GRANULITOS DA FAIXA PARAÍBA DO SUL: CARACTERES QUÍMICOS DOS PIROXÊNIOS E VALORES GEOTERMOMÉTRICOS

MARCOS AURÉLIO FARIAS DE OLIVEIRA*

ABSTRACT Seven pairs of clino and orthopyroxenes from granulites belonging to the Paraíba do Sul belt (Atlantic granulite belt) have been chemically analysed by electron microprobe method.

Thermodynamic equilibrium among coexisting pyroxenes is evident from the textural patterns; distribution coefficient for Fe-Mg and the crystallization trends. Geothermometric calculations indicate temperatures of about 850°C for the equilibration of the minerals. These values point to the formation of the Paraíba do Sul pyroxenes under high grade metamorphic conditions.

INTRODUÇÃO A faixa Paraíba do Sul, parte integrante do Cinturão Granulítico Atlântico (Fyfe e Leonardos Jr., 1974; Wernick e Almeida, 1979), é constituída por um conjunto de rochas que incluem migmatitos diversos, gnaisses e granulitos com intercalações menores de quartzitos, mármore e rochas calcossilicáticas. Entre essas rochas destacam-se charnockitos e granulitos mais ou menos cataclásticos, com estruturas bandadas e fitadas, às vezes blastomiloníticas e que localmente assumem aspecto migmatítico com as porções mais ácidas, charnockíticas, envolvendo porções mais básicas de composição enderbítica até gábrica.

No presente trabalho são apresentados resultados referentes ao estudo desses granulitos em relação à presença de orto e clinopiroxênios que constituem elementos essenciais de muitas dessas rochas. Pormenores geológicos sobre a região bem como sobre o quimismo das litologias de alto grau metamórfico ora mencionadas podem ser encontrados em Oliveira (1980) e Oliveira (1982, em preparação).

Orto e clinopiroxênios ocorrem freqüentemente juntos e em equilíbrio, principalmente em tipos enderbíticos e noríticos, tendo sido registrados também em alguns tipos mais ácidos. As fortes deformações com recrystalizações que transformaram essas rochas em blastomilonitos não foram suficientes, na maioria das amostras, para destruí-los e nem mesmo o equilíbrio entre eles, que é herança de ciclo anterior. Assim, o que se observa nas lâminas petrográficas são os restos corroídos de orto e clinopiroxênios, sem qualquer evidência de recrystalização posterior de fases semelhantes. Apenas biotita e hornblenda aparecem como produtos de eventos metamórficos mais recentes.

Entre as numerosas ocorrências de rochas que apresentam piroxênios em toda a área, foram selecionadas quinze amostras, das quais, por motivos técnicos, só sete tiveram suas análises completas. Pela Fig. 1 pode-se ver que elas possuem ampla distribuição, estendendo-se de Três Rios a Carangola e, apesar de estarem muito distantes uma das outras, são petrograficamente muito semelhantes.

Figura 1 — Localização das amostras estudadas

DADOS QUÍMICOS A composição química dos orto e clinopiroxênios foi obtida utilizando-se uma microsonda eletrônica marca Jeol, equipada com dois espectrômetros, do Laboratório de Química Industrial da Université Libre de Bruxelles. As condições instrumentais foram as seguintes: potencial de aceleração, 15 kV; corrente da amostra, 0,08 μ A; tempo de integração 10 s; e diâmetro do feixe eletrônico, aproximadamente 1 μ . Os padrões utilizados foram óxidos puros dos elementos analisados. Foram feitas correções para absorção, número atômico e efeitos de matriz, utilizando um programa baseado no método de Philibert (1964). Não se observou nenhum zo-

* Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Campus de Rio Claro — Rio Claro, SP

