

CLASSIFICAÇÃO E NOMENCLATURA DE PIROXÊNIOS DE ROCHAS ALCALINAS

Mabel Norma Costas Ulbrich

IG/USP/SP

ABSTRACT

Pyroxenes are ubiquitous minerals, but their chemistry and evolution are usually conditioned by rock types; thus, pyroxene classification and nomenclature can best be discussed by taking into account paragenetic considerations, as is done here with Ca- and Na-pyroxenes. For Ca-pyroxenes, Poldervaart and Hess's (1951) well-established system is adopted, but taking relative proportions of Ca, Mg and Fe^{2+} (+Mn) as a basis for classification. Even though Na-pyroxenes are more complex, the cation proportions should be maintained for classification; for those occurring in alkaline igneous rocks a simple system is proposed. From microprobe analyses, the amount of Fe^{3+} is first calculated assuming stoichiometry. Na content in the structural formula (s.f.) determines the pyroxene names: sodium augites (sodium hedenbergites, etc.) have between 0.1 and <0.2 Na atoms, aegirine augites present between 0.2 and 0.8 Na atoms and aegirines have more than 0.8 Na atoms. Prefixes are added to the root name if minor elements (Ti, Zr, Mn, etc) are present in amounts greater than 0.1 atoms per s. f. (e.g. titanium aegirines); lesser amounts (but higher than 0.04 atoms) of the element are defined by adjectives (e.g. titaniferous aegirines). The proposed classification schemes differ from the definition of Poldervaart and Hess (1951), which divides Ca-pyroxenes according to Wo, En and Fs proportions, and from those presented by Deer et al. (1978) and Clark and Papike (1981) for Na-pyroxenes, which use, respectively, Fe^{3+} content and Na/Na+Ca ratios.

The calculation of end member proportions, an important tool for interpretative purposes, differs widely according to various authors. A general scheme is here proposed for Na-pyroxenes of alkaline rocks, based on the following assumptions: 1) the tetrahedral positions are completely filled with Si or $\text{Si}+\text{Al}^{\text{IV}}$ or $\text{Si}+\text{Al}^{\text{IV}}+\text{Fe}^{3+\text{IV}}$, therefore fixing the amount of tschermakitic molecules present in the mineral; 2) Ac is calculated afterwards, with $\text{Fe}^{3+\text{IV}}$ and/or Na; 3) remaining Ca, Mg and Fe^{2+} (+Mn) are allotted to Wo, En e Fs.

INTRODUÇÃO

O trabalho de Deer, Howie e Zussman, publicado em 1978 (resumidamente denominado aqui de DHZ), por representar a melhor compilação já realizada sobre os piroxênios, é base obrigatória para qualquer discussão sobre a sua classificação e nomenclatura. Nas primeiras páginas do livro, os autores resumem as características estruturais e químicas

dos piroxênios e formulam o esquema de classificação adotado. As subdivisões maiores (em Fe-Mg, Ca e Na piroxênios, ver DHZ) são feitas com base nos cátions que preenchem principalmente as posições estruturais M2; como subgrupos menores, são colocados os Li-piroxênios e aqueles identificados como Ca-Na piroxênios (DHZ).

Apesar desse enorme esforço, e de outros similares encontrados na literatura (entre os quais se destacam os de Clark e Papike, 1968, e Cameron e Papike, 1981), subsistem dúvidas e dilemas. Os piroxênios são definidos hoje principalmente em função de determinações químicas diretas, via microsonda; classificações que utilizavam as características ópticas como auxiliares, outrora muito importantes, passaram para segundo plano. Os dilemas já começam após a determinação do quimismo do mineral. Com efeito, as classificações são feitas ora em função dos cátions presentes, ora pelo conteúdo de determinados "membros finais". O primeiro esquema esgota-se no cálculo da fórmula estrutural, e apresenta óbvias vantagens, salientando-se principalmente a sua simplicidade. O segundo esquema parte da fórmula estrutural e distribui os vários cátions entre "moléculas", utilizando para tal geralmente uma sequência normativa de cálculo. Esse método tem a aparente vantagem de mostrar a "filiação" dos cátions, relacionando-os com uma ou outra molécula. Fica claro, entretanto, que depende fortemente tanto da definição das várias moléculas como também da sequência de cálculo a ser adotada. Basta lembrar que, na literatura, foram propostos vários esquemas moleculares de cálculo, e nenhum deles parece contar com aceitação unânime.

As razões para tal insatisfação são claras, já que o universo químico dos piroxênios é por demais complexo, e não parece, portanto, realista uma tentativa única de classificação, ou ainda propostas muito gerais e universais de cálculo de moléculas.

A discussão pode ser simplificada se são aceitas duas premissas fundamentais. A primeira delas baseia-se na óbvia constatação de que diferentes tipos de rochas apresentam, também, tipos diversos de piroxênios. Assim, parece conveniente separar os piroxênios em grupos paragenéticos, tentando aplicar para cada grupo um esquema próprio de classificação e, se possível, esquemas também próprios de cálculo de moléculas. Esta proposta, embora não resolva todos os problemas a serem enfrentados, tem a vantagem de parcelar o universo químico dos piroxênios, chamando a atenção para a artificialidade de nomenclaturas que agrupam piroxênios geneticamente diferentes.

A segunda premissa é que a base para discussões sobre nomenclatura e classificação dos piroxênios deve ser apenas a fórmula estrutural (como, por outra parte, já salientado por Robinson, 1980, entre outros), por ser esta a expressão mais direta da análise química original.

Objeto do presente trabalho são principalmente os Ca-piroxênios da série diopsídio-hedenbergita (e as fases associadas) e os Na-piroxênios de rochas alcalinas magmáticas. Antes de entrar em considerações mais detalhadas sobre estes dois grupos químicos de piroxênios, passa-se a discutir alguns dos fundamentos que serão utilizados mais adiante.

1. A FÓRMULA ESTRUTURAL DOS PIROXÊNIOS

A fórmula simplificada dos piroxênios é XYZ_2O_6 , onde Z identifica os cátions tetraédricos e X e Y são cátions octaédricos, desde mono- até tetravalentes.

Nos Ca-piroxênios, monoclinicos, de grupo espacial C2/c, X e Y são atribuídos às posições M2 (Fe^{2+} , Mn, Ca, Na, K) e M1 (Al, Fe^{3+} , Ti, Mg, Fe^{2+}), respectivamente. Nos piroxênios ortorrômbicos associados (grupo espacial Pbca do hiperstênio), M2 e M1 contêm principalmente Fe^{2+} e Mg (Robinson, 1980; Cameron e Papike, 1981).

Essa fórmula constitui a base para a conversão de análises químicas para fórmulas estruturais, bastando para tal atribuir 4 cátions para cada 6 oxigênios. Esta regra é de fácil aplicação nos Ca-piroxênios. Normalmente, parte do Al é incorporado à posição tetraédrica, tal que $Si + Al^{IV} = 2$, e o Al restante é considerado Al^{VI} , junto com os demais cátions. O Fe total passa a ser Fe^{2+} , como sustentado tanto por razões químicas como estruturais.

Nos piroxênios com Na de rochas alcalinas, é de fundamental importância a determinação da relação $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$. O Fe total da análise química, que atualmente é determinado por meio da microsonda, deve portanto ser recalculado. Na literatura, foram propostos vários métodos, tanto diretos como indiretos. Cabe citar como exemplo de método indireto de cálculo o de Cawthorn e Collerson (1974) que consideram como Fe trivalente aquela proporção do Fe total necessária para formar a molécula de Ac, após a formação da molécula de Jd.

