

SÍNTESE E ESTABILIDADE DA ESPESSARTITA À PRESSÃO TOTAL DE 2 Kb.

J. V. Valarelli

IPT S.A. e IG - USP

R. Schultz

IG - USP

Oscar A. Cremonini

BOLSISTA DA FAPESP

ABSTRACT

This paper shows the results of an investigation about the stability of spessartine in the system $MnO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$. It was found that spessartine, rhodochrosite and andalusite, has an ample field of stability ranging from about 410°C, $X_{CO_2} < 0,1$ to about 510°C, $X_{CO_2} = 1,0$ at $P_{total} = 2$ Kb. The presence of cordierite has been noted and explained by differential distribution of the components of the fluid phase in cordierite. These results explain the formation of spessartine at rather low conditions of metamorphism.

INTRODUÇÃO

O programa de estudo paragenético de protominérios metamórficos de manganês, visa estabelecer campos de estabilidade de fases e associações minerais manganíferas; e consequentemente as condições físico-químicas a que essas rochas foram submetidas, contribuindo relevantemente à petrologia, tectônica e geologia de uma área.

Os estudos baseados em dados petrográficos, como os realizados por Bello (1978), mostraram que protominérios manganíferos intercalados em sequências metassedimentares mantêm, de modo mais evidente, os indícios dos picos de metamorfismo; enquanto que rochas metapelíticas, sofrendo metamorfismo posteriores de grau mais baixo, conservam menos essas evidências.

Trabalhos experimentais anteriores, referentes ao sistema $MnO-SiO_2-CO_2-H_2O$, determinaram a relação de estabilidade entre quartzo, rodocrosita, rodonita e tefroita (Peters et al, 1973; Candia et al, 1975), e também entre essas fases e alguns óxidos de manganês (Peters et al, 1974).

Na maioria das paragéneses naturais, no entanto, nota-se a presença da espessartita, o que envolve a consideração de Al_2O_3 no sistema. Este trabalho tem por finalidade a investigação do sistema $MnO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$.

Os principais protominérios de manganês do Brasil, do tipo sílico-carbonáticos como os que ocorrem em Serra do Navio, Lafaiete (Queluzitos) e Buritirama, contêm espessartita como mineral acessório. Nas duas primeiras ocorrências citadas, existem variações litológicas verticais com alto conteúdo em espessartita, levando alguns autores admitirem tratarem-se de "gonditos".

A espessartita é encontrada ainda em ocorrências como Cocurutu, Pequiri, Ouro Fino, São Domingos do Prata (MG), Maraú e Urandi (BA), Anicuns e Uruaçu (GO), etc.

Tratando-se de mineral de larga ocorrência e dada sua frequência em protominérios de manganês em território nacional, mereceu estudos pormenorizados através de síntese hidrotermal.

DADOS TEÓRICOS

A introdução do Al_2O_3 no sistema foi efetuada sob a forma de caulinita. Em sedimentos manganíferos, como é o caso do depósito do Azul (Valarelli, 1978), esse mineral encontra-se associado à rodocrosita e quartzo.

As reações mais prováveis envolvendo esses minerais são:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 3MnCO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons Mn_3Al_2Si_3O_{12} + 2H_2O + 3CO_2 \quad (1)$$

caulinita rod. qtzo. espessartita água gás carb.

$$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 + 3MnCO_3 \rightleftharpoons Mn_3Al_2Si_3O_{12} + SiO_2 + 3CO_2 + H_2O \quad (2)$$

pirofita rod. espessartita qtzo. gás carb. água

$$Al_2SiO_5 + 3MnCO_3 + 2SiO_2 \rightleftharpoons Mn_3Al_2Si_3O_{12} + 3CO_2 \quad (3)$$

andal. rod. qtzo. espessartita gás carb.

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2SiO_2 \rightleftharpoons Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 + H_2O \quad (4)$$

caulinita qtzo. pirofilita água

$$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \rightleftharpoons Al_2SiO_5 + 3SiO_2 + H_2O \quad (5)$$

pirofilita andal. qtzo. água

As curvas de equilíbrio referentes a essas reações, acham-se representadas em diagrama T(°C) x X_{CO_2} , figura 1. A forma dessas curvas seguem padrões estabelecidos por Greenwood (1967).