Tabela 1 — Análises químicas dos ortopiroxênios

	96	121-C	37	32	88	11	95
SiO ₂	51,67	53,34	51,46	49,82	51,95	50,73	52,73
TiO ₂	0,08	0,10	0,03	0,08	0,10	0,07	0,06
Al ₂ O ₃	1,00	0,65	1,14	0,55	1,72	0,44	0,89
FeO ⁽¹⁾	32,56	23,76	27,73	33,47	26,20	34,85	27,34
MnO	0,50	0,54	0,76	0,78	0,70	0,82	1,10
MgO	15,35	22,36	18,72	13,82	18,91	13,44	18,17
CaO	0,71	0,57	0,50	0,58	0,51	0,56	0,19
Total	101,86	101,32	100,34	99,10	100,09	100,91	100,48

Número de íons na base de seis oxigênios

Si	1,981	1,973	1,963	1,985	1,969	1,992	2,000
Al ^{IV}	0,019	0,027	0,037	0,015	0,031	0,008	—
Al ^{VI}	0,026	0,001	0,014	0,011	0,046	0,012	0,040
Ti	0,002	0,003	0,001	0,002	0,003	0,002	0,002
Fe	1,044	0,735	0,885	1,115	0,830	1,144	0,868
Mn	0,016	0,017	0,024	0,026	0,022	0,027	0,035
Mg	0,877	1,233	1,065	0,821	1,068	0,787	1,027
Ca	0,029	0,022	0,020	0,025	0,021	0,024	0,008
Z	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
WXY	1,994	2,011	2,009	2,000	1,990	1,996	1,980
Ca	1,47	1,10	1,00	1,26	1,08	1,21	0,41
Mg	44,61	61,43	53,41	41,32	55,03	39,71	52,99
Fe + Mn	53,92	37,47	45,59	57,42	43,89	59,08	46,60
Fe/Mg	1,19	0,60	0,83	1,36	0,78	1,45	0,84
T°C*	812	874	843	834	888	819	839
T°C**	861	902	887	900	950	826	882
100 Mg	45,3	62,1	54,0	41,8	55,6	40,2	53,2
Mg + Fe + Mn							

⁽¹⁾ Todo ferro calculado como FeO

* Wood e Banno (1973)

** Wells (1976)

neamento nos minerais analisados, tendo sido registrados cerca de 30 pontos por grão investigado, com os resultados finais dados pela média dessas leituras.

O resultado dessas análises é apresentado nas Tabs. 1 e 2, respectivamente, para ortopiroxênios e clinopiroxênios. Constam também dessas tabelas a fórmula química, alguns índices de diferenciação, os valores do coeficiente de distribuição Fe-Mg, conforme Davidson (1968), e as temperaturas calculadas com base nas calibragens de Wood e Banno (1973) e Wells (1977).

Para as análises na microsonda foram selecionados grãos de orto e clinopiroxênios que estivessem em contato, garantindo assim o equilíbrio entre ambos. Os sete ortopiroxênios analisados exibem como características mais marcantes baixos teores de CaO (0,19 a 0,71), teores de Al₂O₃ entre 0,44 e 1,72, e quantidades da molécula enstatita situadas entre 40 e 64, correspondendo principalmente ao termo hiperstênio da série.

Já os clinopiroxênios apresentam como feições marcantes um teor quase constante de CaO em torno de 22% e variações maiores nos teores de MgO e FeO e Al₂O₃. Os termos representados são a salita e a ferrossalita da série diopsídio hedenbergita (Deer *et al.*, 1963).

Nas Figs. 2 e 3, as amostras analisadas foram projetadas no quadrilátero diopsídio (Di)-hedenbergita (Hd)-ferrossalita (Fs)-enstatita (En) e observa-se que os pares de orto e clinopiroxênio, que coexistem em equilíbrio, evoluem de maneira semelhante, verificando-se um enriquecimento em ferro. Os clinopiroxênios mostram pequena queda nos teores de CaO, o que não se verifica para os ortopiroxênios. As tendências obtidas para as rochas granulíticas da faixa Paraíba do Sul (Fig. 3) coincidem aproximadamente com as tendências metamórficas de Madras, Índia (Howie, 1955), Broken-Hill-Quairading (Davidson, 1968), além de outras como Pien (Girardi, 1974) e São José do Rio Pardo (Oliveira e Hipólito, 1978). Afastam-se, porém, da tendência das rochas magmáticas de Skaergaard (Brown, 1957; e Brown e Vincent, 1963).

