

CORREÇÃO DE TEMPERATURAS OBTIDAS PELO MÉTODO DE WOOD & BANNO PARA PARES DE PIROXÊNIOS RICOS EM Al_2O_3 DE SURUBIM, BA

ROSA MARIA DA SILVEIRA BELLO*, JOSÉ VICENTE VALARELLI** e RAINER SCHULTZ-GÜTTLER**

ABSTRACT CORRECTION OF OBTAINED TEMPERATURES BY WOOD & BANNO METHOD FOR RICH PYROXENE IN Al_2O_3 FROM SURUBIM (BA) SAMPLES. The copper deposit of Surubim, Curuçá Valley, Bahia State, is constituted by Pre-Cambrian rocks of high metamorphic grade. The mineralization occurs as Cu and Fe sulphides lodged in granulites of mafic-ultramafic composition, intercalated in gneisses of several natures. The application of classical geothermometers, with utilize coexisting ortho-clinopyroxene pairs in samples from the region, provided temperatures between 809°C and 940°C (Wood & Banno's method) and between 800°C and 1,125°C (Wells' method), which are abnormally high, even for rocks of high metamorphic grade. In the case of Wood & Banno's method, the highest temperatures were those referent to opx-cpx pairs with higher aluminium content an element not considered in geothermometer calibration. Considering that the Al_2O_3 contents of the pyroxenes from Surubim reflect the composition of the host rocks, and that the samples come from geographically close places, the high values of temperature are possibly due to imprecisions in the method for aluminium-rich systems (for which the method needs correction) and do not implicate in differences in metamorphic conditions. The proposed correction provided temperatures between 700°C and 750°C, with K_D close to 2.0 – consistent values to the ones obtained by other geothermometric methods.

INTRODUÇÃO O depósito de cobre de Surubim faz parte da província cuprífera do vale do Rio Curaçá, localizada na parte N-NE do Estado da Bahia, constituída por rochas pré-cambrianas de alto grau metamórfico. A mineralização ocorre sob a forma de sulfetos de cobre e ferro hospedados principalmente em granulitos de composição máfica-ultramáfica, encaixando-se em gnaisses de naturezas diversas.

Dados pormenorizados acerca dessa província e também especificamente sobre a região de Surubim, incluindo considerações relativas às principais paragêneses granulíticas e fenômenos posteriores, podem ser encontrados em Lindenmayer (1981), Figueiredo (1981), Silva (1985) e Bello (1986), entre outros. O estudo paragenético das fases mineralógicas em equilíbrio indicou um metamorfismo regional de fácies granulito, além de fenômenos retrometamórficos posteriores que levaram à formação de associações de fácies xistos verdes e, localmente, de mais baixos graus.

Métodos geotermométricos, que utilizam a partição de elementos entre fases coexistentes, forneceram, em muitos casos, temperaturas anormalmente elevadas para as rochas granulíticas da região, devido, provavelmente, à presença de outros elementos não considerados na calibração dos geotermômetros, havendo, portanto, a necessidade de correções (Bello 1986, Bello *et al.* 1986 e Bello *et al.* 1988).

Este trabalho tem por objetivo discutir uma proposição de correção quanto ao alumínio, elemento não considerado na maioria dos métodos geotermométricos clássicos que utilizam o par orto-clinopiroxênio, sendo que os mesmos apenas apresentam maior precisão para amostras com baixas concentrações de Al_2O_3 , o que nem sempre ocorre com os piroxênios de Surubim.

