UEMS



A cristalografia e técnicas analíticas na descoberta de novos minerais no Brasil do século XXI

Marcelo B. Andrade¹*, Andrezza A. Azzi², Daniel Atencio²

¹Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CEP: 13566-590, São Carlos, SP, Brasil. ²Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, CEP: 05508-080, São Paulo, SP, Brasil. *e-mail: mabadean@usp.br

DOI: https://doi.org/10.30609/jeti.v4i03.12787

‡‡

Abstract. This article discusses Crystallography and the processes involved in the discovery of new Brazilian mineral species at the beginning of the 21st century. The considerable increase in the number of minerals described represents a turning point intrinsically associated with the efforts of many researchers who have directed their research areas to crystallography and mineralogy, together with advances in several analytical techniques. X-ray diffraction (powder and single-crystal), neutrons, electrons and software for structural refinements have leveraged the characterization of minerals; moreover, the impressive evolution of spatial resolution, accuracy, precision, and detection limits for analyses of chemical composition by scanning electron microscopes and electron microprobes have increased both determination and discovery of new minerals. Data on menezesite, the first natural heteropolyniobate, were first published in 2008, and by 2000, all Brazilian minerals had totaled 36 species. In the 21st century, 38 new minerals have been discovered in Brazil and approved by the International Mineralogical Association (IMA), and 5703 mineral species are currently known (May 2021). Technological advances, such as construction of new synchrotron light sources, will enable investigations on increasingly smaller crystals (e.g., nanoparticles), which will cross new frontiers of knowledge.

Keywords: New minerals; crystallography; crystal structure; analytical techniques: Raman spectroscopy.

Resumo.Neste trabalho é feita uma abordagem sobre a cristalografia e o processo de descobertas de minerais no Brasil no início do século XXI. O considerável aumento do número de minerais descritos representa um ponto de inflexão que está intrinsicamente associado ao empenho de muitos pesquisadores que direcionaram suas áreas de pesquisa à cristalografia e à mineralogia, em conjunto com o avanço de diversas técnicas analíticas. A utilização das técnicas de difração de raios X (pó e monocristal), nêutrons, elétrons e o avanço de programas de computador associados ao refinamento de estrutura cristalina trouxeram a caracterização de minerais a um novo patamar. Além disso, a impressionante evolução da resolução espacial, acurácia, precisão e limites de detecção nas análises de composição química por microscópio eletrônico de varredura e microssonda eletrônica culminaram com a expansão da redeterminação e descoberta de novos minerais. O primeiro heteropoliniobato natural, a menezesita, teve seus dados publicados em 2008. Até o ano 2000, todos os minerais-tipo brasileiros totalizavam 36 espécies. No século 21, já foram descobertos 38 novos minerais no Brasil, aprovados pela Associação Mineralógica Internacional (IMA). Atualmente, são conhecidas 5703 espécies minerais (maio de 2021). Além disso, avanços tecnológicos, como a construção de novas fontes de luz sincrotron, permitirão a investigação de cristais cada vez menores, como nanopartículas, que ultrapassarão novas fronteiras do conhecimento.

†

Palavras-chave: Novos minerais; cristalografia; estrutura cristalina; técnicas analíticas, espectroscopia Raman.

1. Introdução

Mineral é uma substância química sólida (exceto o mercúrio), cristalina (quase sempre), formada por processos "geológicos" (basicamente formação, modificação ou alteração de rochas), na Terra ou fora dela, e de origem inorgânica (mas nem sempre totalmente inorgânica). A bojarita, Cu₃(N₃C₂H₂)₃(OH)Cl₂·6H₂O, é um exemplo de mineral que forma uma rede metalorgânica (metal organic framework, MOF) encontrado em um depósito de guano na província de Iquique, Chile [1]. Cada espécie mineral pode ser representada por uma fórmula química, que simplifica sua composição química, e por uma estrutura cristalina, ou seja, a organização de seus átomos. A cristalografia é a ciência que estuda a estrutura cristalina e as propriedades cristalográficas de minerais e demais compostos cristalinos. É uma ciência que lida com uma grande quantidade de informações numéricas e convenções, para que pessoas do mundo todo usem as mesmas orientações a

respeito da solução e refinamento da estrutura cristalina em geral são organizadas num formato padrão, Crystallographic Information File – CIF [3]. Cada mineral possui um (e somente um!) nome.

Existe uma sociedade, a IMA, Associação Mineralógica Internacional, que inclui a CNMNC, Comissão de Novos Minerais, Nomenclatura e Classificação, a qual controla e organiza as regras de nomenclatura mineralógica. São conhecidas atualmente 5703 espécies minerais (maio de 2021). Este número cresce continuamente, com a descoberta de minerais que ainda eram desconhecidos. Mais de 100 minerais novos (isto é, desconhecidos pela ciência) são descritos anualmente.

Destas 5703 espécies minerais, apenas 74 foram descritas pela primeira vez a partir de amostras do Brasil. Neste trabalho, são apresentadas as 38 espécies minerais brasileiras que foram completamente caracterizadas e aprovadas pela Associação Mineralógica Internacional no século XXI. Para caracterizar um mineral, seja ele novo ou não, são utilizadas diversas técnicas analíticas no sentido de verificar sua composição química e estrutura cristalina.

2. Técnicas analíticas

O estudo de minerais e materiais inspirados nas estruturas dos minerais envolvem a aplicação de diversas técnicas analíticas. A difração de raios X e nêutrons (método do pó e do monocristal), microscopia eletrônica de varredura, difração de elétrons retroespalhados, microssonda eletrônica, espectroscopia Raman e no infravermelho, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, entre outros, desempenham um papel importante na determinação da estrutura cristalina e composição química dos minerais. Os resultados dessas diversas técnicas combinadas desafiam o conhecimento científico a elucidar o arranjo atômico dos elementos químicos na estrutura mineral.

