ÓXIDOS DE Fe E Ti DO DEPÓSITO DE COBRE DE SURUBIM, VALE DO CURAÇÁ, BA

ROSA MARIA DA SILVEIRA BELLO*, JOSÉ VICENTE VALARELLI**, JOHILDO S. FIGUEIREDO BARBOSA*** e RAINER SCHULTZ-GÜTTLER**

ABSTRACT Fe AND Ti OXIDES FROM THE SURUBIM COPPER DEPOSIT, CURAÇÁ VALLEY, BAHIA. The Surubim copper deposit belongs to the Curaçá River Valley Copper Province, Bahia, characterized by high-grade precambrian terranes. The mineralization is present as disseminated copper and iron sulfides in granulitic bodies with mafic-ultramafic compositions, enclosed in gneisses of several kinds. Lenses of calc-silicate rocks and iron-formations, besides garnet-rich or graphitic horizons, occur associated with these rocks. The iron-titanium oxides, frequent in mineralized and country rocks, are associated with sulfides and certain silicates. Mineralogical, textural and paragenetic aspects of these minerals, and the application of geothermometry/oxygen barometry methods in coexisting magnetite-ilmenite reflect the complexity of the post-granulitic subsolidus cooling history. The data suggest that these reequilibrations ceased at quite low temperatures, and reached oxygen fugacities close to the HM buffer curve. The T and f_{O_2} conditions in the peak of the granulitic metamorphism were obtained from geothermobarometric methods, with the original oxide composition estimated. Depending on the method used to recalculate the original composition of the ilmenites, the following T and f_{O_2} ranges were determined: T = 617 to 780°C/log f_{O_2} = -17,68 to -13,37 and T = 675 to 780°C/log f_{O_2} = -15,24 to -13,37. In a T x log f_{O_2} diagram these values are located close to or slightly above the QMF buffer curve. These results define the peak of the granulitic metamorphism, with average temperatures similar to those obtained by other geothermometric methods.

INTRODUÇÃO O depósito de cobre de Surubim, com reservas de 14 milhões de toneladas a 0,8% Cu, faz parte da província cuprífera do Vale do Rio Curaçá, localizada na parte norte-nordeste do Estado da Bahia. Esta província é caracterizada por terrenos pré-cambrianos de alto grau metamórfico, sendo constituída por gnaisses e granulitos, com núcleos migmatíticos, mostrando uma complexidade estrutural e litológica bastante acentuada.

Aspectos estruturais, litológicos, estratigráficos e petrológicos dessa província, bem como a gênese dos depósitos de cobre, têm sido objeto de vários trabalhos: Figueiredo (1976, 1981), Lindenmayer (1981), Sá *et al.* (1982), Hasui *et al.* (1982), Franke *et al.* (1982), Sá & Reinhardt (1984), Silva (1985) e Bello (1986).

O depósito de Surubim se caracteriza pela presença de sulfetos de cobre e ferro disseminados, localmente concentrados, em granulitos de composição máfica-ultramáfica (granulitos piroxeníticos, noríticos e biotíticos). Mineralização de mais baixo teor ocorre também em granulitos gabronoríticos e gábricos. Os corpos mineralizados se encaixam em gnaisses de naturezas diversas (gnaisse quartzo-feldspáticos, gnaisses quartzo-dioríticos, biotita-ortopiroxênio gnaisses e gnaisses de composições gabronoríticas e quartzo gabronoríticas), aos quais se associam rochas cálcio-silicatadas e formações feríferas (Bello 1986). Deve ainda ser mencionado que granada e grafita ocorrem de modo aleatório em todos os tipos de rochas observados em Surubim (Bello *op. cit.*).

Indicações de campo, estudos mineralógicos, petrográficos, petroquímicos e o quimismo mineral de várias fases presentes em Surubim sugerem um ambiente vulcano-sedimentar original (Figueiredo 1976, e 1981, Bello 1986). Atualmente, são observadas paragéneses indicativas de metamorfismo de alto grau, fácies granulito, ocorrendo também feições que evidenciam a existência de episódios retrometamórficos, com desenvolvimento de associações mineralógicas representativas de

fácies xistos verdes e, localmente, de mais baixo grau. Aspectos do metamorfismo, especificamente para a região de Surubim, são discutidos em Franke *et al.* (1982) e Bello (*op. cit.*).

A mineralização é constituída essencialmente por calcopirita, bornita e idaíta. Esses minerais podem estar associados a óxidos de ferro e titânio, pirrotita, pentlandita e, ocasionalmente, a pirita e arsenopirita. Ocorrem ainda calcocita, digenita, covelita e anilita-djurleita, provenientes de transformações a partir de calcopirita, bornita e idaíta, além de carbonatos de cobre supérgenos. Também é comum a presença de grafita, além de teluretos de Ni, Cu e Pb, estes englobados em calcopirita e bornita (Bello 1986, Bello & Valarelli 1986).

Magnetitas e ilmenitas, fases constantes nas rochas mineralizadas e encaixantes de Surubim, ocorrem em proporções variáveis nos diferentes tipos petrográficos. A associação das soluções sólidas magnetita-ulvoespínlio (MT-USP)ss e ilmenita-hematita (ILM-HEM)ss pode fornecer informações úteis sobre as condições de metamorfismo atuantes na região e sobre os reequilíbrios subsólidos posteriores, uma vez que as composições dessas fases coexistentes são funções da temperatura e da fugacidade de oxigênio (Buddington & Lindsley 1964, Powell & Powell 1977).

Este trabalho teve por objetivo a determinação das condições de T e f_{O_2} prevaescentes durante o pico do metamorfismo e a caracterização dos reequilíbrios subsólidos posteriores, com base nos estudos dos óxidos de ferro e titânio e na aplicação dos métodos de geotermometria-barometria de oxigênio. Para sua realização, foram examinadas cerca de 50 seções polidas e delgada-polidas de amostras de furos de sonda, galerias e trincheiras de Surubim, utilizando-se técnicas de luz transmitida e refletida, tendo sido salientados os aspectos mineralógicos, texturais e paragenéticos. Análises químicas desses minerais foram realizadas na Faculté Pierre et Marie Curie (Jussieu), em Paris, por um dos autores (Barbosa, J.S.F.), pelo

* Bolsista recém-doutor. Departamento de Metalogênese e Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP). Caixa Postal 20899, CEP 01498, São Paulo, SP, Brasil

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

*** Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia. Rua Caetano Moura, 123, Federação, CEP 40000, Salvador, BA, Brasil

Prancha 1 – Fotomicrografias: A. granulito piroxenítico-magnetita (1), com lamelas finas de ilmenita e espinélio, associada a orto-piroxênio. Textura granoblástica. Nicóis paralelos. B. biotitito-magnetita (1) com lamelas finas de ilmenita (2) e de espinélio (3). Exsolução em grânulo externo de ilmenita leucoxenizada (4). Nicóis paralelos; C. biotitito-magnetita (1) com lamelas finas de ilmenita, em treliça (2) e de espinélio (3). Lamela larga de ilmenita leucoxenizada (4). Nicóis paralelos; D. biotitito-magnetita (1) com lamelas finas de ilmenita em treliça (cinza-claro) e de espinélio (cinza-escuro). Exsolução em grânulo interno de ilmenita (2). Nicóis paralelos; E. granulito hornblenda piroxenítico-magnetita poiquiloblástica (1) englobando calcopirita (2) e bornita (3); magnetita (4) com lamelas de ilmenita e espinélio, sem inclusões de sulfetos. Nicóis paralelos. F. granulito piroxenítico-magnetita subédrica (1), englobando sulfetos finos, associada à bornita (2) e calcopirita (3). Nicóis paralelos.

intercrescimentos, sugerindo, portanto, a existência de mais de uma etapa de formação desse mineral.

Localmente, em certos biotitos e rochas biotitizadas, ocorre um terceiro tipo de magnetita sob a forma de cristais finos (em média 0,05 mm), eudrícos a subédricos, podendo englobar sulfetos (Pr. 1, Foto F), constituídos essencialmente por Fe_3O_4 (Bello 1986). Diferenciam-se substancialmente da maioria das amostras, sugerindo serem provenientes de uma outra geração, com temperaturas mínimas de formação muito baixas, conforme pode ser visto no diagrama de fases do sistema MT-USP (Buddington & Lindsley 1964).

