REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA FLORENCITA PELO MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS UTILIZANDO AMOSTRAS POLICRISTALINAS

CARLOS A. DE SIMONE*, YVONNE P. MASCARENHAS** e
DARCY P. SVISERO***

ABSTRACT The crystal structure of florencite, $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, was refined by least squares using experimental data obtained by the Debye-Scherrer method. An automatic optical microdensitometer was used for the measurement of the integrated intensities of 14 observed diffraction peaks. Some of these peaks are formed by the superposition of several reflections and their contributions were taken into account using the appropriate multiplicity factors. The initial positional parameters of florencite were taken to the atomic parameters of goyazite, which is isomorphous with florencite. Final $R = 10,0\%$.

INTRODUÇÃO A grande dificuldade em obter amostras monocristalinas de tamanho adequado ao emprego das técnicas de monocristal para coleta de dados de difração de nêutrons ou raios X levou Will *et al.* (1979) e Rietveld (1969) a conceberem programas que utilizam dados obtidos com amostra policristalina para realizar o refinamento da estrutura por método de mínimos quadrados. Por essa mesma razão, decidimos adaptar o primeiro desses programas ao computador VAX-45/73 e desenvolvemos outros que permitissem a microdensitometria óptica das raia de filmes de Debye-Scherrer, utilizando o microdensitômetro automático P-1000 da Optronics. Como uma primeira aplicação dessa técnica foi feito o refinamento da estrutura do mineral florencita procedente de pegmatitos do município de Bicas, Minas Gerais.

MEDIDAS DE INTENSIDADES O estudo de amostras policristalinas pode ser feito utilizando vários tipos de câmaras ou difratômetros. Neste caso, utilizamos uma câmara de Debye-Scherrer de 114,6 mm de diâmetro.

A intensidade de qualquer raia hkl pode ser calculada por uma expressão do tipo:

$$I_{hkl} = K F_{hkl}^2 m L_p A(\theta) e^{-B(\sin \theta/\lambda)^2} \quad (1)$$

em que

I_{hkl} = intensidade integrada relativa

K = fator de escala

m = fator de multiplicidade

L_p = fator de Lorentz e polarização

$A(\theta)$ = fator de absorção

$e^{-B(\sin \theta/\lambda)^2}$ = fator de temperatura

$B = 8 \pi^2 \mu^{-2}$ = fator de Debye e Waller

em que

μ^{-2} é a amplitude quadrática média de vibração

F_{hkl} = fator de estrutura dado por:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i (Hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2)$$

f_n = fator de espalhamento do átomo n

$x_n y_n z_n$ = coordenadas atômicas fracionárias do átomo n

hkl = índices de Miller da reflexão

A medida das intensidades pode ser feita pela medida de densidade óptica D das raia, sabendo-se que

$$D = \log \frac{I_0}{I_T}$$

em que I_0 é a intensidade do feixe de luz incidente e I_T a intensidade transmitida. O resultado dessa medida tem em geral o aspecto evidenciado na Fig. 1, e a intensidade integrada é obtida pela integração da área sob cada pico, descontando-se as intensidades de fundo, que corresponde à área hachurada no detalhe (A) da Fig. 1. É comum, em muitos casos, a ocorrência de picos superpostos. Nestes casos, a intensidade integrada é devida à soma das intensidades das reflexões que se superpõem, como pode ser visto no detalhe (B) da Fig. 1.

MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS Consideremos uma função linear g com n variáveis $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Estas variáveis podem ser consideradas como definindo um espaço cujos valores em qualquer ponto são determinados pela localização $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ e por parâmetros independentes $p_1, p_2, \dots, p_n$ que definem a função.

$$\text{Então: } g = p_1 x_1 + p_2 x_2 + p_3 x_3 + \dots + p_n x_n$$

Se os valores da função são medidos em m pontos diferentes com $m > n$, o princípio dos mínimos quadrados estabelece que os melhores valores para os parâmetros $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ são aqueles que minimizam a soma dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e observados da função para todos os pontos observados. Então, a quantidade a ser minimizada é dada por:

$$\phi = \sum_{i=1}^m w_i (g_{oi} - g_{ci})^2 \quad (3)$$

* Laboratório de Pesquisas e Recursos Naturais, Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, Campus Universitário, CEP 57000, Maceió, AL, Brasil.

** Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 369, CEP 13560, São Carlos, SP, Brasil.

*** Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 20899, CEP 01000, São Paulo, SP, Brasil.

Figura 1 – Gráfico experimental da florencita obtido por microdensitometria

em que w_i é o peso atribuído à i -ésima observação; g_{oi} é um dos m valores observados da função; g_{ci} é o correspondente valor calculado. Para se obter as melhores condições é necessário considerar os parâmetros p_j como parâmetros que podem ser ajustados para minimizar ϕ . Para isso, iguala-se a zero a derivada da eq. (3) em relação a cada parâmetro p_j , s,

$$\frac{d\phi}{dp_j} = \sum_{i=1}^m w_i (g_{oi} - g_{ci}) \frac{\partial g_{ci}}{\partial p_j} = 0 \quad (j = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (4)$$

obtendo-se dessa forma um sistema de m equações lineares, as chamadas equações normais, cuja solução fornece novos valores refinados dos parâmetros p_j .

Embora o método dos mínimos quadrados seja adequado somente para equações lineares, podemos aplicá-lo a equações não-lineares (extensão de Gauss), usando uma "linearização" provocada pela expansão da expressão não-linear em série de Taylor, na qual os termos de maior grau não são levados em conta.

A quantidade a ser minimizada no trabalho de refinamento de estruturas cristalinas utilizando amostras policristalinas é dada por:

$$\phi = \sum_{i=1}^N w_i (I_{oi} - K (I_c)_i)^2 \quad (5)$$

em que $(I_{oi})_i$ são as intensidades observadas e $(I_c)_i$ as calculadas; K é um fator de escala; N é o número total de reflexões; e w_i é o peso dado a cada reflexão.

O PROGRAMA POWLS O programa minimiza a função dada por:

$$\phi = \sum_{i=1}^N w_i \left\{ (I_{oi})_i - K (I_c)_i \right\}^2 \quad (6)$$

w_i = peso baseado nos desvios-padrão das intensidades observadas.

$(I_{oi})_i$ = intensidade observada de um pico corrigida pelos fatores L_p e absorção

N = número total de reflexões; K = fator de escala

$(I_c)_i$ = somatória sobre todas as reflexões superpostas contribuindo para um pico observado, calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$(I_c)_i^2 = \sum_{q=1}^Q m_q (F_c^2)_q \quad (7)$$

em que m é o fator de multiplicidade, F_c é o fator de estrutura (Stout & Jensen 1968) e Q é o número de picos superpostos.

A fim de aplicar o método de Gauss, desenvolve-se I_c em série de Taylor e torna-se apenas o primeiro termo:

$$(I_c)_i = (I_o)_i + \sum_{j=1}^m \delta x_j \frac{\partial K(I_c)_i}{\partial x_j} \quad (8)$$

em que x_j são os parâmetros posicionais e térmicos atômicos e $(I_o)_i$ é o valor calculado utilizando os parâmetros posicionais e térmicos aproximados.

A diferença entre as intensidades observadas e calculadas é dada por:

$$\Delta I = (I_{obs})_i - (I_{calc})_i = (I_{obs})_i - \left[(I_o)_i + \sum_{j=1}^m \delta x_j \frac{\partial K(I_c)_i}{\partial x_j} \right] \quad (9)$$

Substituindo a Eq. (9) na Eq. (6), nosso objetivo com o refinamento é determinar os δ que minimizem a equação resultante. Calculando-se inicialmente as derivadas de ϕ [Eq. (6)] em relação a todas as variáveis atômicas x_j , $j = 1, 2, 3, \dots, m$, obtemos:

$$\frac{d\phi}{dx_j} = 2 \sum_{i=1}^N w_i (I_{obs} - I_{calc})_i \frac{\partial K(I_{calc})_i}{\partial x_j} \quad (10)$$

Usando a Eq. (9) temos:

(11)

$$\frac{d\phi}{dx_j} = 2 \sum_{i=1}^N w_i \sum_{j=1}^m \delta x_j \frac{\partial K(I_{calc})_i}{\partial x_j} = 0$$

$$\text{pois, } \frac{\partial (I_o)_i}{\partial x_j} = 0 \quad \text{e } \frac{\partial (I_{obs})_i}{\partial x_j} = 0$$

Igualando as expressões (10) e (11), temos:

(12)

$$\sum_{i=1}^N w_i (I_{obs} - I_{calc})_i \frac{\partial K(I_{calc})_i}{\partial x_j} = \sum_{i=1}^N w_i \sum_{j=1}^m \delta x_j \frac{\partial K(I_{calc})_i}{\partial x_j}$$

$$\sum_{j=1}^m \delta x_j \frac{\partial K(I_{calc})_i}{\partial x_j} = 0$$

Para cada parâmetro x_j a refinar, escrevemos uma equação idêntica à (12), formando assim o sistema de "equações normais" do problema. Com a solução das equações normais, obtemos os valores δx_j , ou seja, ajustes positivos ou negativos que devem ser efetuados nos valores estimados inicialmente para os parâmetros x_j (correções no modelo da estrutura).

