo de Bravais*. O mesmo raciocínio vale, praticamente, também no caso em que o plano de geminação seja (101), (101) ou então (011), porque, dado o alto valor das constantes e a pequena diferença que existe entre ellas, as linhas espectraes correspondentes a dous periodos de identidade terminam por superpor-se, especialmente nos estratos proximos ao espectro principal. De resto não se poderia de outra forma explicar como as photographias de rotação têm toda apparencia de espectros obtidos com um crystal simples.

A photographia obtida com o methodo do pó confirma a exactidão das nossas conclusões; de facto ella se ordena sobre o graphico de HULL para o systema dimetrico approximadamente á altura da relação:

$$a : c = 1 : 1,05$$

a qual coincide com o duplo do valor achado por von RATH.

Os indices obtidos (vêde tabella I) satisfazem todos á condição: $h + k + l = \text{par}$.

TABELLA I.

N.	Diametro dos aneis de Debye em mm.	sen α	KCu α, β	Intensidade	Indices
1	33.0	0.144	α	<i>f</i>	121 ; $\bar{1}21$; 211 ; $\bar{2}11$
2	37.5	0.163	α	<i>dd</i>	202 ; $\bar{2}02$; 022 ;
3	39.2	0.170	α	<i>dd</i>	—
4	44.8	0.194	α	<i>dd</i>	301 ; $\bar{3}01$; 031
5	47.0	0.204	β	<i>dd</i>	004
6	49.1	0.213	α	<i>m</i>	123 ; $\bar{1}23$; 213 ; $\bar{2}13$
7	52.1	0.225	α	<i>ff</i>	004
8	55.1	0.237	α	<i>ff</i>	400 ; 040
9	57.3	0.247	β	<i>dd</i>	332 ; $\bar{3}32$;
10	61.7	0.266	α	<i>f</i>	420 ; 240
11	63.8	0.275	α	<i>f</i>	332 ; $\bar{3}32$
12	69.1	0.297	α	<i>m</i>	143 ; $\bar{1}43$; 413 ; $\bar{4}13$
13	72.4	0.310	α	<i>dd</i>	125 ; $\bar{1}25$; 215 ; $\bar{2}15$
14	76.5	0.327	α	<i>ff</i>	404 ; $\bar{4}04$; 044
15	79.2	0.339	α, β	<i>dd</i>	006 α ; 154 β
16	83.1	0.354	α	<i>dd</i>	600 ; 060
17	85.9	0.366	α	<i>d</i>	161 ; $\bar{1}61$; 611 ; $\bar{6}11$
18	88.5	0.377	α	<i>m</i>	154 ; $\bar{1}54$; 514 ; $\bar{5}14$
19	91.2	0.387	α	<i>dd</i>	136 ; $\bar{1}36$; 316 ; $\bar{3}16$
20	95.0	0.403	α	<i>dd</i>	444 ; $\bar{4}44$
21	98.4	0.416	α	<i>dd</i>	550 ;
22	103.2	0.435	α	<i>dd</i>	264 (?)
23	107.1	0.450	α	<i>dd</i>	008
24	111.5	0.467	α	<i>f</i>	561 ; $\bar{5}61$; 651 ; $\bar{6}51$
25	114.0	0.477	α	<i>dd</i>	446 ; $\bar{4}46$
26	118.0	0.492	α	<i>dd</i>	606 ; $\bar{6}06$; 066
27	124.3	0.515	α	<i>dd</i>	662 ; $\bar{6}62$
28	126.7	0.529	α	<i>m</i>	—
29	130.8	0.540	α	<i>dd</i>	556 ; $\bar{5}56$
30	133.8	0.551	α	<i>dd</i>	664 ; $\bar{6}64$
31	144.8	0.587	α	<i>dd</i>	10.0.0;0.10.0
	143.8	0.591	α	<i>dd</i>	
32	149.8	0.608	α	<i>m</i>	666 ; $\bar{6}66$

Raio da camara cylindrica = 57,3 mm. Radiações Cu, K $_{\alpha, \beta}$.