Cristais muito finos de magnetita podem ser vistos no interior de pseudomorfos de piroxênios, em parte constituídos por filossilicatos. Essas feições sugerem que sua formação se deu a partir dos piroxênios.

Em algumas amostras, a magnetita se apresenta martitizada (Pr. 2, Foto G), com desenvolvimento de finas lamelas de hematita segundo os planos (111) do mineral hospedeiro. A martitização, fenômeno de baixa temperatura, ocorre a partir de bordas ou em zonas fraturadas, havendo, no entanto, cristais totalmente afetados.

Ilmenita: Foram observados vários tipos texturais de ilmenita, caracterizados por diferentes dimensões, morfologias e modos de ocorrência, mostrando que sua formação se deu em vários estágios.

Cristais anédricos a subédricos, de granulação entre 0,01 e 0,08 mm, podem ocorrer ora isolados, disseminados na rocha hospedeira, ora associados a magnetita, ou, ainda, constituindo "exsoluções" em grânulos internos e externos na magnetita (Pr. 1, Fotos B e D; Pr. 2, Fotos G, H e I). Quando associados à magnetita (Pr. 1, Foto G), os cristais de ilmenita possuem contornos regulares e bem definidos; por outro lado, cristais de contornos irregulares podem representar intercrescimentos em grânulos externos (Fotos B, H e I), sendo sua formação devida, ao menos em parte, aos processos de oxidação e exsolução simultâneos durante o resfriamento subsólido.

Lamelas de ilmenita de dimensões variáveis (comprimento entre 0,05 e 0,60 mm e espessuras entre 0,01 e 0,09 mm) desenvolvem-se paralelamente aos planos (111) da magnetita, sendo comuns tanto os intercrescimentos denominados sanduíche, como treliça, por Buddington & Lindsley (1964).

Os intercrescimentos em sanduíche (Pr. 2, Foto J), caracterizados por lamelas largas e bastante espaçadas de ilmenita em magnetita, tem sido atribuídos ou à cristalização simultânea desses minerais, ou a processos de oxidação-exsolução contemporâneos da solução sólida original (Buddington & Lindsley 1964, Haggerty 1976a, b). Reynolds (1983) sugere, com base em dados de microsonda e nas observações texturais de amostras de óxidos dos doleritos do Karoo, que essas lamelas podem ser, em parte, formadas pela nucleação e crescimento de magnetita e ilmenita, havendo um desenvolvimento posterior desta última pelos processos de oxidação-exsolução que ocorrem durante o resfriamento.

Nos intercrescimentos em treliça constituídos por lamelas mais largas de ilmenita (Pr. 2, Fotos L e M), esta pode ter sido formada ou por verdadeira exsolução, ou por oxidação-exsolução da solução original (Anderson 1968, Reynolds 1981, Haggerty 1976a, b, Buddington & Lindsley 1964). Os intercrescimentos em treliça de lamelas mais finas (Fotos B, C, D e L), por sua vez, ter-se-iam desenvolvido por processos de oxidação-exsolução.

Deve ser enfatizado que Buddington & Lindsley (*op. cit.*) consideram os seguintes tipos de intercrescimentos de ilmenita em magnetita, segundo a ordem crescente de oxidação e difusão: intercrescimentos em treliça, inicialmente de lamelas mais finas de ilmenita, seguidos pelos de lamelas mais largas; intercrescimentos em sanduíche de lamelas largas; e intercrescimentos sob a forma de grânulos internos e externos. No entanto, Haggerty (1976a) e Reynolds (1981, 1983), a partir do

estudo das relações texturais e de dados de microsonda eletrônica de amostras de diversas rochas, argumentam que, na realidade, existem relações inversas. Mostram que os intercrescimentos em grânulos seriam anteriores aos demais, tratando-se, em muitos casos, de inclusões primárias; os intercrescimentos em treliça de lamelas mais finas, por outro lado, ocorreriam em condições de altas fugacidades de oxigênio e baixas temperaturas, em situações de menores mobilidades iônicas.

Transformações de ilmenita em leucoxênio (Fotos B e H) foram encontradas principalmente em rochas de menor profundidade ou em zonas mais fraturadas; também ocorrem, localmente, nas outras amostras, demonstrando serem provenientes de fenômenos ora hidrotermais, ora supérgenos. Geralmente, a leucoxenização é acompanhada pela formação de interfaces silicosas (clorita, titanita e quartzo), que se desenvolvem normalmente nas zonas de transição entre ilmenitas frescas e leucoxenizadas. Quando a leucoxenização afeta todo o cristal, o desenvolvimento das fases silicosas ocorre em seu interior, geralmente de modo irregular, sendo formados ora um, ora outro mineral, às vezes parecendo haver intercrescimentos entre eles.

Lamelas de hematita orientadas segundo planos (0001) da ilmenita também foram em alguns casos constatadas, tratando-se de verdadeira exsolução (Buddington & Lindsley 1964, Haggerty 1976a, b, entre outros).

Espinélios: Ocorrem, na maioria das vezes, como lamelas finas dispostas paralelamente aos planos (100) das magnetitas (Fotos B, C, D, E, H, J, L e M). São geralmente menores que as lamelas de ilmenita. Seus comprimentos variam entre valores inferiores a 0,01 e 0,15 mm e suas espessuras normalmente são menores que 0,01 mm. Dados de microsonda eletrônica, apresentados em Bello (1986), evidenciam variações químicas acentuadas nas composições desses espinélios, sendo constituídos essencialmente por $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{TiO}_4$ e $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$, em proporções variáveis.

Os espinélios também podem constituir intercrescimentos irregulares em magnetita e ilmenita (Pr. 2, Foto I) ou ocorrer como grãos arredondados a subarredondados, na interface ilmenita/magnetita.

Espinélios verdes granulares intersticiais, de composições próximas às da hercinita (Bello 1986), associados à magnetita, ilmenita e ortopiroxênio, estão presentes em certas amostras.

Em certos casos, observa-se que a densidade de intercrescimentos lamelares de espinélio em magnetita diminui nas proximidades das lamelas mais largas de ilmenita. Esses espinélios seriam, portanto, posteriores à formação das ilmenitas. Por outro lado, não são conclusivas as feições que indicariam a cronologia relativa entre as lamelas finas de ilmenita e as de espinélio; muitas vezes, as lamelas de espinélio cortam as de ilmenita, havendo, no entanto também relações inversas.

Enquanto Reynolds (1980) explica o desenvolvimento dos espinélios a partir de verdadeiras exsoluções, Haggerty (1976a, b) considera sua formação como resultado direto da oxidação subsólida. Em ambos os casos, os autores consideram que o espinélio seria desenvolvido posteriormente à ilmenita, o que parece ocorrer com as amostras de Surubim.

GEOTERMOMETRIA-BAROMETRIA DE OXIGÊNIO

Buddington & Lindsley (1964) calibraram experimentalmente o geotermômetro-barômetro de oxigênio para as soluções sólidas magnetita-ulvoespinélio (MT-USP)_{ss} e ilmenita-hematita (ILM-HEM)_{ss}, a partir da consideração de que as composições dessas fases coexistentes são funções da temperatura (T) e da fugacidade de oxigênio (f_{O_2}). As incertezas do método, estimadas pelos autores, são de $\pm 50^\circ\text{C}$ e ± 1 unidade de $\log f_{\text{O}_2}$.