Os resultados das análises estruturais dos minerais nos ajudam a compreender os processos de formação, cristalização e evolução dos minerais, rochas e jazidas, de grande importância econômica para a indústria.

É fundamental obter resultados detalhados da química e estrutura dos minerais que sirvam de base para a engenharia de novos materiais contendo propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas e ópticas singulares, que permitam sua utilização na indústria de alta tecnologia. Além disso, cristais de pequenas dimensões, ou materiais de estruturas desordenadas e aperiódicas poderão ser finalmente investigados devido ao desenvolvimento

da capacidade computacional de processamento de dados e a construção de novas fontes de luz síncrotron de quarta geração como o Sirius, construído na cidade de Campinas, em São Paulo. Como exemplo, podemos citar o estudo recente envolvendo a determinação detalhada da estrutura cristalina da moganita, um polimorfo de SiO₂, por meio de difração de raios X de pó de alta resolução utilizando radiação síncrotron. Essa foi a solução encontrada pois os nanocristais de moganita não apresentavam dimensões suficientes para análises de difração de raios X por monocristal convencional [4].

Geralmente, o caminho utilizado para a caracterização ou descrição de um novo mineral segue a ordem das técnicas abaixo mencionadas:

2.1 Difração de raios X de pó

O método do pó possibilita a identificação e caracterização de fases minerais mono ou policristalinas e fornece informações sobre as dimensões da cela unitária. O difratograma coletado, contém informações dos planos de átomos e seus espaçamentos, e pode ser interpretado com o auxílio de uma base de dados de referência de difração de pó. Minerais isoestruturais possuem estruturas cristalinas semelhantes, mas diferem quanto à composição química, caso da halita (NaCl) e da galena (PbS) que pertencem ao grupo espacial Fm3m (#225). Como os raios atômicos dos elementos químicos e as ocupações dos sítios cristalográficos variam, é possível distinguir os difratogramas pois as posições das reflexões estarão deslocadas.

2.2 Difração de raios X por monocristal

Este método não é destrutivo e sempre é o preferido quando se tiver acesso a um monocristal de qualidade, em geral entre 100 e 40 µm. Depois de determinadas as dimensões da cela unitária e coletados os dados de difração, a solução da estrutura é obtida geralmente por métodos diretos, Patterson ou charge flipping [5]. A próxima etapa consiste no refinamento dos parâmetros da estrutura, como as ocupações das posições cristalográficas, os parâmetros térmicos e as distâncias e ângulos de ligação. O conhecimento da composição química do mineral é bastante importante nesta etapa. Posteriormente, há a preparação do arquivo CIF e a validação da estrutura cristalina refinada utilizando programas como o checkCIF disponibilizado gratuitamente pela International Union of Crystallography (https://checkcif.iucr.org/).

2.3 Difração de nêutrons

É uma técnica complementar à difração de raios X, onde é muito difícil determinar as posições cristalográficas de átomos leves como hidrogênio em sistemas contendo elementos pesados. Além disso, o processo de espalhamento de nêutrons não depende do número de elétrons do elemento e sim da interação com o núcleo. No processo de caracterização da hidroxicalciomicrolita, (Ca,#)₂Ta₂O₆(OH), foi fundamental a utilização de difração de nêutrons para determinar a posição dos átomos de hidrogênio num sistema contendo um elemento tão pesado quanto o tântalo [6].

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É utilizada para fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os elementos químicos presentes no mineral analisado com resolução em energia da ordem de 100 eV e espacial de até 1 nm nos equipamentos mais sofisticados. Baseado em conceitos de cristaloquímica, é possível estabelecer relações entre a composição química obtida e a estrutura cristalina do mineral e obter uma fórmula química simplificada. Se um mineral já era esperado, mas há divergências na porcentagem dos elementos na fórmula química, ou ainda diferentes elementos químicos são encontrados, o próximo passo é uma análise química de maior precisão.

2.5 Microssonda Eletrônica (ME)

Uma de suas grandes vantagens em relação ao MEV é sua alta resolução em energia, da ordem de 10 eV. Isto permite uma determinação quantitativa da composição química das amostras muito mais precisa e permite a detecção de elementos em concentrações extremamente baixas, partes por milhão (ppm). Essa análise é importantíssima para a caracterização de novos minerais. Por exemplo, na determinação de espécies minerais pertencentes ao supergrupo do pirocloro, é imprescindível determinar o íon dominante em cada posição cristalográfica da estrutura [7].

2.6 Espectroscopia Raman

É uma técnica que permite a identificação e caracterização estrutural de minerais, além de não exigir uma preparação prévia da amostra. Um laser de determinado comprimento de onda incide na amostra e é espalhado inelasticamente com um comprimento de onda distinto do original (espalhamento Stokes ou anti-Stokes). Nesse processo há uma variação da polarizabilidade da molécula, ou seja, uma deformação da nuvem eletrônica.

Como consequência, é possível coletar um espectro característico da amostra que funciona como uma identidade (fingerprint) da espécie mineral. No caso dos sólidos, onde muitas vezes não há moléculas associadas, os modos vibracionais ativos podem ser determinados pelo método da correlação - análise de fator de grupo [8, 9]. As espécies minerais também podem ser identificadas com o auxílio de bases de dados Raman como a mantida pela Universidade do Arizona através do projeto RRUFF (<u>https://rruff.info/</u>) que disponibiliza os dados de algumas das 38 espécies minerais brasileiras caracterizadas neste século: menezesita, manganoeudialita, fluor-elbaíta, fluorcalciomicrolita, correianevesita, hidroxicalciomicrolita, fluorlamprofilita, waimirita-(Y), lefontita, wilancookita e parisita-(La).