Frete a esses métodos indiretos, prefere-se aqui o método direto, onde o Fe total é desdobrado em Fe^{2+} e Fe^{3+} até atingir a relação estequiométrica ideal, de 4 cátions para 6 oxigênios (Ulbrich e Ulbrich, 1982; Ulbrich, 1983). Esse método direto, que independe de qualquer suposição prévia, encontra ampla sustentação tanto em dados químicos como em considerações estruturais (e.g. Robinson, 1980). São poucos os piroxênios nos quais parecem existir quantidades significativas de vacâncias na estrutura, por exemplo, aqueles ricos em Al e Na, com importante participação da molécula de Jd (Cawthorn e Collerson, 1974).

O preenchimento das posições tetraédricas é comumente realizado com parte do Al total. Em alguns dos Na-piroxênios de rochas alcalinas citados na literatura, entretanto, a quantidade de Si e Al total é baixa, e as posições tetraédricas só podem ser totalmente preenchidas por meio de cátions auxiliares; entre eles, o Fe^{3+} parece o candidato mais adequado (Huckenholz et al., 1969; Rossman, 1980; Robinson, 1980), embora seja questionada a existência de Fe^{3+} em posições tetraédricas (Cameron e Papike, 1981).

2. AS MOLÉCULAS OU MEMBROS FINAIS DOS PIROXÊNIOS

O cálculo de moléculas ou membros finais é um complemento importante na apresentação de dados químicos de piroxênios porquanto permite, em muitos casos, estabelecer mais claramente linhas de evolução, ou ainda caracterizar mudanças composicionais dificilmente observáveis em diagramas de proporções catiônicas (e.g. Ulbrich, 1983). Por outra parte, os resultados a serem obtidos dependem tanto do tipo de moléculas definidas, como do método de cálculo adotado. Os piroxênios são minerais de complexo químico geral, já que se formam em diversos ambientes de cristalização, tanto ígneos como metamórficos. Resulta, portanto, difícil imaginar um esquema simples de moléculas, que seja de aplicação universal para todo o conjunto de piroxênios. É por isso que devem ser adotados vários esquemas de cálculo, definidos em função do tipo de piroxênio que está sendo analisado.

Um grande número de moléculas é utilizado na literatura; aquelas citadas no presente trabalho constam da Tabela 1 (para uma lista mais extensa, ver Cameron e Papike, 1981).

Muitas dessas moléculas, por serem equivalentes químicos de piroxênios encontrados na natureza, tem existência real (e.g., diopsídio, hedenbergita, jadeíta, egirina, ureyita, etc.). Outras moléculas, entretanto, foram formuladas principalmente com base em considerações cristaloquímicas, mas foram objeto, também, de estudos experimentais. Alguns casos discutem-se a seguir.

As moléculas tschermaquíticas são moléculas nas quais Al ou Fe^{3+} ocupam parcial ou totalmente as posições tetraédricas. A Ca-Tsch é estável, como componente puro, apenas a pressões acima de 10 kb e temperaturas de 1160°C; a sua solubilidade em Di, a 1 at e 1350°C, é de aproximadamente 3% em peso (ver compilação de dados experimentais em DHZ), e aumenta com o incremento da pressão. O componente CaTi-Tsch mostra solubilidade apreciável em Di a pressões moderadas ou baixas, e é praticamente insolúvel nele a pressões elevadas (Yagi e Onuma, 1967; Onuma e Yagi, 1971). Os componentes $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}$ -Tsch e CaFe^{3+} -Tsch formam extensa solução sólida com Di a 1 at de pressão e temperaturas em torno dos 1000°C (Huckenholz et al., 1969; Hijikata, 1968; Hijikata e Onuma, 1969). O comportamento das moléculas com Na e Ti (e com Na e Zr) é pouco conhecido; unicamente a NATAL e a NATFE foram pesquisadas experimentalmente, comprovando-se a necessidade de altas temperaturas e fugacidades elevadas de oxigênio para a sua formação (Flower, 1974). A estabilidade desses componentes e de outros, do tipo NAZAL, Mg-NAT e Fe^{2+} -NAT, etc., foi discutida, na literatura, com base em dados parage

néticos relacionados à suposta existência desses componentes em piroxênios sódicos ricos em Ti (ou Zr) e pobres em Al, encontrados tanto em rochas plutônicas como vulcânicas alcalinas (Ferguson, 1977; Rønbo et al., 1977; Grapes et al., 1979; Nielsen, 1979; Jones e Peckett, 1980).

3. GRUPOS PARAGENÉTICOS DE PIROXÊNIOS

Os piroxênios podem ser agrupados, química e parageneticamente, em três grandes conjuntos: o dos piroxênios ricos em Ca, o dos que são ricos em Na, e o dos piroxênios pobres em Ca (e.g., DHZ). Esses conjuntos são muito complexos, principalmente os dois primeiros, e podem ser subdivididos em vários grupos paragenéticos; o conjunto dos piroxênios pobres em Ca ("Ca-poor pyroxenes" da literatura inglesa) não serão tratados neste trabalho.

O conjunto dos piroxênios com Ca inclui, segundo DHZ, os membros da série diopsídio-hedenbergita, com as augitas, além de incorporar também as johannsenitas e as fassaïtas. Parageneticamente, identificam-se aqui três grupos. O primeiro é o das johannsenitas, que se caracterizam pelo alto conteúdo de Ca e Mn; são minerais raros e ocorrem em paragêneses restritas, tipicamente associados a outros minerais de Mn. O grupo paragenético das fassaïtas ocorre em paragêneses sem quartzo (e.g. calcários metassomatizados, alguns tipos de eclogitos, etc., ver DHZ); são os piroxênios naturais que apresentam composição mais próxima à da Ca-Tsch. O terceiro grupo paragenético, que é geologicamente muito mais importante que os anteriores, incorpora diopsídio, salita, hedenbergita, augita, etc., ou seja, todos os piroxênios ricos em Ca que são corriqueiramente representados no triângulo Wo-En-Fs (ou no triângulo quimicamente equivalente Ca-Mg-Fe²⁺+Mn, ver Fig. 1a e discussões no item 4.1.); resumidamente serão aqui chamados de Ca-piroxênios. Os membros deste grupo paragenético aparecem comumente associados aos piroxênios pobres em Ca, e ocorrem predominantemente em rochas ígneas calco-alcalinas (Carmichael et al., 1974, DHZ).

Os piroxênios aqui denominados coletivamente de Na-piroxênios incluem, além dos Na-piroxênios propriamente ditos (jadeíta, egirina e ureyita; DHZ), também os Ca-Na-piroxênios (onfacita e egirina-augita) dos mesmos autores. No conjunto destes minerais, também altamente complexo, apresentam-se dois grupos paragenéticos como os mais importantes. O primeiro é o dos Na-piroxênios pobres em Al, que se encontram tipicamente em rochas ígneas alcalinas; compreende os piroxênios que na literatura são chamados de soda augita, soda salita, egirina, e que transicionam para o grupo paragenético dos Ca-piroxênios (ver Sørensen, 1974; DHZ). O segundo grupo paragenético é o das onfacitas — e piroxênios associados — dos eclogitos, que são pobres em Fe³⁺, carecendo praticamente de Ac; mostram teores elevados de Al, principalmente de Al^{VI}, e variáveis de Na. Sua ocorrência característica é nas rochas eclogíticas: tipo A, nódulos de eclogitos em quimberlitos e álcali-basaltos; tipo B, lentes de eclogitos em terrenos granulíticos; tipo C, eclogitos encontrados em associação com os xistos azuis (Coleman et al., 1965). As onfacitas estão associadas, no próprio eclogito ou nas rochas vizinhas, a típicos minerais de alta pressão (e.g., granada da série piropo-almandina; glaucofânio, etc.; ver Essene e Fyfe, 1967; DHZ).