Powell & Powell (1977) desenvolveram de modo independente um geotermômetro e um geobarômetro de oxigênio,

Prancha 2 – Fotomicrografias: G. granulito piroxenítico-magnetita martitzada (1) associada à ilmenita (2). Nicóis paralelos. H. biotitito-magnetita (1) com exsolução em grânulo externo de ilmenita alterada, leucogenizada (2) e com lamelas finas de ilmenita (3) e de espinélio (4). Nicóis paralelos; I. biotitito-magnetita (1) com intercrescimentos finos de espinélio e ilmenita. Grânulo externo de ilmenita (2) com exsoluções irregulares de espinélio (3). Nicóis paralelos; J. biotitito-magnetita (1) com intercrescimentos de ilmenita-larga (2), lamelas finas (cinza-claro) pamel e de espinélio (cinza-escuro). Nicóis paralelos; L. biotita-ortopiroxênio gnaiss-magnetita (1) com intercrescimentos em treliça de lamelas largas (2) e finas (3) de ilmenita e de espinélio (4), associada a bornita (5). Nicóis paralelos. M. biotitito-magnetita (1) com intercrescimentos em treliça de ilmenita – lamelas largas (2) e finas (3) – e de espinélio (4). Nicóis paralelos.

com base nos dados experimentais de Buddington & Lindsley (1964). Utilizando formulações termodinâmicas, os autores chegaram às seguintes equações:

$$\ln f_{O_2} = \frac{X_{ILM}^6 \cdot X_{MT}^2}{X_{USP}^6} \times \left(\frac{X_{USP} \cdot X_{HEM}}{X_{MT} \cdot X_{ILM}} \right)^{10,702} \quad (2)$$

$$T = \frac{-8155}{\ln KD - 4,59} \quad \text{em que} \quad KD = \frac{X_{USP} \cdot X_{HEM}}{X_{MT} \cdot X_{ILM}} \quad (3)$$

X_{USP} = fração molar do ulvoespínio na solução sólida (MT-USP)_{ss}

X_{MT} = fração molar da magnetita na solução sólida (MT-USP)_{ss}

X_{ILM} = fração molar da ilmenita na solução sólida (ILM-HEM)_{ss}

X_{HEM} = fração molar da hematita na solução sólida (ILM-HEM)_{ss}

As incertezas obtidas para T e $\log f_{O_2}$, a partir desse método, variam de $\pm 10^\circ\text{C}$ a $\pm 40^\circ\text{C}$ e de ± 1 a ± 3 unidades, respectivamente.

Maury & D'Arco (1984) ressaltam que existem muitas dificuldades na avaliação das incertezas, pois elas dependem de um grande número de fatores, tais como: calibração experimental; escolha do modelo de solução; presença de constituintes menores; heterogeneidades das composições dos minerais analisados; quantidade de análises; métodos de cálculo; efeitos de alteração etc. Os autores concluem, portanto, que

tais métodos geotermobarométricos deveriam ser baseados em um número razoável de análises químicas, e as incertezas presentes nos resultados seriam, provavelmente, da ordem de $\pm 50^\circ\text{C}$ e ± 1 unidade de f_{O_2} , podendo ainda ser superiores, quando se consideram os efeitos relativos à heterogeneidade das composições.

Como os óxidos de ferro e titânio sofrem reequilíbrios com as modificações nas condições de T e f_{O_2} , esses métodos devem ser utilizados com precauções. Sua aplicação direta, considerando as composições atuais da magnetita e da ilmenita, fornece, na realidade, valores de T e f_{O_2} dos reequilíbrios posteriores, registrando apenas a história do resfriamento subsólido, após o pico do metamorfismo. No entanto, se esses processos são interrompidos, é possível deduzir as composições das soluções sólidas originais pela reintegração de ilmenitas secundárias em magnetita, combinando-se as proporções modais, expressas como porcentagens em peso, desses minerais. Por meio desse processo, muitos autores tem obtido temperaturas razoáveis tanto para a cristalização magmática como para o pico do metamorfismo regional (Thy 1982, Bohlen & Essene 1977, Bohlen *et al.* 1980, Rollinson 1980), com valores semelhantes aos encontrados por outros métodos geotermométricos.

A formulação termodinâmica de Powell & Powell (1977) para o geotermômetro-barômetro de oxigênio de Buddington & Lindsley (1964) foi aplicada aos óxidos de Surubim, inicialmente a partir das composições atuais das fases (Tabs. 1 e 2).

Tabela 1 – Composição química de magnetitas (dispersão de energia)

ROCHA	GRANULITO NORÍTICO U ₃			GRANULITO GABRO NORÍTICO	GRANULITO PIROXENÍTICO					BIOTITITOS			
	26a/58	26a/60	26a/64		46/43	46/45	46/48	46/51	46/52	45/34	45/37	45/39	47/71
Amostra	26a/58	26a/60	26a/64	44/41	46/43	46/45	46/48	46/51	46/52	45/34	45/37	45/39	47/71
Cr ₂ O ₃	1,92	2,28	2,76	2,12	7,65	8,26	7,35	7,20	6,89	3,07	3,01	2,53	2,80
MnO	0,02	0,05	0,06		0,39	0,78	0,36	0,47	0,32	0,06	0,01	0,03	0,05
FeO	30,88	31,07	31,21	30,91	32,05	36,26	31,44	33,03	31,19	31,42	31,11	30,86	31,43
Fe ₂ O ₃	65,15	66,19	64,35	66,19	56,38	44,07	57,94	52,66	58,48	65,29	63,14	65,22	62,47
K ₂			0,01	0,05		0,05		0,02			0,03		0,02
CaO	0,02	0,02		0,01		0,09	0,04	0,01	0,05		0,03		0,53
TiO ₂	0,15	0,07	0,35	0,05	1,21	6,24	0,77	2,75	0,45	0,10	0,06	0,05	1,10
Na ₂ O	0,08		0,12		0,04	0,11	0,05	0,14	0,09	0,04		0,13	
Al ₂ O ₃	0,75	0,28	0,63	0,08	2,07	3,43	2,10	2,44	1,88	0,80	1,72	0,39	0,15
SiO ₂	0,09		0,06	0,07		0,04	0,09	0,06		0,12	0,08		0,05
MgO	0,06	0,03	0,03		0,09	0,18	0,34	0,14	0,10	0,04	0,01		0,01
Total	99,12	99,97	99,58	99,47	99,88	99,50	100,47	98,93	99,46	100,96	99,19	99,21	98,62

FÓRMULA ESTRUTURAL COM BASE EM 32 OXIGÊNIOS

Cr	0,4694	0,5532	0,6710	0,5186	1,8349	1,9606	1,7485	1,7352	1,6627	0,7365	0,7302	0,6183	0,6893
Mn	0,0051	0,0121	0,0162	—	0,1008	0,1984	0,0918	0,1217	0,0815	0,0166	0,0027	0,0078	0,0126
Fe ²⁺	7,9785	7,9889	8,0341	7,9970	8,1316	9,1068	7,9106	8,4212	7,9617	7,9650	7,9892	7,9934	8,1846
Fe ³⁺	15,1433	15,3115	14,9021	15,4037	12,8693	9,9602	13,1177	12,0821	13,4322	14,8887	14,5877	15,1968	14,6349
K	—	—	0,0047	0,0185	—	0,0185	—	0,0066	—	—	0,0104	—	0,0096
Ca	0,0079	0,0078	—	0,0028	—	0,0293	0,0117	0,0046	0,0174	—	0,0101	0,0009	0,1764
Ti	0,0341	0,0154	0,0811	0,0109	0,2755	1,4086	0,1751	0,6303	0,1022	0,0232	0,0146	0,0117	0,2566
Na	0,0468	—	0,0732	—	0,0238	0,0636	0,0283	0,0805	0,0550	0,0246	—	0,0793	—
Al	0,2745	0,1000	0,2275	0,0282	0,7383	1,2139	0,7430	0,8785	0,6776	0,2841	0,6209	0,1407	0,0562
Si	0,0284	—	0,0171	0,0212	—	0,0122	0,0270	0,0189	—	0,0376	0,0236	—	0,0153
Mg	0,0282	0,0122	0,0122	—	0,0397	0,0794	0,1524	0,0656	0,0475	0,0195	0,0068	—	0,0062
XFe	0,9965	0,9985	0,9985	1,0000	0,9952	0,9915	0,9813	0,9924	0,9941	0,9976	0,9991	1,0000	0,9992
FeCr ₂ O ₄	2,92	3,36	4,06	3,16	11,23	10,15	10,72	10,67	10,15	4,45	4,52	3,85	4,11
MgAl ₂ O ₄	0,14	0,14	0,14	—	0,28	0,28	1,14	0,44	0,28	0,14	—	—	—
FeAl ₂ O ₄	1,05	0,35	0,88	0,17	3,31	2,80	2,26	3,70	2,80	1,21	2,98	0,71	0,36
MnFe ₂ O ₄	—	0,24	0,24	—	1,18	0,95	1,18	1,67	0,95	0,24	—	—	0,24
Fe ₂ TiO ₄	0,45	0,22	0,90	0,22	3,36	1,35	2,24	7,71	1,35	0,22	0,22	0,22	3,19
Fe ₃ O ₄	95,44	95,69	93,78	96,45	80,63	84,47	82,48	75,81	84,47	93,75	92,28	95,22	92,10
TiO ₂ /FeO + F ₂ O ₃	0,0016	0,0007	0,0037	0,0005	0,0137	0,0777	0,0086	0,0321	0,0050	0,0010	0,0006	0,0005	0,0117