2.7 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Diferentemente do Raman onde ocorre um processo de espalhamento, na espectroscopia no infravermelho ocorre uma mudança no momento de dipolo elétrico e um consequente processo de absorção da radiação onde a molécula é transferida para um estado excitado (vibracional). Essa técnica é complementar à espectroscopia Raman, já que dependendo da simetria da molécula ou do cristal podemos ter modos vibracionais ativos apenas no infravermelho (IV) ou no Raman devido as regras de seleção, esse é o caso para estruturas centrossimétricas.

Uma das vantagens deste tipo de espectroscopia em relação as análises por MEV e ME é que ela pode nos dar informação estrutural sobre elementos leves como H e C. Como exemplo, pode-se citar a verificação da presença da água estrutural, H₂O, na caracterização da hidrokenomicrolita [10] e da manganoeudialita [11].

2.8 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD, do inglês Electron Backscattered Diffraction)

Antes do desenvolvimento da difração de elétrons retroespalhados (EBSD), uma das técnicas mais utilizadas era a difração de elétrons de feixe convergente (CBED, do inglês Convergent Beam Electron Diffraction) e que exigia uma preparação bastante sofisticada de amostras transparentes para as análises [12].

A EBSD vem se tornando uma técnica praticamente padrão na identificação das fases e orientações em cristais cujas dimensões são inferiores a 30 micrômetros.

A informação em EBSD é obtida a partir da interação entre os elétrons e a amostra que resultam nos padrões de difração retroespalhados de Kikuchi que são processados, indexados e então comparados com uma base de dados de estruturas [13].

Um dos meteoritos mais investigados nos últimos tempos é o meteorito condrito carbonáceo (CV3) Allende, que caiu no México em 1969. Atualmente, são 19 novas espécies minerais identificadas. O mais recente mineral caracterizado foi a kaitianita, $Ti^{3+}_2Ti^{4+}O_5$. Esse óxido de titânio cujos cristais têm dimensões inferiores a 4 µm teve sua estrutura e parâmetros de cela determinados por EBSD [14].

2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM¹)

É utilizada para visualizar e investigar a estrutura cristalográfica dos minerais em escala atômica. Apresenta alta sensibilidade e fornece informações sobre a estrutura eletrônica e composição química de nanoestruturas onde pequenas variações podem implicar em importantes mudanças nas propriedades dos materiais. É uma técnica essencial no estudo de argilominerais e minerais do grupo das micas que são importantes constituintes dos solos. Recentemente, as técnicas HRTEM, EBSD e espectroscopia Raman foram utilizadas em conjunto para caracterizar um novo mineral cujos cristais tinham dimensões inferiores a 10 μ m. A nataliakulikita, Ca₄Ti₂(Fe³⁺,Fe²⁺)(Si,Fe³⁺,Al)O₁₁, foi caracterizada como pertencente ao grupo espacial Pnma (#62) e com parâmetros de cela *a* = 5.254, *b* = 30.302, *c* = 5.488 Å e *V* = 873.7 Å³ [15].

3. Minerais novos do Brasil

Além de toda tecnologia envolvida, a descoberta de um novo mineral é um evento bastante peculiar e depende da atividade geológica, interações das rochas com fluidos e, em alguns casos, até de reações com material orgânico. Algumas regiões na crosta terrestre são privilegiadas no conteúdo e diversidade mineralógica e são essas regiões onde muitas das novas espécies minerais foram encontradas. Na península de Kola, na Rússia, por exemplo, foram descobertas mais de 200 novas espécies minerais. Em Poços de Caldas, Minas Gerais, apesar de até o momento apenas dois novos minerais terem sido descobertos, é possível encontrar muitos desses 200 minerais descobertos em Kola, por se tratar de rochas

¹ do inglês High Resolution Transmission Electron Microscopy.

semelhantes. Contudo, o mérito não é apenas do local que oferece as melhores condições geológicas, mas sim da quantidade e continuidade de cientistas empenhados a procurar e estudar novos minerais, o que faz toda a diferença para se descrever novas espécies minerais. O pegmatito Sapucaia, em Galileia, Minas Gerais, tem menor diversidade mineralógica se comparado a Poços de Caldas. Porém, nove espécies minerais foram descobertas lá (frondelita, faheyíta, moraesita, barbosalita, tavorita, ruifrancoíta, arrojadita-(PbFe), jahnsita-(MnMnMg) e jahnsita-(NaMnMg)). A mina de Jacupiranga, em Cajati, São Paulo, com cinco novas espécies (zirkelita, quintinita, menezesita, pauloabibita e melcherita) é outro exemplo.

A maior parte dos estudos envolvendo novos minerais é desenvolvida nas universidades e museus. A preservação das amostras em um museu de referência é fundamental, pois propicia a possibilidade de checagem dos dados e até mesmo novos estudos, conforme o avanço das técnicas analíticas progridem ou mudanças sejam feitas nas definições das regras de nomenclatura e classificação de espécies e grupos minerais.

Para melhor situar a respeito da cristalografia e das descobertas minerais do Brasil neste século, dentre os 38 minerais descritos, 33 são isoestruturais a outros minerais ou compostos sintéticos já descritos na ocasião de sua descoberta, ou já existiam equivalentes sintéticos descritos para alguns deles. Mesmo assim, a maioria deles teve sua estrutura cristalina estudada, revelando-se detalhes adicionais. Por exemplo, podem-se destacar a menezesita, a parisita-(La) e a hidroxicalciomicrolita.