Repetimos ciclicamente o refinamento por mínimos quadrados usando em cada novo ciclo valores derivados no ciclo anterior, e terminamos o processo quando não houver mudança significativa nos valores dos parâmetros entre dois ciclos sucessivos (Rollet 1970).

Na prática, uma maneira quantitativa de avaliar a discordância consiste no cálculo do fator de discordância R :

$$R = \frac{\sum (I_o - I_c)}{\sum I_o} \quad \text{e } R_w = \frac{\sum w |I_o - I_c|^2}{\sum w |I_o|^2}$$

em que a somatória se estende sobre todas as reflexões.

MATERIAL DE ESTUDO

A florencita, mineral de fórmula $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, descoberta no início do século por Hussak & Prior (1900), foi encontrada em pegmatitos caulinizados nas adjacências da cidade de Bicas (MG). O mineral faz parte do grupo da crandallita, que, por sua vez, abrange 11 fosfatos e arsenatos hidratados, todos de simetria trigonal e isoestruturais entre si (Fleischer 1983). Trabalhos da literatura (Lefebvre & Gasparrini 1980) mostraram que o cério pode ser substituído por todos os demais elementos do grupo das terras raras, exceto o lutécio. Nessas condições, a natureza e o conteúdo de cada terra rara são variáveis dependendo da origem da florencita.

A florencita, objeto deste estudo, foi encontrada casualmente durante um mapeamento de pegmatitos realizado na região de Bicas (MG). No decorrer dos trabalhos de identificação dos constituintes minerais dos pegmatitos, observamos a existência de inúmeras fraturas nos blocos de quartzo preenchidas por uma crosta amarela delgada, que não pôde ser identificada por métodos expeditos. Um diagrama de pós obtido posteriormente indicou que o material correspondia ao mineral florencita. Tratando-se de uma espécie relativamente rara e pouco estudada do ponto de vista estrutural, o material em apreço foi utilizado em trabalhos de refinamento de estruturas cristalinas a partir de amostras policristalinas (Simone 1983).

Segundo Svisero *et al.* (1984), a florencita de Bicas ocorre sob a forma de crostas de espessuras milimétricas preenchendo fraturas nos blocos de quartzo hialino disseminados na massa caulizada do pegmatito. A cor é amarela tornando-se mais intensa nas regiões mais espessas; o brilho varia de vítreo a sedoso, e a dureza entre 5 e 6. A densidade 3,65, medida por equilíbrios sucessivos em solução de Clerici, concorda com o valor teórico 3,67 calculado a partir das dimensões da cela unitária. Ao microscópio polarizador os agregados fibrosos das crostas apresentam coloração amarela-clara e extinções ondulantes. Alguns monocristais de hábito pseudocúbico, raramente encontrados no centro das crostas, permitiram determinar outras características ópticas, tais como o caráter uniaxial positivo e os índices de refração $\epsilon = 1,70$ e $\omega = 1,69$, resultando uma birrefringência de 0,10. A origem da florencita de Bicas, a exemplo do que se observa em vários locais (Lefebvre & Gasparrini 1980), parece estar relacionada à alteração hidrotermal ou intemperica de monazitas primárias do pegmatito. A alteração da monazita colocaria em solução o fosfato e as terras raras nela presentes, os quais seriam reprecipitados posteriormente nas superfícies das fraturas do quartzo sob a forma de crostas finas acompanhando as irregularidades das fraturas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se uma câmara de Debye-Scherrer com diâmetro de 114,6 mm e radiação $\text{Cu K}\alpha$ filtrada por Ni ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As medidas das reflexões observadas no difratograma de pó da florencita estão dadas na Tab. 1, comparadas às da ficha ASTM correspondente. Pormenores relativos ao método de pó, incluindo preparação das amostras e interpretação dos diagra-

mas, podem ser encontrados em Azaroff & Buerger (1958) e Cullity (1965).

