

Partição de Ca, Mg, Mn e Fe entre Minerais Coexistentes do Protominério de Manganês de Buritirama, Pará*

J. V. VALARELLI, R. M. S. BELLO**, J. K. YAMAMOTO e J. M. V. COUTINHO

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A e Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

(Com 3 figuras no texto)

INTRODUÇÃO

Os depósitos de manganês de Buritirama, situam-se na parte centro-leste do Estado do Pará, na região do rio Itacaiunas, tendo sido objeto de trabalho de Anderson *et al.*, (1974), que descreveram a geologia da área da Bacia do Itacaiunas e das ocorrências manganíferas.

Mais recentemente, Peters *et al.*, (1977) forneceram dados petrogenéticos e mineralógicos dos depósitos e Valarelli *et al.*, (1978) enfocaram as condições de metamorfismo.

A disponibilidade dos dados de microsonda eletrônica dos minerais do protominério permitiu sua correlação com os dados paragenéticos e de mineralogia experimental.

METODOLOGIA

Os minerais do protominério de manganês de Buritirama foram submetidos a estudo mineralógico pormenorizado através de microscopia óptica e difração de raios-X. Em seguida, foram selecionadas as amostras para a determinação química dos minerais coexistentes, através de microsonda eletrônica.

Este estudo foi feito por J. Sommerauer em microsonda ARL, tipo SEMQ, equipada com seis espectrômetros do ETH de Zurich.

Foram empregados os seguintes parâmetros: Voltagem de aceleração 15 KV; corrente de amostra de 50µA para os silicatos e entre 10 e 20µA para os carbonatos. Para os primeiros foi utilizado um feixe fixo com 0,5µ de diâmetro, e para os carbonatos entre 1 e 20µ. Para cada grão, foram obtidas médias de 10 pontos analisados. Para análises dos silicatos foram empregados silicatos naturais e óxidos e para os carbonatos, minerais naturais.

Os dados foram corrigidos para fundo, tempo morto e desvio instrumental, através de computador PDP. 11/05. As correções para absorção, fluorescência e número atômico basearam-se em programa MA-CIC IV modificado para utilização do computador CDC 6.500 do ETH de Zurich (Peters *et al.*, 1977)

Esses dados podem ser consultados em Bello (1978), ou em Peters *et al.*, (*op.cit.*). Neste último caso consideram-se as amostras B-4-14-80,8m e B-4-14-72m como B-5-14-80,8m e B-5-14-72m, respectivamente.

Os dados de microsonda eletrônica foram transformados em porcentagem em peso dos cátions, sendo então submetidos a cálculos no computador do IPT, a fim de se obter a lei de distribuição dos elementos entre fases coexistentes.

As partições são apresentadas em curvas cujos parâmetros estatísticos e teste de significância são apresentados na Tabela I.

* Recebido em 3 de janeiro de 1980.

** Bolsista da FAPESP.

TABELA I
Parâmetros Estatísticos

PARÂMETROS	Figura 1 "Espes- sartita"	Figura 1 "Rodo- nita"	Figura 1 "Pirox- mangita"	Figura 1 "Mn- anfíbios"	Figura 2 "Tefroita"
Variância Total	0,3721	0,0039	0,0771	0,0016	0,0016
Variância não explicada	0,6464	0,0003	0,0134	0,0000	0,0001
Variância explicada	0,3257	0,0036	0,0637	0,0016	0,0014
Coefficiente de determinação	0,8752	0,9278	0,8264	0,9922	0,9062
Coefficiente de correlação	0,9355	0,9632	0,9091	0,9961	0,9520
Porcento da soma total dos quadrados	87,5249	92,7782	82,6376	99,2151	90,6235
SIGNIFICÂNCIA DA FUNÇÃO					
Graus de liberdade do numerador	1	1	1	1	1
Graus de liberdade do denominador	11	1	13	1	5
Número F observado	77,1757	12,8469	61,8746	126,4118	48,3250

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra a distribuição, em peso por cento de cátions, de $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ entre carbonatos e

espessartitas coexistentes. Nota-se que existe uma lei de distribuição regular entre os dois minerais analisados, a menos de uma ligeira dispersão dos pontos na região de carbonatos pobres em cálcio. A granada, provavelmente,

