GUILLERMO RAFAEL B. NAVARRO, ANTENOR ZANARDO, CIBELE CAROLINA MONTIBELLER, THAIS GÜITZLAF LEME. (2017)



Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: HALOGENETOS.

Museu de Minerais. Minérios e Rochas "Prof. Dr. Heinz Ebert"

HALOGENETOS

O Grupo dos Halogenetos é um grupo de minerais que possuem como ânion principal os íons halogênicos Cl-, Br-, F- e l-. De acordo com o ânion predominante, (ânion coordenador e/ou centralizador) os minerais deste grupo podem ser subdivididos em:

- **I. fluoretos**: compostos que resultam da combinação do íon flúor (F⁻) com metais (principalmente Ca, Al e Si e subordinadamente Sr, Pb, K, Cs, Na, Li, ETR, Ba, Bi, Mg, Y) e não metais (B, N, Cl)
- **II. cloretos**: compostos que resultam da combinação do íon cloro (Cl⁻) com metais (principalmente Na, K, Mg, Rb, Cs, Ag, Pb, Cu e subordinadamente Sn, Ca, Bi, Al, Hg, Mn, Fe, H, Y, Ni, Sb, Zn, Cr) e não metais (F, O, B, Br, I, N)
- **III. brometos**: compostos que resultam da combinação do íon bromo (Br-) com metais (Ag, Hg, H) e não metais (Cl, I)
- IV. iodetos: compostos que resultam da combinação do íon iodo (I⁻) com metais (Ag, Cu, Hg) e não metais (Br, Cl).

Além de metais e não metais, os fluoretos e cloretos constituem compostos na natureza ligados a outros ânions complementares ou não (OH-, O-, [NH4]-) e água. Nesta classe, os minerais mais numerosos são os cloretos (principalmente os de metais alcalinos Na, K), seguido dos fluoretos (principalmente os de Ca), sendo os brometos e iodetos mais raros. Os halogenetos constituem cerca de 141 minerais (fluoretos: 46, cloretos: 72, brometos: 4 e iodetos: 6) e podem ser classificados, de acordo com a relação cátions/ânion (R:H onde R = cátions e H = F, Cl, Br, I), e em relação à presença ou não de íons complementares ou de moléculas de água. Desta forma os halogenetos são classificados em:

i) halogenetos simples:

- com R:H = 1 [ex. silvita KCl; halita NaCl, etc.]
- com R:H = 0,5 ou ½ [ex. fluorita CaF₂, etc.]
- com R:H = 0,33 ou 1/3 [fluorcerita (Ca,La)F₃, etc.]
- ii) halogenetos simples hidratados [ex. bischofita MgCl₂.6H₂O; fluellita AlF₃.H₂O]
- iii) halogenetos duplos com mais de um cátion [ex. criolita Na₃AlF₆, etc.]
- iv) halogenetos duplos com mais de um cátion hidratados (ex. douglasita K₂FeCl₄.2H₂O; carnallita KCl.MgCl₂.6H₂O, etc.]
- **v)** oxi-halogenetos [ex. atacamita $Cu_2CI(OH)_3$; laurionita Pb(OH)CI; cloroxifita $Pb_3CuCl_2(OH)_2O$, etc.]
- vi) oxi-halogenetos hidratados [ex. gearksutita CaAlF $_4$ (OH). H_2 O; botallackita Cu $_2$ Cl(OH) $_3$.3 H_2 O, etc.]

