

A INTERAÇÃO DE CROMO-ESPINÉLIO COM FASES SILICÁTICAS NOS PROCESSOS METAMÓRFICOS

MARIA A.F. CÂNDIA*, JOSÉ C. GASPAR** & GERGELY A.J. SZABÓ*

ABSTRACT THE INTERACTION OF CHROMESPINEL WITH SILICATE PHASES IN METAMORPHIC PROCESSES $MgAl_2O_4$ is one of the most significative components in chrome spinel from ultramafic rocks. It reacts with silicate phases during metamorphic reequilibration depending on PT conditions and mineral phases present. The presence of Cr in some silicate phases (serpentinite, chlorite, amphibole) suggests that it may be extracted from chrome spinel as well. In serpentinites, the Mg-Al component is incorporated into the silicate phases, leaving behind the chrome-iron component, which may exist as an only phase, or as two associated phases, depending on the Cr/Fe^{3+} ratio and temperature. In the chlorite stability field, the spinel may exhibit compositions varying between chromite and magnetite members, with low Al contents. Under these conditions, Cr and Al contents and $Al/(Al+Cr)$ increase in spinel with increasing metamorphic grade. With chlorite breakdown $Mg-Al$ spinel is formed regardless of the previously existing spinel phases. The $Mg-Al$ spinel thus formed may constitute individualized grains, or else grow over the pre-existing spinel grains. The occurrence of chlorite + spinel associations is due to the multivariant character that this reaction acquires in the presence of other cations, such as Cr, Fe^{2+} , Fe^{3+} . In the $Mg-Al$ spinel stability field associations with one or more spinels, with broad compositional variations, may occur. Low-P peridotites contain plagioclase and develop aluminous spinel through the olivine + plagioclase reaction, leading to the orthopyroxene + pargasitic amphibole + aluminous spinel association, often with coronitic textures. The formation of ferrichromite is intimately associated with pervasive and straightforward serpentinization processes, without previous reequilibration of the peridotites under progressively lower conditions.

Keywords: chromespinel, ultramafic rocks, interaction, silicates, metamorphism

RESUMO $MgAl_2O_4$ é um dos componentes significativos no cromo espinélio de rochas ultramáficas. Nos reequilíbrios metamórficos este componente magnésio-aluminoso passa a interagir com as fases silicáticas em função das condições PT e das fases presentes. A presença de cromo em algumas fases silicáticas (serpentina, clorita, anfibolito) sugere que Cr também é extraído do espinélio. Em serpentinites, o componente magnésio-aluminoso está contido nas fases silicáticas, restando o componente cromo-ferroso. Este componente poderá existir como uma fase única ou como duas fases associadas, dependendo da razão Cr/Fe^{3+} e da temperatura. No campo de estabilidade da clorita, o espinélio pode apresentar composições variáveis entre os termos magnetita e cromita, com baixo teor de Al. Nestas condições, os teores de Cr, Al e a $Al/(Al+Cr)$ aumentam no espinélio com a progressão do metamorfismo. Na quebra da clorita forma-se o termo magnésio-aluminoso, independentemente da existência de outra fase espinélio na rocha. O espinélio magnésio-aluminoso formado pode compor grãos individualizados ou sobrecrescer espinélio anterior. A ocorrência de associações com clorita + espinélio deve-se ao caráter multivariante que a presença de cátions como Fe^{2+} , Fe^{3+} e Cr conferem à reação de quebra da clorita. No campo de estabilidade do espinélio magnésio-aluminoso podem ocorrer associações com um ou mais espinélios com ampla variação composta. Peridotitos de baixa pressão contêm plagioclásio e desenvolvem espinélio aluminoso pela reação de olivina com plagioclásio, que resulta na associação ortopiroxeno + anfibolito pargasítico + espinélio aluminoso em alguns locais na forma de coronas. A formação da ferricromita está intimamente associada à serpentinização generalizada e direta, sem que o peridotito original tenha sido reequilibrado em condições progressivamente mais baixas.

Palavras-chave: cromo-espinélio, rochas ultramáficas, interação, silicatos, metamorfismo.

INTRODUÇÃO O cromo espinélio é uma fase mineral comum em rochas ultramáficas, seja como fase disseminada, em porcentagem restrita, ou como fase principal, constituindo cromititos. Sua composição é tentativamente aplicada em interpretações petrogenéticas (Irvine 1965, 1967, Cameron 1975, Dick & Bullen 1984, Sack & Ghiorso 1991a,b). Vasta é a literatura relacionada a cromo espinélio em rochas ultramáficas, com enfoques os mais variados - desde processos magnéticos, seus possíveis reequilíbrios entre cristal e líquido magnético (e.g. Henderson & Wood 1981), reequilíbrios *sub-solidus* (por exemplo, a difusão de Fe e Mg entre o espinélio e as fases silicáticas - e.g. Sack & Ghiorso 1991a, Yang & Seccombe 1993), seus envolvimentos com processos metamórficos e/ou metassomáticos, enfim, processos que determinam a composição atual do espinélio.

A grande maioria das ocorrências de rochas ultramáficas no território nacional mostra evidências de terem sido submetidas a reequilíbrios metamórficos em diferentes graus, geralmente com serpentinização e/ou talcificação superimpostas. Tais transformações podem modificar a composição original do espinélio. Objetiva-se aqui efetuar uma análise das relações de fase do cromo espinélio e sua interação com as fases silicáticas no processo metamórfico, particularmente aquelas que podem influir no seu campo de estabilidade. Para tanto será feita, inicialmente, uma revisão dos conhecimentos para o sistema ultramáfico, de forma a melhor situar o problema em foco. O presente trabalho é parte de um projeto mais amplo que vem sendo desenvolvido pelos autores sobre processos *sub-solidus* e metamórficos, envolvendo cromo espinélio (Cândia 1983, Cândia & Gaspar 1996, 1997, Szabó 1996, Cândia *et al.* 1997). O termo "espinélio" é aqui utilizado como abreviação para toda a solução sólida que engloba os componentes de interesse no sistema: $(Mg,Fe^{2+})Cr_2O_4$, $(Mg,Fe^{2+})Al_2O_4$ e $(Mg,Fe^{2+})Fe^{3+}_2O_4$, visando diferenciá-lo do componente $MgAl_2O_4$ (espinélio *sensu stricto*) aqui referido como "espinélio ss".

Abreviações: amp - anfibolito, an - anortita, atg - antigorita, ath - antofilita, brc - brucita, chi - clorita, cpx - clinopiroxênio, crd - cordierita, di - diopsídio, en - enstatita, fo - forsterita, grt - granada, oliv - olivina, per - periclásio, pi - plagioclásio, spl - espinélio, tlc - talco, tr - tremolita, qtz - quartzo.