METODOLOGIA

Neste trabalho procurou-se estabelecer a curva de equilíbrio da reação (3), a qual evita transformações intermediárias de caulinita em pirofilita e desta em andaluzita, que ocorrem em graus metamórficos muito baixos. Além disso, esta reação ocorre em temperaturas mais elevadas que as demais, o que diminui o tempo de duração dos experimentos e se aproxima das condições metamórficas da maioria das jazidas brasileiras de manganês.

As sínteses foram efetuadas em aparelhos de alta pressão e temperatura, do Laboratório de Síntese Hidrotermal do IG-USP.

Os controladores de temperatura desses aparelhos fornecem uma incerteza da ordem de $\pm 3^\circ C$. Os valores de pressão apresentam um erro máximo de ± 40 atmosferas.

As experiências foram efetuadas em condições isobáricas (2Kb), variando-se as condições de temperatura e fração molar de CO_2 . O tempo de duração compreendeu a faixa de 26 a 180 dias.

O material disponível para os trabalhos, consistiram inicialmente de caulinita, rodocrosita e quartzo, sendo sintetizadas a andaluzita e espessartita. Esta última foi obtida a partir de quantidades estequiométricas de caulinita, rodocrosita, quartzo e pequena quantidade de água, em temperaturas da ordem de $550^\circ C$ a 2Kb de pressão. Utilizou-se excesso de quartzo para evitar a formação de espessartita hidratada (Hsu, L. 1966), como expresso abaixo:

$$Mn_3Al_2Si_3O_{12} + 2H_2O \rightleftharpoons Mn_3Al_2Si_2H_4O_{12} + SiO_2$$

Apesar de várias tentativas de síntese da espessartita pura, para ser utilizada como material de partida, pequena quantidade de cordierita sempre esteve presente nos produtos. Assim sendo, optou-se pela utilização da associação espessartita/cordierita, para evitar a presença da hidroespessartita. A reação (3) passa a ser, então, expressa da seguinte forma:

$$3Al_2SiO_5 + 5MnCO_3 + 5SiO_2 \rightleftharpoons Mn_3Al_2Si_3O_{12} + Mn_2Al_4Si_5O_{18} + 5CO_2$$

andal. rod. qtzo. espessartita cordierita gás carb.

Os dados experimentais para a determinação da curva de equilíbrio foram obtidos baseando-se no desenvolvimento da reação e

consequente mudança na fração molar de CO_2 .

Dessa forma, todas as fases sólidas envolvidas na reação (andaluzita, rodocrosita, quartzo, espessartita e cordierita) foram lacradas em tubos porta-amostras com quantidades variáveis de água e gás carbônico.

O CO_2 foi introduzido pela decomposição do oxalato de prata ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$), em quantidades previamente calculados.

Os produtos sólidos obtidos nas experiências foram analisados através de difração de Raios X e microscopia óptica e as fases fluídas por análises gravimétricas.

RESULTADOS OBTIDOS

As temperaturas (435-505°C), o tempo de duração das experiências (26 a 180 dias) e os sentidos das reações, encontram-se na Tabela I.

Os dados obtidos, projetados em gráficos $T(^{\circ}\text{C}) \times X_{\text{CO}_2}$, produziram duas curvas; determinadas pelas diferentes reações reversíveis (figura 2).

A reta de equilíbrio da reação pesquisada, acha-se projetada no diagrama da figura 3, $\text{Log } X_{\text{CO}_2} \times 1/T(^{\circ}\text{K})$.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A curva contínua da figura 2 representa, provavelmente, o equilíbrio da reação estudada, para teores constantes de H_2O e CO_2 nas cordieritas. A linha tracejada refere-se a valores desses componentes nas cordieritas, diferentes aos da curva anterior. Portanto para cada curva, teremos valores de hidratação das cordieritas e espessartitas diferentes.

Na experiência de número E49, com duração de 60 dias, apesar da alta temperatura utilizada, a fração molar do CO_2 variou somente de 0,001; levando dessa forma à determinação do limite superior da curva. O ensaio número E46 delimita a parte inferior.