GEOTERMOMETRIA ORTO-CLINOPIROXÊNIO – CONSIDERAÇÕES GERAIS

A partição de elementos entre fases coexistentes tem sido utilizada para o estabelecimento de pressões e temperaturas de cristalização ou recristalização de rochas. Considerando particularmente a partição do Fe^{2+} e Mg entre orto e clinopiroxênios coexistentes, Kretz (1961, 1963) e Bartholomé (1961, 1962) mostraram que existe uma dependência entre o coeficiente de distribuição K_D =

$(Mg/Fe)^{opx}/(Mg/Fe)^{cpx}$ e a temperatura; obtiveram valores de K_D de 1,8 no caso de pares de piroxênios de rochas metamórficas de alto grau e de 1,4 para piroxênios das ígneas, considerando esses minerais como soluções sólidas ideais.

Trabalhos posteriores evidenciaram que a composição das soluções sólidas de orto e clinopiroxênios pode influenciar o valor do coeficiente de distribuição a uma dada temperatura. Davidson (1968) mostrou que os valores de K_D são influenciados pelas razões $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ dos piroxênios, concluindo que essas soluções sólidas não se comportam de modo ideal, principalmente para fases ricas em Fe^{2+} .

Assim, a distribuição do Fe^{2+} e Mg entre pares orto-clinopiroxênio coexistentes permitiu a calibração de vários geotermômetros clássicos, que se baseiam em dados experimentais sobre o intervalo de imiscibilidade do par enstatita-diopsídio, levando, até, ao estabelecimento de equações semi-empíricas, como as de Wood & Banno (1973) e Wells (1977).

No método geotermométrico de Wood & Banno (1973), foram estudadas associações com concentrações variáveis de ferro, tendo sido considerados sistemas complexos e ricos nesse elemento.

Wells (1977), a partir de dados experimentais mais recentes sobre o intervalo de imiscibilidade do par enstatita-diopsídio, calibrou um geotermômetro considerando o efeito do conteúdo de ferro dos piroxênios e utilizando, além disso, sistemas com algumas quantidades de Al_2O_3 .

Deve ser enfatizado que, embora a influência do ferro tenha sido considerada na calibração desses dois geotermômetros, eles apenas apresentam maior precisão para quantidades relativamente baixas ou nulas de Al_2O_3 , o que ocorre principalmente no método de Wood & Banno *op. cit.*

MÉTODO DE CORREÇÃO

Os orto e clinopiroxênios de amostras de Surubim apresentam teores de Al_2O_3 bastante variáveis e, em alguns casos, relativamente elevados. Dados de microsonda eletrônica (Bello 1986, Bello *et al.* 1988 a e b) mostram que o Al_2O_3 varia de 0,65% a 3,19% para os orto-piroxênios e de 0,50% a 3,69% no caso dos clinopiroxênios.

Os geotermômetros clássicos, que utilizam pares de orto e clinopiroxênios coexistentes, aplicados em amostras da região

* Bolsista CNPq, recém-doutor, Departamento de Metalogênese e Geoquímica, Unicamp; Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Rua Afonso Celso, 580, Vila Mariana, CEP 04119, São Paulo, SP, Brasil

** Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Caixa Postal 20899, CEP 01498, São Paulo, SP, Brasil

Tabela 1 - Geotermometria orto-clinopiroxênio (modificada de Bello et al. 1988b, no prelo)

AMOSTRA	%Al ₂ O ₃	K _D Fe	T ₁ °C	T ₂ °C	AMOSTRA	%Al ₂ O ₃	K _D Fe	T ₁ °C	T ₂ °C
opx-8(m)	0,74	1,871	832	884	opx-44/7J*	1,00	1,875	848	888
cpx-8(m)	0,98				cpx-44/8J*	1,91			
opx-8/B	0,79	1,907	809	851	opx-46(m)	3,03	1,616	921	873
cpx-8/B	0,50				cpx-46(m)	3,58			
opx-8/A	0,65	1,922	843	900	opx-46/1	3,07	1,900	940	900
cpx-8/C	1,28				cpx-46/A	3,52			
opx-8/C	0,75	1,832	827	874	opx-46/1	3,07	1,602	902	851
cpx-8/A	1,15				cpx-46/B	3,69			
opx-44(m)	1,05	1,856	894	958	opx-46/3	2,83	1,519	918	871
cpx-44(m)	1,66				cpx-46/C	3,51			
opx-44/1	0,93	1,976	903	972	opx-46/15J*	2,79	2,057	856	800
cpx-44/B	1,53				cpx-46/14J*	2,91			
opx-44/2	1,13	1,761	903	972	opx-18/31J*	1,95	1,038	979	1125
cpx-44/A	1,81				cpx-18/30J*	0,96			
opx-44/3	1,09	1,777	879	932					
cpx-44/C	1,68								