Baseado nos angulos das linhas 7, 23 e 8, 16 calcula-se as constantes:

$$a_0 \sim b_0 = 12,96 \text{ \AA} \quad c_0 = 13,70 \text{ \AA}$$

Fixada a orientação da *malha* elementar, a plano de geminação deve corresponder a uma face das seguintes formas: $\{110\}$, $\{011\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{101\}$. As duas primeiras possibilidades são afastadas por-

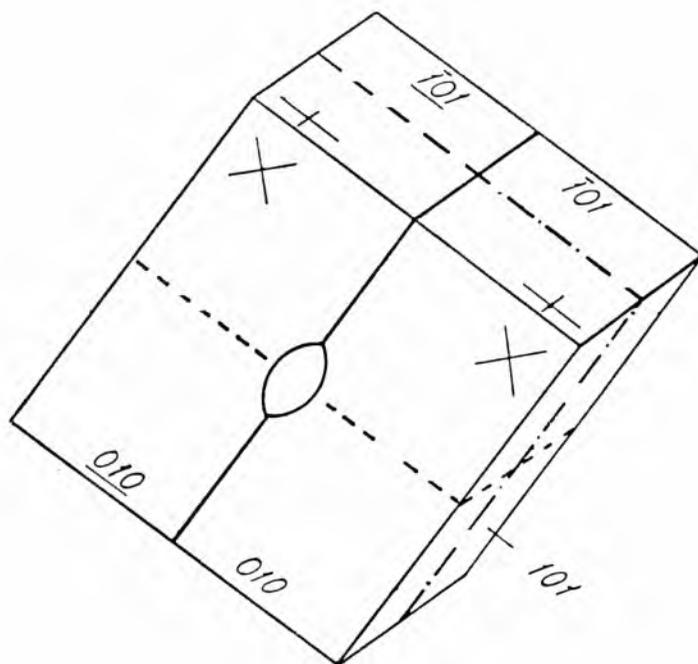


Fig. 1 — Duas lamellas de leucita geminadas segundo (101).

- — — plano da symetria monoclinica
- () eixo binario.
- — — plano de geminação.
- — — plano de symetria resultante.

que não concordam com a symetria do *laue*. A coincidência com (101) e $(\bar{1}01)$ ao contrario explica claramente como o geminado póde repetir a symetria dos tres pinacoides rhombicos. Com o auxilio da fig. 1 vê-se, de facto, que normalmente ás faces (010), (101), $(\bar{1}01)$, todas tres a 90° uma das outras, apparecem dois planos de symetria commum a todas as lamellas monoclinicas, o traçado a linha cheia, é plano de geminação e, finalmente, o assignalado a traço interrompido é o plano que naturalmente deve apparecer porque sobre (010) se tem um eixo binario contido em um plano de symetria. As cruzetas na figura estão a indicar as direcções de extinção nos

dois crystaes geminados. Ellas, sendo necessario, ajudam a esclarecer como pôde um semelhante aggregado apparecer simples á observação microscopica.

Estas considerações, por outro lado, servem para estabelecer que á secção do quadro III deve considerar-se parallela a (010) porque é sobre este plano que as lamellas pôdem apresentar o comportamento optico indicado na pagina precedente.

Tendo chegado a isolar a faixa 1 do resto do preparado pude conseguir dois laues, um com incidencia normal ao plano de geminação (101) e o outro segundo ($\bar{1}01$); o primeiro dá resultado identico ao da figura a) do quadro II com o plano vertical de symetria normal ao de geminação e o segundo identico ao da fig. b), com o plano vertical parallelo ao de geminação.

Baseado nestes dados procurei os symbolos das zonas assignadas sobre a photographia.