Tabela 1 – Medida das distâncias interplanares e avaliação visual das intensidades das raia do difratograma de pó da florencita comparadas aos dados da ficha ASTM

(hkl)	Florencita (neste trabalho)		Florencita ASTM	
	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)
101	80	5,67	90	5,63
003	5	5,37	...	...
110	60	3,49	70	3,48
104	10	3,36	10	3,37
113	100	2,93	100	2,93
202	30	2,82	20	2,83
006	30	2,70	40	2,71
024	40	2,43	50	2,42
211	30	2,26	20	2,28
107	60	2,20	70	2,19
116	70	2,16	80	2,16
300	10	2,09	...	...
214	20	1,98	20	1,99
018	55	1,93	...	...
303	70	1,88	80	1,88
125	10	1,87	...	...
220	60	1,74	60	1,74
208	5	1,69	10	1,68
306	10	1,62	20	1,62
042	20	1,48	50	1,48
226	30	1,46	40	1,46
321	10	1,38	10	1,38
309	10	1,35	20	1,34
410	10	1,32	20	1,32
143	30	1,27	50	1,28
327	40	1,19	60	1,19

Foram feitas quatro exposições com diferentes tempos a fim de se obter uma razoável precisão tanto na medida das reflexões fortes como das médias e fracas. Pelo microdensitômetro óptico automático de tambor rotatório, P-1000 da

Tabela 3 – Reflexões que contribuem para cada pico; intensidades integradas com desvios médios, fator de correção por absorção, intensidades relativas observadas e intensidades relativas calculadas. Os desvios das intensidades observadas são dados entre parênteses.

Pico	Reflexões Superpostas	I	Fator de Absorção	$I_{\text{corrigida}}$	I/I_0	$(I/I_0)_{\text{calc}}$
1	101,003	43,2 (9)	207,46	8.964 (186)	100 (2)	103,5
2	110, 104	4,4 (4)	123,80	540 (50)	6,0 (6)	6,0
3	021, 113, 015, 202	46 (6)	101,70	4.685	52 (7)	40,4
4	006	4,7 (6)	100,90	477 (60)	5,3 (7)	6,1
5	024	8,7 (6)	98,09	850 (98)	9 (1)	7,6
6	211, 205, 122, 107, 116	41 (2)	87,11	3.534 (174)	34 (2)	36,4
7	300, 214	8,2 (–)	75,65	619 (–)	6,9 (–)	6,4
8	018, 303, 125, 027	15,2 (27)	72,94	1.100 (200)	12 (2)	10,9
9	220	5,4 (10)	63,94	345 (64)	3,8 (7)	1,1
10	208, 131, 223, 312, 217, 306	36,9 (10)	57,72	2.120 (60)	23,6 (7)	24,1
11	315, 401, 042, 226, 404	19,2 (3)	49,91	960 (15)	10,7 (2)	12,4
12	321, 045, 232, 137, 309, 410	37,5 (3)	44,22	1.660 (13)	18,5 (3)	20,3
13	324, 318, 143, 235, 407	20,4 (1)	40,14	818 (4)	9,12 (4)	9,4
14	048, 051, 502, 327, 330	15,3 (1)	33,80	516 (–)	5,7 (–)	5,1

Optronics International Inc., foram feitas duas medidas repetidas da densidade de cada difratograma varrendo-se a área central do mesmo na região de 0 a 180 mm. As leituras foram feitas com feixe de luz de 25 μ m e um passo de 25 μ m na direção de 2 θ obtendo-se curvas como mostra a Fig. 1. A intensidade de cada pico foi tomada como igual ao valor médio das intensidades medidas em cada filme e o desvio foi calculado como a média dos desvios da medida em cada filme em relação ao valor médio. Estes resultados são apresentados na Tab. 2. As lacunas observadas na Tab. 2 correspondem a reflexões cujas intensidades eram muito fracas para ser medidas (nos filmes 2, 3 e 4), devido aos tempos de exposição progressivamente menores, ou a reflexões muito intensas (no filme 1) que saturaram o filme e que posteriormente puderam ser medidas quando os tempos de exposição foram menores (nos filmes 2, 3 e 4).

Tabela 2 – Intensidade média dos picos observados nos difratogramas obtidos com tempos de exposição decrescentes reduzida a uma mesma escala, intensidade média sobre os diferentes filmes e seu desvio médio.