RELAÇÕES DE FASE NO SISTEMA ULTRAMÁFICO Diagramas de fase para rochas de composição ultramáfica vêm sendo investigados há vários anos, tanto para sistemas com fase fluida constituída essencialmente por H_2O , como por misturas de $H_2O + CO_2$. Os diagramas tradicionalmente retratados nos textos de petrologia metamórfica dizem respeito aos sistemas fundamentais $MgO - SiO_2 - H_2O$ (MSH), estudado, entre outros, por Greenwood (1963, 1967), Chernosky *et al.* (1985), e Day *et al.* (1985), e $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O$ (CMSH), apresentado nas publicações clássicas de Evans & Trommsdorff (1970), Evans (1977) e Otterdoom (1978). Sistemas mais abrangentes, incluindo Al e Na, são investigados em diversos trabalhos, tanto através de equilíbrios experimentalmente determinados (Jenkins & Chernosky 1986, Jenkins 1981, 1983), como através de modelagens obtidas a partir de dados termodinâmicos internamente consistentes (Schmädicke & Evans 1997). O Fe não está presente no sistema, mas admite-se que a substituição de Mg por Fe^{2+} desloca as curvas de equilíbrio para temperaturas mais baixas (e.g. Jenkins 1983). A aplicação destes estudos a paragêneses naturais é ainda pouco utilizada: associações minerais que, a rigor, exigiriam interpretações baseadas em sistemas mais complexos são tentativamente discutidas à luz das informações disponíveis para os sistemas mais simples (MASH ou CMSH). Nos sistemas mais complexos, há ainda incertezas e detalhes não resolvidos, mas as relações de fase que podem ser deduzidas com seu auxílio mostram-se mais coerentes, principalmente para o entendimento da interação entre as fases silicáticas e o espinélio no decorrer do metamorfismo de rochas ultramáficas.

Sistema $CaO-MgO-SiO_2 - H_2O$ (CMSH) No sistema CMSH, são investigadas as relações de estabilidade entre silicatos magnesianos e cálcio-magnesianos, principais constituintes das rochas metultramáficas. Suas relações de fase são mostradas na Figura 1. O sistema não inclui o componente Al, consequentemente, clorita e espinélio não são contemplados.

Sistema $MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (MASH) O papel do Al_2O_3 no sistema ultramáfico é discutido por vários autores (Evans & Trommsdorff 1969, Frost 1975, Chernosky 1974, Jenkins &

* Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Cidade Universitária, Rua do Lago 562. 05508-900, São Paulo, SP. macandia@usp.br, gajszabo@usp.br
** Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília, DF. gasp@unb.br

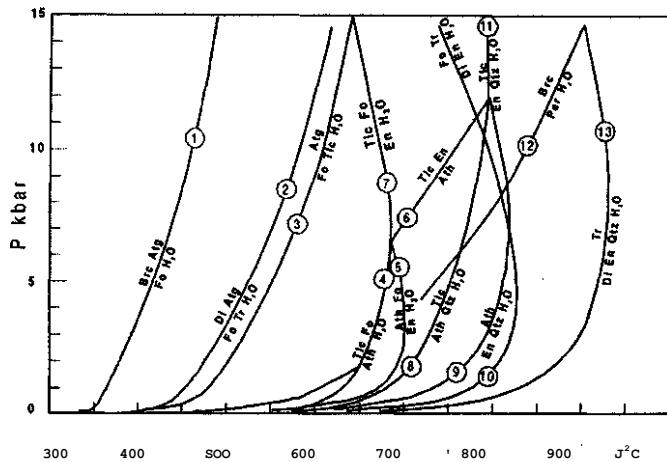


Figura 1 - Diagrama P-T para o sistema CMSH (extraído de Spear 1993)

Chernosky 1986). A Figura 2 retraria os principais detalhes do diagrama de fases para o sistema MASH: as fases que acomodam teores importantes de Al observadas nas associações metaultramáticas restringem-se à clorita (Mg-clorita, ou clinocloro, com teores variáveis de Al, como será discutido adiante) e ao espinélio. A ocorrência de cordierita é geologicamente pouco provável, tendo em vista que a presença de elementos como Fe e Cr baixam a temperatura do ponto invariante, tornando o campo de estabilidade da cordierita limitado a pressões muito baixas (Frost 1975).

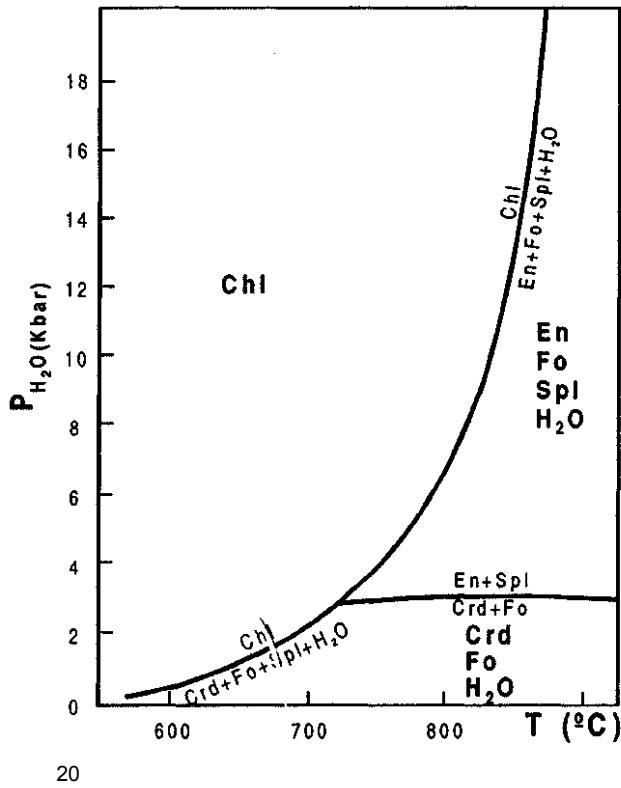


Figura 2 - Relações de fase entre clorita - enstatita -forsterita - cordierita - espinélio e H_2O (sistema $MgO-SiO_2-H_2O$) (extraída de Jenkins & Chernosky 1986)

Sistemas CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (CMASH) e Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (NCMAaH) No sistema MASH a participação do Al₂O₃ é investigada sem que haja interação entre este componente e as demais fases do sistema cálcio-magnesiano. Isso resulta em dois tipos estanques de informação: um sistema cálcico sem alumínio (CMASH), e outro, com alumínio e sem cálcio (MASH). Consequentemente, não é avaliado o efeito da entrada do Al nas fases cálcio-magnesianas, tais como os anfibólios, que podem conter componentes tschermakíticos e/ou edeníticos em quantidades apreciáveis, modificando seu campo de estabilidade. O comportamento do Al em relação às fases do sistema CMASH é discutido, de maneira qualitativa, em Frost (1975), Evans & Frost (1975) e na revisão extensiva de Evans (1977), entre outros.