T₁ = Temperatura Wood & Banno (1973)
 T₂ = Temperatura Wells (1977)
 * = análises químicas por dispersão de energia
 Amostra 8 - Granulito biotita piroxenítico
 Amostra 18 - Granulito granada biotita piroxenítico
 Amostra 44 - Granulito gabronorítico com hornblenda
 Amostra 46 - Granulito hornblenda piroxenítico
 (m) = média por amostra
 A, B, C, 1, 2, ... = cristais individuais em cada amostra

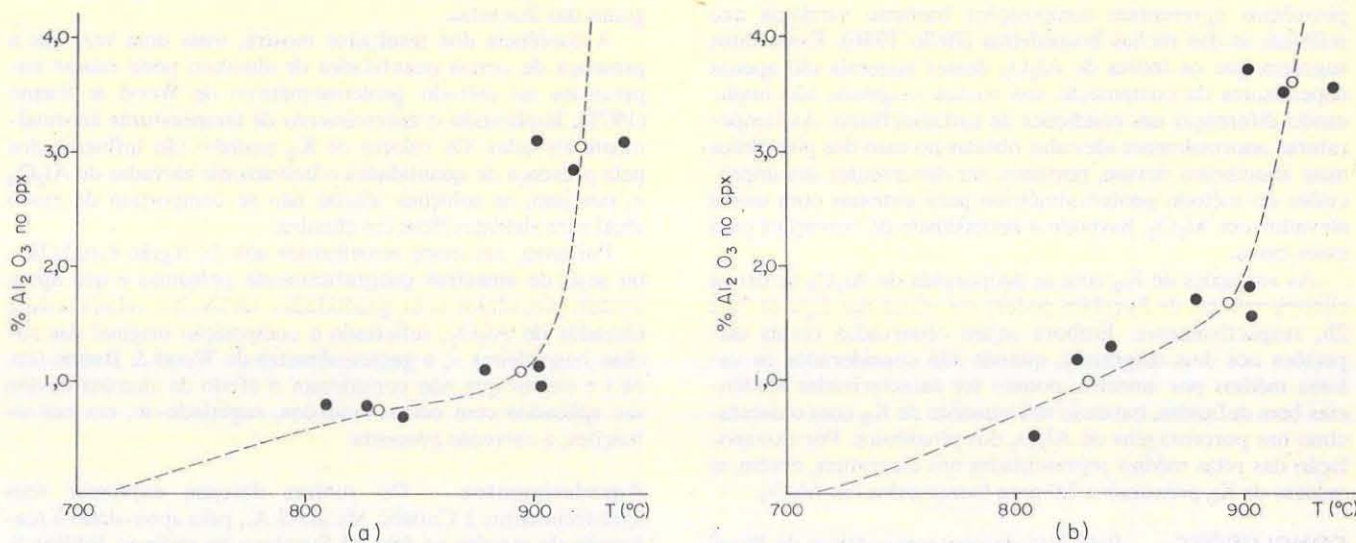


Figura 1 - Correlações entre as porcentagens em peso de Al₂O₃ dos ortopiroxênios (a) e clinopiroxênios (b) de Surubim e as temperaturas obtidas pelo método de Wood & Banno (1973). Círculos cheios: valores obtidos a partir de cristais individuais de cada amostra; círculos vazios: valores determinados pela média por amostra

de Surubim (Bello *op. cit.* e Bello *et al.* 1988) forneceram temperaturas variando de 809°C a 940°C (método de Wood & Banno *op. cit.*) e de 800°C a 1.125°C (método de Wells 1977). Esses valores são bastante elevados, mesmo para rochas metamórficas de alto grau, sendo que as maiores temperaturas obtidas pelo método de Wood & Banno (1973) foram as referentes aos pares orto-clinopiroxênio com teores mais elevados em Al₂O₃ (Tab. 1).