Pico	I_1 Filme 1	I_2 Filme 2	I_3 Filme 3	I_4 Filme 4	$I_{\text{média}}$	$\sigma/I_{\text{média}}$
1	...	44,50	42,33	42,80	43,2	0,9
2	4,92	4,30	3,86	...	4,4	0,4
3	36,69	43,86	60,90	43,62	46,1	6,0
4	5,30	4,08	...	...	4,7	0,6
5	8,52	10,12	9,22	...	8,7	1,0
6	42,09	38,03	...	41,59	40,6	2,0
7	8,19	...	...	...	8,2	...
8	12,51	13,76	19,24	...	15,2	2,7
9	6,40	...	4,40	...	5,4	1,0
10	...	...	35,86	38,12	36,9	1,0
11	18,89	...	19,55	...	19,2	0,3
12	37,26	...	37,82	...	37,5	0,3
13	...	20,30	20,46	...	20,4	0,1
14	...	...	...	15,27	15,3	...

Com o arquivo de pontos armazenados foram avaliadas as intensidades integradas de 14 conjuntos de reflexões pelo

cálculo numérico, utilizando a sub-rotina QSF (1130 Scientific Sub-routine Package 1968), da IBM.

Na Tab. 3 temos os valores das intensidades integradas com os desvios médios σ_i entre parênteses e as intensidades integradas corrigidas pelo fator de absorção (*International Table for X-Ray Crystallography*, Vol. II, 1959), e radiação de fundo. Cada intensidade assim obtida corresponde a várias reflexões que se superpõem parcialmente e cuja separação é muito difícil por não se ter informação acerca do perfil de cada raia.

A florencita, da mesma forma que a goyazita, é trigonal e fornece o difratograma da Tab. 1; a indexação das raia foi feita por analogia com a goyazita. Na Tab. 4, apresentamos os dados cristalográficos da goyazita e a florencita.

Tabela 4 – Dados cristalográficos da florencita e da goyazita

Florencita	Goyazita
$a_0 = 6,964$ (3)	$a_0 = 7,021$ (3) Å
$b_0 = 6,964$ (3)	$b_0 = 7,021$ (3) Å
$c_0 = 16,318$ (7)	$c_0 = 16,505$ (15) Å
$\alpha = \beta = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ$
$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 120^\circ$
$V = 685,07$ Å ³	$V = 704,60$ Å ³
$Z = 3$	$Z = 3$
$d = 3,67$ g.cm ⁻³	$d = 3,22$ g.cm ⁻³
Grupo especial $R\bar{3}m$	Grupo especial $R\bar{3}m$

Os diferentes átomos da estrutura, com suas respectivas simetrias do grupo pontual, constam da Tab. 5.

Tabela 5 – Simetria de grupo pontual das posições ocupadas pelos diferentes átomos na florencita

Átomo	Simetria do grupo pontual	Coordenadas	Número de átomos por cela
Ce	$3m$	(0, 0, 0)	3
P	$3m$	(0, 0, z)	9
Al	$2/m$	(x, x, z)	6
O1	m	(x, x, x)	18
O2	m	(x, x, z)	18
OH	m	(x, x, z)	18

REFINAMENTO DA ESTRUTURA Como dados iniciais para o refinamento, foram utilizados os parâmetros posicionais dos átomos da goyazita (Kato *et al.* 1971), e o refinamento foi feito segundo as seguintes etapas:

1. Um ciclo inicial de refinamento do fator de escala a fim de ajustá-lo. Como resultado, obteve-se o fator de discordância $R = 20\%$
2. Quatro ciclos refinando as coordenadas posicionais dos átomos mais pesados, ou seja, o fósforo que ocupa a

Tabela 6 – Parâmetros posicionais da florencita e da goyazita

Florencita					Goyazita				
Átomo	x	y	z	B	Átomo	x	y	z	B
Ce	0,0	0,0	0,0	1,26 (13)	Sr	0,0	0,0	0,0	0,56 (2)
P	0,0	0,0	0,37 (8)	2,9 (6)	P	0,0	0,0	0,3083 (5)	0,6 (2)
Al	0,1667	-0,1667	-0,1667	2,9 (6)	Al	0,1677	-0,1667	-0,1667	0,5 (2)
O1	0,0	0,0	0,400 (1)	2,9 (6)	O1	0,0	0,0	0,402 (2)	1,7 (6)
O2	0,220(6)	-0,220 (6)	-0,058 (9)	2,9 (6)	O2	0,216(2)	0,216(2)	-0,0566(8)	1,4(3)
OH	0,11(1)	-0,11(1)	0,12(6)	2,9(6)	OH	0,1262(15)	-0,1262(15)	0,1366(8)	1,2(3)

posição (0, 0), o alumínio que ocupa a posição (x, z) e o fator de escala. O fator R caiu para 16%