O estado de equilíbrio termodinâmico entre os dois minerais, já evidenciado na Fig. 2, é novamente confirmado na Fig. 4, onde foram plotados os valores de Al₂O₃ dos pares de piroxênios. Ficam evidentes os baixos teores desse óxido quando comparados aos terrenos granulíticos da Austrália (Wilson, 1976), destacando-se porém a relação linear obtida com a projeção dos valores de ambos os piroxênios.

Tabela 2 — Análises químicas dos clinopiroxênios

	96	88	32	121-C	37	11	95
SiO ₂	52,25	53,31	52,86	52,48	52,04	52,06	62,93
TiO ₂	0,11	0,17	0,11	0,13	0,17	0,11	0,11
Al ₂ O ₃	1,45	2,42	1,03	1,19	1,38	1,02	1,43
FeO*	13,57	9,67	13,23	7,68	10,98	15,15	9,52
MnO	0,18	0,24	0,30	0,20	0,30	0,34	0,40
MgO	11,05	13,39	11,38	14,33	13,45	10,52	12,89
CaO	22,23	21,92	21,84	22,14	22,35	21,68	22,44
Total	100,84	101,12	100,75	98,15	100,67	100,88	99,72

Número de íons na base de seis oxigênios

Si	1,972	1,964	1,990	1,981	1,949	1,971	1,984
Al ^{iv}	0,028	0,036	0,010	0,019	0,051	0,029	0,016
Al ^{vi}	0,036	0,069	0,036	0,034	0,010	0,016	0,047
Ti	0,003	0,005	0,003	0,004	0,005	0,003	0,003
Fe	0,428	0,298	0,416	0,242	0,344	0,480	0,298
Mn	0,005	0,007	0,10	0,006	0,009	0,011	0,013
Mg	0,621	0,735	0,639	0,806	0,750	0,594	0,720
Ca	0,899	0,865	0,881	0,895	0,897	0,880	0,901
Z	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
WXY	1,992	1,979	1,985	1,987	2,015	1,984	1,982
Ca	46,03	45,41	45,27	45,92	44,85	44,78	46,63
Mg	31,80	38,58	32,84	41,36	37,50	30,23	37,27
Fe + Mn	22,17	16,01	21,89	12,72	17,65	24,99	16,10
Fe/Mg	0,69	0,40	0,65	0,30	0,46	0,81	0,41
K _D **	1,72	1,95	2,09	2,00	1,80	1,79	2,04

* Todo ferro calculado como FeO

** $K_D (opx-cpx) = (Fe/Mg)_{opx} / (Fe/Mg)_{cpx}$

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO Fe-Mg Os coeficientes de distribuição dos elementos Fe e Mg para os pares de piroxênios dos granulitos da faixa Paraíba do Sul foram calculados segundo a fórmula $K_D(Fe)_{opx-cpx} = (Fe/Mg)_{opx} / (Fe/Mg)_{cpx}$, conforme indicação de Davidson (1968). Como as análises são obtidas por microsonda e não há possibilidade de se separarem os teores de Fe²⁺ e Fe³⁺, os cálculos do K_D foram feitos colocando-se na fórmula o ferro total, o que provoca nos resultados finais diferenças inferiores a 10%, em geral para menos. Os valores médios obtidos para o K_D situam-se em torno de 1,9 e são comparáveis aos de outras áreas metamórficas de catazona, como as da Província de Greenville no Canadá (Nantel, 1977) e as de Fraser Range na Austrália ocidental (Wilson, 1976).