Tabela 2 – Composição química de ilmetitas (dispersão de energia)

ROCHA	GRANULITO NORÍTICO U ₃			GRANULITO GABRO NORÍTICO	GRANULITO PIROXENÍTICO					BIOTITITOS			
	26a/57	26a/61	26a/63		46/44	46/46	46/47	46/49	46/50	45/33	45/36	45/38	47/70
Amostra				44/40	46/44	46/46	46/47	46/49	46/50	45/33	45/36	45/38	47/70
Cr ₂ O ₃	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10	4,74	0,32	0,07	0,11	0,08	0,21	0,10	0,12
MnO	4,20	3,85	4,21	2,41	3,12	2,49	3,90	3,37	3,72	3,59	3,74	3,67	2,38
FeO	42,07	42,70	41,63	42,99	43,42	35,39	43,09	37,56	42,56	42,80	43,43	43,16	44,76
Fe ₂ O ₃	1,66	1,58	3,23	4,69	1,38	7,88	0,38	7,67	1,43	3,03	0,43	2,24	1,94
K ₂ O	—	—	—	—	—	0,01	—	0,09	—	0,04	—	—	0,03
CaO	0,02	—	0,01	0,02	0,03	—	0,02	0,10	—	—	0,01	0,05	—
TiO ₂	51,55	51,94	51,14	50,63	52,18	35,14	52,61	46,52	52,04	51,77	52,54	52,23	52,40
Na ₂ O	0,15	—	0,03	0,05	0,01	0,03	0,02	0,90	0,09	0,04	—	0,06	0,02
Al ₂ O ₃	—	—	—	0,01	—	13,33	—	0,09	—	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	—	0,04	0,03	0,06	0,33	—	—	—	—	0,01
MgO	0,05	0,09	0,08	0,09	0,22	2,98	0,24	0,53	0,29	0,08	0,07	0,08	—
Total	99,81	100,27	100,44	100,98	100,51	102,01	100,63	97,22	100,24	101,44	100,43	101,58	101,68

FÓRMULA ESTRUTURAL COM BASE EM 6 OXIGÊNIOS

Cr	0,0047	0,0045	0,0043	0,0039	0,0041	0,1766	0,0127	0,0028	0,0044	0,0030	0,0082	0,0040	0,0048
Mn	0,1801	0,1643	0,1796	0,1022	0,1327	0,0993	0,1654	0,1480	0,1585	0,1515	0,1593	0,1547	0,1004
Fe ²⁺	1,7812	1,7983	1,7518	1,8009	1,8222	1,3965	1,8048	1,6300	1,7902	1,7837	1,8257	1,7952	1,8614
Fe ³⁺	0,0631	0,0597	0,1222	0,1768	0,0523	0,2796	0,0143	0,2995	0,0541	0,1134	0,0163	0,0838	0,0727
K	—	—	—	—	—	0,0009	—	0,0002	0,0061	—	0,0028	—	0,0022
Ca	0,0009	—	0,0005	0,0011	0,0014	—	—	0,0011	0,0054	0,0002	—	0,0007	0,0026
Ti	1,9624	1,9670	1,9353	1,9074	1,9692	1,2466	1,9815	1,8153	1,9683	1,9398	1,9860	1,9536	1,9594
Na	0,0146	—	0,0026	0,0051	0,0013	0,0030	0,0020	0,0909	0,0084	0,0043	—	0,0053	0,0017
Al	—	—	—	0,0003	—	0,7411	—	0,0052	—	—	—	—	—
Si	—	—	—	—	0,0018	0,0015	0,0030	0,0173	0,0002	0,0002	—	—	0,0004
Mg	0,0035	0,0067	0,0061	0,0064	0,0162	0,2096	0,0177	0,0413	0,0218	0,0062	0,0052	0,0057	—
XFe	0,9982	0,9966	0,9969	0,9966	0,9918	0,8771	0,9911	0,9773	0,9890	0,9968	0,9974	0,9971	1,0000
MnTiO ₃	8,95	8,14	8,88	5,10	6,62	5,19	8,29	7,59	7,84	7,61	7,98	7,76	5,06
MgTiO ₃	0,12	0,24	0,24	0,24	0,60	8,75	0,72	1,64	0,84	0,24	0,24	0,24	—
Fe ₂ O ₃	1,67	1,58	3,22	4,66	1,43	7,74	0,38	8,04	1,44	3,00	0,43	2,22	1,92
FeTiO ₃	89,26	90,04	87,66	90,00	91,35	49,35	90,61	82,73	89,88	89,16	91,35	89,79	93,02
FeCr ₂ O ₄	—	—	—	—	—	6,60	—	—	—	—	—	—	—
FeAl ₂ O ₄	—	—	—	—	—	22,37	—	—	—	—	—	—	—

Para a obtenção das frações molares de USP, MT, ILM e HEM, por meio de análises químicas, utilizou-se o método descrito por Buddington & Lindsley (1964), que considera a influência dos constituintes menores sempre presentes nesses minerais.

No caso das magnetitas, o Al, Cr, Mg e Mn são considerados como responsáveis pela formação da hercinita (FeAl₂O₄), cromita (FeCr₂O₄) e espinélio (MgAl₂O₄ e galaxita (MnAl₂O₄), respectivamente. Os constituintes menores são, então agrupados como RO e R₂O₃ e combinados na fórmula do espinélio Ro.R₂O₃. O SiO₂ é calculado como 2RO.SiO₂. Em geral, existe ou RO, ou R₂O₃ em excesso. Se RO está em excesso, ele é distribuído igualmente entre RO.Fe₂O₃ RO.TiO₂, descartando-se as quantidades que entram nessas fórmulas. Se R₂O₃ está em excesso, caso das magnetitas de Surubim, essa quantidade é combinada e descartada como FeO.R₂O₃. O TiO₂ remanescente é combinado com 2FeO para formar o ulvoespinélio, e o que resta de FeO é associado a Fe₂O₃, formando a magnetita. Posteriormente, Fe₂TiO₄ e Fe₃O₄ são recalculados para 100%.

No caso das ilmenitas, Al, Mg e Mn são considerados, respectivamente, como responsáveis pela formação de coríndon (Al₂O₃), geikielita (MgTiO₃) e pirofanita (MnTiO₃), sendo os

constituintes menores RO agrupados como RO.TiO₂ e descartados. Os constituintes R₂O₃ são também descartados. O TiO₂ restante é combinado com FeO formando a ilmenita, podendo-se obter FeO adicional, quando necessário a partir de Fe₂O₃. O Fe₂O₃ remanescente é calculado como hematita. Os valores de FeTiO₃ e Fe₂O₃ são, então, recalculados para 100%.

As frações molares assim obtidas foram utilizadas nas equações 2 e 3, tendo sido determinadas temperaturas variando entre 780°C e 237° e log *f*O₂ situado entre -13,37 e -39,36 (Tab. 3 e Fig. 1). Esses valores são indicativos dos reequilíbrios subsólidos a partir de temperaturas maiores relacionadas ao pico do metamorfismo granulítico. Observe-se que, neste caso, foram incluídas algumas ilmenitas cujas relações com magnetitas parecem duvidosas, podendo tratar-se, na realidade, de intercrescimentos granulares, pois seus contatos nem sempre são regulares e retilíneos. No entanto, para efeito do estudo dos reequilíbrios subsólidos posteriores ao pico do metamorfismo, os valores obtidos, a partir dessas amostras, podem ser utilizados sem problemas.