Os íons halogênios são grandes (F¹- = 1,33Å, Cl¹- = 1,81 Å, Br¹- = 1,96 Å, l¹- = 2,2 Å), fracamente carregados e de fácil polarização, e quando se combinam com cátions de baixa valência, relativamente grandes e fracamente polarizados, cátions e íons comportam-se como se fossem esféricos, gerando empacotamento de alta simetria, aspecto este exemplificado pela halita, pela silvita e pela fluorita, que são isométricos e hexaoctaédricos. Por outro lado, as cargas eletrostáticas fracas, aliadas a íons grandes, fazem

GUILLERMO RAFAEL B. NAVARRO, ANTENOR ZANARDO, CIBELE CAROLINA MONTIBELLER, THAIS GÜITZLAF LEME. (2017)



Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: HALOGENETOS. Museu de Minerais. Minérios e Rochas "Prof. Dr. Heinz Ebert"

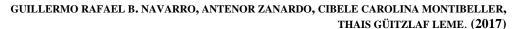
com que as cargas sejam distribuídas sobre toda a superfície dos íons quase esféricos e, em consequência disto, os haloides constituem-se nos exemplos mais perfeitos de ligação iônica pura. Disto resulta dureza baixa (em geral os halogenetos possuem dureza menor ou igual a 4, com exceção da jarlita D = 4-4,5 e da fluorcerita-(Ce) D = 4-5; a gagarinita-(Y), a neighborita, a prosopita, a ralstonita e a zharchikhita possuem D = 4,5 e, a selaíta possui D = 5-5,5), pontos de fusão moderado a altos (são fusíveis, Escala de fusibilidade (von Kobell): em geral <7).

Quimicamente, entre os halogenetos ligados a metais pesados (Cu, Ag, etc., como a atacamita e clorargirita) constituem compostos que apresentam a ligação mais covalente que iônica e por isso tendem a apresentar maior índice de refração, maior peso específico, dureza e menor solubilidade em relação aos compostos com ligações tipicamente iônicas. Quando os íons halogênicos se combinam com cátions menores e mais fortemente polarizados do que os dos metais alcalinos, resultam estruturas de menor simetria e a ligação passa a ser de transição para covalente. Em tais estruturas, a água e a hidroxila entram comumente como constituintes essenciais, como na atacamita e na carnallita.

A densidade dos minerais do Grupo dos Halogenetos é variável; a grande maioria são leves (cerca de 48 minerais possuem densidade relativa < 2,89 g/cm³) a muito pesados (cerca de 42 minerais possuem densidade relativa entre 2,89 g/cm³ e 4 g/cm³); apenas 38 minerais possuem densidade relativa entre 4 – 7 g/cm³ e cerca de 33 minerais possuem densidade relativa > 7 g/cm³ (são extremamente pesados). Em geral, os minerais deste grupo apresentam brilho vítreo, adamantino a resinoso e/ou gorduroso (apenas a zavaritskita apresenta brilho submetálico), possuem cor do traço em geral branco a colorido (amarelo, azul, vermelho, verde ou marrom; apenas a gananita possui traço cinza escuro, a hanawaltita possui traço preto a vermelho amarronzado escuro, e a comancheíta possui traço preto fuligem com matiz castanho). São transparentes (apenas 8 minerais desta classe são opacos e destes, apenas um não é transparente em seções finas) e apresentam má condutibilidade térmica e elétrica no estado cristalino. Já em solução a condução da eletricidade dá-se pelos íons e não pelos elétrons (processo eletrolítico).

Apesar do número relativamente grande de minerais (~141 minerais), os halogenetos comuns e de importância econômica são poucos (cerca de 11 minerais). As características comuns dos minerais comuns e/ou de importância econômica desta classe são:

- são minerais de dureza baixa (< 3, com exceção da fluorita que tem dureza 4 e da atacamita que tem dureza 3-3,5),
- são minerais de densidade baixa (dr < 2,89 g/cm³, com exceção da criolita que possui dr = 2,9-3 g/cm³; da fluorita que possui dr = 3,175-3,184 g/cm³, 3,56 g/cm³ se rico em ETR; da atacamita que possui dr = 3,745-3,776 g/cm³ e da clorargirita que possui dr = 5,556 g/cm³),
- são minerais transparentes a translúcidos,
- são minerais de traço branco (com exceção da atacamita que possui cor do traço verde maçã),
- são minerais de brilho não metálico (brilho vítreo, adamantino a resinoso e/ou gorduroso),
- são incolores em lâmina delgada,
- os halogenetos mais comuns são isotrópicos (fluorita, halita e silvita). A atacamita, a carnallita e a criolita são biaxiais. Nenhum halogeneto comum é uniaxial,
- são minerais de relevo negativo (n < 1,500, com exceção da halita que possui n = 1,544, da atacamita que possui n = 1,831-1,880, e da clorargirita que possui n = 2,071).
- são minerais de fusão moderada a fácil (Escala de fusibilidade (von Kobell): <4)
- possuem má condutibilidade térmica e elétrica no estado cristalino. Já em solução, a condução da eletricidade dá-se pelos íons e não pelos elétrons (processo eletrolítico).