3. Quatro ciclos refinando os parâmetros posicionais de todos os átomos e o fator de escala. O índice R foi de 13%.

Finalmente, foram feitos três ciclos refinando-se tanto os parâmetros posicionais como os fatores de temperatura isotrópicos que foram considerados iguais para os átomos de alumínio, fósforo e oxigênios, e diferente para o átomo de cério. Obteve-se um fator $R = 10\%$ e $R_w = 9\%$. Os valores finais dos parâmetros refinados estão na Tab. 6 juntamente com os parâmetros da goyazita.

Algumas impurezas, como as terras raras, La, Pr e Nd, podem estar presentes no mineral na posição do Ce (Svisero *et al.* 1984). O método de refinamento utilizado neste trabalho não possibilita a obtenção de melhores resultados levando-se em conta estas impurezas, uma vez que estas terras raras possuem números atômicos bastante próximos ao do Ce e, portanto, suas contribuições para o espalhamento diferem muito pouco desta terra rara. Na Tab. 3 apresentamos os valores das intensidades calculadas e observadas.

DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA A florencita, bem como a goyazita, mantém uma característica estrutural que é a formação de anéis de três octaedros que compartilham um vértice. O cátion central de cada octaedro é um Al^{3+} . Os vértices desses octaedros são quatro hidroxilas localizadas num plano aproximadamente paralelo ao plano (001) e dois oxigênios de PO_4^{3-} . Desse modo, os tetraedros do fosfato compartilham três de seus vértices com três octaedros diferentes. Como se vê na Fig. 2, o cátion Ce^{++} fica no centro de um icosaedro distorcido, compartilhando seis de seus vértices com hidroxilas dos octaedros de Al^{3+} e os outros seis com oxigênios dos tetraedros de fosfato.

Figura 2 – Poliedro de coordenação do Ce

Nas Tabs. 7 e 8 temos as distâncias e os ângulos interatômicos da florencita comparados aos da goyazita.

Tabela 7 – Principais distâncias interatômicas da florencita e da goyazita, em angstrom, com os desvios entre parênteses.

Florencita		Goyazita	
02-Ce	2,827(7)	02-Sr	2,788(12)
OH-Ce	2,47(9)	OH-Sr	2,729(12)
01-P	1,537(14)	01-P	1,555(28)
02-P	1,46(8)	02-P	1,522(11)
OH-Al	1,90(7)	OH-Al	1,896(11)
02-01	2,45(2)	02-01	2,519(25)
OH-01	2,82(2)	OH-01	—
02-Al	1,88(14)	02-Al	1,907(13)
02-02'	2,37(1)	02-02'	2,476(18)
OH-02	2,79(3)	OH-02	2,741(17)
OH-02'	2,55(2)	OH-02'	2,635(17)
OH-OH'	2,57(2)	OH-OH'	2,658(11)

Tabela 8 – Principais ângulos interatômicos da florencita e da goyazita, em angstrom, com os desvios entre parênteses.

	Florencita	Goyazita
02-P-02'	108,6(7)	110,11(61)
02-P-01	110,5(4)	110,10(56)
02-Al-OH	98,9(5)	92,24(52)
02-Al-OH	81,1(4)	87,71(48)
OH-Al-OH'	107,1(5)	91,00(45)
OH-Al-OH''	102,8(6)	89,00(45)
P-02-Al	130,4(9)	128,38(87)

As distâncias interatômicas de Ce-O(2) = 2,817 Å (66) e Ce-OH = 2,472 Å (86) estão dentro dos valores esperados tabelados, em que temos Ce-O = 2,18-2,82(±6) Å (*International Table for X-Ray Crystallography*, Vol. III, 1962).

Em torno do Al³⁺, temos quatro hidroxilas e dois oxigênios de PO₄³⁻, resultando numa coordenação octaédrica. As distâncias Al-OH = 1,896 (75) Å e Al-O(2) = 1,887(141) Å estão dentro do valor tabelado, ou seja, Al-OH = 1,85-1,98(3) Å (*International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, 1962).