Espécie mineral	Fórmula	Sistema cristalino	Publicação
coutinhoíta	$(\Box, \#)_2(UO_2)_2Si_5O_{13}.4H_2O$	monoclínico	[16]
lindbergita	$Mn^{2+}(C_2O_4)\cdot 2H_2O$	monoclínico	[17]
oxikinoshitalita	BaMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ O ₂	monoclínico	[18]
kalungaíta	PdAsSe	cúbico	[19]
matioliíta	NaMgAl ₅ (PO ₄) ₄ (OH) ₆ ·2H ₂ O	monoclínico	[20]
atencioíta	$Ca_{2}Fe^{2+}Mg_{2}Fe^{2+}_{2}Be_{4}(PO_{4})_{6}(OH)_{4}\cdot 6H_{2}O$	triclínico	[21]
arrojadita-(PbFe)	$PbFe^{2+}Na_2CaFe^{2+}{}_{13}Al(PO_4){}_{11}(PO_3OH)(OH)_2$	monoclínico	[22]
ruifrancoíta	$Ca_2\square_2Fe^{3+}_4Be_4(PO_4)_6(OH)_6\cdot 4H2O$	monoclínico	[23]
guimarãesita	$Ca_2(\Box Zn)Zn_4Be_4(PO_4)_6[(OH)_4(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$	monoclínico	[24]
menezesita	$(\Box, Ba, K)_{12}(\Box, Mg)_3 Zr_4 (BaNb_{12}O_{42}) \cdot 12H_2O$	cúbico	[25]
brumadoíta	$Cu_3(Te^{6+}O_4)(OH)_4 \cdot 5H_2O$	monoclínico	[26]
manganoeudialita	$Na_{14}Ca_6Mn^{2+}_3Zr_3[Si_{26}O_{72}(OH)_2]Cl_2\cdot 4H_2O$	trigonal	[11]
ferroqingheiíta	NaNaFe ²⁺ (MgAl)(PO ₄) ₃	monoclínico	[27]
hidroxicalcioromeíta	(Ca,#) ₂ Sb ⁵⁺ ₂ O ₆ (OH)	cúbico	[7]
carlosbarbosaíta	$(UO_2)_2Nb_2O_6(OH)_2 \cdot 2H_2O$	ortorrômbico	[28]
jacutingaíta	Pt ₂ HgSe ₃	trigonal	[29]
fluor-elbaíta	Na(Li _{1.5} Al _{1.5})Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₃ F	trigonal	[30]

Tabela 1. Espécies minerais brasileiras caracterizadas no século XXI

hidrokenomicrolita	(□,#) ₂ Ta ₂ O ₆ (H ₂ O)	Cúbico e trigonal	[10]	
fluorcalciomicrolita	(Ca,#) ₂ Ta ₂ O ₆ F	cúbico	[31]	
pauloabibita	NaNbO ₃	trigonal	[32]	
cesarferreiraíta	$Fe^{2+}Fe^{3+}_{2}(AsO4)_{2}(OH)_{2}\cdot 8H_{2}O$	triclinico	[33]	
correianevesita	$Fe^{2+}Mn^{2+}_{2}(PO_{4})_{2}\cdot 3H_{2}O$	ortorrômbico	[34]	
almeidaíta	$PbZn_2(Mn^{2+},Y)(Ti,Fe^{3+})_{18}O_{37}(OH,O)$	trigonal	[35]	
hidroxicalciomicrolit	$(C_2 \#)_2 T_{22} O_{\ell}(OH)$	cúbico	[6]	
a	$(Ca,\pi)_2$ 1 $a_2O_6(O11)$	cubico	[0]	
fluorlamprofilita	$Na_3(SrNa)Ti_3(Si_2O_7)_2O_2F_2$	monoclinico	[36]	
waimirita-(Y)	YF_3	ortorrômbico	[37]	
lefontita	$Fe^{2+}_2Al_2Be(PO_4)_2(OH)_6$	ortorrômbico	[38]	
jeffbenita	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	tetragonal	[39]	
melcherita	$(Ba,K)_2(Na,Ca)_2Mg(Nb_6O_{19})\cdot 6H_2O$	trigonal	[40]	
hidroxikenopirocloro	(□,#) ₂ Nb ₂ O ₆ (OH)	cúbico	[41]	
wilancookita	$(Ba,K,Na)_8(Ba,Li,\Box)_6Be_{24}(PO_4)_{24}\cdot 32H_2O$	cúbico	[42]	
parisita-(La)	$CaLa_2(CO_3)_2F_2$	monoclinico	[43]	
brandãoíta	BeAl ₂ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ ·4H ₂ O	triclinico	[44]	
jahnsita-(MnMnMg)	Mn ²⁺ Mn ²⁺ Mg ₂ Fe ³⁺ ₂ (PO ₄) ₄ (OH) ₂ ·8H ₂ O	monoclínico	[45]	
jahnsita-(NaMnMg)	$(Na,Ca)Mn^{2+}(Mg,Fe^{3+})_2Fe^{3+}_2(PO_4)_4(OH)_2\cdot 8H_2O$	monoclínico	[46]	
breyíta	CaCa ₂ Si ₃ O ₉	triclinico	[47]	
ellinaíta	$\rm CaCr^{3+}{}_2O_4$	ortorrômbico	[48]	
oxicalciomicrolita	$Ca_2Ta_2O_6O$	cúbico	[49]	
Fonte: [50]				

A menezesita é o primeiro heteropoliniobato natural (Figura 1), isoestrutural com o composto sintético $Mg_7[MgW_{12}O_{42}](OH)_4 \cdot 8H_2O$ estudado por Günter [51]. Heteropoliânions são aglomerados carregados negativamente formados de octaedros MO_6 , onde M é um metal de transição, e um heteroátomo localizado no interior do grupo. Os octaedros compartilham vértices e arestas. A geometria, composição e carga desses aglomerados são muito variadas. Heteropoliânions têm sido empregados em uma gama de aplicações que incluem drogas inorgânicas imobilizantes de vírus (incluindo o vírus da AIDs), catalisadores homogêneos e heterogêneos, materiais eletro-ópticos e eletrocrômicos, ligas metálicas, proteínas, e como blocos de construção para nanoestruturação de materiais.