4. Ca-PIROXÊNIOS

Estes piroxênios são minerais característicos de rochas ígneas calco-alcalinas, e encontram-se também como fases importantes em rochas de seqüências ofiolíticas e em nódulos mantélicos contidos em quimberlitos, álcali-basaltos, etc. Além dessas paragêneses, piroxênios de quimismo similar ocorrem numa infinidade de rochas tanto ígneas como metamórficas: lamproítos, quimberlitos, lamprófiros, membros máficos e ultramáficos de muitos maciços alcalinos, granulitos, etc.

À primeira vista, os Ca-piroxênios distribuem-se por rochas das mais variadas origens. Entretanto, cabe lembrar que a nomenclatura hoje aceita evolui do estudo dos piroxênios de rochas basálticas e afins (e.g. as dos complexos estratiformes; ver Carmichael et al., 1974). A compilação de DHZ confirma que são os piroxênios dessas rochas os de quimismo mais simples, apresentando apenas Ca, Mg e Fe²⁺ como cátions mais importantes, com pequena participação de Ti; em geral,

são mínimos os teores de Al, Fe^{3+} e Na. Esses Ca-piroxênios caracterizam-se também por uma evolução típica (ver, por exemplo, a clássica "tendência de Skaergaard" dos Ca-piroxênios; Carmichael et al., 1974); eles progridem, de Ca-Mg-clinopiroxênios iniciais (augitas ou salitas) para Ca- Fe^{2+} -clinopiroxênios finais (hedenbergita, etc.) e constituem, portanto, um grupo paragenético muito característico.

Contrastam com estas características as tendências paragenéticas encontradas em outros tipos de rochas. Os Ca-piroxênios de granulitos, e mais ainda os que ocorrem em rochas consideradas de origem mantélica (nódulos, tectonitos ultramáficos ofiolíticos, etc.) diferenciam-se dos que ocorrem em rochas basálticas por ter cristalizado a pressões elevadas; quimicamente, devido ao incremento em Na e Al, transicionam para os piroxênios de rochas eclogíticas. Panorama evolutivo diferente observa-se no caso dos Ca-piroxênios encontrados em maciços alcalinos. As rochas menos evoluídas destes maciços (e.g. gabros, jacupiranguitos, etc.) mostram piroxênios de quimismo idêntico, ou muito semelhante, ao de basaltos e gabros calco-alcalinos. A evolução dos Ca-piroxênios em maciços alcalinos, entretanto, é por completo diferente. A "tendência de Skaergaard" é repetida só nas etapas iniciais da diferenciação, geralmente apenas de forma parcial, até chegar a um estágio evolutivo onde o incremento constante de Na e Fe^{3+} , por vezes bastante abrupto, desliga os piroxênios das rochas alcalinas mais evoluídas do espaço composicional dos Ca-piroxênios típicos. Desenha-se assim a tendência característica de piroxênios de maciços alcalinos, que frequentemente chega a cobrir o campo composicional inteiro que se estende de salitas ou augitas até egiirina augitas e egiirinas (ver discussão e com pilação em Larsen, 1976; Ulbrich, 1983).

A discussão sobre os Ca-piroxênios deve, portanto, respeitar estas tendências evolutivas.

4.1. CLASSIFICAÇÃO DOS Ca-PIROXÊNIOS DE ROCHAS BASÁLTICAS E AFINS

O esquema proposto por Poldervaart e Hess (1951; ver também DHZ) é válido principalmente para os Ca-piroxênios de rochas calco-alcalinas. O esquema parte da fórmula estrutural do mineral e, com base nas proporções de Ca, Mg e Fe^{2+} , calcula as proporções das moléculas equivalentes (Wo, En e Fs; Tabela 1). A classificação estabelece arbitrariamente o limite $\text{Wo}_{45}(\text{En}+\text{Fs})_{55}$ para separar a série diopsídio-hedenbergita da série endiopsídio-ferrohedenbergita; subdivisões adicionais estabelecem-se pelas quantidades relativas de En e Fs.

Nessa classificação, as proporções de Ca, Mg e Fe^{2+} são consideradas equivalentes às de Wo, En e Fs. A suposição é válida para a maioria dos Ca-piroxênios de rochas calco-alcalinas, que apresentam tipicamente teores pequenos de Na, Al, Fe^{3+} e Ti; nesse caso, os cátions principais citados são utilizados quase que exclusivamente para a formação dos membros finais Wo, En e Fs, e as relações Ca:Mg: Fe^{2+} expressam diretamente as proporções moleculares.

Estas considerações já não são válidas para os Ca-piroxênios de quimismo mais complexo. No caso, por exemplo, dos que são ricos em Al e pobres em Si, o Al encontra-se tanto nas posições tetraédricas como octaédricas, formando-se algumas das moléculas tschermaquíticas definidas na literatura (Ca-Tsch, CaFe^{3+} -Tsch, CaTi-Tsch; ver Tabela 1); Wo será formada apenas com o excesso de Ca e não com o Ca total. Embora não seja tema do presente trabalho, panorama idêntico vale para os ortopiroxênios, onde Al^{IV} passará a constituir a Mg-Tsch (Tabela 1), reduzindo-se correlativamente a quantidade de En.

Sob este aspecto, proporções cationicas e moleculares deixam de ser equivalentes, com reflexos na nomenclatura. Assim, vários dos piroxênios "salíticos" com teores maiores de Al^{IV} e/ou Ti, citados em DHZ (páginas 210-214), são salitas apenas se consideradas as razões totais de Ca, Mg e Fe^{2+} ; num esquema de cálculo de proporções moleculares, esses piroxênios seriam augitas, já que só parte do Ca entra a formar Wo.

Em casos específicos, o incremento de alguns cátions menores aparece neutralizado por aumento correlato de outros elementos, não provocando mudanças nas proporções dos cátions maiores; assim, um excesso simultâneo de Al e Na, passando a formar Jd, não afeta as relações entre Ca, Mg e Fe^{2+} .

Face a essas dificuldades, propõe-se estabelecer a classificação dos Ca-piroxênios com base estritamente nas proporções catiônicas totais de Ca, Mg e $\text{Fe}^{2+}(\text{+Mn})$, rejeitando-se, portanto, os esquemas baseados implícita ou explicitamente em proporções moleculares (Fig. 1a). Desta forma, a própria fórmula estrutural do Ca-piroxênio em questão, identifica o nome, fugindo-se assim das inconsistências freqüentemente encontradas na literatura. O esquema aqui indicado guarda paralelismo com a proposta a ser discutida para o grupo dos piroxênios de rochas alcalinas.

5. OS Na-PIROXÊNIOS

Os Ca-piroxênios, conforme as paragêneses consideradas, mostram transições para termos ora onfacíticos, ora egrina augíticos. Em ambos os casos a passagem manifesta-se pelo incremento de Na. Nas transições para onfacitas, esse aumento é acompanhado por aumento correlato de Al, principalmente Al^{VI} , formando-se assim quantidades crescentes da molécula de Jd; egrina augitas, com baixos teores de Al, formam-se pelo acréscimo simultâneo de Na e Fe^{3+} .

Essas variações químicas aparecem representadas no diagrama da Fig. 1c, proposto por Clark e Papike (1968). O diagrama sugere que existe continuidade química entre os termos extremos representados, e baseia-se principalmente em considerações cristaloquímicas (ver Clark e Papike, 1968). É, entretanto, insatisfatório como esquema geral de classificação e incluso de nomenclatura, pelas seguintes razões:

1) Os Ca-piroxênios que são transicionais às egrina augitas são chamados, na literatura das rochas alcalinas, de soda augitas ou de soda salitas (ver discussão no item 5.1); apresentam tipicamente entre 0,1 e 0,2 átomo de Na por fórmula padrão, enquanto que os Ca-piroxênios típicos (e.g. os de basaltos e gabros alcalinos) tem, em geral, bastante menos de 0,1 átomo de Na. Clark e Papike eliminam os termos "soda augita" e similares (ver Fig. 1c).