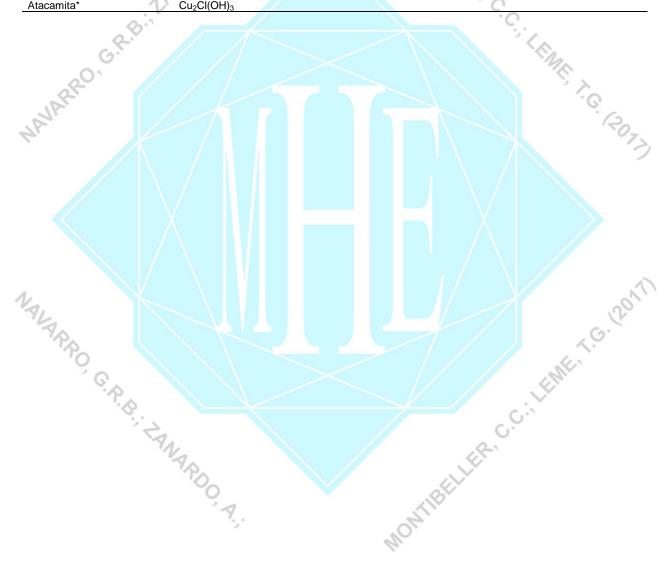


Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: HALOGENETOS.

Museu de Minerais, Minérios e Rochas "Prof. Dr. Heinz Ebert"

A ligação iônica confere aos halogenetos a propriedade de serem excelentes condutores de eletricidade no estado de fusão, possibilitando a utilização comercial, para a preparação do cloro e do sódio por eletrólise do cloreto em fusão, nas celas Downs, e no processo Hall para a preparação eletrolítica do alumínio, usando a criolita em estado de fusão.

Lista dos HALOGENETOS mais comuns			
SIMPLES		1.	
Clorargirita	AgCl	Silvita*	KCI
Halita*	NaCl	Fluorita*	CaF ₂
DUPLOS COM MAI	IS DE UM CÁTION	77,.	
Criolita	Na ₃ AIF ₆	JF ₆	
DUPLOS COM MAI	IS DE UM CÁTION HIDRATADOS		
Carnallita*	KCI.MgCl ₂ .6H ₂ O KMgCl ₃ .6H ₂ O.	ou	
OXI-HALOGENETO	OS .		7
Atacamita*	Cu ₂ Cl(OH) ₃		- 0



GUILLERMO RAFAEL B. NAVARRO, ANTENOR ZANARDO, CIBELE CAROLINA MONTIBELLER, THAIS GÜITZLAF LEME. (2017)



Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: HALOGENETOS.

Museu de Minerais, Minérios e Rochas "Prof. Dr. Heinz Ebert"

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Betejtin, A. 1970. **Curso de Mineralogia (2º edición)**. Traduzido por L. Vládov. Editora Mir, Moscou, Rússia. 739 p.

Betekhtin, A. 1964. **A course of Mineralogy**. Translated from the Russian by V. Agol. Translation editor A. Gurevich. Peace Publishers, Moscou, Rússia. 643 p.

Branco, P. M. 1982. **Dicionário de Mineralogia (2º edição)**. Editora da Universidade (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), Porto Alegre, Brasil. 264 p.