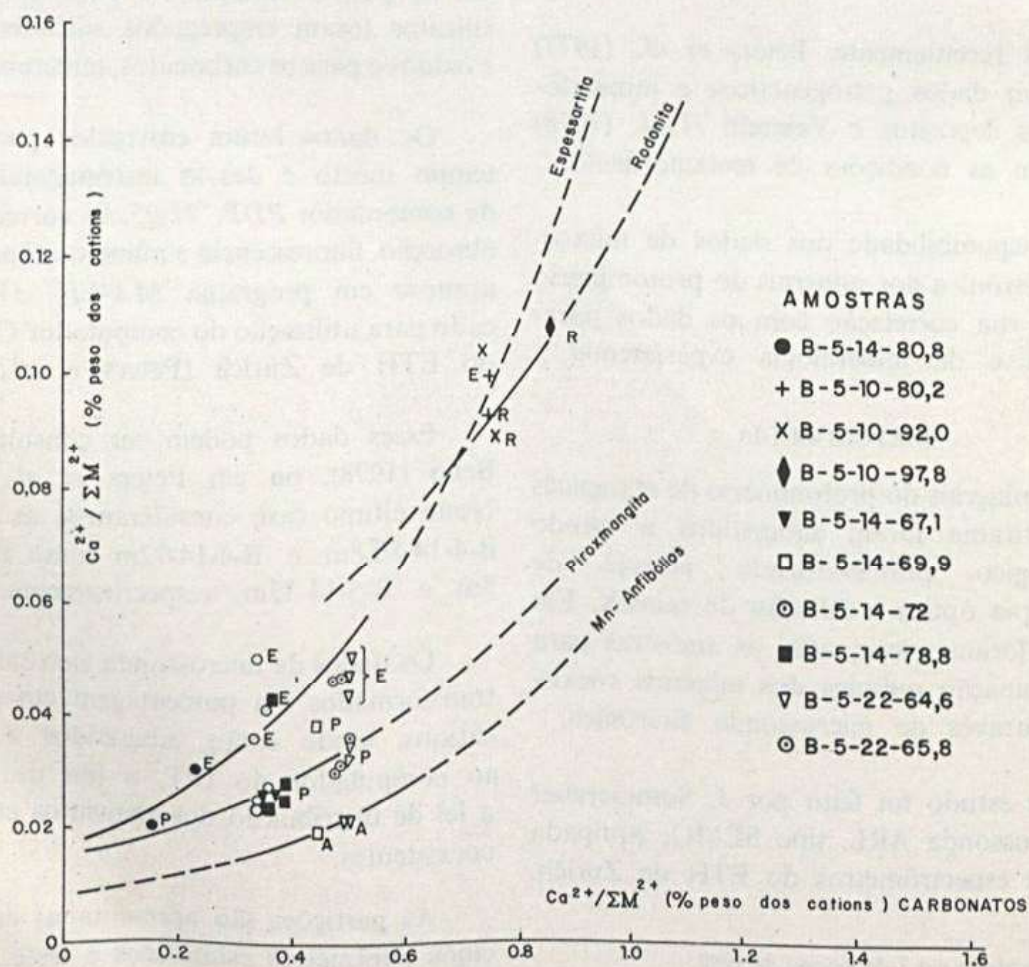
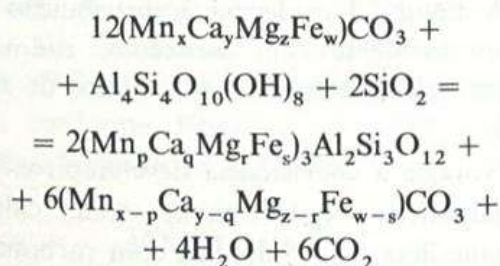


Fig. 1 - Relação $\text{Ca}^{2+}/\Sigma\text{M}^{2+}$ entre carbonatos e minerais coexistentes de Buritirama.

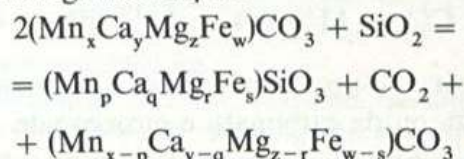
formou-se a partir da reação entre carbonato manganífero, sílica e filossilicatos, do tipo:



A pequena dispersão de pontos observada na distribuição de elementos entre essartita e carbonato pode ser devida ao crescimento porfiroblástico das granadas que muitas vezes possuem inclusões poiquilíticas de carbonatos, tendendo a equilíbrios parciais durante o metamorfismo progressivo.