MALHA ELEMENTAR E SUAS CONSTANTES

Como ultimo problema propuz-me o de distinguir o valor das constantes segundo os lados da *malha elementar*. Para fazer isto separei da faixa 1 uma pequena laminazinha, não maior do que um mm². Com ella obtive applicando o methodo de POLANYI, dois espectros tendo respectivamente para eixo de rotação $[10\bar{1}]$ e $[010]$. Os valores dos dois periodos de identidade $T_{[10\bar{1}]}$ e $T_{[010]}$ são reproduzidos nas tabellas II e III.

TABELLA II (°).

<i>s</i>	$2e$ em mm.	$\log \operatorname{tg} \mu$	$\log \operatorname{sen} \mu$	$T_{[10\bar{1}]}$ em Å ^o	Media $T_{[10\bar{1}]}$
1	4.50	8.59387	8.59395	18.1	18.57
2	8.75	8.88267	8.88161	18.7	
4	17.75	9.18986	9.18465	18.6	
5	22.50	9.29284	9.28448	18.4	
7	32.00	9.44581	9.42962	18.5	

Raio camara cylindrica = 57,3 mm. Radiação Mo-K_α.

TABELLA III.

<i>s</i>	$2e$ em mm.	$\log \operatorname{tg} \mu$	$\log \operatorname{sen} \mu$	$T_{[010]} = b_0$ em Å	Media b_0
1	13.87	9.08274	9.07368	12.8	12.9
2	28.00	9.38782	9.37549	13.0	

Raio camara cylindrica = 57,3 mm. Radiação Cu-K_α.

(*) Para o significado de *s*, *e*, μ vêde E. ONORATO "Periodico di Mineralogia", vol. III, pag. 139.

A escolha de a_0 e c_0 p \acute{o} de ser feita arbitrariamente. A *malha a corpo centrado* fica, portanto, assim definida:

$$a_0 = 13.00 \quad b_0 = 12.95 \quad c_0 = 13.70 \quad \beta = 90^\circ$$

Escolhendo para a densidade ρ valor m \acute{e} dio 2.48, calcula-se

$$n = 15,9 \sim 16 \quad \text{mollecula} \quad \text{KAl} (\text{SiO}_3)_2.$$

No systema monoclinico, como \acute{e} notorio, s \tilde{a} o previstos dois grupos de Bravais Γ , Γ' Por commodidade de descri \tilde{c} o, a

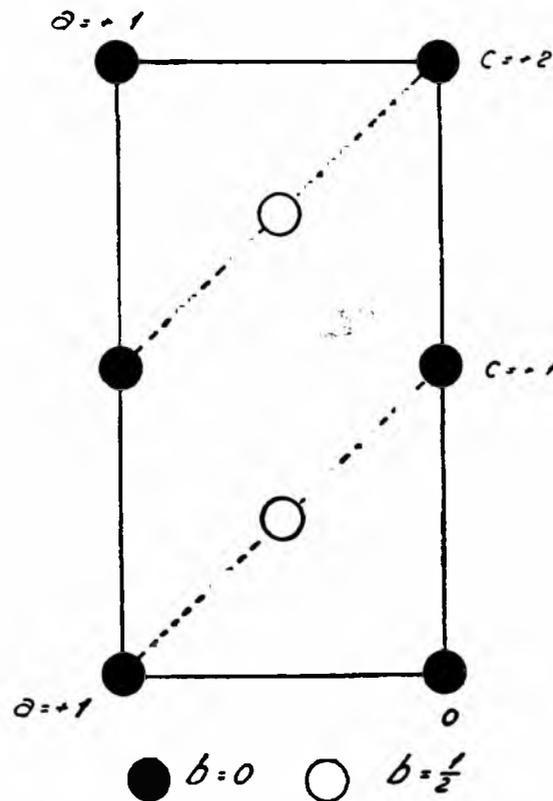


Fig. 2 — Leucita: Rela \tilde{c} o \tilde{e} s entre reticulo a corpo centrado e reticulo a base centrada.