Branco, P. M. 2008. Dicionário de Mineralogia e Gemologia. Oficina de Textos, São Paulo, Brasil. 608 p.

Chang, L. L. Y.; Howie, R. A.; Zussman, J. 1998. Rock-Forming Minerals. Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides. Volume 5B (2º edition). The Geological Society, London, England. 383 p.

Dana, J. D. 1978. **Manual de Mineralogia (5º edição)**. Revisto por Hurlbut Jr., C. S. Tradução: Rui Ribeiro Franco. Livros Tecnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, Brasil. 671 p.

Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. 1981. **Minerais Constituintes das Rochas – uma introdução**. Tradução de Luis E. Nabais Conde. Fundação Calouste Gulbenkian, Soc. Ind. Gráfica Telles da Silva Ltda, Lisboa, Portugal. 558 p.

Gribble, C. D. & Hall, A. J. 1985. A Practical Introduction to Optical Mineralogy. George Allen & Unwin (Publishers) Ltd, London. 249 p.

Gribble, C. D. & Hall, A. J. 1992. **Optical Mineralogy Principles and Practice**. Chapman & Hall, Inc. New York, USA. 303 p.

Heinrich, E. W. 1965. Microscopic Identification of minerals. McGraw-Hill, Inc. New York, EUA. 414 p.

Kerr, P. F. 1965. **Mineralogia Óptica (3º edición).** Traducido por José Huidobro. Talleres Gráficos de Ediciones Castilla, S., Madrid, Espanha. 432 p.

Klein, C. & Dutrow, B. 2012. **Manual de Ciências dos Minerais (23º edição)**. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. Editora Bookman, Porto Alegre, Brasil. 716 p.

Klein, C. & Hulburt Jr., C. S. 1993. **Manual of mineralogy (after James D. Dana) (21º edition)**. Wiley International ed., New York, EUA. 681 p.

Klockmann, F. & Ramdohr, P. 1955. **Tratado de Mineralogia (2º edición)**. Versión del Alemán por el Dr. Francisco Pardillo. Editorial Gustavo Gili S.A., Barcelona, Espanha. 736 p.

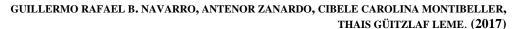
Leinz, V. & Campos, J. E. S. 1986. **Guia para determinação de minerais**. Companhia Editorial Nacional. São Paulo, Brasil. (10º edição). 150 p.

Navarro, G. R. B. & Zanardo, A. 2012. **De Abelsonita a Zykaíta – Dicionário de Mineralogia**. 1549 p. (inédito).

Navarro, G. R. B. & Zanardo, A. 2016. **Tabelas para determinação de minerais**. Material Didático do Curso de Geologia/UNESP. 205 p.

Nesse, W. D. 2004. **Introduction to Optical Mineralogy (3º edition)**. Oxford University Press, Inc. New York, EUA. 348 p.

Palache, C.; Berman, H.; Frondel, C. 1966. **The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, Volume II. Halides, Nitrates, Borates, Carbonates, Sulfates, Phosphates, Arsenates, Tungstates, Molybdates, etc.** John Wiley & Sons, Inc., New York (7° edition). 1124 p.





Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: HALOGENETOS.

Museu de Minerais, Minérios e Rochas "Prof. Dr. Heinz Ebert"

MONTHBELLER, C.C., LEIME, T.G. ROTT,

MONTIBELLER, C.C., LEME, T.G. (2017)

Sinkankas, J. 1964. Minertalogy for Amateurs. Van Nostrand Reinhold Company, New York, EUA. 585 p.

Winchell, A. N. 1948. Elements of Optical Mineralogy: an introduction to Microscopic Petrography, Part II. Descriptions of Minerals (3° edition). John Wiley & Sons, Inc., New York (3° edition). 459 p.

sites consultados:

www.handbookofmineralogy.org
www.mindat.org
www.mineralienatlas.de
http://rruff.info
www.smorf.nl
www.webmineral.com

NALARRO, C. P. B. . TANARDO, A.