A parisita-(La) é o equivalente de La da parisita-(Ce). Apesar de não ter sido possível obter cristal adequado para determinação de sua estrutura cristalina por difração de raios X de monocristal, a difração de elétrons de feixes convergentes (CBED) sob microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*HRTEM*) indicaram simetria monoclínica (pseudo-trigonal) e ausências sistemáticas compatíveis com os grupos espaciais C2 (#5),Cm (#8), C2/m (#12), diferentemente do que ocorre com a parisita-(Ce), C2/c (#15) e Cc (#9) citados por [52].

A hidroxicalciomicrolita é um mineral do grupo da microlita, supergrupo do pirocloro, mas o estudo de sua estrutura revelou um grupo espacial diferente de todos os outros

minerais do grupo, P4₃32 (#212), ao invés de Fd3m (#227). A redução da simetria deve-se ao ordenamento de longo alcance de Ca e vacâncias nos sítios A [6].

Quatro minerais (carlosbarbosaíta, jeffbenita, melcherita e brandãoíta) revelaram estruturas cristalinas novas, isto é, desconhecidas anteriormente. Dentre eles, merece destaque a melcherita, o segundo hexaniobato de origem natural. Hexaniobatos são aglomerados carregados negativamente formados por seis octaedros MO₆, onde M é um metal de transição. Os octaedros compartilham arestas, formando um super-octaedro.

Apenas um dos minerais descritos, a brumadoíta, não teve sua estrutura cristalina determinada, pois não são disponíveis monocristais de dimensões adequadas, e seu padrão de difração de raios X não apresenta semelhanças com nenhum composto já descrito, não permitindo refinamento a partir de difração de pó.



Figura 1. Estrutura cristalina da menezesita $Ba_2MgZr_4(BaNb_{12}O_{42})$.12H₂O visualizada a partir do arquivo CIF pelo software VESTA [53]. Cristal isométrico, classe diploidal, grupo espacial Im $\overline{3}$ (#204), a = 13,071(1) Å, Z = 2, V = 2205,63 Å [25].

4. Considerações finais

A descoberta de novos minerais depende de muitos fatores. Um mineral novo pode ser descoberto durante o estudo de rochas coletadas no campo por um pesquisador. Pode também ser descoberto a partir de amostras de um colecionador de minerais [54]. Colecionadores curiosos muitas vezes encaminham seus minerais para que sejam identificados em institutos de ensino e pesquisa. A leitura atenta de artigos científicos é muito importante. Existem muitos minerais apenas parcialmente descritos, às vezes sem

nome, ou com problemas perceptíveis nas características cristalográficas e/ou químicas registradas. Estes minerais precisam ser reestudados e caracterizados adequadamente. Podem-se buscar minerais deste tipo no campo, em museus ou em coleções particulares. Os museus de minerais são uma fonte muito importante de materiais para estudo.

Infelizmente, o Brasil conta com pouquíssimos mineralogistas e pesquisadores engajados no estudo detalhado de minerais. Isso faz com que muitos minerais que poderiam ter sido descritos pela primeira vez no Brasil sejam descobertos em outras localidades no mundo. E ainda, que minerais novos do Brasil sejam frequentemente descritos por estrangeiros.

Obviamente, também são necessários laboratórios com equipamentos adequados, novas fontes de luz sincrotron, com capacidade de lidar com minerais de dimensões cada vez menores, em escala nanométrica, cujas propriedades ainda precisam ser desvendadas.

Agradecimentos

MBA agradece a FAPESP (processo 2013/03487-8), ao Centro de Caracterização de Espécies Minerais (CCEM) e ao Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural (LAMUCRES) do IFSC-USP pelo investimento e infraestrutura disponibilizada na investigação de novos minerais. DA agradece a Fapesp (processos 2014/50819-9 e 2019/23498-0), ao CNPq (bolsa de produtividade em pesquisa). AAA agradece a Fapesp (processos 2015/26689-0 e 2017/25426-1).

Referncias Bibliográgicas

[1] Chukanov, N.V.; Möhn, G.; Zubkova, N.V.; Ksenofontov, D.A.; Pekov, I.V.; Agakhanov, A.A.; Britvin, S.N. and Desor, J. Bojarite, $Cu_3(N_3C_2H_2)_3(OH)Cl_2 \cdot 6H_2O$, a new mineral species with a microporous metal–organic framework from the guano deposit at Pabellón de Pica, Iquique Province, Chile. *Mineralogical Magazine*, 1-7, 2020.

[2] Atencio, D. e Azzi, A.A. Sistemas Cristalinos: nomenclatura e convenções. *Terrae Didatica*, 13-3, 279-285, 2017.

[3] Brown, I.D. CIF (Crystallographic Information File): a standard for crystallographic data interchange. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 101(3), 341, 1996.

[4] Lee, S.; Xu, H.; Xu, H.; and Neuefeind, J. Crystal Structure of Moganite and Its Anisotropic Atomic Displacement Parameters Determined by Synchrotron X-ray Diffraction and X-ray/Neutron Pair Distribution Function Analyses. *Minerals*, 11(3), 272, 2021.

[5] Giacovazzo, C. Phasing in crystallography: a modern perspective. Oxford University Press, 2014.

[6] Andrade, M.B.; Yang, H.; Atencio, D.; Downs, R.T.; Chukanov, N.V.; Lemée-Cailleau, M.H.; Persiano, A.I.C.; Goeta, A.E. and Ellena, J. Hydroxycalciomicrolite, Ca_{1.5}Ta₂O₆(OH), a new member of the microlite group from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 81, 555-564, 2017.