2) O diagrama oculta diferenças paragenéticas consideráveis, por sugerir passagens gradacionais entre o grupo paragenético das fassaítas e os campos composicionais dos dois grupos paragenéticos vizinhos (o das egrina augitas e o das onfacitas); embora aparentemente não existam impedimentos cristaloquímicos para tais transições químicas (Clark e Papike, 1968), os três grupos citados são parageneticamente diferentes, e os dados da literatura (e.g. DHZ) mostram que são muito raros os piroxênios com quimismo transicional.

3) No diagrama da Fig. 1c indica-se um limite comum, entre onfacitas e egrina augitas, que não pode ser sustentado por considerações paragenéticas. Com efeito, egrina augitas são típicos minerais de rochas ígneas alcalinas, em geral pobres em Al^{VI} . A proposta de Clark e Papike elimina o nome "cloromelanita", que na literatura mais antiga era utilizada para definir piroxênios de quimismo intermediário (Tröger, 1962); este nome deve ser mantido (ver também DHZ, p. 427 e 436), já que se trata de piroxênios ricos em Na, Al^{VI} e Fe^{3+} , que existem em rochas magnéticas e que ocorrem, principalmente, em meta-cherts, metagrauwagues e rochas ígneas metamorfisadas na fácies de "xistos azuis".

Um segundo esquema de classificação é o proposto por Essene e Fyfe (1967, Fig. 1b), que reconhece a existência de cloromelanitas e soda augitas, e que deve ser preferido ao de Clark e Papike, como guia para a nomenclatura dos Na-piroxênios, até por razões paragenéticas. Um inconveniente sério é que o diagrama estabelece-se em função de membros finais, dependendo portanto do esquema de cálculo molecular adotado.

O diagrama de Curtis e Gittins (1979; Fig. 1d) foi proposto principalmente para representar as composições dos piroxênios sódicos de rochas agraíticas metamorfisadas, em fácies anfibolito, do Complexo de Red Wine, Labrador (ver também Curtis e Currie, 1981). Os autores partem do tetraedro de Clark e Papike (1968), que modificam levemente, incorporando também a nomenclatura de Essene e Fyfe (1967). Representam as variações químicas na forma de um retângulo — baseado em proporções catiônicas — que é de fácil utilização. Padece, entretanto, de inconvenientes semelhantes àqueles encontrados no tetraedro de Clark e Papike, sugerindo passagens gradacionais entre piroxênios que, em ge-

ral, são de paragêneses diferentes (e.g. fassaítas para onfacitas, ver Fig. 1d). Algumas dessas transições parecem ocorrer, de maneira natural, entre piroxênios formados durante o metamorfismo de rochas ígneas alcalinas, por outra parte raras e pouco estudadas. Assim as rochas agpaíticas metamorfasadas do Complexo de Red Wine mostram piroxênios com gradações entre egrinas e onfacitas, passando por egrina jadeítas e cloromelanitas (Curtis e Gittins, 1979); mesmo neste caso, os piroxênios não são os equivalentes das típicas onfacitas dos eclogitos, por serem muito ricos em Ti (Curtis e Gittins, 1979; Curtis e Currie, 1981). Outro defeito é que o quadrilátero, por não separar Al^{IV} de Al^{VI} , parece sugerir que as onfacitas que possuem teores mais baixos de Al^{VI} (e Na) e que são, portanto, mais ricas em Di+Hd, são pouco diferentes das fassaítas, com abundantes Al^{IV} e Al^{VI} e ricas em Ca-Tsch.

5.1. CLASSIFICAÇÃO E NOMENCLATURA DOS Na-PIROXÊNIOS DE ROCHAS MAGMÁTICAS ALCALINAS

Nas rochas magmáticas alcalinas, os piroxênios mostram tendências evolutivas muito marcadas, em geral específicas de cada maciço individual. A maioria das vezes, encontram-se Ca-piroxênios nas rochas menos evoluídas; esses piroxênios, ora ricos em Mg, ora ricos em Fe^{2+} , passam nas rochas diferenciadas para termos sódicos, de maneira contínua, não se documentando casos de imiscibilidade total ou parcial. O quimismo destes piroxênios é em geral muito complexo, com marcadas variações nos elementos maiores e menores. Contudo, a principal mudança de composição está controlada pela substituição $Ca(Mg+Fe^{2+}) \rightarrow NaFe^{3+}$ (ver DHZ).

Em alguns trabalhos mais antigos, utilizava-se o teor de Ac para estabelecer o limite entre egrina augitas e egrinas (80% ou 75 mol % de Ac; Washington e Merwin, 1927; Tröger, 1952). Nos trabalhos modernos, a classificação dos Na-piroxênios de rochas alcalinas está baseada nas proporções catiônicas dos elementos mais significativos.

A proposta mais recente de classificação é a de DHZ, que sugere a utilização do Fe^{3+} para caracterizar o campo composicional de egrina e augitas e egrinas, em parte por ter o teor de Fe^{3+} expressão imediata nas propriedades ópticas do piroxênio. Segundo esses autores, são egrina augitas os piroxênios com mais de 0,2 átomo de Fe^{3+} (por fórmula padrão) e egrinas as que exibem mais de 0,8 átomo de Fe^{3+} . As mudanças ópticas (ver DHZ), contudo, são difíceis de serem observadas em cristais pequenos, em grãos zonados e em agregados fibrosos; destes podem ser obtidas análises químicas completas, por meio da microsonda. Além disso, uma classificação baseada exclusivamente no Teor de Fe^{3+} apresenta dificuldades muito grandes para sua aplicação, pelos seguintes motivos:

1) os problemas inerentes à determinação do Fe^{3+} , principalmente quando as análises são feitas por meio da microsonda (ver discussão no item 1);

2) as vezes, piroxênios ricos em Na possuem teores consideráveis de Ti e/ou Zr; em geral, apresenta-se uma relação inversa entre a quantidade de Fe^{3+} e a dos cátions tetravalentes, sem mudanças significativas no teor de Na. Muitas egrinas com Ti (e/ou Zr) mostram teores mais reduzidos de Fe^{3+} , a tal ponto que passariam a ser denominadas de egrina augitas na classificação de DHZ, embora continue elevado o seu teor de Na (ver Tabela 2, coluna C).

Clark e Papike (1968) utilizam, no esquema geral de classificação dos Na-piroxênios, a relação $0,2 \leq Na \leq 0,8$ para separar os Ca-piroxênios com pequenos teores de Na, das egrina augitas, e estas das egrinas (Fig. 1c). A relação $Na/Na+Ca$ representa a substituição de Ca por Na nas posições M2 e, portanto, é válida como parâmetro de classificação. Contudo, algumas ressalvas devem ser levantadas:

1) os piroxênios de rochas alcalinas não podem ser completamente caracterizados num diagrama que apresenta Di+Hd como um dos seus vértices. Os Ca-piroxênios das rochas alcalinas podem variar de augitas (ou salitas) até hedenbergitas, e o aumento de Na, que inicia a passagem para o campo dos Na-piroxênios, pode ocorrer em qualquer um dos membros da série dos Ca-piroxênios; salitas e augitas, por exemplo, diferenciam-se principalmente pelo teor de Ca e assim um incremento idêntico de Na nos dois minerais produzirá relações $Na/Na+Ca$ diferen-

tes e, portanto, diferente nomenclatura.

