

PIROXÊNIOS (INOSSILICATOS DE CADEIA SIMPLES)

O termo piroxênio (do grego pyros (fogo) + xenos (estranho), porque se pensava que ocorreriam excepcionalmente em rochas ígneas) é usado para designar um importante grupo de minerais (24 minerais) pertencentes aos silicatos (grupo dos inossilicatos). Fazem parte do grupo dos piroxênios minerais comuns, que ocorrem em rochas ígneas (plutônicas, hipoabissais e efusivas) e metamórficas de média a alta temperatura (fácies anfibolito médio/superior, granulito e eclogito). A estrutura essencial dos piroxênios é a ligação dos tetraedros (SiO_4)⁴⁻, que compartilham dois dos quatro oxigênios. A polimerização dos tetraedros SiO_4 , em fios e/ou cadeias, resulta no radical $[(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}]$ (piroxênios), de modo a formarem uma cadeia contínua com composição $(\text{SiO}_3)_n$.

A estrutura dos piroxênios pode ser imaginada como sendo constituída de cadeias paralelas de silício-oxigênio (tetraedros SiO_4), estendendo-se na direção do eixo “c”. Na estrutura dos piroxênios, cada tetraedro SiO_4 compartilha dois dos quatro oxigênios, formando uma cadeia de composição $(\text{SiO}_3)_n$, na qual a distância de repetição, ao longo da cadeia (eixo “c”), compreende dois tetraedros e tem comprimento de aproximadamente 5,3 Å, definindo o parâmetro c_0 da malha unitária. As cadeias de $[(\text{SiO}_3)_n]$ estão unidas por átomos (Mg, Fe, Ca, etc.), constituindo de modo geral “camadas de átomos em coordenação 4 (cadeias $(\text{SiO}_3)_n$)” e “camadas de átomos em coordenação 6 e 8” segundo o eixo “a”.

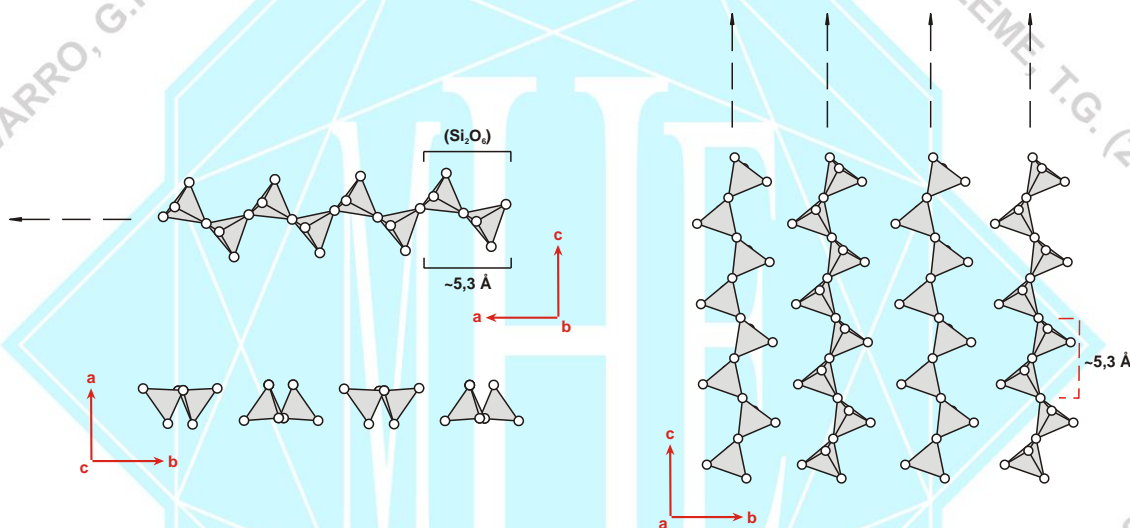


Figura 1 - cadeia simples $(\text{SiO}_3)_n$ resultante da polimerização dos tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$

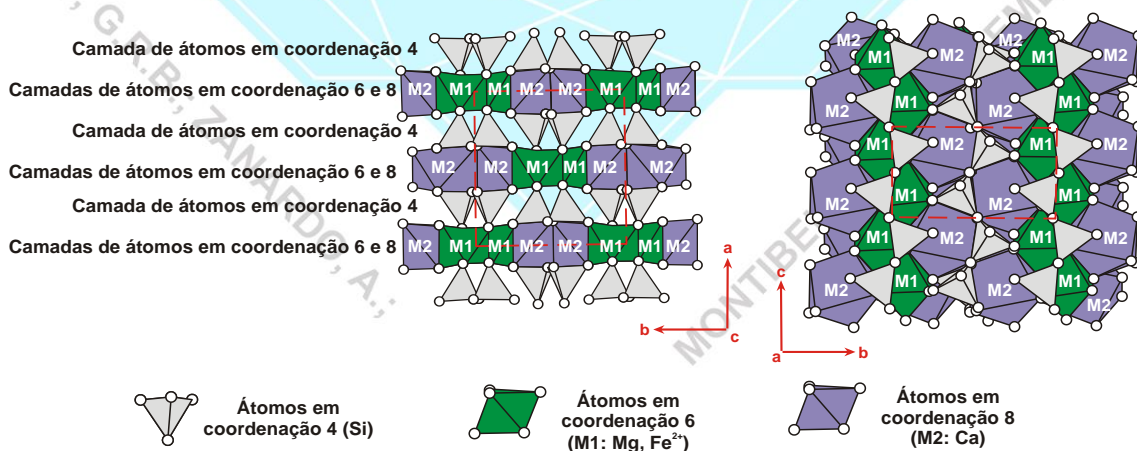
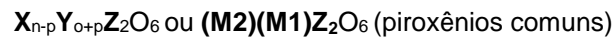


Figura 2 – estrutura geral dos piroxênios (constituído de modo geral por “camadas de átomos em coordenação 4 (cadeias $(\text{SiO}_3)_n$)” e “camadas de átomos em coordenação 6 e 8” segundo o eixo “a”).