[7] Atencio, D.; Andrade, M.B.; Christy, A.G.; Gieré, R. and Kartashov, P.M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *Canadian Mineralogist*, 48, 673-698, 2010.

[8] Fateley, W.G. and Dollish, F.R. Infrared and Raman selection rules for molecular and lattice vibrations: the correlation method. John Wiley & Sons, 1972.

[9] Rousseau, D. L.; Bauman, R. P. and Porto, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 10(1), 253-290, 1981.

[10] Andrade, M.B.; Atencio, D.; Chukanov, N.V. and Ellena, J. Hydrokenomicrolite, $(\Box, H_2O)_2Ta_2(O,OH)_6(H_2O)$, a new microlite-group mineral from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil. *American Mineralogist*, 98, 292-296, 2013.

[11] Nomura, S.F.; Atencio, D.; Chukanov, N.V.; Rastsvetaeva, R.K.; Coutinho, J.M.V. and Karipidis, T.K. Manganoeudialyte – a new mineral from Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Zapiski Vserossiiskogo Mineralogicheskogo Obshestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 139(4), 35-47, 2010.

[12] Vijayalakshmi, M.; Saroja, S. and Mythili, R. Convergent beam electron diffraction— A novel technique for materials characterization at sub-microscopic levels. *Sadhana*, 28(3-4), 763-782, 2003.

[13] Schwartz, A. J.; Kumar, M.; Adams, B. L. and Field, D. P. (Eds.). Electron backscatter diffraction in materials science. New York: Springer, 2009.

[14] Ma, C. and Beckett, J.R. Kaitianite, $Ti^{3+}_2Ti^{4+}O_5$, a new titanium oxide mineral from Allende. *Meteoritics & Planetary Science*, 56(1), 96-107, 2021.

[15] Sharygin, V. V.; Yakovlev, G. A.; Wirth, R.; Seryotkin, Y. V.; Sokol, E. V.; Nigmatulina, E. N.; Karmanov, N. S. and Pautov, L. A. Nataliakulikite, Ca₄Ti₂(Fe³⁺,Fe²⁺)(Si,Fe³⁺,Al)O₁₁, a new perovskite-supergroup mineral from hatrurim basin, Negev desert, Israel. *Minerals*, 9(11), 700, 2019.

[16] Atencio, D.; Carvalho, F.M.S. and Matioli, P.A. Coutinhoite, a new thorium uranyl silicate hydrate from Urucum mine, Galiléia, Minas Gerais, Brazil. *American Mineralogist*, 89, 721-724, 2004.

[17] Atencio, D.; Coutinho, J.M.V.; Graeser, S.; Matioli, P.A. and Menezes Filho, L.A.D. Lindbergite, a new manganese oxalate dihydrate from Boca Rica mine, Galiléia, Minas Gerais, Brazil, and other occurrences. *American Mineralogist*, 89, 1087-1091, 2004.

[18] Kogarko, L.N.; Uvarova, Yu.A.; Sokolova, E.; Hawthorne, F.C.; Ottolini, L. and Grice, J.D. Oxykinoshitalite, a new species of mica from Fernando de Noronha Island, Pernambuco, Brazil: occurrence and crystal structure. *Canadian Mineralogist*, 43, 1501-1510, 2005.

[19] Botelho, N.F.; Moura, M.A.; Peterson, R.C.; Stanley, C.J. and Silva, D.V.G. Kalungaite, PdAsSe, a new platinum-group mineral from the Buraco do Ouro gold mine, Cavalcante, Goiás State, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 70, 123-130, 2006.

[20] Atencio, D.; Coutinho, J.M.V.; Mascarenhas, Y.P. and Ellena, J.A. Matioliite, the Mganalogue of burangaite, from Gentil mine, Mendes Pimentel, Minas Gerais, Brazil, and other occurrences. *American Mineralogist*, 91, 1932-1936, 2006.

[21] Chukanov, N.V.; Rastsvetaeva, R.K.; Möckel, St.; Zadov, A.E. and Levitskaya, L.A. The roscherite group and its new representative member atencioite, $Ca_2Fe^{2+}\square Mg_2Fe^{2+}_2Be_4(PO_4)_6(OH)_4\cdot 6H_2O$. Novye Dannye o Mineralakh, 41, 18-25 (in Russian). New Data on Minerals, 41, 18-25 (in English), 2006.

[22] Chopin, C.; Oberti, R. and Cámara, F. The arrojadite enigma: II. Compositional space, new members and nomenclature of the group. *American Mineralogist*, 91, 1260-1270, 2006.
[23] Atencio, D.; Chukanov, N.V.; Coutinho, J.M.V.; Menezes Filho, L.A.D.; Dubinchuk, V.T. and Möckel, S. Ruifrancoite, a new Fe³⁺-dominant monoclinic member of the roscherite group from Galiléia, Minas Gerais, Brazil, *Canadian Mineralogist*, 45, 1263-1273, 2007.

[24] Chukanov, N.V.; Atencio, D.; Zadov, A.E.; Menezes Filho, L.A.D. and Coutinho, J.M.V. Guimarãesite, a new Zn-dominant monoclinic roscherite-group mineral from Itinga, Minas Gerais, Brazil. *Novye Dannye o Mineralakh*, 42, 11-15 (in Russian). *New Data on Minerals*, 42, 11-15 (in English), 2007.

[25] Atencio, D.; Coutinho, J.M.V.; Doriguetto, A.C.; Mascarenhas, Y.P.; Ellena, J.A. and Ferrari, V.C. Menezesite, the first natural heteropolyniobate, from Cajati, São Paulo, Brazil: Description and crystal structure. *American Mineralogist*, 93, 81-87, 2008.