2) Em algumas suites de rochas alcalinas, os piroxênios sódicos são relativamente ricos em Mn; um exemplo são os nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas, onde o Mn encontra-se, nas proporções de 0,10-0,15 átomo por fórmula padrão (equivalente a 3,5-4% de MnO), em agregados fibrosos de cristalização tardia, ou nas bordas das contínuas de grãos fortemente zonados (Ulbrich, 1983). O Mn^{2+} com raio iônico de 0,83 Å, é comumente assinado às posições M2 nos piroxênios de estrutura C2/c (ver item 1). Esse cátion, em geral covariante com Fe^{2+} , poderia, pelo menos em parte, substituir Ca^{2+} (Vinokurov, 1966); a relação Na/Na+Ca não registraria essa substituição, de maneira que dois piroxênios com idênticos teores de Na, mas com quantidades diferentes de Mn e de Ca, poderiam ter nomes diferentes.

Pelas razões apontadas, propõe-se aqui utilizar apenas o teor de Na como elemento definidor de nomenclatura, empregando-se os mesmos limites estabelecidos por Clark e Papike. São, portanto, egirina augitas, os Na-piroxênios de rochas alcalinas com 0,2 a 0,8 átomo de Na e egirinas os que possuem Na > 0,8. Para definir o campo composicional das soda augitas, soda salitas, etc. recorre-se aos dados da literatura. A maioria das augitas citadas em DHZ apresenta pequenas quantidades de Fe^{3+} , e o teor de Na (para 6 oxigênios) raramente excede de 0,1 átomo, enquanto que os piroxênios identificados como "soda augitas" exibem conteúdos de Na que variam entre 0,11 e 0,3 átomo; como consequência, a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} é maior nas soda augitas (entre 0,3 e 1,3 átomo) que nas augitas (0,35 átomo em média). No presente trabalho, definem-se como soda augitas, soda salitas, soda hedenbergitas, etc., os Ca-piroxênios que apresentam $0,1 \leq Na < 0,2$ por fórmula padrão. Como indicado, os piroxênios da série soda salita (ou soda augita) soda hedenbergita passam a ser denominados de "egirina augitas" quando possuem Na $\geq 0,2$. O campo composicional das egirina augitas é, portanto, muito amplo, não somente quanto a variação no teor de Na mais também no que se refere à relação Mg/Mg+ Fe^{2+} . Alguns pesquisadores preferem aplicar o nome de "egirina-hedenbergitas" para caracterizar as egirina augitas cuja relação Mg/Mg+ Fe^{2+} é semelhante à das hedenbergitas (Larsen, 1976; Curtis e Gittins, 1979; Jones, 1984).

6. PREFIXOS E ADJETIVOS NA NOMENCLATURA DOS PIROXÊNIOS

Os piroxênios apresentam comumente teores relativamente elevados de elementos menores e são corriqueiramente definidos na literatura por meio de prefixos ou adjetivos (ver DHZ). Por outro lado, não há consenso no que se refere ao teor mínimo necessário, de um determinado elemento, para que o seu nome apareça associado ao nome principal do mineral. Em ocasiões a presença do elemento confere ao piroxênio características ópticas marcantes, reconhecidas nos trabalhos mais antigos; nesses casos o próprio nome do mineral é tradicional na literatura, como por exemplo o de titanoaugita (ou titanosalita) que apresenta pleocroísmo característico. As titanoaugitas citadas em DHZ, possuem mais de 0,08 átomo de Ti por fórmula padrão.

Os Na-piroxênios de rochas alcalinas podem estar enriquecidos em vários elementos (Ti, Zr, Mn, etc., ver DHZ). Adota-se aqui a convenção já utilizada para as fases presentes nos nefelina sienitos de Poços de Caldas (Ulbrich, 1983). Os piroxênios ricos em Ti são chamados de egirinas (ou egirina augitas, etc.) titaníferas quando os teores do metal são inferiores (ou iguais) a 0,1 átomo por fórmula padrão, e de titânio egirinas (ou titânio egirina augitas, etc.), quando superam esse limite, conforme convenção já utilizada por Rønnebo et al. (1977) e Vieten (1980). O limite inferior para a definição de egirinas (ou egirina augitas, etc.) titaníferas deve ser o valor de 0,04 átomo de Ti, de acordo com os estudos realizados nos piroxênios de Poços de Caldas e comparações com os de outras localidades (Ulbrich, 1983). Esses piroxênios apresentam teores muito baixos de Al total e de Al^{IV} , inviabilizando portanto substituições do tipo $Fe^{3+}VI + Si^{IV} \rightarrow Ti^{4+}VI + Al^{IV}$ e consequentemente também a presença do componente CaTi-Tsch, comum nos piroxênios pobres em Ti. Esses limites são também adotados para identificar, por prefixos ou adjetivos, todos os Na-piroxênios ricos em Zr ou Mn.

7. ESQUEMAS DE CÁLCULO DE MOLÉCULAS DE PIROXÊNIO

Vários esquemas de cálculo foram apresentados na literatura com o intuito de representar o quimismo geral dos Ca- e Na-piroxênios (ver Cawthorn e Collerson, 1974, e a bibliografia citada nesse trabalho). Contudo, a extrema variabilidade química dos piroxênios, bem como as tendências de evolução específicas das diferentes paragéneses, confere a esses esquemas um caráter limitado.

Atendendo a essas características, devem-se distinguir vários esquemas de cálculo, conforme o tipo paragenético de piroxênio a ser considerado. Discutem-se aqui brevemente os esquemas para os Ca-piroxênios e para os Na-piroxênios de rochas alcalinas magmáticas, aproveitando em parte propostas já contidas na literatura.

7.1. ESQUEMA DE CÁLCULO PARA OS Ca-PIROXÊNIO

Estes são os piroxênios de quimismo mais simples, representados principalmente no diagrama Ca-Mg-Fe²⁺(+Mn) da Fig. 1a, com teores geralmente modestos de Al e pequenos de Ti, Na e Fe³⁺ (ver item 4; também DHZ). Condicionadas por esse quimismo, são poucas as moléculas que devem se formar, são principalmente Ja, Ca-Tsch, CaFe³⁺-Tsch, CaTi-Tsch, Wo, En e Fs; Ac só poderia se formar (e mesmo em pequenas quantidades) naqueles Ca-piroxênios com excesso de Na, que geralmente são integrantes de séries alcalinas e transicionam para soda augitas, soda salitas, etc.

Dos esquemas propostos na literatura, o de Cawthorn e Collerson é o de aplicação mais simples. Recomenda-se a sua utilização, tanto para os Ca-piroxênios típicos como para aqueles que pertencem, como piroxênios menos diferenciados, às várias séries alcalinas. No esquema de cálculo citado, a Jd é formada como Al total e tem prioridade sobre a Ac. A Ac, portanto, raramente aparecerá nesses piroxênios.

7.2. ESQUEMA DE CÁLCULO PARA OS Na-PIROXÊNIO DE ROCHAS ALCALINAS MAGMÁTICAS

Estudos mais recentes, realizados nesses piroxênios, mostram que as moléculas até então conhecidas eram insuficientes para cobrir todo o intervalo de variações encontrado, em particular daqueles piroxênios que evoluem para termos mais ricos em Na e Ti e em Na e Zr. Foram assim formuladas novas moléculas com esses elementos (Tabela 1; Cameron e Papike, 1981).

Os esquemas de cálculo propostos, diferentes entre si, divergem unanimemente dos que se aplicam aos Ca-piroxênios (Rönsbo et al., 1977; Grapes et al., 1979; Nielsen, 1979; Jones e Peckett, 1980). O alto teor de Na impõe outras condições, já que não controla apenas a formação de Jd e Ac, porquanto o Na (e o K) entram a formar várias outras moléculas (NATAL, Fe²⁺-NAT, etc., ver referências citadas). Em segundo lugar, o teor de Al é geralmente escasso nos Na-piroxênios de rochas ígneas alcalinas, e por vezes até insuficiente para saturar as posições tetraédricas; nos piroxênios pobres em Ti ou Zr, com Si+Al < 2, a quantidade de Fe³⁺ excede a de Na. Neles a Ca-Tsch é molécula rara ou inexistente até por razões experimentais (ver item 2); poderá aparecer apenas nos raros casos de piroxênios mais ricos em Al^{IV} e relativamente pobres em Na.