No diagrama $\text{Log } X_{\text{CO}_2} \times 1/T$ essas curvas apresentam-se praticamente paralelas, indicando iguais valores de entalpia, porém diferentes energias livres de Gibbs. Este comportamento assemelha-se àqueles referentes aos sistemas contendo Mg, principalmente em granadas e cordieritas (Johannes et al, 1977; Newton et al, 1979 e Dasgupta et al, 1974). Foi constatado que o conteúdo de H_2O e CO_2 , nos canais da estrutura da cordierita, varia em função das pressões parciais desses componentes, resultando num campo de coexistência da granada e cordierita.

Graças à extrapolação da reta da figura 3, foi possível o cálculo da entalpia média da reação, obtendo-se $\Delta H = 65 \pm 5 \text{ Kcal/mol}$.

Estes resultados permitem concluir que a pressão total de 2Kb e no intervalo de 410°C ($X_{\text{CO}_2} < 0,1$) e 500°C ($X_{\text{CO}_2} < 0,9$), a espessartita é estável coexistindo com andaluzita e cordierita.

A formação de espessartita coexistente com pirofilita e/ou caulinita se dá, evidentemente (figura 1), em temperaturas e X_{CO_2} menores, o que indica que a granada manganesífera forma-se precocemente no metamorfismo progressivo.

Futuros trabalhos procurarão investigar em maior detalhe a distribuição da H_2O e CO_2 nos retículos das cordieritas e espessartitas, e sua influência no deslocamento dos equilíbrios das reações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pela bolsa de Iniciação Científica concedida ao Sr. Oscar Antonio Cremonini, e outros auxílios prestados ao projeto manganês.

BIBLIOGRAFIA

- BELLO, R.M.S. - 1978 - Condições de metamorfismo de Buritirama, Pa e Serra do Navio, Amapá. Tese de Mestrado - IG-USP (inédito).
- CANDIA, M.A.F., VALARELLI, J.V. e PETERS, Tj.- 1975 - The experimental reactions $MnCO_3 + SiO_2 = MnSiO_3 + CO_2$ and $MnSiO_3 + MnCO_3 = Mn_2SiO_4 + CO_2$ in CO_2/H_2O gasmixtures at a total pressure of 500 bars. Contrib. Mineral Petrol., 52: 261-266.
- DASGRUPTA, H.C., SEYFERT, F. and SCHEYS, W. - 1974 - Stability of man ganoclorite and related phase equilibria part of the system $MnO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Contrib.Mineral Petrol. 43: 275-294.
- GREENWOOD, H.J. - 1967 - Mineral Equilibria in the System $MgO-SiO_2-H_2O -CO_2$. Researches in Geochemistry, 2: 543-567 (P.H.Abelson, ed), John Wiley and Sons, New York.
- HSU, L. - 1966 - Selected phase relationships in the system $Al-Mn-Fe - Si-O-H$, a model for garnet equilibria. Ph.D.Thesis, University of California, Los Angeles, pp. 163.
- HSU, L. - 1980 - Hydration and Phase Relations of Grossular-Spessarti- ne Garnets at $P_{H_2O} = 2Kb$. Contrib.Mineral, Petrol., 71:407-415.
- JOHANNES, W. und SCHREYER, W. - 1977 - Verteilung von H_2O und CO_2 zwis chen $Mg - cordierit$ und fluider phase. Forts.der Mineralogie, 55 , beiheft 1:64-65.
- NEWTON, R.C.and WOOD, B.J. - 1979 - Thermodynamics of water in cordie- rite and some petrologic consequences of cordierite as a Hydrous - Phase. Contrib. Mineral.Petrol. 68: 391-405.
- PETERS, Tj, SCHWANDER, H., TROMMSDORFF, V. - 1973 - Assemblages among tephroite, pyroxmangite, rhodochrosite, quartz: Experimental data and occurences in the Rhetic Alps. Contrib. Mineral Petrol., 42: 325-332.
- VALARELLI, J.V., BERNARDELI, A. e BEISIEGEL, W.R. - 1978 - Aspectos ge néticos do minério de manganês do Azul. XXX Congr.Bras.Geol., 4: 1670-1679.