Na realidade, variações no teor de Al₂O₃ dos piroxênios

poderiam implicar modificações nas condições metamórficas (Wilson 1976), uma vez que são incertos os fatores que controlam a presença do alumínio nesses minerais. Wilson (*op. cit.*), a partir de considerações teóricas, mostra que, se o Al (raio iônico (RI) = 0,53Å) substitui o Fe²⁺ (ri = 0,77Å) ou o Mg (ri = 0,72Å) na posição octaédrica, haverá um decréscimo de volume, implicando uma substituição em condições de pressões crescentes; por outro lado, quando o Al substitui o Si (ri = 0,26Å) na posição tetraédrica, há um acréscimo de vo-

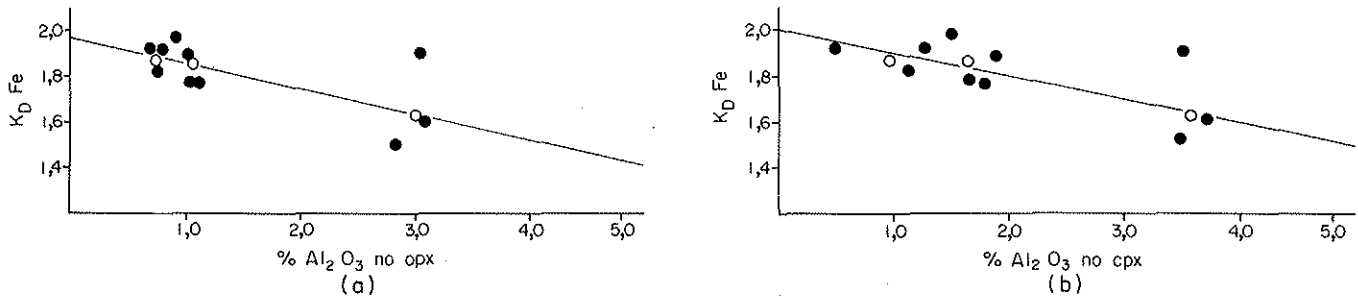


Figura 2 – Variações de $K_D = (Fe/Mg)_{opx} / (Fe/Mg)_{cpx}$ com as porcentagens em peso de Al_2O_3 de ortopiroxênios (a) e clinopiroxênios (b) de amostras de Surubim. Círculos cheios; valores obtidos a partir de cristais individuais de cada amostra; círculos vazios: valores determinados pela média por amostra

lume e a substituição ocorre devido a um aumento de temperatura. Também deve ser considerado que a concentração de alumina nos piroxênios pode ser reflexo da composição total da rocha, não implicando diferenças nas condições de pressão ou temperatura durante sua cristalização ou recristalização.

Por essas discussões observa-se que os métodos baseados em pares de orto e clinopiroxênios coexistentes, para o estabelecimento das condições de metamorfismo, devem ser utilizados com cuidado.

As variações de teor de Al_2O_3 , observadas no caso de Surubim, não parecem implicar modificações nas condições metamórficas, uma vez que as amostras se encontram muito próximas geograficamente (amostras coletadas em furos de sonda situados no interior de uma área máxima de $0,3 \text{ km}^2$ ou em diferentes profundidades de um mesmo furo de sonda), não sendo provável a ocorrência de gradientes de temperatura e pressão tão pronunciados. Por outro lado, observa-se que os piroxênios apresentam composições bastante variáveis que refletem as das rochas hospedeiras (Bello 1986). Esses fatos sugerem que os teores de Al_2O_3 desses minerais são apenas dependentes da composição das rochas originais, não implicando diferenças nas condições de metamorfismo. As temperaturas anormalmente elevadas obtidas no caso dos piroxênios mais aluminosos devem, portanto, ser decorrentes das imprecisões do método geotermométrico para sistemas com teores elevados em Al_2O_3 , havendo a necessidade de correções para esses casos.