Nos piroxênios, os átomos que ocorrem unindo as cadeias de tetraedros, podem ser agrupados em duas posições denominadas respectivamente de **M1** (posição **Y**) e **M2** (posição **X**). Desta forma, a fórmula química geral (fórmula unitária) para os piroxênios pode ser escrita como:



onde:

- a posição **X** ou (**M2**) é ocupada preferencialmente por átomos de raio iônico de $\sim 1,0\text{Å}$, em coordenação 8 (cúbica, constituindo um poliedro irregular) com o oxigênio, normalmente representados pelo Ca e Na (clinopiroxênios). Esta posição também pode ser ocupada por átomos menores como Mg e Fe (ortopiroxênios).
- a posição **Y** ou (**M1**) é ocupada por átomos de raio iônico de $\sim 0,7\text{Å}$, em coordenação 6 (octaédrica, constituindo um poliedro regular) com o oxigênio, normalmente representados pelo Mg, Fe^{2+} , Mn, Li, Ni, Al, Fe^{3+} , Cr, Ti;
- a posição **Z** é ocupada por cátions pequenos (raio iônico de $< 0,6\text{Å}$), em coordenação 4 (tetraédrica) com o oxigênio. Esta posição é ocupada pelo Si, mas pequenas proporções de Al, e mais raramente de Fe^{3+} , Ti, etc. podem ocupar esta posição.
- “n”, “o” e “p” correspondem ao número de elementos na fórmula química.

Nos piroxênios ortorrômbicos (ortopiroxênios), **p** é aproximadamente 1, e o conteúdo de átomos trivalentes é pequeno; nos piroxênios monoclinicos (clinopiroxênios), **p** varia de 0 (caso do diopsídio – $CaMgSi_2O_6$) a 1 (caso do espodumênio - $LiAlSi_2O_6$). A introdução de um átomo de carga maior ou menor pode ser compensada mediante uma substituição simultânea, como do silício pelo alumínio, nas posições tetraédricas (substituição por acoplamento). A grande variação na substituição de átomos na posição **Y** pode envolver uma grande variação na substituição de átomos com diferentes cargas. Quando isso ocorre, a compensação de cargas é feita por substituições nas posições **X** ou **Z**, de tal modo que a soma das cargas dos átomos nas posições **X**, **Y** e **Z** seja doze. Nos ortopiroxênios, as posições **X** e **Y** são ocupadas por átomos de Mg e Fe, e a presença de átomos maiores é muito pequena, deste modo, tanto o Mg como o Fe podem substituir-se, mutuamente, em todas as proporções, com distribuição aleatória nas posições **X** e **Y**.

Na estrutura dos piroxênios, átomos maiores (como o Ca) tendem a ocupar a posição **X** e átomos menores a posição **Y** (átomos de Mg, Fe, Mn, etc.). A presença de átomos maiores (em coordenação cúbica, 8 com o oxigênio) e átomos menores (em coordenação octaédrica, 6 com o oxigênio), gera maior dificuldade de empacotamento na estrutura, especialmente pela presença dos cátions maiores, resultando em simetria menor (monoclinica), como ocorre nos clinopiroxênios. Nos clinopiroxênios pode ocorrer a substituição de átomos na posição **Y** (mútua e completa, do Mg, Fe e Mn), resultando em alterações pouco expressivas nos parâmetros de cela unitária e nas propriedades, entretanto não ocorre (ou é muito limitada) na posição **X**. A posição **X** também pode ser ocupada por um átomo monovalente, de tamanho moderado a grande (como Na). Quando isso ocorre, a posição **Y** tende a ser ocupada por um átomo trivalente (como Fe^{3+} , Al^{3+}).

Os parâmetros da malha unitária do ortopiroxênio enstatita ($Mg_2Si_2O_6$ - $a_0 = 18,23\text{Å}$, $b_0 = 8,81\text{Å}$, $c_0 = 5,195\text{Å}$) e o do clinopiroxênio diopsídio ($CaMgSi_2O_6$ - $a_0 = 9,73\text{Å}$, $b_0 = 8,91\text{Å}$, $c_0 = 5,25\text{Å}$; $\beta = 105^\circ 50'$) são exemplos típicos dos dois subgrupos. Os parâmetros de malha unitária b_0 e c_0 são semelhantes (entre os clinopiroxênios e ortopiroxênios), enquanto o parâmetro a_0 nos ortopiroxênios é praticamente o dobro do clinopiroxênio.

Os ortopiroxênios, sob certas condições de pressão e temperatura, podem formar polimorfos monoclinicos (clinoenstatita-clinohiperstênio-clinoferrossilita, polimorfos monoclinicos da enstatita, hiperstênio e ferrossilita respectivamente), com a metade da dimensão do parâmetro a_0 da cela unitária.