Na Fig. 5, foram plotadas as razões Fe/Mg dos orto e clinopiroxênios, evidenciando uma distribuição aproximadamente retilínea dos pontos (K_D), o que diz novamente a favor do equilíbrio entre os pares analisados.

GEOTERMOMETRIA Foi Kretz (1963) quem inicialmente tentou estabelecer uma relação entre a repartição Fe-Mg dos pares de piroxênios naturais em equilíbrio e a temperatura para as rochas magmáticas e metamórficas. A partir daí, vários trabalhos desenvolveram-se neste sentido, destacando-se principalmente os de Wood e Banno (1973). O geotermômetro idealizado por esses autores ba-

Figura 2 — Composição química de clino e ortopiroxênios coexistentes projetadas no tetraedro Di-Hd-En-Fs

Figura 3 — Tendências de cristalização dos piroxênios da faixa granulítica Paraíba do Sul (linha contínua) comparadas às tendências da província metamórfica de Madras (Howie, 1955 — traços curtos) e da intrusão de Skaergaard (Brown, 1957; e Brown e Vincent, 1963 — traços longos)

Figura 4 — Relação Al_2O_3 opx- Al_2O_3 cpx para os pares de Wilson (1976), Nantel (1977) e do Paraíba do Sul

seia-se na complexa distribuição intracristalina dos íons Fe^{2+} e Mg^{2+} em quatro posições estruturais do orto e clinopiroxênio, e no conceito de atividades. A proposição de Wood e Banno (1973) foi posta em questão por Wells (1977), que sugere pequenas modificações em função dos altos teores de Fe dos piroxênios em equilíbrio, que teriam influência no valor do K_D desses minerais. Segundo demonstra em seu trabalho, a pressões e temperaturas constantes, a concentração de Ca diminui nos clinopiroxênios com o aumento dos teores de Fe.

A aplicação do geotermômetro de Wood e Banno (1973) para os piroxênios granulitos da faixa Paraíba do Sul forneceu resultados que variam de $812^{\circ}C$ a $888^{\circ}C$, com valor médio de $844^{\circ}C$ (Tab. 1), perfeitamente compatíveis com áreas de catazona e comparáveis com outras áreas semelhantes do mundo (Nantel, 1977). Segundo Hewis (1975), a precisão da calibragem de Wood e Banno (1973) está em torno de $50^{\circ}C$.

Na Tab. 1 são apresentados também os valores de temperatura obtidos pela calibragem de Wells (1977). Os resultados são um pouco superiores aos primeiros e situam-se entre $826^{\circ}C$ e $950^{\circ}C$, com a média de $887^{\circ}C$. Observa-se maior dispersão dos dados, sendo a diferença entre as temperaturas máxima e mínima superior a $100^{\circ}C$, fato que não deve ser esperado, pois, apesar da grande distância que separa as amostras investigadas, as paragêneses minerais são muito semelhantes em toda a área. De qualquer modo, os resultados médios obtidos não se afastam muito dos calculados pelo geotermômetro de Wood e Banno (1973).

Quanto às pressões de formação dessas rochas, a julgar pelas indicações da Fig. 4, admite-se que não tenham sido muito altas e se situem em torno de 6-7 kb. Essa estimativa baseia-se nos dados de Wilson (1976), mostrando que os piroxênios formados a pressões mais elevadas contêm teores maiores de Al_2O_3 , fato exemplificado pelos granulitos de Microwave na Austrália.

Como conclusão, pode-se dizer que os valores ora obtidos se coadunam perfeitamente com a classificação dessas rochas dentro da fácies granulito e permitem supor que, durante o metamorfismo, as reações de "charnockitização" levaram ao aparecimento de líquidos ricos em álcalis que seriam retirados do sistema, provocando recristalização de tipos petrográficos mais "secos" e empobrecidos nesses elementos. Os valores de T foram sufi-

Figura 5 — Diagrama Fe/Mg opx- Fe/Mg cpx. $K_D = 1,9$

cientemente altos para provocar anatexis mesmo nas faces menos hidratadas, gerando migmatitos "secos", onde mobilizados charnockíticos envolvem tipos mais básicos, enderbíticos. Além disso, as condições de pressão e temperatura atingidas durante o processo metamórfico, que culminou com a formação dos granulitos, permitem estimar em 30 km a profundidade em que tal processo ocorre, inferindo-se assim um gradiente geotérmico entre $30^{\circ}C$ e $35^{\circ}C/km$.