As variações de K_D com as proporções de Al_2O_3 de orto e clinopiroxênios de Surubim podem ser vistas nas figuras 2a e 2b, respectivamente. Embora sejam observadas certas dispersões nos dois diagramas, quando são considerados os valores médios por amostra, podem ser caracterizadas tendências bem definidas, havendo um aumento de K_D com o decréscimo nas porcentagens de Al_2O_3 dos piroxênios. Por extrapolação das retas médias representadas nos diagramas, obtêm-se valores de K_D próximos a 2,0 para teores nulos em Al_2O_3 .

CONCLUSÕES Pelo método geotermométrico de Wood & Banno (1973), considerando-se as correções para o Al_2O_3 discutidas, foram obtidas temperaturas de equilíbrio variando entre 700°C e 750°C , com valores de K_D próximos a 2,0, referentes ao metamorfismo regional de fácies granulito.

Esses resultados são bastante consistentes, tanto aos obtidos a partir do estudo paragenético das fases mineralógicas

em equilíbrio (silicatos e sulfetos) como aos determinados por outros métodos geotermométricos (Bello 1986 e Bello *et al.* 1988 a e b), tais como:

a. Geotermômetro granada/biotita

Método de Perchuk (1977): temperaturas variando entre 680°C e 700°C .

Método de Ferry & Spear (1978) com correção para o Ca e Mn das granadas proposta por Hoinkes (1984): temperaturas variando entre 716°C e 791°C .

b. Geotermômetro-barômetro de oxigênio de óxidos de ferro e titânio coexistentes

Método de Buddington & Lindsley (1964) e de Powell & Powell (1977), com reintegração de ilmenitas secundárias em magnetitas hospedeiras: temperaturas variando de 617°C a 780°C , $\log FO_2$ de $-17,68$ a $-13,37$ e temperaturas entre 675°C e 780°C , com $\log FO_2$ de $-15,24$ a $-13,37$, dependendo do método empregado na estimativa das composições originais das ilmenitas.

A coerência dos resultados mostra, mais uma vez, que a presença de certas quantidades de alumínio pode causar imprecisões no método geotermométrico de Wood & Banno (1973), implicando o aparecimento de temperaturas anormalmente elevadas. Os valores de K_D também são influenciados pela presença de quantidades relativamente elevadas de Al_2O_3 e, por isso, as soluções sólidas não se comportam de modo ideal para sistemas ricos em alumina.

Portanto, em casos semelhantes aos da região estudada – ou seja, de amostras geograficamente próximas e que apresentam piroxênios com quantidades variáveis e relativamente elevadas de Al_2O_3 , refletindo a composição original das rochas hospedeiras –, o geotermômetro de Wood & Banno (*op. cit.*) e outros que não consideram o efeito da alumina devem ser aplicados com certos cuidados, sugerindo-se, em tais situações, a correção proposta.