Normalmente, os piroxênios das rochas metamórficas, e principalmente das rochas magmáticas, contém tanto Ca como Na nas posições **X**; Mg, Fe^{2+} , Al, Fe^{3+} e algum Ti^{4+} na posição **Y**, assim como o Si é substituído por pequenas quantidades de Al nas posições tetraédricas. Nos piroxênios, são comuns as substituições de:

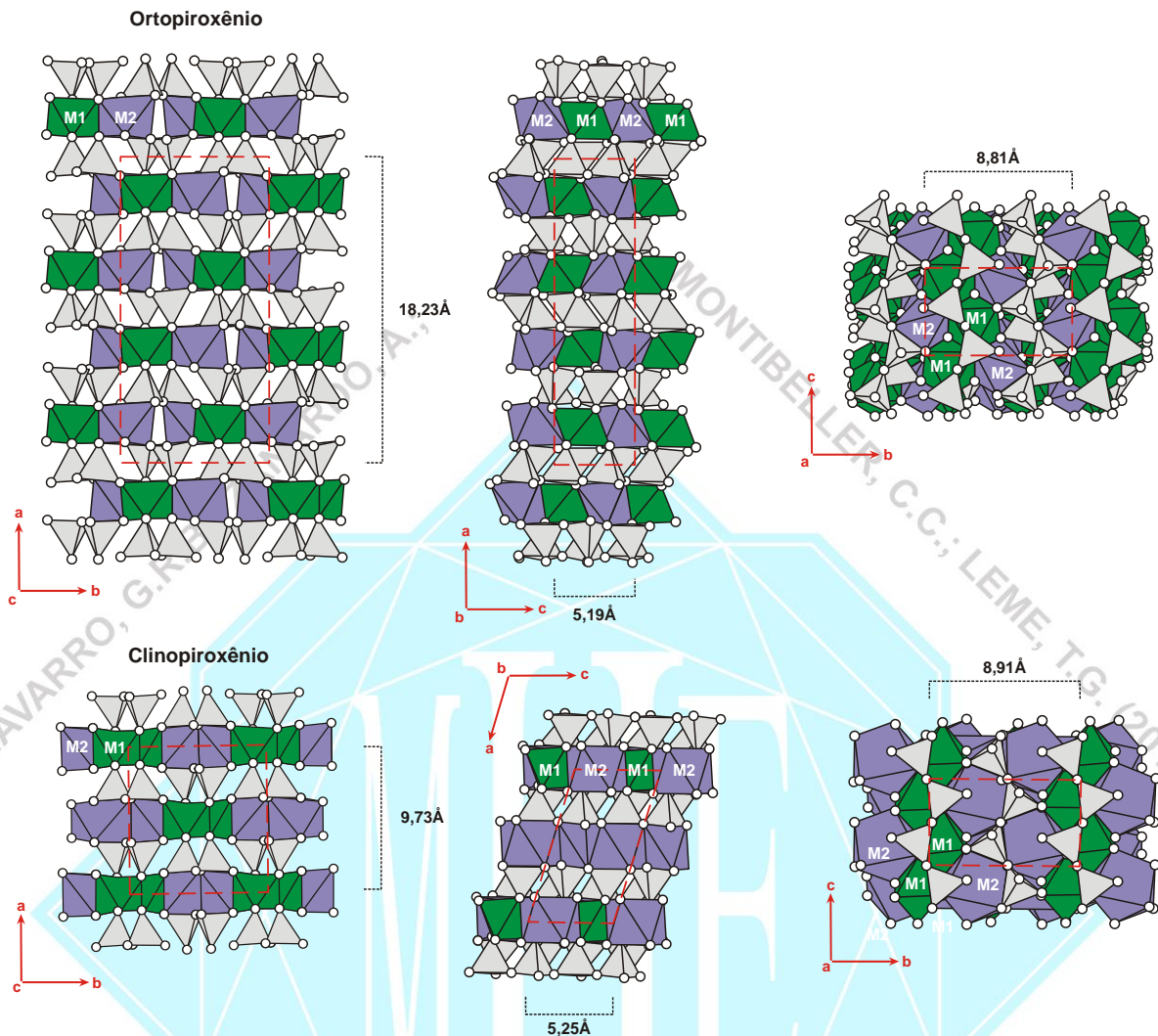


Figura 3 – estrutura dos ortopiroxênios (enstatita) e clinopiroxênios (diopsídio).

- i) $Al \leftrightarrow Fe^{3+}$,
- ii) $Cr^{3+} \leftrightarrow Sc^{3+}$,
- iii) $Fe^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$.
- iv) $Al^{IV} \leftrightarrow Al^{VI}$
- v) $Cr^{3+} \leftrightarrow Al^{3+}$,
- vi) $Al^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+}$,

Nos piroxênios de origem metamórfica as principais substituições são a troca de:

- i) $Fe \leftrightarrow Mg$,
- ii) $Ca \leftrightarrow Mg$,
- iii) $Al^{IV}Al^{VI} \leftrightarrow MgSi$,
- iv) $NaAl^{IV} \leftrightarrow CaMg$.