Jenkins (1981,1983,1988), Obata & Thompson (1981), Lykins & Jenkins (1992), entre outros e, mais recentemente, Schmädicke & Evans (1997) investigam a influência do Al no campo de estabilidade dos anfíbólios cálcio-magnesianos nos sistemas CMASH, e de Al e Na no sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (NCMASH).

As relações de fase no sistema CMASH são apresentadas na Figura 3. Nele, destacam-se os campos de estabilidade de associações contendo espinélio ss. No campo de PT mais elevadas, está associado a ortopiroxênio, clinopiroxênio e olivina, adentrando campos de PT mais baixos, associado a anfibólito, forsterita e ortopiroxênio. O anfibólito contém componente tschermakítico.

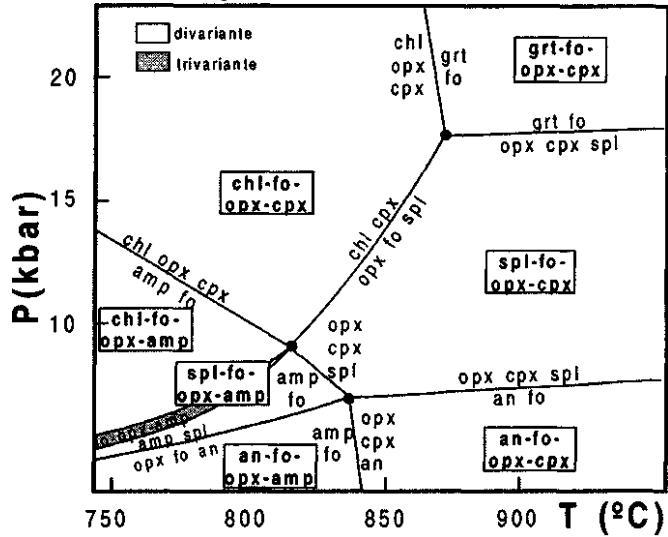


Figura 3 - Relações de fase para rochas peridotíticas no sistema CMASH, para rochas de composição média: $SiO_2 = 39\%$, $Al_2O_3 = 3,5\%$, $CaO = 2,5\%$ e $(MgO + FeO) = 46\%$ em peso, com saturação em H_2O (simplificado de Schmädicke & Evans 1997). São mostrados os campos das associações bivariantes (sem pontilhado) e invariantes (com pontilhado).

A figura 4 apresenta o diagrama de fases para o sistema NCMASH. A representação deste sistema é dificultada pelas reações contínuas que contém, e pela existência de campos bivariantes e trivariantes, o que exigiria, a rigor, uma representação tridimensional. Assim sendo, cada autor procura destacar, nos respectivos diagramas, feições específicas que julga mais importantes. A introdução de Na amplia o campo de estabilidade do anfibólio pela presença do componente pargasítico, passando a existir um amplo campo de estabilidade para a associação anfibólio + espinélio, com ortopiroxênio + clinopiroxênio + olivina a PT mais elevadas e em associações com plagioclásio a pressões mais

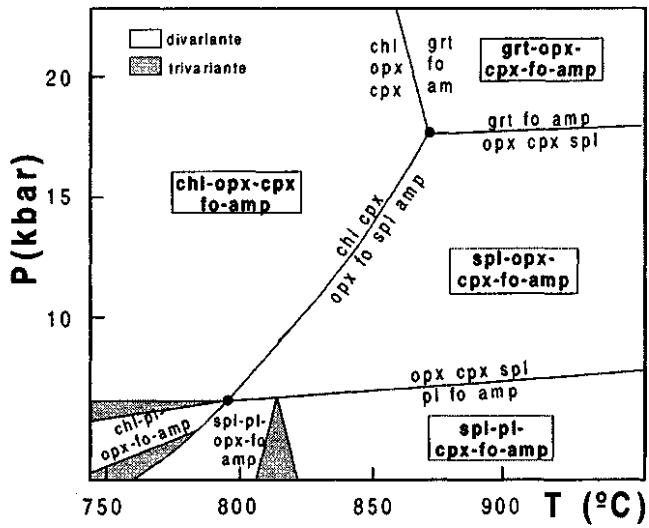


Figura 4 - Relações de fase para rochas peridotíticas no sistema NCMASH com H_2O em excesso, para rochas com a mesma composição da Figura 3 acrescida de 0,15% em peso de Na_2O (simplificada de Schmädicke & Evans 1997). São mostrados os campos das associações bivariantes (sem pontilha) e trivariantes (com pontilhado).

O mecanismo fundamental para as variações composticionais, em termos de Al, tanto nas cloritas como nos anfibólios, é o das substituições catiônicas. Nas cloritas, a variação compostacional pode ser descrita através da substituição tschermakítica: $MgSi = Al^{IV}Al^{VI}$. Outras substituições possíveis, como, por exemplo, a sudoítica (e.g. Fransolet & Schreyer 1984), são mais difíceis de determinar e não serão consideradas neste trabalho. Com grau metamórfico crescente, a Mg-clorita ($Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$) torna-se gradativamente mais aluminosa, até atingir a sua saturação em Al (composição próxima a $Mg_{4.8}Al_{1.2}Si_{2.8}Al_{1.2}O_{10}(OH)_8$), quando ocorre sua quebra final, segundo a reação: clorita = forsterita + enstatita + espinélio + H_2O (Fig. 2) (Jenkins & Chernosky 1986, entre outros). Szabó (1996) descreve os efeitos deste processo em rochas metaultramáticas de filiação komatiítica da região de Alpinópolis (MG). Segundo este autor, para que o enriquecimento em Al na clorita possa ocorrer, ou o Al é liberado de alguma outra fase, ou o componente MgSi da clorita é liberado e incorporado em outras fases, provocando uma diminuição modal da clorita à medida que o metamorfismo progride. O componente MgSi liberado neste processo pode explicar a blastese de fases neoformadas, como antofilita, ortopiroxênio e olivina.