O diagrama -log *f*O₂ x T (Fig. 1a) mostra a curva de resfriamento a partir da temperatura de 780°C. Observa-se nesse diagrama que, nas regiões de mais altas temperaturas, os

Tabela 3 – Geotermometria/barometria de oxigênio (óxidos de Fe e Ti)

(MT)	Amostra		X		X		T (°C)	log f_{O_2}
	–	(ILM)	USP	MT (Magnetita) _{ss}	HEM	ILM (Ilmenita) _{ss}		
26a/58	–	26a/57	0,48	99,52	1,84	98,16	314	–31,56
26a/60	–	26a/61	0,23	99,77	1,72	98,28	281	–33,39
26a/64	–	26a/63	0,95	99,05	3,55	96,45	377	–27,06
44/41	–	44/40	0,23	99,77	4,92	95,08	326	–28,44
46/43	–	46/44	0,39	96,10	1,55	98,45	410	–27,96
46/45	–	46/46	21,40	78,60	13,56	86,44	780	–13,37
46/48	–	46/47	2,60	97,40	0,42	99,58	323	–34,93
46/51	–	46/49	9,10	90,90	8,86	91,14	611	–17,75
46/52	–	46/50	1,57	98,43	1,58	98,42	361	–29,81
46/51,52	–	46/49,50	5,26	94,74	5,11	94,89	511	–21,67
45/34	–	45/33	0,23	99,77	3,25	96,75	307	–30,40
45/37	–	45/36	0,24	99,76	0,47	99,53	237	–39,36
45/34,37	–	45/33,36	0,24	99,76	1,87	98,13	286	–32,91
45/39	–	45/38	0,23	99,77	2,41	97,59	295	–31,81
47/71	–	47/70	3,35	96,65	2,02	97,98	416	–27,05

Figura 1 – Diagramas de variação de $-\log f_{O_2}$ em função de T para magnetitas e ilmenitas coexistentes de amostras de Surubim. Cálculos realizados a partir da formulação termodinâmica de Powel & Powell (1977) para o geotermômetro/barômetro de Buddington & Lindsley (1964) tendo sido utilizadas: a. composições atualmente encontradas nas fases coexistentes; b. composições obtidas a partir da reintegração das lamelas de ilmenita na magnetita hospedeira; c. composições obtidas a partir da reintegração das lamelas de ilmenita nas magnetitas, com estimativas das composições originais das ilmenitas, considerando-se as ilmenitas mais ricas em Fe_2O_3 como as menos modificadas com o resfriamento; d. idem a c, utilizando-se o valor fixo da relação Fe_{total}/TiO_2 de ilmenitas mais ricas em hematita como o representativo da composição original daquele mineral. Curvas-tampão Q-F-M, Ni-NiO e H-M calculadas a 8 kBar a partir dos dados de Eugster & Wones (1962)

valores de $-\log f_{O_2}$ estão situados próximos à curva tampão quartzo-faialita-magnetita (QFM), para pressões totais de 8 kbar. Nas outras regiões, as determinações estão fora do intervalo de calibração de Buddington & Lindsley (1964); esses valores sugerem, no entanto, que os reequilíbrios subsólidos cessaram a temperaturas bastante baixas. Neste caso, os pontos se apresentam mais dispersos aproximando-se da curva-tampão hematita-magnetita (HM). Isso pode ser indicativo de reequilíbrios em diferentes condições, possivelmente governados pela introdução diferencial de fluidos oxidantes em zonas de fraqueza.

As curvas-tampão foram consideradas a 8 kbar (correções realizadas com base nos dados de Eugster & Wones 1962), pois o método geobarométrico de Harley & Green (1982) forneceu, para a região de Surubim, pressões totais médias em torno desse valor (Bello 1986).

Numa segunda etapa, foi realizada, quando possível, a reintegração das ilmenitas secundárias na magnetita hospedeira, a partir de suas proporções modais (Tab. 4), numa tentativa de melhor estabelecer as condições do pico do metamorfismo. Se for válida a afirmação de que os intercrescimentos de ilmenita e as magnetitas hospedeiras constituíram, anteriormente, soluções sólidas de (USP-MT)_{ss}, então, a partir da reintegração, com a obtenção das composições originais, essas condições poderão ser mais precisamente estabelecidas.

Neste caso, foram eliminados os pares magnetita/ilmenita de relações texturais duvidosas, uma vez que se pretende determinar T e f_{O_2} prevaescentes durante o pico do metamorfismo e não a história do resfriamento subsólido posterior.

A reintegração das ilmenitas secundárias foi realizada supondo-se, inicialmente, que esse mineral não tenha sofrido modificações com o resfriamento. As composições das magnetitas reintegradas resultantes se encontram na tabela 4. Com esse procedimento, foram obtidas temperaturas variando entre 780°C e 425°C e $\log f_{O_2}$ entre -13,37 e -30,31 (Tab. 5 e Fig. 1b), havendo uma diminuição nos intervalos de valores determinados anteriormente. Os pontos no diagrama apresentam, no entanto, grandes dispersões, provavelmente devido aos diferentes graus de oxidação da ilmenita. A partir de estudos sobre a cinética das reações de oxidação e redução, Hammond

& Taylor (1982) sugerem que as composições químicas de magnetitas e ilmenitas podem apenas permanecer imutáveis, para certas rochas ígneas submetidas a rápido resfriamento. No caso de rochas metamórficas de alto grau, portanto, é de esperar variações composicionais nas duas fases, principalmente em regiões, como a de Surubim, submetidas a intenso retrometamorfismo.

Considerando-se então a modificação da ilmenita com o resfriamento, devido à exsolução de hematita, e aos reequilíbrios com magnetitas titaníferas, minerais silicáticos ou mesmo fluidos percolantes, observou-se a necessidade de se estabelecer sua composição original.

A composição original da ilmenita foi obtida apenas de modo aproximado devido às dificuldades em se estabelecer com precisão os parâmetros envolvidos.

Primeiramente, determinou-se essa composição considerando-se que as ilmenitas mais ricas em Fe_2O_3 (Amostra 46/46, Tab. 2), seriam as representativas das que sofreram menos modificações com o resfriamento. As composições das outras amostras foram recalculadas com base nesse máximo valor de Fe_2O_3 e, posteriormente, utilizadas para efeito de reintegração (Tabs. 6 e 7). Os resultados obtidos por esse método podem ser vistos na tabela 8 e figura 1c, na qual se observa que os pontos representativos da maioria das amostras situam-se próximos à curva QFM a 8 kbar de pressão total, não havendo grandes dispersões. Os novos valores de temperatura e de $\log f_{O_2}$ variam de 780°C a 617°C e de -13,37 a -17,68, respectivamente, num intervalo que melhor define as condições metamórficas.

Posteriormente, os cálculos foram realizados utilizando-se um valor fixo da relação $FeO \text{ total}/TiO_2$ de ilmenitas mais ricas em hematita (média das amostras 46/46 e 46/49, na tabela 2), considerando-se que essa razão seja representativa da composição original daquele mineral. Esse procedimento foi utilizado por Thy (1982), que obteve, desse modo, uma boa aproximação das condições de cristalização do complexo de Fongen-Hyllingen, Noruega.

As composições das ilmenitas, desse modo recalculadas, e das magnetitas equivalentes reintegradas, encontram-se nas tabelas 9 e 10. Os valores de temperatura e de $\log f_{O_2}$, obtidos

Tabela 4 – Composição de magnetitas com reintegração de ilmenitas secundárias

ROCHA	GRANULITO NORÍTICO U_3		GRANULITO GABRO NORÍTICO	GRANULITO PIROXENÍTICO					BIOTITITOS			
	26a/58	26a/64		46/43	46/48	46/51	46/52	46/51,52	45/34	45/37	45/34,37	47/39
Amostra (% ILM)	7	6	8	4	9	10	10	10	9	9	9	9
Cr ₂ O ₃	1,79	2,60	1,96	7,34	6,72	6,49	6,21	6,36	2,80	2,76	2,78	2,31
MnO	0,31	0,31	0,19	0,49	0,68	0,76	0,66	0,72	0,37	0,35	0,37	0,36
FeO	31,66	31,84	31,88	32,51	32,49	33,49	32,33	32,91	32,44	32,22	32,34	31,96
Fe ₂ O ₃	60,71	60,68	61,27	54,18	52,76	48,16	52,77	50,47	59,68	57,50	58,60	59,55
K ₂ O	—	0,01	0,05	—	—	0,03	—	0,01	—	0,03	0,02	—
CaO	0,02	—	0,01	—	0,04	0,02	0,05	0,03	—	0,03	0,02	—
TiO ₂	3,75	3,40	4,10	3,25	5,43	7,13	5,61	6,37	4,75	4,78	4,76	4,75
Na ₂ O	0,08	0,11	—	0,04	0,05	0,22	0,09	0,16	0,05	—	0,02	0,12
Al ₂ O ₃	0,70	0,59	0,07	1,99	1,91	2,21	1,69	1,94	0,73	1,57	1,15	0,35
SiO ₂	0,08	0,06	0,06	—	0,09	0,08	—	0,05	0,11	0,07	0,09	—
MgO	0,06	0,03	0,01	0,10	0,33	0,18	0,12	0,15	0,05	0,02	0,04	0,01
Total	99,16	99,63	99,60	99,90	100,50	98,77	99,53	99,17	100,98	99,33	100,19	99,41