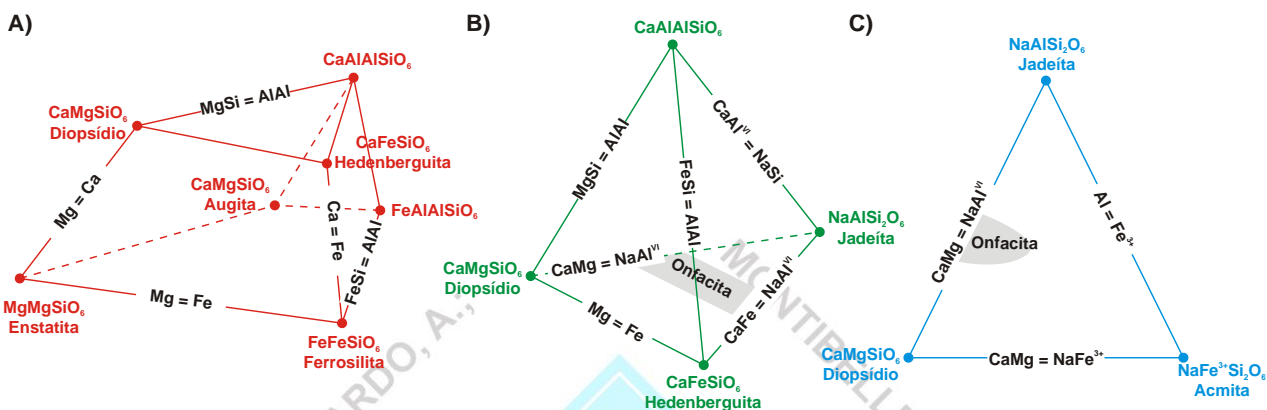


Figura 4 – gráficos mostrando as principais substituições iônicas nos piroxênios comuns (modificado de Speer, 1993). A) principais trocas no sistema enstatita – ferrossilita – diopsídio – hedenberguita – piroxênios aluminosos. B) e C) principais trocas nos piroxênios cálcicos e sódicos (sistema diopsídio – hedenberguita – jadeíta - piroxênios aluminosos e sistema diopsídio – acmita – jadeíta).

De acordo com o cátion dominante na posição M2 e M1, os piroxênios são subdivididos quimicamente em:

- i) grupo dos piroxênios Fe-Mg (série enstatita–ferrossilita, pigeonita, clinoenstatita, clinoferrossilita);
- ii) grupo dos piroxênios Mn-Mg (dompeacorita, kanoíta);
- iii) grupo dos piroxênios cálcicos (diopsídio, hedenberguita, johannsenita, petedunnita, augita, onfacita, essenaita);
- iv) grupo dos piroxênios cálcico-sódicos (jadeíta, egerina-augita);
- v) grupo dos piroxênios sódicos (jadeíta, egerina, namansilita, jervesita, natalyíta, kosmochlor) e;
- vi) grupo dos piroxênios de Li (espodumênio).

Os piroxênios formadores de rochas (comuns) podem ser classificados segundo os diagramas de classificação Q – J, Wo – En – Fs, Q – Jd – Ae. De modo geral, os clinopiroxênios podem ser subdivididos em dois grupos estruturais. Um grupo envolvendo diopsídio, hedenberguita e augita, com teor de CaSiO₃ maior que 25%, que possui simetria monoclinica e todos os componentes do grupo são estruturalmente semelhantes ao diopsídio. As composições dos membros do outro grupo possuem um teor máximo de CaSiO₃ de 15% e os membros, com mais de 30% da molécula FeSiO₃, de alta temperatura são monoclinicos (pigeonita) e os de baixa temperatura (metamórficos e magmáticos plutônicos) são ortorrômnicos. Já os membros com menos de 30% da molécula FeSiO₃, podem ocorrer sob três formas polimórficas (da enstatita e protoenstatita, ambas ortorrômnicas e da clinoenstatita, que é monoclinica, todavia, apenas os polimorfos ortorrômnicos aparecem formando rochas).

Geralmente, os piroxênios são formados em temperaturas superiores às dos anfibólios, tendem a apresentar cores mais claras para o mesmo teor de ferro, e os prismas dos piroxênios normalmente são mais curtos do que os dos anfibólios correspondentes.

Obtendo-se a composição química por meio de análise química (por microsonda eletrônica preferivelmente) de um piroxênio, calcula-se a fórmula química, com base na fórmula padrão, que é M₂M₁T₂O₆. Para a alocação dos cátions é recomendado o seguinte procedimento (Morimoto, 1989):

- preencher a posição T, usando todo o silício (Si⁴⁺) até atingir 2,0. Caso o conteúdo de silício seja menor que 2,0, somar Al³⁺ (Al^{IV}) até a soma dos cátions ser igual a 2,0, se a soma for menor que 2,0, somar e Fe³⁺;



- preencher a posição M1, usando todo o alumínio (Al^{VI}) e ferro (Fe^{3+}) que restou do procedimento de preenchimento da posição T, até atingir 1,0. Se a soma de Al^{3+} e Fe^{3+} for menor que 1,0, somar Ti^{4+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} e finalmente Mn^{2+} , até a soma chegar a 1,0;

- preencher a posição M2, usando todo o Mg^{2+} , Fe^{2+} e Mn^{2+} que restou do procedimento de preenchimento da posição M1, e depois adicionar Li^{1+} , Ca^{2+} e Na^{+} até a soma atingir 1,0. Se a soma ficar longe de 1,0, deve-se suspeitar dos resultados da análise.