Os octaedros de Al³⁺ ligam-se compartilhando um vértice de hidroxila formando anéis de três octaedros, sendo que um deles é comum aos dois anéis. Na Fig. 3 podemos ver

que os grupos de tais anéis compartilhando um vértice formam camadas que se estendem ao longo da direção 100, repetindo-se na direção 001.

Figura 3 – Visão em perspectiva do empacotamento molecular

A coordenação em torno do fósforo é tetraédrica distorcida e corresponde à simetria do grupo pontual 3m. O oxigênio O (2) ocupa a posição especial *m* dentro deste grupo pontual, o que resulta em três distâncias P-O(2) = 1,46(8) Å e uma distância P-O(1) = 1,53(14) Å, compatíveis com os valores tabelados, ou seja, P-O = 1,43-1,68(5) Å.

Os oxigênios O (1) dos tetraedros de fóstato ligam-se à hidroxila OH dos grupos octaédricos de Al através de pontos de hidrogênio, resultando numa distância O(1)-OH = 2,827 (5) Å.

CONCLUSÃO Analisando os dados estruturais obtidos no refinamento do mineral florencita e comparando-os com os da goyazita, podemos confirmar o isomorfismo estrutural entre os respectivos minerais.

Os resultados aqui apresentados mostram também que, quando substâncias de interesse não se apresentam sob a forma monocristalina, como é o caso de muitos minerais, suas estruturas podem ser refinadas de forma satisfatória utilizando-se a técnica usada para a florencita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZOROFF, L.V. & BUERGER, M.J. - 1958 - *The powder method*. New York, McGraw-Hill, 342 p.
- CULLITY, B.D. - 1965 - *Elements of X-ray diffraction*. Reading, Addison-Wesley, 514 p.
- FLEISCHER, M. - 1983 - *Glossary of mineral species*. Tucson, Mineralogical Records, 201 p.
- HUSSAK, E. & PRIOR, G. - 1900 - On florencite, a new hydrated phosphate of aluminum and the cerium earths, from Brazil. *Min. Mag.*, 12:244-248.
- IBM - 1967/1968 - *QSF-Scientific Sub-routine Package (1130-Cru-02X)*. Programmer's Manual, New York, 191 p.
- INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY - 1959 - *International Tables for X-ray Crystallography*. Birmingham, Vol. II, Kynoch Press, 444 p.
- INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY - 1962 - *International Tables of X-ray Crystallography*. Birmingham, Vol. III, Kynoch Press, 362 p.
- KATO, T. et al - 1971 - The crystal structures of goyazite and woodhouseite. *Neues Jahrb. f. Mineral.*, 6:241-247.
- LEFEBVRE, J.J. & GASPARRINI, C. - 1980 - Florencite, an occurrence in the Zairian copperbelt. *Can. Mineral.*, 18: 301-311.
- RIETVELD, H.M. - 1969 - A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2: 65-71.
- ROLLET, J.S. - 1970 - Least-squares procedures in crystal structures analyses. In: AHMED, F.R. (Ed.), *Crystallographic Computing*. Copenhagen, Munksgaard, p. 167-181.
- SIMONE, C.A. - 1983 - Refinamento de estruturas cristalinas por difração de raios X pelo método de mínimos quadrados utilizando dados de amostras policristalinas. São Carlos, Inst. Fis. Química USP, Campos de São Carlos, 170 p. (Tese de Mestrado).
- SVISERO et al. - 1984 - Mineralogia da ocorrência de florencita do município de Bicas, Minas Gerais. In: CONGR. BRAS. GEOL., 33, Rio de Janeiro, 1984. *Anais...*, Rio de Janeiro SBG, v. 9, p. 4434-4445.
- STOUT, G.H. & JENSEN, L.H. - 1968 - *X-ray structures determination. A practical guide*. New York, The MacMillan Co., 467 p.
- WILL, G. - 1979 - POWLS: a powder least-squares program. *J. Appl. Cryst.*, 12: 483-485.
- WILL, G. - 1980 - *POWLS-60, program for refinement of powder diffraction data*. Julich, Zentralbibliothek der Kernforschungsanlage Julich GmbH, 36 p.

MANUSCRITO

Recebido em 28 de janeiro de 1985

Revisão aceita em 28 de outubro de 1985