Tabela 5 – Geotermometria/barometria de oxigênio (óxidos de Fe e Ti, com reintegração de ilmenitas secundárias em magnetita)

Amostra (MT)	Amostra (ILM)	(% ILM)	X USP	X MT (Magnetita) _{ss}	X HEM	X ILM (Ilmenita) _{ss}	T (°C)	log fO ₂
26a/58	26a/57	7	11,32	88,67	1,77	98,23	492	-24,85
26a/64	26a/63	6	10,38	89,62	3,55	96,45	539	-21,80
44/41	44/40	8	12,14	87,86	4,91	95,09	582	-19,87
46/43	46/44	4	10,88	89,12	1,48	98,52	476	-25,79
46/45	46/46	0	21,40	78,60	13,56	86,44	780	-13,37
46/48	46/47	9	17,95	82,05	0,42	99,58	431	-30,33
46/51	46/49	10	24,22	75,78	8,81	91,19	738	-15,10
46/52	46/50	10	18,51	81,49	1,57	98,43	526	-24,09
46/51,52	46/49,50	10	21,39	78,61	5,10	94,90	652	-18,11
45/34	45/33	9	14,24	85,76	3,25	96,75	561	-21,40
45/37	45/36	9	14,97	85,03	0,47	99,53	425	-30,31
45/34,37	45/33,36	9	14,78	85,22	1,87	98,13	518	-23,90
45/39	45/38	9	14,21	85,79	2,40	97,60	535	-22,84

Tabela 6 – Composição de magnetitas com reintegração de ilmenitas secundárias recalculadas (com base nas ilmenitas mais ricas em Fe₂O₃)

ROCHA	GRANULITO NORÍTICO U ₂		GRANU- LITO GABRO NORÍ- TICO	GRANULITO PIROXENÍTICO					BIOTITITOS			
Amostra (% ILM)	26a/58 7	26a/64 6	44/41 8	46/43 4	46/48 9	46/51 10	46/52 10	46/51,52 10	45/34 9	45/37 9	45/34,37 9	47/39 9
Cr ₂ O ₃	1,79	2,60	1,96	7,34	6,72	6,49	6,21	6,36	2,80	2,76	2,78	2,31
MnO	0,30	0,30	0,19	0,49	0,65	0,76	0,64	0,68	0,36	0,32	0,35	0,34
FeO	31,48	31,72	31,76	32,39	32,20	33,48	32,05	32,77	32,25	31,93	32,10	31,74
Fe ₂ O ₃	61,54	60,96	61,52	54,44	53,44	48,18	53,42	50,80	60,12	58,17	59,15	60,06
K ₂ O	—	0,01	0,05	—	—	0,03	—	0,01	—	0,03	0,02	—
CaO	0,02	—	0,01	—	0,04	0,01	0,05	0,03	—	0,03	0,02	—
TiO ₂	3,52	3,05	3,97	3,11	5,08	7,12	5,27	6,20	4,52	4,42	4,47	4,48
Na ₂ O	0,07	0,11	—	0,04	0,05	0,22	0,09	0,16	0,05	—	0,02	0,12
Al ₂ O ₃	0,70	0,59	0,07	1,99	1,91	2,21	1,69	1,94	0,73	1,57	1,15	0,31
SiO ₂	0,08	0,06	0,06	—	0,09	0,08	—	0,05	0,11	0,07	0,09	—
MgO	0,06	0,04	0,01	0,10	0,33	0,18	0,12	0,15	0,05	0,01	0,04	0,01
Total	99,16	99,64	99,60	99,90	100,51	98,76	99,54	99,15	100,99	99,31	100,19	99,37
TiO ₂ /FeO+Fe ₂ O ₃	0,0380	0,0351	0,0426	0,0358	0,0593	0,0872	0,0616	0,0742	0,0489	0,0491	0,0490	0,0488

Tabela 7 – Composição original de ilmenitas (recalculadas com base nas ilmenitas mais ricas em Fe₂O₃)

ROCHA	GRANULITO NORÍTICO U ₂		GRANU- LITO GABRO NORÍ- TICO	GRANULITO PIROXENÍTICO					BIOTITITOS			
Amostra	26a/57	26a/63	44/40	46/44	46/47	46/49	46/50	46/49,50	45/33	45/36	45/33,36	47/38
Cr ₂ O ₃	0,11	0,10	0,10	0,09	0,30	0,07	0,10	0,09	0,08	0,19	0,14	0,09
MnO	3,93	4,01	2,33	2,91	3,61	3,36	3,48	3,23	3,41	3,46	3,44	3,46
FeO	39,41	39,63	41,55	40,56	39,85	37,47	39,78	38,66	40,66	40,18	40,42	40,67
Fe ₂ O ₃	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88	7,88
K ₂ O	—	—	—	—	—	0,09	—	0,05	0,04	—	0,02	—
CaO	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,10	—	0,05	—	0,01	—	0,05
TiO ₂	48,29	48,68	48,94	48,74	48,65	46,41	48,63	47,56	49,18	48,61	48,89	49,22
Na ₂ O	0,14	0,03	0,05	0,01	0,02	0,90	0,08	0,48	0,04	—	0,02	0,06
Al ₂ O ₃	—	—	0,01	—	—	0,09	—	0,05	—	—	—	—
SiO ₂	—	—	—	0,04	0,06	0,33	—	0,16	—	—	—	—
MgO	0,05	0,08	0,09	0,21	0,22	0,53	0,27	0,40	0,08	0,06	0,07	0,07
Total	99,83	100,42	100,97	100,47	100,61	97,23	100,22	98,61	101,37	100,39	100,88	101,50
FeO/TiO ₂	0,9630	0,9598	0,9939	0,9777	0,9649	0,9602	0,9638	0,9620	0,9710	0,9725	0,9718	0,9704

Tabela 8 – Geotermometria/barometria de oxigênio: (óxidos de Fe e Ti com reintegração de ilmenitas secundárias recalculadas em magnetitas e estimativa da composição original da ilmenita)

(MT)	Amostra		X		X		T (°C)	log fO_2
	–	(ILM)	USP	MT (Magnetita) _{ss}	HEM	ILM (Ilmenita) _{ss}		
26a/58	–	26a/57	10,60	89,40	8,66	91,34	625	–17,49
26a/64	–	26a/63	9,90	90,10	8,63	91,37	617	–17,68
44/41	–	44/40	11,92	88,08	8,24	91,76	633	–17,44
46/43	–	46/44	10,31	89,69	8,43	91,57	619	–17,69
46/45	–	46/46	21,40	78,60	13,56	86,44	780	–13,37
46/48	–	46/47	16,90	83,10	8,55	91,45	681	–16,32
46/51	–	46/49	24,35	75,65	9,05	90,95	742	–14,95
46/52	–	46/50	17,43	82,57	8,58	91,42	685	–16,22
46/51,52	–	46/49,50	20,85	79,15	8,80	91,20	714	–15,57
45/34	–	45/33	13,76	86,24	8,40	91,60	652	–16,97
45/37	–	45/36	13,72	86,28	8,51	91,49	653	–16,91
45/34,37	–	45/33,36	13,72	86,28	8,46	91,54	653	–16,94
45/39	–	45/38	13,48	86,52	8,42	91,58	650	–17,01

a partir dessa aproximação, situam-se, respectivamente, entre 780°C e 675°C e –13,37 e –15,24 (Tab. 11 e Fig. 1d), tendo havido um decréscimo ainda maior no intervalo original. Os pontos no diagrama da figura 1d encontram-se mais afastados da curva-tampão QFM, em direção a HM, apresentando, geralmente, poucas dispersões.