Nos anfibólios, as variações composticionais são mais complexas. Das várias substituições catiônicas possíveis, duas são fundamentais: a tschermakítica ($MgSi = Al^{IV}Al^{VI}$) e a edenítica ($\bullet Si = NaAl^{IV}$) que, em função da proporção em que se combinam, conduzem a hornblendas mais tschermakíticas, ou mais pargasíticas, com o incremento do grau metamórfico. O teor em Al das hornblendas depende das condições metamórficas e da disponibilidade de Na na rocha ultramáfica. Em rochas pobres em Na, formam-se hornblendas predominantemente tschermakíticas. Foi observado que, nas substituições tschermakíticas, Mg^{2+} (relativamente ao Fe^{2+}) é o cátion preferencialmente substituído por Al^{VI} , resultando na diminuição da razão Mg/($Mg+Fe^{2+}$) com o incremento do componente pargasítico nas hornblendas (Cândia 1983, Szabó 1996). Os componentes liberados no decurso destas substituições: MgSi, no caso da tschermakítica, e Si, na edenítica, tem efeitos ainda pouco esclarecidos sobre as paragêneses das rochas ultramáficas em que ocorrem. De maneira qualitativa, pode-se inferir a formação de ortopiroxênio, tanto como sobrecrescimento em ortopiroxênio já existente e/ou pela transformação de olivina, através de um processo de "autossilicificação", no qual a olivina funciona como tampão em relação à sílica liberada. Estas relações textura-compositcionais foram observadas nas rochas metaultramáticas de Alpinópolis, MG (Szabó 1996). Porfiroblastos de ortopiroxênio com inclusões de anfibólio, descritos em rochas metaultramáticas de Mangabal I e II, GO (Cândia 1983) devem ter tido esta mesma derivação.

Os diagramas de fase acima considerados referem-se unicamente ao espinélio ss e suas relações com silicatos. As relações de fase do componente cromífero não são contempladas em nenhum deles. O $MgAl_2O_4$, entretanto, é um dos componentes significativos no cromo espinélio de rochas ultramáficas. Nos reequilíbrios metamórficos este componente magnésio-aluminoso do cromo espinélio passa a interagir com as fases silicáticas, em função das condições PT e das fases presentes.

CROMO ESPINÉLIO NO METAMORFISMO **Comportamento sub-solidus do cromo espinélio** Os principais componentes do grupo dos espinélios de interesse no sistema ultramáfico, além do termo cromífero ($Mg,Fe^{2+}Cr_2O_4$), são o ferrífero ($Mg,Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$) e o aluminoso ($Mg,Fe^{2+}Al_2O_4$). O componente titanífero é subordinado.

O comportamento sub-solidus do cromo espinélio e suas exsoluções são analisadas em Sack & Ghiorso (1991b) (Fig. 5) e as relações entre estas fases minerais, sem interação com fases silicáticas, são revistas em Cândia & Gaspar (1996). Dentre os possíveis campos de imiscibilidade, ressalta a lacuna que se estabelece entre espinélios ferro-ferrífero s (magnetita) e magnésio-aluminosos (espinélio ss.). É importante destacar que ambos os termos desmisturados (magnetítico e aluminoso) contêm Cr_2O_3 . Solvus semelhantes foram observados por vários autores em associações naturais (e.g. Cândia & Gaspar 1997, Lofersky & Lipin 1993, Steele *et al.* 1977).

A solução sólida entre os termos cromita e magnetita, completa em graus mais elevados, deixa de existir com a diminuição da temperatura. Abre-se assim um campo de imiscibilidade entre as duas fases que vai se ampliando com a diminuição da temperatura, formando magnetita cada vez mais pobre em cromo e cromita gradativamente mais cromífera.

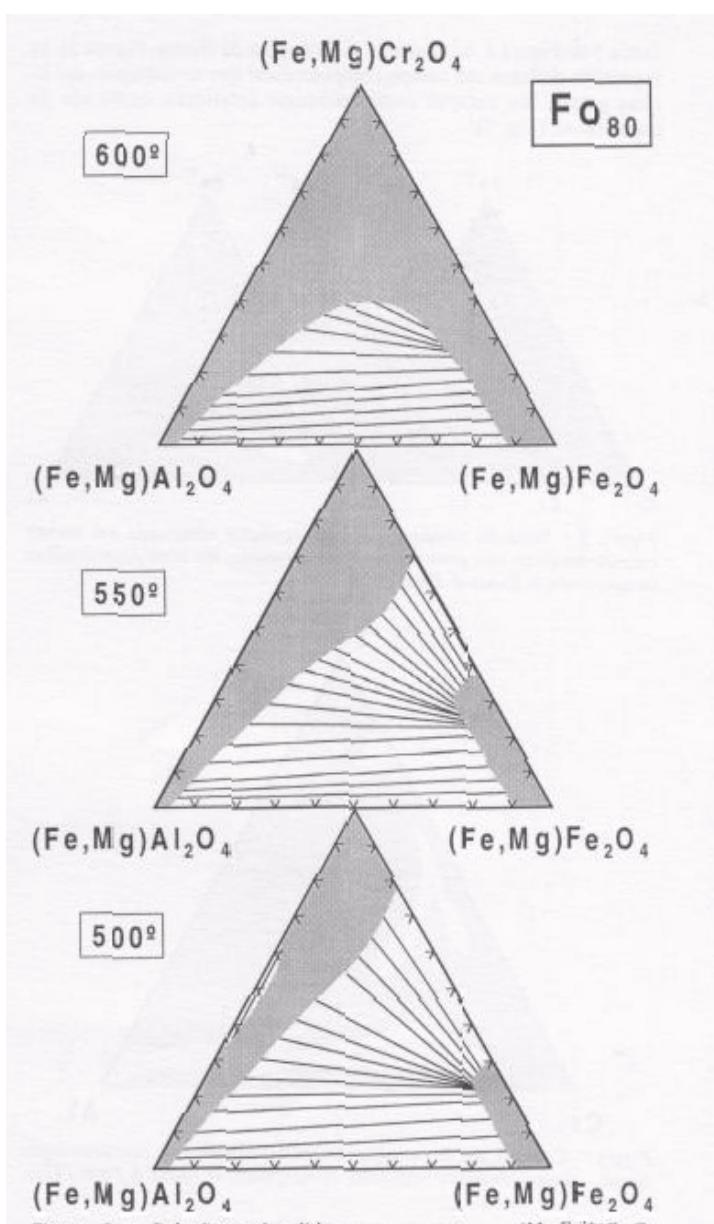


Figura 5 - Relações sub-solidus entre os termos $(Mg,Fe^{2+})Cr_2O_4$, $(Mg,Fe^{2+})Fe^{3+}O_4$ e $(Mg,Fe^{2+})Al_2O_4$ do grupo dos espinélios, em equilíbrio com olivina de composição Fogo-A. Área sombreada corresponde ao campo de solução sólida; em branco, à lacuna de miscibilidade nas quais as "tie-lines" indicam a composição das fases coexistentes, (extraída de Sack & Ghiorso 1991b).