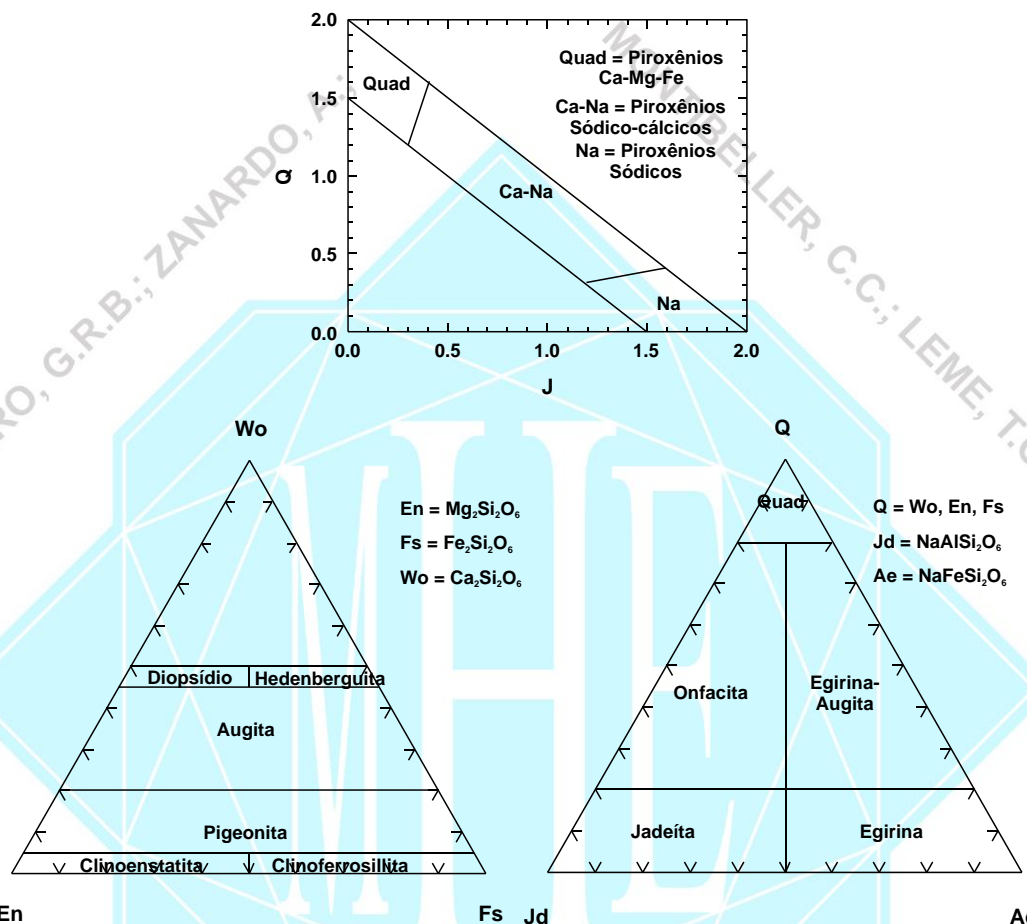


Figura 5 – gráficos para classificação dos piroxênios comuns (modificado de Morimoto, 1989).

Entre os piroxênios comuns as características gerais são:

- são minerais de hábito prismático. Os cristais são prismáticos curtos a longos e, geralmente exibem seções transversais com quatro ou oito lados. Os cristais podem ser anedrais a euedrais. Geminação: geralmente simples ou de repetição (múltipla).

- possuem clivagem boa $\{110\}$ (prismática), $(110) \wedge (1\bar{1}0) \sim 87^\circ$ (piroxênios monoclinicos) e, clivagem boa $\{210\}$ (prismática), $(210) \wedge (2\bar{1}0) \sim 88^\circ$ (piroxênios ortorrômnicos), partição $\{100\}$, $\{010\}$,

- são minerais de dureza entre 5 e 6 (apenas a jadeíta e o espodumênio possuem dureza entre 6 e 7),

- são minerais pesados (possuem densidade entre $3,03 \text{ g/cm}^3$ e $3,60 \text{ g/cm}^3$),

- são minerais transparentes a translúcidos,

- são minerais de traço branco a levemente colorido (acinzentado, cinza esverdeado, amarelo acinzentado claro),

- são minerais de brilho não metálico (principalmente vítreo),

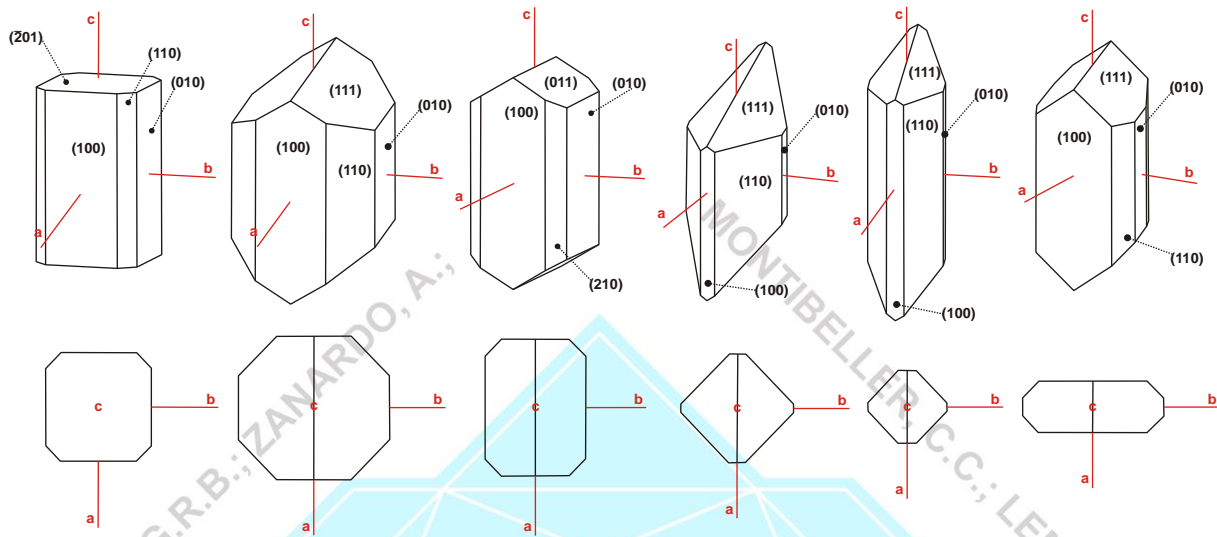


Figura 6 – cristais prismáticos de piroxênios com seções transversais com quatro ou oito lados. (modificado de www.smorf.nl; www.mineralienatlas.de)