Na literatura, destina-se normalmente todo o Al^{VI} à formação de Jd, e justifica-se também a formação de Ca₂Fe³⁺-Tsch nos casos de existência de Fe³⁺ nas posições tetraédricas, como demonstrado nos estudos mineralógicos realizados nas rochas de vários maciços alcalinos (Larsen, 1976; Ulbrich, 1983; Ruberti, 1984).

As observações acima servem de base para a formulação de um esquema de cálculo para os Na-piroxênios de rochas alcalinas magmáticas (para maiores discussões, ver Ulbrich, 1983). O esquema resumido é o seguinte.

Parte-se da fórmula estrutural, na qual se apresenta o Fe total separado em Fe²⁺ e Fe³⁺, e o Al total discriminado em Al^{IV} e Al^{VI}; eventuais deficiências de Si e Al^{IV} são satisfeitas com Fe³⁺.

a) Nos piroxênios que possuem até 0,04 átomo de Ti, o esquema é o seguinte:

- 1) Se houver $\text{Fe}^{3+\text{IV}}$ forma-se $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{-Tsch}$ com quantidades iguais de $\text{Fe}^{3+\text{IV}}$ e $\text{Fe}^{3+\text{VI}}$
- 2) Jd forma-se com Al^{VI} (e Na+K). Nos casos, raros, em que houver mais Al^{VI} do que Na, o Al^{VI} sobran te reserva-se para a formação de Ca-Tsch , com iguais quantidade de Al^{IV}
- 3) Ac forma-se com $\text{Fe}^{3+\text{VI}}$ e/ou Na+K disponíveis
- 4) Se sobrar Na forma-se NATAL com Ti e Al^{IV}
- 5) Com Na formam-se também $\text{Fe}^{2+}\text{-NAT}$ e Mg-NAT , em quantidades proporcionais aos teores de $\text{Fe}^{2+}\text{+Mn}$ e Mg na fórmula estrutural.
- 6) A CaTi-Tsch incorpora o excesso de Ti, ou todo o Ti nos casos de piroxênios pobres em Na
- 7) Possíveis excessos de $\text{Fe}^{3+\text{VI}}$ são adjudicados a $\text{CaFe}^{3+}\text{-Tsch}$, se houver Al^{IV} disponível
- 8) Possíveis excessos de Al^{VI} são adjudicados a Ca-Tsch
- 9) Mg , $\text{Fe}^{2+}\text{+Mn}$ e Ca formam Di e Hd; excessos de Mg , $\text{Fe}^{2+}\text{+Mn}$ ou Ca, formam En, Fs e Wo. As quantidades de Di e Hd, e de En e Fs são proporcionais aos teores de Mg e $\text{Fe}^{2+}\text{+Mn}$ na análise química.
- b) Nos piroxênios que possuem mais de 0,04 átomo de Ti por fórmula, o método de cálculo é semelhante. Nesses casos porém, as moléculas de Na e Ti são dominantes, NATAL forma-se com todo o Al^{IV} presente; se houver $\text{Fe}^{3+\text{IV}}$ na análise, formar-se-á NATFE, em lugar de $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{-Tsch}$, dependendo logicamente do teor de Na presente após a formação de Ac e NATAL.
- c) Nos casos de piroxênios ricos em Zr (ou Ti e Zr), agregam-se ao esquema as moléculas definidas por Jones e Peckett (1980; Tabela 1), na seguinte ordem: NAZAL, após a molécula de NATAL e FM-NAZ após as moléculas de Mg-NAT e $\text{Fe}^{2+}\text{-NAT}$. Na e Al^{IV} , por um lado, e NaMg e $\text{Na(Fe}^{2+}\text{+Mn)}$, por outro, serão distribuídos proporcionalmente aos teores de Ti e Zr na fórmula estrutural do piroxênio.

Exemplos de aplicação deste esquema de cálculo aparecem na Tabela 2.

RESUMO E CONCLUSÕES

A seguir, apresentam-se as principais conclusões do presente trabalho.

- 1) Facilita-se a discussão sobre o quimismo e classificação de piroxênios mediante a definição de vários grupos paragenéticos característicos.
- 2) Os grupos paragenéticos mais importantes são o dos Ca-piroxênios de rochas calco-alcalinas (geralmente com Mg-Fe -piroxênios associados), o dos Na-piroxênios de rochas alcalinas magmáticas, o dos Na-piroxênios onfacíticos de rochas eclogíticas e afins, e o das fassaítas; no presente trabalho, discutem-se principalmente os dois primeiros grupos.
- 3) Base para toda classificação de piroxênios deve ser apenas a fórmula estrutural (e.g. Robinson, 1980); rejeitam-se os esquemas moleculares, devido as imprecisões que acompanham os métodos de cálculo utilizados para definir moléculas.
- 4) Os Ca-piroxênios são classificados em função apenas das proporções catiônicas de Ca, Mg e $\text{Fe}^{2+}\text{+Mn}$, e não das proporções moleculares de Wo, En e Fs.
- 5) Os Na-piroxênios de rochas ígneas alcalinas, cujos termos menos evoluídos são freqüentemente Ca-piroxênios, são as soda augitas (soda salitas, etc.), as egirina augitas (e egirina hedenbergitas) e as egirinas. Os limites entre essas variedades são definidos com base nos teores de Na na fórmula estrutural: soda augitas, etc., menos de 0,2 átomo de Na por fórmula padrão; egirina augitas, entre 0,2 e 0,8 átomo de Na; egirinas, mais de 0,8 átomo de Na. O limite entre Ca-piroxênios e soda augitas (soda salitas, etc.) é fixado em 0,1 átomo de Na por fórmula padrão. Egirina augitas e egirina hedenbergitas diferenciam-se pela relação Mg/Fe+Mg (maior de 0,2 para as primeiras).
- 6) Teores elevados de elementos menores nas análises químicas caracterizam-se por meio de prefixos ou adjetivos acrescidos ao nome do mineral; quantidades de Ti maiores de 0,1 átomo, por exemplo, definem as titânio egirinas (ou titânio egirina augitas, etc.), enquanto que as egirinas titaníferas (ou egirina augitas titaníferas, etc.) apresentam $0,04 < \text{Ti} \leq 0,1$.

7) Representar os piroxênios como conjunto de moléculas é ferramenta importante para mostrar evoluções numa série paragenética de piroxênios. Apresentam-se algumas recomendações para o cálculo de moléculas nos casos dos Ca-piroxênios de rochas calco-alcalinas e dos Na-piroxênios de rochas alcalinas magmáticas.