Interação do cromo espinélio com fases silicáticas

Uma análise integrada das variações composticionais dos cromo espinélios no campo metamórfico é apresentada em Frost (1975) e Evans & Frost (1975). A partir de observações em associações naturais, os autores descrevem o campo compostional dos espinélios em diferentes paragêneses, como reproduzido na Figura 6. Em serpentinitos com diopsídio + olivina + antigorita, (campo entre as curvas 1 e 2 da Figura 1) a fase espinélio corresponde a magnetita e magnetita cromífera, sem componente aluminoso (Fig. 6A); em associações com tremolita + olivina + antigorita (campo entre as curvas 2 e 3 da Figura 1), o espinélio mostra composições no campo entre magnetita e cromita ferrífera, ainda sem alumínio (Fig. 6B). Com a quebra da serpentina e formação de associações com talco e forsterita (campo entre as curvas 3 e 4 da Figura 1), os espinélios ainda preservam composições cromítico-magnetíticas, porém os termos mais cromíticos já mostram discretos teores de componente aluminoso (Fig. 6C). Em associações com olivina + antofilita, de grau pouco mais elevado (campo entre as curvas 4 e 5 da Figura 1), além dos espinélios com composições possíveis nas associações anteriores, podem ocorrer cromitas aluminosas (Fig. 6D). Em associações de alto grau, com clorita + enstatita + olivina (campo de temperaturas superiores às da

curva 5 da Figura 1, e inferiores às da quebra da clorita, Figura 2), os espinélios definem um campo composicional que se sobrepõe, em linhas gerais, aos campos compostos anteriores, acrescido de espinélio ss. (Fig. 7).

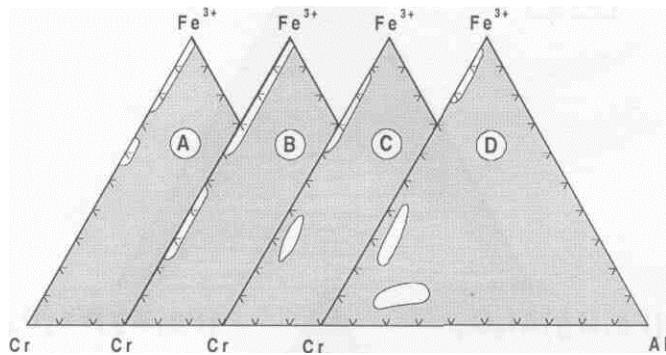


Figura 6 - Variação composicional do espinélio observada em rochas metaultramáticas com grau metamórfico crescente. Ver texto para detalhes (simplificado de Evans & Frost J975).

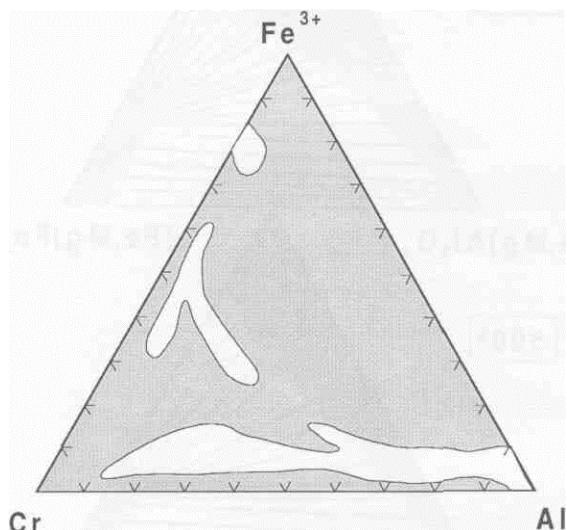


Figura 7 - Composições de espinélios em rochas ultramáticas com associação clorita - olivina - enstatita - espinélio. (simplificado de Evans & Frost 1975).

É importante observar que, nos dados apresentados por Evans & Frost (1975), os espinélios formados a cada associação metamórfica podem persistir nas associações subsequentes, de grau metamórfico mais alto. Deve-se ressaltar que o campo composicional dos espinélios na associação clorita + forsterita + ortopiroxeno (Fig. 7) foi obtido pelos autores integrando-se a composição de espinélios de rochas ultramáticas diversas sempre com a mesma paragênese. Cada rocha apresenta um determinado campo composicional para seus espinélios, em função de sua composição. Integrando-se os diferentes campos individuais das diferentes rochas, resulta um campo composicional maior, compatível com a região hiper-solvus de Sack & Ghiorso (1991 b) (Fig. 5). A variação composicional desde magnetita, passando por cromita e atingindo espinélio ss. não corresponde estritamente a um "trend" metamórfico, no sentido de uma evolução contínua da composição de um espinélio contido em uma mesma rocha.

A variação da relação $Al/(Al + Cr)$ em espinélio e clorita coexistentes em diferentes paragêneses, em função da temperatura, é mostrada em Evans & Frost (1975) (Fig. 8). Observa-se que, em graus baixos (associações antigorita + olivina + clorita + espinélio + talco + olivina + clorita + espinélio), a fase espinélio (magnetita ou magnetita cromífera) é pobre em Al. Com o aumento do grau metamórfico (associação ortoanfibólio + olivina + clorita + espinélio), a fase espinélio torna-se levemente enriquecida em Al, mas é na associação enstatita + olivina + espinélio + clorita, que $Al/(Al + Cr)$ no espinélio alcança valores elevados (Fig. 8). A clorita mostra um incremento suave mas constante na razão $Al/(Al + Cr)$ com o aumento da temperatura, até sua quebra.

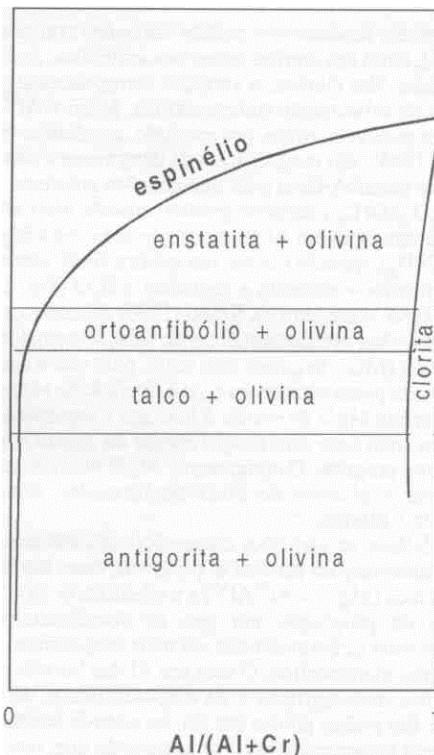


Figura 8 - Diagrama de fase esquemático mostrando a variação da razão $Al/(Al + Cr)$ em espinélio e clorita coexistentes, em associação com duas fases silicáticas e fluido, em função da temperatura, (simplificado de Evans & Frost J975).