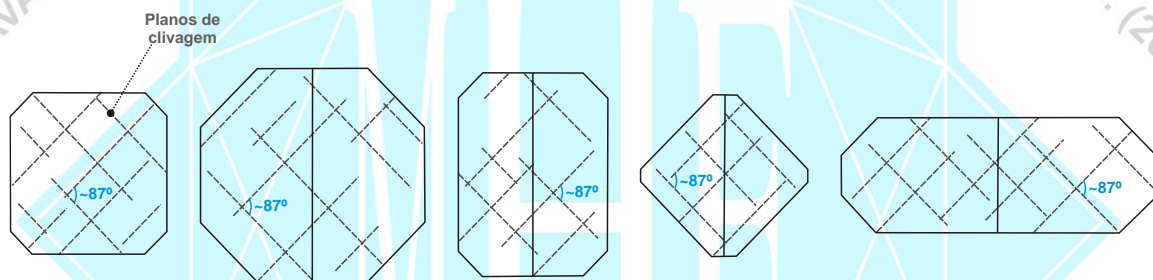


Figura 7 – seções basais de cristais de piroxênio mostrando os planos de clivagem (clivagem prismática formando ângulo de $\sim 87^\circ$).

Petrograficamente os piroxênios possuem relevo moderado positivo a alto positivo. São biaxiais positivos ou negativos, possuem alongação positiva (apenas a egirina possui alongação negativa) e possuem birrefringência moderada a alta. O diopsídio, o espodumênio, a jadeíta e a enstatita não são pleocróicos.

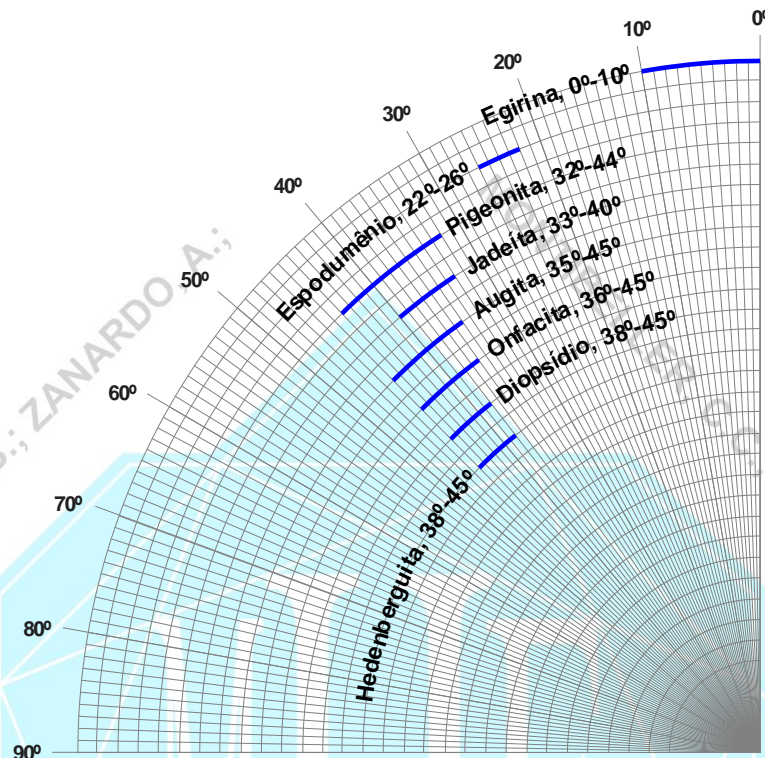


CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS DOS PIROXÊNIOS COMUNS

Monoclínicos		Pleocroísmo		
Augita (augite)	fraco a moderado	X = verde pálido, verde amarronzado pálido, verde azul pálido, azul verde, marrom pálido, amarelo esverdeado	Y = verde amarronzado pálido, marrom esverdeado pálido, marrom pálido, amarelo-verde pálido, violeta, rosa	Z = verde pálido, verde amarronzado pálido, verde acinzentado, verde azul pálido, verde amarelo, marrom púrpura pálido, violeta
Diopsídio (diopside)	sem pleocroísmo	incolor em seção delgada, pode ser também cinza pálido a verde brilhante. Pleocroísmo: passa a apresentar leve pleocroísmo com o aumento no conteúdo de Fe.		
Egirina (egirine)	forte	X = verde oliva, verde pálido, verde azulado pálido, verde grama escuro, verde esmeralda, verde escuro	Y = verde azul pálido, verde amarelado, verde grama, verde escuro, verde esmeralda	Z = verde amarelado, verde amarronzado, verde, marrom amarelado, amarelo, amarelo mel, amarelo claro
Espodumênio (spodumene)	sem pleocroísmo	incolor em seção delgada. Pleocroísmo: as variedades hiddenita e kunzita exibem pleocroísmo (X = púrpura a verde, Z = incolor)		
Hedenberguita (hedenbergite)	fraco	X = verde claro, verde azulado pálido, verde azulado escuro, verde escuro	Y = púrpura, verde, verde azulado	Z = verde, verde amarelado pálido, amarelo-verde, amarelo, amarelo amarronzado
Jadeíta (jadeite)	sem pleocroísmo	incolor, verde a verde claro em seção delgada		
Onfacita (omphacite)	fraco	X = incolor	Y = verde muito pálido	Z = verde muito pálido, azul-verde
Pigeonita (pigeonite)	fraco a moderado	X = incolor, verde pálido, marrom, rosa, marrom esverdeado pálido	Y = marrom pálido, verde amarronzado pálido, rosa amarronzado, marrom esverdeado pálido	Z = incolor, verde pálido, amarelo pálido, marrom avermelhado pálido
Ortorrômnicos		Pleocroísmo		
Enstatita (enstatite)	sem pleocroísmo	incolor em seção delgada. Pleocroísmo: ausente para En ₁₀₀ -En _{88,5} , fraco a moderado para En _{88,5} -En ₅₀ (a medida que aumenta o teor de ferro fica levemente pleocróico).		
Ferrossilita (ferrosilite)	moderado a forte	X = róseo, castanho avermelhado pálido, violeta-púrpura, rosa salmão	Y = amarelo, castanho esverdeado pálido, amarelo avermelhado pálido, castanho pálido	Z = verde, verde pálido, verde enfumaçado
Hiperstênio (hypersthene)	fraco a moderado	X = rosa, rosa amarronzado, amarelo pálido, vermelho pálido, vermelho amarronzado	Y = amarelo rosado, amarelo esverdeado, amarelo, verde claro, cinza esverdeado	Z = verde claro, verde azulado, verde acinzentado, azul.