AGRADECIMENTOS

Trabalhos prévios, relacionados com o tema dos piroxênios de rochas alcalinas, foram realizados com o apoio financeiro da FINEP (beneficiário C.B. Gomes) e CNPq e FAPESP (beneficiário H.H.Ulbrich). Agradece-se a H.H.Ulbrich pelas discussões e leitura do texto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMERON, M. e PAPIKE, J.J. - 1981 - Structural and chemical variations in pyroxenes. *Amer. Mineral.*, 66, 1-50.
- CARMICHAEL, I.S.E.; TURNER, F.J. e VERHOOGEN, J. - 1974 - *Igneous Petrology*. McGraw-Hill Inc., 739 p.
- CAWTHORN, R.G. e COLLERSON, K.D. - 1974 - The recalculation of pyroxene end-member parameters and the estimation of ferrous and ferric iron content from electron microprobe analyses. *Amer. Mineral.*, 59, 1203-1208.
- CLARK, J.R. e PAPIKE, J.J. - 1968 - Crystal-chemical characterization of omphacites. *Amer. Mineral.*, 53, 840-868.
- COLEMAN, R.G.; LEE, D.E.; BEATY, L.B. e BRANNOCK, W.W. - 1965 - Eclogites and eclogites: their differences and similarities. *Geol. Soc. Amer., Bull.* 76, 483-508.
- CURTIS, L.W. e CURRIE, K.L. - 1981 - Geology and petrology of the Red Wine Alkaline Complex, Central Labrador. *Geol. Survey Canada, Bull.* 294, 61 p.
- CURTIS, L.W. e GITTINS, J. - 1979 - Aluminous and titaniferous clinopyroxenes from regionally metamorphosed agpaitic rocks in Central Labrador. *J. Petrol.*, 20, 165-186.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A. e ZUSSMAN, J. - 1963 - Rock-forming minerals. Vol. 2. Chain Silicates. Longmans, Londres, 379 p.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. e ZUSSMAN, J. - 1978 - Rock-forming minerals. Vol. 2A, 2da. Ed. Single-chain silicates. John Wiley & Sons, Inc., 668 p.
- ESSENE, E.J. e FYFE, W.S. - 1967 - Omphacite in Californian Metamorphic Rocks. *Contr. Mineral. Petrol.*, 15, 1-23.
- FERGUSON, A.K. - 1977 - The natural occurrence of aegirine-neptunite solid solution. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 60, 247-253.
- FLOWER, M.J.F. - 1974 - Phase relation of titan-acmite in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ at 1000 bars total water pressure. *Amer. Mineral.*, 59, 536-548.
- GRAPES, R.; YAGI, K. e OKUMURA, K. - 1979 - Aenigmatite, sodic pyroxene arfvedsonite and associated minerals in syenites from Morotu, Sakhalin. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 97-103.
- HIJIKATA, K. - 1968 - Unit-cell dimensions of the clinopyroxenes along the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV, Geol. Mineral.*, 4, 149-157.
- HIJIKATA, K. e ONUMA, K. - 1969 - Phase equilibria of the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{CaFe}^{3+}\text{AlSiO}_6$ in air: *J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, 62, 209-217 (Citado em Deer et al., 1978).
- HUCKENHOLZ, H.G., SCHAIRER, F.J. e YODER Jr., J.S. - 1969 - Synthesis and stability of ferridiopside. *Mineral. Soc. Amer., Spec. Paper* 2, 163-177.
- JONES, A.P. - 1984 - Mafic silicates from the nepheline syenites of the Motzfeldt centre, South Greenland. *Mineral Mag.* 48, 1-12.
- JONES, A.P. e PECKETT, A. - 1980 - Zirconium-bearing aegirines from Motzfeldt, South Greenland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75, 251-255.
- KUSHIRO, I. - 1962 - Clinopyroxenes solid solutions. Part 1. The $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ component. *Japan J. Geol. Geogr.* 33, 213-220.
- LARSEN, L.M. - 1976 - Clinopyroxenes and coexisting mafic minerals from the alkaline Ilímaussaq intrusion, South Greenland. *J. Petrol.*, 17, 258-290.

- NIELSEN, T.F.D. - 1979 - The occurrence and formation of Ti-aegirines in peralkalines syenites. An example from the tertiary ultramafic alkaline Gardner Complex, East Greenland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 235-244.
- ONUMA, K. e YAGI, K - 1971 - The join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ in the system $\text{CaO-MgO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and its bearing on the titanpyroxenes. *Mineral. Mag.*, 38, 471-480.
- PEDERSEN, A.K.; ENGELL, J. e RØNSBO, J.G. - 1975 - Early tertiary vulcanism in the Skaergaard: new chemical evidence from ash-layers in the mo-clay of northern Denmark. *Lithos*, 8, 255-268.
- POLDERVAART, A. e HESS, H.H. - 1951 - Pyroxenes in the crystallization of basaltic magmas. *J. Geol.*, 59, 472-489.
- ROBINSON, P. - 1980 - The composition space of terrestrial pyroxenes - internal and external limits. *Mineral. Soc. Amer., Reviews in Mineralogy*, vol. 7. Pyroxenes, 419-494.
- RØNSBO, J.G.; PEDERSEN, A.K. e ENGELL, J. - 1977 - Titan-aegirine from early tertiary ash layers in northern Denmark. *Lithos*, 10, 193-204.
- ROSSMAN, G.R. - 1980 - Pyroxene spectroscopy. *Mineral. Soc. Amer., Reviews in Mineralogy*, vol. 7, Pyroxenes, 93-115.
- RUBERTI, E. - 1984 - Petrologia do maciço alcalino do Banhadão, PR. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP, 248 p.
- SØRENSEN, H. - 1974 - Alkali syenites, feldspathoidal syenites and related lavas. Sørensen H. (ed.). *The Alkaline Rocks*. John Wiley & Sons, Inc., Londres, 22-52.
- TRÖGER, W.E. - 1952 - Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart (Schweizerbart'sche Verlag).
- TRÖGER, W.E. - 1962 - Zur systematik und optik der chloromelanit-Reihe. *Tschermaks Mineral. Petrol. Mitt.*, ser. 3, 8, 24-35.
- ULBRICH, M.N.C. - 1983 - Aspectos mineralógicos e petrológicos de nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas, MG-SP. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, USP, 369 p.
- ULBRICH, M.N.C. e ULBRICH, H.H.G.J. - 1982 - Esquema de cálculo para a determinação de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ de piroxênio e girínico. XXXII Congr. Bras. Geol., SBG, Salvador, BA. Resumos e Breves Comunicações, Bol. Esp. 2, 78.
- VIETEN, K. - 1980 - The minerals of the volcanic rock association of the Siebengebirge. 1 - Clinopyroxenes. 2 - Variation of chemical composition of Ca-rich clinopyroxenes (salites) in the course of crystallization. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 140, 54-88.
- VINOLUROV, V.M. - 1966 - Electron paramagnetic resonance data on isomorphism of manganese and iron in certain minerals. Tradução inglesa: *Geochem. Intern.*, 3, 996-1002.
- WASHINGTON, H.S. e MERWIN, H.E. - 1927 - The acmitic pyroxenes. *Amer. Mineral.*, 12, 233-252. (Citado em Deer et al., 1978).
- YAGI, K. e ONUMA, K. - 1967 - The join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ and its bearing on the titanaugites. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Ser. IV, Geol. Mineral.*, 13, 463-483.