A presença de Cr nas fases silicáticas associadas (serpentina, clorita, anfíbólitos), produzidas por reequilíbrios envolvendo cromo espinélio, indica que Cr é extraído do espinélio juntamente com o componente $MgAl_2O_4$, como também mostrado na Figura 8. A fração de Cr extraído, geralmente em pequenas concentrações pelo fato do sistema não estar saturado neste elemento, é função dos coeficientes de partição do Cr entre as fases espinélio e silicato nas diversas associações metamórficas.

O principal elo de ligação entre cromo espinélio e as fases silicáticas é o componente magnésio-aluminoso do cromo espinélio que, nas reações, participa como se fosse a fase individualizada espinélio ss., acompanhada do componente cromífero, este último em proporção subordinada. As modificações induzidas pela presença deste elemento nos equilíbrios retratados nas Figuras 2 a 4 não se encontram devidamente quantificados. Uma das consequências é a presença da associação clorita + espinélio aluminoso frequentemente observada em paragêneses ultramáficas.

Metamorfismo crescente de serpentinitos Admita-se partir de serpentinitos com antigorita/lizardita, reequilibrados, derivados de rochas ultramáticas com fase espinélio como acessório. O campo de estabilidade de rochas serpentiniticas estende-se de baixas temperaturas até aproximadamente 500-550 °C (Fig. 1, campo até curva 3). A fase espinélio estável neste campo dependerá da composição do cromo espinélio primário. Como mostrado na Figura 6b e 6c, o espinélio estável nestas condições é a magnetita, que pode conter até 30% aproximadamente do componente cromítico e concentrações reduzidas de alumínio. A outra fase espinélio também possível corresponde a espinélio entre os termos cromífero e aluminoso, com composições fora do solvus (Fig. 5). Entretanto, nas associações naturais, o componente magnésio-aluminoso está contido nas fases silicáticas (principalmente na clorita e subordinadamente nas serpentinas), restando o componente cromo-ferrífero. Este componente poderá existir como uma fase única ou como duas fases associadas, dependendo da razão Cr/Fe^{3+} e da temperatura, conforme mostra o solvus da Figura 5 e os exemplos da Figuras 6A e 6B.

Serpentinas, em geral, apresentam composições pouco aluminosas e cromíferas mas, por serem as fases predominantes em serpentinitos, podem facilmente diluir o Al e o Cr originalmente contidos no cromo espinélio. Em função do grau metamórfico e da composição do

protólito, o Al pode estar contido na antigorita e lizardita que pode, inclusive, dar lugar à Al-lizardita (Wicks & O'Hanley 1988).

O aumento das condições metamórficas leva à quebra da serpentina, desenvolvendo associações no campo forsterita-talco (Fig. 1, campo entre as curvas 3 e 4+7), minerais que contém pouco Al e Cr. Concomitante ao aumento da temperatura, diminui a lacuna de miscibilidade dos espinélios. Os reequilíbrios nestas condições tenderão a produzir espinélios com campo composicional relativamente mais amplo: o gradativo fechamento do *solvus* entre cromita e magnetita permite a estabilidade de magnetita cromífera e cromita magnética, até estabelecer-se somente uma fase cromo-ferrífera com o fechamento do *solvus* a aproximadamente 600°C (Fig. 5). O Cr e o Al liberados da quebra da serpentina deverão redistribuir-se entre a clorita e a fase espinélio. O Al também é particionado entre as fases óxido e silicatos. Resultam assim associações com olivina + talco + clorita (clorita com baixo conteúdo em Cr) e fase espinélio representada por magnetita cromífera e/ou cromita magnética com certo teor em Al (Fig. 6C) ou, a temperaturas elevadas, uma única fase espinélio, com composição entre cromita e magnetita.

O aumento do grau metamórfico leva ao aparecimento do ortopiroxênio na associação, ainda no campo da clorita (Figs. 3 e 4, associação olivina + ortopiroxênio + clorita \pm clinopiroxênio \pm anfibólio), e a fase espinélio, representada ainda por magnetita e cromita, torna-se discretamente mais aluminosa (Fig. 8).

Com aumento da temperatura são alcançadas as condições de quebra da clorita, que se dá através da reação clorita = olivina + ortopiroxênio + espinélio ss. + H₂O (Fig. 3). Esta reação, univariante no sistema MASH, adquire caráter multivariante, admitindo-se a presença de outros elementos como Fe²⁺ e Cr, o que permite associações de maior variância, portadoras de clorita + espinélio, comumente observadas nas associações metaultramáticas na transição do campo de estabilidade da clorita para espinélio aluminoso (e.g. Frost 1975).

A formação do espinélio ss. pela quebra da clorita independe da existência do espinélio magnético-cromítico proveniente das associações de mais baixo grau, ao qual pode sobre crescer ou não. No último caso forma uma associação portadora de dois espinélios de composições distintas. Observa-se comumente, em associações metamórficas de alto grau (olivina - ortopiroxênio - anfibólio - clinopiroxênio) espinélios com núcleos acastanhados e bordas verdes. O baixo poder de difusão do cromo colabora para a manutenção do zoneamento (e.g. Pinheiro 1998, Hamlyn 1975).

Reequilíbrio metamórfico de peridotitos Serão considerados a seguir, de modo genérico, os reequilíbrios de rochas ultramáficas em condições mais brandas que aquelas de sua formação. A mineralogia do protólito corresponde a fases de alto grau, cuja natureza depende de sua derivação (corpos ultramáficos derivados de fracionamento magnético, restos de corpos alpinos, etc.). Admitem-se composições peridotíticas mais comuns (olivina + ortopiroxênio + clinopiroxênio) com cromo espinélio em porcentagens subordinadas. Outros minerais podem estar presentes destacando-se, pela importância, a participação de plagioclásio em peridotitos de baixa pressão, de espinélios a pressões intermediárias ou ainda granada a pressões elevadas (Figs. 3 e 4). As transformações de granada peridotitos não serão abordadas.

Genericamente, as rochas reequilibradas em alto grau podem conter espinélios de composições diferentes (cromo espinélio e espinélio aluminoso) ou uma única fase (cromo espinélio com teores variáveis de alumínio). Quando tais rochas são submetidas às condições do campo da clorita, o componente magnésio-aluminoso, seja como fase individualizada na rocha ou como componente do cromo espinélio, será consumido na reação de formação da clorita (Fig. 2). O espinélio restante terá composições predominantemente no campo entre os termos magnetita e cromita.