Deve ser enfatizado que os métodos de reintegração utilizados são muito discutíveis, devido, principalmente, às imprecisões nas determinações volumétricas, que são extrapoladas a partir de contagens realizadas no plano, podendo ser ou super, ou subestimadas. Além disso, existem dificuldades em se definir quando as ilmenitas constituem realmente fases primárias, havendo maior segurança apenas no caso de cristais isolados, não associados à magnetita. Quando esses minerais ocorrem juntos, nem sempre é possível concluir, a partir das observações texturais, se eles estão em equilíbrio, se a ilmenita constitui um intercrescimento em grânulo externo na magnetita, ou ainda se existem associações entre esses dois modos de ocorrência.

O alto conteúdo em TiO_2 das ilmenitas de Surubim sugere, em muitos casos, uma origem primária, isto é, não proveniente da exsolução por oxidação das magnetitas. Esse excesso de TiO_2 , no entanto, também pode ser explicado como sendo devido a reequilíbrios dessa fase com magnetita titanífera ou a reações entre os óxidos e parte dos silicatos, líquido ou fase

fluida, durante o resfriamento, não podendo ser descartada a hipótese da ocorrência de uma reintegração entre ilmenitas primárias e secundárias.

Os intervalos relativamente amplos de temperatura e log fO_2 , bem como as dispersões observadas em alguns diagramas, podem resultar dessas imprecisões, embora o método permita uma boa aproximação para as condições de metamorfismo.

CONCLUSÕES A correta interpretação das texturas apresentadas pelos óxidos de ferro e titânio, numa associação em equilíbrio, pode servir de base para cálculos de geotermometria e barometria de oxigênio.

Tratando-se de rochas que sofreram mais de um evento metamórfico, ou retrometamorfismo, é possível determinar as temperaturas máximas do pico do metamorfismo, bem como os valores de fO_2 prevalentes durante o mesmo; também podem ser obtidas indicações sobre a história térmica do resfriamento ou de reaquecimentos em condições menos drásticas.

Para a determinação das condições do pico do metamorfismo, são necessários cálculos que permitam a estimativa das composições originais das ilmenitas, uma vez que as mesmas se modificam com o resfriamento. Esses cálculos apenas podem ser realizados de modo aproximado, considerando-se que

Tabela 9 – Composição de magnetitas com reintegração de ilmenitas secundárias recalculadas (com base na razão FeO^*/TiO_2 das ilmenitas mais ricas em Fe_2O_3)

Amostra	26a/58	26a/64	44/41	46/43	46/48	46/52	45/34	45/37	45/39	45/34,37
Cr_2O_3	1,79	2,60	1,96	7,35	6,72	6,23	2,80	2,75	2,31	2,78
MnO	0,29	0,29	0,19	0,53	0,68	0,68	0,37	0,33	0,35	0,36
FeO	31,28	31,54	31,56	32,23	31,90	31,73	31,95	31,67	31,44	31,82
Fe_2O_3	61,54	61,31	61,87	54,67	53,98	54,02	60,61	58,66	60,55	59,64
K_2O	—	0,01	0,05	—	—	—	—	0,03	—	0,02
CaO	0,02	—	0,01	—	0,04	0,05	—	0,03	—	0,02
TiO_2	3,31	3,05	3,76	2,98	4,79	4,95	4,21	4,17	4,17	4,19
Na_2O	0,07	0,11	—	0,04	0,05	0,08	0,04	—	0,12	0,02
Al_2O_3	0,70	0,59	0,07	1,99	1,91	1,69	0,73	1,57	0,35	1,15
SiO_2	0,08	0,06	0,06	—	0,09	0,01	0,11	0,07	—	0,09
MgO	0,07	0,04	0,01	0,10	0,33	0,11	0,05	0,02	0,01	0,03
Total	99,15	99,60	99,54	99,89	100,49	99,55	100,87	99,30	99,30	100,12

Tabela 10 – Composição original de ilmenitas (recalculadas com base na razão FeO^*/TiO_2 das ilmenitas mais ricas em Fe_2O_3)

Amostra	36/55	26a/57	26a/61	26a/63	44/40	44/42	46/44	46/47	46/50	45/33	45/36	45/38	45/33,36	47/66	47/70
Cr ₂ O ₃	0,08	0,12	0,11	0,11	0,10	0,06	0,10	0,32	0,11	0,08	0,21	0,10	0,15	0,09	0,12
MnO	2,42	4,20	3,85	4,21	2,41	2,03	3,12	3,90	3,72	3,59	3,74	3,67	3,67	2,13	2,38
FeO	38,97	36,42	36,63	36,46	39,01	39,69	37,69	36,56	36,70	37,37	37,13	37,23	37,23	35,66	39,27
Fe ₂ O ₃	12,34	14,07	13,60	14,05	12,22	11,77	13,20	13,87	13,90	13,38	13,51	13,48	13,48	13,73	12,01
K ₂ O										0,04		0,02	0,02		0,03
CaO	0,07	0,02		0,01	0,02		0,03	0,02			0,01			0,04	
TiO ₂	46,29	45,37	45,26	45,46	46,33	46,55	45,91	45,40	45,58	45,76	45,66	45,70	45,70	44,48	46,36
Na ₂ O		0,15		0,03	0,05	0,02	0,01	0,02	0,09	0,04		0,02	0,02	0,03	0,02
Al ₂ O ₃					0,01									1,52	
SiO ₂							0,04	0,06						1,47	0,01
MgO	0,06	0,06	0,09	0,08	0,09	0,06	0,22	0,24	0,29	0,08	0,07	0,08	0,08	1,19	
Total	100,23	100,40	99,54	100,41	100,24	100,18	100,32	100,39	100,39	100,34	100,33	100,36	100,35	100,34	100,20

as ilmenitas mais ricas em Fe_2O_3 sejam as que sofreram menores modificações com o resfriamento. Também deve ser realizada a reintegração das ilmenitas secundárias nas magnetitas hospedeiras para obtenção da composição da solução sólida original, o que é feito pelas proporções modais dessas fases, expressas como porcentagens em peso.

As indicações da história do resfriamento subsólido, por sua vez, são obtidas pela aplicação dos métodos geotermobarométricos, considerando-se as composições de magnetita e ilmenita atualmente presentes.

As relações texturais observadas entre os óxidos de ferro e titânio de Surubim registram a complexidade da história metamórfica e dos fenômenos de resfriamento subsólido, a partir do pico do metamorfismo granulítico.

Pelo estudo das seções delgadas e polidas, observou-se, nas rochas mais preservadas da região, texturas granoblásticas de equilíbrio, que apresentam, entre outras, a associação *magnetita + ortopiroxênio ± ilmenita ± espinélio (hercinita)*, não tendo sido identificado nenhum tipo de textura ígnea reliquiar. Somente estão bem preservadas feições que denotam o metamorfismo granulítico e os fenômenos retrorretrometamórficos posteriores; assim, apenas com base em observações texturais, pouco pode ser deduzido a respeito dos eventos anteriores ao metamorfismo.

Considerando-se, então, a cristalização ou recristalização de magnetita e ilmenita em equilíbrio no fácies granulito, tentou-se estabelecer as condições metamórficas pela formulação termodinâmica de Powell & Powell (1977) para o método de Buddington & Lindsley (1964).

Aplicando-se o método a partir das composições atuais

dessas fases, obteve-se uma variação bastante ampla de T e f_{O_2} , estando os menores valores de temperatura fora do intervalo de calibração de Buddington & Lindsley (1964). As feições mineralógicas e texturais das amostras estudadas sugerem intensos reequilíbrios entre ilmenita, magnetita, silicatos, líquidos ou fases fluidas no decorrer do resfriamento subsólido. Por isso não é possível a dedução mais precisa sobre as etapas de resfriamento, embora os resultados sugiram que este se tenha dado continuamente, aproximando-se da curva-tampão HM, e os reequilíbrios subsólidos tenham cessado a temperaturas bastante baixas.

Com os métodos de reintegração, foram obtidos intervalos de T e $\log f_{O_2}$ bem mais restritos ($T = 617^\circ\text{C} - 780^\circ\text{C} / \log f_{O_2} = -17,68$ a $-13,37$ ou $T = 675^\circ\text{C} - 780^\circ\text{C} / \log f_{O_2} = -15,24$ a $-13,37$), com melhor definição das condições metamórficas.

