



## HALOGENETOS

O Grupo dos Halogenetos é um grupo de minerais que possuem como ânion principal os íons halogênicos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{I}^-$ . 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 ( $\text{F}^-$ ) 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 ( $\text{Cl}^-$ ) 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 ( $\text{Br}^-$ ) com metais (Ag, Hg, H) e não metais (Cl, I)
- IV. **iodetos:** compostos que resultam da combinação do íon iodo ( $\text{I}^-$ ) 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 ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $[\text{NH}_4]^+$ ) 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 –  $\text{KCl}$ ; halita –  $\text{NaCl}$ , etc.]
- com R:H = 0,5 ou  $\frac{1}{2}$  [ex. fluorita -  $\text{CaF}_2$ , etc.]
- com R:H = 0,33 ou  $\frac{1}{3}$  [fluorcerita -  $(\text{Ca},\text{La})\text{F}_3$ , etc.]

### ii) halogenetos simples hidratados [ex. bischofita – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; fluellita – $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]

### iii) halogenetos duplos com mais de um cátion [ex. criolita - $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , etc.]

iv) halogenetos duplos com mais de um cátion hidratados (ex. douglasita –  $\text{K}_2\text{FeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; carnallita –  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , etc.)

v) oxi-halogenetos [ex. atacamita -  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ; laurionita –  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ; cloroxifita –  $\text{Pb}_3\text{CuCl}_2(\text{OH})_2\text{O}$ , etc.]

vi) oxi-halogenetos hidratados [ex. gearsutita –  $\text{CaAlF}_4(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; botallackita –  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , etc.]

Os íons halogênicos são grandes ( $\text{F}^- = 1,33\text{Å}$ ,  $\text{Cl}^- = 1,81\text{Å}$ ,  $\text{Br}^- = 1,96\text{Å}$ ,  $\text{I}^- = 2,2\text{Å}$ ), 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 hexaocáedricos. Por outro lado, as cargas eletrostáticas fracas, aliadas a íons grandes, fazem



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  $< 2,89 \text{ g/cm}^3$ ) a muito pesados (cerca de 42 minerais possuem densidade relativa entre  $2,89 \text{ g/cm}^3$  e  $4 \text{ g/cm}^3$ ); apenas 38 minerais possuem densidade relativa entre  $4 - 7 \text{ g/cm}^3$  e cerca de 33 minerais possuem densidade relativa  $> 7 \text{ g/cm}^3$  (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 ( $dr < 2,89 \text{ g/cm}^3$ , com exceção da criolita que possui  $dr = 2,9-3 \text{ g/cm}^3$ ; da fluorita que possui  $dr = 3,175-3,184 \text{ g/cm}^3$ ,  $3,56 \text{ g/cm}^3$  se rico em ETR; da atacamita que possui  $dr = 3,745-3,776 \text{ g/cm}^3$  e da clorargirita que possui  $dr = 5,556 \text{ g/cm}^3$ ),
- 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).



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			
<b>SIMPLES</b>			
Clorargirita	AgCl	Silvita*	KCl
Halita*	NaCl	Fluorita*	CaF <sub>2</sub>
<b>DUPLOS COM MAIS DE UM CÂTION</b>			
Criolita	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>		
<b>DUPLOS COM MAIS DE UM CÂTION HIDRATADOS</b>			
Carnallita*	KCl.MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	ou	
	KMgCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O.		
<b>OXI-HALOGENETOS</b>			
Atacamita*	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>		



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Betjetin, 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 Técnicos 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. & Hurlbut 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 (7º edition). 1124 p.



GUILLERMO RAFAEL B. NAVARRO, ANTENOR ZANARDO, CIBELE CAROLINA MONTIBELLER,  
THAIS GÜTZLAF LEME. (2017)  
**Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: HALOGENETOS.**  
Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”

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 (3º edition)**. John Wiley & Sons, Inc., New York (3º edition). 459 p.

**sites consultados:**

[www.handbookofmineralogy.org](http://www.handbookofmineralogy.org)  
[www.mindat.org](http://www.mindat.org)  
[www.mineralienatlas.de](http://www.mineralienatlas.de)  
<http://rruff.info>  
[www.smorf.nl](http://www.smorf.nl)  
[www.webmineral.com](http://www.webmineral.com)