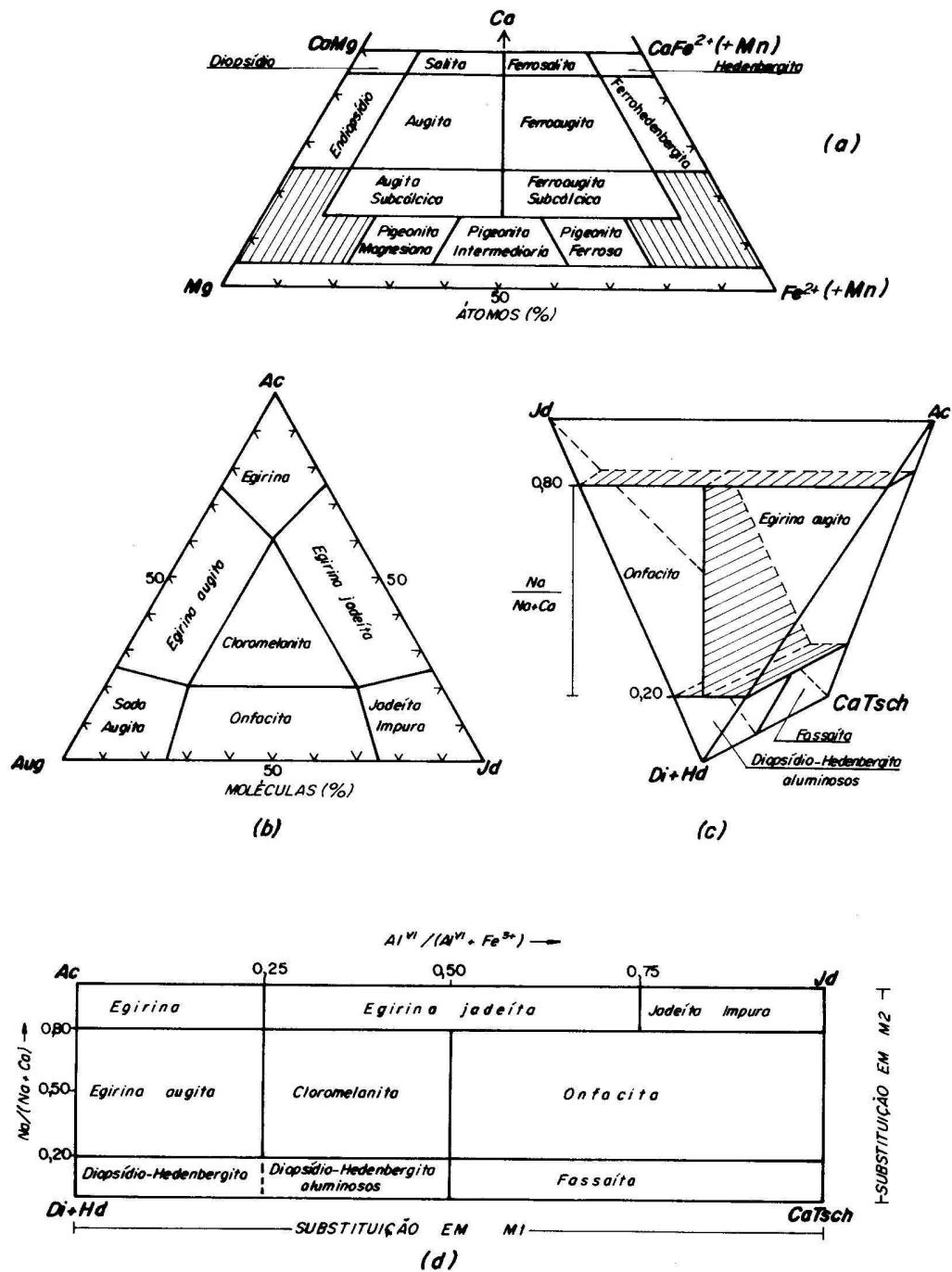


Fig. 1 - (a) Diagrama $CaMg-CaFe^{2+}(+Mn)-Mg-Fe^{2+}(+Mn)$; subdivisões e nomenclatura são de Poldervaart e Hess, 1951. (b) Diagrama de Essene e Fyfe, 1967. (c) Diagrama de Clark e Papike, 1968; o plano vertical tracejado responde à relação: $Al^{VI}/Al^{VI}+Fe^{3+} = 0,5$. (d) Diagrama de Curtis e Gittins, 1978, modificado (o vértice Hd do trabalho original, foi substituído por Di+Hd no desenho, com a conseqüente mudança de nomenclatura, Curtis e Gittins, 1978).

TABELA 1

MOLECULAS DE PIROXENIOS

Nome	Símbolo	Fórmula	Citada em:
Enstatita	(En)	$Mg_2Si_2O_6$	Deer, et al., 1963
Wollastonita	(Wo)	$Ca_2Si_2O_6$	Deer, et al., 1963
Ferrosililita	(Fs)	$Fe_2Si_2O_6; (Fe, Mn)_2Si_2O_6$	Deer, et al., 1963
Diopsídio	(Di)	$CaMgSi_2O_6$	Deer, et al., 1963
Hedenbergita	(Hd)	$CaFeSi_2O_6$	Deer, et al., 1963

TSCHERMAKITAS

Cálcio tschermakita	(Ca-Tsch)	$CaAlSi_2AlO_6$	Deer, et al., 1963
Magnésio tschermakita	(Mg-Tsch)	$MgAlSi_2AlO_6$	Deer, et al., 1963
Cálcio-titânio tschermakita	(CaTi-Tsch)	$CaTiAl_2O_6$	Kushiro, 1982
Cálcio-ferri tschermakita	$(Ca_2Fe^{3+}-Tsch)$	$CaFe^{3+}SiFe^{3+}O_6$	Huckenholz, et al., 1969
Cálcio-Fe ³⁺ tschermakita	$(CaFe^{3+}-Tsch)$	$CaFe^{3+}SiAlO_6$	Kushiro, 1962

MOLECULAS DE Na

Jadeíta	(Jd)	$NaAlSi_2O_6$	Deer, et al., 1963
Acmita	(Ac)	$NaFe^{3+}Si_2O_6$	Deer, et al., 1963

MOLECULAS DE Na E Ti

NATAL	(NATAL)	$NaTiSiAlO_6$	Flower, 1974
NATFE	(NATFE)	$NaTiSiFe^{3+}O_6$	Flower, 1974
Fe ²⁺ +NAT	$(Fe^{2+}-NAT)$	$NaTi_{0,5}(Fe, Mn)_{0,5}Si_2O_6$	Pedersen, et al., 1975; Ferguson, 1977
Magnésio NAT	(Mg-NAT)	$NaTi_{0,5}Mg_{0,5}Si_2O_6$	Rønso, et al., 1977

MOLECULAS DE Na E Zr

NAZAL	(NAZAL)	$NaZrSiAlO_6$	Jones e Peckett, 1980
FM NAZ	(FM-NAZ)	$NaZr_{0,5}(Fe^{2+}, Mg)_{0,5}Si_2O_6$	Jones e Peckett, 1980

TABELA 2

EXEMPLOS DE CÁLCULOS DE MOLÉCULAS EM PIROXÊNIO DE ROCHAS ALCALINAS

Fórmula estrutural com base em 4 cátions e 6 oxigênios

	A	B	C	OBSERVAÇÕES
Si	1,952	1,893	1,944	
Al ^{IV}	0,031	0,107	0,032	A: Hedenbergita (Larsen, 1976 , Tabela 2, An.HF 91943)
Fe ^{3+IV}	0,017		0,024	
Al ^{VI}		0,025		B: Egirina augita (Deer et al., 1978, Tabela 53, An. 1, p 489)
Fe ^{3+VI}	0,060	0,184	0,459	
Ti	0,018	0,021	0,265	C: Titânio egirina (Ferguson, 1977, Tabela 1, An. 1; ver também Deer et al., 1978, Tabela 52, An. 9, p 488)
Mg	0,053	0,504	0,150	
Fe ^{2++Mn}	0,882	0,271	0,110	
Ca	0,937	0,848	0,083	
Na+K	0,049	0,140	0,933	
TOTAL	3,999	3,993	4,000	

Porcentagem de moléculas

Ca ₂ Fe ³⁺ -Tsch	1,7			
Jd		2,5		
Ac	4,3	11,6	45,9	Excesso de cátions no cálculo molecular (em proporções atômicas)
NATAL	0,6		3,2	
NATFE			2,4	
Mg-NAT			24,2	A: 0,001 Al ^{IV} ; 0,001 Si
Fe ²⁺ -NAT			17,6	
CaTi-Tsch	1,2	2,1		B: 0,004 Fe ³⁺ ; 0,010 Si
CaFe ³⁺ -Tsch		6,5		
Ca-Tsch				
Di	5,3	49,8	2,9	
Hd	85,5	26,8	2,2	
Wo			1,6	
En		0,5		
Fs	1,4	0,2		