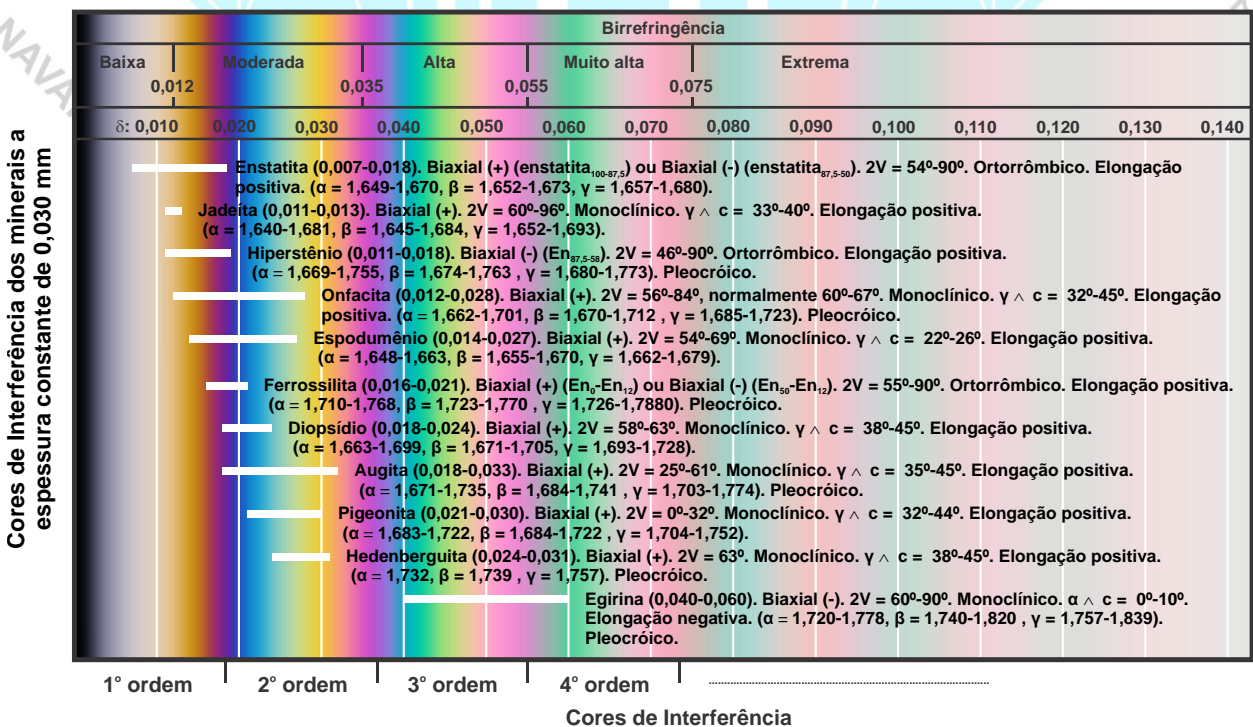


Ângulo máximo de extinção nas seções longitudinais (|| ao eixo c) de piroxênios comuns.



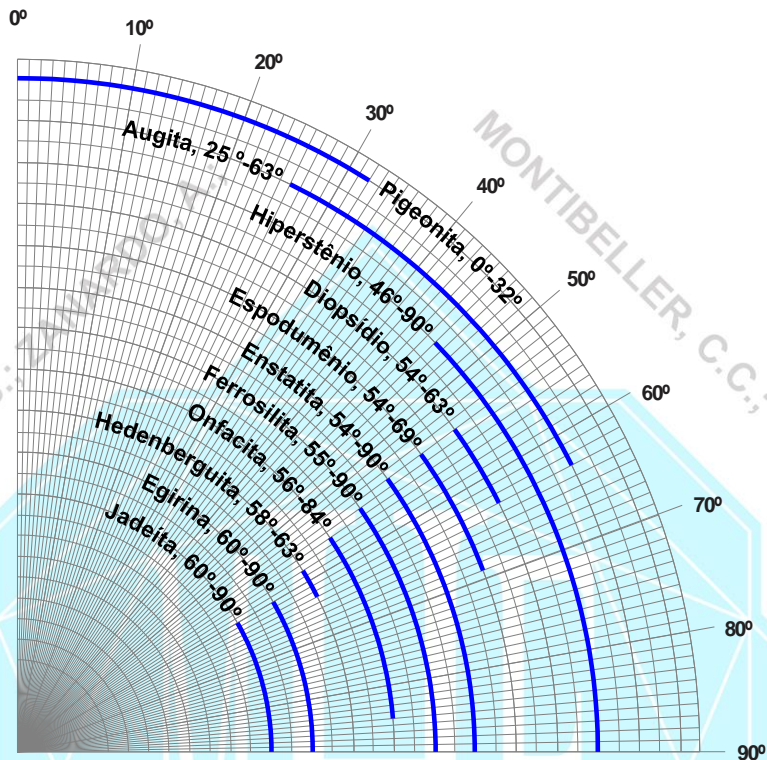
A enstatita, a Ferrosilita e o Hiperstênio possuem extinção reta.