Agradecimentos Registramos aqui nossos agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro. Agradecemos também a M. Naessens do Laboratório de Química Industrial da Université Libre de Bruxelles, que nos permitiu a utilização da microsonda, e aos Drs. Jean Michot e Jacques Delhal, com quem mantivemos discussões proveitosas.

BIBLIOGRAFIA

- BROWN, G.M. — 1957 — Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. *Mon. May.* 31: 511-543.
- BROWN, G.M. e VINCENT, E.A. — 1963 — Pyroxenes from the late stage of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland. *J. Petrol.* 4: 175-196.
- DAVIDSON, L.R. — 1968 — Variation in ferrous iron-magnesium distribution coefficients of metamorphic pyroxenes from Quairading, Western Australia. *Contr. Mineral. Petrol.* 19: 239-259.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. e ZUSSMAN, J. — 1963 — Rock Forming Minerals, vol. II, Chain silicates, Lonymans, Londres.
- FYFE, W.S. e LEONARDOS Jr., O.H. — 1974 — Ancient Metamorphic — Migmatite Belts of the Brazilian Atlantic Coast: The African Connection. *Rev. Bras. Geoc.*, 4: 274-251.
- GIRARDI, V.A.V. — 1974 — Petrologia do Complexo Básico-ultrabásico de Pien, PR. Tese de Livre-Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (inédito). *
- HEWINS, R.H. — 1975 — Pyroxene geothermometry of some granulite facies rocks. *Contr. Mineral. Petrol.* 50: 205-209.
- HOWIE, R.A. — 1955 — The geochemistry of the charnockites series of Madras, Índia. *Tran. Royal Soc. Edinburgh*, 62: 725-769.
- KRETZ, R. — 1963 — Distribution of magnesian and iron between orthopyroxenes and calcic pyroxenes in natural assemblages. *J. Geol.* 7: 773-785.
- NANTEL, S. — 1977 — Le Problème des Equilibres Cordierite-grenat et Orthopyroxène-clinopyroxene en Catázone. Application à la Géothermobarométrie dans le Sud de la Province de Greenville. Tese de Mestrado. Departamento de Geologia, Universidade de Montreal (inédito).
- OLIVEIRA, M.A.F. de e HYPÓLITO, R. — 1978 — Ortopyroxênios e clinopyroxênios coexistentes nos granulitos de São José do Rio Pardo, SP. *Rev. Bras. Geoc.* 8: 249-261.
- OLIVEIRA, M.A.F. de — 1980 — Petrologia das Rochas Granulíticas da Faixa Paraíba do Sul, Estados do Rio de Janeiro e Minas Gerais. Tese de Livre-Docência. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP (inédito).
- OLIVEIRA, M.A.F. de — 1982 — Granulitos da faixa Paraíba do Sul: Petrografia e quimismo. Em preparação.
- PHILIBERT, J. — 1964 — L'analyse quantitative en micro-analyses par sonde électronique. *Métaux Corrosion Industries*, 465.
- WELLS, P.R.A. — 1977 — Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contr. Mineral. Petrol.* 62: 129-140.
- WERNICK, E. e ALMEIDA, F.F.M. de — 1979 — The geotectonic environments of early Precambrian granulites in Brazil. *Precambrian Research*, 8: 1-17.
- 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. *Contr. Mineral. Petrol.* 56: 255-277.
- WOOD, B.J. e BANNO, S. — 1973 — Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contr. Mineral. Petrol.* 42: 109-124.

Recebido em 30 de outubro de 1981.