Em condições decrescentes ocorrerão reequilíbrios entre as fases silicáticas conforme a sequência de reações da Figura 1. Os espinélios ferri-cromíferos são então empobrecidos em Al (Fig. 8). A temperaturas inferiores a 600°C, surge o *solvus* entre cromita e magnetita, no entanto, como o cromo é diluído entre as fases silicáticas ao longo dos reequilíbrios decrescentes, o espinélio final é uma magnetita com baixos teores de Cr (Fig. 3), comumente observada em rochas serpentiniticas.

Peridotitos de baixa pressão contêm plagioclásio como a principal fase aluminosa. Estas rochas desenvolvem espinélio aluminoso pela reação de olivina com plagioclásio, que resulta na associação ortopiroxênio + anfibólio pargasítico + espinélio aluminoso. Esta re-

ação é observada muitas vezes na forma de coronas (Cândia & Girardi 1985, Cândia *et al.* 1991).

Serpentinização de peridotitos ígneos e metaperidotitos de alto grau Neste caso, a associação mineralógica de alta temperatura, originalmente anidra, sofre uma hidratação maciça, geralmente acompanhada de deformação com imensidades variáveis. Em serpentinitos assim formados é comumente descrita a ocorrência de ferricromita, termo utilizado para designar as bordas de grãos compostos, geralmente constituídos por um núcleo de cromo espinélio, borda interna de magnetita cromítica ou cromita ferrífera e borda externa de magnetita, resultante de um processo incompleto de reequilíbrio. A variação composicional do núcleo para a borda indica a redistribuição do Al, Mg e Cr do cromo espinélio para as fases silicáticas circundantes, fossilizada em diferentes estágios de evolução (Cândia *et al.* 1997). Para que esta feição ocorra é necessário que o espinélio ainda contenha o componente magnésio aluminoso, sem o qual não se desenvolve a ferricromita. Caso o metamorfismo ocorra de maneira paulatina, com sucessivos reequilíbrios em graus decrescentes, os elementos Mg, Al e Cr serão redistribuídos entre as fases silicáticas e óxidos neoformados, restando apenas magnetita, a qual não dá origem a ferricromita no processo de serpentinização. Por esta razão a formação da ferricromita está intimamente associada à serpentinização generalizada e direta.

CONCLUSÕES Os principais aspectos abordados no presente trabalho são:

- Os principais componentes do grupo dos espinélios de interesse no sistema ultramáfico, além dos termos cromíferos (Mg, Fe²⁺)Cr₂O₄ são os ferríferos (Mg, Fe²⁺)Fe³⁺O₄ e aluminosos (Mg, Fe²⁺)Al₂O₄. O componente titanífero é subordinado.

- MgAl₂O₄ é um dos componentes significativos no cromo espinélio de rochas ultramáficas. Nos reequilíbrios metamórficos, este componente magnésio-aluminoso do cromo espinélio passa a interagir com as fases silicáticas, em função das condições PT e das fases presentes.

- A presença de cromo em algumas fases silicáticas (serpentina, clorita, anfibólios), produzidas por reequilíbrios envolvendo cromo espinélio, mostra que Cr é extraído do espinélio juntamente com o componente MgAl₂O₄.

- Em serpentinitos, o componente magnésio-aluminoso está contido nas fases silicáticas (principalmente na clorita e subordinadamente nas serpentinas), restando o componente cromo-ferrífero. Este componente poderá existir como uma fase única ou como duas fases associadas, dependendo da razão Cr/Fe³⁺ e da temperatura (posição relativa da composição e a curva *solvus*).

- No campo de estabilidade da clorita, o espinélio pode apresentar composições variáveis entre os termos magnetita e cromita, com baixo teor de Al. Os teores de Cr, Al e a razão Al/(Al + Cr) aumentam no espinélio com a progressão do metamorfismo.

- Na quebra da clorita, segundo a reação clo = fo + en + sp ss. + H₂O, é formado o termo magnésio-aluminoso, o que independe da existência de outra fase espinélio na rocha. O espinélio magnésio-aluminoso formado pode compor grãos individualizados ou sobre crescer espinélio anterior.

- A ocorrência de associações com clorita + espinélio deve-se ao caráter multivariante que a presença de cátions como Fe²⁺, Fe³⁺ e Cr conferem à reação de quebra da clorita.

- No campo de estabilidade do espinélio magnésio-aluminoso (acima da curva de quebra da clorita), podem ocorrer associações com um ou mais espinélios os quais demonstram ampla variação composicional (exceto composições dentro do *solvus* entre os termos aluminosos e ferríferos).

- Peridotitos de baixa pressão contêm plagioclásio e desenvolvem espinélio aluminoso pela reação de olivina com plagioclásio, que resulta na associação ortopiroxênio + anfibólio pargasítico + espinélio aluminoso, às vezes na forma de coronas.

- A formação da ferricromita está intimamente associada à serpentinização generalizada e direta, sem que o peridotito original tenha reequilibrado em condições progressivamente mais baixas.

Agradecimentos À FAPESP (processo 97/00640-5) e ao CNPq pelo apoio financeiro e a dois revisores anônimos da RBG pelas sugestões e críticas.