malha a corpo centrado deve transformar-se em Γ' , introduzindo os novos vectores (v \tilde{e} de fig. 2).

$$a_0 = -c_0 + a_0 \quad b'_0 = b_0 \quad c_0 = c_0$$

Neste caso a *malha* assume as contantes:

$$a_0 = 18,60 \quad b_0 = 12,95 \quad c_0 = 13,70 \quad \beta \sim 136^\circ$$

$$n = 15,8 \sim 16$$

CONCLUSÃO

A leucita é a phase monoclinica do metasilicato $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$ com a relação parametrica $a:b:c := 1:1:1,054$ $\beta = 90^\circ$.

O angulo de extincção em relação a x e z é quasi inapreciavel; pôde-se dizer, então, que as direcções principaes de elasticidade optica coincidem praticamente com os eixos crystallographicos.

O mineral portanto está no limite com o systema rhombico para os caracteres opticos e com o tetragonal para a syngonia.

As observações de KLEIN e von RATH, umas feitas ao microscopico e as outras ao goniometro deviam necessariamente conduzir a resultados diversos.

A' pergunta sobre se todas as faces que têm a mesma inclinação do rhombododecaedro são planos de geminação, não se pôde responder. Theoricamente não é necessario que se verifique esta condição porque as 12 faces pertencem a quatro fórmulas physicamente não equivalentes. Nas secções por mim estudadas, as lamellas resultaram geminadas sempre segundo (101) e tambem nas varias faixas da secção reproduzida no quadro VI parece que se trata de lamellas geminadas segundo a mesma lei e giradas de 90° entre si. Sómente extendendo as pesquisas a um grande numero de secções subtis será possivel dar uma resposta exhaustiva a essa pergunta.

A presente nota demonstra que, no estudo de algumas paramorphoses, as analyses röntgenographica, optica e morphologica podem conduzir a conclusões erradas se não vêm opportunamente integradas umas com as outras. Na literatura deste ultimo decennio não faltam casos de pesquisas feitas com methodo unilateral sobre compostos paramorphosados de não facil interpretação como, por exemplo, a analcima e a perowskita.

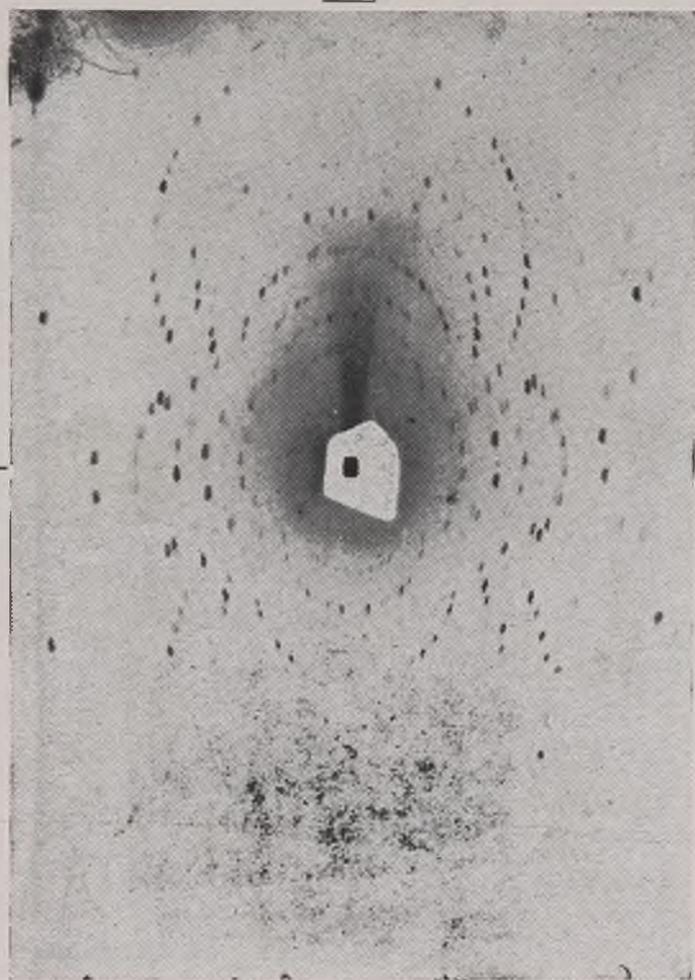
Sinto o dever de agradecer ao sen. prof. F. MILLOSEVICH por me ter dado gentil hospitalidade no Instituto de sua direcção.