[26] Atencio, D.; Roberts, A.C.; Matioli, P.A.; Stirling, J.A.R.; Venance, K.; Doherty, W.E.; Stanley, C.J.; Rowe, R.; Carpenter, G.J.C. and Coutinho, J.M.V. Brumadoite, a new copper tellurate hydrate, from Brumado, Bahia, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 72, 1201-1205, 2008.

[27] Hatert, F.; Baijot, M.; Philippo, S. and Wouters, J. Qingheiite-(Fe²⁺), $Na_2Fe^{2+}MgAl(PO_4)_3$, a new phosphate mineral from the Sebastião Cristino pegmatite, Minas Gerais, Brazil. *European Journal of Mineralogy*, 22, 459-467, 2010.

[28] Atencio, D.; Roberts, A.C.; Cooper, M.A.; Menezes Filho, L.A.D.; Coutinho, J.M.V.; Stirling, J.A.R.; Ball, N.A.; Moffatt, E.; Chaves, M.L.S.C.; Brandão, P.R.G. and Romano, A.W. Carlosbarbosaite, ideally (UO₂)₂Nb₂O₆(OH)₂·2H₂O, a new hydrated uranyl niobate mineral with tunnels from Jaguaraçu, Minas Gerais, Brazil: description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 76, 75-90, 2012.

[29] Vymazalová, A.; Laufek, F.; Drábek, M.; Cabral, A.R.; Haloda, J.; Sidorinová, T.; Lehmann, B.; Galbiatti, H.F. and Drahokoupil, J. Jacutingaite, Pt₂HgSe₃, a new platinumgroup mineral from the Cauê iron-ore deposit, Itabira District, Minas Gerais, Brazil. *Canadian Mineralogist*, 50, 431-440, 2012.

[30] Bosi, F.; Andreozzi, G.B.; Skogby, H.; Lussier, A.; Ball, N.A. and Hawthorne, F.C. Fluor-elbaite, Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₃F, a new mineral species of the tourmaline supergroup. *American Mineralogist*, 98, 297-303, 2013.

[31] Andrade, M.B.; Atencio, D.; Persiano, A.I.C. and Ellena, J. Fluorcalciomicrolite, (Ca,Na,□)₂Ta₂O₆F, a new microlite-group mineral from Volta Grande pegmatite, Nazareno, Minas Gerais, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 77, 2989-2996, 2013.

[32] Menezes Filho, L.A.D.; Atencio, D.; Andrade, M.B.; Downs, T.T.; Chaves, M.L.S.C.; Romano, A.W.; Scholz, R. and Persiano, A.I.C. Pauloabibite, trigonal NaNbO₃, isostructural with ilmenite, from the Jacupiranga carbonatite, Cajati, São Paulo, Brazil. *American Mineralogist*, 100, 442-446, 2015.

[33] Scholz, R.; Chukanov, N.V.; Menezes Filho, L.A.D.; Atencio, D.; Lagoeiro, L.; Belotti, F.M.; Chaves, M.L.S.C.; Romano, A.W.; Brandão, P.R.; Belakovskiy, D.I. and Pekov, I. Césarferreiraite, Fe²⁺Fe³⁺₂(AsO₄)₂(OH)₂·8H₂O, from Eduardo mine, Conselheiro Pena,

Minas Gerais, Brazil: Second arsenate in the laueite mineral group. *American Mineralogist*, 99, 607-611, 2014.

[34] Chukanov, N.V.; Scholz, R.; Zubkova, N.V.; Pekov, I.V.; Belakovskiy, D.I.; Van, K.V.; Lagoeiro, L.; Graça, L.M.; Krambrock, K.; Oliveira, L.C.A.; Menezes Filho, L.A.D.; Chaves, M.L.S.C. and Pushcharovsky, D.Y. Correianevesite, $Fe^{2+}Mn^{2+}_2(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, a new reddingite-group mineral from the Cigana mine, Conselheiro Pena, Minas Gerais, Brazil. *American Mineralogist*, 99, 811-816, 2014.

[35] Menezes Filho, L.A.D.; Chukanov, N.V.; Rastsvetaeva, R.K.; Aksenov, S.M.; Pekov, I.V.; Chaves, M.L.S.C.; Richards, R.P.; Atencio, D.; Brandão, P.R.G.; Scholz, R.; Krambrock, K.; Moreira, R.L.; Guimarães, F.S.; Romano, A.W.; Persiano, A.C.; de Oliveira, L.C.A. and Ardisson, J.D. Almeidaite, Pb(Mn,Y)Zn₂(Ti,Fe³⁺)₁₈O₃₆(O,OH)₂, a new crichtonite-group mineral, from Novo Horizonte, Bahia, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 79, 269–283, 2015.

[36] Andrade, M.B.; Yang, H.; Downs, R.T.; Färber, G.; Contreira Filho, R.R.; Evans, S.H.; Loehn, C.W. and Schumer, B.N. Fluorlamprophyllite, Na₃(SrNa)Ti₃(Si₂O₇)₂O₂F₂, a new mineral from Poços de Caldas alkaline massif, Morro do Serrote, Minas Gerais, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 82, 121-131, 2018.

[37] Atencio, D.; Bastos Neto, A.C.; Pereira, V.P.; Ferron, J.T.M.M.; Hoshino, M.; Moriyama, T.; Watanabe, Y.; Miyawaki, R.; Coutinho, J.M.V.; Andrade, M.B.; Domanik, K.; Chukanov, N.V.; Momma, K.; Hirano, H. and Tsunematsu, M. Waimirite-(Y), orthorhombic YF₃, a new mineral from the Pitinga mine, Presidente Figueiredo, Amazonas, Brazil, and from Jabal Tawlah, Saudi Arabia: Description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 79, 767-780, 2015.