Referências

- Cameron E.N. 1975. Postcumulus and *subsolidus* equilibrium of chromite and coexisting silicates in the eastern Bushveld complex. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **39**:1021-1033.
- Cândia M.A.F. 1983. *Petrologia dos Complexos Máficos-Ultramáficos de Mangabal I e Mangabal II, Sanderlândia, Goiás*. Inst. de Geociências-USP, São Paulo, Tese de Doutoramento 400 p.
- Cândia M.A.F., Gaspar J.C. 1996. Exsoluções em cromo espinélos. *Rev. Bros. Geoc.* **26**:87-92
- Cândia M.A.F., Gaspar J.C. 1997. Chromian spinels in metamorphosed ultramafic rocks from Mangabal I and II complexes, Goiás, Brazil. *Mineral. Petrol.* **60**:27-40
- Cândia M.A.F., Gaspar J.C., Szabó G.A.J. 1997. Ferricromita: revisão e implicações petrogenéticas. *Rev. Bras. Geoc.* **27**:349-354
- Cândia M.A.F., Girardi V.A.V. 1985. Geologia e petrologia dos complexos maficos-ultramáficos de Mangabal I e Mangabal II, Sanderlândia, Goiás. *Rev. Bras. Geoc.* **15**:221-230
- Cândia M.A.F., Schultz-Güttler R.A., Gaspar J.C. 1991. Formação metamórfica de coronas em rochas do Complexo Máfico-Ultramáfico de Mangabal I e Mangabal II, Goiás. *Rev. Bras. Geoc.* **15**(3):221-230
- Chernosky J.V. 1974. The upper stability of clinochlore at low pressure and the free energy of formation of Mg-cordierite. *Amer. Miner.* **59**:496-507.
- Chernosky J.V., Day H.W., Caruso L.J. 1985. Equilibria in me system MgO-SiO₂-H₂O: experimental determination of the stability of Mg-anthophyllite. *Am. Min.* **70**:223-236
- Day H.W., Chernosky J.V., Kumin H.J. 1985. Equilibrium in the system MgO-SiO₂-H₂O: a thermodynamic analysis. *Am. Min.* **70**:237-248
- Dick H.J.B., Bullen T. 1984. Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contr. Mineral. Petrol.* **86**:54-86
- Dymek R.F., Brothers S.C., Schiffries C.M. 1988. Petrogenesis of ultramafic metamorphic rocks from the 3800 Ma Isua Supracrustal Belt, West Greenland. *J. Petrol.* **29**:1353-1397
- Evans B.W. 1977. Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.* **5**:397-447
- Evans B.W., Frost B.R. 1975. Chrome-spinel in progressive metamorphism - a preliminary analysis. *Geochim. Cosmoch. Acta*, **39**:959-972
- Evans B.W., Trommsdorff V. 1969. The stable association enstatite - forsterite - chlorite in amphibolite facies ultramafics of the Lepontine Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **49**:325-332
- Evans B.W., Trommsdorff V. 1970. Regional metamorphism of ultramafic rocks in the Central Alps: parageneses in the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **50**:481-492
- Franslet A.-M., Schreyer W. 1984. Sudoite, di/trioctahedral chlorite: a stable low-temperature phase in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Contr. Mineral. Petrol.* **86**:409-417
- Frost B.R. 1975. Contact metamorphism of serpentinite, chloritic blackwall and rodingite at Paddy - Go-Easy Pass, Central Cascades, Washington. *Journ. Petrol.* **16**(2):272-313
- Gasparik T., Newton R.C. 1984. The reversed alumina contents of orthopyroxene in equilibrium with spinel and forsterite in the system MgO-Al₂O₄-SiO₂. *Contr. Mineral. Petrol.* **85**:1&6-196
- Greenwood H.J. 1963. The synthesis and stability of anthophyllite. *J. Petrol.* **4**:317-351
- Greenwood H.J. 1967. Mineral equilibria in the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. In: Abelson P.H. (ed.) *Researches in Geochemistry*. Wiley, New York, "542-567
- Hamlyn RR. 1975. Chromite alteration in the Panton Sill, east Kimberley region, Western Australia. *Miner. Mag.* **40**:181-192
- Henderson R., Wopd RJ. 1981. Reaction relationships of chrome-spinels in igneous rocks - further evidence from the layered intrusions of Rhum and Mull, Inner Hebrides, Scotland. *Contr. Mineral. Petrol.* **78**:225-229
- Irvine TN. 1967. Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part 2 - Petrologic applications. *Can. J. Earth Sci.* **4**:71-103
- Irvine T.N. 1975. Crystallization sequences in the Muskpx intrusion and other layered intrusions - II. Origin of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **39**:991-1020
- Jenkins D.M. 1981. Experimental phase relations of hydrous peridotites modelled in the system H₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Contr. Mineral. Petrol.* **77**:166-176
- Jenkins D.M. 1983. Stability and composition relations of calcic amphiboles in ultramafic rocks. *Contr. Miner. Petrol.* **83**:375-384
- Jenkins D.M. 1988. Experimental study of the join tremolite - tschermakite: A reinvestigation. *Contr. Miner. Petrol.* **99**:392-400
- Jenkins D.M., Chernosky J.V. 1986. Phase equilibria and crystallochemical properties of Mg-chlorite. *Amer. Miner.* **71**:924-936
- Lofterski P.J., Lipin B.R. 1983. Exsolution in metamorphosed chromite from the Red Lodge district, Montana. *Amer. Miner.* **68**:777-789
- Lykins R.W., Jenkins D.M. 1992. Experimental determination of pargasite stability relations in the presence of orthopyroxene. *Contr. Miner. Petrol.* **112**:405-413
- Obata M. 1976. The solubility of Al₂O₃ in orthopyroxenes in spinel and plagioclase peridotites and spinel pyroxenite. *Am. Mineral.* **61**:804-816
- Obata M., Thompson A.B. 1981. Amphibole and chlorite in mafic and ultramafic rocks in the lower crust and upper mantle - a theoretical approach. *Contrib. Mineral. Petrol.* **77**:74-81
- Oterdoom W.H. 1978. Tremolite- and diopside-bearing serpentine assemblages in the CaO-MgO-SiO₂-H₂O Multisystem. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **58**:127-138
- Phillips T.L., Loveless J.K., Bailey S.W. 1980. Cr³⁺ coordination in chlorites: a structural study of chromian chlorites. *Am. Min.* **65**:112-122
- Sack R.O., Ghiors M.S. 1991a. Chromite as a petrogenetic indicator. In Lindsley DH (ed) *Oxides Minerais - petrologic and magnetic significance*. MSA - *Reviews in Mineralogy* **25**:323-353
- Sack R.O., Ghiors M.S. 1991b. Chromian spinels as petrogenetic indicators: thermodynamics and petrological applications. *Amer. Miner.* **76**:827-847
- Schmidicke E., Evans B.W. 1997. Garnet-bearing ultramafic rocks from the Erzgebirge, and their relations to other settings in the Bohemian Massif. *Contr. Miner. Petrol.* **127**:57-74
- Spear F.S. 1993. Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. - Monograph. *Mineral. Soc. Am.* **79** p.
- Steele I.M., Bishop F.C., Smith J.V., Windley B.F. 1977. The Fiskenaesset Complex, West Greenland, part III. Chemistry of silicate and oxide minerals from oxide-bearing rocks, mostly from Qeqertarsuatsiaq. *Bull. Gronlands Geol. Unders.* **124**:38 p.
- Szabó G.A.J. 1996. *Petrologia da Suite Metaultramáfica da Sequência Vulcano-Sedimentar Morro do Ferro na Região de Sul a Oeste de Alpinópolis, MG (Domínio Norte do Complexo Campos Gerais)*. Inst. Geociências-USP, São Paulo, Tese de Doutoramento, 354 p.
- Yang K., Secombe P.K. 1993. Chemical variation of chromite in the ultramafic cumulates of the Great Serpentinite Belt, Upper Bingara to Doonba, New South Wales, Austrália. *Can. Mineral.* **31**:75-87
- Wicks F.J., O'Hanley D.S. 1988. Serpentine minerals: structures and petrology. In Bailey S.W. (ed) *Hydrous phyllosilicates (exclusive micas)*. MSA *Reviews in Mineralogy* **19**:91-167

Manuscrito A-1104

Recebido em 21 de julho de 1999

Revisão dos autores em 10 de dezembro de 1999

Revisão aceita em 15 de dezembro de 1999