QUADRO I

EXPLICAÇÕES DO QUADRO I

Leucita, laue segundo (010). Radiações K_{Mo} ; $D = 5 \text{ cm}$.

[$\bar{1}01$]

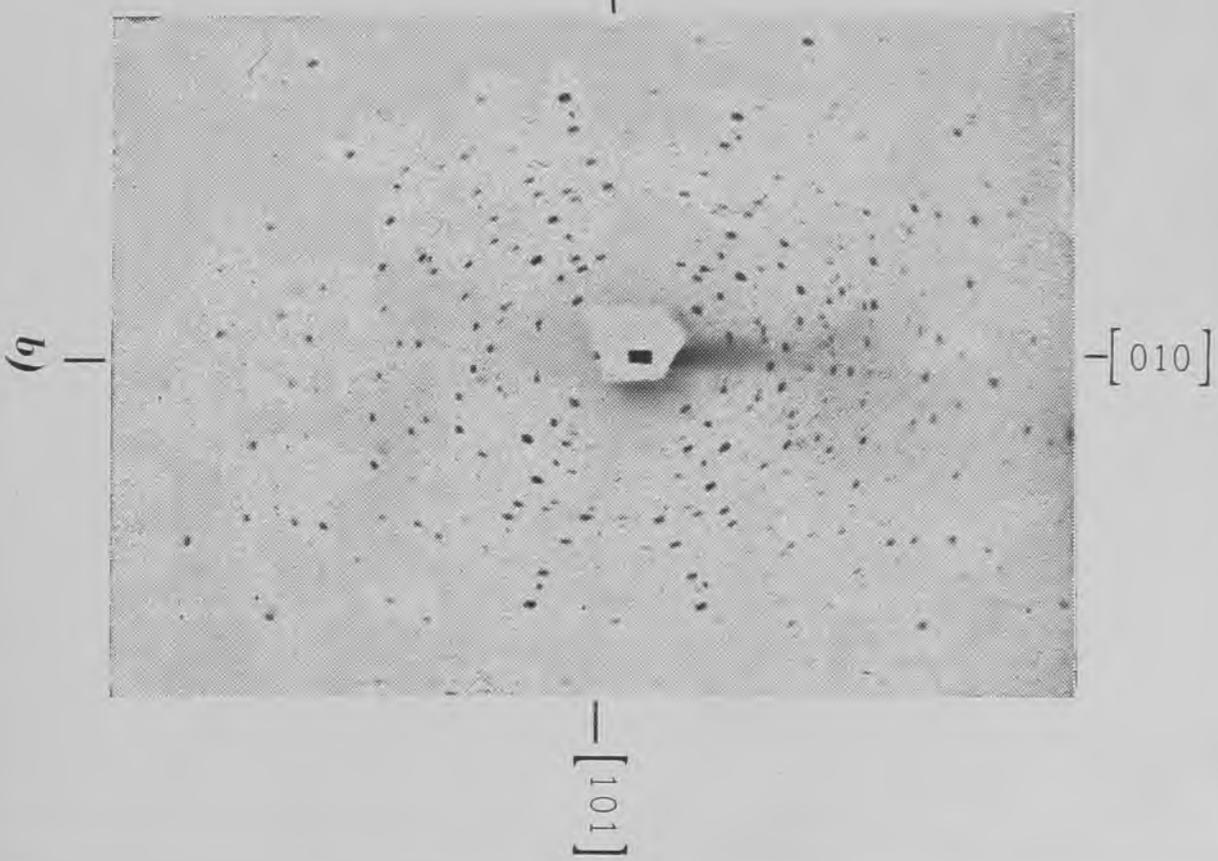
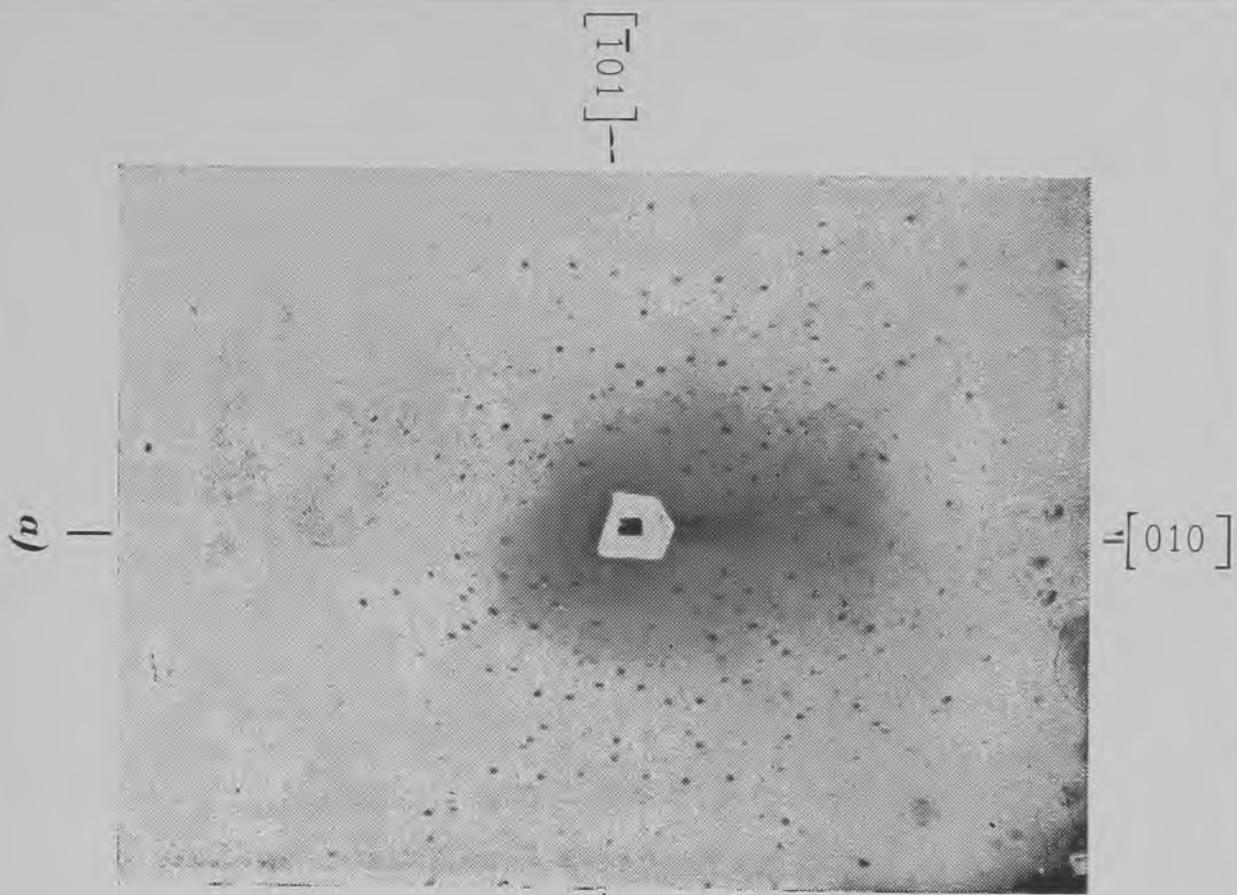