[38] Yang, H.; Downs, R.T.; Evans, S.H.; Morrison, S.M. and Schumer, B.N. Lefontite, IMA 2014-075, in: CNMNC Newsletter 23, *Mineralogical Magazine*, 79(1), 51-58, 2015.

[39] Nestola, F.; Burnham, A.D.; Peruzzo, L.; Tauro, L.; Alvaro, M.; Walter, M.J.; Gunter, M. and Kohn, S.C. Tetragonal Almandine-Pyrope Phase, TAPP: finally, a name for it, the new mineral jeffbenite. *Mineralogical Magazine*, 80, 1219-1232, 2016.

[40] Andrade, M.B.; Atencio, D.; Menezes Filho, L.A.D. and Spratt, J. Melcherite, trigonal Ba₂Na₂Mg[Nb₆O₁₉]·6H₂O, the second natural hexaniobate, from Cajati, São Paulo, Brazil: Description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 82, 111-120, 2018.

[41] Miyawaki, R.; Momma, K.; Matsubara, S.; Sano, T.; Shigeoka, M. and Horiuchi, H. Hydroxykenopyrochlore, IMA 2017-030a. CNMNC Newsletter No. 39, October 2017, page 1285; *Mineralogical Magazine*, 81, 1279–1286, 2017.

[42] Hatert, F.; Philippo, S.; Ottolini, L.; Dal Bo, F.; Scholz, R.; Chaves, M.L.S.C.; Yang, H.; Downs, R.T. and Menezes Filho, L.A.D. Wilancookite, $(Ba,K,Na)_8(Ba,Li,\Box)_6Be_{24}P_{24}O_{96}\cdot 32H_2O$, a new beryllophosphate with a zeolite framework. *European Journal of Mineralogy*, 29, 923-930, 2017.

[43] Menezes Filho, L.A.D.; Chaves, M.L.S.C.; Chukanov, N.V.; Atencio, D.; Scholz, R.; Pekov, I.; Magela da Costa, G.; Morrison, S.M.; Andrade, M.B.; Freitas, E.T.F.; Downs, R.T. and Belakovskiy, D.I. Parisite-(La), ideally CaLa₂(CO₃)₃F₂, a new mineral from Novo Horizonte, Bahia, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 82, 133-144, 2018.

[44] Menezes Filho L.A.D.; Chaves M.L.S.C.; Cooper M.A.; Ball N.A.; Abdu Y.A.; Sharpe R.; Day M.C. and Hawthorne F.C. Brandãoite, [BeAl₂(PO₄)₂(OH)₂(H₂O)₄](H₂O), a new Be– Al phosphate mineral from the João Firmino mine, Pomarolli farm region, Divino das

Laranjeiras County, Minas Gerais State, Brazil: description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, 83, 261–267, 2019.

[45] Vignola, P.; Hatert, F.; Baijot, M.; Rotiroti, N.; Risplendente, A.; Varvello, S. Jahnsite-(MnMnMg), $Mn^{2+}Mn^{2+}Mg^{2+}{}_2Fe^{3+}{}_2(PO_4)_4(OH)_2 \cdot 8H_2O$, a new phosphate mineral species from Sapucaia pegmatite, Sapucaia do Norte, Galiléia, Minas Gerais, Brazil. *Canadian Mineralogist*, 57, 363-370, 2019.

[46] Kampf, A.R.; Elliott, P.; Nash, B.P.; Chiappino, L. and Varvello, S. Jahnsite-(NaMnMg), a new jahnsite-group mineral from the Sapucaia mine, Brazil and the White Rock No. 2 quarry, Australia. *Canadian Mineralogist*, 56, 871-882, 2018.

[47] Brenker, F.E.; Nestola, F.; Brenker, L.; Peruzzo, L. and Harris, J.W. Origin, properties and structure of breyite: the second most abundant mineral inclusion in super-deep diamonds. *American Mineralogist*, 106, 38-43, 2021.

[48] Sharygin, V. V.; Britvin, S. N.; Kaminsky, F. V.; Wirth, R.; Nigmatulina, E. N.; Yakovlev, G. A.; Novoselov, K. A. and Murashko, M. N. Ellinaite, IMA 2019-091, in: CNMNC Newsletter 53, *European Journal of Mineralogy*, 32, 209-213, 2020.

[49] Menezes da Silva, V.H.R.; Ávila, C.A.; Neumann, R.; Faulstich, F.R.L.; Alves, F.E.A. Almeida, F.B.; Cidade, T.P. and Sousa, S.S.C.G. Oxycalciomicrolite, (Ca,Na)₂(Ta,Nb,Ti)₂O₆(O,F), a new member of the microlite group (pyrochlore supergroup) from the Paleoproterozoic São João del Rei Pegmatite Province, Minas Gerais state, Brazil. *Mineralogical Magazine*, 84, 854-858, 2020.

[50] Atencio, D. Type Mineralogy of Brazil: a book in progress. São Paulo: Museu de Geociências – Universidade de São Paulo, 2020.

[51] Günter, J.R.; Schmalle, H.W. and Dubler, E. Crystal structure and properties of a new magnesium heteropoly-tungstate, $Mg_7(MgW_{12}O_{42})(OH)_4(H_2O)_8$, and the isostructural compounds of manganese, iron, cobalt and nickel. *Solid State Ionics*, 43, 85–92, 1990.

[52] Ni, Y, Post, J.E. and Hughes, J.M. (2000) The crystal structure of parisite-(Ce), Ce₂CaF₂(CO₃)₃. *American Mineralogist*, 85, 251–258.

[53] Momma, K. and Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *Journal of applied crystallography*, 44, 1272-1276, 2011.
[54] Cornejo, C. e Bartorelli, A. oleções Minerais do Brasil. 1. Ed., São Paulo, Editora Solaris, 2020.