Na mesma figura são vistas as distribuições $\text{Ca}^{2+}/\Sigma\text{M}^{2+}$, (somatória de cátions bivalentes) entre carbonatos e piroxenóides coexistentes: rodonita ou piroxmangita; e, entre clinopiroxênio. Nota-se que existem leis de distribuição regular do tipo potencial, do cálcio, entre o carbonato e os piroxenóides, independentemente do fato das rodonitas serem mais ricas nesse elemento do que as piroxmangitas.

A regularidade dessas distribuições indica que as fases consideradas estão em equilíbrio, destacando-se para a formação dos piroxenóides a seguinte reação:



A natureza do inossilicato de cadeia simples depende da relação $\text{Ca}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ que cresce na seguinte ordem:

piroxênio > rodonita > piroxmangita

Os dados de distribuição de $\text{Ca}^{2+}/\Sigma\text{M}^{2+}$ entre carbonatos e anfibólios manganíferos coexistentes, embora poucos, permitem inferir uma certa regularidade dos pontos, sugerindo equilíbrios entre as fases em contato. Ao mesmo tempo, nota-se uma certa constância do Ca nos anfibólios.

A distribuição $\text{Ca}^{2+}/\Sigma\text{M}^{2+}$, entre olivinas e carbonatos coexistentes, apresentou valores semelhantes, e muito pequenos, devido ao constante baixo teor de CaO das olivinas. A relação $\text{Mn}^{2+} + \text{Ca}^{2+}/\Sigma\text{M}^{2+}$ mostrou-se também regular para esse par de minerais (Fig. 2).

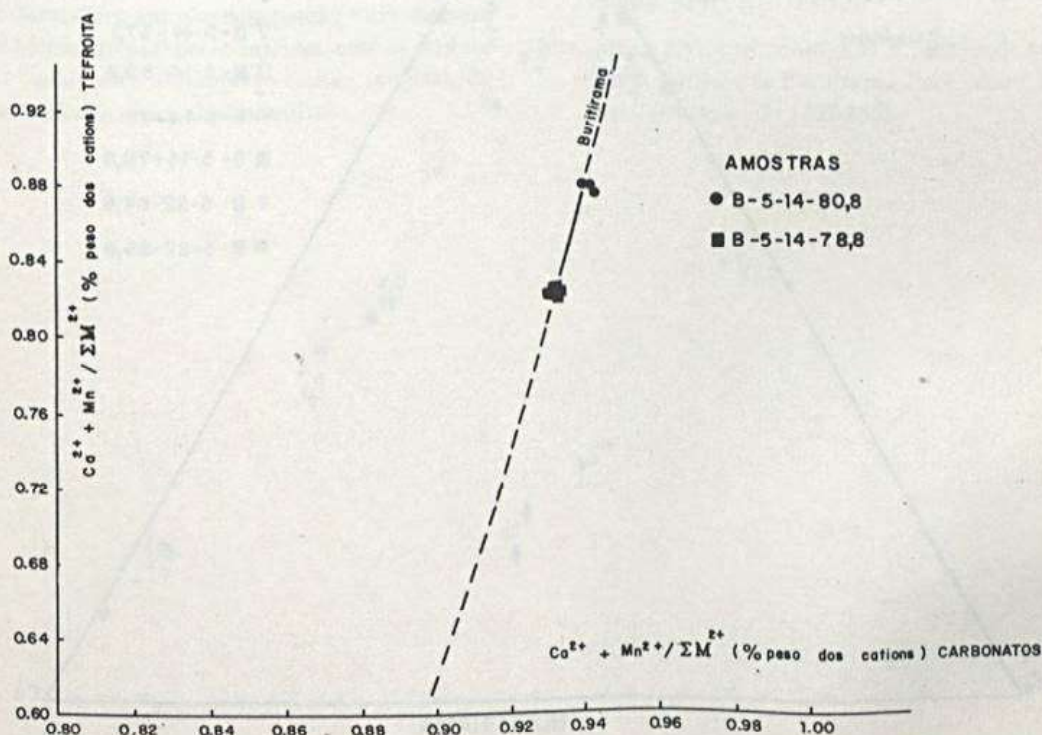
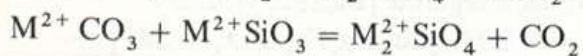
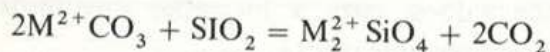


Fig. 2 - Distribuição $\text{Ca}^{2+} + \text{Mn}^{2+}/\Sigma\text{M}^{2+}$ entre carbonatos e tefroitas coexistentes. Buritirama.