[101]

QUADRO II

EXPLICAÇÕES DO QUADRO II

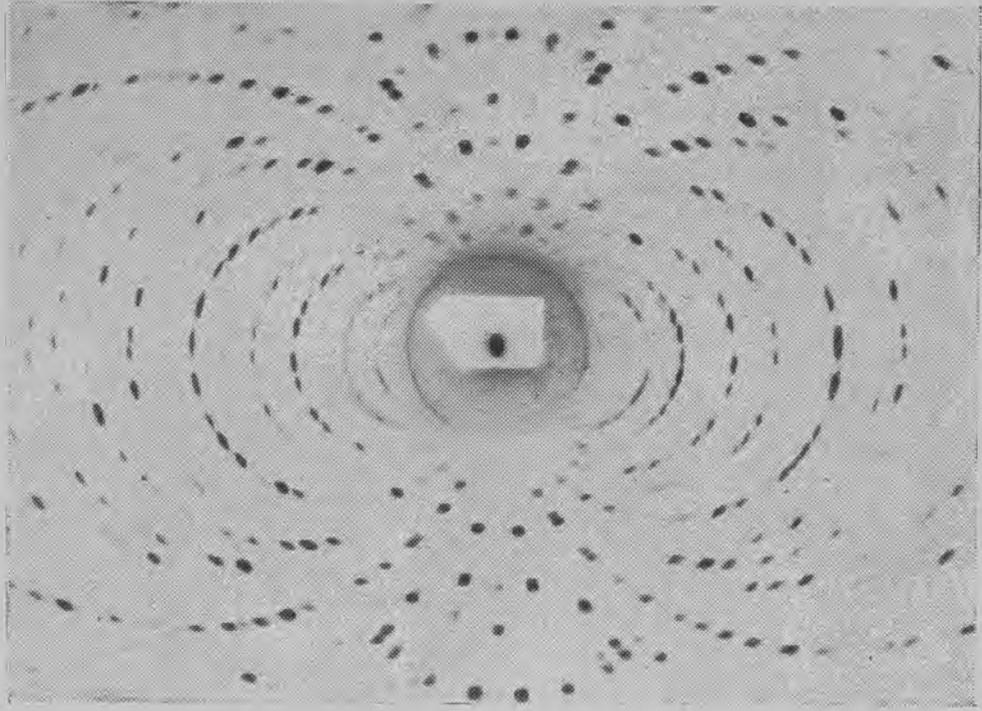
- a)* Leucita, laue segundo (101) . Radiações K_{Mo} ; $D = 5$ cm.
- b)* Leucita, laue segundo $(10\bar{1})$. Radiações K_{Mo} ; $D = 5$ cm.



QUADRO III

EXPLICAÇÕES DO QUADRO III

- a*) Crystal de leucita proveniente da pozzolana de Castel Madama (Tivoli), secção paralela a uma face de cubo a 45° entre nicols encruzados $\mathbf{a} - \mathbf{a}$, $\mathbf{a}' - \mathbf{a}'$ direcções dos eixos do cubo.
- b*) Photographia do laue segundo a parte central da faixa indicada com 1 na figura *a*). Radiações K_{Mo} ; $D = 7$ cm.



b)



a)

SUMMARIUM

LEUCITAE INDAGATIO RONTGENOGRAPHICA

Ex investigatione peracta leucitam efficitur metasilicati $\text{KA1 (SiO}_3)_2$ monoclinicam conformationem constantibus $a:b:c = 1:1:1,054$ $\beta=90^\circ$ insignem esse.

Quod attinet ad x et z , extinctionis angulus sic indeprehensibilis est ut praecipui opticae intentionis ductus cum crystallographicis axibus experiendo congruant.

Ergo metallum ad opticam naturam rhombicae rationi et ad syngoniam tetragonali finitimum est.