Agradecimentos Os autores desejam expressar seus agradecimentos à Carafba Metais S.A., pelo apoio dado à realização de estudos na área de Surubim; ao geólogo Johildo S. Figueiredo Barbosa, da UFBA, pela realização de análises químicas por dispersão de energia na Faculdade Pierre et Marie Curie (Jussieu), Paris; e ao CNPq, pelo auxílio prestado a um dos autores (Rosa Maria da Silveira Bello) por meio de Bolsa Recém-Doutor (Proc. 303872/85-GL).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARTHOLOMÉ, P. 1961. Coexisting pyroxenes in igneous and metamorphic rocks. *Geol. Mag.*, 98:346-348.
- BARTHOLOMÉ, P. 1962. Iron-magnesium ratio in associated pyroxenes and olivines. *Geol. Soc. Am. Buddington vol.*:1-20.
- BELLO, R.M.S. 1986. *Jazida de cobre de Surubim, Vale do Curaçá, BA: mineralogia, petrografia e petrogênese*. São Paulo, 426 p. (Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP)
- BELLO, R.M.S.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A.; VALARELLI, J.V. 1986. Influência do Al_2O_3 no geotermômetro opx-cpx de amostras de Surubim, Bahia. *An. Acad. bras. Ciênc.*, 58(1):164.

- BELLO, R.M.S.; VALARELLI, J.V.; BARBOSA, J.S.F.; SCHULTZ-GÜTTLER, R.A. 1988a. Óxidos de Fe e Ti do depósito de cobre de Surubim, Vale do Curaçá, BA. *Rev. Bras. Geoc.*, 18(2): 149-161.
- BELLO, R.M.S.; VALARELLI, J.V.; RUBERTI, E. 1988b. Geotermometria e geobarometria dos granulitos de Surubim, Bahia. *An. Acad. bras. Ciênc.* (no prelo).
- BUDDINGTON, A.F. & LINDSLEY, D.H. 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.*, 5(2):310-357.
- DAVIDSON, L.R. 1968. Variation in ferrous iron-magnesium distributions coefficients of metamorphic pyroxenes from Quairading, western Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 19:239-359.
- FERRY, J.M. & SPEAR, F.S. 1978. Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66:113-117.
- FIGUEIREDO, M.C.H. 1981. *Geoquímica das rochas metamórficas de alto grau do nordeste da Bahia, Brasil*. Bahia SME/CPM, p. 1-71. (Série de Textos Básicos v. 4)
- HOINKES, G. 1984. Eine empirische korrektur der Mg/Fe - Verteilung Zwischen granat und biotit für (Ca + Mn) reiche granat. *Fortschr. Mineral.* 62(1):103-105.
- KRETZ, R. 1961. Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-garnet. *J. Geol.*, 69:361-387.
- KRETZ, R. 1963. Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages. *J. Geol.*, 71:773-783.
- LINDENMAYER, Z.G. 1981. *Evolução geológica do Vale do Curaçá e dos corpos máfico-ultramáficos mineralizados a cobre*. Bahia SME/CPM, p. 72-110. (Série de Textos Básicos v. 4)
- PERCHUK, L.L. 1977. Thermodynamic control of metamorphic processes. In: SAXENA, S.K. & BHATTACHARJI, S. eds. *Energetics of geological processes*. New York, Springer Verlag. p. 285-352.
- POWELL, R. & POWELL, M. 1977. Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides: a reappraisal. *Mineral. Mag.*, 41:257-263.
- SILVA, L.J.H.D.R. 1985. *Geologia e controle estrutural do depósito cuprífero de Carafba, Vale do Curaçá, Bahia*. Bahia SME/CPM, p. 51-121. (Série Textos Básicos v. 6)
- WELLS, P.R.A. 1977. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 62:129-139.
- WILSON, A.F. 1976. Aluminium in coexisting pyroxenes as a sensitive indicator of changes in metamorphic grade within the mafic granulite terrane of the Fraser Range, Western Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 56:255-277.
- WOOD, B.J. & BANNO, S. 1973. Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 42:109-124.

MANUSCRITO 530

Recebido em 07 de abril de 1988
Revisão aceita em 29 de abril de 1988

À medida que a geologia amadureceu como ciência, seus praticantes começaram a decifrar a história registrada nos sedimentos e a especular sobre os mistérios das estruturas geológicas visíveis.

Charles L. Drake, 1987, *Episodes* 10(4): p. 235