Para a formação das olivinas existem duas reações principais:



a partir, respectivamente, de carbonato e quartzo, ou de carbonato e piroxenóide. Essas reações diferem fundamentalmente entre si, pela pressão parcial do CO_2 de equilíbrio. A primeira delas é dificilmente realizável no metamorfismo progressivo de rochas carbonáticas, pois a 2.000 bars, a fração molar do CO_2 para o equilíbrio dessa reação deve ser próxima de 0,01 (Peters *et al.*, 1974), sendo que as paragêneses e alguns dados de inclusões fluidas indicam fração molar de CO_2 elevada ($>0,8$).

Essa distribuição apresenta uma certa dispersão, talvez devida ao fato de que a maioria das olivinas se formou a partir de piroxenóide e carbonato, sendo importante considerar-se, em cada caso, o tipo estrutural do piroxenóide

original. Além disso, muitas olivinas são porfiroblásticas e poiquiloblásticas.

A Figura 3 evidencia a distribuição dos cátions bivalentes em piroxenio, rodonitas, piroxmangitas, tefroitas e carbonatos de Buritirama.

Nota-se a coexistência de clinopiroxênios manganíferos (johansenita) com calcitas manganíferas; de rodonitas com carbonatos, ligeiramente mais ricos em manganês; e, de piroxmangita com carbonatos, ainda mais ricos nesse elemento, corroborando com os dados experimentais de Abrecht & Peters (1975).

Por outro lado, nota-se um intervalo no "trend" de composição dos carbonatos, aproximadamente entre 20 e 40% de Mn, além de um desalinhamento das amostras B-5-14-80, 8m.

Provavelmente, o "trend" dos carbonatos reflete a influência do "solvus" de imiscibilidade do sistema $CaCO_3 - MnCO_3 - MgCO_3$, segundo Goldsmith & Graf (1960).