Os óxidos de ferro e titânio de Surubim, Vale do Curaçá, Bahia, permitem, portanto, a determinação, com boa aproximação, das condições do pico do metamorfismo granulítico, com valores médios de temperatura semelhantes aos obtidos por outros geotermômetros relativos a minerais silicáticos coexistentes (Bello 1986, Bello *et al.* 1986), além de fornecerem indicações sobre a história do resfriamento subsólido da região.

Agradecimentos Os autores agradecem as críticas e sugestões do Professor Dr. João Batista Moreschi; à Sra. Marta J. Silva, pela datilografia dos originais; e ao CNPq, pelo suporte financeiro concedido por intermédio de Bolsa de Pesquisa Recém-Doutor a um dos autores (Proc. 303872/85-GL, beneficiária Rosa Maria da Silveira Bello).

Tabela 11 – Geotermometria/barometria: de oxigênio (óxidos de Fe e Ti, com reintegração de ilmenitas secundárias recalculadas em magnetita e estimativa da composição original das ilmenitas, com base na razão FeO^*/TiO_2 das ilmenitas mais ricas em Fe_2O_3)

Amostra (MT)	Amostra –(MT)/(ILM)	(% ILM) Secundária	X USP	X MT (Magnetita) _{ss}	X HEM	X ILM (Ilmenita) _{ss}	T (°C)	log f_{O_2}
26a	– 58/57	61(7)	9,96	90,04	15,46	84,54	687	–14,79
26a	– 64/63	61(6)	9,20	90,80	15,43	84,57	677	–15,00
44	– 41/40	40(8)	11,20	88,80	12,91	87,09	679	–15,40
46	– 43/44	(47)4	9,86	90,14	14,22	85,78	675	–15,24
46	– 45/46	0	21,40	78,60	13,56	86,44	780	–13,37
46	– 48/47	(47)9	15,85	84,15	15,23	84,77	749	–13,66
46	– 52/50	(47)10	16,37	83,63	15,21	84,79	754	–13,58
45	– 34/33	33(9)	12,75	87,25	14,50	85,50	711	–14,49
45	– 37/36	(33)9	13,02	86,98	14,70	85,30	716	–14,37
45	– 39/38	(33)9	12,60	87,40	14,72	85,28	711	–14,45
45	– 34,37/33,36	(33)9	12,87	87,13	14,63	85,37	714	–14,42

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, A.T. 1968. Oxidation of the LaBlache Lake titaniferous magnetite deposit, Quebec. *J. Geol.*, 76:528-547.
- BELLO, R.M.S. 1986. *Jazida de cobre de Surubim, Vale do Curuçá, BA: mineralogia, petrografia e petrogênese*. São Paulo, 426 p. (Tese de Doutorado, IG-USP).
- BELLO, R.M.S.; SCHULTZ, 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. 1986. Ocorrência de teluretos no minério de cobre de Surubim, Vale do Curuçá, Bahia. *An. Acad. bras. Ciênc.*, 58(1):164.
- BOHLEN, S.R. & ESSENE, E.J. 1977. Feldspar and oxide thermometry of granulites in the Adirondack Highlands. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 62:153-169.
- BOHLEN, S.R.; ESSENE, E.J.; HOFFMAN, K.S. 1980. Update on feldspar and oxide thermometry in the Adirondack Mountains, New York. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 91(1):110-113.
- BUDDINGTON, A.F. & LINDSLEY, D.H. 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *J. Petrol.*, 5(2):310-357.
- SILVA, L.J.H.D.R. 1985. *Geologia e controle estrutural do depósito cuprífero de Caraíba, Vale do Curuçá, Bahia*. SME/CPM, p. 51-121. (Série Textos Básicos, v. 6)
- EUGSTER, H.P. & WONES, D.R. 1962. Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *J. Petrol.*, 3(1):82-125.
- FIGUEIREDO, M.C.H. 1976. *Geologia e geoquímica da região de Poço de Fora-Vale do Rio Curuçá, Bahia*. Salvador, 87p. (Dissertação de Mestrado, UFBA)
- FIGUEIREDO, M.C.H. 1981. *Geoquímica das rochas metamórficas de alto grau do nordeste da Bahia, Brasil*. Bahia, SME/CPM, p. 1-71. (Série Textos Básicos 4)
- FRANKE, N.D.; REINHARDT, M.C.; BELLO, R.M.S.; CARVALHO, P.R.S.; MORAES, J.A. 1982. *Geologia do depósito cuprífero de Surubim, Bahia*. 30p. (Caraíba Metais S/A. Relatório. Inédito)
- HAGGERTY, S.E. 1967a. Oxidation of opaque mineral oxides in basalts. In: RUMBLE III, D. ed. *Oxide minerals*. Min. Soc. Amer. Short Course Notes, p. Hg 1-100.
- HAGGERTY, S.E. 1976b. Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks. In: RUMBLE III, D. ed. *Oxide minerals*. Min. Soc. Amer. Short Course Notes, p. Hg 101-300.
- HAMMOND, P.A. & TAYLOR, L.A. 1982. A ilmenite-titanomagnetite assemblage: kinetics of reequilibration. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 61(1):143-150.
- HARLEY, S.L. & GREEN, D.H. 1982. Garnet - orthopyroxene barometry for granulites and peridotites. *Nature*, 300:697-701.
- HASUI, Y.; SILVA, L.J.H.D.R.; LIMA e SILVA, F.J.; MANDETTA, P.; MORAES, J.A.C.; OLIVEIRA, J.G.; MIOLA, W. 1982. Geology and copper mineralizations of Curuçá River Valley, Bahia. *Rev. Bras. Geoc.*, 12(1-3):463-474.
- HASUI, Y.; D'EL REY SILVA, L.J.H.; LIMA e SILVA, F.J.; MANDETTA, P.; MORAES, J.A.C.; OLIVEIRA, J.G.; MIOLA, W. 1982. Geology and copper mineralizations of Curuçá River Valley, Bahia. *Rev. Bras. Geoc.*, 12(1-3):463-474.
- JARDIM DE SA, E.F.; ARCHANJO, C.J.; LEGRAND, J.M. 1982. Structural and metamorphic history of part of the high-grade terrain in the Curuçá Valley, Bahia, Brazil. *Rev. Bras. Geoc.*, 12(1-3):251-262.
- LINDENMAYER, Z.G. 1981. *Evolução geológica do Vale do Curuçá e dos corpos máficos-ultramáficos mineralizados a cobre*. Bahia, SME/CPM, p. 72-110. (Série Textos Básicos 4).
- MAURY, R.C. & D'ARCO, P. 1984. Applications des méthodes géothermobarométriques aux paragenèses minérales des roches volcaniques. In: LAGACHE, M. ed. *Thermométrie et barométrie géologiques*. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Jussieu, Paris, p. 283-310.
- POWELL, R. & POWELL, M. 1977. Geothermometry and oxygen barometry using coexisting iron-titanium oxides: a reappraisal. *Mineral. Mag.*, 41:257-263.
- RAMDOHR, P. 1953. Ulvöspinel and its significance in titaniferous iron ores. *Econ. Geol.*, 48:677-688.
- REYNOLDS, I.M. 1980. Ore petrography and mineralogy of the vanadium-bearing titaniferous magnetite layer of the Kaffirskraal intrusion, Heidelberg District, Transvaal. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 83:221-230.
- REYNOLDS, I.M. 1981. The mineralogy and petrography of some titaniferous iron ores from the Usushwana Complex. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 84:261-269.
- REYNOLDS, I.M. 1983. The iron-titanium oxide mineralogy of Karoo dolerite in the Eastern Cape and Southern Orange Free State. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 86:211-220.
- ROLLINSON, H.R. 1980. Iron-titanium oxides as an indicator of the role of the fluid phase during the cooling of granulites metamorphosed to granulite grade. *Mineral. Mag.*, 43:623-631.
- SÁ, E.P. de & REINHARDT, M.C. 1984. Aspectos metodológicos da prospecção mineral no Vale do Rio Curuçá, Bahia. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE TÉCNICAS EXPLORATÓRIAS APLICADAS À GEOLOGIA, Salvador, 1984. *Anais...* Salvador, SBG, p. 250-278.
- THY, P. 1982. Titanomagnetite and ilmenite in the Fongen-Hyllingen basic complex, Norway. *Lithos.*, 15:1-16.

MANUSCRITO 513

Recebido em 17 de dezembro de 1987

Revisão aceita em 21 de março de 1988