TABELA I - RESULTADOS OBTIDOS

Experimento	Pressão (atm.)	Temperatura (°C)	Duração (dias)	X _{CO₂} inicial	X _{CO₂} final	reações
E33	2000	435	180	0	0,175	and + roc + qtzo + (H ₂ O) + and + roc + qtzo + esp + co
E34	2000	440	85	0	0,211	and + roc + qtzo + (H ₂ O) + and + roc + qtzo + esp + co
E36	2000	480	27	0,510	0,531	and + roc + qtzo + esp + + and + roc + qtzo + esp + co
E40	2000	470	26	0,475	0,457	and + roc + qtzo + esp + + and + roc + qtzo + esp + co
E41	2000	445	26	0,374	0,353	and + roc + qtzo + esp + + and + roc + qtzo + esp + co
E42	2000	455	26	0,370	0,349	and + roc + qtzo + esp + + and + roc + qtzo + esp + co
E43	2000	465	26	0,366	0,377	and + roc + qtzo + esp + + and + roc + qtzo + esp + co
E46	2000	455	60	0,236	0,219	and + roc + qtzo + esp + + and + roc + qtzo + esp + co
E47	2000	436	60	0,247	0,228	and + roc + qtzo + esp + + and + roc + qtzo + esp + co
E49	2000	505	60	0,576	0,577	and + roc + qtzo + esp + + and + roc + qtzo + esp + co

Símbolos: and = andaluzita, roc = rodocrosita,
 qtzo = quartzo, esp = espessartita,
 co = cordierita.
 + = as setas indicam o sentido da reação.

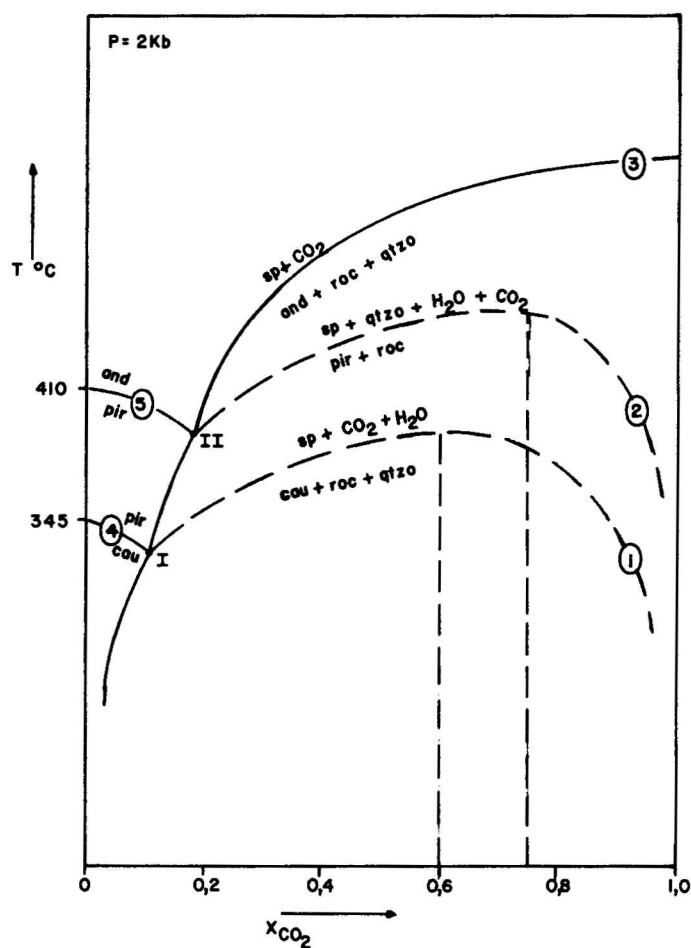
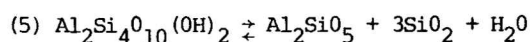
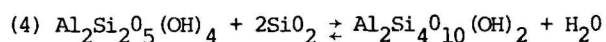
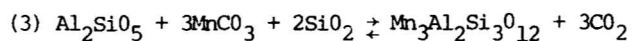
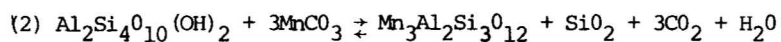
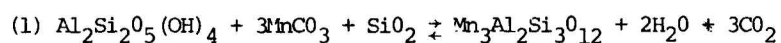


Figura 1 - Diagrama T(°C) x x_{CO_2} para pressão total de 2Kb, mostrando curva de equilíbrio das reações:



Símbolos: cau=caulinita, pir=pirofilita, and=andaluzita, roc=rodocrosita, qtzo=quartzito, sp=spessartita.