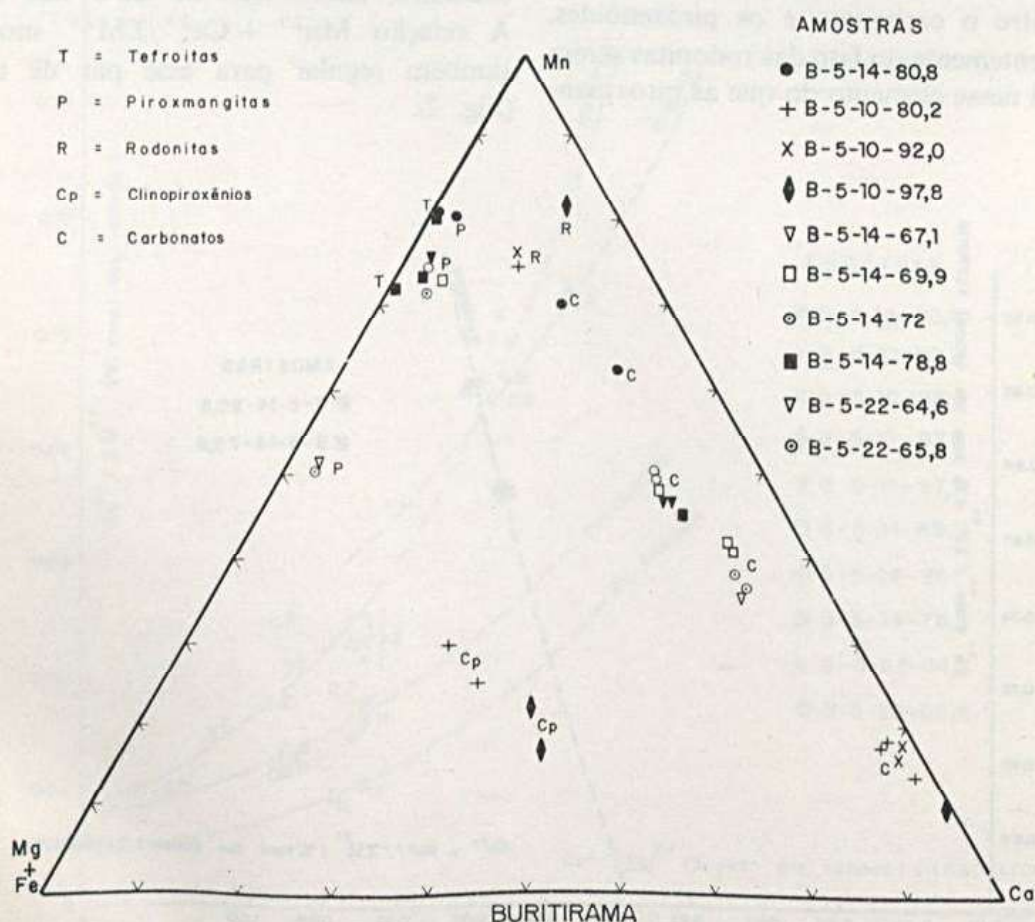


Figura 3.

A interceptação desse "solvus" seria compatível com a temperatura estimada, através de dados paragenéticos das rochas encaixantes, e de estudos de inclusões fluidas, em $550 \pm 50^\circ\text{C}$ (à 3.000 atmosferas de pressão total) conforme Peters *et al.*, (1977), Bello (1978) e Valarelli *et al.*, (1978).

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam consignar seus agradecimentos:

— Ao Dr. J. Sommerauer do *ETH de Zurich*, pelas análises de microsonda eletrônica; aos Profs. Tj. Peters do *MPI da Universidade de Berna*, J. von Raumer do *MPI de Fribourg, Suíça* e R. Schultz do *DMP-IG- Univ. São Paulo*, pelas contribuições que apresentaram durante o estudo petrográfico e mineralógico; e, à *FAPESP*, pelos vários auxílios prestados a este projeto, e pela concessão de bolsas.

RESUMO

Este trabalho apresenta a distribuição de cátions bivalentes (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Mg^{2+}) presentes em piroxangita, rodonita, tefroita, espessartita e Mn-anfibólios, coesistentes com carbonatos manganíferos de Buritirama, Pará.

Esses minerais formaram-se pela reação entre carbonatos manganíferos, do sedimento original, com as impurezas silicosas (quartzo) e alumínio-silicáticas (argilas), durante o metamorfismo regional progressivo.

SUMMARY

The partitions of bivalent cations — calcium, magnesium, iron and manganese — among manganese carbonates and coexisting manganese silicates show that the analyzed mineral phases reached the equilibrium during the regional metamorphism.

Piroxangite, rhodonite, tephroite, spessartite and manganese amphibols of the manganese protore from Buritirama, Pará, were formed by reactions between the manganese carbonates and quartz and/or clay minerals from the original sedimentary rocks.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRECHT, G. & PETERS, T.J., (1975), Hydrothermal synthesis of piroxenoids in the system $\text{MnSiO}_3\text{-CaSiO}_3$ at $P = 2\text{Kb}$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **50**: 241-246.
- ANDERSON, W.L., DYER, R.C. & TORRES, D.D., (1974), Ocorrências de manganês na Bacia do Rio Itacaiunas, Centro-Leste do Estado do Pará. *Anais XXVIII Congr. Bras. Geologia*, **6**: 149-164.
- BELLO, R.M.S., (1978) Condições de metamorfismo de Buritirama, Pará e Serra do Navio, Amapá. Tese Mestrado, IG-USP, 154 p. Inédito.
- GOLDSMITH, J.R. & GRAF, D.L., (1960), Subsolidus relations in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-MnCO}_3$. *Journal of Geology*, **68**: 324-335.
- PETERS, T.J., VALARELLI, J.V., COUTINHO, J.M.V., SOMMERAUER, J. & VON RAUMER, J., (1977), The manganese deposits of Buritirama (Pará, Brazil). *Schweiz-Mineral. Petrog. Mitt.*, **57**: 313-327.
- VALARELLI, J.V., COUTINHO, J.M.V., BELLO, R.M.S., (1978), Metamorfismo de Buritirama, Pará. *Anais XXX Congr. Bras. Geologia*, **3**: 1357-1363.