Carta de cores mostrando o intervalo das cores de interferência e valores de birrefringência máxima ($\delta = \gamma - \alpha$) de piroxênios comuns.

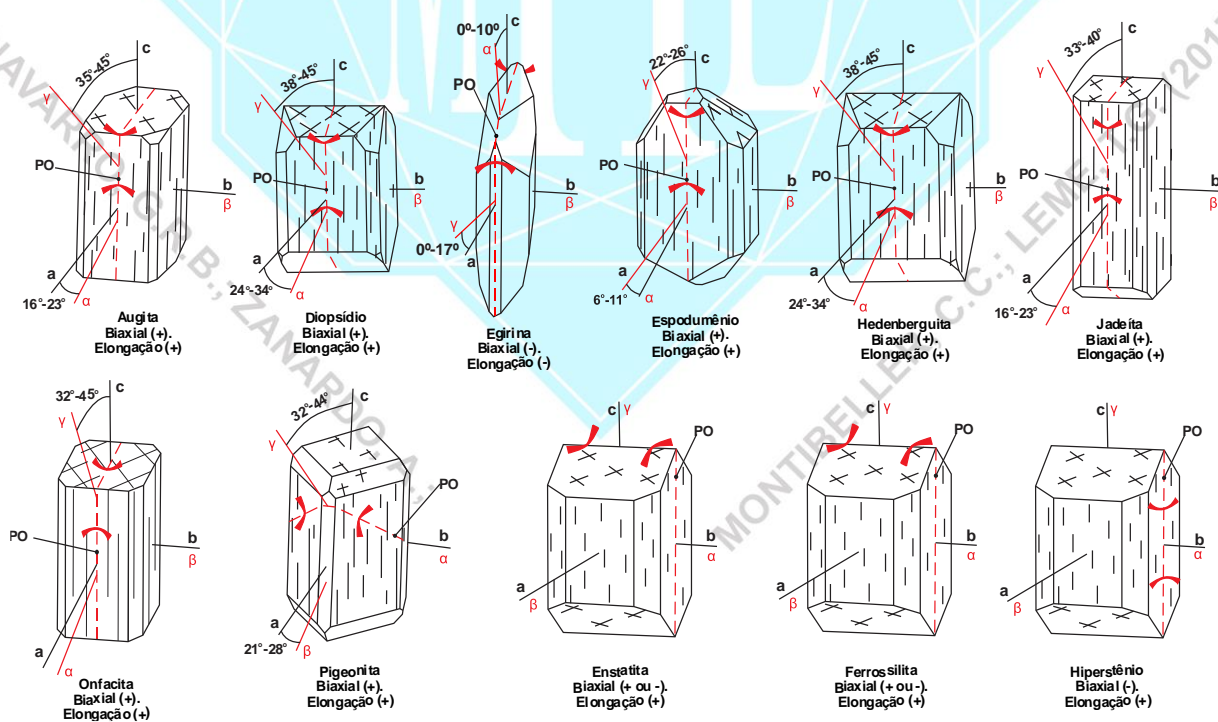




Ângulo 2V de piroxênios comuns.



Orientação ótica de piroxênios comuns.





Os principais e/ou mais comuns minerais da classe dos inossilicatos de cadeias simples (piroxênios) são listados na tabela a seguir:

Lista dos PIROXÊNIOS mais comuns	
Ortopiroxênios	
- Enstatita	$(\text{Mg,Fe}^{2+})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
- Ferrossilita	$(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
- Hiperstênio	$(\text{Mg,Fe}^{2+})_2\text{Si}_2\text{O}_6$
Clinopiroxênios	
- Augita	$(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$
- Diopsídio	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$
- Egirina	$\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$
- Espodumênio	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
- Hedenberguita	$\text{Ca}(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$
- Jadeíta	$\text{Na}(\text{Al,Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$
- Onfacita	$(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Al,Fe})(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_6$
- Pigeonita	$(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Ca})(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6$

NAVARRO, G.R.B.; ZANARDO, A.;

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



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.

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.

Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. 1997. **Rock-forming minerals. Single-chain Silicates – vol. 2A** (2 edition). The Geological Society Publishing House, London, United Kingdom. 668 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.

Morimoto, N. 1989. Nomenclature of Pyroxenes. **Canadian Mineralogist**, 27, p. 143-156.

Navarro, G. R. B. & Zanardo, A. 2012. **De Abelsonita a Zykaita – 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.

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



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

Speer, F. S. 1993. **Metamorphic phase equilibria and Pressure-Temperature-time Paths.** Mineralogical Society of America, Washington, D.C., EUA. 799 p.

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

sites consultados:

www.handbookofmineralogy.org

www.mindat.org

www.mineralienatlas.de

<http://rruff.info>

www.smorf.nl

www.webmineral.com