Ponto I = cau + roc + qtzo + sp + pir

Ponto II = sp + qtzo + pir + and + roc

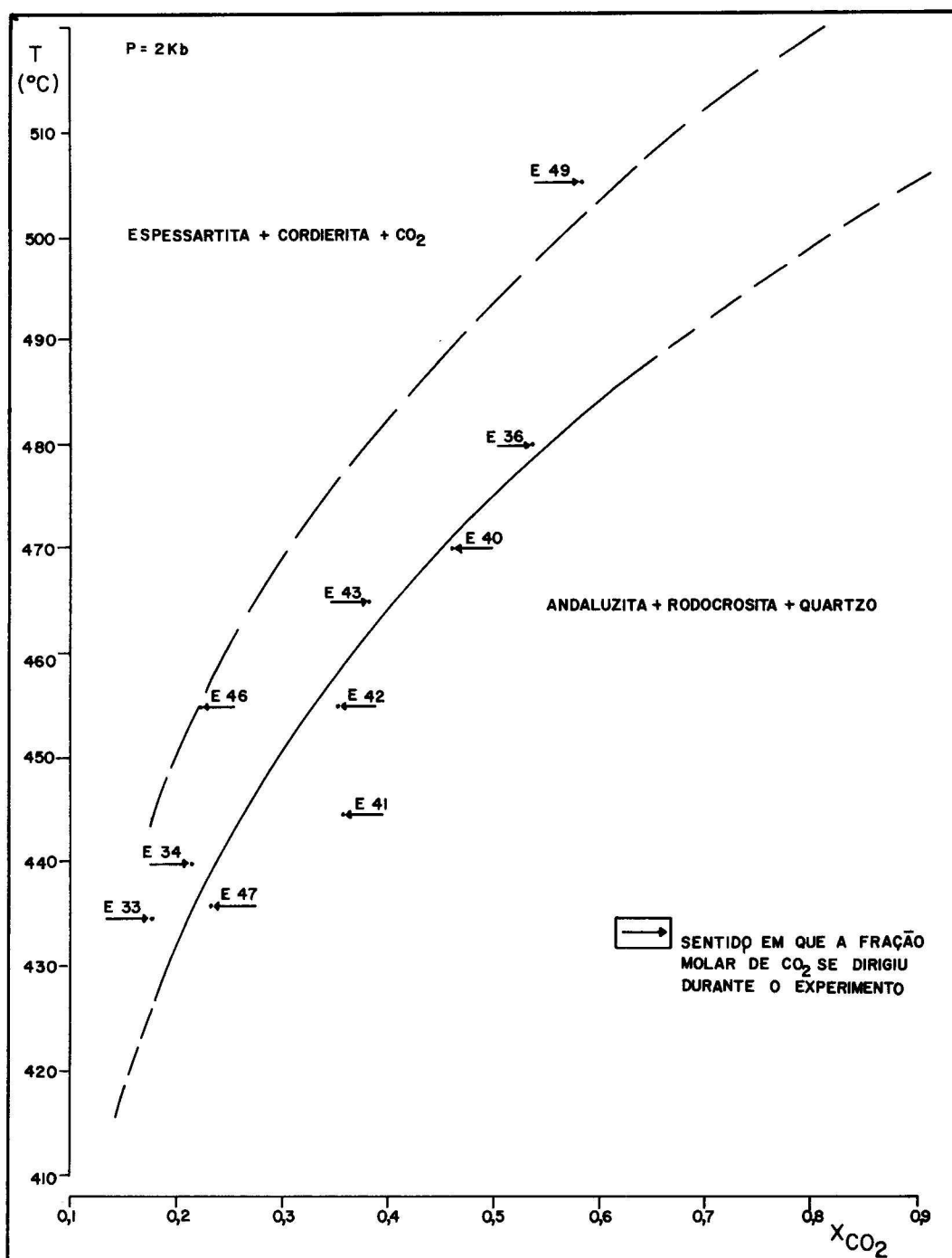


Figura 2 - Diagrama T(°C) x X_{CO2}, à pressão total de 2Kb. O diagrama mostra curvas de equilíbrio da reação:

