UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E ORIENTAÇÕES
CRISTALOGRÁFICAS PREFERENCIAS EM
TECTONITOS DE FORMAÇÕES FERRÍFERAS-
QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG**

Leonardo Evangelista Lagoeiro

Orientador: Prof. Dr. Marcos Egydio Silva

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E ORIENTAÇÕES
CRISTALOGRÁFICAS PREFERENCIAS EM
TECTONITOS DE FORMAÇÕES FERRÍFERAS-
QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG**

LEONARDO EVANGELISTA LAGOEIRO

Orientador: Prof. Dr. Marcos Egydio da Silva

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

Nome

Assinatura

Presidente: Prof. Dr. Marcos Egydio da Silva

Examinadores: Prof. Dr. Carlos Alberto Rosière

Prof. Dr. Carlos José Archanjo

Prof. Dr. João Fernando Hippertt

Prof. Dr. Peter Christian Hackspacher

SÃO PAULO
1998

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005099

**MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO E ORIENTAÇÕES
CRISTALOGRÁFICAS PREFERENCIAS EM
TECTONITOS DE FORMAÇÕES FERRÍFERAS-
QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG**

Leonardo Evangelista Lagoeiro

Orientador: Prof. Dr. Marcos Egydio Silva

TESE DE DOUTORAMENTO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1998

*À Maria Angela,
Vitor,
Henrique e
aos meus Pais*

in deo speramus

ÍNDICE GERAL

RESUMO	vii
ABSTRACT.....	xi
Capítulo 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 REVISÃO GERAL E DEFINIÇÃO DOS PROBLEMAS A SEREM INVESTIGADOS.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	4
1.3 ESCOLHA DAS AMOSTRAS E LOCALIZAÇÃO	5
1.4 METODOLOGIA UTILIZADA	7
1.4.1 Escolha do sistema de referência e preparo das seções delgadas.....	7
1.4.2 Determinação dos eixos <i>c</i>	8
1.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	9
1.5 AGRADECIMENTOS	10
Capítulo 2 A TRANSFORMAÇÃO DA MAGNETITA PARA HEMATITA E SUA INFLUÊNCIA NA DISSOLUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO	11
2.1 INTRODUÇÃO.....	11
2.2 LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO.....	12
2.3 MICROESTRUTURAS.....	12
2.3.1 Camadas ricas em quartzo.....	14
2.3.2 Camadas ricas em óxido de ferro	14
2.4 INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO	18
2.4.1 Oxidação da magnetita.....	18
2.4.2 Dissolução da magnetita e precipitação da hematita.....	24
2.4.3 Transformação, dissolução e evolução da trama	25

2.5 IMPLICAÇÕES E CONCLUSÕES.....	28
-----------------------------------	----

Capítulo 3 A INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE FERRO E DA ORIENTAÇÃO

CRISTALOGRÁFICA NA DISSOLUÇÃO DO QUARTZO30

3.1 INTRODUÇÃO.....	30
---------------------	----

3.2 MICROESTRUTURAS.....	32
--------------------------	----

3.2.1 Domínios ricos em quartzo.....	33
--------------------------------------	----

3.2.2 Domínios ricos em óxido de ferro	33
--	----

3.3 ESTRUTURAS DOS POROS	40
--------------------------------	----

3.4 ORIENTAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS PREFERENCIAIS	43
--	----

3.4.1 Orientações dos eixos <i>c</i> de quartzo e o conteúdo de óxido de ferro....	43
--	----

3.4.2 Relação entre a razão axial dos grãos de quartzo e o ângulo entre os eixos <i>c</i> e <i>Z</i>	47
--	----

3.5 INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO	50
-------------------------------------	----

3.5.1 Mecanismos de desenvolvimento das orientações cristalográficas preferenciais.....	50
---	----

3.5.2 Dissolução nas bordas das interfases quartzo/óxido de ferro.....	56
--	----

3.5.3 Distribuição da fase fluida e transporte de matéria.....	59
--	----

3.6 IMPLICAÇÕES E CONCLUSÕES.....	62
-----------------------------------	----

Capítulo 4 VARIAÇÕES DAS ORIENTAÇÕES PREFERENCIAIS DOS EIXOS

***C* DE QUARTZO EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO EM**

HEMATITA.....65

4.1 INTRODUÇÃO.....	65
---------------------	----

4.2 CONTEXTO GEOLÓGICO E LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	69
--	----

4.3 DESCRIÇÃO DA FOLIAÇÃO.....	70
--------------------------------	----

4.4 MICROESTRUTURAS.....	72
--------------------------	----

4.4.1 Microestruturas dos grãos de quartzo	73
--	----

4.4.2 Microestruturas dos grãos de hematita.....	80
4.5 DEFORMAÇÃO EXPERIMENTAL.....	81
4.6 ORIENTAÇÕES PREFERENCIAIS DE EIXOS <i>C</i> DE QUARTZO.....	85
4.7 INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO.....	88
4.7.1 Mecanismos de deformação.....	89
4.7.2 Mecanismos de recristalização dinâmica e orientações preferenciais dos eixos <i>c</i> de quartzo.....	94
4.8 CONCLUSÕES.....	97

Capítulo 5 DISTRIBUIÇÃO DA FASE FLUIDA E CRESCIMENTO

ANISOTRÓPICO DOS GRÃOS DE QUARTZO.....	99
5.1 INTRODUÇÃO.....	99
5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	101
5.3 CONTEXTO GEOLÓGICO E LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	102
5.4 RESULTADOS.....	103
5.4.1 Microestruturas óticas.....	103
5.4.2 Microestruturas MEV - Estruturas dos poros e das bordas dos grãos.....	108
5.5 DISCUSSÃO.....	114
5.5.1 Distribuição da fase fluida.....	115
5.5.2 Força motriz para o crescimento dos grãos de quartzo.....	121
5.5.3 Distribuição, transporte da fase fluida e crescimento dos grãos.....	128
5.6 IMPLICAÇÕES NA DISTRIBUIÇÃO DE FLUIDOS EM ROCHAS METAMÓRFICAS.....	132
5.7 CONCLUSÕES.....	133

Capítulo 6 DISCUSSÃO GERAL.....135

6.1 INTRODUÇÃO.....	135
---------------------	-----

6.2 INFLUÊNCIA DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE E DOS PROCESSOS DE REDOX NA DEFORMAÇÃO.....	137
6.3 O PAPEL DA INTERFASE ÓXIDO DE FERRO/QUARTZO E DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA NA DISSOLUÇÃO DO QUARTZO	140
6.4 VARIAÇÕES NAS ORIENTAÇÕES PREFERENCIAIS DOS EIXOS C DE QUARTZO EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO EM HEMATITA.....	142
6.5 CRESCIMENTO ANISOTRÓPICO DOS GRÃOS DE QUARTZO.....	144
Capítulo 7 CONCLUSÕES GERAIS.....	147
7.1 TRANSFORMAÇÃO DE FASE E DEFORMAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO	147
7.2 DISSOLUÇÃO DO QUARTZO: O PAPEL DOS ÓXIDOS DE FERRO E DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA.....	148
7.3 INFLUÊNCIA DOS MECANISMOS DE RECRISTALIZAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DAS ORIENTAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS PREFERENCIAIS.....	149
7.4 DISTRIBUIÇÃO DA FASE FLUIDA E O CRESCIMENTO ANISOTRÓPICO DOS GRÃOS DE QUARTZO	150
REFERÊNCIAS.....	153

RESUMO

Trabalhos experimentais recentes têm confirmado as observações feitas por vários autores de que a presença de uma segunda fase mineral, em especial filossilicatos, aumenta consideravelmente a dissolução durante a deformação por dissolução-precipitação por pressão. Muitos autores consideram tal comportamento como exclusivo dos minerais com estrutura em camadas, os quais possuem a habilidade de reter a fase fluida aquosa, mesmo quando submetidos a grandes tensões normais. No entanto, experimentos de dissolução em halita e sílica têm mostrado que a capacidade de retenção da fase fluida parece ser uma característica das interfaces entre diferentes fases (interfases), ao invés de uma exclusividade dos filossilicatos. Um outro fator importante na dissolução do quartzo é a sua orientação cristalográfica. Observações em tectonitos naturais indicam que determinadas orientações reticulares dos grãos de quartzo, sob tensão diferencial, dissolvem mais facilmente que outras orientações. Grande parte dessas observações têm sido feitas em quartzitos, havendo, portanto, uma limitação para a sua aplicação a outros tectonitos de composição diferente, mas deformados em condições semelhantes.

Estudos em tectonitos de formações ferríferas bandadas precambrianas constituídos de quartzo, hematita e magnetita, provenientes de diferentes locais do Quadrilátero Ferrífero (MG), mostraram que muitas microestruturas de dissolução comumente encontradas em quartzitos também são comuns nesses tipos de rochas. Tais observações são importantes no sentido de que, apesar de os óxidos de ferro possuírem estruturas atômicas muito diferentes dos filossilicatos, eles praticamente exercem o mesmo efeito nos processos de deformação por dissolução-precipitação por pressão. Além de participarem na dissolução do quartzo de uma maneira determinante, são também dissolvidos e reprecipitados. Além do mais, as transformações de fase magnetita para hematita de baixo grau metamórfico, comumente observadas em alguns dos tectonitos estudados, indicam que tais feições aumentam consideravelmente a ductibilidade dessas rochas, através da liberação da energia de deformação acumulada nos grãos. Para o estudo das transformações da magnetita para hematita, (**Capítulo 2**)

foram selecionadas amostras do setor sul da Serra do Curral. O mesmo conjunto de amostras foi utilizado na análise da influência da presença dos óxidos de ferro e da orientação cristalográfica na dissolução dos grãos de quartzo. Os resultados e discussões referentes a esse estudo são apresentados no **Capítulo 3**.

A presença dos óxidos de ferro na deformação das formações ferríferas vai além dos processos de dissolução. A determinação de orientações cristalográficas de eixos *c* de quartzo em tectonitos deformados em condições metamórficas de fácies xisto verde, zona de alta temperatura, (setor nordeste da Serra do Curral, Piedade) mostraram que as orientações preferenciais dos eixos *c* dependem do conteúdo em hematita presente nos diferentes domínios composicionais (bandas composicionais). A apresentação e discussão dos resultados desse estudo é feita no **Capítulo 4**. As microestruturas presentes nos diferentes domínios composicionais indicam a operação de diferentes mecanismos de deformação e recuperação dos grãos de quartzo. Domínios com conteúdo em hematita entre 10 e 25% em volume possuem microestruturas indicativas de migração de bordas de grãos. Já nos domínios com 50% vol. ou mais em hematita, microestruturas sugerem a atuação de mecanismos de recuperação por saltos de discordâncias (*dislocation climb*) e de recristalização por rotação de subgrãos. A atuação de diferentes mecanismos de recristalização produziram diferentes padrões de orientações de eixos *c* de quartzo nos tectonitos estudados.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para determinar a distribuição e caracterizar as estruturas dos poros nas bordas dos grãos de quartzo e hematita, e, dessa forma, avaliar a distribuição da fase fluida intergranular (**Capítulo 5**). Para esse estudo, foram escolhidas amostras de tectonitos de formações ferríferas deformados em condições metamórficas de fácies anfibolito, provenientes da margem leste do QF (flanco leste do Anticlinal de Mariana). Os resultados mostraram que a distribuição da fase fluida aquosa é altamente anisotrópica, concentrando-se especialmente em bordas de grãos normais a direção de extensão máxima. Essa é a direção preferencial do crescimento dos grãos de quartzo. Uma conclusão importante do presente estudo é que a geração de foliação penetrativa e as razões axiais encontradas para o agregado não estão necessariamente relacionadas ao campo de

deformação local, podendo, no entanto, refletir o campo de tensão responsável pelas anisotropias na distribuição da fase fluida e no crescimento anisotrópico dos grãos do agregado.

No **Capítulo 6**, é feita uma discussão geral na qual todos os resultados apresentados nos capítulos anteriores são integrados com o intuito de dar uma visão geral dos processos envolvidos no desenvolvimento das microestruturas e na produção das orientações cristalográficas preferenciais. Para tanto, são consideradas as condições de deformação para cada um dos locais de escolha das amostras, avaliando, dessa maneira, a influência de fatores prevaletentes na operação dos mecanismos de deformação. Tais fatores incluem o grau metamórfico (temperatura e pressão), a presença de fase fluida aquosa intergranular e a presença da magnetita e hematita na deformação por dissolução-precipitação por pressão (*pressure solution*) e por plasticidade intracristalina (*dislocation creep*).

As conclusões gerais do presente estudo estão enumeradas no **Capítulo 7**. (i) Transformação da magnetita para hematita libera a energia de deformação acumulada no retículo da magnetita, eliminando, assim, grãos resistentes à deformação (*hard grains*), aumentando a ductibilidade do agregado; microfraturamento e dissolução ao longo das interfaces {111} da magnetita e (0001) da hematita, resultando numa drástica redução do tamanho dos grãos. (ii) Dissolução do quartzo é maior nas interfases quartzo/óxido de ferro normais à direção de compressão máxima, mostrando que essa não é uma característica exclusiva das interfases (001)/(0001), filossilicatos/quartzo; a dissolução dos grãos de quartzo é seletiva e depende da orientação cristalográfica dos grãos. Grãos orientados com eixos *c* paralelos a compressão máxima dissolvem-se mais facilmente. Grãos lenticulares de quartzo com orientação preferencial de forma e cristalográfica (eixo *c*) na direção da extensão máxima são interpretados como resultantes da precipitação e do crescimento orientado. (iii) Padrões de microestruturas e microtramas de eixos *c* de quartzo em diferentes domínios composicionais indicam que os mecanismos de deformação e recristalização dos grãos de quartzo dependem do conteúdo em hematita. (iv) A distribuição anisotrópica da fase fluida, resultante da anisotropia da energia interfacial

da hematita e da ação da tensão diferencial, leva ao crescimento preferencial dos grãos. A fase fluida acumula-se nas bordas normais à compressão mínima, promovendo o crescimento dos grãos nessa direção. Dessa forma, a anisotropia na distribuição da fase fluida, e, como consequência, na dissolução e crescimento dos grãos resulta na formação de uma foliação penetrativa de grãos (placas de hematita e grãos tabulares de quartzo).

ABSTRACT

It is well known that phase transformation greatly enhances the ductility and may have important rheological constraints in rocks. While enhanced ductility due to phase transformation is considered to be more important in the mantle, reaction-enhanced ductility is believed to be mainly a crustal phenomenon. However, the study of tectonites from a low temperature and high strain deformed Precambrian Iron Formations (Itabira Formation, from Quadrilátero Ferrífero, MG) showed that the phase transformation magnetite to hematite, in a presence of a large amount of intergranular fluid phase, played an important role in the deformation of these crustal rocks. The phase transformation occurs in response to the strain energy stored in the magnetite grains arising from the increase of the dislocation densities along the crystallographic planes $\{111\}$. The formation of new hematite grains presumably would reduce the strain energy just because they would at least initially be dislocation-free, so the magnetite containing dislocations and thus having moderate to high strain energy would be replaced by dislocation-free hematite. The new $\{111\}/(0001)$ interphase boundaries become planes of weakness along which the fluid phase might penetrate, allowing the inner part of the grains to be in contact with the fluid phase. Microfracturing and dissolution occur along the interphase $\{111\}(0001)$ normal to the maximum compressive stress. Thus phase transformation, microfracturing and dissolution are close-related processes that lead to a grain size reduction and to the production of a smooth and pervasive foliation.

Experimental work has confirmed the observations of several authors that a second phase, especially layer silicates, greatly enhance the dissolution of quartz. Most of these observations have been performed on quartzites and this phenomenon is attributed to the ability of the layered silicates to adsorb structured water on the interfaces quartz/mica even under high normal stress gradients. Although the iron oxides have completely different crystal structures, optical and SEM observations in the iron formation rocks indicate that they bring about the same effect. This might be related to the effects of iron oxides on the wetting behavior of water. The presence of

iron oxides enhances wetting thereby enhancing dissolution. Furthermore wetting behavior is usually crystallographically controlled, which is consistent with the observations. Besides the wetting behavior of iron oxides, the dissolution of quartz is strongly dependent on the crystallographic orientation. Extensive quartz *c*-axes measurements performed for a wide range of quartz-iron oxide ratios showed that quartz grains oriented with its *c*-axes at low angle to the maximum compressive stress are more easily dissolved and tend to disappear as the dissolution proceeds. On the other hand grains with its *c*-axes at high angle to the maximum compressive stress are more resistant to the dissolution.

In **chapter 1** the problems and the aims of the present study are defined. In **chapter 2** the evidences for the transformation and dissolution of magnetite are reported. Then a microphysical model is presented to explain how the transformation occurs and how it influences the dissolution of the magnetite grains. **Chapter 3** reports the microstructures and LPOs of quartz grains for several different quartz-magnetite/hematite ratios. The evidences found in these rocks suggest that the dissolution of quartz grains is enhanced by the presence of iron oxide and it is strongly dependent on the orientation of quartz *c*-axes with respect to the shortening direction (*Z*). All samples used for the studies reported in chapters 2 and 3 come from low temperature and high strain iron formation rocks collected in a cross-section along the southwestern part of the Serra do Curral Syncline.

Chapter 4 presents the results of the study of quartz *c*-axis patterns taken in several oriented samples of iron formation collected in cross-sections along the northeastern part of the Serra do Curral Syncline (Serra da Piedade). Optical thin sections of the iron formation rocks display a banded structure defined by platelike-hematite-rich domains oriented parallel to the main foliation. The domain boundaries, which define the main foliation (S_A), are composed mainly of hematite platelets rich layers (over 50 volume % of hematite). Quartz grains in hematite-rich-domains (50 vol.% of hematite) exhibit a quite equant shape. Internally the domains are made up of hematite platelets (10 vol.% of hematite) and tabular quartz grains. The elongate hematite and the tabular grains define the internal fabric (S_B), oblique to the main

foliation (S_A). The specimens were selected according to the volume content of hematite in different admixed layers. Layers containing 10, 25 and 50 volume % of hematite were selected to perform the *c*-axis measurements. *c*-Axis patterns for recrystallized grains reveal notable differences in the three selected domains studied. The distinct types of microstructures observed in these domains indicate that the mechanism of recovery (grain boundary migration recrystallization or dislocation climb) is affected by the content of the hematite present in each domain. Consequently, the operation of the different mechanisms of recovery was responsible for the development of different *c*-axis patterns present in domains with different hematite content. When recovery occurs dominantly by strain-induced grain boundary migration, as it does in quartz domains with hematite content of 10 or 25 vol.% (quartz domains), the resulting *c*-axis preferred orientations are marked by a maximum concentration around the pole to the internal foliation. Fundamentally, *c*-axis distributions in these domains occur approximately parallel to the maximum shortening direction (*Z*). When recovery occurs dominantly by dislocation climb (leading to progressive subgrain rotation recrystallization), as it does in domains with 50% of hematite content (hematite domains), the *c*-axis preferred orientations are defined by a maximum concentration asymmetrically distributed around the intermediate shortening direction (*Y*).

Chapter 5 reports the study of the microstructures of grain boundaries and the distribution of pores via SEM microscopy in quartz-hematite iron formation rocks. The samples studied were collected along a section of the Mariana Anticline. According to the petrological constrains, the metamorphic grade of the banded iron formation of this part of the Quadrilátero Ferrífero may have reached the amphibolite facies. The higher temperature and lower strain rate metamorphism produced the mineral assemblage quartz + hematite $\pm$ kyanite $\pm$ garnet in these banded iron formation. Contrasting with the tabular hematite grains in the tectonites of the Serra da Piedade, hematite grains in tectonites of the Mariana Anticline show shapes very similar to the micas in quartzite rocks. They are characteristically foliated and display an excellent basal partition. The main goal of the study of this chapter is to infer the

fluid distribution along grain boundaries and together with the grain boundaries microstructures to evaluate the role of fluid distribution on the mechanisms and kinetics of quartz growth in these metamorphic rocks. All observations were performed in oriented samples hence an attempt has been made to establish a correlation between the fluid distribution and the principal compressive directions. Grain boundary microstructures observed in different sections provided important insights on the processes involved in the generation of these microstructures. The different topographies observed along differently oriented boundaries and the heterogeneous distribution of pores along these grain boundaries indicate that fluid geometry and distribution in these rocks are highly anisotropic. The irregular topography of the quartz grain boundaries normal to the maximum elongation direction (X), in addition to the numerous inclusions of tiny hematite grains indicate that a significant grain growth occurred parallel to that direction, driven by reduction of the total grain boundary area.

The purpose of **chapter 6** is to assemble the information presented in the preceding chapters in order to draw a broad idea about all the processes involved in the deformation of the iron formation rocks and in the generation of the lattice preferred orientations. In addition, a general approach is given to evaluate the influence of the physical and chemical environment on the deformation mechanisms, such as metamorphic grade (T and P, inferred from mineral assemblages), intergranular fluid phase and the presence of a second phase, to assess the geological implications of the results obtained.

In conclusion (**Chapter 7**) the present work has shown that (i) phase transformation greatly enhances the ductility of rocks under crustal conditions, by removing grains which are more resistant to the deformation. (ii) Dissolution is easier at the interphase boundaries (magnetite-hematite and quartz-iron oxides). This might be related to the effects of iron oxide on the wetting behavior of water. (iii) The dissolution-precipitation of quartz grains is strongly dependent on the crystallographic orientation. This leads to the development of lattice preferred orientations due to anisotropic dissolution/growth rates during solution-transfer creep.

For quartz grains, both dissolution and growth parallel to the *c*-axis are faster than at right angles, resulting in a formation of *c*-axis maxima parallel to the maximum principal finite elongation direction (X) and *c*-axis minima parallel to the maximum principal finite shortening direction (Z). (iv) The extensive measurement of quartz *c*-axes showed that the lattice preferred orientations (LPOs) change significantly as a function of the amount of admixed hematite in the layers. Layers with a low content of hematite exhibit microstructures indicative of grain boundary migration. On the other hand, layers with high content of hematite show microstructures indicative of subgrain formation. Thus quartz grains are recovered and recrystallized by different mechanisms as a function of the amount of hematite that, on its turn, result in different patterns of LPOs. (v) Based on the characterization of pore structures and its distribution, evidences have been found for anisotropic grain growth. The anisotropic grain growth is a result of the anisotropic distribution of the fluid phase due to a combination of the anisotropy of hematite and to the differential stress. Interphase boundaries normal to the maximum shortening direction (Z) are typically pore-free. This might be indicative of the presence of a continuous high-diffusivity fluid film along these boundaries. On the other hand, boundaries normal to the maximum elongation direction (X) display a very irregular topography and profuse distribution of irregular pores, in which well-formed hematite and quartz grains are frequently found. These features indicate that these boundaries are sites of fluid accumulation and precipitation. The highest grain growth rates in the X-direction led to the formation of grains with aspect ratios that exceed the value expected from strain.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 REVISÃO GERAL E DEFINIÇÃO DOS PROBLEMAS A SEREM INVESTIGADOS

A interpretação dos processos e mecanismos de deformação na escala de grão em zonas de deformação não-coaxial concentrada tem sido auxiliada nos últimos anos pelo reconhecimento de critérios microestruturais indicativos dos mecanismos, condições e quadro cinemático dos eventos de deformação (White *et al.* 1980; Simpson & Schmid 1983; Lister & Snoke 1984). Feições tais como tamanho de subgrãos e de grãos recristalizados e densidade de discordâncias (*dislocations*) também têm sido usadas para estimar níveis de tensão diferencial envolvidos na deformação (Mercier *et al.* 1977; Twiss 1977, 1980; Weathers *et al.* 1979; White 1979; Ord & Christie, 1984) e as orientações cristalográficas preferenciais (OCPs), tendo sido utilizadas para inferir o sentido de cisalhamento e para determinar os sistemas de deslizamentos intracristalinos operativos durante a deformação (Lister 1977; Lister & Williams 1979, 1983; Law *et al.* 1984, 1986). Em poucos casos, a correlação desses diferentes aspectos da análise estrutural é utilizada, principalmente o que diz respeito ao efeito da orientação cristalográfica preferencial (OCP) na produção e estabilização de microestruturas em tectonitos constituídos de quartzo (Knipe & Law, 1987).

Um outro aspecto que também tem sido raramente abordado na literatura, nos últimos anos, refere-se à influência das OCPs nos mecanismos de recristalização dinâmica em minerais. Karato (1987) (olivinas) e mais recentemente Gleason *et al.* (1993) (quartzo) demonstraram que os mecanismos de recristalização dinâmica variam com a temperatura, taxa de deformação e conteúdo de água, e que o desenvolvimento de OCPs depende dos mecanismos de recristalização.

Também têm sido pouco abordados os efeitos da presença de uma segunda fase mineral na deformação do quartzo. Observações em tectonitos naturais indicam que a

dissolução por pressão de grãos de quartzo é acelerada na interface quartzo/filossilicatos (e.g., Weyl 1959; Engelder & Marshak 1985; Houseknecht & Hathon 1987; Tada & Siever 1989; Schwarz & Stöckhert 1996). Experimentos em halita/sílica e halita/argilo-mineral/sílica (Hickman & Evans 1995) confirmaram tais observações, indicando que interfaces entre diferentes minerais (interfases) aceleram a dissolução do quartzo, e que a introdução de minerais com estruturas em camadas pode intensificar ainda mais a dissolução. Um importante aspecto a enfatizar é que esse efeito não é exclusivo dos minerais com estrutura em camadas (filossilicatos), como tem sido pensado; o que pode ser constatado nos experimentos realizados em halita/sílica (Spiers & Schutjens 1990; Hickman & Evans 1995). Além da influência nos processos de dissolução, a presença de uma segunda fase tem um efeito inibidor na migração de bordas de grãos (Wilson 1979; Olgaard & Evans 1986). Isso pode ser facilmente verificado em rochas metamórficas nas quais camadas (níveis ou bandas) de quartzo puro mostram grãos recristalizados de tamanho maior do que camadas adjacentes contendo micas (Kronenberg 1981).

Trabalhos recentes (Tullis 1989; Becker 1995) têm demonstrado que a dissolução do quartzo também depende da orientação cristalográfica de seus grãos em relação às direções das tensões principais. Dados disponíveis indicam que a taxa de difusão de íons em grãos de quartzo é mais rápida em paralelo ao eixo cristalográfico *c*. Essa é, portanto, a direção de mais rápido crescimento dos grãos de quartzo. É de se esperar, pela teoria do crescimento e dissolução dos cristais, que aquela seja também a direção em que grãos de quartzo dissolvam mais facilmente.

Estudos em ciências dos materiais têm mostrado que transformações de fases aumentam a ductibilidade de metais e cerâmicas. No entanto, tal processo é normalmente classificado como uma forma de superplasticidade (superplasticidade induzida por transformação de fase). White & Knipe (1978) descreveram esse fenômeno observado em rochas naturais como ductibilidade induzida por transformação de fase, ao invés de usar o termo superplasticidade. Eles classificaram as transformações em dois grandes tipos: (1) mudança de fase, e.g. transformação α - β quartzo (Chaklader 1963; Coer & Paterson 1969); (2) reações metamórficas, e.g. novos

grãos formados em rochas de baixo grau metamórfico. Os efeitos micromecânicos resultantes dos mecanismos de transformação de fases são: (1) perda de coesão nas interfases; (2) aumento do número de defeitos pontuais; (3) aumento na taxa de recuperação. O último mecanismo implica o aumento da taxa de difusão. O aumento de ductibilidade, devido as transformações de fases, é importante em condições tais como as encontradas no manto. Ductibilidade promovida por reações metamórficas (mais importante em níveis crustais superiores) tem sido associada à liberação de fluidos e a produção de novos grãos livres de deformação. No entanto, o amolecimento (*softening*) também pode resultar de reações metamórficas que não envolvem liberação de fase fluida. Um exemplo é encontrado nas transformações de magnetita para hematita sob condições metamórficas de fácies xisto-verde (Lagoeiro 1998). Nesse caso, as transformações são induzidas pela energia de deformação armazenada nos grãos de magnetita causada pelo aumento da densidade das discordâncias. A energia de deformação é liberada através da formação de novos grãos de hematita livre de discordâncias, e, portanto, com energia de deformação mais baixa. Tais grãos são mais macios (*soft grains*) e, conseqüentemente, menos resistentes que os grãos originais de magnetita (*hard grains*), podendo, portanto, acomodar mais facilmente novos incrementos de deformação.

Um outro aspecto importante que também deve ser considerado nas análises microestruturais, principalmente na formação de foliação em tectonitos, consiste na dissolução e no crescimento anisotrópico de grãos de quartzo. Dependendo dos mecanismos envolvidos na dissolução e crescimento dos grãos, uma variedade de microestruturas podem ser produzidas. Portanto, é necessário compreender o papel da água (ou outra fase fluida aquosa) (Tullis & Yund 1982; Urai *et al.* 1986; Karato 1989; Karato & Masuda 1989), i.e., sua distribuição e transporte ao longo de poros intergranulares, para que os processos responsáveis pela formação das microestruturas e foliações possam ser interpretados. Com base em estudos microestruturais em agregados de quartzo deformados em experimentos, Karato & Masuda (1989) encontraram evidências para formação de foliação de forma de grãos por crescimento anisotrópico dos grãos de quartzo. O crescimento anisotrópico dos grãos resulta da

distribuição anisotrópica da água, causada pela tensão diferencial aplicada. Portanto, a foliação resultante desse mecanismo está relacionada à orientação da tensão aplicada, ao invés de à deformação finita. Quando o crescimento anisotrópico de grãos é importante, a razão axial dos grãos excederá os valores esperados para a deformação. Grãos com razão axial elevadas de até 20:1, encontrados em alguns tectonitos, podem resultar do crescimento anisotrópico de grãos, associado ou seguido da recristalização por migração progressiva de subgrãos ao longo de bordas normais à tensão compressiva máxima.

1.2 OBJETIVOS

No presente estudo, realizado em amostras de tectonitos de formações feríferas bandadas (quartzo + hematita $\pm$ magnetita) de diferentes locais do Quadrilátero Ferrífero (QF), os aspectos acima enfatizados, i.e., o papel da transformação de fases na deformação, a influência de uma segunda fase (magnetita e/ou hematita) na dissolução do quartzo, além do controle exercido pela orientação cristalográfica na dissolução do quartzo, bem como a avaliação do papel dos mecanismos de recristalização na produção de orientações cristalográficas preferenciais, serão abordados em diferentes partes. A primeira delas (**Capítulo 2**) corresponde ao estudo da transformação da magnetita para hematita e sua influência nos processos de dissolução da magnetita e precipitação de hematita. Na segunda parte (**Capítulo 3**) será abordado o papel da magnetita/hematita na dissolução do quartzo. Além desse aspecto, será também avaliada a influência das OCPs na dissolução, precipitação e crescimento dos grãos de quartzo. Os estudos referentes à primeira e segunda partes foram realizados em amostras de tectonitos com quartzo e magnetita. A terceira parte (**Capítulo 4**) consiste no estudo das variações das OCPs de eixos *c* de quartzo em função do conteúdo em volume de hematita presente em diferentes domínios composicionais, em tectonitos com quartzo e hematita tabular. A quarta seção (**Capítulo 5**) corresponde ao estudo da distribuição da fase fluida intergranular e seu efeito na cinética de migração de bordas de grãos de quartzo, em tectonitos com

quartzo e hematita especular foliada. Após a apresentação e discussão dos resultados nas respectivas partes acima, será feita uma discussão geral (**Capítulo 6**), ressaltando os principais processos envolvidos na deformação, levando em consideração as condições (temperatura e pressão de acordo com as associações minerais das rochas encaixantes) sob as quais os diversos tectonitos foram deformados. Em seguida, serão apresentadas as conclusões finais (**Capítulo 7**).

1.3 ESCOLHA DAS AMOSTRAS E LOCALIZAÇÃO

Diversas amostras de tectonitos de formações ferríferas orientadas foram coletadas ao longo de seções, em diferentes localidades no QF. Com base nas estruturas observadas em afloramentos e nas características mineralógicas e microestruturais, amostras coletadas ao longo de três seções foram escolhidas para estudos microestruturais e de orientação cristalográfica preferencial. A primeira seção corresponde ao setor SW da Serra do Curral (SC na Fig. 1.1). Nesse local, foram coletadas as amostras utilizadas nos estudos da transformação de fase magnetita para hematita e de sua influência na dissolução dos óxidos de ferro (**Capítulo 2**). Dessa mesma seção, vieram as amostras para avaliação da presença de óxido de ferro e controle cristalográfico na dissolução e crescimento de grãos de quartzo (**Capítulo 3**). As características marcantes nessas rochas são: a presença de grandes porfiroclastos de magnetita (em cujas faces normais à direção de extensão máxima, grãos fibrosos curvos assimétricos de quartzo foram desenvolvidos); grãos tabulares de quartzo truncados por grãos de magnetita; e grãos lenticulares de quartzo cuja razão axial pode atingir 20:1. Estruturas sedimentares preservadas nas rochas encaixantes, além da associação mineral encontrada em rochas granitóides próximo ao local onde as amostras foram coletadas, indicam condições de metamorfismo de fácies xisto-verde (zona de baixa temperatura, Yardley 1989).

A segunda seção corresponde ao setor norte da Serra do Curral (Serra da Piedade - SP Fig. 1.1). Nessa seção as rochas são constituídas por quartzo e hematita tabular (razão axial em torno de 3:1). Sua característica distintiva é a variação do conteúdo em volume de hematita nas diferentes bandas (domínios) composicionais. As

Figura 1.1 Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero segundo Dorr (1969) e Marshak & Alkmim (1989). (a) O Cráton do São Francisco e a localização do Quadrilátero Ferrífero. (b) Detalhe da área hachurada em (a). (c) Detalhe do mapa do Quadrilátero Ferrífero com a localização das seções.

Microestruturas e as orientações cristalográficas de eixos *c* de quartzo variam nos diferentes domínios composicionais, tornando essas rochas ideais para o estudo da influência do conteúdo em hematita nos mecanismos de recristalização e, conseqüentemente, na formação de orientações cristalográficas preferenciais de eixos *c* de grãos de quartzo (**Capítulo 4**). A ausência de minerais indicadores de metamorfismo dificulta a estimativa do grau metamórfico para essas rochas. No entanto, com base exclusivamente nas microestruturas, o metamorfismo nesse local pode ter alcançado a fácies xisto-verde, zona de alta temperatura.

A terceira e última seção (Anticlinal de Mariana - AM, Fig. 1.1) está localizada no flanco oeste do Sinclinal de Mariana. A presença de granadas e cianitas como minerais acessórios nas formações ferríferas e associações minerais em rochas encaixantes indicam que o metamorfismo nessas rochas pode ter chegado a fácies anfibolito (zona de baixa temperatura). Nessas rochas, a hematita ocorre na forma de grãos foliados (semelhante à forma das micas) especulares. Grãos de quartzo são praticamente livres de feições óticas de deformação plástica intracristalina. Em média, os grãos são pouco alongados (razão axial em torno de 2:1). No detalhe, as bordas dos grãos de quartzo (normais à compressão mínima) apresentam formas onduladas ou lobadas indicativas de migração de bordas. O conjunto de microestruturas encontradas nessas rochas permitiu a sua escolha para o estudo da distribuição da fase fluida intergranular, e de sua influência no crescimento anisotrópico dos grãos de quartzo (**Capítulo 5**).

1.4 METODOLOGIA UTILIZADA

1.4.1 Escolha do sistema de referência e preparo das seções delgadas

Para orientação das amostras, foi adotado um sistema de referência utilizando os eixos principais do elipsóide de deformação finita, no qual o eixo X representa a direção de estiramento máximo, coincidente com a lineação mineral de estiramento. O plano determinado pelos eixos de estiramento máximo (X) e intermediário (Y) coincide com o plano da foliação, normal ao eixo Z de encurtamento máximo. Seções delgadas para

estudos microestruturais e para determinação das orientações dos eixos c de quartzo foram preparadas em amostras orientadas cortadas perpendicular à foliação e paralelo à lineação mineral (corte XZ). Cortes com orientações YZ (perpendicular à foliação e lineação mineral) também foram feitos para medida dos grãos ao longo de suas três dimensões (eixo maior, intermediário e menor). Por todo o texto, é pressupostamente assumido que as direções das tensões principais compressivas máxima, (σ_1), intermediária (σ_2) e mínima (σ_3), coincidem respectivamente com os eixos de encurtamento máximo (Z), intermediário (Y) e de extensão máxima (X), pelo menos localmente.

1.4.2 Determinação dos eixos c

Dados de orientações de eixos c de quartzo foram obtidos para todas as amostras por meio do estudo ótico das seções delgadas usando uma platina universal de 5 eixos. As orientações foram medidas em grãos de todas as faixas de tamanho e razão axial, nos diversos domínios composicionais (porcentagem em volume de óxidos de ferro em relação ao quartzo). Bordas de grãos individuais foram mapeadas durante o trabalho na platina universal, eliminando, portanto, o problema de observação comumente encontrado nos microscópios de estágio fixo. Em casos onde porfiroclastos de quartzo ($> 200 \mu\text{m}$) mostram desenvolvimento de subgrãos (subregiões com pequenas variações de orientação cristalográfica), a orientação média dos grãos foi tomada.

Como mostrado por Starkey & Sutherland (1978), a distribuição dos dados de orientação torna-se tendenciosa quando não adotadas certas precauções para assegurar que a orientação de todos os grãos, em uma área representativa da seção delgada, seja medida. Dessa maneira, mapas dos grãos de cada seção delgada, obtidos pelo contorno de suas bordas a partir das micrografias, foram confeccionados, visando a uma minimização da omissão de grãos durante o trabalho de medida dos eixos cristalográficos.

Também é importante ressaltar que, mesmo tomando as precauções necessárias, o processo de medida de orientações de grãos pode levar a erros. Como documentado

por Sarkey & Sutherland (1978) e Dell' Angelo & Tullis (1986), no processo de medida das orientações pode haver erros decorrentes da preferência involuntária na seleção de grãos de birrefringência mais elevada (por causa da sua maior evidência). Esses grãos têm seus eixos *c* orientados subparalelamente ao plano da seção delgada, a alto ângulo (i.e., 30-60°) com as direções principais de polarização. Portanto, medidas de tramas cristalográficas verdadeiramente aleatórias resultam em OCPs mostrando um forte máximo periférico a 30-60° das direções de polarização N-S e E-W (assumindo polarização N-S e E-W).

1.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras escolhidas para estudo de microscopia eletrônica foram as mesmas usadas na confecção das seções delgadas e delgadas/polidas. As amostras foram preparadas manualmente, tomando os cuidados necessários para assegurar que as fraturas ocorressem exclusivamente ao longo das bordas dos grãos. As amostras foram fraturadas ao longo dos planos XY (paralelo à foliação), XZ (perpendicular à foliação e paralelo à lineação mineral) e YZ (perpendicular à foliação e lineação mineral). As superfícies de fratura foram cobertas por uma delgada película de ouro e, a seguir, examinadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo HITACHI S-2700, operado a 25 kV.

A análise das superfícies de fraturas paralelas aos planos XY, XZ, e YZ teve por objetivos a caracterização das formas das bordas dos grãos, a distribuição da fase fluida aquosa (inferida através das estruturas dos poros nas bordas dos grãos) e sua conectividade. Um outro aspecto importante no estudo da distribuição dos fluidos intergranulares é a determinação do ângulo diedro (*wetting angle*, θ), i.e., o ângulo formado pelas faces de dois grãos vizinhos em contato com a fase fluida (Watson & Brenan 1987). No presente estudo, tais ângulos foram apenas estimados, uma vez que sua determinação precisa é feita em micrografias de seções planas (ver Lee *et al.* 1991 para maiores detalhes).

1.5 AGRADECIMENTOS

Desejaria expressar meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e instituições:

Ao Professor Marcos Egydio Silva, pela orientação, incentivo e discussões nas várias etapas desse estudo;

Aos Professores Jan Tullis e Richard A. Yund, pela orientação, discussões, sugestões e revisões detalhadas dos manuscritos, durante minha permanência na *Brown University* (Providence, Rhode Island, USA);

Aos Professores (UFOP/DEGEO) Issamu Endo, João Hippertt, Fernando F. Alkmin, Hanna J. Evangelista pelas inúmeras discussões, críticas e sugestões.

Aos Professores Terry E. Tullis (*Brown University*), Bruno J. Giletti (*Brown University*) Shun-Ichiro Karato (*University of Minneapolis*), Bas den Bros (*Universität Mainz*), Terry Engelder (*Pensylvania State University*), B. Ronald Frost (*University of Wyoming*), Stephen F. Cox (*University of New Castle*), Michael Brown (*University of Maryland*) pelos comentários construtivos, sugestões e revisão do texto.

A Sand Kunz (*Department of Biology, Brown University*), pela assistência técnica na operação do microscópio eletrônico de varredura e a Bill Collins (*Department of Geological Sciences, Brown University*) pela confecção das lâminas delgadas das amostras deformadas em experimentos.

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa da UFOP - Programa CAPES/PICD, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (Doutorado Sanduíche, Processo nº 201343-95.9), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP (processo nº 1994/5801-9) e ao *National Science Foundation* (EAR-9218970), pelo suporte financeiro. Aos Departamentos de Geologia (UFOP), de Geologia Geral (IG-USP) e de Ciências Geológicas (*Brown University*) pela disponibilização da infraestrutura necessária à realização do projeto.

Capítulo 2

A TRANSFORMAÇÃO DA MAGNETITA PARA HEMATITA E SUA INFLUÊNCIA NA DISSOLUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

2.1 INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm descrito a deformação de rochas ricas em quartzo onde a dissolução ocorre preferencialmente na interface entre grãos de quartzo e planos (001) de filossilicatos. Estudos experimentais têm confirmado as observações de que a dissolução-precipitação por pressão é aumentada na interface entre minerais de diferentes fases (Weyl 1959; Schwarz & Stöckhert 1996). Alguns autores têm descrito o comportamento dos óxidos de ferro como passivo durante a deformação por dissolução-precipitação (e.g. Cox & Etheridge 1989), na qual óxidos de ferro são considerados minerais inertes, tendendo a ser concentrados como fases residuais ao longo dos planos de foliação. Existem muitas evidências da transformação de magnetita para hematita em algumas situações geológicas. A maioria das investigações nesse assunto tem sido focalizada nos processos de enriquecimento supergênico envolvidos na formação de depósitos de minerais de ferro (Morris 1980, 1983). Tais processos compreendem oxidação sucessiva da magnetita, envolvendo a formação de fases metaestáveis, tais como maghemita e kenomagnetita (magnetitas deficientes em cátions).

Estudos de microestruturas em formações ferríferas do QF ricas em magnetita, mostram evidências de dissolução de magnetita e precipitação de hematita durante a deformação. A transformação (oxidação) e dissolução da magnetita, e a precipitação de hematita são importantes estágios na deformação e metamorfismo dessas formações ferríferas.

O presente estudo foi realizado em formações ferríferas de locais do QF (Serra do Curral, setor SW) de baixa deformação, onde estruturas sedimentares tais como estratos cruzados em quartzitos adjacentes e magnetitas oolíticas nas formações

ferríferas foram protegidas da deformação. Nesses locais, as microestruturas indicativas dos primeiros estágios da transformação e dissolução da magnetita e da precipitação da hematita estão bem preservadas. A seguir, serão descritas as microestruturas indicativas dos processos acima, e um modelo microfísico será apresentado para explicar a transformação e dissolução da magnetita e a precipitação da hematita.

2.2 LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO

As amostras das formações ferríferas utilizadas nesse estudo foram coletadas ao longo de uma seção realizada no flanco invertido do Sinclinal da Serra do Curral (Fig. 2.1a, b & c). Essa estrutura consiste em um sinclinal isoclinal inclinado com *trend* NE-SW. A foliação plano-axial mergulha 60° para 140°. Zonas de cisalhamento estreitas foram desenvolvidas subparalelas à foliação e ao bandamento composicional das formações ferríferas (Fig. 2.1d).

A associação mineral (quartzo + sericita + clorita) presente nas rochas adjacentes (quartzitos e granitóides) indica que o metamorfismo atingiu a fácies xisto verde (zona de baixa temperatura; Yardley 1989) e envolveu uma intensa participação de fase fluida aquosa. A lineação mineral definida por *ribbons* de quartzo e delgadas placas de hematita mergulha na direção do caimento da foliação. Todos os indicadores cinemáticos presentes (foliação S-C; dobras intrafoliais assimétricas, com ou sem raízes) são consistentes com sentido de cisalhamento normal (Fig. 2.1d).

2.3 MICROESTRUTURAS

Os tectonitos estudados possuem um bandamento composicional bem desenvolvido (variando de microns a vários milímetros), nos quais camadas puras de quartzo alternam-se com camadas ricas em óxidos de ferro. Nas camadas ricas em óxidos de ferro, o conteúdo de quartzo varia de menos de 10 a 50% em volume. A proporção de magnetita para hematita varia de camada para camada. Existe uma gradação completa

Fig. 2.1 Mapa geológico simplificado do Quadrilátero Ferrífero (QF) segundo Dorr (1969) e Marshak & Alkmim (1989). (a) O Cráton do São Francisco (CSF) e a localização do QF. (b) Detalhe da área marcada em (a). (c) Mapa do QF e localização da seção. (d) Seção no local onde as amostras foram coletadas.

na mineralogia modal entre as camadas. Algumas são constituídas quase que exclusivamente por grandes grãos de magnetita (500-3000 μm), com uma quantidade menor de hematita. Em outras camadas, nas quais grãos de hematita predominam, apenas pequenos grãos tabulares de magnetita (menores que 100 μm) são encontrados. Os limites entre as camadas são predominantemente abruptos. Nas camadas ricas em quartzo, grãos têm eixos *c* fortemente orientados indicando deslizamento intracristalino (*dislocation glide*). Por outro lado, nas camadas ricas em óxidos de ferro, as microestruturas refletem a predominância dos processos de dissolução-precipitação e microfraturamento.

A seguir, será apresentada uma descrição das microestruturas, com ênfase particular dada às evidências para transformação da magnetita em hematita. As microestruturas dos grãos de quartzo nas camadas ricas em óxidos de ferro, indicativas de dissolução-precipitação, serão descritas sucintamente.

2.3.1 Camadas ricas em quartzo

Nas camadas de quartzo, os grãos são aproximadamente eqüidimensionais (tamanho médio em torno de 100 μm) com bordas predominantemente retas. Eles não mostram microestruturas óticas indicativas de deformação plástica intracristalina. No contato com camadas ricas em óxido de ferro, os grãos são tabulares (razão axial em torno de 4:1) e possuem forte orientação cristalográfica preferencial. Padrões de eixos *c* são assimétricos, indicando um componente de deformação não-coaxial significativo (Schmid & Casey 1986).

2.3.2 Camadas ricas em óxido de ferro

As camadas ricas em óxidos de ferro contém agregados de grãos de hematita na forma de delgadas placas orientadas paralelamente à foliação macroscópica (Fig.2.2a & b). Observações feitas por MEV revelam grãos em forma de lâminas (dependendo da seção assemelham-se à bastonetes) com superfícies relativamente lisas (Fig. 2.2c).

Fig. 2.2 Micrografias MEV, mostrando aspectos da transformação e dissolução-precipitação nas formações ferríferas. (a) Porfiroclasto de magnetita (Mgt) bordejado por concentrações de placas de hematita (Hem). Notar grãos fibrosos curvos de quartzo (Qz) desenvolvidos em faces normais à direção de extensão máxima X (sombra de pressão) (b) Detalhe do retângulo marcado na figura (a). (c) Grãos de hematita nas bordas de porfiroclasto de magnetita (a seta aponta um grão isolado de hematita). Placas de hematita concentram-se entre grãos de quartzo e porfiroclastos de magnetita. (d) Detalhe mostrando grãos lenticulares de quartzo alternados com placas de hematita.

Entre concentrações de placas de hematita, grãos lenticulares de quartzo estão alongados na direção de seus eixos cristalográficos c , com razão axial que pode chegar a 20:1 (Fig. 2.2d). Grãos tabulares de quartzo com razão axial média de 4:1 ocorrem entre concentrações de placas hematita. Esses grãos têm orientações cristalográficas preferenciais de eixos c semelhantes aos dos grãos das camadas ricas em quartzo. Os comprimentos dos seus eixos maiores são, em média, iguais aos diâmetros dos grãos poligonais nas camadas ricas em quartzo.

Porfiroclastos de magnetita ocorrem entre concentrações de placas de hematita. Os grãos possuem uma ampla faixa de tamanhos com diâmetro de até 5 mm. A maioria desses grãos possui forma tabular, embora seções quadradas de grandes porfiroclastos também sejam encontradas. Duas direções de microfraturamento, uma paralela (mais comum) e outra perpendicular à foliação, são comumente observadas nesses porfiroclastos. Esses grãos tabulares são bordejados por concentrações de hematita paralela às bordas de maior área.

Observações à luz refletida mostram que quase todos os porfiroclastos maiores de magnetita contém domínios de hematita orientados paralela e perpendicularmente à foliação. Os domínios de hematita no interior dos porfiroclastos de magnetita são mais comuns próximo às bordas dos grãos e são paralelos aos planos cristalográficos $\{111\}$ das magnetitas (Fig. 2.3a). À luz refletida, os domínios de hematita (cor cinza brilhante) distinguem-se do grão hospedeiro de magnetita (de cor cinza-azulada) devido à sua alta reflectância (Ramdohr 1980).

Agregados de placas de hematita concentram-se ao longo dos planos de foliação. As concentrações de hematita variam em espessura de poucos microns a alguns milímetros. Existe uma correlação negativa entre a espessura das concentrações de hematita e o tamanho dos porfiroclastos de magnetita/hematita. Em porfiroclastos maiores são, observadas apenas delgadas concentrações de hematita bordejando suas faces de maior dimensão paralelas à foliação (compare Fig. 2.3a & c). À medida que as concentrações de hematita aumentam, porfiroclastos tornam-se progressivamente menores e suas formas mais tabulares (Fig. 2.3b & c). Nos locais de concentrações mais espessas de hematita, apenas pequenos fragmentos (menores que 100 μm) de

Fig. 2.3 Micrografias à luz refletida, mostrando estágios da transformação da magnetita e do desenvolvimento da foliação. (a) Transformação da magnetita (cinza-escuro) para hematita (cinza-claro) em planos $\{111\}$. Traço de $\{111\}$ indicado no porfiroclasto de magnetita. (b) Grãos tabulares resultantes da transformação da magnetita, seguido por microfraturamento e dissolução paralelos à foliação. (c) Estágio intermediário entre (b) e (d). No estágio final, a nova trama é definida pela concentração de grãos de hematita (indicados pelas setas) e por pequenos fragmentos de magnetita.

magnetita/hematita são encontrados (Fig. 2.3d). Grãos individuais de hematita possuem formas de lâminas ou de delgadas placas, cujo eixo menor não chega a 1 μm . Os grãos mostram forte orientação preferencial de forma (Fig. 2.3b). Os eixos maiores de grãos individuais estão orientados paralelos à direção de extensão máxima X, materializando, junto com os grãos lenticulares de quartzo e tabulares de magnetita, a lineação de estiramento mineral.

2.4 INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO

Observações microestruturais sugerem a transformação da magnetita para hematita (Fig. 2.3a), associada a microfraturamento e dissolução, e precipitação de finas placas de hematita a partir de soluções enriquecidas em materiais provenientes da dissolução da magnetita. Todos esses processos são concorrentes e intimamente relacionados uns aos outros. Microfraturamento e dissolução ocorrem nas interfaces magnetita/hematita. Nas seções seguintes, um modelo microfísico é apresentado para explicar as microestruturas observadas e a maneira na qual a trama evolui durante a deformação.

2.4.1 Oxidação da magnetita

As semelhanças reticulares existentes entre a magnetita e hematita exercem um importante papel na transformação entre esses dois minerais. A cela unitária da magnetita (grupo espacial $Fd3m$; Bragg 1915; Fleet 1984) (Fig. 2.4a) consiste em seis camadas de íons oxigênio (O^{2-}), dispostas ao longo de planos $\{111\}$ (Fig. 2.4b) e empilhadas paralelamente a $\langle 111 \rangle$ (o eixo ternário de inversão), num arranjo cúbico compacto. A distância entre camadas adjacentes O-O paralelas ao eixo ternário é de 2.42 Å. Entre camadas de íons O^{2-} adjacentes, íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ocupam interstícios (ou sítios) tetraédricos e octaédricos. A distribuição dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nesses dois sítios cristalográficos depende da temperatura (Trestman-Matts *et al.* 1983; O'Donovan & Reilly 1980). A temperatura correspondente a fácies xisto-verde, metade dos íons Fe^{3+} ocupa sítios tetraédricos e a outra metade, mais os íons Fe^{2+} , preenchem os sítios

Fig. 2.4 Estrutura da magnetita, $(\text{Fe}^{3+})(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$. (a) Cella unitária, mostrando íons oxigênio arranjados num empacotamento cúbico compacto. A distância de separação entre camadas adjacentes é $2.42 \text{ \AA}$. Sítios tetraédricos são ocupados por metade dos íons Fe^{3+} . Sítios octaédricos são ocupados por íons Fe^{2+} e pela outra metade dos íons trivalentes. (b) Camada individual de íons oxigênio com íons Fe adjacentes projetados na direção $[111]$. Nível de referência a $0 \text{ \AA}$.

octaédricos (Wechsler *et al.* 1984). A magnetita é comumente deficiente em cátions. Os sítios vagos não preenchidos por cátions (*vacancy*) causam um desvio na estequiometria das magnetitas. Em geral sítios reticulares vazios e íons intersticiais (um tipo de defeito pontual no qual um íon move-se de um sítio, deixando-o vago, e passa a ocupar um interstício alternativo que está normalmente desocupado) mudam sua configuração com a temperatura afetando, portanto, os sistemas de deslizamento intracristalino dos minerais.

A estrutura cristalina da hematita (grupo espacial $R\bar{3}c$) (Blake *et al.* 1966) (Fig. 2.5a) também consiste em seis camadas de íons O^{2-} por cela unitária, cada uma separada por uma dupla camada de Fe^{3+} . Mas, no caso dos cristais de hematita, as camadas estão dispostas ao longo de (0001) e empilhadas paralelas ao eixo cristalográfico c (coincidente com eixo ternário de inversão $\bar{3}$). A distância que separa camadas consecutivas O-O é de 2.29 Å. Na estrutura da hematita, íons oxigênio estão arranjados em grupos discretos de três elementos coordenados com Fe^{3+} em sítios octaédricos (Fig. 2.5b). Tal disposição causa uma distorção nos poliedros octaédricos, levando a uma redução na simetria do grupo espacial. Íons Fe^{3+} ocupam 2/3 dos sítios octaédricos distorcidos.

O processo de oxidação da magnetita para hematita durante a deformação e metamorfismo é, de certo modo, semelhante ao processo de oxidação que ocorre durante o intemperismo. O intemperismo usualmente compreende a formação de fases intermediárias (metaestáveis) e goethita. Em contraste, durante a deformação e metamorfismo das formações ferríferas na presença de fase fluida aquosa intergranular, a magnetita oxida diretamente a hematita, sem formar (ou pelo menos não preservando) qualquer fase metaestável, tal como maghemita (Columbo *et al.* 1964; Lindsley 1976; Swaddle & Oltmann 1980; Boudeulle *et al.* 1983; Greaves 1983). Quando a magnetita $[Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4]$ torna-se progressivamente oxidada, Fe^{2+} é convertido para Fe^{3+} . A oxidação resulta em uma estrutura defeituosa (maghemita), com uma média de 2/3 dos sítios disponíveis para cátions ocupados por cela unitária. A composição final da maghemita totalmente oxidada pode ser escrita como Fe_2O_3 .

Fig. 2.5 Estrutura da hematita, $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$. (a) Cella unitária, mostrando seis camadas de íons oxigênio que se aproximam de um arranjo hexagonal compacto. Notar que, na estrutura da hematita, a separação entre camadas de oxigênio adjacentes é de $2.29 \text{ \AA}$. (b) Projeção de uma camada de oxigênio (nível de referência a $0 \text{ \AA}$) e de íons Fe^{3+} perpendiculares a $[0001]$. Na estrutura da hematita, íons oxigênio formam grupos discretos de três elementos coordenados por íons Fe^{3+} em sítios octaédricos.

Nos tectonitos estudados, a transformação para hematita é controlada pela deformação e também pelas semelhanças estruturais existentes entre esses dois minerais (planos {111} da magnetita e (0001) da hematita). Durante a oxidação da magnetita para hematita, moléculas de oxigênio presentes na fase fluida são adsorvidas às superfícies dos grãos de magnetita (presumivelmente na forma de moléculas de água polarizadas), onde são ionizados (O^{2-}) pela transferência de elétrons de íons Fe^{2+} que oxidam para Fe^{3+} . A razão Fe^{2+}/Fe^{3+} é controlada pela fugacidade do oxigênio (fO_2) no sistema magnetita-hematita- H_2O - O_2 e para condições oxidantes haverá sempre um excesso de Fe^{3+} e alguns sítios cristalográficos vazios. A concentração de íons Fe^{3+} na superfície do grão cria um gradiente de potencial químico. Embora, nessas condições de metamorfismo, a difusão reticular de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} seja considerada desprezível, o potencial químico criado na superfície do grão, somado à alta fugacidade da água (fH_2O), pode tornar significativa a difusão reticular (*lattice* ou *volume diffusion*) de oxigênio (Castle & Surman 1969) e de íons Fe.

O processo de oxidação é controlado pelo nível de oxigênio na fase fluida, em contato com a superfície do grão, e pela mobilidade dos íons no retículo da magnetita nas condições metamórficas sob as quais as rochas foram deformadas. A fonte de oxigênio disponível na fase fluida para a oxidação é desconhecida. Ele pode vir como o resultado da dissociação da água ou de outras espécies, como por exemplo carbonatos, na fase fluida. A taxa de difusão do oxigênio (na forma de molécula de água) pode ser aumentada pela atuação de alguns fatores adicionais, tais como as fugacidades de O_2 ou H_2O (Farver & Yund 1991). Taxas de difusão de oxigênio determinadas em magnetita (Giletti & Hess 1988) demonstraram a existência de uma pequena dependência da fO_2 , sob condições hidrotermais entre 800° e 550°C. De acordo com Sharp (1991), a fH_2O na fase fluida e o tamanho dos grãos exercem uma forte influência na taxa de difusão do oxigênio na magnetita. A determinação das taxas de difusão em magnetitas mostrou que a temperatura de fechamento para grãos de 1 mm é de 500°C na presença de H_2O e 660°C para condições anídricas. Para grãos de 0.1 mm, as temperaturas de fechamento são 400° e 530°C, respectivamente, para condições com e sem água.

Por outro lado, dados sistemáticos de taxas de difusão para cátions metálicos em magnetitas são escassos. Davis *et al.* (1968) relataram sobre o intercrescimento orientado e a substituição de magnetita por hematita, na qual placas de hematita desenvolvem-se com os planos basais paralelos às faces octaédricas da magnetita. Eles descreveram o processo de oxidação como envolvendo a mobilização de íons Fe^{2+} através dos planos reticulares constituídos de íons oxigênio. Freer & O'Reilly (1980) descreveram a oxidação de magnetita-espinélio em processos de intemperismo submarino como envolvendo a adsorção de átomos de oxigênio e a difusão de íons Fe^{2+} através do retículo cristalino. Experimentos de interdifusão e oxidação em espinélios portadores de Fe^{2+} mostraram que no processo de oxidação, íons Fe^{2+} em sítios octaédricos são preferencialmente oxidados.

No passo seguinte da transformação, o empacotamento cúbico compacto perfeito das camadas de oxigênio da magnetita é re-arranjado em grupos regularmente espaçados, constituídos por três íons oxigênio. O arranjo final aproxima-se ao de um empacotamento hexagonal compacto, observado normal às camadas de oxigênio (Fig. 2.5b). A formação de grupos discretos resulta na contração ao longo das camadas de oxigênio como indicado pela diferença na distância que separa íons O^{2-} vizinhos nos planos cristalográficos $\{111\}$ e (0001) , respectivamente 2.95 e 2.60 Å (Davis *et al.* 1968). A contração é também observada em paralelo ao eixo cristalográfico c da hematita (compare as Fig. 2.4 & 2.5). Nesse estágio, a magnetita é transformada em hematita e a sequência de empacotamento compacto ABC-ABC... muda para AB-AB... .

A força motriz para o processo de oxidação resulta da energia de deformação acumulada no retículo da magnetita. O movimento ou o deslizamento das discordâncias (*dislocation glide*) ao longo de planos $\{111\}$ aumenta a energia de deformação, em consequência do aumento da densidade das discordâncias (Fig. 2.6c). A taxa de produção das discordâncias nas condições de temperatura e pressão sob as quais essas rochas foram deformadas (taxa de deformação mais rápida) é maior do que a taxa de recuperação (via salto de discordâncias ou migração de bordas de grãos), resultando, portanto, em um acréscimo na energia de deformação do grão. A oxidação da magnetita

para hematita ao longo de planos {111} libera a energia de deformação acumulada, uma vez que os novos grãos de hematita formados, pelo menos no início, são presumivelmente livres de defeitos lineares. Mesmo em casos onde magnetita e hematita estejam em equilíbrio químico (como por exemplo no sistema (*buffer*) hematita + magnetita + H₂O-O₂), a magnetita conterà discordâncias e terá energia de deformação de moderada a alta, sendo, portanto, substituída por hematita sem discordâncias, resultando numa redução da energia de deformação. Deformação por cisalhamento nas interfaces {111}/(0001) e deslizamento no sistema (0001)<a> (hematita livre de discordâncias é mais macia do que magnetita com alta densidade de discordâncias) favorece o acesso de fluidos aquosos e agentes oxidantes por difusão ao ao longo da interface magnetita/hematita, bem como ao longo de canais na base das discordâncias (*pipe diffusion along the cores of the dislocations*). Além do mais, o cisalhamento na interface {111}/(0001) promove o microfraturamento ao longo desses planos, reduzindo o tamanho dos grãos e, conseqüentemente, aumentando a taxa de difusão nos grãos de magnetita menores.

Considerando a análise da trama e o exame das estruturas em ambos os minerais, a seguinte equação é proposta para representar o processo de transformação da magnetita-hematita.

2.4.2 Dissolução da magnetita e precipitação da hematita

A deformação por dissolução-precipitação por pressão (*pressure solution*) envolve dissolução de minerais nas superfícies de grãos normais à tensão compressiva máxima, difusão de componentes químicos em solução ao longo das bordas dos grãos (*grain surface diffusion*) e precipitação-cristalização na direção da tensão compressiva mínima (e.g. Weyl 1959; Elliot 1973; Rutter 1976; Paterson 1994). Nos tectonitos estudados, a dissolução da magnetita está relacionada ao processo de sua transformação para hematita. O processo de dissolução postulado envolve reação de

borda de grão por hidrólise de ligações $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ nas superfícies das magnetitas e difusão intergranular dos íons Fe^{2+} . Nas interfaces $\{111\}/(0001)$ normais à tensão compressiva máxima, ligações $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ são enfraquecidas (provavelmente pela substituição das fortes ligações $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ por ligações $\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$ mais fracas) e hidrolizadas. Para uma fase fluida com alto valor de $f\text{O}_2$, íons Fe^{2+} , resultantes da dissociação por hidrólise nas bordas de magnetitas, reagem com oxigênio e precipitam na forma de delgadas placas de hematita (Figs. 2.2 & 2.3) com eixos cristalográficos c perpendiculares à foliação e os eixos a no plano da foliação.

A mudança de volume $\Delta v/v_0$ resultante da transformação para hematita (estimada por Davis *et al.* (1968) para uma transformação completa como -0.084) e o microfraturamento estabelecido nas interfaces magnetita/hematita criam caminhos para a penetração da fase fluida aquosa ao longo desses planos, orientados em paralelo ao plano de cisalhamento. Portanto, bordas de interfases que correspondem às interfaces de planos cristalográficos $\{111\}$ da magnetita e (0001) da hematita (herdados do empacotamento cúbico compacto de íons oxigênio da magnetita) são planos normais a tensão compressiva máxima ao longo dos quais a dissolução ocorre. Com o progresso da dissolução da magnetita, há uma progressiva concentração de grãos de hematita precipitados paralelos à foliação macroscópica, facilmente reconhecida pela alternância de camadas de placas de hematita (e fragmentos residuais de grãos de magnetita) com camadas ricas em quartzo (Fig. 2.2d).

A dissolução e precipitação do quartzo provavelmente ocorre simultaneamente à dissolução da magnetita e precipitação da hematita. Grãos lenticulares de quartzo precipitados entre camadas adjacentes de placas de hematita comumente mostram inclusões de grãos de hematita em forma de lâmina (em corte aparentam ter forma acicular). Inclusões semelhantes são também encontradas em grãos de quartzo fibrosos, desenvolvidos nas faces de porfiroclastos de magnetita normais à direção de extensão máxima X (sítios extensionais).

2.4.3 Transformação, dissolução e evolução da trama

O estudo das microestruturas presentes nos tectonitos das formações ferríferas indica que a transformação, o microfraturamento e a dissolução são processos interrelacionados responsáveis pela formação e evolução da trama dessas rochas (veja Fig. 2.6 para uma visão esquemática geral de todos os estágios envolvidos durante a deformação das formações ferríferas). A oxidação da magnetita para hematita é de fundamental importância para a transformação da trama original. A oxidação ocorre ao longo de planos $\{111\}$ dos grãos de magnetita e as bordas de interfases criadas (interface entre a fase hospedeira, magnetita e a fase neoformada, hematita) tornam-se planos de fraqueza ao longo dos quais o microfraturamento preferencialmente ocorre. O microfraturamento exerce um papel importante durante a deformação por dissolução-precipitação por pressão. Ele cria caminhos de fácil penetração de fluidos, permitindo que uma área maior das bordas dos grãos fique em contato com a fase fluida. Assim, a penetração da fase fluida ao longo de microfraturas permite que novas partes (mais internas) do grão estejam em contato com a fase fluida (com os agentes oxidantes) acelerando os processos de oxidação e dissolução.

A tensão diferencial promove a reorientação dos porfiroclastos de magnetita através de rotação de corpo rígido, de tal maneira que planos $\{111\}$ tornam-se orientados paralelamente ao plano de cisalhamento (assumindo que a foliação coincide com o plano de cisalhamento). Portanto, o microfraturamento e a dissolução ocorrem predominantemente ao longo de planos paralelos à foliação.

As concentrações de placas de hematita inicialmente presentes nas margens de grãos originais de magnetita são eventualmente extendidas paralela e perpendicularmente à foliação. Microfraturamento e dissolução ao longo dos planos de oxidação $\{111\}$ resultam na separação de partes dos grãos de magnetita originais paralelo à foliação (Fig. 2.3b & c). Os grãos tabulares resultantes continuam a sofrer transformação, microfraturamento e dissolução, levando a uma considerável redução no tamanho dos grãos (Fig. 2.3d). Todos esses processos, i.e., a transformação, microfraturamento e dissolução de grãos de magnetita e a precipitação de placas de

Fig. 2.6 Desenho esquemático, ilustrando os processos envolvidos na evolução da trama das formações ferríferas ricas em magnetita. (a) O processo inicia-se com a oxidação da magnetita (Fe^{2+}) para hematita (Fe^{3+}) em planos reticulares $\{111\}$. (b) Microfraturamento e dissolução ocorrem nas interfaces $\{111\}/(0001)$ resultantes da oxidação. (c) Detalhe da área marcada pelo círculo em (b). Deslizamento intracristalino em $\{111\}$ aumenta a densidade das discordâncias, elevando a energia de deformação do grão. A transformação da magnetita nos planos $\{111\}$ produz domínios de hematita livres de discordâncias, reduzindo, portanto, a energia de deformação do grão. As interfaces $\{111\}/(0001)$ tornam-se planos através dos quais fluidos penetram mais facilmente. Durante a transformação o oxigênio (provavelmente na forma de moléculas de água polarizadas) é adsorvido na superfície dos grãos de magnetita. Nas interfaces $\{111\}/(0001)$ ligações $Fe^{2+}-O$ são quebradas e os íons Fe^{2+} em solução reagem com oxigênio e precipitam-se como hematita. (d) Estágio intermediário onde grandes porfiroclastos tabulares de magnetita são ainda encontrados. (e) Nos estágios finais grãos são fraturados ao longo das interfaces $\{111\}/(0001)$ paralelas à foliação, resultando numa generalizada redução do tamanho dos grãos. Grãos de hematita são desenvolvidos durante todos os estágios e tornam-se progressivamente concentrados ao longo dos planos de foliação, à medida que o processo de dissolução-precipitação avança.

hematita, ocorrem progressivamente durante a deformação, resultando na formação de um agregado de grãos mais finos, com uma trama planar caracterizada por uma foliação e lineação penetrativas.

2.5 IMPLICAÇÕES E CONCLUSÕES

Diversos estudos experimentais têm descrito a transformação da magnetita para hematita como decorrente das mudanças nos parâmetros físicos e/ou químicos do ambiente onde a magnetita é formada (Petrovsky *et al.* 1996). No entanto, existem poucos estudos sobre os processos de transformação e, ainda menos, sobre a dissolução da magnetita em tectonitos naturais. Isso deve-se em parte ao fato de que formações ferríferas precambrianas do QF, onde a magnetita é amplamente encontrada, têm uma complexa história de deformação, envolvendo duas ou mais fases de deformação. Portanto, na maioria das vezes os primeiros estágios do processo (em formações ferríferas nas quais a magnetita é o principal óxido de ferro) não são preservados, restando apenas um bandamento composicional (hematita tabular e especular, alternando com camadas de quartzo), refletindo estágios finais da deformação. No local onde as amostras para esse estudo foram coletadas, as microestruturas produzidas nos primeiros estágios da deformação foram preservadas. As evidências encontradas nessas amostras abrem novas perspectivas para o entendimento de um conjunto de processos, incluindo a transformação de fases, microfraturamento, deslizamento de discordâncias (*dislocation glide*) e dissolução-precipitação, os quais juntos exercem um papel fundamental na evolução da trama das rochas.

Os agregados de quartzo e magnetita deformados mostram evidências de dissolução do quartzo e da magnetita e precipitação de quartzo lenticular e delgadas placas de hematita. A dissolução da magnetita envolve várias etapas.

(1) Oxidação progressiva da magnetita para hematita em domínios ao longo de planos {111} promovida pela liberação da energia de deformação associada ao processo de transformação. Grãos de hematita formados são livres de discordâncias

(mais macios) e, portanto, têm energia de deformação menor que os grãos de magnetita associados (a fase mais resistente à deformação).

(2) Deformação ao longo das bordas de interfases $\{111\}/(0001)$ cristalograficamente controladas, permitindo que a fase fluida e os agentes oxidantes penetrem ao longo desses planos.

(3) Hidrolisação de ligações $\text{Fe}^{2+}\text{-O}$ concorrente com microfraturamento nas bordas de interfases normais à tensão compressiva máxima.

(4) Precipitação de placas de hematita em locais de condições oxidantes ao longo de bordas de grãos de magnetita paralelas à foliação. Grãos de hematita crescem com eixos cristalográficos c normais à foliação e eixos a no plano de foliação.

Capítulo 3

A INFLUÊNCIA DOS ÓXIDOS DE FERRO E DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA NA DISSOLUÇÃO DO QUARTZO

3.1 INTRODUÇÃO

A dissolução-precipitação por pressão é um importante mecanismo de deformação em rochas nas quais a difusão intracristalina (*lattice diffusion*) ou a fluência por saltos de discordâncias (*dislocation creep*) é desprezível quando comparada à taxa de reação nas bordas de grãos (*grain boundary reaction*) ou à difusão intergranular (*grain boundary diffusion*). Esse mecanismo envolve a dissolução de grãos ao longo de superfícies normais à tensão compressiva máxima e subsequente precipitação nas bordas de grãos (ou outras interfaces) normais à tensão compressiva mínima. Grãos resultantes desse processo mudam sua forma, tornando-se mais tabulares, embora internamente não mostrem qualquer feição de deformação. O processo pelo qual o material dissolvido dos locais de alta solubilidade (superfícies de grãos normais à tensão compressiva máxima) migra para locais de baixa solubilidade (superfícies de grãos normais à tensão compressiva mínima), induzido pela diferença de potencial químico estabelecido entre os dois locais, é usualmente referido como transferência de solução (*solution transfer*). Não há ainda um consenso sobre a maneira pela qual o transporte intergranular é feito, se através de delgados e contínuos filmes de fluidos (delgadas camadas de água fortemente adsorvida ou estruturada nas interfaces entre os grãos) (Ruter 1976; Tada *et al.* 1987; Hickman & Evans 1991) (Fig. 3.1a) ou por contatos isolados entre grãos (ilhas), que suportam a tensão compressiva normal às suas bordas, rodeados por canais interconectados preenchidos por fluido (*'island' and 'channel' structures*, e.g. Raj & Chyung 1981; Lehner 1990; Spiers & Schutjens 1990) (Fig. 3.1b).

Hickman & Evans 1995 confirmaram, através de experimento de dissolução na interface sílica/halita, as observações feitas por diversos autores de que a presença de uma segunda fase (especialmente argilo-minerais e micas) aumenta a dissolução

Fig. 3.1 Representação esquemática das bordas de grãos normais à direção de compressão máxima (tensão normal σ_N). (a) Modelo segundo o qual uma película contínua de fluido muito fina (δ) é fortemente adsorvida ou estruturada na interface entre grãos sob elevada tensão normal (Weyl 1959; Rutter 1976). (b) Modelo alternativo para as bordas entre fases que propõe a existência de ilhas (contatos sólidos grão/grão que suportam a tensão aplicada) circundadas por canais preenchidos por fluidos (Raj & Chyung 1981; Lehner 1990; Spiers & Schutjens 1990). Acredita-se que as ilhas e os canais são dinamicamente estáveis, isto é, eles mudam continuamente suas posições, de tal modo que a espessura da interface entre os grãos (w) e a fração relativa das áreas de contato entre eles (ilhas) permanecem constantes. P_f é a pressão de fluido nos poros.

intergranular. Schwarz & Stöckhert (1996) mostraram que as interfaces entre grãos de quartzo e micas brancas, paralelas a (001) e normal à tensão compressiva máxima, constituem locais de mais fácil dissolução do quartzo. As observações de que a presença de filossilicatos promove a dissolução do quartzo podem ser explicadas pela habilidade que os minerais de estrutura em camadas possuem de manter uma porcentagem relativamente alta em volume de água entre os grãos, mesmo que suas bordas estejam sob grandes tensões normais. Além do mais, a dissolução do quartzo pode ser afetada por um número de outros fatores, incluindo o tamanho dos grãos, a taxa de deformação e a temperatura. Becker (1995) mostrou que a dissolução de grãos de quartzo detríticos em arenitos também depende da orientação cristalográfica. Ele concluiu que grãos de quartzo orientados com eixos *c*, formando pequeno ângulo com a direção de encurtamento máximo (eixo Z do elipsóide de deformação), são mais resistentes à dissolução, enquanto grãos com eixos *c* orientados a 45-55° com eixo Z são mais facilmente dissolvidos.

No presente estudo, são apresentados os resultados de observações microestruturais em grãos de quartzo, magnetita e hematita. Os dados, que incluem trama de eixos *c* de quartzo, foram obtidos em amostras de formações ferríferas (veja Fig. 2.1 e seção 2.2 para localização e contexto geológico), deformadas em condições de baixa temperatura e na presença de abundante fase fluida intergranular. Os tectonitos mostram evidências de deformação por dissolução-precipitação por pressão (*pressure solution*) e também contém microestruturas, as quais sugerem que a dissolução do quartzo é promovida pela presença de óxidos de ferro. Padrões de eixo *c* indicam que a dissolução do quartzo também depende da orientação cristalográfica dos grãos em relação à orientação das compressões principais.

3.2 MICROESTRUTURAS

Os tectonitos das formação ferríferas possuem um notável bandamento composicional, no qual alternam-se camadas ricas em quartzo e camadas ricas em óxido de ferro. A transição entre as camadas é, na sua maioria, abrupta. A espessura individual das

camadas varia de poucos a vários milímetros. Em locais onde porfiroclastos de magnetita estão presentes, os limites entre as camadas são menos distintos e mais anastomosados. A seguir, será apresentada uma descrição das microestruturas presentes nas diferentes bandas (ou domínios) composicionais, com ênfase dada às microestruturas produzidas por dissolução-precipitação por pressão.

3.2.1 Domínios ricos em quartzo

Nesses domínios, i.e., camadas com porcentagem em volume de óxido de ferro inferior a 1%, a característica distintiva é a presença de agregados de grãos de quartzo poligonais (Fig. 3.2a). Os grãos têm bordas predominantemente retas. Outra característica desses grãos é a ausência de microestruturas óticas indicativas de deformação plástica intracristalina, tais como extinção ondulante e subgrãos. O tamanho médio dos grãos $\bar{G}$ (onde $\bar{G} = \Sigma [\text{eixo maior} (\text{eixo menor})^{1/2} / N]$) é de 150 μm (desvio padrão $\pm 90 \mu\text{m}$) e a razão axial média (eixo maior/eixo menor, L_x/L_z), 1.5. Para um aumento no conteúdo modal de óxido de ferro, i.e., 5, 10 e 15%, o tamanho médio dos grãos passa, respectivamente, para 144 μm ($\pm 90 \mu\text{m}$), 125 μm ($\pm 69 \mu\text{m}$) e 115 μm ($\pm 74 \mu\text{m}$) e a razão axial para 1.8, 2.1 e 2.4, respectivamente. Com o aumento do conteúdo em óxido de ferro, os grãos de quartzo tornam-se mais tabulares e suas bordas maiores alinhadas paralelas à foliação (veja Fig.3.2, e Fig. 3.3 com polarizadores paralelos, para uma comparação entre a forma dos grãos e o conteúdo de óxido de ferro).

3.2.2 Domínios ricos em óxido de ferro

Camadas ricas em óxido de ferro (conteúdo em óxido de ferro acima de 25% em volume) consistem em finas placas de hematita orientadas paralelamente à foliação macroscópica. Entre concentrações de hematita, grãos tabulares e/ou lenticulares de quartzo são encontrados. Os grãos tabulares de quartzo têm razão axial média de 4:1. Suas bordas são predominantemente retas e as de maior área estão comumente

Fig. 3.2 Micrografias mostrando as variações das formas dos grãos de quartzo em função do conteúdo em óxido de ferro para diferentes domínios composicionais. (a) Domínios de quartzo (<1 % em óxido de ferro), mostrando grãos aproximadamente equidimensionais, de bordas retas e sem sinais óticos de deformação. (b) Domínios com maior conteúdo em óxido de ferro (10 - 15%), nos quais são observados apenas delgados níveis de grãos de quartzo poligonais. (c) Em domínios com conteúdo em óxido de ferro em torno de 25%, os grãos de quartzo são predominantemente tabulares. (d) Em domínios com cerca de 50% em óxido de ferro, os grãos de quartzo são caracteristicamente lenticulares (indicados pelas setas) e possuem alta razão axial (L_x/L_z).

Fig. 3.3 Micrografias com polarizadores paralelos, mostrando diferentes domínios composicionais. (a) Grãos de magnetita esparsamente distribuídos na matriz de quartzo. (b) Domínios com maior conteúdo em magnetita. Grãos mostram formas irregulares, com alguma tendência às formas mais tabulares. (c) Em domínios ricos em magnetita onde o tamanho médio dos grãos é menor, predominam grãos de magnetita com formas mais tabulares. Notar que nesses domínios grãos de hematita bordejam grãos tabulares de magnetita e tendem a se concentrar nos planos de foliação. (d) Feições típicas encontradas em domínios ricos em óxido de ferro. Grãos de magnetita residuais têm tamanho médio reduzido e as concentrações de hematita tornam-se mais espessas e contínuas. As barras de escala são iguais a 300 μm .

truncadas por porfiroclastos de magnetita ou por concentrações de hematita. (Fig. 3.2c). Internamente, não são reconhecidas nesses grãos feições óticas de deformação cristal-plástica. Grãos lenticulares de quartzo (Fig.3.2d) mostram forte orientação preferencial de forma e possuem razão axial que pode chegar a 20:1. Seus eixos maiores estão orientados paralelos à direção de extensão máxima X. Alguns grãos lenticulares exibem inclusões orientadas de hematita em forma de lâminas (em corte adquirem forma acicular). Semelhante aos grãos tabulares, em grãos de quartzo lenticulares, não são reconhecidas microestruturas óticas de deformação plástica intracristalina. Ao plotar a razão axial dos grãos de quartzo contra o conteúdo modal dos óxidos de ferro (magnetita e hematita), aparece uma correlação positiva entre esses dois parâmetros (Fig. 3.4).

Porfiroclastos de magnetita ocorrem entre concentrações de hematita. Eles possuem uma ampla faixa de tamanho e podem chegar a 5 mm de diâmetro. Grãos maiores exibem com frequência, em suas faces normais à direção de extensão máxima, grãos fibrosos e curvos de quartzo, com disposição assimétrica na forma de gancho em faces opostas (sombras de pressão) (Fig. 3.5). Os porfiroclastos são comumente tabulares, embora grãos com seções quadradas não sejam raros. Faces de maior área dos porfiroclastos paralelas à foliação são bordejadas por concentrações de placas de hematita. Sob luz refletida, porfiroclastos de magnetita mostram faixas orientadas de hematita paralelas à foliação. Essas faixas ou domínios correspondem a planos reticulares {111} ao longo dos quais a magnetita transforma-se em hematita (Lagoeiro 1998). Um microfraturamento é comumente observado nos porfiroclastos de magnetita (Fig. 3.6a-d). O microfraturamento ocorre preferencialmente ao longo das interfases {111}/(0001), magnetita/hematita, (Fig. 3.6a & b) resultantes do processo de oxidação (Capítulo 2). A forma das microfraturas reflete também a assimetria do campo de tensão local, como pode ser constatado pela presença de microfraturas em formas de cunhas (Fig. 3.6c). A cicatrização (*healing*) e o selamento (*sealing*) das microfraturas são feitos por preenchimento de grãos de quartzo fibrosos (Fig. 3.6c) e granulares (Fig. 3.6d).

Fig. 3.4 Gráfico mostrando a relação entre o conteúdo de minerais de óxido de ferro ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$) (% em volume) e a razão axial [comprimento maior (L_x) / comprimento menor (L_z)] dos grãos de quartzo, para os diversos domínios composicionais.

Fig. 3.5 Porfiroclasto de magnetita com franjas de pressão assimétricas. Grãos de quartzo fibrosos, que constituem as franjas, crescem numa trajetória curva da matriz para o porfiroclasto, adquirindo formas de ganchos invertidos em faces opostas. Notar que além da assimetria da forma e da disposição das franjas, elas desenvolvem de maneira diferenciada nas faces do porfiroclasto normais à direção de extensão máxima X. Internamente os grãos fibrosos de quartzo não mostram microestruturas óticas de deformação.

Fig. 3.6 Microfraturas em porfiroclastos de magnetita. (a) A transformação da magnetita para hematita ocorre em planos octaédricos $\{111\}$. As interfases $\{111\}/(0001)$ criadas tornam-se planos de fraqueza nos quais o microfraturamento ocorre. O movimento relativo ocorre exclusivamente nos planos de microfraturas, não havendo separação entre os fragmentos. As microfraturas são sintéticas e seus planos formam um ângulo de aproximadamente 15° com o plano de foliação (considerado como plano de cisalhamento). (b) Porfiroclasto de magnetita tabular com microfraturas paralelas à foliação. Planos de fraturas são locais de fácil penetração de fluidos, como pode ser constatado pela presença de pequenos grãos de quartzo (marcados com as setas) alinhados ao longo desses planos. (c) Microfratura em cunha em porfiroclasto de magnetita. Fragmento da esquerda separou-se, e moveu-se no sentido anti-horário (sentido de cisalhamento sinistral). Notar a presença de microfraturas antitéticas (sentido de cisalhamento dextral) ligeiramente oblíquas à foliação. As microfraturas de alto ângulo com a foliação são geralmente preenchidas por grãos de quartzo fibrosos e granulares, como visto em detalhe na figura d.

Concentrações de finas placas de hematita ocorrem ao longo dos planos de foliação, formando bandas ou camadas mais ou menos contínuas (ocasionalmente são lenticularizadas, dando à foliação um aspecto anastomótico), cuja espessura varia de uns poucos milímetros a pouco mais de 1 cm. Grãos individuais de hematita possuem formas de lâminas com planos basais (0001) dispostos paralelos à foliação. Grãos individuais mostram forte orientação preferencial de forma, com seus eixos maiores orientados paralelamente à direção de extensão máxima. Existe uma correlação inversa entre a concentração de placas de hematita e o tamanho e conteúdo em volume dos porfiroclastos de magnetita. Onde porfiroclastos de magnetita são abundantes e maiores, somente uma delgada concentração de hematita (poucos milímetros de espessura) ocorre ao longo das bordas maiores (normais à compressão máxima) dos porfiroclastos. À medida que concentrações de hematita tornam-se progressivamente mais espessas, os grãos de magnetita tornam-se mais tabulares (aumento na razão axial) e onde as mais espessas concentrações de hematita são encontradas, somente pequenos grãos tabulares de magnetita (em torno de 100 μm) estão presentes (veja Fig. 2.3 a-d & Fig.2. 4).

3.3 ESTRUTURAS DOS POROS

Imagens obtidas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) das superfícies dos grãos revelam uma variedade de topografia e poros nas suas bordas. As superfícies dos grãos de quartzo nas interfaces magnetita-quartzo (bordas de interfases) normais à compressão máxima (eixo Z do elipsóide de deformação) tendem a mostrar uma topografia mais regular, onde predominam superfícies lisas e sem poros (Fig. 3.7a & b). A morfologia dos poros, além de depender do tipo de borda em que ocorrem (se em interface ou interfase), também depende da sua orientação em relação às direções das compressões principais. Poros nas interfaces entre grãos de quartzo (junção entre dois grãos, 2jn) normais à direção de compressão intermediária (Y) geralmente mostram formas regulares com geometria bem definida (Fig.3.5c). Eles tendem a concentrar-se próximo à junção de três grãos vizinhos de quartzo (3jn). Nessas interfaces normais a

Fig. 3.7 Micrografias MEV, mostrando distribuição de poros em bordas de grãos de quartzo. (a) Detalhe do contato reto entre quartzo e magnetita. (b) Borda de quartzo lisa e sem poros, normal à direção de encurtamento máximo Z. Nas bordas normais à direção de compressão intermediária Y, poros são freqüentes e mostram formas regulares. As mais comuns são as piramidais (c) e triangulares, as quais estão marcadas pelas setas (p) na figura d. Notar a separação entre as arestas (junções triplíceis) dos grãos de quartzo (w).

Fig. 3.8 Micrografias MEV, mostrando diferentes tipos de estruturas de poros. (a) Porosidade na junção entre três grãos de quartzo. As setas indicam a abertura (w) entre os grãos. Notar as bordas lisas dos grãos de quartzo. (b) e (c) Poro na junção entre quatro grãos de quartzo (poro tetrédrico). Esses poros fazem as conexões entre os canais das junções tríplices. (d) Detalhe da borda de um grão de quartzo normal à direção de extensão máxima X. A topografia, assim como os poros dessas bordas, é tipicamente irregular.

Y, os poros são isolados e não-conectados, sendo todos facetados. Eles possuem geometria piramidal (Fig. 3.7c) ou triangular com faces curvas (Fig. 3.7d). Os poros estão conectados por canais presentes nas junções onde três grãos de quartzo estão em contato (Fig. 3.7d & 3.8a). Essas junções (tríplices) são predominantemente retas e, nas micrografias, apresentam aberturas que podem chegar a 2 μm (Fig. 3.7d, 3.8a & b). Nas junções de quatro grãos vizinhos, poros são comumente observados. Eles têm formas tetraédricas com faces ligeiramente convexas (Fig. 3.8b & c). Por outro lado, nas interfaces normais à compressão mínima (ou direção de extensão máxima X), a topografia das bordas dos grãos de quartzo é caracteristicamente irregular, assim como o são os poros (Fig. 3.8d). Sua topografia assemelha-se a um relevo do tipo 'elevações' e 'depressões'. Poros maiores possuem ocasionalmente formas semelhantes a 'cavernas'. Essas feições indicam uma grande acumulação de fase fluida nesses locais, que provavelmente não esteve em equilíbrio termodinâmico com as bordas dos grãos de quartzo, resultando na formação de poros de formas irregulares.

3.4 ORIENTAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS PREFERENCIAIS

3.4.1 Orientações dos eixos *c* de quartzo e o conteúdo de óxido de ferro

Padrões de orientações preferenciais de eixos *c* de quartzo obtidos para os tectonitos de formações ferríferas em diferentes domínios composicionais são mostrados na Fig. 3.9. Existe um marcante contraste nos padrões de eixos *c* em função do conteúdo modal de óxido de ferro nos diferentes domínios composicionais. É observado também um contraste semelhante quando eixos *c* são plotados para grãos de diferentes razões axiais (Fig. 3.10). A densidade de distribuição dos eixos *c* em todos os estereogramas é assimétrica em relação aos eixos macroscópicos da trama. Zonas de baixa densidade ocorrem em todos os estereogramas. Em domínios com conteúdo modal de óxido de ferro de 1%, eixos *c* estão concentrados em torno da direção intermediária do elipsóide de deformação (máximo em torno do eixo Y), com uma discreta tendência a se espalharem ao longo do *trend* NW-SE (Fig. 3.9a). Para um conteúdo modal de 5% em

óxido de ferro, a concentração máxima em torno do eixo Y torna-se menos marcante e uma concentração em pequeno círculo, com abertura de cerca de 35°, aparece assimetricamente em torno do polo da foliação (Fig.3.9b). Domínios com conteúdo modal de óxido de ferro de 10 e 15% (Fig. 3.9c & d) mostram padrões de eixos *c* marcados por concentrações em torno dos eixos Y; algo semelhante aos padrões encontrados para os domínios com conteúdos de 1 e 5%.

Uma mudança substancial nos padrões de orientações dos eixos *c* ocorre em domínios com conteúdo em óxido de ferro acima de 15%. Para um conteúdo modal de 20%, áreas de elevada densidade de eixos *c* tendem a ocorrer com uma leve assimetria em torno do eixo X (Fig. 3.9e), formando pequenos círculos com abertura de cerca de 30° (quadrantes NE e SW). Concentrações relativamente fracas também ocorrem fazendo um pequeno ângulo com o eixo X nos quadrantes NW-SE. A distribuição de eixos *c* em torno do eixo Y, apesar de menos densa que nos domínios com conteúdo menor em óxido de ferro, é ainda encontrada nesse domínio. No entanto, tal distribuição tende a tornar-se cada vez mais fraca com o aumento da quantidade em óxido de ferro. Em domínios com mais de 25% de óxido de ferro (Fig. 3.9f), máximos de eixos *c* a cerca de 15° do eixo X tornam-se mais proeminentes e, para quantidades ainda maiores de óxido de ferro, um máximo de concentração é visível naquela posição (Fig. 3.9g & h). Em domínios com 50% ou mais de óxido de ferro, apenas uma distribuição de eixos *c* de baixa densidade ocorre próximo ao eixo intermediário Y e máximos de eixos *c* concentram-se preferencialmente a baixo ângulo com a direção de extensão máxima X (Fig. 3.9 i).

Fig. 3.9 Tramas de eixos *c* de quartzo, determinadas para uma ampla variação de conteúdo em óxidos de ferro (a-i). Estão indicados em cada estereograma o número de grãos medidos (N), a porcentagem de óxido de ferro, tamanho médio dos grãos (G), desvio padrão (entre parenteses) e a razão axial média (Lx/Lz) dos grãos. X, e Z indicam eixos do elipsóide de deformação finita; S a foliação e L a lineação de estiramento mineral. Intervalos dos contornos iguais a 1, 2, 3, 4 e 5% por 1% de área. Em todos os estereogramas, a foliação é vertical e a lineação horizontal, coincidindo com o traço da foliação. Notar a mudança progressiva das concentrações dos máximos de eixos *c* com aumento do conteúdo em óxidos de ferro.

Fig. 3.10 Esterogramas de eixos c plotados para grãos de quartzo de diferentes razões axiais (a-g). Notar a semelhança com os padrões obtidos quando os eixos c são plotados para diferentes domínios composicionais (Fig. 3.9).

3.4.2 Relação entre a razão axial dos grãos de quartzo e o ângulo entre os eixos c e Z

Gráficos mostrando as relações entre as razões axiais (L_x/L_z , eixo maior/eixo menor) dos grãos de quartzo como função dos ângulos entre os eixos c e Z ($C^\wedge Z$), determinados em seções delgadas de quatro amostras selecionadas são apresentados na Fig. 3.11. Os pontos estão dispersos numa ampla faixa de razão axial e de valores de $C^\wedge Z$. No entanto, há uma tendência para eles concentrarem-se numa faixa de valores de razão axial situada entre 2 e 5, e valores de $C^\wedge Z$ entre 70° e 80° . Existe uma correlação direta entre as razões axiais e os ângulos dos eixos c dos grãos de quartzo com o eixo Z do elipsóide de deformação. Valores de razões axiais mais elevados são encontrados para grãos de quartzo com eixos c a alto ângulo ($> 70^\circ$) com Z . Essa tendência pode ser facilmente entendida, quando eixos c são plotados para diferentes valores de razão axial (Fig. 3.10 a-g). Para o conjunto de grãos de quartzo com razão axial igual a 1 (Fig. 3.10a), eixos c concentram-se preferencialmente em torno do eixo intermediário Y e apenas uma fraca concentração de eixos c está assimetricamente distribuída em torno do pólo da foliação. Com o aumento progressivo dos valores das razões axiais (Figs. 3.10 b-g), concentrações de eixos c em torno da direção Y tornam-se progressivamente mais fracas, enquanto máximos em torno da direção X ficam continuamente mais fortes (Figs. 3.10 c, d, e, f & g). Há somente uma discreta distribuição de eixos c nas posições intermediárias entre os dois extremos acima. A distribuição de pontos nos gráficos para razão axial e ângulo $C^\wedge Z$ reflete a mesma tendência.

Os gráficos obtidos para L_x/L_z e $C^\wedge Z$ mostram uma nuvem de pontos com um pico único no intervalo $C^\wedge Z$ de 70° - 80° . Histogramas de frequências relativas para valores de $C^\wedge Z$ de grãos com razão axial igual a 1 e na faixa de 3-5 são mostrados na Fig. 3.12. Embora as razões axiais dos grãos em diferentes intervalos de $C^\wedge Z$ variem significativamente, os histogramas mostram tendências semelhantes àquelas encontrada nos outros gráficos. Tanto grãos equidimensionais ($L_x/L_z = 1$) como grãos com valores de razão axial elevados ($L_x/L_z \geq 5$) possuem picos de frequência $C^\wedge Z$ em torno de 80° , i.e., esses grãos estão orientados com seus eixos cristalográficos c a alto ângulo com a

Fig. 3.11 Gráficos representativos de quatro amostras selecionadas, onde estão plotados as razões axiais dos grãos de quartzo (Lx/Lz) versus os ângulos dos eixos c com a direção de encurtamento máximo Z (C^Z).

Fig. 3.12 Histogramas mostrando as frequências relativas das amostras selecionadas, para as quais foram plotados as razões axiais versus os ângulos entre os eixos c e Z (a-d). Em (e) e (f) são mostrados histogramas de frequências relativas para C^Z determinados em grãos com razões axiais (Lx/Lz) 1 e 5, respectivamente.

direção de encurtamento máximo (eixo Z) (Compare as Fig. 3.9a & i, Fig. 3.10a & f, Fig. 3.11 & Fig. 3.12d & f).

3.5 INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO

3.5.1 Mecanismos de desenvolvimento das orientações cristalográficas preferenciais

Microestruturas observadas nos tectonitos estudados indicam a dissolução-precipitação por pressão como o principal mecanismo de deformação. O mecanismo de produção de orientações cristalográficas preferenciais em grãos de quartzo por dissolução-precipitação envolve certas orientações cristalográficas, dissolvendo mais rápido e desenvolvendo mais lentamente, e outras orientações, dissolvendo menos e crescendo mais rapidamente. Padrões de eixos c determinados em diferentes domínios (bandas com diferentes conteúdos modais em óxido de ferro) indicam que a orientação cristalográfica inicial dos grãos tem forte influência na dissolução do quartzo (Fig. 3.13a). Em domínios quase que exclusivamente constituídos por quartzo ($\leq 1\%$ em volume de óxido de ferro), grãos possuem padrões de eixos c com máximos em torno do eixo intermediário Y. Nesses domínios, os grãos de quartzo, com faces prismáticas $(10\bar{1}0)$ a alto ângulo com a direção de encurtamento máximo ($C^{\wedge}Z$ a 80°), possuem razão axial em torno de 1 e parecem ser mais resistentes à dissolução do que grãos com eixos c a baixo ângulo com o eixo Z (Fig. 3.13b-1). Todos os domínios de quartzo ($\sim 1\%$ vol. de óxidos de ferro) apresentam o mesmo padrão de distribuição de eixos c , sugerindo que, nesses domínios, grãos têm orientações cristalográficas que não são favoráveis à dissolução (eixo c a alto ângulo com a direção de encurtamento máximo Z). As baixas taxas de dissolução para os grãos de quartzo com eixos c a alto ângulo com o eixo Z resultam na preservação das camadas de quartzo. A fraca distribuição de eixos c de quartzo a baixo ângulo com a direção Z indica que grãos com essa orientação são mais favoráveis à dissolução e, portanto, dissolvem mais rápido do que grãos com eixo c a alto ângulo, com a direção de encurtamento máximo (Fig. 3.13b-2 & b-3). Isso

Fig. 3.13 Desenho esquemático, mostrando faces e direções cristalográficas em um cristal típico de quartzo- α . (a) Projeções do cristal de quartzo- α , nas quais são mostradas faces e direções cristalográficas e as principais direções de deslizamento intracristalino. m indica planos prismáticos $(10\bar{1}0)$; r e z indicam romboédros positivo $(10\bar{1}1)$ e negativo $(01\bar{1}1)$, respectivamente. Na projeção de mesma área do hemisfério superior mostrada no diagrama da direita, os pólos dos planos cristalográficos estão representados por pontos e as direções cristalográficas por x 's. (b) Desenho esquemático mostrando orientações dos cristais (1-3) em relação à direção de encurtamento máximo Z (setas oblíquas em negrito). Em (1) está representado um cristal com eixo c normal a Z , i.e. planos prismáticos m normais à direção de compressão máxima. Essa é a orientação mais resistente à dissolução. (2) mostra cristal com plano romboédrico z normal a Z , representando uma orientação intermediária de resistência à dissolução. Nesse caso, o eixo c faz um ângulo entre 45° e 55° com a direção de encurtamento máximo Z . Em (3) é mostrado um cristal orientado com eixo c paralelo a Z . Essa é a orientação de menor resistência à dissolução.

causa um decréscimo na proporção em volume dos grãos de quartzo com direções de taxas de dissolução mais rápidas paralelas à direção de encurtamento máximo (eixo *c* na direção de encurtamento máximo *Z*) e um aumento na proporção em volume de grãos desfavoravelmente orientados para a dissolução, i.e., com faces prismáticas a alto ângulo com *Z* (eixo *c* a alto ângulo com *Z*).

Nos domínios de óxido de ferro, grãos de quartzo com razão axial elevada (≥ 4) mostram padrões de eixos *c* muito distintos (Fig. 3.10). Eixos *c* concentram-se assimetricamente em torno da direção de extensão máxima (eixo *X*). De um modo semelhante aos domínios de quartzo, grãos têm planos prismáticos orientados a alto ângulo com a direção de compressão máxima e, portanto, com orientações desfavoráveis à dissolução. Mas, à diferença dos domínios de quartzo, grãos lenticulares de quartzo nos domínios de óxido de ferro não parecem resultar de dissolução, porque possuem orientações que não são favoráveis à dissolução. Tais grãos lenticulares, com eixos *c* orientados na direção de extensão máxima *X*, são interpretados como precipitados a partir de soluções ricas em sílica, e desenvolvidos com plano basal (0001) normal à direção de extensão máxima (eixo *c* na direção de *X*) (Fig. 3.14). Inclusões fluidas alinhadas e dispostas ao longo de planos cristalográficos, inclusões sólidas de hematita orientadas segundo o eixo maior dos grãos lenticulares de quartzo (com razão axial que pode chegar a 20:1, sem apresentar qualquer feição ótica de deformação plástica intracristalina) e a marcante orientação preferencial dos eixos *c* (Fig. 3.10d-f), constituem evidências que suportam a precipitação desses grãos e seu crescimento orientado na direção da extensão máxima *X*. A história de deformação não coaxial dessas rochas levou ao desenvolvimento de orientações preferenciais (cristalográfica e de forma), caracterizadas por uma simetria não-ortorrômbica, produzida por sucessivos incrementos de deformação (apagando os vestígios dos incrementos anteriores).

O mecanismo de desenvolvimento de orientação cristalográfica preferencial por dissolução-precipitação foi inicialmente proposto por Tullis (1989) e Power & Tullis (1989). O modelo proposto por esses autores considera a anisotropia das taxas de dissolução e crescimento como função da orientação cristalográfica dos grãos, aliada a

Fig. 3.14 Modelo para precipitação de grãos lenticulares de quartzo. A sílica dissolvida (representada por círculos) é reprecipitada em torno de núcleos orientados de pequenos grãos de quartzo. Os grãos crescem por adição de material em solução ao longo de planos basais (0001) normais à direção de extensão máxima X (eixo c normal à direção de encurtamento máximo Z). As setas no interior do grão lenticular indicam a direção de transporte e, por consequência, a direção de crescimento. A taxa de crescimento dos grãos é maior na direção cristalográfica c e menor na direção ortogonal (paralela a Z). As linhas pontilhadas indicam inclusões fluidas, presentes principalmente ao longo de planos basais (0001). Elas marcam planos de crescimento dos grãos.

interação entre esses parâmetros e a tendência para mudança de forma dos deformados sob tensão diferencial. As evidências disponíveis e as teorias de dissolução e crescimento dos cristais sugerem que, para o quartzo, faces que dissolvem mais rápido também desenvolvem mais rápido. Isso pode ser devido em parte ao fato de que planos reticulares basais de quartzo (0001) são planos de maior densidade de íons oxigênio, os quais podem ser melhor descritos como regiões com alto grau de desordem estrutural, onde um grande número de ligações químicas não estão satisfeitas. Tais planos basais, com alta densidade de discordâncias (e.g. Rubie 1986), são regiões de alta energia de superfície. Sob condições hidrotermais componentes da fase fluida (e.g. OH^- e/ou H_2O polarizada) são estruturalmente incorporados ou ‘dissolvidos’ nas bordas dos grãos e podem formar uma camada eletricamente carregada, satisfazendo parte da carga requerida nessas bordas. O efeito dessa delgada camada, dissolvida nas bordas dos grãos, na difusão de íons ao longo de suas bordas, não está ainda totalmente compreendido. No entanto, acredita-se que espécies aquosas dissolvidas podem promover a difusão ao longo das bordas de grãos (*grain boundary diffusion*) pela propriedade que aquelas espécies têm de compensar cargas não-satisfeitas. Portanto, as espécies presentes na fase fluida tendem preferencialmente a ser incorporadas aos planos basais (0001), auxiliando a difusão de íons nessas bordas (Fig. 3.15). Assim, a dissolução (grãos orientados com planos basais normais à direção de compressão máxima) e o crescimento (planos basais (0001) normais à direção de compressão mínima) serão mais rápidos paralelo à direção cristalográfica c (Fig. 3.15a). Além do mais, o quartzo apresenta anisotropia reticular para taxas de difusão. Elas são mais rápidas em paralelo ao eixo cristalográfico c (Brady 1993). Isso pode ser visualizado quando a estrutura do quartzo é projetada ao longo do plano basal (0001) (Fig. 3.15b). Nessas projeções, é possível notar a existência de “canais” paralelos a $[0001]$, os quais podem servir como vias de taxas mais elevadas de difusão.

Fig. 3.15 Estrutura de um cristal de quartzo- α (SiO_2). (a) Projeção paralela ao eixo cristalográfico c [plano prismático $m(10\bar{1}0)$]. Notar o arranjo em camadas paralelas a (0001) dos íons oxigênio. (b) Projeção da estrutura ortogonal ao eixo c [projeção basal (0001)]. Notar a existência de “canais” paralelos ao eixo c [0001].

3.5.2 Dissolução nas bordas das interfases quartzo/óxido de ferro

Observações em rochas deformadas (e.g. Schwarz & Stöckhert 1996) têm demonstrado que a presença de uma segunda fase, especialmente filossilicatos (micas e minerais de argila), aumenta consideravelmente a dissolução do quartzo. A dissolução ocorre nas interfases entre planos (001) de micas e bordas de grãos de quartzo normais à tensão compressiva máxima. Mas, ao contrário do que tem sido pensado, essa não é uma propriedade exclusiva dos minerais com estrutura em camadas. Estudos experimentais de dissolução por pressão (Spiers & Schutjens 1990; Hickman & Evans 1995) mostraram que a dissolução é promovida quando minerais de sal de rocha são comprimidos por metais e sílica (incluindo vidro normal), embora esses materiais tenham estruturas completamente diferentes dos filossilicatos. Nos tectonitos de formação ferrífera estudados, o truncamento abrupto de grãos de quartzo quando em contato com óxidos de ferro (magnetita e hematita) indica que, além do controle cristalográfico, a presença dos óxidos de ferro tem um papel determinante na dissolução do quartzo. Bordas de grãos de quartzo nas interfases quartzo/magnetita normais à direção de encurtamento máximo são caracterizadas por apresentarem superfícies lisas e sem poros (Fig.3.7a & b). A ausência de poros nas bordas dos grãos de quartzo em contato com grãos de magnetita sugere a presença da fase fluida na forma de delgados filmes contínuos ao longo dessas interfases. A magnetita influi no comportamento da fase fluida, fazendo com ela seja distribuída na forma de um delgado filme contínuo (*wetting*) nas interfases. De um modo semelhante às micas, os óxidos de ferro podem ter a propriedade de reter uma quantidade relativamente grande de fluido nas interfaces com grãos de quartzo, mesmo que essas superfícies sejam normais à tensão compressiva máxima. Assim, as bordas de interfases são locais preferenciais de dissolução do quartzo e também regiões nas quais as taxas de difusão são maiores. Portanto, além da orientação cristalográfica favorável dos grãos de quartzo, a presença de fluidos retidos nas bordas de interfases normais à tensão compressiva máxima intensifica a dissolução do quartzo. O transporte do material dissolvido nessas bordas suportadoras de tensão (*stress-supported boundaries*) é feito

por difusão de íons através da delgada camada de fluido estático, das bordas normais à compressão máxima para bordas normais à compressão mínima.

A ausência de poros nas bordas de interfases quartzo/magnetita indica que estas superfícies têm propriedades muito distintas das interfaces quartzo/quartzo. Tais propriedades podem estar relacionadas ao efeito dos óxidos de ferro no comportamento dos fluidos na interfase óxido de ferro/quartzo, fazendo com que a fase fluida fique retida nesses locais na forma de delgados filmes contínuos (*wetting behavior of iron oxide*). Os filmes de fluido nessas bordas possuem propriedades termodinâmicas muito distintas da fase fluida em outras bordas do agregado. Além do mais, esse tipo de comportamento (*wetting*) é controlado cristalograficamente (além de depender também da composição da fase fluida). Isso está consistente com as observações de que a dissolução ocorre em planos basais (0001) dos grãos de quartzo em contato com os planos octaédricos {111} da magnetita, ambos planos de maior densidade de íons oxigênio. O comportamento distinto da fase fluida nas superfícies entre as duas fases pode ser devido ao fato de que as bordas dos dois minerais em contato são planos reticulares com alta densidade íons O^{2-} , tanto nas magnetitas {111} quanto no quartzo (0001), consistindo, portanto, em regiões com elevado número de ligações químicas não satisfeitas. A água polarizada da fase fluida, em contato com tais planos, pode então ser mais facilmente adsorvida na superfície da magnetita, neutralizando parte das ligações químicas não satisfeitas, sendo então incorporada nos planos cristalográficos {111} como água estruturada. Planos basais de quartzo (0001) possuem também densidade elevada de íons oxigênio e, portanto, têm uma grande afinidade química com as espécies relacionadas à água estruturada. Conseqüentemente, esses elementos podem ser facilmente difundidos no retículo do quartzo, particularmente na direção cristalográfica paralela ao eixo *c* (direção de taxa de difusão mais rápida), promovendo a dissolução ao longo dos planos basais.

A anisotropia de energia interfacial em agregados poliminerálicos também deve ser considerada nesses casos. Considera-se que a anisotropia da energia interfacial em agregados poliminerálicos produz desvios significativos na distribuição da fase fluida ao longo das bordas dos grãos, diferente da distribuição prevista pela teoria do

equilíbrio isotrópico (sob tensão hidrostática em agregados monominerálicos, a fase fluida é distribuída isotropicamente nas bordas dos grãos). Walff & Faull (1992) demonstraram que anisotropia de energia interfacial pode produzir distribuição de fluidos em poros conectados em determinadas bordas de grãos (e.g. junção de três grãos) e em poros isolados ou não conectados em outras bordas (e.g. junção entre dois grãos, ou interfaces). A distribuição de fluidos nas bordas dos grãos e o grau de sua conectividade podem também estar relacionados à natureza das interfaces entre os minerais. Alguns tipos de interfaces, tais como quartzo/óxido de ferro e quartzo/mica, têm propriedades que resultam na distribuição de fluidos na forma de delgado filmes contínuos, enquanto outras interfaces não favorecem tal tipo de distribuição, tal como é o caso das interfaces quartzo/quartzo.

É importante notar que a presença de uma segunda fase em grande volume cria uma grande quantidade de bordas de interfases (quartzo/óxido de ferro). Portanto, o grande conteúdo de óxidos de ferro em certos domínios pode diminuir as taxas de migração das bordas dos grãos (*grain boundary migration*, GBM), mas terá pouco efeito nas taxas de difusão ao longo de suas superfícies (*surface diffusion*) (Ricoult & Kohlstedt 1983). O efeito da presença da fase secundária, i.e., óxido de ferro, pode inibir a migração das bordas dos grãos devido a redução nas taxas de difusão na direção normal às superfícies entre as fases, e conseqüentemente desacelerando as taxas de crescimento naquela direção (e.g. Joesten 1983; Rutter 1984; Shimamoto & Logan 1986; Olgaard & Evans 1988). Portanto, as taxas de difusão de superfície podem ser maiores do que as taxas de migração de borda (*grain boundary diffusion*), favorecendo, dessa forma, o transporte ao longo das superfícies dos grãos (*surface diffusion*). Medidas de taxas de difusão de borda e de superfície em experimentos com agregado de calcita (Farver & Yund 1996), na presença de uma segunda fase (na maior parte micas e sulfetos), indicam que taxas de difusão nas superfícies dos grãos são maiores do que as taxas de difusão das suas bordas. Entretanto, na ausência de fluidos interconectados, a difusão de borda de grão (*grain boundary diffusion*) dominará o transporte global de matéria por difusão (*bulk diffusional mass transport*), o que não parece ser o caso para o agregado de grãos magnetita-quartzo em estudo.

3.5.3 Distribuição da fase fluida e transporte de matéria

Distribuição de fluidos nas bordas dos grãos

A distribuição e o grau de conectividade dos poros em agregados policristalinos podem ser quantificados pelo ângulo diedro ou de “molhamento” (*wetting*) θ . θ pode ser definido como ângulo formado pelas faces de dois grãos adjacentes em contato com a fase fluida (Fig. 3.16a) e pode ser calculado pela expressão,

$$\theta = 2 \arccos (\gamma_{ss}/2\gamma_{sf}) \quad (1)$$

onde γ_{ss} e γ_{sf} representam a energia interfacial sólido-sólido (energia de borda de grão) e energia interfacial sólido-fluido, respectivamente (Watson 1982; Watson & Brenan 1987; Lee *et al.* 1991; Farver & Yund 1992). Para um valor de $\theta = 60^\circ$ ocorre a transição entre microestruturas de bordas de grãos molhada (*wetted*) e não-molhada (*nonwetted*) para materiais com fração de volume de fluido $< 1\%$ (von Bargen & Waff 1986). Existem três tipos de morfologia na distribuição de fluidos para sistemas fluido-rocha previsto pelo ângulo θ . Quando $\theta = 0^\circ$, fluido está presente em todas as bordas dos grãos e estas ficam essencialmente envolvidas pela fase fluida. Essa é um tipo de situação que nunca foi encontrada em materiais geológicos. Para $0 < \theta < 60^\circ$ (*wetted*), fluidos residem em canais nas junções de três grãos (*grain edge channels*), formando uma rede de canais interconectados, embora poros também ocorram isoladamente (não-conectados) na interface entre dois grãos (Fig. 3.16b). Quando $\theta > 60^\circ$ (*nonwetted*), a fase fluida não está conectada e ocorre como poros isolados na junção entre quatro grãos com faces retas ou convexas (Fig. 3.16c). Fluidos presentes nas junções entre três grãos são segregados na forma de discretas inclusões fluidas com forma elipsoidal (*football-shaped fluid inclusions*). Experimentalistas determinam o ângulo diedro θ em micrografias MEV de seções polidas. Embora no presente trabalho o ângulo θ não tenha sido determinado, as observações da geometria e a distribuição dos poros

Fig. 3.16 Diagrama esquemático, mostrando a geometria das bordas de grãos e as estruturas dos poros (após Toramaru & Fuji 1986; Watson & Brennan 1987; Lee et al. 1991; Farver & Yund 1992). (a) O ângulo diedro θ é definido como ângulo formado entre as bordas de dois grãos adjacentes em contato com a fase fluida. O valor de θ é determinado pela razão entre as energias interfaciais sólido-fluido (γ_{sf}) e sólido-sólido (γ_{ss}). (b) Distribuição da fase fluida para $0^\circ < \theta < 60^\circ$ (wetted microestrutura ou microestrutura molhada). A fase fluida reside nas junções entre três grãos adjacentes (junções triplíceis 3jn ou arestas) e sua conexão com outras junções é feita através de poros tetraédricos de faces côncavas entre quatro grãos adjacentes (4jn). As interfaces entre dois grãos adjacentes não estão molhadas e a fase fluida está restrita a poros isolados, cujas formas assemelham-se a pequenos discos (indicados na figura como inc fl bg ou inclusões de bordas de grãos). (c) Microestruturas não-molhadas resultam quando $\theta > 60^\circ$. A distribuição global da fase fluida restringe-se a poros isolados nas junções entre quatro grãos (4jn), as quais possuem formas de tetraedros, cujos lados tendem a ser retos ou convexas. Nas junções triplíceis (3jn), poros são segregados como discretas inclusões elipsoidais (football-shaped fluid inclusions) (indicado na figura como inc fl 3jn). De uma maneira semelhante, nas interfaces entre dois grãos adjacentes, a fase fluida está confinada em poros isolados (inc fl bg).

permitiram fazer algumas considerações sobre a distribuição e conectividade da fase fluida no sistema de poros das bordas dos grãos. Nas interfaces entre grãos de magnetita e quartzo (normais à compressão máxima), poros estão ausentes, sugerindo a existência de filmes contínuos de fluidos nas bordas entre as fases (Fig. 3.7a & b). Aberturas são comumente encontradas nas junções entre três grãos (Fig. 3.8a & b) e parecem formar uma rede espacial de poros interconectados nas junções entre quatro grãos (Fig. 3.8b & c). Nas interfaces entre dois grãos de quartzo, poros ocorrem isoladamente e não estão interconectados (Fig. 3.7b & c). A distribuição dos poros também depende da orientação das bordas em relação às direções das compressões principais. Poros tendem a ser mais raros nas interfaces quartzo/quartzo normais à compressão máxima. Nas interfaces normais à compressão intermediária, são mais comuns e mais regulares na forma, mas ocorrem isoladamente. Nas interfaces quartzo/quartzo normais à compressão mínima, a topografia das bordas dos grãos é tipicamente irregular, os poros são maiores que os das outras interfaces e caracteristicamente irregulares (Fig. 3.8d).

Transporte de matéria

Resultados obtidos pela observação direta (MEV) da porosidade indicam que a transferência de matéria (material dissolvido transportado via fase fluida) ocorre exclusivamente por difusão ao longo das bordas dos grãos, uma vez que as taxas de difusão intracristalina (*lattice ou volume diffusion*), nessas rochas deformadas sob condições metamórficas de fácies xisto-verde, são presumivelmente muito baixas ou desprezíveis. No caso em que filmes de fluidos contínuos estão presentes, o transporte ao longo das bordas dos grãos pode ser significativamente acelerado, como é o caso das bordas de interfases magnetita/quartzo estudados. O transporte é feito por difusão de íons através de filmes de fluido estáticos de alta difusividade ao longo das bordas magnetita/quartzo, e também através de fluidos estáticos presentes em canais interconectados nas junções entre grãos de quartzo. Experimentos de difusão em agregados de quartzo (Farver & Yund 1992) demonstraram que amostras com

microestruturas molhadas (*wetted*) (poros interconectados) proporcionam difusividade global (*bulk diffusivities*) da ordem de 4 a 5 vezes maior do que em amostras com microestruturas não molhadas (*nonwetted*) (poros isolados não conectados). Acredita-se que o aumento na taxa de difusão é devido a uma mudança no mecanismo de transporte dominante. Bordas magnetita/quartzo 'molhadas' por fluido aquoso podem conter filmes de fluidos com marcantes propriedades de transporte e essas propriedades, por sua vez, podem exercer uma profunda influência na cinética dos processos de dissolução-precipitação intergranulares. Nas interfaces quartzo/quartzo molhadas por fluidos ($0 < \theta < 60^\circ$), difusão iônica ocorre ao longo de canais interconectados (junções entre três e quatro grãos), enquanto em amostras com interfaces 'não molhadas' por fluidos ($\theta > 60^\circ$) o transporte do material dissolvido é restrito a difusão ao longo da junção entre dois grãos através de poros não conectados, tendo, portanto, taxas de difusão mais baixas que nas outras bordas.

3.6 IMPLICAÇÕES E CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo indicam que, nos tectonitos de formação ferrífera deformados em condições crustais superiores (baixa temperatura e alta taxa de deformação) e na presença de fase fluida intergranular, a dissolução-precipitação por pressão (*pressure solution*) foi o principal mecanismo de deformação. Esse estudo mostra também que orientações cristalográficas preferenciais (OCPs) de eixos *c* de quartzo não são um argumento exclusivo para fluência de discordâncias (*dislocation creep*) em agregados de grãos de quartzo. O mecanismo de desenvolvimento de OCPs, envolvendo dissolução e crescimento anisotrópico de grãos de quartzo, é proposto para a formação dos padrões de orientações preferenciais de eixos *c* observados nessas rochas. Grãos de quartzo com orientações desfavoráveis à dissolução representam a trama residual onde máximos de eixos *c* ocorrem a alto ângulo com o eixo Z (orientações mais resistentes à dissolução), particularmente em concentrações em torno da direção Y. Por outro lado, grãos de quartzo com razões axiais elevadas possuem eixos cristalográficos *c* concentrados assimetricamente em torno do eixo X e

representam grãos crescidos com eixos c orientados na direção de extensão máxima X . Esses grãos foram formados por precipitação a partir de soluções ricas em sílica e óxido de ferro, podendo ter sido desenvolvidos inicialmente a partir de pequenos núcleos de quartzo, não dissolvidos, orientados com plano basal normal à direção de extensão máxima X (ou de compressão mínima σ_3). Concentrações de eixos c em torno do polo da foliação são escassas indicando que grãos com essa orientação são mais facilmente dissolvidos e portanto tendem a desaparecer com o progresso da dissolução. Isso certamente reforça as evidências e dá suporte a teoria que prediz que faces que dissolvem mais rápido devem também crescer mais rápido.

Um outro importante resultado desse estudo consiste no efeito da presença do óxido de ferro na dissolução do quartzo. Estudos anteriores demonstraram claramente que, na presença de uma segunda fase, particularmente micas, a dissolução do quartzo é significativamente facilitada. Esta propriedade tem sido atribuída a capacidade dos filossilicatos de reter água adsorvida, mesmo quando sob grandes tensões compressivas normais às suas bordas. O presente estudo mostra que essa não é uma propriedade exclusiva de minerais com estruturas em folhas. Embora a magnetita tenha estrutura cristalina completamente diferente, o mesmo efeito é observado na dissolução do quartzo.

O estudo das microestruturas e das orientações cristalográficas de eixos c de quartzo em rochas de formações ferríferas ricas em magnetita, deformadas sob condições de metamorfismo de fácies xisto-verde, resultou nas seguintes conclusões.

(1) Grãos de quartzo dissolvem mais facilmente para orientações cristalográficas nas quais os eixos c estão orientados a pequenos ângulos com a direção de encurtamento máximo Z . As orientações mais resistentes à dissolução são aquelas nas quais os eixos c estão orientados a alto ângulo com a direção Z , i.e., a pequeno ângulo com o eixo Y .

(2) O material resultante da dissolução dos grãos de quartzo é precipitado, resultando na formação de grãos lenticulares que crescem mais rápido quando seus eixos c estão orientados na direção de estiramento máximo (eixo X). Portanto, máximos de concentração de eixos c para esses grãos são encontrados em torno do eixo X .

(3) Além da influência da orientação cristalográfica, bordas de interfaces magnetita/quartzo normais à compressão máxima são locais preferenciais de dissolução do quartzo e também locais onde as taxas de difusão são mais elevadas (transporte através de filmes de fluido contínuos). A presença da magnetita proporciona a retenção da fase fluida aquosa nessas bordas (*enhancing the wetting behavior*), intensificando a dissolução do quartzo nesses locais. Esse tipo de comportamento é controlado cristalograficamente (mais favorável quando planos reticulares de mais alta densidade atômica estão em contato), o que está consistente com as observações que a dissolução é mais favorável nas bordas entre planos cristalográficos octaédricos {111} da magnetita e basais (0001) do quartzo.

VARIAÇÕES DAS ORIENTAÇÕES PREFERENCIAIS DOS EIXOS C DE QUARTZO EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO EM HEMATITA

4.1 INTRODUÇÃO

Orientações cristalográficas preferenciais (OCPs) têm sido reconhecidas em uma grande variedade de tectonitos, da crosta ao manto superior. Em associação com outras feições, OCPs podem ser usadas para inferir a contribuição relativa das deformações coaxial e não coaxial (e.g. Schmid & Casey, 1986) e o sentido do cisalhamento (e.g. Simpson & Schmid, 1983). As OCPs podem também fornecer informações sobre temperatura e taxa de deformação. No entanto, a interpretação das condições de deformação depende da compreensão dos processos envolvidos na formação das orientações cristalográficas preferenciais.

Diversas famílias de sistemas de deslizamento intracristalino já foram determinadas para o quartzo e a ativação de cada uma dessas famílias implica diferentes condições físicas e químicas do ambiente geológico de deformação. Muitas análises de OCPs em quartzo têm assumido que elas são resultantes de rotações externas que acompanham o deslizamento intracristalino. Os padrões de OCPs produzidos dependerão, portanto, do sistema de deslizamento dominante e da tensão crítica de cisalhamento (*critical resolved shear stress*, ou CRSS) para cada sistema, que por sua vez, depende da temperatura (e.g. Tullis *et al.* 1973), do conteúdo de água (Griggs & Blacic 1965; Tullis & yund 1980; Linker *et al.* 1984; Paterson 1986; Carter *et al.* 1990; Dewers & Hajash 1995 ;Wintsch *et al.* 1995) e da taxa de deformação. Entre esses parâmetros a temperatura é considerado o mais importante fator que controla a CRSS nos sistemas de deslizamento do quartzo (Hobbs 1985). Um exemplo pode ser dado para a mudança de sistema deslizamento, de basal <a> para prisma <a> com o aumento de temperatura. O mecanismo de mudança de sistema de deslizamento é usualmente explicado pela diminuição da CRSS no sistema de deslizamento prisma <a> a

temperaturas mais altas, facilitado pela ação da água que, a temperaturas mais elevadas, difundem no retículo do quartzo, substituindo ligações fortes Si-O por ligações mais fracas Si-OH:OH-Si (Grigs & Blacic 1965). A difusão reticular de moléculas de água torna-se mais rápida a temperaturas mais elevadas e o sistema de deslizamento prisma <a> pode ser mais suscetível ao efeito enfraquecedor da água do que o sistema basal <a>.

Diversos modelos tem sido usados com o intuito de prever a formação de OCPs resultantes de diferentes geometrias de deformação. O modelo de Taylor-Bishop-Hill (TBH) assume a deformação como homogênea e uma plasticidade perfeita dos cristais, considerando a existência de cinco sistemas de deslizamento independentes (e.g. Lister 1977, Lister *et al.* 1978, Lister & Hobbs 1980) para manutenção da coesão entre os grãos (*'full constraints' model*). Simulações de trama com base nesse modelo indicam que, por causa do limitado número de sistemas de deslizamentos disponíveis e de suas relativas disposições, os eixos cristalográficos de grãos individuais do agregado deformado tendem a rotacionar para orientações especiais relativas ao quadro cinemático imposto, resultando na formação de orientações preferenciais. No entanto, em minerais de baixa simetria, como é o caso dos silicatos, um número menor de sistemas de deslizamento são ativados e problemas referentes a espaço são acomodados por deformação do retículo, e.g. kinking, microfraturamente e, a temperaturas mais altas, recristalização dinâmica. Mais recentemente, Wenk *et al.* (1989) propuseram um modelo visco-plástico e auto-consistente no qual a deformação heterogênea e a sua dependência é permitido. Embora tal modelo prediz muitos padrões de OCPs para agregados de grãos não recristalizados, ele não prediz um padrão de OCP comum em tectonitos naturais, o qual consiste em máximo de eixos c em torno da direção intermediária do elipsóide de deformação.

Não há ainda consenso na literatura se os processos que controlam o desenvolvimento de OCPs em quartzo recristalizado em muitos tectonitos sejam os mesmos que controlam o desenvolvimento de OCPs de grãos não-recristalizados. Alguns autores (e.g. Lister & Price 1978) acreditam que os mecanismos de formação de OCPs em agregados recristalizados podem ser previstos pelos modelos propostos

para o deslizamento intracristalino. Outros sugerem que a migração de bordas de grãos induzidas pela deformação (*strain-induced grain boundary migration*) produz padrões de OCPs diferentes daqueles produzidos por deslizamento intracristalino (e.g. Green *et al.* 1970), uma vez que migração de bordas de grãos (*grain boundary migration*, GBM) permite que algumas orientações desenvolvam às custas de outras. Karato (1987, 1988), estudando agregados de olivinas, e Hirth & Tullis (1992) e Gleason *et al.* (1993), agregados de quartzo, demonstraram que os mecanismos de recristalização dinâmica variam com a temperatura, conteúdo em H₂O e taxa de deformação, e que OCPs dependem dos mecanismos de recristalização. No entanto, não há ainda consenso sobre a maneira como a recristalização dinâmica afeta o desenvolvimento das OCPs. Ela pode preservar ou mesmo reforçar alguns padrões ou parte de padrões de OCPs, através do consumo de orientações não favoráveis ao deslizamento intracristalino. Grãos desfavoravelmente orientados para o deslizamento intracristalino podem acumular alta densidade de discordâncias, sendo removidos ou consumidos por grãos vizinhos com baixa densidade de discordâncias e, portanto, de menor energia de deformação (Jessel 1986). GBM causa a substituição de grãos desfavoráveis à deformação por deslizamento intracristalino (*'hard' grains*) por grãos mais macios ou favoráveis ao deslizamento (*'soft' grains*). No entanto, o oposto também tem sido relatado. Grãos orientados desfavoravelmente ao deslizamento (*hard grains*), i.e., grãos com eixos *c* na direção da tensão compressiva máxima, podem ter menor densidade de discordâncias, e, portanto, menor energia de deformação, do que grãos com outras orientações (*soft grains*). Conseqüentemente, a deformação por deslizamento intracristalino é concentrada nos grãos favoravelmente orientados (*'soft' grains*), os quais terão maior densidade de discordâncias e por conseguinte maior energia de deformação. Esses grãos são então substituídos ou consumidos pelos grãos com menor energia de deformação (grãos desfavoravelmente orientados para o deslizamento intracristalino), levando a uma concentração dos eixos *c* em torno da direção da compressão máxima (Gleason *et al.* 1993). Estudos experimentais têm mostrado que as duas possibilidades acima descritas são possíveis. No entanto, grande parte do entendimento dos processos de desenvolvimento de OCPs vem de resultados

experimentais em agregados monominerálicos. Assim, em rochas poliminerálicas deformadas, o desenvolvimento de OCPs pode ser mais complexo, pois depende do conhecimento da história da deformação, que, na maioria dos casos, não é completamente conhecida.

Tem havido um grande debate na literatura geológica sobre a influência da presença de uma segunda fase nos mecanismos de deformação e no desenvolvimento de OCPs, particularmente em quartzo, um mineral abundante nas rochas crustais e, portanto, um controlador da reologia da crosta. Vários estudos têm relatado a influência dos filossilicatos na deformação do quartzo por dissolução-precipitação por pressão em quartzitos deformados, mas tem sido pouco estudada sua influência no desenvolvimento das OCPs. Observações experimentais demonstram que a presença de uma segunda fase diminui a mobilidade das bordas dos grãos (Rutter 1984; Olgaard & Evans 1988), mas tem pouco efeito na difusão ao longo de suas superfícies (Riccoult & Kohlstedt 1983). Portanto, a presença de uma segunda fase pode inibir a GBM, resultando num aumento da participação de outros mecanismos de recristalização, ou mesmo favorecendo a deformação por dissolução-precipitação, caso haja fase fluida presente ao longo das bordas de grãos, o que pode causar a remoção de algumas orientações favoráveis à dissolução. O efeito inibidor da presença de uma segunda fase na GBM pode ter um papel importante na recristalização dinâmica do quartzo e, conseqüentemente, nos processos controladores das OCPs em agregados de minerais. Como sugerido por Lister & Price (1978), nos casos em que o deslizamento intracristalino é o principal mecanismo de deformação em grãos recristalizados, as OCPs desses grãos podem ser previstas com sucesso pelo modelo de deslizamento. Mas, nos casos em que a GBM induzida pela deformação seja significativa na recristalização dinâmica dos grãos de quartzo, permitindo que algumas orientações desenvolvam às custas de outras, o desenvolvimento de OCPs não pode mais ser previsto pelo modelo de deslizamento (Green *et al.* 1970). A GBM induzida pela diferença de energia de deformação armazenada em grãos adjacentes resulta em OCPs diferentes daquelas produzidas por deslizamento. Portanto, a compreensão dos processos de formação das OCPs depende da identificação dos mecanismos de

recristalização, que, por sua vez, depende da temperatura, conteúdo de água, taxa de deformação e da presença de uma segunda fase mineral (Karato 1987, 1988; Gleason *et al.* 1993). Dessa forma, a GBM, induzida pela deformação, forma padrões de OCPs devido ao crescimento preferencial de grãos desfavoravelmente orientados para o deslizamento intracristalino e, portanto, com baixa energia de deformação. Por conseguinte, OCPs de grãos recristalizados diferem significativamente das OCPs de grãos não-recristalizados. De maneira oposta, grãos recristalizados através de mecanismos que envolvem formação e rotação progressiva de subgrãos, com pequena participação de GBM, terão OCPs herdadas dos grãos originais deformados.

No presente estudo, padrões de eixos *c* de quartzo foram determinados em diversas amostras de tectonitos de formação ferrífera (constituídos essencialmente por quartzo e hematita) coletados no setor NE da Serra do Curral (Piedade). As amostras foram selecionadas de acordo com o conteúdo em volume de hematita presente nas diferentes bandas ou domínios composicionais (que variam de acordo com a proporção quartzo/hematita). Camadas com 10, 25 e 50 % vol. de hematita foram selecionadas para medida de orientação dos eixos cristalográficos *c* de quartzo. Para cada grão, além do eixo *c*, foram tomados a razão axial e o ângulo que seu eixo maior faz com a foliação macroscópica. Os resultados e as discussões desse estudo são apresentados em três partes principais. Na primeira, são apresentados os resultados das observações via microscopia ótica e eletrônica das microestruturas indicativas dos mecanismos envolvidos na recristalização dos grãos de quartzo. Na segunda parte, são apresentados os padrões de OCPs dos eixos *c* de quartzo. Na terceira parte, é proposto um modelo microfísico para explicar a formação das microestruturas e o desenvolvimento das OCPs dos eixos *c* de quartzo.

4.2 CONTEXTO GEOLÓGICO E LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os tectonitos selecionados para o presente estudo pertencem a uma seqüência metassedimentar químico-clástica deformada durante a orogênia Transamazônica (2.250-1.900 Ma; Endo 1997). Diversas amostras orientadas foram coletados ao longo

de uma seção transversal realizada na Serra da Piedade, setor NE da Serra do Curral, nas proximidades do Distrito de Caeté, MG (Fig.1.1). A Serra da Piedade consiste em um grande sinclinal de direção NE-SW, com flancos de mergulho elevado (75° para 130°). Os altos ângulos de mergulho dos flancos do sinclinal resultam em inversões de estratos em alguns locais. Pelo menos três fases de deformação foram identificadas nesses tectonitos (Fig. 4.1). A primeira fase de deformação (D_1) foi responsável pela geração de um bandamento composicional bem definido, presumivelmente subparalela ao acamamento original (S_0), no qual camadas ricas em óxidos de ferro alternam-se, ritmicamente, com camadas ricas em quartzo. Na fase de deformação subsequente (D_2) o bandamento composicional foi dobrado isoclinalmente resultando numa intensa e generalizada transposição. O bandamento antigo foi transformado em camadas composicionais descontínuas (lenticularizadas), entre quais restam apenas charneiras de dobras isoladas com planos axiais paralelos à nova foliação. As fases D_1 e D_2 são aproximadamente coaxiais. Na última fase de deformação D_3 , dobras abertas foram desenvolvidas no bandamento transposto, resultando na geração de uma clivagem espaçada plano axial às dobras. A fase de deformação D_3 ocorreu sob condições de temperaturas mais baixas e altas taxas de deformação (níveis crustais mais superiores) (possivelmente orogenia Brasileira) e parece não ter afetado os elementos da trama da fase anterior. Portanto, todas as microestruturas observadas nesse estudo são considerados com tendo sido geradas durante a fase de deformação D_2 , supostamente de idade transamazônica.

4.3 DESCRIÇÃO DA FOLIAÇÃO

As amostras selecionadas para esse estudo podem ser classificadas como tectonitos do tipo S-L. As amostras apresentam uma foliação penetrativa definida por domínios contendo diferentes proporções de quartzo e hematita. A lineação mineral é definida pela orientação preferencial de forma em grãos tabulares de hematita. Essas rochas mostram um bandamento composicional bem desenvolvido de escala milimétrica a centimétrica. As bandas possuem contornos variáveis, podendo ser plano-paralelas em

Fig. 4.1 Meso e microestruturas representativas das três fases de deformação observadas nos tectonitos da Serra da Piedade. (a) Dobra da fase de deformação D_3 sobre bandamento composicional intensamente transposto na fase D_2 . (b) Detalhe mostrando o bandamento composicional (quartzo, representado por pontos, e hematita, representada por traços) resultante da transposição do bandamento inicial (S_0 ?) durante a fase de deformação D_2 . Um grande número de charneiras de dobras sem raízes são encontradas internamente às bandas composicionais. (c) Charneira de dobra sem raiz e flancos rompidos observados em bandas de quartzo à escala de lâmina delgada. A intensa transposição do bandamento inicial (tectônico/metamórfico produzido em D_1 , ou bandamento sedimentar original S_0), levou a uma lenticularização generalizada das bandas de quartzo puro (lentes de bandas de quartzo imersas em matriz de quartzo e hematita).

alguns locais ou anastomosadas em outros, sendo, portanto, melhor descritas como lenticulares numa escala centimétrica. Internamente, aos estratos são encontradas dobras sem raízes, que constituem vestígios de charneira de dobras apertadas isoclinais que tiveram seus flancos rompidos (Fig. 4.1). Essas dobras sem raízes indicam que a foliação principal pode ter resultado da transposição de camadas originais (acamamento, S_0 ou foliação composicional, S_1), que, com a deformação progressiva D_2 , foram isoclinalmente dobradas e rompidas, levando à formação de um bandamento composicional descontínuo paralelo à nova foliação. Esse bandamento composicional foi dobrado numa fase de deformação (D_3) subsequente, na qual dobras abertas foram desenvolvidas. Somente uma clivagem espaçada discreta (linhas tracejadas na Fig. 4.1) está associada às dobras da segunda fase (F_2), tendo apenas um efeito local de superposição sobre os elementos da trama produzidos em D_1/D_2 . Nas seções seguintes, é apresentada uma descrição da microtrama dos domínios selecionados, combinando observações microestruturais via microscopia ótica e eletrônica.

4.4 MICROESTRUTURAS

Seções delgadas dos tectonitos (Fig. 4.2) (aproximadamente paralelas a XZ) mostram uma estrutura bandada definida por domínios ricos em grãos tabulares de hematita, que alternam-se com domínios ricos em quartzo, paralelos à foliação macroscópica (escala de amostra de mão). Os domínios da foliação principal (S_A) (Fig. 4.2a) são constituídos por camadas compostas de grãos de hematita ligeiramente tabulares (> 50% em volume de hematita). Grãos de quartzo nos domínios ricos em hematita tendem a ser equidimensionais (razão axial média em torno de 1). Entre domínios da foliação principal (S_A), os domínios da foliação interna (S_B) são constituídos por grãos tabulares de hematita (10% em volume) e quartzo (Fig. 4.2b). As bordas de maior área dos grãos tabulares orientados de hematita (razão axial 3:1) e quartzo (razão axial média 1.5) definem a foliação interna (S_B) oblíqua à foliação principal (S_A) (Fig. 4.2c), que correspondem a trama S-C de Lister & Snoke (1984). O ângulo S_A/S_B é em média 10° para domínios com conteúdo em hematita de 10% e 5° para domínios de foliação

interna contendo 25% de hematita. Nos domínios com conteúdo em hematita de 50%, a foliação interna (S_B) torna-se paralela à foliação principal (S_A) (Fig. 4.2c).

4.4.1 Microestruturas dos grãos de quartzo

Microestruturas óticas

O tamanho médio dos grãos de quartzo $\bar{G}$ ($\bar{G} = \sum[\text{eixo maior} \times \text{eixo menor}]^{1/2} / N$) varia para os diferentes domínios composicionais. Em domínios com conteúdo de hematita de 10, 25 e 50% em volume, é, respectivamente, 62 μm ($\pm 30 \mu\text{m}$), 51 μm ($\pm 24 \mu\text{m}$) e 41 μm ($\pm 14 \mu\text{m}$). Os grãos, em sua maioria, são ligeiramente alongados, embora razões axiais de até 7:1 também ocorram. Para os diferentes domínios estudados, i.e., 10, 25 e 50 % vol., as razões axiais médias (L_x/L_z) são, respectivamente, 1.6, 1.5 e 1.0.

Bordas de grãos paralelas à foliação interna (S_B) ou em contato com grãos tabulares de hematita tendem a ser usualmente retas (em geral normais à direção de encurtamento máximo Z). Por outro lado, bordas de grãos normais à direção de extensão máxima (eixo X do elipsóide de deformação) tendem a mostrar formas irregulares (onduladas a lobadas), cujas saliências (*bulge*) comumente penetram em grãos vizinhos (Fig. 4.3). Algumas indentações podem ter tamanhos que chegam à metade do diâmetro do grão em que estão penetrando. Muitos grãos de quartzo mostram inclusões de pequenos grãos orientados de hematita em forma de placas e de grãos de quartzo (Fig. 4.3). A maioria das inclusões estão concentradas próximo a bordas dos grãos hospedeiros, particularmente naquelas normais à direção de extensão máxima X. Essas feições indicam que bordas de quartzo nos domínios de quartzo (conteúdo em hematita entre 10 e 25%) têm migrado preferencialmente na direção da extensão máxima, uma vez que as microestruturas indicativas de migração de bordas de grãos (GBM) ocorrem principalmente nas faces normais a X. Embora não seja comum, grãos exibem extinção irregular, especialmente os que estão sendo invadidos por grãos vizinhos sem feições óticas de deformação (grãos com baixa energia interna de formação).

Fig. 4.2 Microestruturas dos domínios de foliação (S_A , foliação principal e S_B , foliação secundária) em micrografias de seções delgadas perpendiculares à foliação e paralelas à lineação. Os eixos maiores dos grãos de quartzo e hematita, junto com os contatos entre bordas de maior área, definem a foliação oblíqua S_B . (a) Micrografia mostrando o contato entre os domínios composicionais de quartzo (Q) e hematita (H). Em (b) é mostrado um detalhe do domínio Q. (c) Desenho esquemático, mostrando a relação entre as duas foliações S_A e S_B . Os contatos tracejados das bordas dos grãos de quartzo (não ornamentados) indicam limites entre subgrãos. Os traços no interior dos grãos de quartzo marcam as orientações dos eixos c .

Fig. 4.3 Microestruturas típicas dos domínios de quartzo (~ 10% em hematita). (a) Aspecto geral dos grãos de quartzo, destacando os contornos predominantemente irregulares das bordas. (b) Detalhe mostrando a migração das bordas dos grãos, as quais 'invadem' (*bulge*) grãos vizinhos. As setas indicam a direção de migração. Notar os pequenos grãos de hematita inclusos próximo às bordas (ponta da seta na figura). Grãos de quartzo também ocorrem inclusos (c), embora com menor frequência. (d) Detalhe de grão de quartzo com pequenos grãos de hematita inclusos.

Fig. 4.4 Microestruturas características dos domínios de hematita ($\geq 50\%$ em hematita). (a) Recristalização por formação e rotação progressiva de subgrãos em profiroclasto de quartzo. (b) Estágio avançado do processo de formação de subgrão, onde grãos individuais podem ser visualizados (marcado com asterisco na figura). Notar, também, que, ao longo de algumas bordas de subgrãos, é possível observar concentrações de pequenos grãos de hematita (indicado pelas setas).

Em contraste, grãos de quartzo nos domínios de hematita (50% em volume de hematita) mostram formação incipiente de subgrãos (Fig. 4.4). O tamanho dos subgrãos varia entre 10 e 40 μm e eles diferem das estruturas núcleo e manto (*core and mantle*, White 1976), uma vez que os subgrãos não ficam restritos às bordas dos grãos hospedeiros. Ocasionalmente, grãos mostram extinção regular, caracterizada por largas zonas oblíquas ao polo da foliação. Alguns grãos de quartzo mostram lamelas de deformação sub-basais. Lamelas de deformação sub-basais são definidas como regiões planares, onde as discordâncias são concentradas, resultando na formação de subgrãos alongados.

Microestruturas SEM

Imagens SEM revelam bordas de grãos com uma profusa distribuição de poros (Figs. 4.5 & 4.6). Entretanto, as formas dos poros e as morfologias das bordas dos grãos variam de acordo com as faces em que ocorrem e também com as orientações dessas faces em relação às direções principais de compressão. Microestruturas de bordas de grãos de quartzo normais à compressão mínima (direção de extensão máxima ou bordas YZ) mostram poros e bordas com formas irregulares (Fig. 4.5a). Pequenos grãos de quartzo são comumente vistos ao longo dessas bordas e parecem ter sido precipitados em grandes poros irregulares. Os grãos prismáticos estão orientados com seus eixos maiores normais às faces em que ocorrem (aproximadamente na direção de extensão máxima X). Esses grãos têm também eixos cristalográficos *c* orientados nessa direção (orientação preferencial de forma e cristalográfica). Pequenos grãos euédricos de hematita também ocorrem dentro de grandes poros nas bordas dos grãos de quartzo (Fig. 4.5b, c & d). Semelhante aos grãos prismáticos de quartzo, grãos euédricos de hematita também apresentam orientação preferencial de forma (eixo maior orientado na direção de extensão máxima X) e cristalográfica (planos basais (0001) paralelos ao plano de foliação, Fig. 4.5b & d). Poros nas bordas normais ao eixo X possuem uma ampla faixa de tamanho, podendo chegar a 3 μm de diâmetro. Essas bordas mostram uma topografia bastante irregular, com feições do tipo 'elevações' e 'depressões', que

Fig. 4.5 Micrografias MEV, mostrando estruturas dos poros nas bordas de grãos de quartzo (Qz) e hematita (Hem). (a) Borda de quartzo normal à direção de extensão máxima X, caracterizada por apresentar uma topografia irregular, além de grandes poros com aspecto de 'caverna' (indicado pelas setas na figura). Notar a presença de grãos prismáticos orientados de quartzo em alguns poros. As protuberâncias dessas bordas estão orientadas na direção X (seta grande na figura) e indicam a direção de migração das bordas. (b), (c) e (d) mostram grãos de hematita com planos basais (0001) orientados paralelamente à foliação (S). Notar as marcas triangulares (seta maior em b) e as partições basais (setas triplas em d) nos grãos de hematita. Em (c), a seta indica um pequeno grão de quartzo no interior de um poro em borda normal a X. Grãos de quartzo quando são retirados deixam as impressões de suas faces, como indicado por Qz*.

Fig. 4.6 Micrografias MEV mostrando detalhes da porosidade. (a) Poros isolados ocorrem na junção de dois (2jn) e de três grãos (3jn). Notar pequeno grão de quartzo (Qz) precipitado no interior de um poro. (b) Grãos euédricos de hematita (Hem) precipitados em poros isolados. (c) Distribuição e estrutura dos poros nas junções entre grãos de quartzo. Na junção entre dois grãos (2jn) os poros são isolados (não conectados) e possuem formas regulares (triangulares predominam). Eles tendem a se concentrar próximos às junções entre três grãos (3jn). Nas junções triplíceis (3jn) os poros ocorrem na forma de lentes (p) discretas, isoladas, que se alinham nas arestas dos grãos. Nas junções entre quatro grãos (4jn) os poros possuem formas tetraédricas.

parecem estar conectadas através de canais. Ocasionalmente, os canais cortam poros grandes e irregulares que parecem pequenas 'cavernas', os quais podem melhor ser descritos como pequenos bolsões (*fluid pockets*) nas bordas dos grãos (Fig. 4.5a). Esse tipo de morfologia de borda de grão é tipicamente encontrada em faces normais à direção de extensão máxima X, próximo às bordas de interfases hematita/quartzo (nos domínios de hematita) normais à direção de encurtamento máximo. Por outro lado, interfaces quartzo/quartzo normais à direção de compressão máxima (encurtamento máximo ou eixo Z) e intermediária (eixo Y) tendem a ser mais regulares, exibindo superfícies lisas e escassos poros regulares (Figs. 4.5b & 4.6). No entanto, bordas de interfases quartzo/hematita normais a Z são perfeitamente lisas e livres de poros (Fig. 4.6a), sugerindo a presença de filmes de fase fluida delgados e contínuos nas bordas de interfases normais à direção de compressão máxima. Nas bordas de grãos de quartzo, fluidos residem basicamente nas junções entre dois grãos (2jn), em poros isolados (Fig. 4.5c, c & 4.6), nas interfaces normais ao eixo intermediário Y. Nas junções entre três grãos (3jn), poros ocorrem na forma de canais contínuos (aberturas nas junções tríplexes) ou na forma de pequenas 'bolhas' elipsoidais isoladas (Fig. 4.6a). Em alguns locais, pode haver precipitação de pequenos grãos nos canais das junções tríplexes (3jn) (Figs. 4.6a & b). Poros isolados tendem a se concentrar nas proximidades das junções 3jn (Fig. 4.6c), indicando que esses foram locais de intensa percolação de fluidos. Nas junções entre quatro grãos (4jn), poros apresentam formas tetraédricas com faces levemente convexas (Fig. 4.6c). O tamanho individual desses poros pode atingir 4 μm . Os poros nas junções entre três grãos (canais) estão conectados entre si através dos poros nas junções entre quatro grãos (poros tetraédricos).

4.4.2 Microestruturas dos grãos de hematita

Microestruturas óticas

Grãos de hematita ocorrem na forma de pequenos paralelepípedos numa ampla faixa de tamanhos. Em média, os grãos têm dimensões em torno de 60 μm (eixo maior) e 20

μm (eixo menor), em seções XZ, e cerca de 30 μm (eixo intermediário) em seções YZ. Em geral, possuem razão axial média de 3:1. Os grãos de hematita têm forte orientação preferencial de forma. Suas bordas, caracteristicamente retas, definem, junto com o quartzo, a foliação S-C (S_A , S_B). Por outro lado, bordas de grãos normais à direção de extensão máxima são predominantemente irregulares. No detalhe, tais bordas são comumente dentadas com comprimento de onda menor que 10 μm . Sob luz refletida, não são reconhecidas, nos grãos, microestruturas indicativas de deformação plástica intracristalina, tais como extinção ondulante, subgrãos ou geminação de deformação.

Microestruturas SEM

Imagens SEM revelam grãos euédricos de hematita (Fig. 4.5b, c & d), com faces romboédricas (Fig. 4.5c) e basais (Fig. 4.5b & d) bem desenvolvidas. Nas faces (0001), são reconhecidas feições triangulares (Fig. 4.5c) e partição distintivas (Fig. 4.5d). Superfícies normais à direção de extensão máxima X mostram topografia algo irregular, sugerindo que o crescimento por migração de borda de grãos pode ter ocorrido preferencialmente na direção X, resultando na formação de grãos com formas tabulares que definem a lineação mineral. É importante notar que a dissolução ao longo de bordas normais à direção de encurtamento máximo Z (bordas paralelas à foliação), associada às taxas maiores de crescimento na direção de extensão máxima, pode resultar em grãos com razões axiais maiores. Pequenos grãos euédricos de hematita orientados (planos basais paralelos à foliação), medindo cerca 3 μm , ocorrem no interior de grandes poros nas bordas de grãos de quartzo normais a X (Fig. 4.5b). Esses grãos podem ter resultado da precipitação a partir de soluções ricas em sílica e óxido de ferro, decorrentes da dissolução do quartzo e hematita ao longo de bordas normais a Z.

4.5 DEFORMAÇÃO EXPERIMENTAL

Duas amostras orientadas extraídas dos tectonitos utilizados para caracterização da microtrama (Fig. 4.7a) foram usadas para a realização de dois experimentos de

Fig. 4.7 Micrografias óticas, mostrando microestruturas em quartzo-hematita tectonitos deformados em experimentos. (a) Micrografia do material de partida. (b) Microestruturas em tectonitos após encurtamento axial de 18% (800°C , 10^{-6}seg^{-1} , 1.5 Gpa). Grãos de quartzo mostram extinção ondulante irregular (*patchy undulatory extinction*) e bordas difusas. Grãos originais mostram achatamento não-homogêneo. (c) e (d) Micrografias mostrando microestruturas em grãos deformados a 50% (800°C , 10^{-6}seg^{-1} , 1.5 Gpa). A direção de encurtamento máximo é vertical. Grãos exibem extinção ondulante em faixas, lamelas de deformação basais e estruturas núcleo e manto (*core and mantle structure*). Os subgrãos nas bordas dos grãos originais são oticamente visíveis. Grãos originais são homogeneamente achatados. Em (d) grande parte dos grãos originais estão recristalizados. (e) e (f) são mostradas micrografias com polarizadores paralelos das amostras deformadas a 18 e 50% de encurtamento, respectivamente. Notar que grãos de quartzo e hematita sofrem aproximadamente a mesma quantidade de achatamento, demonstrando que os dois minerais possuem resistências semelhantes à deformação, nas condições em que foram deformados.

Fig. 4.8 Grãos originais de quartzo deformados a 50% de encurtamento axial (800°C , 10^{-6}seg^{-1} , 1.5 Gpa), mostrando extinção ondulante em faixas (*sweeping extinction*) e lamelas de deformação basais (0001). As setas grossas em (a) e (b) indicam a direção da tensão compressiva máxima (σ_1). Microfraturas normais à direção de compressão máxima (a 45° em a e horizontal em b) são formadas durante a descompressão.

deformação coaxial. O conteúdo de água determinado pela perda em peso, após as duas amostras terem sido aquecidas a 800° C no vácuo por 15 horas, foi de 0.05 % em peso. As amostras foram deformadas sob as mesmas condições (800° C, 10^{-6}seg^{-1} , 1500 MPa) para encurtamentos de 18 e 50%. Seções delgadas das amostras deformadas (experimentos de baixo e alto *strain*) (Figs. 4.7 & 4.8) revelam comportamento algo similar para o quartzo e hematita, i.e., as duas fases suportam a tensão com igual resistência, com grãos mostrando achatamento axial aproximadamente iguais (Fig. 4.7e & f). Grãos de quartzo mostram lamelas de deformação (Fig. 4.8a & b) e grãos recristalizados, os quais parecem ser produzidos, na sua maioria, por rotação de subgrãos (Fig. 4.7c & d). De uma maneira geral, a inserção da placa de gypsum mostra que os grãos de quartzo possuem uma forte orientação reticular preferencial, simétrica em relação ao eixo da direção da tensão compressiva máxima σ_1 (Fig 4.8).

4.6 ORIENTAÇÕES PREFERENCIAIS DE EIXOS *c* DE QUARTZO

As orientações preferenciais de eixos *c* de grãos individuais de quartzo foram determinadas usando a platina universal. As projeções de mesma-área em hemisfério inferior dos eixos *c* de quartzo para três diferentes domínios composicionais (Fig. 4.9), i.e., porcentagem em volume de hematita 10, 25 e 50%, são mostradas na Fig. 4.10. Os padrões de orientações preferenciais em todas as amostras estudadas são assimétricos em relação à foliação principal S_A . Domínios individuais exibem padrões diferentes (Fig. 4.10 a, b & c), embora cada um desses padrões possa ser considerado um componente do padrão global para todos os domínios (Fig. 4.10d). Importantes feições são reveladas pelos padrões obtidos quando eixos *c* são plotados para os diferentes domínios: a concentração dos eixos *c* torna-se mais nítida com o aumento da quantidade de hematita; e padrões mudam significativamente de acordo com o conteúdo em hematita nos diferentes domínios. Domínios com 10% vol. em hematita mostram uma distribuição de eixos *c* formando uma concentração máxima ao longo de um pequeno círculo em torno do polo da foliação interna S_B e a cerca de 45° do polo da foliação principal (S_A) (Fig. 4.10a). O pequeno círculo ao longo do qual os eixos estão

Fig. 4.9 Micrografias com polarizadores paralelos, mostrando três diferentes domínios composicionais. A barra de escala é igual a 150 μm para todas as micrografias. (a), (b) e (c) correspondem a domínios composicionais com, respectivamente, 10, 25 e 50% em volume de hematita.

Fig. 4.10 Orientações dos eixos *c* de quartzo para todos os domínios estudados. Os dados de eixos *c* foram plotados em estereogramas de mesma-área no hemisfério inferior, nos quais são mostrados os planos de foliação (S_A , foliação principal; S_B , foliação secundária). Em todos os estereogramas, a foliação é vertical e a lineação horizontal está contida no plano da foliação. Os intervalos dos contornos são iguais a 1, 2 e 3% em (a), (b) e (d), e 1, 2, 3 e 4% por 1% de área em (c). Notar as variações das orientações cristalográficas preferenciais para cada domínio composicional (10, 25 e 50% em hematita) e o padrão resultante quando todos os domínios são plotados num mesmo estereograma (d).

distribuídos tem ângulo de abertura entre 35° e 40°. Quando eixos *c* são plotados para domínios com 25% vol. de hematita (Fig. 4.10b), o padrão de distribuição é intensificado, tornando-se mais nítido. Os eixos *c* desenvolvem um máximo de concentração ao longo de um pequeno círculo centrado em torno do polo da foliação interna *S_B*, a aproximadamente 50° com a direção do eixo *Z*. Diferente dos domínios com 10% de hematita, aqui o ângulo de abertura do pequeno círculo é menor (cerca de 20°). Por outro lado, domínios com 50% vol. de hematita mostram padrões de eixos *c* de quartzo bastante distintos. Máximos de eixos *c* estão concentrados em torno da direção do eixo *Y* (Fig. 4.10 c), com uma discreta tendência a espalharem-se ao longo da direção do plano *YZ*.

Embora a determinação direta das orientações preferenciais reticulares dos grãos de hematita não tenha sido feita, micrografias MEV revelam grãos euédricos com formas cristalográficas bem desenvolvidas, indicando que, além da forte orientação preferencial de forma, eles também possuem orientação reticular preferencial. Grãos de hematita mostram planos basais com feições características (marcas triangulares e partições) (Fig. 4.5b). Grãos de hematita em placas (devido a sua partição basal) orientam-se paralelamente à foliação (Fig. 4.5d) e seus eixos *c* estão distribuídos em torno dos polos da foliação. Eixos cristalográficos *a* estão dispostos no plano da foliação.

4.7 INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO

As microestruturas e os padrões dos eixos *c* de quartzo demonstram que mais de um mecanismo de deformação estiveram ativos durante o desenvolvimento das microestruturas presentes nas amostras estudadas. Entretanto, a atuação de tais processos podem ou não ter sido simultânea. A microtrama contém elementos que podem representar diferentes estágios da evolução tectônica dessas rochas. Além do mais, os elementos da microtrama presentes em diferentes domínios composicionais refletem os efeitos exercidos pela presença de uma segunda fase (hematita) nos processos de sua geração.

Essa seção é dividida em duas partes principais. Na primeira parte, as microestruturas preservadas são interpretadas em termos da identificação dos processos envolvidos no seu desenvolvimento. Na segunda parte, é feita uma tentativa para explicar as variações dos padrões de orientações cristalográficas dos eixos *c* de quartzo em função da variação do conteúdo em hematita dos diferentes domínios composicionais. Em seguida, é feita uma consideração final, avaliando a influência dos mecanismos de recristalização no desenvolvimento das orientações cristalográficas preferenciais.

4.7.1 Mecanismos de deformação

As evidências obtidas do estudo das microestruturas permitem que algumas restrições sejam feitas em relação aos mecanismos de produção da deformação (e.g. deslizamento intracristalino) e aos mecanismos de recuperação da deformação (migração de borda de grãos ou saltos de discordâncias). Embora para a determinação precisa dos mecanismos de deformação seja também necessário o uso de microscópio eletrônico de transmissão (MET), observações das microestruturas nas bordas de grãos de quartzo via MEV sugerem que a migração de bordas induzidas pela diferença de energia de deformação interna entre grãos vizinhos (*strain-induced grain boundary migration*) foi o mecanismo de recuperação dominante nos domínios de quartzo (10 a 25% em volume de hematita). A presença de extinção ondulante irregular e lamelas de deformação em alguns grãos de quartzo indicam que no regime em que essas rochas foram deformadas (presumivelmente baixa temperatura, rápida taxa de deformação e tensão diferencial elevada), saltos de discordâncias assistidas por difusão provavelmente não são rápidos o suficiente para vencer o trabalho de endurecimento (*work hardening*) (Tullis & Yund 1985; Hirth & Tullis 1992), causado pelo congestionamento da discordâncias devido ao aumento de sua densidade. A dificuldade das discordâncias em vencer obstáculos (através de 'saltos' para novas posições no retículo cristalino, em que possam prosseguir seu movimento), resultantes do embaraçamento causado pela coalescência com outras discordâncias, provoca um aumento da energia interna dos grãos. Grãos

com elevada energia interna (alta densidade de discordâncias) tendem a ser consumidos ou substituídos por grãos com menor energia de deformação (baixa densidade de discordâncias). Bordas de grãos com contornos irregulares freqüentemente 'invadem' grãos com extinção ondulante, confirmando a tendência acima. Essas feições são particularmente comuns em domínios de quartzo (10% vol. de hematita, e com freqüência algo menor nos domínios com 25% vol.) e são exclusivas de bordas de quartzo normais à direção de extensão máxima X.

Bordas de grãos normais à direção de encurtamento máximo Z são tipicamente retas, sugerindo que o contato com grãos de hematita tabulares e a tensão compressiva têm um efeito inibidor no crescimento dos grãos na direção normal a essas bordas. Portanto, as bordas dos grãos de quartzo migram preferencialmente na direção de extensão máxima X. Essas bordas são também locais onde a fase fluida aquosa preferencialmente acumula (sítios extensionais). A ausência de poros ao longo das bordas de interfases (hematita/quartzo), normais à direção de encurtamento máximo, sugere a presença de filmes de fluidos delgados e contínuos ao longo dessas bordas. Essas interfases são capazes de manter a fase fluida, mesmo sob grandes tensões normais compressivas. A fase fluida retida nessas bordas e a tensão compressiva máxima normal a elas tornam essas bordas locais de dissolução (quartzo e hematita) e transporte (taxa de difusão) mais rápidos. O material dissolvido é transportado por difusão ao longo dessas bordas para os sítios de deposição (preferencialmente interfaces quartzo/quartzo normais à compressão mínima). A topografia tipicamente irregular dessas interfaces, a grande quantidade de poros encontrados ao longo delas, associada a presença de pequenos cristais euédricos de quartzo e hematita, freqüentemente observados no interior de grandes poros, são evidências da acumulação preferencial de fluidos enriquecidos em SiO_2 e Fe_2O_3 nesses locais. A topografia irregular, bem como a forma irregular dos poros nas bordas normais a X, são indícios de desequilíbrio termodinâmico do sistema sólido-fluido nesses interfaces. Isso pode ser devido a solubilidade do quartzo na presença da fase fluida, o que implica taxas de difusão maiores nessas bordas. Todas as feições acima são interpretadas como evidências diretas da concentração da fase fluida nas bordas normais à direção de

extensão máxima X. Desde que a presença da água (na fase fluida) pode afetar a taxa de migração das bordas (acelerando a difusão nas bordas dos grãos) devem ser esperadas taxas de crescimento mais rápidas na direção normal a essas bordas.

De uma maneira diferente, nos domínios com quantidades maiores de óxido de ferro (50% vol. ou mais), grãos de quartzo têm tamanho médio menor (41 μm), com pequeno desvio padrão (14 μm), o que reflete uniformidade maior de seus tamanhos e tendência de serem equidimensionais (razão axial média em torno de 1). As interfaces entre grãos de quartzo são mais regulares e uma das feições diagnósticas desse domínio consiste na ausência de microestruturas indicativas de migração de bordas de grãos (GBM). No entanto, diferente dos domínios de quartzo, grandes porfiroclastos de quartzo (180 - 250 μm) (Fig. 4.4) mostram extinção ondulante suave e regular, e presença de subgrãos. Os subgrãos consistem em regiões com pequenas diferenças de orientação ($<10^\circ$) em relação ao grão original. O tamanho dos subgrãos individuais é cerca de 1/5 do tamanho do grão original. Eles ocorrem de forma diferente das estruturas do tipo manto e núcleo (White 1976), nas quais grãos recristalizados estão distribuídos nas bordas, tendo, portanto, tamanho bem inferior ao dos grãos originais (compare com a Fig. 4.7). As microestruturas encontradas sugerem que, nos domínios de hematita, 'saltos' de discordâncias tornam-se um importante mecanismo de recuperação. A operação desse mecanismo produz grãos recristalizados de tamanhos mais uniformes por rotação progressiva dos subgrãos (*rotation recrystallization*, Guillope & Poirier 1979). A diferença de orientação dos subgrãos ocorre quando discordâncias de mesmo sinal deslizam na mesma direção, saltam e se agrupam formando bordas ou paredes, ou ainda, quando bordas de subgrãos migram, incorporando discordâncias de mesmo sinal (Urai *et al.* 1986). O grau de 'desorientação' entre grãos, necessário para transição entre subgrãos e novos grãos individuais recristalizados, não está ainda totalmente estabelecido. Mas é de consenso que a deformação não-homogênea é um requisito para a formação dos novos grãos recristalizados (Drury & Urai 1990). Nos domínios de hematita, há uma predominância de bordas de interfases, i.e., grãos de quartzo são bordejados por grãos de hematita em quase todas as faces. Por outro lado, em domínios de quartzo,

interfases quartzo/hematita predominam nas direções paralelas à foliação (que são as bordas de área maior). Assim, a presença de uma segunda fase em grandes proporções inibe a migração das bordas dos grãos de quartzo em praticamente todas as direções, o que impede que haja crescimento dos grãos recrystalizados, resultando, assim, em grãos de tamanhos menores e mais uniformes.

O efeito da presença da hematita no mecanismo de recrystalização pode ser comparado à situação observada na deformação experimental de agregados de quartzo (Hirth & Tullis 1992), onde a adição de pequena quantidade de água tem um efeito similar ao de um acréscimo de temperatura. A grande quantidade de hematita nesses domínios pode resultar numa retenção de maior volume relativo da fase fluida aquosa nas interfases quartzo/hematita. Por sua vez, a concentração de fluidos aquosos nessas interfases pode promover a difusão das moléculas de água (ou de componentes relacionados tais como O^{2-} , OH^- , H^+ , H_3O^+) no retículo do quartzo, resultando na substituição das fortes ligações Si-O por ligações de pontes de hidrogênio mais fracas (Si-OH:HO-Si; Fig.4.11). A água incorporada no retículo do quartzo como Si-OH:HO-Si, resultante da hidrólise de ligações Si-O, forma grupos $Si_2(OH)_8$ (ou tetraedros H_4O_4 , por substituição do Si; compare as Figs. 4.11a & b para as duas possibilidades), fracamente ligados por pontes de hidrogênio (Griggs & Blacic 1965; Paterson 1989), localizados na parte central interna das discordâncias (*dislocation cores*) (Yund et al. 1981; Yund et al. 1989). Portanto, a presença da água auxilia a mobilidade das discordâncias no retículo do quartzo (Fig. 4.11c) por acelerar a interdifusão reticular do oxigênio e/ou silício. Assim, a resistência ao movimento das discordâncias pode ser vencido mais facilmente pelo auxílio da H_2O . A taxa geral de recuperação dos grãos de quartzo depende da habilidade da água em vencer tais obstáculos (i.e. auxiliar através da difusão os saltos de discordâncias). Dessa forma, o efeito da água na deformação por deslizamento intracristalino é equivalente a um aumento de temperatura, que, por sua vez, provoca um aumento nas taxas de difusão reticular, auxiliando os mecanismos de recuperação por 'saltos' de discordâncias.

Fig. 4.11 A interação da água com o retículo do quartzo e sua influência no fluxo das discordâncias (após Griggs, 1967). (a) Representação esquemática da formação de aglomerados de quatro átomos de hidrogênio substituindo um átomo de silício, formando um tetraédro H_4O_4 no lugar do tetraédro SiO_4 , semelhante ao que ocorre nas hidrogranadas (Aines & Rossman 1984; Weil 1984). A formação do defeito pontual substitucional $(4\text{H})_{\text{Si}}$ é equivalente a introduzir duas moléculas H_2O (marcadas pelas áreas tracejadas) no lugar de um SiO_2 . A representação química e estrutural da substituição é mostrada na figura. (b) Desenho esquemático representando a formação de grupos (defeitos intersticiais), os quais podem ser escritos como $(\text{H}_2\text{O})_{\text{i}}$ ou $(2\text{OH})_{\text{O}}$. A formação desses defeitos (defeitos relacionados a água) envolve a substituição de um átomo de oxigênio por um grupo $(\text{OH})_2$ (marcado pela área tracejada). O processo equivale a introduzir uma molécula intersticial H_2O (marcada pela área tracejada), e está representado quimica e estruturalmente na parte superior da figura. (c) Desenho esquemático mostrando modelo de Griggs-Blacic-Frank para o mecanismo de movimento de discordâncias por hidrólise (substituição de ligações fortes Si-O por ligações fracas Si-OH) e permutação de pontes de hidrogênio, facilitando a mobilidade das discordâncias.

4.7.2 Mecanismos de recristalização dinâmica e orientações preferenciais dos eixos *c* de quartzo

Os padrões de eixos *c* determinados para grãos recristalizados de quartzo revelam diferenças nos domínios selecionados para estudo. Algumas considerações podem ser feitas quando os padrões de eixos *c* para cada domínio são comparados. Os tipos distintos de microestruturas observadas nesses domínios indicam que os mecanismos de recuperação (migração de bordas induzidas por energia de deformação ou saltos de discordâncias) são influenciados pelo conteúdo em hematita de cada domínio. Conseqüentemente, a operação de diferentes mecanismos de recuperação resultou no desenvolvimento de diferentes padrões de eixos *c* encontrados em domínios com diferentes porcentagem em volume de hematita. Quando a recuperação dos grãos de quartzo ocorre por migração de bordas de grãos, induzida pela diferença do nível de deformação interna entre grãos vizinhos (*strain-induced grain boundary migration*), como é o caso dos grãos de quartzo dos domínios com conteúdo em hematita entre 10 e 25% vol. (domínios de quartzo), as orientações preferenciais de eixos *c* resultantes são marcadas por uma concentração máxima em torno do polo da foliação secundária (S_B). Fundamentalmente, a distribuição dos eixos *c* nesses domínios ocorre aproximadamente em paralelo à direção de encurtamento máximo *Z*. Quando a recuperação ocorre predominantemente por ‘saltos’ de discordâncias (*dislocation climb*) (recristalização por formação e rotação progressiva de subgrãos), como é o caso para os domínios de hematita ($\geq 50\%$ vol. de hematita), os eixos *c* concentram-se em torno da direção do eixo intermediário *Y* do elipsóide de deformação finita (direção de compressão intermediária).

Nos domínios de quartzo, o gradiente de densidade de discordâncias entre grãos de diferentes orientações cristalográficas pode ser elevado, resultando em grãos com diferentes níveis de energia interna. Embora para as condições de deformação dessas rochas a mobilidade das bordas dos grãos de quartzo seja presumivelmente baixa, a grande diferença de energia de deformação entre os grãos proporciona as altas taxas de migração das bordas. Portanto, padrões de eixos *c* determinados para os domínios de

quartzo são interpretados como resultantes do crescimento de grãos orientados com eixos c na direção da compressão máxima. Esses grãos desfavoravelmente orientados para o deslizamento intracristalino (Fig. 4.12) em planos basais (0001) e prismáticos ($10\bar{1}0$) (sistemas com elevada CRSS), possuem baixa densidade de discordâncias (Sellars 1978) e, portanto, baixa energia de deformação (*'hard' grains*). Em contraste, grãos favoravelmente orientados para o deslizamento (*'soft' orientations*) acumulam alta energia de deformação (alta densidade de discordâncias) e, conseqüentemente, são substituídos por grãos de baixa energia (*'hard' grains*), levando a uma concentração de orientações preferenciais de eixos c paralela à direção de compressão máxima (ou de encurtamento máximo Z).

Nos domínios de hematita, as altas taxas de 'saltos' de discordâncias resultam em densidades de discordâncias e formação de subgrãos mais homogêneas nos grãos de quartzo. O aumento da energia de deformação interna dos grãos, causado pelo deslizamento intracristalino, leva a formação de subgrãos (discordâncias são rearranjadas em uma configuração de menor energia) e progressiva 'desorientação' (*misorientation*). Como resultado, novos grãos recristalizados são desenvolvidos com orientações de seus eixos cristalográficos c em posições próximas aos dos grãos originais não-recristalizados (grãos hospedeiros). A progressiva desorientação produz grãos recristalizados com orientações herdadas dos grãos hospedeiros, que continuam a se reorientar para o deslizamento no mesmo sistema inicial (prisma $\langle a \rangle$). Desde que os novos grãos têm orientações semelhantes aos dos grãos originais não-recristalizados, poucos grãos recristalizados têm orientações desfavoráveis (*'hard' orientations*) ao deslizamento intracristalino (no sistema prismático $\langle a \rangle$), necessárias para o crescimento preferencial. Portanto, a maioria dessas orientações deve ter persistido durante a deformação. Para essas condições, orientações de eixos c revelam que planos prismáticos tornam-se importantes sistemas de deslizamento nos grãos de quartzo, em domínios com elevado conteúdo em hematita. Nessas mesmas condições, nos domínios de quartzo, a tensão diferencial é alta o suficiente para iniciar o deslizamento em grãos orientados favoravelmente (*'soft' orientations*), mas não o suficiente para iniciar o deslizamento em grãos desfavoravelmente orientados (*'hard'*

Fig. 4.12 Possíveis orientações dos sistemas de deslizamento intracristalino e de eixos c de grãos de quartzo produzidas por cisalhamento global sinistral (assumido como paralelo à foliação S_A/S_B). Grãos com orientações de eixos c em I não estão favoravelmente orientados para o deslizamento intracristalino basal ou prismático, devido a baixa tensão crítica de cisalhamento (τ_c) nesses sistemas de deslizamento. Grãos desfavoravelmente orientados para o deslizamento (*hard grains*) acumulam menor energia de deformação, sendo, portanto, favoráveis ao crescimento por migração de bordas nos domínios de quartzo (10 a 25% de hematita). Grãos com orientações em II estão favoravelmente orientados para o deslizamento no sistema basal $\langle a \rangle$, acumulando maior energia de deformação (*soft grains*), o que leva ao seu consumo por grãos de menor energia (grãos com orientações em I). O crescimento seletivo de grãos com orientações em I resulta na concentração de eixos c na direção de compressão máxima (σ_1). Grãos com eixos c em III são favoráveis ao deslizamento no sistema prismático. No entanto, esse sistema é ativado apenas nos domínios com grande concentração de hematita ($\geq 50\%$). Veja texto para explicação detalhada.

orientations), i.e., grãos com eixos *c* paralelos à direção de encurtamento máximo *Z*. Nos domínios de hematita, a presença da água intergranular promove o 'saltos' de discordâncias, permitindo que, nessas condições, o sistema de deslizamento prisma <a> (comum em condições de deformação de temperatura mais elevada) possa ser ativado (por diminuição da CRSS necessária para iniciar o deslizamento no sistema prismático). A ausência de microestruturas indicativas de GBM nesses domínios sugere que as orientações podem não ter sofrido significativas alterações no decorrer da deformação.

4.8 CONCLUSÕES

Microestruturas e padrões de orientações de eixos *c* determinados nos tectonitos de formações ferríferas estudados mostram que a presença de uma segunda fase (hematita) tem uma forte influência nos mecanismos de deformação (*dislocation glide*) e recuperação (*strain-induced GBM* e *climb*), que, por sua vez, controlam o desenvolvimento das orientações preferenciais de eixos *c* dos grãos de quartzo. Em domínios com quantidade menor de hematita (10 a 25% em volume), a migração de bordas de grãos de quartzo induzida por deformação (*strain-induced GBM*) produziu máximos de eixos *c* em torno dos polos da foliação interna (*S_B*), i.e., aproximadamente em paralelo à direção de encurtamento máximo. Esses máximos de eixos *c* resultaram do crescimento preferencial de grãos de quartzo desfavoravelmente orientados para o deslizamento nos sistemas basal ou prismático <a>, tendo, portanto, baixa energia interna de deformação (grãos com baixa densidade de discordâncias). Em contraste, nos domínios de hematita ($\geq 50\%$ vol.), a presença de uma segunda fase inibiu ou dificultou a migração das bordas dos grãos de quartzo e os 'saltos' de discordâncias tornaram-se o mecanismo dominante de recuperação. A presença da água intergranular (a hematita como a magnetita tem a capacidade de reter volumes relativamente grandes de água em suas bordas - *wetting behavior*) pode promover a difusão dos íons silício e oxigênio, facilitando o rearranjo das discordâncias ao longo de bordas ou paredes (configuração de baixa energia), resultando na formação de subgrãos. Nessas condições,

o prisma $\langle a \rangle$ torna-se o sistema de deslizamento dominante (auxiliado pelo efeito da água) e, como, resultado, máximos de eixos c desenvolvem-se em torno da direção da compressão intermediária (eixo Y). Esses padrões de orientações preferenciais podem ter persistido no decorrer da deformação, uma vez que evidências para GBM nesses domínios não foram encontradas.

A deformação experimental em amostras selecionadas para os estudos microestruturais mostrou que os grãos de quartzo e hematita devem ter tido resistências à deformação muito próximos, com tensão de fluxo aproximadamente iguais nas condições de deformação (800°C , taxa de deformação $10^{-6}/\text{seg}^{-1}$, 1500 MPa para um encurtamento axial de 18 e 50%). Grãos recristalizados nas bordas dos grãos originais de quartzo não recristalizado indicam um mecanismo de recristalização, para a maior parte dos grãos, por rotação de subgrãos. Em contraste, grãos de hematita não mostram qualquer sinal ótico de deformação interna, embora seus grãos tenham quase o mesmo encurtamento axial dos grãos de quartzo. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode fornecer as evidências diretas para determinação dos mecanismos de produção da deformação e de recuperação dos grãos de hematita não encontrados nos estudos de microscopia ótica e eletrônica (MEV).

Capítulo 5

DISTRIBUIÇÃO DA FASE FLUIDA E CRESCIMENTO ANISOTRÓPICO DOS GRÃOS DE QUARTZO

5.1 INTRODUÇÃO

Uma das mudanças microestruturais mais freqüentes nas rochas metamórficas consiste no aumento do tamanho dos minerais durante a recristalização (*annealing*). Alguns autores acreditam que existe uma correlação entre temperatura e tamanho dos grãos, embora poucos estudos tenham tentado determinar acuradamente a influência do grau metamórfico, e, portanto, da temperatura, no tamanho dos minerais.

Diversos processos podem exercer uma influência direta no tamanho dos grãos das rochas. Entre eles, a recristalização dinâmica (recristalização por migração de bordas de grãos, induzida por deformação e por rotação progressiva de subgrãos) é de longe considerada o mais importante. Recristalização dinâmica é um processo no qual os minerais mudam seu estado de energia em resposta à deformação interna armazenada (Urai *et al.* 1986; Karato 1987; Hirth & Tullis 1992). A temperaturas relativamente mais baixas, nas quais 'saltos' de discordâncias assistidos por difusão (*diffusion-assisted dislocation climb*) são praticamente desprezíveis, os processos de recuperação ocorrem predominantemente por migração de bordas, induzida pela diferença de energia de deformação entre grãos adjacentes (Urai *et al.* 1986). Em geral, esse mecanismo de recuperação leva ao desenvolvimento de grãos maiores e de tamanhos menos homogêneos. A temperaturas relativamente mais elevadas, a difusão reticular é mais significativa e 'saltos' de discordâncias assistidos por difusão tornam-se possíveis. A rotação progressiva de subgrãos (Guillope & Poirier 1979) é o mecanismo de recuperação dominante nessas condições. A força motriz (*driving force*) para esse mecanismo de recristalização resulta do aumento da energia interna de deformação dos grãos causada pelo aumento da densidade das discordâncias. Os tamanhos finais dos grãos são determinados pela tensão aplicada (Twiss 1977) e, em geral, tendem a ser

menores e mais homogêneos (estreita faixa de tamanhos). A migração de bordas de grãos também pode ocorrer após o término da deformação. Nesse caso, ela é induzida pela energia de deformação interna armazenada nas discordâncias, não totalmente rearranjadas em configurações de menor energia, durante o processo de rotação de subgrãos. Nos processos envolvendo crescimento de grãos, a energia das bordas é reduzida pela diminuição da área de superfície dos grãos. A força motriz para esse processo é a energia interfacial das bordas, a qual é maior para grãos menores.

Muitos estudos têm sido realizados na recristalização dinâmica dos minerais (veja Urai *et al.* 1986 e Hirth & Tullis 1992 para uma revisão). Entretanto, poucos têm dado atenção aos processos envolvidos no crescimento dos minerais. Entre eles estão: o trabalho Tullis & Yund (1982) sobre cinética de crescimento de quartzo e calcita; de Olgaard & Evans (1986), que estudaram a influência de uma segunda fase no crescimento de grãos de calcita e os trabalhos sobre o crescimento de grãos em agregados de olivina (Karato 1989b) e em quartzo (Karato & Masuda 1989). A razão pela escassez de trabalhos em tectonitos naturais é provavelmente devida à dificuldade de separar a influência de cada um dos processos, i.e. recristalização dinâmica, metamorfismo e crescimento, no tamanho final dos grãos. A recristalização dinâmica envolve a formação de grãos sem deformação interna às custas de grãos deformados plasticamente. A recristalização dinâmica é induzida pela redução da energia de deformação interna dos grãos. No metamorfismo, a nucleação e crescimento de novas fases são feitos às custas de outras não estáveis. A força motriz para esse processo resulta da redução na energia livre das fases não estáveis ou metaestáveis. Já o crescimento de grãos em condições hidrostáticas (recristalização estática) leva a um aumento no tamanho dos grãos e não depende de reações químicas ou da deformação plástica. O crescimento dos grãos é induzido pela redução da área de superfície das bordas, o que leva à formação de agregados com baixa energia interfacial livre. Acredita-se que a recristalização dinâmica leva ao desenvolvimento de grãos recristalizados de tamanho uniforme e constante (*steady state*), o qual é inversamente proporcional à magnitude da tensão diferencial (e.g. Twiss 1977; Christie & Ord 1981). Se for considerado que não há crescimento após o término da deformação por recristalização

estática, a tensão diferencial pode ser inferida a partir dos tamanhos dos grãos recristalizados. No entanto, a maioria das rochas metamórficas retém fluidos intergranulares. Muitas especulações têm sido feitas sobre a natureza e a composição desses fluidos, os quais, é sabido, podem influir nos mecanismos e nas taxas de crescimento. A avaliação desses parâmetros em laboratório não tem sido feita, pois a taxa de crescimento de grãos em experimentos é relativamente muito baixa. Apesar disso, importante progresso tem sido alcançado no sentido de compreender como a composição da fase fluida, sua distribuição, somado aos efeitos da presença de uma segunda fase, podem influir nos mecanismos e na cinética de crescimento dos minerais (Wilson 1979; Kronenberg 1981; Tullis & Yund 1982; Olgaard & Evans 1986; Karato 1989; Karato & Masuda 1989).

Nesse estudo, as microestruturas e a distribuição de fluidos (inferida a partir das estruturas e distribuição dos poros) nas bordas de grãos em tectonitos de quartzo e hematita foram determinadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV). A determinação da distribuição da fase fluida nas interfaces quartzo/hematita e quartzo/quartzo, junto com as microestruturas das bordas dos grãos, teve por objetivo a avaliação de como a distribuição preferencial da fase fluida em determinadas bordas, i.e., bordas de diferente natureza (quartzo/hematita e quartzo/quartzo) e com diferentes orientações em relação às direções das compressões principais, pode resultar no crescimento anisotrópico dos grãos de quartzo nessas rochas metamórficas. Todas as observações foram feitas em amostras orientadas, com o propósito de tentar estabelecer (por inferência) a correlação entre a distribuição da fase fluida e as direções das compressões principais.

5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesse estudo, foram usadas técnicas de MEV para analisar as estruturas e a distribuição dos poros nas bordas dos grãos de quartzo. A distribuição da fase fluida nas bordas dos grãos foi inferida a partir da distribuição e forma dos poros observados em seções paralelas aos três planos principais do elipsóide de deformação XY, XZ e

YZ, respectivamente, paralelas à foliação, paralelas à lineação e perpendiculares à foliação, e perpendiculares à foliação e lineação mineral. Todas as seções foram preparadas através de fraturamento manual das amostras previamente cortadas em pequenas placas, de modo a assegurar que as fraturas ocorressem exclusivamente nas bordas dos grãos. As superfícies de fraturas produzidas foram limpas com gás pressurizado, eliminando todo o tipo de pequenos fragmentos ou impurezas presentes nas superfícies a serem analisadas. Após esse procedimento, as superfícies de fraturas foram cobertas com uma delgada película de ouro e então examinadas ao MEV, operado a 25 kV.

5.3 CONTEXTO GEOLÓGICO E LOCALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras estudadas foram coletadas ao longo de uma seção transversal ao flanco leste do Anticlinal de Mariana (indicado por AM na Fig. 1.1). Essa estrutura resultou do dobramento associado às falhas de empurrão estabelecidas nas seqüências metassedimentares clásticas (filitos e quartzitos) e químicas (mármore e formações ferríferas) do Supergrupo Minas (Door 1969). Essas rochas foram intensamente deformadas em condições metamórficas de fácies anfibolito, resultando no desenvolvimento de uma foliação e lineação mineral penetrativas (tectonitos do tipo S-L). Em amostras de mão das formações ferríferas, concentrações de grãos de hematita especular em forma de folhas definem a foliação. Níveis de quartzo grosseiro ocorrem entre as concentrações de grãos de hematita. As camadas têm aspecto anastomótico, com concentrações de hematita contornando lentes sigmoidais e/ou elipsoidais de agregados de grãos de quartzo (Figs. 5.1 & 5.2). Nos planos de foliação dos tectonitos S-L, a forte orientação preferencial de forma dos grãos alongados de hematita na direção do mergulho define a lineação mineral. A atitude da foliação, que permanece constante por toda a seção, é de 25° para 120°. A geometria dos pares de foliação S-C (Lister & Snoke 1984) indica sentido de movimento reverso nas zonas de cisalhamento interestratais (Fig.5.1d).

De acordo com dados de isótopos de oxigênio e a associação mineral presente nessas formações ferríferas (Herz 1970; Müller *et al.* 1986) o grau metamórfico dessa parte do Quadrilátero Ferrífero (QF) atingiu a fácies anfibolito (temperatura variando de 536 a 726° C, pressão hidrostática em torno de 7 kbar, correspondendo a profundidades de cerca de 27 km). O metamorfismo de temperatura mais elevada e de baixa taxa de deformação produziu a associação mineral quartzo + hematita $\pm$ cianita $\pm$ granada nas formações ferríferas (Figs. 5.1b & 5.3d).

5.4 RESULTADOS

5.4.1 Microestruturas óticas

Seções delgadas dos tectonitos S-L perpendiculares à foliação e paralelas à lineação mineral (corte paralelo a XZ) revelam ao microscópio ótico uma forte segregação dos grãos de hematita e quartzo. A foliação, predominantemente plano-paralela, é definida pela concentração de delgados (poucos μ m de espessura) e alongados (dezenas a poucas centenas de μ m) grãos de hematita, os quais alternam-se com agregados de grãos de quartzo. Os grãos de hematita, com formas semelhante às das micas (hematita em folhas), concentram-se em níveis delgados (domínios da foliação), o que confere aos tectonitos um aspecto bandado fino de níveis de hematita e mais espessos de níveis de quartzo (Figs. 5.1 & 5.2). Contrastando com as estruturas à escala de amostra de mão (nas quais níveis de hematita especular possuem aspecto anastomótico, isolando lentes de agregados de quartzo), nas seções delgadas, concentrações de hematita em folhas são geralmente mais regulares e não mostram o carácter lenticular das amostras de mão, exceto quando agregados de hematita contornam grandes porfiroblastos de granada (Fig. 5.1b). O conteúdo médio em hematita é de cerca de 15% em volume, podendo variar de camada para camada (Fig. 5.1).

Entre concentrações de hematita folheada, ocorrem camadas (escala de seção delgada) ou lentes (escala de amostra de mão) de agregados de grãos de quartzo (micrólitos). A espessura dos micrólitos pode variar de local para local, dependendo

Fig. 5.1 Micrografias óticas com polarizadores paralelos, mostrando o aspecto geral da foliação nos tectonitos estudados. (a) Grãos dispersos de hematita em folhas cujas formas assemelham-se às das micas em quartzitos. Grãos individuais são fortemente orientados. (b) Porfiroblasto de granada com foliação interna (grãos de quartzo e hematita orientados). Notar que a presença do porfiroblasto perturba localmente a foliação externa. O tamanho dos grãos no interior da granada é consideravelmente menor que o tamanho dos grãos equivalentes da matriz. (c) Em locais onde há maior concentração de hematita, seus grãos estão dispostos em faixas, o que confere à rocha um aspecto ligeiramente bandado. Notar a forma anostomótica adquirida pela foliação. (d) Foliação S-C (Lister & Snoke 1984) em domínios ricos em hematita. O sentido geral de cisalhamento é indicado na figura. A barra de escala em cada figura é igual a 100 µm.

Fig. 5.2 Micrografias representativas dos tectonitos de quartzo e hematita do Anticlinal de Mariana, mostrando microestruturas para diferentes proporções quartzo/hematita. Grãos de quartzo tornam-se progressivamente menores de (a) para (d), à medida que aumenta a quantidade em hematita. Em (a) e (b) os grãos tendem a ser mais equidimensionais ao passo que em (c) e (d) grãos são mais tabulares. Notar o grande número de inclusões de pequenos grãos de hematita com forte orientação de forma. O efeito inibidor que as pequenas placas de hematita exercem no crescimento dos grãos de quartzo pode ser visto em (a) e (d) (grãos marcados com asterisco).

Fig. 5.3 Microestruturas das bordas dos grãos de quartzo. (a) As bordas dos grãos são tipicamente irregulares, com formas serrilhadas ou onduladas (com várias reentrâncias), cuja amplitude pode chegar a vários microns. (b) Micrografia mostrando grãos menores (asteriscos) sendo consumidos por grãos maiores. Notar que, de um modo geral, as bordas tendem a migrar na direção de extensão máxima X. Bordas normais à direção de encurtamento máximo Z são predominantemente retas. (c) Detalhe de bordas nas quais pequenos grãos de hematita orientados são concentrados. A presença da hematita interfere na taxa de migração ao longo das bordas dos grãos de quartzo. Veja texto para maiores detalhes. (d) Além da hematita são também encontrados pequenos grãos aciculares de cianita (indicados pelas setas) nas bordas dos grãos de quartzo. Os cristais aciculares mostram, invariavelmente, forte orientação de forma. Notar a forma irregular da borda do grão marcado com asterisco. Grãos com essas características possuem alta energia de superfície e tendem a expandir-se por migração de bordas, até que uma configuração estável, de bordas retas, seja atingida. Durante seu crescimento grãos menores de hematita e quartzo são incorporados. As barras de escala em todas as micrografias são iguais a 100 μm .

do conteúdo em hematita. Em locais onde o conteúdo em hematita é mais alto, algo em torno de 20% vol., grãos de quartzo são menores (tamanho médio dos grãos em torno de 92 μm e desvio padrão $\pm 62 \mu\text{m}$) e a espessura individual das camadas é de apenas poucos grãos (Figs. 5.1d & 5.2d). Por outro lado, em locais onde predominam grãos de quartzo (camadas mais espessas de agregados de grãos de quartzo) e grãos de hematita estão dispersos, os grãos de quartzo são mais desenvolvidos (tamanho médio em torno de 166 μm e desvio padrão de $\pm 70 \mu\text{m}$) (Fig. 5.2a & b). Essas feições sugerem que a presença da hematita inibe o crescimento dos grãos de quartzo, principalmente nas direções normais à foliação, uma vez que grãos de hematita possuem formas planares e, assim, suas bordas de maior área são paralelas à foliação. Mesmo nas partes internas dos domínios (ou bandas) de quartzo nas quais interfaces retas quartzo/quartzo (paralelas à foliação, i.e., normais a direção de encurtamento máximo Z) predominam, grãos tendem a exibir formas levemente tabulares, revelando também o efeito inibidor da tensão compressiva máxima ao crescimento das bordas dos grãos de quartzo na direção paralela ao encurtamento máximo. Nos domínios de quartzo (micrólitos), a distância entre duas bandas de hematita consecutivas corresponde ao diâmetro de vários grãos. Embora a maioria dos grãos mostre apenas uma pequena tendência a forma tabular, (razão axial média 2:1), ocasionalmente razões axiais de 10:1 também são encontradas. A maioria dos grãos tende a mostrar bordas retas paralelas à foliação. Por outro lado, grãos individuais possuem bordas normais à direção de extensão máxima X tipicamente onduladas (Fig. 5.3a). As amplitudes das ondulações ficam em torno de 5 μm (Fig. 5.3b). Outra feição marcante nos grãos de quartzo é a presença de inclusões de pequenos grãos orientados de hematita (Fig. 5.3c). As inclusões concentram-se principalmente próximo às bordas irregulares dos grãos de quartzo, normais à direção de extensão máxima X. Nos locais onde grãos maiores de quartzo estão em contato com grãos vizinhos menores, as bordas dos grãos maiores possuem contornos muito irregulares, de grande amplitude de ondulação, e tendem a incorporar os grãos menores (Fig. 5.3b). Não há, no entanto, sinais óticos marcantes que possam indicar diferença de energia de deformação entre esses grãos, que poderia induzir a migração das bordas

dos grãos de quartzo. Pelo contrário, somente poucos grãos de quartzo exibem uma leve extinção ondulante.

Grãos de cianita ocorrem na forma de pequenas agulhas. Eles possuem forte orientação preferencial de forma e são observados exclusivamente nas bordas dos grãos de quartzo (Fig. 5.3d). Porfiroblastos sintectônicos de granada estão localmente distribuídos. Eles mostram foliação interna que faz um ângulo de 45° com a foliação principal externa, indicando sentido de rotação sinistral (Fig. 5.1b). A foliação interna dos porfiroblastos é definida por pequenos grãos tabulares de hematita e quartzo. O tamanho dos grãos de quartzo e hematita aprisionados nos porfiroblastos de granada são significativamente menores do que o tamanho dos grãos externos equivalentes da matriz, sugerindo que um significativo crescimento de grãos de quartzo e hematita ocorreu nessas rochas durante (e possivelmente após) a deformação.

5.4.2 Microestruturas MEV - Estruturas dos poros e das bordas dos grãos

Superfícies de fratura dos tectonitos das formações ferríferas observadas ao MEV revelam um conjunto complexo de estruturas de poros e de bordas de grãos. Uma vez que quase 100% das áreas expostas são superfícies intergranulares, estas estruturas fornecem importantes informações que permitem a compreensão da interação entre a fase fluida e as bordas de grãos durante a deformação. Para uma avaliação da distribuição espacial dos poros ao longo das bordas dos grãos, superfícies de fraturas (produzidas manualmente ao longo das bordas dos grãos) paralelas aos planos XY, XZ e YZ foram examinadas. Micrografias MEV dessas seções revelam que a distribuição dos poros e a topografia das bordas dos grãos são altamente anisotrópicas e dependem das orientações das faces dos grãos em relação às direções das compressões principais.

Bordas de grãos paralelas à foliação são tipicamente planas e lisas, não importando a natureza do contato entre os grãos, i.e., se interfaces quartzo/quartzo ou interfases hematita/quartzo, e são praticamente isentas de poros (totalmente isentas no caso das interfases hematita-quartzo, Fig. 5.4a & b). Por sua vez, bordas de grãos (interfaces quartzo/quartzo) paralelas a planos XZ (i.e., aproximadamente normais ao eixo

intermediário Y) exibem poros isolados e não-conectados, os quais concentram-se principalmente nas proximidades das junções entre três e quatro grãos de quartzo (Fig. 5.5). A topografia das bordas dos grãos ao longo dessas seções é predominantemente plana e lisa. Poros isolados comumente mostram formas regulares com lados facetados, indicando um controle cristalográfico na sua formação. Formas triangulares com dois lados convexos e um reto (Fig. 5.5a & b) e piramidais com bases retas (Fig. 5.5c) predominam. Os poros variam em tamanho de 1 μm ou menores a 5 μm e são relativamente profundos (3 μm em profundidade para os poros maiores). Poros também residem nas junções de três (junções tríplexes; Fig. 5.5c) ou quatro (poros tetraédricos; Fig. 5.5c & d) grãos de quartzo e parecem estar interconectados ao longo dessas junções, uma vez que aberturas são freqüentemente observadas nesses locais (Fig. 5.5d). Embora em algumas micrografias os espaços observados nas junções entre os grãos pareçam ser causados pela remoção de grãos durante a geração das superfícies de fraturas, a porosidade associada a elas, a presença de pequenos grãos no interior dos poros (Fig. 5.5d) e também a sua persistência, indicam a presença de fluidos ao longo dessas junções.

Por outro lado, poros ao longo de bordas normais à direção de extensão máxima X (aproximadamente paralelas à seção YZ) são abundantes (Fig. 5.6). Poros nessas bordas são tipicamente irregulares e possuem ampla faixa de tamanhos, podendo atingir cerca de 10 μm . A topografia dessas bordas também é caracteristicamente irregular, mostrando feições que se assemelham a 'elevações' e 'depressões' (Fig. 5.6a & b). Embora não tenham sido feitas tentativas para marcar lados opostos entre bordas adjacentes de grãos, separados durante a produção das superfícies de fratura, parece que não há uma relação entre essas superfícies do tipo elevações encaixando em depressões e vice-versa. Assim, o que parece mais provável é que os topos das elevações de um lado fiquem em contato com topos das elevações do lado oposto, resultando na formação de poros de maior tamanho e de formas mais irregulares entre depressões de bordas opostas. Um grande número de pequenos grãos euédricos de quartzo ocorrem no interior dos poros maiores (Fig. 5.6). Grãos são predominantemente facetados e possuem orientação preferencial de forma, definida

Fig. 5.4 Micrografias MEV de bordas de interfases quartzo/hematita paralelas à foliação (normais à direção de encurtamento máximo Z). Essas bordas são caracterizadas pela completa ausência de poros, como pode ser visto em (a) e no detalhe em (b), indicando a presença de delgados filmes contínuos de fluido nessas interfases.

Fig. 5.5 Micrografias MEV, mostrando a distribuição e geometria dos poros nas junções entre grãos de quartzo. (a) Nas junções entre dois grãos (2jn), poros ocorrem de forma isolada, i.e., não estão conectados uns aos outros. (b) Detalhe dos poros isolados, mostrando formas triangulares, as quais caracterizam-se por apresentar dois lados convexos e um plano. (c) Detalhe de poros com formas piramidais. Notar que os poros ocorrem preferencialmente próximos às junções entre três e quatro grãos de quartzo, respectivamente, indicados por 3jn (junções triplices) e 4jn (poros tetraédricos). (d) Junções 3jn e 4jn comumente mostram aberturas, nas quais (em alguns locais) estão precipitados grãos de quartzo ou hematita.

Fig. 5.6 Micrografias MEV de bordas de grãos de quartzo (Qz) normais à direção de extensão máxima X (direção de compressão mínima). Essas bordas possuem topografia caracteristicamente irregular, mostrando protuberâncias, que invariavelmente apontam na direção X (seta em b), e poros grandes e irregulares. No interior dos poros são frequentemente observados grãos euédricos de quartzo (d). (b) e (c) correspondem aos aumentos das áreas dos retângulos em (a).

Fig. 5.7 Micrografias MEV de bordas de grãos de quartzo normais à direção de extensão máxima X, nas quais são encontrados grãos euédricos de hematita com ampla faixa de tamanhos, como pode ser visto em (a) e (b). Os grãos de hematita, ao serem retirados junto com os grãos hospedeiros de quartzo, deixam as impressões de suas faces romboédricas nos grãos de quartzo vizinho (b) e (c). Poros nas bordas das interfases quartzo/hematita, oblíquas à foliação, ocorrem de forma isolada e são tipicamente regulares. (d) Desenho esquemático, mostrando as principais formas cristalográficas em cristais de hematita. Faces: pinacóides basais (0001) e romboedros r ($10\bar{1}1$) e n ($22\bar{4}3$). Notar as marcas triangulares características nos planos basais.

pela orientação de seus eixos maiores na direção de extensão máxima X (normal às bordas dos grãos hospedeiros). As elevações dessas bordas também possuem orientação preferencial. Suas cristas também estão alinhadas na direção da extensão máxima X (Fig. 5.6b). O tamanho dos grãos de quartzo presentes no interior dos poros varia e pode chegar a 10 μm . Grãos de hematita facetados também são freqüentemente observados nessas bordas (Fig. 5.7). De um modo geral, eles possuem formas bem desenvolvidas e uma ampla faixa de tamanhos, podendo chegar a 50 μm (Fig. 5.7a & b). Em algumas micrografias, grãos de hematita foram retirados junto com o grão hospedeiro de quartzo, deixando as impressões de suas faces romboédricas na borda do grão de quartzo vizinho (Fig. 5.7c). Semelhante aos grãos de quartzo, grãos euédricos de hematita (ver Fig. 5.7d para possíveis formas dos grãos de hematita) também possuem forte orientação preferencial de seus planos basais (0001), os quais são paralelos à foliação. É importante notar que, em bordas de grãos de quartzo (normais à direção de extensão máxima X), nas quais o número de inclusões (principalmente hematita) é maior, a topografia e os poros são mais irregulares. Isso sugere que a presença de pequenos grãos de hematita nas bordas dos grãos de quartzo inibe sua migração, provocando variações nas taxas de mobilidade ao longo das bordas.

5.5 DISCUSSÃO

As observações das microestruturas das bordas dos grãos de quartzo em diferentes seções fornecem importantes informações sobre os processos envolvidos na geração dessas microestruturas. As diferentes topografias das bordas dos grãos com diferentes orientações (em relação às direções das compressões principais) e a distribuição heterogênea de poros, aliada a sua geometria, indicam que a distribuição da fase fluida nessas rochas é fortemente anisotrópica. A topografia irregular exclusiva das superfícies dos grãos normais à compressão mínima (ou extensão máxima X) também indica o crescimento preferencial das bordas (maiores taxas de migração de bordas de grãos na direção X). A concentração de pequenos grãos euédricos de quartzo e hematita nas bordas normais a X sugere que esses locais são sítios preferenciais de

concentração da fase fluida aquosa, rica em SiO_2 e Fe_2O_3 . Na seção seguinte, será proposto um modelo físico para explicar a distribuição heterogênea da fase fluida e o crescimento anisotrópico dos grãos. Para isso, serão consideradas as microestruturas observadas nas seções delgadas e também a distribuição e caracterização dos poros via MEV, ao longo das bordas dos grãos com diferentes orientações em relação às direções das compressões principais (planos XY, XZ e YZ). Na parte final dessa seção, será mostrado como todas as feições observadas nessas rochas estão relacionadas entre si.

5.5.1 Distribuição da fase fluida

Bordas quartzo/hematita paralelas à foliação (superfícies paralelas a planos XY). Superfícies de grãos de quartzo produzidas após a remoção dos grãos de hematita são caracteristicamente lisas e retas. A ausência de poros e a topografia tipicamente regular dessas bordas sugere a existência de delgados e contínuos filmes de fluido ($< 2\text{nm}$, c.f. Raj 1982) nas interfases quartzo/hematita ($\theta \sim 0^\circ$, i.e. superfície do grão molhada por fluido). Nos tipos de bordas de grãos com filmes de fluido, as interfases contêm fluidos aquosos estruturados, os quais caracterizam-se por uma marcante propriedade no transporte de matéria por difusão de íons através de fluido estático. Essa propriedade, por sua vez, exerce uma profunda influência na cinética dos processos de dissolução e transporte de solução intergranular (a difusão através de fluido estático intergranular é várias ordens de magnitude maior do que a difusão de borda de grão; e.g. Farver & Yund 1992). As características particulares das interfases quartzo/hematita devem-se ao fato de que planos cristalográficos (0001) dos grãos de hematita exercem uma influência marcante no comportamento da água intergranular (*wetting behavior*). Planos (0001) podem ter a capacidade de reter um volume relativamente grande de água adsorvida ou estruturada às bordas dos grãos de hematita, mesmo quando elas são normais à direção de compressão máxima. Também vale notar algumas importantes propriedades dessas bordas. Ao longo das interfases, grãos de quartzo e hematita podem sofrer dissolução (a intensidade da dissolução dependerá das orientações cristalográficas dos grãos). O material dissolvido é transportado,

através da fase fluida intergranular (filmes de fluido nas interfaces hematita/quartzo), das bordas normais à direção de compressão máxima para bordas normais à direção de compressão mínima (sítios extensionais). Nesses locais, grãos facetados de quartzo e hematita são precipitados. No processo de dissolução-precipitação por pressão, i.e., dissolução, transporte intergranular e precipitação, a etapa mais lenta controla a taxa de deformação global (a difusão através de filmes de fluido ao longo das bordas de interfaces normais à compressão máxima controla a taxa de deformação, ao invés da dissolução ou precipitação). Portanto, filmes de fluido requerem bordas de interfaces de alta difusividade, capazes de suportar gradientes macroscópicos da tensão normal. Dessa maneira, para suportar tais tensões sem que sejam expelidas, é necessário que a fase fluida esteja fortemente adsorvida ou estruturada, tendo propriedades termodinâmicas e de transporte diferentes da fase fluida presente ao longo de outras bordas (Weyl 1959, Robin 1978; Rutter 1976, 1983; Tada *et al.* 1987; Hickman & Evans 1995). A dissolução nas bordas de interfaces é induzida por gradientes no potencial químico ($\Delta\mu$) causado pela tensão diferencial (não-hidrostatica) ao longo dessas bordas. É pouco provável que a energia de superfície dos grãos possa induzir tal processo, uma vez que as superfícies dos grãos, em contato com os filmes de fase fluida, são caracteristicamente lisas. Assim, a diferença de potencial resultante das curvaturas das superfícies (Hickman & Evans 1982) entre grãos não é esperada. Paterson (1973) usou o conceito de equilíbrio local para bordas de grãos e chegou a uma expressão para mudança de potencial químico causado pela tensão diferencial (ou não-hidrostatica):

$$\Delta\mu = (\sigma_N - P_f)V,$$

onde $\Delta\mu$ é o trabalho realizado na transferência de um mole de átomos das bordas dos grãos sob tensão normal σ_N para poros sob pressão de fluido P_f e V é o volume molar do sólido. O potencial químico resulta da mudança na energia interna de deformação elástica e/ou plástica do grão. O volume molar é considerado relativamente pequeno na maioria das situações geológicas.

As observações das estruturas dos poros e o modelo proposto para sua distribuição e para o transporte de matéria, através de fase fluida estática ao longo das bordas de interfaces nos tectonitos estudados, são consistentes com os resultados experimentais de Hickman & Evans (1995). Eles demonstraram, através de observações diretas em experimentos de dissolução por pressão conduzidos em lentes de halita e sílica fundida, que fluidos ao longo das superfícies entre as bordas adotam a forma de filmes contínuos. Em um outro experimento, realizado pelos mesmos autores, um delgado filme ($0.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$ de espessura) de argilo-mineral (montmorilonita) foi colocado entre as lentes de halita e sílica (halita/montmorilonita/sílica). A presença do mineral de argila intensificou a dissolução e o transporte intergranular, indicando que a presença de filossilicatos tende a concentrar a deformação nas interfaces. As faces (0001) dos grãos de hematita podem ter propriedades similares às faces (001) dos argilo-minerais, tornando a dissolução e transporte mais efetivos ao longo das interfaces.

Bordas de interfaces paralelas a planos XZ. Bordas de interfaces quartzo/quartzo (ou somente interfaces) em seções XZ (bordas aproximadamente normais ao eixo Y ou à direção de compressão intermediária) mostram estruturas caracterizadas por uma distribuição de poros facetados, os quais são isolados, não havendo, portanto, qualquer tipo visível de conexão entre eles. Os poros possuem lados e bases com formas geométricas bem definidas. Dependendo da face cristalográfica em que ocorrem, os poros podem ser triangulares ou piramidais. Eles ocorrem preferencialmente nas proximidades das junções entre três (3jn) e quatro (4jn) grãos de quartzo (Fig. 5.5b & c). Suas formas regulares indicam que sua formação é controlada cristalograficamente e que o equilíbrio termodinâmico entre sólido-fluido predominou na sua formação. A presença de poros não-conectados indica que a fase fluida nessas interfaces foi distribuída em poros isolados e não existiu (pelo menos no estágio em que as microestruturas foram estabilizadas) na forma de filmes contínuos. Poros com essas características estruturais ocorrem devido ao elevado ângulo entre as superfícies de grãos adjacentes e a fase fluida (ângulo diedro $\theta > 60^\circ$; Watson & Brenan 1987, Lee *et*

al. 1991). Entretanto, a concentração de poros isolados próximos às junções de três e quatro grãos, somado a presença de canais (3jn) e poros (4jn) ao longo dessas junções, indica também a presença de fase fluida nesses locais, formando um sistema de canais e poros interligados ($0 < \theta < 60^\circ$).

A presença de fluidos de diferentes composições pode exercer uma profunda influência no comportamento da fase fluida (em particular a água) nas bordas de grãos de quartzo. Ângulos diedros medidos em agregados de quartzo equilibrado com vários tipos de fluido foram relatados por Watson & Brenan (1987), Laporte & Watson (1991), Lee *et al.* (1991) e Faver & Yund (1992). Utilizando amostra de quartzito sintético mantido por 5 dias a temperaturas entre 950° - 1150°C e pressão confinante de 1 GPa (*annealing*), Watson & Brenan (1987) observaram uma sistemática variação na medida do ângulo diedro, de $\sim 57^\circ$ para amostras em equilíbrio com água pura a $\sim 90^\circ$ para amostras em equilíbrio com fluido CO_2 - H_2O . Eles também notaram que amostras de quartzitos equilibradas com fluidos aquosos contendo sais comuns (i.e. NaCl , KCl , CaF_2 , Na_2CO_3) mostraram decréscimos de até 40° no ângulo diedro θ . Nos tectonitos estudados, a presença de fluidos aquosos enriquecidos em SiO_2 e Fe_2O_3 , provenientes da dissolução do quartzo e hematita, pode ter um efeito similar no ângulo diedro θ . θ pode ter seu valor decrescido, levando a uma distribuição da fase fluida ao longo de canais e poros interligados (junções de três e quatro grãos de quartzo) e no interior de poros isolados não-conectados nas interfaces entre dois grãos de quartzo (2jn).

Interfaces quartzo-quartzo normais à direção de extensão máxima X (aproximadamente paralela a YZ). Essas interfaces são caracterizadas por apresentarem uma topografia irregular onde “elevações” alternam-se com “depressões”, formando grandes poros irregulares. Uma observação cuidadosa dos altos e das depressões presentes nas bordas de grãos opostos adjacentes sugere que não há uma relação entre essas superfícies, de tal maneira que, se fossem trazidas de volta às suas posições originais, poderiam ser encaixadas perfeitamente. Ao contrário, micrografias sugerem que elevações de uma borda estiveram em contato com elevações

do lado oposto, resultando na formação de poros irregulares de grande tamanho, conectados através de cavidades (Fig. 5.8). No interior de grandes poros, são comumente encontrados pequenos cristais bem formados de quartzo e hematita. A forma irregular desses poros indica que a fase fluida nessas bordas não esteve em equilíbrio termodinâmico com a fase sólida. Além do mais, os pequenos grãos de quartzo e hematita no interior dos poros maiores indicam a presença de uma fase fluida aquosa enriquecida em SiO_2 e Fe_2O_3 . Essas feições também indicam que bordas de grãos normais à direção de extensão máxima X são locais preferenciais de concentração da fase fluida (sítios extensionais).

A topografia irregular dessas interfaces, somada às numerosas inclusões de pequenos grãos de hematita, são microestruturas indicativas de migração de borda de grão. Portanto, um significativo crescimento de grãos ocorreu na direção de extensão máxima X. Está bem estabelecido que a presença da água (e outros fluidos aquosos) têm um papel importante na migração de bordas de grãos (Urai *et al.* 1986, Karato 1989). O crescimento de grãos presumivelmente envolve transporte de matéria no sistema quartzo- H_2O através da fase fluida ou ao longo das superfícies dos grãos (Tullis & Yund 1982). A solubilidade das bordas dos grãos de quartzo pode ser maior para casos em que um grande volume de fluido intergranular, enriquecido em sílica e óxido de ferro (provenientes da dissolução do quartzo e hematita), esteja em contato com essas bordas, como indicado pela presença de grandes poros irregulares e dos pequenos grãos precipitados no seu interior. Essa suposição pode também ser suportada pelo fato de que grãos de quartzo não ocorrem como inclusões no interior dos grãos hospedeiros, como é o caso de pequenos grãos de hematita inclusos nesses grãos. Isso indica que os pequenos grãos de hematita precipitados ao longo das interfaces quartzo/quartzo possuem menor mobilidade e são menos solúveis na fase fluida (e no grão hospedeiro de quartzo) presente ao longo dessas bordas, e, portanto, são aprisionados pelas bordas dos grãos de quartzo em migração. A baixa mobilidade dos grãos de hematita tende a dificultar a migração das bordas dos grãos de quartzo hospedeiros (*dragging effect*). Isso provoca um aumento na energia livre interfacial das superfícies dos grãos, uma vez que a taxa de migração ao longo das bordas varia, sendo

Fig. 5.8 Desenho esquemático representando o modelo para transporte e deposição (acumulação) da fase fluida. (a) As bordas de interfases quartzo/hematita normais à direção de encurtamento máximo Z (direção de compressão máxima) são locais de taxas de dissolução e difusão maiores. Nesses locais, a fase fluida é mantida (na forma de delgados filmes contínuos de alta difusividade), estruturada ou adsorvida às bordas dos grãos de hematita que, semelhante aos filossilicatos, têm a capacidade de reter a fase fluida nesses locais, mesmo sob grandes tensões compressivas normais. A fase fluida, contendo material resultante da dissolução (quartzo e hematita), migra das bordas normais à direção de compressão máxima para bordas normais à direção de compressão mínima (direção de extensão máxima X). Nesses locais, grãos euédricos de hematita e quartzo são precipitados no interior de grandes poros nas bordas dos grãos de quartzo. Em (b), é mostrada uma ampliação das bordas, onde estão ilustrados os grãos precipitados no interior dos poros. Notar que a presença desses grãos inibe a migração das bordas dos grãos hospedeiros de quartzo, o que resulta em diferentes taxas de migração ao longo das bordas, representadas pelas setas horizontais de diferentes tamanhos.

menor em locais de contato com os grãos de hematita. O resultado é um aumento da área da superfície das bordas dos grãos de quartzo hospedeiros (Fig.5.8). De uma maneira oposta, a solubilidade maior das bordas dos grãos de quartzo na fase fluida intergranular pode promover a migração das bordas, uma vez que a fase fluida aquosa (moléculas de H_2O polarizadas) dissolvida no retículo do quartzo aumenta a cinética do estado sólido (movimento de discordâncias e difusão). Portanto, o efeito inibidor dos grãos precipitados de hematita na migração das bordas dos grãos de quartzo hospedeiro pode ser suplantado pela solubilidade de suas bordas em contato com a fase fase fluida, aumentando, assim, a sua mobilidade, i.e., a taxa na qual os íons são transferidos na direção normal às bordas dos grãos.

A mobilidade das bordas dos grãos de quartzo, por sua vez, também depende da orientação cristalográfica. Sabe-se que algumas orientações de grãos de quartzo crescem mais rápido do que outras. Pequenos grãos de quartzo bem formados precipitados nas bordas dos grãos hospedeiros, as quais migram na direção da extensão máxima X , crescem com eixo c orientado nessa direção. Isso indica que nas condições em que a fase fluida está em contato com grãos em crescimento, orientados com planos basais (0001) aproximadamente normais a direção de extensão, os grãos crescem mais rápido. Em contraste, para bordas dos grãos quartzo hospedeiros, não há, a princípio, uma correlação direta entre orientação cristalográfica e direção de crescimento.

5.5.2 Força motriz para o crescimento dos grãos de quartzo

A presença de grãos de quartzo hospedeiros com bordas retas a suavemente curvas, nos quais não são observadas microestruturas óticas indicativas de deformação plástica intracristalina (apesar das orientações cristalográficas preferenciais dos eixos c dos grãos de quartzo) tais como extinção ondulante ou subgrãos, além da presença de pequenos grãos idiomórficos de hematita inclusos próximos às bordas dos grãos hospedeiros (bordas normais à direção de extensão máxima X), são microestruturas que indicam crescimento anisotrópico dos grãos de quartzo nos tectonitos estudados. Os máximos de concentrações de eixos c de quartzo para grãos hospedeiros (Fig. 5.9)

b

C

d

Fig. 5.9 Orientações dos eixos c de quartzo para os tectonitos estudados. Dados de eixos c são mostrados em projeções de mesma área no hemisfério inferior. Foliação (S) e lineação (L) macroscópicas indicadas em todos os diagramas. X e Z representam os eixos do elipsóide de deformação finita. (a) Estereograma mostrando a trama global dos eixos c nos tectonitos estudados. Intervalos dos contornos iguais a 1, 2, 3 e 4% por 1% de área. (b) Eixos c plotados para diferentes faixas de tamanho de grãos de quartzo. (c) Padrões resultantes quando os eixos c são plotados para diferentes valores de razões axiais (L_x/L_z). (d) Diagramas de rosa mostrando orientações dos eixos c em relação à foliação e lineação macroscópicas.

indicam a ativação de sistemas de deslizamento intracristalino basal e prisma $\langle a \rangle$. No entanto, microestruturas óticas indicativas de deformação plástica intracristalina não são observadas nos grãos, os quais aparentam ter baixa energia interna de deformação. Não são notadas também diferenças de energia de deformação (a escala ótica) entre grãos vizinhos que possam induzir a migração das bordas dos grãos de quartzo. Assim, o que parece mais provável nesse caso é que a migração de bordas, predominantemente na direção de extensão máxima, seja induzida pelo aumento da área de superfície dos grãos. Em resposta a esse aumento de área, as bordas migram e reduzem sua área total (*grain boundary area reduction*, GBAR; Vernon 1976; Poirier 1985), o que resulta na diminuição da energia livre interfacial para o agregado. A diferença entre as energias internas armazenadas em grãos adjacentes como força propulsora da migração de bordas é aqui descartada, uma vez que feições óticas de deformação interna não foram observadas nos grãos de quartzo. A migração de bordas de grãos que acompanha seu crescimento é causada pela diferença na energia livre através da curvatura de suas bordas. A diferença de energia livre faz com que as bordas dos grãos migrem na direção ao seu centro de curvatura, levando a um decréscimo no tamanho dos grãos menores (e eventual desaparecimento) e um aumento de tamanho dos grãos maiores (Fig. 5.10). O resultado da atuação desse processo é visível nos domínios ricos em quartzo (~ 1% em volume de hematita) nos tectonitos estudados, nos quais os grãos são normalmente maiores (tamanho médio em torno de 166 μm).

Um crescimento inicial rápido pode ter ocorrido nessas rochas. O que pode ser deduzido pelas numerosas inclusões de pequenos grãos de hematita, aprisionados ao longo das bordas dos grãos hospedeiros de quartzo. No entanto, a cinética do estágio inicial de crescimento dos grãos depende da distribuição inicial de seus tamanhos: quanto maior a distribuição inicial dos tamanhos, mais rápida será a taxa de crescimento do estágio inicial. A grande contribuição para a indução ao crescimento dos grãos é resultante do aprisionamento dos grãos de hematita nas bordas em migração dos grãos de quartzo hospedeiros. A presença dos cristais de hematita provoca uma variação nas taxas de migração ao longo das bordas (normais a X), o que causa um aumento na área de superfície dos grãos hospedeiros, e, conseqüentemente,

Fig. 5.10 Desenho esquemático ilustrando os processos de redução de área das bordas dos grãos (*grain boundary area reduction*, GBAR), via migração de contornos. (a) Migração de borda de grão. Os íons (representados por círculos) são difundidos do grão de superfície convexa (círculos cinzas) para o grão de superfície côncava (círculos brancos), adquirindo uma configuração mais estável (área de superfície menor). (b) Os grãos crescem e as bordas migram na direção dos centros de curvatura (setas maiores). Como consequência, grãos menores são eventualmente consumidos por grãos maiores. (c) Ajuste da área de superfície das bordas dos grãos por crescimento, resultando na redução da energia interfacial. Contornos irregulares de grãos formados por deformação e recristalização dinâmica tornam-se retos e adquirem formas poligonais. Grãos menores são progressivamente consumidos, resultando num agregado final de grãos maiores e com estreita faixa de tamanhos.

na energia livre interfacial de suas bordas. No entanto, a força propulsora para a redução da área de superfície das bordas (GBAR) é pequena se comparada com a força propulsora para recristalização dinâmica e neomineralização. Além do mais, ela decresce rápido com o aumento do tamanho dos grãos, uma vez que a força propulsora, e, portanto, a taxa de crescimento, é inversamente proporcional ao tamanho dos grãos (Kingery *et al.* 1976). Um aumento no tamanho dos grãos de 8 para 40 μm reduz a energia livre de suas bordas em 1.6 cal/mole (considerando a energia interfacial para o quartzo como 500 ergs/cm²; Brace & Walsh 1962). Um crescimento adicional de 40 para 1200 μm reduz a energia livre em apenas 0.0008 cal/mole. Portanto, a taxa de crescimento dos grãos de quartzo não depende somente da distribuição inicial do tamanho dos grãos, que pode ser importante nos primeiros estágios de crescimento, mas também de outros fatores que promovem um aumento na mobilidade de suas bordas (e.g. Burke 1968), i.e., a taxa na qual átomos ou íons podem ser transferidos através das bordas. Tais fatores incluem: a concentração da fase fluida (enriquecida em SiO₂ e Fe₂O₃) nas bordas dos grãos de quartzo normais à direção de extensão máxima X, resultando em um aumento da solubilidade, e conseqüentemente, da mobilidade dessas bordas; inclusões de pequenos grãos de hematita precipitados nas bordas dos grãos hospedeiros de quartzo, o que provoca uma diferenciação nas taxas de migração ao longo das bordas, resultando em um aumento da área de superfície, e, portanto, da energia livre interfacial.

5.5.3 Distribuição, transporte da fase fluida e crescimento dos grãos

As estruturas dos poros observadas nas rochas estudadas são interpretadas como resultado da distribuição anisotrópica da fase fluida aquosa nas bordas dos grãos de quartzo. A presença de grãos que não apresentam sinais de deformação interna (a escala ótica) e a grande quantidade de poros nessas rochas também indicam que o crescimento estático (envolvendo migração de borda de grão na presença de fluido aquoso a temperaturas elevadas) pode ter sido importante durante a evolução das microestruturas dessas rochas. Crescimento estático de grãos ocorre quando a

deformação sofre uma desaceleração ou simplesmente pára, e os agregados não estão em um estado mínimo de energia. Grãos ainda podem conter discordâncias e subgrãos. Nessas condições, em que a temperatura é relativamente alta e uma grande quantidade de fluido intergranular está presente, recuperação, recristalização e GBAR podem ocorrer até que uma configuração caracterizada por um estado de energia livre mínimo seja atingido. Nessas condições, caracterizadas por um estado de tensão hidrostática (não diferencial), a distribuição do fase fluida ao longo das bordas dos grãos é isotrópica, assim como o é o crescimento dos grãos. Ao final do processo, o agregado é constituído por grãos em média bem desenvolvidos e com estreita faixa de tamanhos. Mas isso, pelo menos em parte, parece não ser o caso para as rochas estudadas. Grãos de seus agregados não são tipicamente eqüidimensionais (razão axial média de 2:1). A distribuição de fluidos ao longo das bordas dos grãos é altamente anisotrópica, bem como o crescimento dos grãos precipitados (eixo maior dos grãos, orientado na direção de extensão máxima ou de compressão mínima). Essas feições sugerem que grãos de quartzo podem ter crescido sob tensão diferencial (não-hidrostática). Sob condições de tensão diferencial, a fase fluida aquosa pode formar delgados filmes contínuos nas bordas das interfases quartzo/hematita normais à tensão compressiva máxima (ângulo diedro $\theta \sim 0^\circ$). O mecanismo de transporte dominante, para o caso de bordas de grãos saturadas em fluido, é a difusão de íons via fase fluida estática, que separa grãos de quartzo e hematita adjacentes. Filmes contínuos de fluido aquoso são muito delgados (< 2 nm) para terem propriedades termodinâmicas semelhantes às de fluidos presentes em outras bordas do agregado (veja Thompson 1983 & Rubie 1986 para discussão). Nas interfases quartzo/hematita (normais a Z), alguma dissolução dos grãos em contato pode ocorrer e a solução resultante (enriquecida em SiO_2 e Fe_2O_3 dissolvidos) é transferida, através de filmes contínuos de fluido intergranular de alta difusividade, dos locais normais à direção de compressão máxima para interfaces quartzo/quartzo normais à direção de compressão mínima (Fig. 5.8). Portanto, bordas de interfases (quartzo/hematita) são locais nos quais a deformação ocorre por dissolução por pressão e transferência de solução (*solution-transfer creep*). Além do transporte através dos filmes de fluido de alta difusividade nas bordas de interfases

quartzo/hematita, a fase fluida é também transportada através de canais e poros interligados ($0 < \theta < 60^\circ$) na junção entre três (junções triplíceis) e quatro grãos (poros tetraédricos) de quartzo [forma de transporte dominante nos domínios de quartzo (micrólitos)]. Nas interfaces entre dois grãos de quartzo, poros são isolados e não há conexão entre eles ($\theta > 60^\circ$). A fase fluida aquosa enriquecida em SiO_2 e Fe_2O_3 (dissolvidos) é concentrada nas interfaces dos grãos de quartzo normais à direção de extensão máxima X. Nessas interfaces, nas quais a topografia das bordas dos grãos de quartzo é tipicamente irregular, assim como são os poros, precipitação de grãos idiomórficos de quartzo e hematita ocorre no interior de poros maiores. Grãos de quartzo precipitado crescem com eixos *c* orientados na direção de extensão máxima X e grãos de hematita com planos basais (0001) normais à direção de encurtamento máximo Z.

O crescimento de grãos na presença de fase fluida aquosa é significativamente maior do que na sua ausência. Acredita-se que espécies associadas a água (tais como O^{2-} , OH^- , H^+ , H_3O^+), em contato com as bordas dos grãos de quartzo, possam ser 'dissolvidas' no seu retículo. A dissolução dessas espécies pode incrementar significativamente as taxas de difusão em suas bordas, e, portanto, o crescimento dos grãos na presença da fase fluida. O mecanismo desse processo talvez esteja relacionado com a substituição das fortes ligações Si-O por ligações de pontes de hidrogênio mais fracas (possivelmente causada pela difusão de moléculas de água polarizadas no retículo do quartzo), o que leva a uma redução da energia necessária para ativar os processos de difusão reticular (e.g. Beach 1982). É possível que o efeito da fase fluida seja consideravelmente maior para a difusão de íons oxigênio nas bordas dos grãos do que para difusão de cátions (Faver & Yund 1995). Isso pode explicar porque cristais de hematita precipitados ao longo das bordas de grãos hospedeiros de quartzo têm menor mobilidade, e são, portanto, aprisionados, enquanto os cristais de quartzo precipitados ocorrem exclusivamente ao longo das superfícies dos grãos hospedeiros e não parecem afetar a mobilidade de suas bordas. A alta solubilidade das bordas dos grãos hospedeiros de quartzo (normais à direção de extensão máxima X), em contato com a fase fluida aquosa (enriquecida em SiO_2 e Fe_2O_3 dissolvidos), proporciona um

alto fluxo de matéria através dessas bordas (o crescimento dos grãos é controlado pela difusão de íons na direção normal às bordas dos grãos; e.g. Joesten 1983). Inicialmente, a migração das bordas dos grãos de quartzo pode ocorrer a taxas mais rápidas, como indicado pelas pequenas inclusões de hematita nas suas bordas. Grãos de hematita inclusos causam um aumento na energia livre de superfície dos grãos de quartzo hospedeiros. Em resposta ao aumento da energia livre, bordas dos grãos migram e incorporam grãos de hematita presentes em seus poros, reduzindo a área total de superfície e, conseqüentemente, a energia livre interfacial do agregado.

A anisotropia das energias interfaciais do agregado (Walf & Faul 1992) (hematita apresenta anisotropia de energia interfacial) e a tensão diferencial (Heidug 1995) produzem modificações significativas na distribuição da fase fluida intergranular. Os desvios na distribuição da fase fluida em relação ao que é previsto pela teoria do equilíbrio isotrópico resultam, portanto, em taxas anisotrópicas de dissolução e crescimento dos grãos, como observado nos tectonitos estudados. Walf & Faul (1992) mostraram que a anisotropia das energias interfaciais pode produzir distribuição de fluidos conectadas em algumas junções de grãos e poros isolados não-conectados em outras. É importante notar que a forma segundo a qual a fase fluida é distribuída nas bordas dos grãos depende da natureza (anisotropia interfacial) dessas bordas. Bordas de interfases quartzo/hematita (normais a Z) proporcionam uma distribuição da fase fluida na forma de filmes contínuos (poros não são observados ao longo dessas bordas), tendo essas interfases propriedades muito semelhantes às das interfases quartzo/micas encontradas em quartzitos. As estruturas dos poros em agregados de quartzo deformados experimentalmente (Karato & Masuda 1989) mostraram que, sob tensão diferencial, a distribuição dos poros ao longo das bordas dos grãos é altamente anisotrópica, assim como o é o crescimento dos grãos. Outro importante ponto a notar é que a presença de uma segunda fase (hematita) inibe consideravelmente as taxas de crescimento dos grãos de quartzo, principalmente na direção normal aos planos basais (0001) de hematita, paralelos à foliação, uma vez que tais planos correspondem às bordas de maior área desses grãos. Em domínios com maior concentração de hematita especular, o tamanho médio dos grãos de quartzo é cerca de 92 μm e a razão axial

média, 2.5, enquanto que, em domínios com até 5% em volume de hematita (micrólitos), o tamanho médio dos grãos é de 166 μm e a razão axial média 1.5.

5.6 IMPLICAÇÕES NA DISTRIBUIÇÃO DE FLUIDOS EM ROCHAS METAMÓRFICAS

A observação direta das estruturas dos poros forneceu importantes evidências para o crescimento anisotrópico de grãos nos tectonitos estudados. O crescimento anisotrópico resultou da distribuição anisotrópica da fase fluida, causada pela tensão diferencial e também pela anisotropia das energias interfaciais das interfases hematita/quartzo. A presença de uma segunda fase, no caso estudado hematita, exerce uma forte influência no modo de distribuição da fase fluida ao longo das bordas dos grãos. Grãos de hematita orientados (planos basais paralelos à foliação) têm um papel muito semelhante ao das micas em quartzitos durante a deformação por dissolução-precipitação por pressão. Os planos (0001) dos grãos de hematita podem manter, mesmo sob elevada tensão normal, uma delgada e contínua película de fluido, quando em contato com grãos de quartzo. Portanto, a presença dos grãos de hematita têm um efeito marcante no comportamento da fase fluida, promovendo a dissolução nas interfases hematita/quartzo (normais à direção de compressão máxima) e acelerando o transporte difusivo (*grain surface diffusion*) ao longo dos delgados filmes de fluidos intergranulares. A fase fluida aquosa, portadora de SiO_2 e Fe_2O_3 dissolvidos, é transportada dos locais de dissolução, i.e., bordas (hematita/quartzo) normais à direção de compressão máxima (ou de encurtamento máximo Z), para interfaces quartzo/quartzo normais à direção de compressão mínima (ou de extensão máxima X). A alta solubilidade das bordas dos grãos de quartzo nessas interfaces, resultante da concentração da fase fluida, aumenta a taxa de migração das bordas dos grãos. De maneira oposta, a presença de grãos de hematita de baixa mobilidade, precipitados nos poros das bordas dos grãos hospedeiros de quartzo normais a X, leva a uma diferenciação nas taxas de migração, causando um aumento na área de superfície das bordas dos grãos. Em resposta ao aumento da área interfacial, as bordas dos grãos

migram e incorporam os pequenos grãos de hematita que se opõem ao avanço das bordas dos grãos de quartzo hospedeiros em crescimento. Nos domínios dos micrólitos (domínios de quartzo), o transporte da fase fluida é feita ao longo de canais (aberturas) e poros tetraédricos nas junções de três e quatro grãos de quartzo, respectivamente. Portanto, a cinética do transporte da fase fluida aquosa à escala do grão nessas rochas metamórficas depende da natureza das interfaces (se hematita/quartzo ou quartzo/quartzo), bem como de sua orientação em relação às direções das compressões principais. A difusão através dos delgados e contínuos filmes de fluido nas interfaces hematita/quartzo normais a Z proporciona as vias de acesso rápido para o transporte de matéria nessas rochas. Interfaces quartzo/quartzo normais a X são locais de acumulação da fase fluida e de precipitação. Dessa forma, bordas de grãos de quartzo migram preferencialmente na direção de extensão máxima X, uma vez que a taxa de transferência de matéria é maior nessa direção. Portanto essa é a direção de maior taxa de crescimento dos grãos de quartzo. Como resultado, as orientações preferenciais de forma observadas nessas rochas não podem ser atribuídas exclusivamente à deformação cristal-plástica do agregado. O crescimento anisotrópico dos grãos tem uma contribuição significativa no desenvolvimento da razão axial e, conseqüentemente, na formação da foliação definida pela forma tabular dos grãos.

5.7 CONCLUSÕES

De acordo com as observações microestruturais, nos tectonitos estudados, as evidências encontradas indicam que a anisotropia na distribuição da fase fluida e no crescimento dos grãos exerceu um importante papel na evolução da trama dessas rochas. A seguir, são listadas as principais conclusões do presente estudo.

(1) A anisotropia de dissolução e crescimento resultou na formação de grãos de hematita especular e de quartzo ligeiramente tabulares, contribuindo significativamente para a geração de uma foliação penetrativa.

(2) A distribuição da fase fluida nas bordas dos grãos é anisotrópica e depende da natureza das interfaces e de suas orientações em relação às direções das compressões principais.

(3) A presença da hematita exerce um efeito marcante na distribuição da fase fluida ao longo das bordas dos grãos (*wetting behavior*), de uma maneira muito semelhante ao papel das micas em quartzitos.

(4) O crescimento dos grãos (via migração de bordas normais à direção de extensão máxima) é induzido pela redução da área de superfície das bordas. A típica ausência de feições óticas indicativas de deformação interna nos grãos de quartzo indica que, pelo menos nos estágios iniciais do processo de crescimento, a migração de bordas pode ter sido induzida pela diferença de energia de deformação entre grãos adjacentes.

Capítulo 6

DISCUSSÃO GERAL

6.1 INTRODUÇÃO

A proposta desse capítulo é integrar todas as informações apresentadas nos capítulos precedentes de forma a dar uma visão geral dos processos envolvidos na deformação dos tectonitos de formações ferríferas e na formação das orientações cristalográficas preferenciais (OCPs) de eixos *c* de quartzo e hematita. Para isso, a abordagem final será feita considerando a influência de diversos fatores nos mecanismos de deformação, tais como o grau metamórfico (temperatura e pressão), a presença de fase fluida aquosa intergranular e a presença dos óxidos de ferro na deformação por dissolução-precipitação por pressão (*pressure solution*) e por plasticidade intracristalina (*dislocation creep*) dos grãos de quartzo. Com isso, será possível uma avaliação das implicações geológicas dos resultados obtidos. Finalmente, questões não respondidas serão identificadas, podendo constituir-se em sugestões para futuras pesquisas. Antes de abordar cada um dos tópicos acima propostos, uma descrição geral, resumindo as principais microestruturas observadas, será feita e, na medida do possível, o grau metamórfico será inferido (de acordo com as associações minerais diagnósticas das fácies metamórficas; Yardley 1989).

Como descrito inicialmente, os tectonitos escolhidos para o presente estudo foram coletados em três diferentes locais no Quadrilátero Ferrífero (QF): Serra do Curral, porção sul e norte, e flanco leste do Anticlinal de Mariana (**Capítulo 1**). Os tectonitos desses três locais mostram conjuntos de microestruturas distintos, os quais refletem diferentes condições de deformação (veja também Herz 1970; Müller *et al.* 1986).

Na parte sul da Serra do Curral, as microestruturas dos tectonitos estudados (**Capítulo 2 e 3**) indicam uma deformação em condições de baixa temperatura e alta taxa de deformação na presença de abundante fase fluida aquosa intergranular. Microestruturas indicativas de dissolução-precipitação por pressão, tanto em grãos de

quartzo quanto de magnetita, são extensivamente encontradas nesses tectonitos. Microfraturas em magnetitas cicatrizadas (*healed*) e seladas (*sealed*) por grãos fibrosos ou finamente granulados de quartzo são amplamente encontradas. Microfraturas assimétricas em cunha ou paralelas indicam que sua assimetria é controlada pelo campo de tensão local. Portanto, as microestruturas observadas nessas rochas indicam a atuação de uma suíte de processos que, juntos ou sequencialmente, estiveram envolvidos na formação e na transformação da trama presentes nos tectonitos estudados. Tais processos incluem: fluxo cataclástico associado à oxidação das magnetitas; dissolução do quartzo e magnetita (ao longo de interfases quartzo/magnetita, magnetita/hematita normais à direção de encurtamento máximo Z); difusão através de fluidos intergranulares (*grain surface diffusion*) ou, possivelmente, por microfraturas inter- e intragranulares (*grain-boundary cracking*) e precipitação em interfaces normais à direção de extensão máxima X.

No extremo norte da Serra do Curral (Piedade), as microestruturas observadas em seus tectonitos indicam a operação mais discreta dos processos de dissolução-precipitação por pressão. Magnetitas não foram encontradas nessas rochas e as hematitas presentes são tipicamente tabulares (razão axial em torno de 3:1), com faces planas paralelas aos planos basais (0001) definindo as foliações interna (S_B) e a principal (S_A) (foliação S-C de Lister & Snoke 1984). A foliação principal corresponde a domínios composicionais onde o conteúdo de hematita é, em média, 50% em volume. A foliação secundária ocorre em domínios de quartzo (em média 10% vol. em hematita, ocasionalmente 25% vol.). A deformação ocorre de modo diferenciado nos diferentes domínios composicionais, como pode ser constatado pelas diferentes microestruturas e padrões de orientações cristalográficas preferenciais (OCPs) de eixos *c* de quartzo encontrados nos diferentes domínios composicionais. Nos domínios de quartzo, microestruturas indicativas de migração de bordas de grãos prevalecem, enquanto, em domínios ricos em hematita, grãos são equidimensionais e possuem uma estreita faixa de tamanho, o que, somado aos padrões de OCPs obtidas nesses domínios, indicam a operação de mecanismos de recristalização, envolvendo formação e rotação de subgrãos. Apesar da ausência de minerais indicadores de grau metamórfico, a operação

de mecanismos de recuperação e recristalização indicam condições de deformação dessas rochas correspondentes a temperaturas mais elevadas e taxas de deformação menores (fácies metamórfica xisto-verde, zona de alta temperatura) do que no extremo sul da Serra do Curral, onde predominam condições de baixa temperatura e altas taxas de deformação (fácies metamórfica xisto-verde, zona de baixa temperatura).

Associações de minerais cianita e granada nos tectonitos das formações ferríferas e anfibólitos nas rochas encaixantes do Anticlinal de Mariana indicam metamorfismo de fácies anfibolito (zona de baixa temperatura) para a deformação das rochas nesse local. Diferentemente do que acontece nos tectonitos em Piedade, hematita ocorre na forma placas alongadas e delgadas assemelhando-se às formas das micas em quartzitos. Os grãos em placas possuem forte orientação de forma e podem concentrar-se em determinados níveis. A presença da hematita exerce forte influência no crescimento dos grãos de quartzo. Nos locais onde grãos de hematita estão mais dispersos, conteúdo em hematita em torno de 5% vol., grãos de quartzo têm tamanho médio maior e razão axial menor. Nos locais onde grãos de hematitas estão mais concentrados (20% vol. de hematita), grãos de quartzo têm tamanho médio significativamente menor e maior razão axial média. As microestruturas das bordas dos grãos de quartzo, tais como formas onduladas ou serradas e o grande número de inclusões de pequenos cristais idiomórficos de hematita, indicam que a migração de borda foi o principal mecanismo de recuperação dos grãos de quartzo nessas rochas. Essas feições são exclusivas de bordas normais à direção da compressão mínima (direção de extensão máxima X) e mostram que esta foi a direção das maiores taxas de crescimento. Isso revela o efeito inibidor das hematitas no crescimento dos grãos de quartzo, uma vez que seus planos basais (0001), paralelos à foliação, limitam o crescimento de faces normais à direção Z.

6.2 INFLUÊNCIA DA TRANSFORMAÇÃO DE FASE E DOS PROCESSOS DE REDOX NA DEFORMAÇÃO

As microestruturas observadas em tectonitos de formações ferríferas, ricos em magnetita, da porção sul da Serra do Curral, indicam que o processo de oxidação da

magnetita para hematita teve um papel fundamental na dissolução e precipitação dos óxidos de ferro. A transformação de fase é controlada cristalograficamente e ocorre ao longo de planos {111} das magnetitas. Tais planos correspondem a planos de maior densidade de íons oxigênio. É na direção normal a esses planos [111] que o empacotamento compacto dos íons oxigênio é feita. Os interstícios tetraédricos e octaédricos resultantes desse empacotamento cúbico compacto são então parcialmente preenchidos por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . A estrutura atômica da hematita apresenta semelhanças em relação à estrutura da magnetita. No caso da hematita, o empacotamento de íons oxigênio é feito ao longo da direção cristalográfica [0001] paralela ao eixo cristalográfico c . O empacotamento é feito de uma maneira muito semelhante ao empacotamento hexagonal compacto. No entanto, na estrutura da hematita íons oxigênio tendem a formar grupos discretos de três componentes, reduzindo, portanto, a simetria do grupo espacial ($R\bar{3}c$). Os íons Fe^{3+} ocupam os interstícios octaédricos entre grupos de três oxigênios. Durante a transformação da magnetita para hematita, íons Fe^{2+} oxidam para Fe^{3+} por reação de redox com oxigênio presente nas soluções aquosas em contato com a superfícies dos grãos de magnetita (*surface reaction*). A semelhança existente entre as estruturas atômicas desses dois minerais é favorável às transformações entre eles. A força motriz (*driving force*) envolvida nos processos de transformação resulta do acúmulo de energia de deformação nos grãos de magnetita. Planos cristalográficos {111} orientados favoravelmente para o deslizamento intracristalino sofrem um aumento na densidade das discordâncias e, conseqüentemente, na energia interna associada a elas (*strain hardening*). Nas condições sob as quais essas rochas foram deformadas (baixa T , alta taxa de deformação), saltos de discordâncias assistidos por difusão reticular, resultando em rearranjo das discordâncias, parecem ser uma possibilidade muito remota ou desprezível. Portanto, o que parece mais provável nessas condições é que a transformação (oxidação) das magnetitas, em presença de fluidos aquosos oxidantes, resulta na formação de novas fases (hematitas) livres de discordâncias e, portanto, com menor energia interna de deformação (*strain-induced phase transformation/oxidation* ou *recovery accommodated by phase transformation*). Grãos de hematita neoformados

livres de discordâncias são mais macios (*softening due to phase transformation* ou *phase transformation-enhanced ductility*), estando, portanto, aptos a acomodar os próximos incrementos de deformação. Em decorrência da transformação de fase ocorre um pequeno decréscimo no volume reticular, resultando na criação de descontinuidades ao longo das bordas de interfases (111) da magnetita e (0001) da hematita. É através dessas descontinuidades que os fluidos oxidantes podem acessar regiões mais internas do grão auxiliando os processos de oxidação. A presença de fluidos intergranulares nas bordas de interfases normais à direção de compressão máxima, somado à capacidade dessas interfases de reter a fase fluida (*wetting behavior*), proporciona a dissolução dos grãos de magnetita. A dissolução acontece por reação de superfície entre bordas dos grãos em contato com fluidos intergranulares. O processo envolve difusão das espécies constituintes do fluido no retículo cristalino dos óxidos de ferro e a substituição de ligações iônicas fortes Fe-O-Fe por ligações mais fracas de pontes de hidrogênio Fe-OH:HO-Fe. O material dissolvido é transportado através do fluido intergranular (presumivelmente na forma de filmes de fluido de alta difusividade) fortemente adsorvidos (não podendo ser expelido para fora dessas bordas). O material é então precipitado como finos grãos de hematita na forma de pequenos placas, nas bordas dos grãos originais de magnetita. Os pequenos grãos precipitados de hematita acumulam-se com o progresso da deformação, concentrando-se ao longo dos planos de foliação. Em estágios avançados da deformação, predominam concentrações de hematita em forma de delgadas placas. Grãos individuais de hematita possuem forte orientação preferencial de forma, caracterizada pelo alinhamento de seus eixos maiores na direção da extensão máxima X (lineação mineral de estiramento). Em meio a concentrações de grãos de hematita, restam apenas grãos tabulares de magnetita (provavelmente em estágio avançado de oxidação), resultantes da dissolução parcial. Portanto, a combinação dos processos de transformação de fase seguido de dissolução, ambos cristalograficamente controlados, foram os fatores fundamentais na formação das microestruturas e da foliação nos tectonitos de baixo grau metamórfico.

6.3 O PAPEL DA INTERFASE ÓXIDO DE FERRO/QUARTZO E DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA NA DISSOLUÇÃO DO QUARTZO

As observações microestruturais realizadas nos tectonitos por microscopia ótica e eletrônica (MEV) e a determinação das orientações cristalográficas preferenciais de eixos *c* de quartzo indicam que dois fatores foram primordiais nos processos de dissolução, transporte e precipitação dos grãos de quartzo nos tectonitos de baixo grau metamórfico da Serra do Curral Sul (setor sul). O primeiro foi a presença de grãos de magnetita em contato com grãos de quartzo. Bordas de interfases quartzo/magnetita normais à direção de compressão máxima são locais onde a dissolução é acelerada. O segundo fator determinante na dissolução foi a orientação cristalográfica inicial dos grãos de quartzo em relação à direção de compressão máxima.

Observações ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostram que a distribuição dos poros é feita de modo heterogêneo ao longo das bordas dos grãos de quartzo. A energia interfacial do agregado poliminerálico (a magnetita possui anisotropia de energia interfacial) e a tensão diferencial provocam mudanças significativas na distribuição de fluidos ao longo das bordas dos grãos. A anisotropia das energias interfaciais (Walf & Faul 1992) produz distribuição de fluidos conectados em algumas junções de grãos ($0 < \theta < 60^\circ$), isolados em outras ($\theta > 60^\circ$) e interfaces completamente molhadas ($\theta = 0^\circ$) (interfaces magnetita/quartzo normais a *Z*). A distribuição de fluidos também depende da orientação das interfaces em relação às direções das compressões principais, além da natureza das bordas dos grãos (óxido de ferro/quartzo ou quartzo/quartzo). Nas interfases magnetita/quartzo normais à direção de compressão máxima, as superfícies dos grãos de quartzo não apresentam poros e são perfeitamente lisas. A ausência de poros sugere um modelo no qual a fase fluida está distribuída na forma de filmes delgados e contínuos ($\theta = 0^\circ$). Por outro lado, nas interfaces quartzo/quartzo aproximadamente normais à compressão intermediária, poros ocorrem isoladamente (não-connectados, $\theta > 60^\circ$) e mostram formas regulares. Eles são vistos preferencialmente próximos às junções entre três e quatro grãos de quartzo. Nessas junções, as aberturas observadas sugerem uma interconectividade dos

poros residentes nesses locais ($0 < \theta < 60^\circ$). Nas junções de quatro grãos, poros têm formas tetraédricas típicas, com faces planas a suavemente curvas. Nas interfaces normais à direção de compressão mínima, poros ocorrem em maior número e são caracteristicamente irregulares, assim como são as bordas dos grãos, indicando uma acumulação de fluidos nessas interfaces. As estruturas dos poros observadas nessas rochas permitiram assumir um modelo para deformação dos grãos de quartzo por dissolução-precipitação. A dissolução ocorre nas interfases quartzo/magnetita, facilitada pela capacidade da magnetita de reter a fase fluida na forma de delgados filmes, mesmo sob compressão máxima normal, acelerando a dissolução. Interfases com filmes de fluido contínuos são locais onde as taxas de difusão de íons são maiores. O material dissolvido é transportado para interfaces de grãos normais à direção de compressão mínima. Nesses locais, grãos de quartzo crescem com eixo maior e cristalográfico *c* paralelos à direção de extensão máxima.

Orientações preferenciais (OCPs) de eixos *c* de quartzo, em domínios com diferentes porcentagens em volume de magnetita, indicam que a dissolução do quartzo depende também de sua orientação cristalográfica em relação às direções das compressões principais. Em domínios com cerca de 1% vol. em magnetita, grãos de quartzo têm orientações de eixos *c* concentradas em torno do eixo Y (direção de compressão intermediária). À medida que a quantidade de magnetita aumenta, concentrações de eixos *c* em torno de Y tornam-se progressivamente mais fracas. Por outro lado, em domínios com maior volume em magnetita, eixos *c* concentram-se em torno da direção X. Domínios ricos em quartzo representam, portanto, camadas onde grãos desfavoravelmente orientados para dissolução, i.e., com eixos *c* aproximadamente normais à direção de compressão máxima, não sofreram dissolução ou foram apenas parcialmente dissolvidos. De outra forma, em domínios com alta concentração de magnetita, orientações de eixos *c* de quartzo paralelos à direção de compressão máxima praticamente não existem. Nesses domínios, grãos de quartzo estiveram orientados favoravelmente à dissolução, i.e., eixos *c* em torno da direção Z. Máximos de concentrações de eixos *c* em torno do eixo de extensão máxima X é uma característica marcante dos grãos lenticulares de quartzo. Esses grãos são interpretados como o

resultado do crescimento anisotrópico por precipitação, a partir de soluções ricas em sílica. Eles crescem com eixos *c* orientados na direção da extensão máxima. Portanto, nessas rochas, deformadas em condições de metamorfismo de fácies xisto verde de baixa temperatura, na presença de fase fluida aquosa, grãos de quartzo mostram anisotropia reticular em relação à dissolução/crescimento: grãos dissolvem mais facilmente na direção paralela ao eixo cristalográfico *c*. Essa é também a direção segundo a qual as taxas de crescimento dos grãos de quartzo são maiores. Essas observações estão de acordo com a teoria de crescimento dos cristais, a qual estabelece que faces que dissolvem mais rápido também crescem mais rápido (e.g. Tullis, 1989).

6.4 VARIAÇÕES NAS ORIENTAÇÕES PREFERENCIAIS DOS EIXOS *C* DE QUARTZO EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO EM HEMATITA

Nos tectonitos das formações ferríferas da parte norte da Serra do Curral (Piedade), a deformação parece ter ocorrido sob condições de temperatura superiores (fácies metamórfica xisto-verde, zona de alta temperatura) às da parte sul. As microestruturas de dissolução e precipitação, abundantes na porção sul, são mais discretas nesses tectonitos.

Os grãos em domínios ricos em quartzo (10% em volume de hematita) possuem tamanho médio em torno de 62 μm e razão axial 1.5. Nos domínios ricos em hematita ($\geq 50\%$ vol.), grãos de quartzo são em média menores (41 μm) e aproximadamente equidimensionais (razão axial média ~ 1). Padrões de orientações preferenciais de eixos *c* de quartzo completamente distintos, nos diferentes domínios, são interpretados como resultantes da atuação de diferentes mecanismos de recristalização em grãos de quartzo. As microestruturas observadas (MEV) nos domínios ricos em quartzo (10 - 25% vol. em hematita) indicam que a migração de bordas, induzida pela diferença de energia de deformação armazenada nos retículos de grãos adjacentes (*strain-induced grain boundary migration*), parece ter sido o principal mecanismo de recuperação dos grãos de quartzo. Bordas de grãos irregulares são feições típicas de faces normais à

direção de extensão máxima (aproximadamente seções YZ), enquanto bordas de grãos de quartzo normais à direção de encurtamento máximo Z são comumente planas.

Em domínios ricos em hematita ($\geq 50\%$ vol.), a presença de grãos recristalizados de quartzo com distribuição de tamanhos mais homogênea (baixo desvio padrão em relação a média) e de porfiroclastos ($\sim 250 \mu\text{m}$) com formação de subgrãos, indicam que, nesses domínios, o mecanismo dominante de recuperação foi a formação e rotação progressiva de subgrãos. A fase fluida aquosa, retida nas interfases hematita/quartzo, teve um efeito equivalente a de um aumento de temperatura. A água, na forma de moléculas polarizadas, pode promover a difusão reticular nos grãos de quartzo, auxiliando os saltos das discordâncias. Nessas condições, sistemas de deslizamento intracristalino prisma $\langle a \rangle$ são mais suscetíveis ao efeito da água e, portanto, passam a ser ativados.

A atuação desses dois mecanismos de recristalização, em diferentes domínios composicionais, levou ao desenvolvimento de diferentes padrões de orientações de eixos c de quartzo. Nos domínios (10 - 25% vol. de hematita) onde a migração de bordas de grãos é o principal mecanismo de recuperação, a distribuição dos eixos c é controlada pelo crescimento preferencial dos grãos de quartzo. Grãos desfavoravelmente orientados para o deslizamento intracristalino, i.e., grãos com eixos c orientados na direção de compressão ou encurtamento máximo Z, tendem a ter menor energia de deformação (baixa densidade de discordâncias). Em contraste, grãos favoravelmente orientados ao deslizamento intracristalino acumulam maior energia de deformação e, portanto, tendem a ser consumidos por grãos de baixa energia. O resultado é a formação de máximos de concentrações de eixos c na direção de compressão máxima. GBM leva à formação de OCPs de eixos c em grãos recristalizados distintas dos grãos não-recristalizados, já que GBM é um processo seletivo e favorece grãos com determinadas orientações. Entretanto, o mesmo não é verificado nos domínios ricos em hematita ($\geq 50\%$ vol.). Ao contrário dos domínios ricos em quartzo, nos quais sistemas de deslizamento alternativos ao sistema basal $\langle a \rangle$ são de difícil ativação, nos domínios de hematita, a operação de tais sistemas torna-se mais fácil graças a ação da água. Mesmo em grãos desfavoravelmente

orientados para deslizamento intracristalino, outros sistemas alternativos podem ser ativados, tal como prisma $\langle a \rangle$, o que permite uma deformação mais homogênea dos grãos. Conseqüentemente, grãos recrystalizados possuem energia de deformação mais uniforme e orientações cristalográficas que não diferem significativamente dos grãos não recrystalizados. Grãos recrystalizados por formação e rotação progressiva de subgrãos possuem tamanhos mais homogêneos. A pequena diferença de energia de deformação entre grãos vizinhos não é suficiente para induzir a migração de bordas. Exceto em casos em que subgrãos ou novos grãos possuem bordas menos regulares, o que pode levar a uma migração de bordas induzidas pelo aumento da área de superfície. Dessa forma, pequenos desvios entre as OCPs de grãos recrystalizados e não-recrystalizados podem ocorrer.

6.5 CRESCIMENTO ANISOTRÓPICO DOS GRÃOS DE QUARTZO

Microestruturas de bordas de grãos estudadas em tectonitos provenientes de formações ferríferas da margem leste do QF, deformados em temperaturas mais elevadas (fácies anfibolito, zona de baixa temperatura), indicam que um significativo crescimento de grãos ocorreu nessas rochas. A distintiva ausência de feições óticas de deformação plástica intracristalina sugere que nessas rochas o crescimento de grãos via migração de bordas não foi, ao menos nos estágios finais da deformação, causado pela diferença de deformação interna entre grãos adjacentes, como é o caso para os tectonitos estudados da Serra da Piedade. Nos tectonitos do Anticlinal de Mariana, não parece haver controle cristalográfico na seleção de grãos, que crescem às custas de outras orientações, como também ocorre nos tectonitos da Serra da Piedade. No presente caso, o crescimento anisotrópico resulta da combinação da ação da anisotropia de energia interfacial da hematita e da tensão diferencial, que causam uma distribuição anisotrópica da fase fluida nas bordas dos grãos de quartzo. A distribuição anisotrópica da fase fluida resulta em taxas de crescimento variáveis das bordas dos grãos, de tal maneira que bordas com maior concentração de fluidos possuem taxas de crescimento significativamente maiores do que bordas com menor conteúdo.

Um outro fator importante na migração das bordas dos grãos é a presença de pequenos cristais de hematita e quartzo, precipitados em poros nas faces de grãos hospedeiros de quartzo normais à direção de extensão máxima X. Os pequenos cristais são precipitados a partir de fase fluida enriquecida em SiO_2 e Fe_2O_3 , proveniente da dissolução do quartzo e da hematita em interfases normais à direção de compressão máxima (eixo Z). A fase fluida é acomodada na forma de filmes, delgados e contínuos, de alta difusividade, adsorvidos ou estruturados nas bordas das interfases hematita/quartzo normais a Z. O material dissolvido migra das interfases normais à compressão máxima para interfaces quartzo/quartzo normais à compressão mínima (direção de extensão máxima X). Nesses locais de alta concentração de fluidos (enriquecidos em SiO_2 e Fe_2O_3 dissolvidos), a interação fluido-sólido tem um efeito significativo na migração das bordas, devido a alta solubilidade dos grãos hospedeiros de quartzo em contato com a fase fluida. A precipitação de grãos de hematita e quartzo em grandes poros nessas bordas, que migram na direção X, causa um aumento na área de superfície dos grãos, resultando em um aumento na energia livre interfacial. Em resposta ao aumento de energia, as bordas migram e incorporam os pequenos grãos de hematita, menos solúveis, reduzindo, portanto, a área de superfície. Os pequenos grãos de quartzo, mais solúveis na fase fluida e sólida, permanecem preferencialmente no interior de grandes poros ao longo das bordas, sendo raramente observado totalmente inclusos nos grãos hospedeiros de quartzo.

Dessa forma, as microestruturas observadas são interpretadas como resultado da distribuição anisotrópica da fase fluida. Sua distribuição depende das orientações das faces dos grãos em relação às direções das compressões principais. A distribuição anisotrópica da fase fluida é causada pela combinação da ação da anisotropia da energia interfacial da hematita e da tensão diferencial. Sob ação da tensão diferencial, a fase fluida migra das bordas normais à direção de compressão máxima para interfaces normais à direção de compressão mínima. A dissolução e o crescimento anisotrópicos de grãos de hematita e quartzo resultam na formação de uma foliação penetrativa, relacionada muito mais às orientações das tensões principais do que ao campo de deformação finita. Um outro aspecto importante a notar é que a razão axial para grãos

de hematita e quartzo pode ser atribuída à dissolução e ao crescimento anisotrópico desses grãos e não exclusivamente à deformação plástica intracristalina.

Capítulo 7

CONCLUSÕES GERAIS

A proposta desse capítulo é agregar as informações apresentadas nos capítulos precedentes de tal maneira que as conclusões gerais do presente estudo possam ser enumeradas. As microestruturas foram observadas em tectonitos de formações ferríferas (Formação Itabira), coletados em três diferentes locais do QF. As associações minerais e microestruturas presentes nos tectonitos desses locais indicam diferentes condições de deformação, i.e., temperatura, taxa de deformação e presença de fluido. As observações permitiram estabelecer a interrelação entre os diversos parâmetros envolvidos na deformação dos tectonitos, e na formação das microestruturas e orientações cristalográficas preferenciais dos grãos de quartzo e hematita.

7.1 TRANSFORMAÇÃO DE FASE E DEFORMAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

A transformação da magnetita para hematita exerceu um papel fundamental no desenvolvimento da microtrama dos tectonitos de formações ferríferas de baixo grau metamórfico. As transformações são induzidas pela energia de deformação acumulada nos grãos de magnetita quando discordâncias, ao se moverem ao longo de planos octaédricos $\{111\}$, se congestionam, tornando-se embaraçadas. Nas condições em que os grãos foram deformados, não houve temperatura alta o suficiente para que saltos de discordâncias pudessem ser eficientes na recuperação dos grãos. Dessa forma, a transformação de fase produziu novos grãos de hematita, presumivelmente sem discordâncias e, portanto, com baixa energia de deformação.

As transformações também têm um papel importante na dissolução das magnetitas. As interfaces $\{111\}/(0001)$ normais à direção de compressão máxima, resultantes da transformação da magnetita para hematita, constituem planos ao longo

dos quais a fase fluida migra mais facilmente. Assim, partes mais internas dos grãos entram em contato com a fase fluida e agentes oxidantes, acelerando as transformações e promovendo a dissolução da magnetita nas interfaces $\{111\}/(0001)$ normais à direção de compressão máxima. O material dissolvido é transferido em solução e então precipitado na forma de delgadas placas de hematita, bordejando porfiroclastos de magnetita. Em estágios avançados da dissolução, concentrações de finas placas de hematita formam camadas mais ou menos contínuas, no interior das quais restam apenas pequenos fragmentos tabulares de magnetita/hematita.

7.2 DISSOLUÇÃO DO QUARTZO: O PAPEL DOS ÓXIDOS DE FERRO E DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

As observações microestruturais realizadas nos tectonitos das formações ferríferas mostraram que dois fatores são determinantes na dissolução dos grãos de quartzo: a interface com grãos de magnetita e as orientações dos eixos c em relação às direções das compressões principais. Faces $\{111\}$ da magnetita e (0001) da hematita têm propriedades características de manter delgados e contínuos filmes de fluido, mesmo quando são normais à direção de compressão máxima. Essa característica, anteriormente considerada exclusiva dos filossilicatos, permite que um volume relativamente grande de fase fluida fique retido ao longo das interfases óxido de ferro/quartzo (*wetting behavior*), tornando essas superfícies locais de taxas de dissolução e de difusão mais elevadas. Esse tipo de comportamento também é controlado cristalograficamente. Feições indicativas de dissolução do quartzo nas interfaces com magnetita/hematita são observadas onde faces $\{111\}$ e (0001) estão em contato com planos basais de grãos de quartzo, indicando que o comportamento dos óxidos de ferro em relação a fase fluida aquosa é controlado cristalograficamente.

Padrões de orientações cristalográficas preferenciais indicam que a deformação dos grãos de quartzo por dissolução-precipitação depende das orientações dos eixos c em relação às direções das compressões principais. Grãos com eixos c orientados na direção da compressão máxima (ou de encurtamento máximo Z) são mais facilmente

dissolvidos, indicando que a direção paralela aos eixo cristalográfico *c* apresenta taxa de dissolução maior. Por outro lado, grãos com eixos *c* orientados a alto ângulo com a direção de encurtamento máximo *Z* são mais resistentes à dissolução e apresentam, portanto, as menores taxas de dissolução na direção ortogonal ao eixo *c*. Esse tipo de anisotropia é também observada em relação ao crescimento dos grãos de quartzo. Grãos possuem taxas de crescimento mais elevadas na direção do eixo cristalográfico *c*. Eles crescem com eixos *c* orientados na direção da compressão mínima (direção de extensão máxima *X*). Portanto, a anisotropia nas taxas de dissolução e crescimento dos grãos de quartzo, nos tectonitos deformados por dissolução-precipitação por pressão, resulta no desenvolvimento de orientações cristalográficas preferenciais de eixos *c*. Grãos mais resistentes à dissolução possuem eixos *c* orientados a alto ângulo com a direção de encurtamento máximo *Z* (máximos em torno do eixo de deformação intermediária *Y*). Grãos de quartzo precipitados mostram máximos de eixos *c* concentrados em torno da direção de extensão máxima *X*.

7.3 INFLUÊNCIA DOS MECANISMOS DE RECRISTALIZAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DAS ORIENTAÇÕES CRISTALOGRAFICAS PREFERENCIAIS

Padrões de orientações de eixo *c* de quartzo em diferentes domínios composicionais (diferentes proporções de hematita e quartzo), em tectonitos de formações ferríferas deformados sob condições metamórficas de fácies xisto (zona de alta temperatura), indicam que a presença e a proporção de uma segunda fase (hematita) têm um papel determinante na operação dos mecanismos de deformação e, conseqüentemente, nos mecanismos de recristalização do quartzo. Em domínios com conteúdo em volume de hematita entre 10 e 25%, os processos de recuperação dos grãos de quartzo são dominados por migração de bordas, induzida pela diferença de energia de deformação entre grãos adjacentes (*strain-induced grain boundary migration*). Grãos nesses domínios, favoravelmente orientados para o deslizamento no sistema basal $\langle a \rangle$, acumulam maior energia de deformação e tendem a ser consumidos por grãos de menor

energia, i.e., grãos com eixos *c* na direção de encurtamento máximo *Z* e, portanto, desfavoravelmente orientados para o deslizamento. Assim, o desaparecimento e a preservação seletivos de grãos resultam na formação de máximos de concentração de eixos *c* na direção da compressão máxima (eixo *Z*).

Por outro lado, em domínios ricos em hematita ($\geq 50\%$ vol.) saltos de discordâncias (*dislocation climb*) passam a ser um importante mecanismo de recuperação dos grãos. Nesses domínios, sistemas de deslizamento prisma $\langle a \rangle$ são ativados, levando à formação de máximos de concentração de eixos *c* em torno da direção de compressão intermediária (eixo *Y*). A ação da água, auxiliando a difusão reticular nos grãos de quartzo, permite uma maior mobilidade das discordâncias que podem saltar para novas posições reticulares, se rearranjando em paredes. Essa configuração de energia mais baixa caracteriza-se pela formação de subgrãos que são progressivamente rotacionados, resultando na formação de agregados de novos grãos, com orientações que diferem pouco dos grãos originais não-recristalizados.

Portanto, em domínios nos quais a migração de bordas de grãos é o principal mecanismo de recristalização, certas orientações de eixos *c* desaparecem, enquanto outras são reforçadas. O resultado consiste em padrões de orientações preferenciais dos grãos recristalizados, distintos dos grãos originais não-recristalizados. Por sua vez, em domínios nos quais a formação de subgrãos é o principal mecanismo de recristalização, provavelmente os padrões de orientações preferenciais de eixos *c* podem não ter mudado significativamente durante o processo de recristalização dos grãos de quartzo. As concentrações máximas de eixos *c*, obtidas para os grãos recristalizados, são, portanto, similares às dos grãos originais não-recristalizados.

7.4 DISTRIBUIÇÃO DA FASE FLUIDA E CRESCIMENTO ANISOTRÓPICO DOS GRÃOS DE QUARTZO

Estudos de MEV das microestruturas das bordas de grãos de quartzo e hematita, em tectonitos deformados em condições metamórficas de fácies anfibolito, mostraram que a distribuição da fase fluida intergranular é feita de forma anisotrópica. A distribuição

anisotrópica da fase fluida resulta da ação conjunta da anisotropia da energia interfacial da hematita e da tensão diferencial. A determinação da distribuição dos poros e a caracterização das suas formas, e também da topografia das bordas dos grãos de quartzo, indicam que essas feições variam de acordo com as orientações das faces dos grãos em relação às direções das compressões principais. Bordas de grãos nas interfases hematita/quartzo normais à compressão máxima (eixo Z) são caracteristicamente lisas e livres de poros. Nas interfaces quartzo/quartzo de mesma orientação, poros são escassos e ocorrem de forma isolada. Nas interfaces quartzo/quartzo normais à compressão intermediária (Y), poros são mais abundantes e também ocorrem de forma isolada. No entanto, tendem a se concentrar próximos às junções entre três ou quatro grãos de quartzo (respectivamente, junções triplíceis, 3jn e poros tetraédricos, 4jn). De uma maneira diferente, nas interfaces normais à compressão mínima (direção de extensão máxima X) as bordas dos grãos de quartzo apresentam topografia tipicamente irregular e um grande número de poros (também irregulares), com uma ampla faixa de tamanhos. No interior dos poros maiores, são freqüentemente encontrados grãos orientados e com faces bem formadas de hematita e quartzo (eixos maiores normais às bordas dos grãos hospedeiros de quartzo).

De acordo com as estruturas dos poros e a morfologia das bordas dos grãos de quartzo, é proposto um modelo que relaciona a distribuição anisotrópica da fase fluida com o crescimento anisotrópico dos grãos de quartzo. Nas interfases hematita/quartzo, a fase fluida assume a forma de filmes delgados e contínuos. Nesses locais, que correspondem às superfícies com as mais altas taxas de difusão para o agregado, grãos de quartzo e hematita são parcialmente dissolvidos. Além dessas vias de alta difusividade, a fase fluida também é transportada ao longo de canais presentes nas junções entre três grãos de quartzo, os quais se comunicam através de poros residentes nas junções entre quatro grãos (poros tetraédricos). O material resultante migra por difusão das bordas normais à direção de compressão máxima para interfaces normais à direção de compressão mínima. Nas bordas de grande acumulação de fase fluida aquosa, grãos idiomórficos de hematita são precipitados no interior de grandes poros. A topografia irregular dessas bordas caracterizadas por elevações e depressões, reflete

o desequilíbrio termodinâmico do sistema sólido-fluido, resultante da solubilidade do quartzo na fase fluida. A elevada solubilidade nesses locais acelera o transporte de matéria na direção normal às bordas. As cristas das elevações, presentes nas bordas dos grãos hospedeiros de quartzo, estão fortemente orientadas na direção de extensão máxima X, indicando que essa é a direção das mais altas taxas de crescimento. O crescimento dos grãos na direção normal à foliação é inibido pela compressão máxima, normal às bordas, e também pela presença das delgadas placas de hematita especular em contato com os grãos de quartzo.

As bordas normais à direção de compressão mínima (direção X) migram em resposta ao aumento da área de superfície. O aumento da área superficial das bordas é decorrente da atuação conjunta de dois fatores. O primeiro resulta da solubilidade das bordas dos grãos de quartzo em contato com a fase fluida rica em SiO_2 e Fe_2O_3 dissolvidos, o que acelera o transporte de matéria na direção X, acelerando, portanto, as taxas de crescimento nessa direção. O segundo fator resulta dos pequenos cristais de hematita precipitados nas bordas dos grãos de quartzo. A presença desses cristais de baixa mobilidade, inibe a migração, causando uma variação nas taxas de migração ao longo das bordas. Taxas de migração diferenciadas resultam em aumento da área de superfície dos grãos de quartzo, elevando, portanto, a energia livre interfacial para o agregado.

REFERÊNCIAS

- Aines, R.D. & Rossman, G.R., 1984. The hydrous component in garnets: Pyroarsites. *American Mineralogist*, **69**, 1116-1126.
- Beach, A., 1982. Deformation mechanisms in some cover thrust sheets from the external French Alps. *Journal of Structural Geology*, **4**, 137-149.
- Becker, A., 1995. Quartz pressure solution: Influence of crystallographic orientation. *Journal of Structural Geology*, **17**, 1395-1405.
- Blake, R.L., Batis-Landoulsi, H., Zoltai, T. & Finger, L.W., 1966. Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist*, **53**, 123-129.
- Boudeulle, M., Batis-Landoulsi, H., Leclercq, C.-H. & Vergnon, P., 1983. Structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microcrystals: Vacancy distribution and structure. *Journal of Solid State Chemistry*, **48**, 21-32.
- Brace, W.F. & Walsh, J.B., 1962. Some direct measurements of the surface energy of quartz and orthoclase. *American Mineralogist*, **47**, 1111-1122.
- Brady, J.B., 1983. Intergranular diffusion in metamorphic rocks. *American Journal of Science*, **283-A**, 181-200.
- Brady, J.B., 1993. Diffusion data for silicate minerals, glasses, and liquids. In: *Handbook of physical constants* (ed Ahrens, T.H.), American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Bragg, W.H., 1951. The structure of magnetite and the spinels. *Nature*, **95**, 561.
- Burke, J.E., 1968. Grain growth. In: *Ceramic Microstructures* (eds Fulrath, R.M. & Pask, J.A), pp. 681-700, Wiley, New York.
- Carter, N.L., Kronenberg, A.K., Ross, J.V. & Wiltscho, D.V., 1990. Control of fluids on deformation in rocks. In: *Deformation mechanisms, Rheology and Tectonics*. (eds Knipe, R.J. & Rutter, E.H.), Geological Society Special Publication, **54**, p. 1-13.
- Castle, J.E. & Surman, P.L., 1969. The self-diffusion of oxygen in magnetite: The effect of anion vacancy concentration and cation distribution. *Journal of Physical Chemistry*, **73**, 632-634.
- Chaklader, A.C.D., 1963. Deformation of quartz crystals at the transformation temperature. *Nature*, **197**, 791.
- Christie, J.M. & Ord, A., 1981. Flow stress from microstructures of mylonites: Example and current assessment. *Journal of Geophysical Research*, **85**, 6253-6262.
- Coer, R.S. & Paterson, M.S., 1969. The α - β quartz inversion in quartz: a coherent phase transition under non-hydrostatic stress. *Journal of Geophysical Research*, **74**, 4921-4948.
- Columbo, U., Fagherazzi, G., Garrarrini, F., Lanzavecchia, G. & Sironi, G., 1964. Mechanisms in the first stage of the oxidation of magnetites. *Nature*, **202**, 175-176.
- Cox, S.F., Etheridge, M.A. & Wall, V.J., 1987. The role of fluids in syntectonic mass transport, and the localization metamorphic vein-type ore deposits. *Ore Geology Reviews*, **2**, 65-86.
- Cox, S.F. & Etheridge, M.A., 1989. Coupled grain-scale dilatancy and mass transfer during deformation at high fluid pressures: Examples from Mount Lyell, Tasmania. *Journal of Structural Geology*, **11**, 147-162.
- Davis, B.L., Rapp Jr., G. & Walawender, M.J., 1968. Fabric and structural characteristics of the martitization process. *American Journal of Science*, **266**, 482-496.

- Dell' Angelo, L.N. & Tullis, J., 1989. Fabric development in experimentally sheared quartzites. *Tectonophysics*, **169**, 1-21.
- Dewers, T. & Hajash, A., 1995. Rate laws for water-assisted compaction and stress-induced water-rock interaction in sandstone. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 13093-13112.
- Door, J.N., 1969. Physiographic, Stratigraphic, and Structural Development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *USGS, Professional Paper*, **641-A**, 1-100.
- Drury, M.R. & Urai, J., 1990. Deformation-related recrystallization processes. *Tectonophysics*, **172**, 235-253.
- Elliot, D., 1973. Diffusion flow laws in metamorphic rocks. *Geological Society of American Bulletin*, **84**, 2645-2664.
- Endo, I., 1997. Regimes tectônicos do Arqueano e Proterozóico no interior da placa Sanfranciscana: Quadrilátero Ferrífero e áreas adjacentes, Minas Gerais. *Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo*.
- Engelder, T. & Marshak, S., 1985. Disjunctive cleavage formed at shallow depths in sedimentary rocks. *Journal of Structural Geology*, **7**, 327-344.
- Farver, J. R. & Yund, R. A., 1991. Oxygen diffusion in quartz: Dependence on temperature and water fugacity. *Chemical Geology*, **90**, 55-70.
- Farver, J.R. & Yund, R.A., 1991. Measurement of oxygen grain boundary diffusion in natural, fine-grained, quartz aggregates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1597-1607.
- Farver, J.R. & Yund, R.A., 1992. Oxygen diffusion in a fine-grained quartz aggregate with wetted and nonwetted microstructures. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 14017-14029.
- Faver, J.R. & Yund, R.A., 1995. Grain boundary diffusion of oxygen, potassium and calcium in natural and hot-pressed feldspar aggregates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **118**, 340-355.
- Farver, J.R. & Yund, A.Y., 1996. Volume and grain boundary diffusion of calcium in natural and hot-pressed calcite aggregates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **123**, 77-91.
- Fleet, M.E., 1984. The structure of magnetite: two annealed natural magnetites, $\text{Fe}_{3.005}\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{2.96}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$. *Acta Crystallographica*, **C40**, 1491-1493.
- Freer, R. & O'Reilly, W., 1980. The diffusion of Fe^{2+} ions in spinels with relevance to the process of maghemitization. *Mineralogical Magazine*, **43**, 889-899.
- Giletti, B.J. & Hess, K.C. 1988. Oxygen diffusion in magnetite. *Earth and Planetary Science Letters*, **89**, 115-122.
- Gleason, C.G., Tullis, J. & Heidelbach, F., 1993. The role of dynamic recrystallization in the development of lattice preferred orientations in experimentally deformed quartz aggregates. *Journal of Structural Geology*, **15**, 1145-1168.
- Greaves, C., 1983. A powder neutron diffraction investigation of vacancy and covalence in γ -ferric oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, **30**, 257-263.
- Green, H.W., II, Griggs, D.T. & Christie, J.M., 1970. Syntectonic and annealing recrystallization of fine-grained quartz aggregates. In: *Experimental and Natural Rock Deformation* (ed Paulitsch, W.), Springer, Berlin.

- Griggs, D.T., & Blacic, J.D., 1965. Quartz: Anomalous weakness of synthetic crystals. *Science*, **147**, 292-295.
- Griggs, D.T., 1967. Hydrolytic weakening of quartz and other silicates. *Geophysical Journal of Royal Astronomy Society*, **14**, 19-31.
- Guillope, M. & Poirier, J.P., 1979. Dynamic recrystallization during creep of single crystalline halite: an experimental study. *Journal of Geophysical Research*, **84**, 5557-5567.
- Heidug, W.K., 1995. Intergranular solid-fluid phase transformations under stress: The effect of surface forces. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 5931-5940.
- Herz, N., 1970. Gnaissic and igneous rocks of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *USGS/DNPM, Professional Paper*, **641-B**, 57p.
- Hickman, S. H. & Evans, B., 1991. Experimental pressure solution in halite: The effect of grain/interphase boundary structure. *Journal of Geological Society of London*, **148**, 549-560.
- Hickman, S. H. & Evans, B., 1995. Kinetics of pressure solution at halite-silica interfaces and intergranular clay films. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 13,113-13,132.
- Hippertt, J.F., 1994. Microstructures and c-axis fabrics indicative of quartz dissolution in sheared quartzites and phyllonites. *Tectonophysics*, **229**, 141-163.
- Hirth, G. & Tullis, J., 1992. Dislocation creep regimes in quartz aggregates. *Journal of Structural Geology*, **14**, 145-159.
- Hobbs, B.E., 1985. The geological significance of microfabric analysis. In: *Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks: An Introduction to Modern Texture Analysis* (ed Wenk, H.-R.). Academic Press, New York, 463-484.
- Houseknecht, D. W. & Hathon, L.A., 1987. Petrographic constraints on models of intergranular pressure solution in quartzose sandstones. *Applied Geochemistry*, **2**, 507-521.
- Jessel, M.W., 1986. Grain boundary migration and fabric development in experimentally deformed octachloropropane. *Journal of Structural Geology*, **8**, 527-542.
- Joesten, R., 1983. Grain growth and grain-boundary diffusion in quartz from the Christmas Mountains (Texas) contact aureole. *American Journal of Science*, **283-A**, 233-245.
- Karato, S.-I., 1987. Seismic anisotropy due to lattice preferred orientation of minerals: Kinematic or dynamic? In: *High Pressure Research in Mineral Physics* (eds Manghnani, M.H. & Syono, Y.), pp. 455-471, American Geophysical Union, Washington, DC.
- Karato, S.-I., 1988. The role of recrystallization in the preferred orientation of olivine. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, **51**, 107-122.
- Karato, S., 1989a. Defects and plastic deformation in olivine. In: *Rheology of Solids and of the Earth* (eds Karato, S.-I., & Toriumi, M.), pp. 176-208, Oxford University Press, Oxford.
- Karato, S., 1989b. Grain growth kinetics in olivine aggregates. *Tectonophysics*, **168**, 255-273.
- Karato, S. & Masuda, T., 1989. Anisotropic grain growth in quartz aggregates under stress and its implication for foliation development. *Geology*, **17**, 695-698.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. & Uhlmann, D.R., 1976. *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. Wiley, New York.

- Knipe, R.J. & Law, R.D., 1987. The influence of crystallographic orientation and grain boundary migration on microstructural and textural evolution in an S-C mylonite. *Tectonophysics*, **135**, 155-169.
- Kronenberg, A., 1981. Quartz preferred orientation within a deformed pebble conglomerate from New Hampshire, USA. *Tectonophysics*, **79**, 7-16.
- Lagoeiro, L.E., 1998. Transformation of magnetite to hematite and its influence on the dissolution of iron oxide minerals. *Journal of Metamorphic Geology*, **16**, 415-423.
- Lagoeiro, L. & Egydio-Silva, M., 1998. Dissolution and growth of quartz grains in quartz-iron oxide tectonites: the role of crystallographic preferred orientations. *Journal of Structural Geology*. (in review).
- Lagoeiro, L., 1998. Variation of quartz c-axis preferred orientations as a function of the amount of admixed iron oxides. *Tectonophysics* (in review).
- Laporte, D. & Watson, E.B., 1991. Direct observation of near-equilibrium pore geometry in synthetic quartzites at 600°-800°C and 2-10.5 KBar. *Geology*, **99**, 873-878.
- Laporte, D. & Watson, E.B., 1995. Experimental and theoretical constraints on melt distribution in crustal sources: The effect of crystalline anisotropy on melt interconnectivity. *Chemical Geology*, **124**, 161-184.
- Law, R.D., Knipe, R.J. & Dayan, H., 1984. Strain path partitioning within thrust sheets: microstructural and petrofabric evidence from the Moine thrust zone at Loch Eriboll, northwest Scotland. *Journal of Structural Geology*, **6**, 477-497.
- Law, R.D., Casey, M. & Knipe, R.J., 1986. Kinematic and tectonic significance of microstructures and crystallographic fabrics within quartz mylonites from the Assynt and Eriboll regions of the Moine thrust zone, NW Scotland. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Earth Science*, **77**, 99-125.
- Lee, V.W., Mackwell, S.J. & Brantley, S.L., 1991. The effect of fluid chemistry on wetting textures in novaculite. *Journal of Geophysical Research*, **96**, 10023-10037.
- Lehner, F.K., 1990. Thermodynamics of rock deformation by pressure solution. In: *Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Rocks* (eds Barber, D.J. & Meredith, P.G.), Unwin Hyman, London.
- Lindsley, D.H., 1976. The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe-Ti oxides. *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, **3**, 1-60.
- Linker, M.F., Kirby, S.H., Ord, A., & Christie, J.M., 1984. Effects of compression direction on the plasticity and rheology of hydrolytically weakened synthetic quartz crystals at atmospheric pressure. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 4241-4255.
- Lister, G.S., 1977. Crossed-girdle c-axis fabrics in quartzites plastically deformed by plane strain and progressive simple shear. *Tectonophysics*, **39**, 51-54.
- Lister, G.S., Paterson, M.S. & Hobbs, B.E., 1978. The simulation of fabric development in plastic deformation and its application to quartzites: The model. *Tectonophysics*, **43**, 107-158.
- Lister, G.S. & Hobbs, B.E., 1980. The simulation of fabric development during plastic deformation: The effects of deformation history. *Journal of Structural Geology*, **2**, 355-370.

- Lister, G.S. & Price, G.P., 1978. Fabric development in a quartz-feldspar mylonite. *Tectonophysics* **49**, 37-78.
- Lister, G.S. & Snoke, A.W., 1984. S-C Mylonites. *Journal of Structural Geology*, **6**, 617-639.
- Lister, G.S. & Williams, P.F., 1979. Fabric development in shear zones: Theoretical controls and observed phenomena. *Journal of Structural Geology*, **1**, 283-297.
- Lister, G.S. & Williams, P.F., 1983. The partitioning of deformation in flowing rock masses. *Tectonophysics*, **92**, 1-33.
- Marshak, S. & Alkmin, F.F., 1989. Proterozoic contraction/extension tectonics of the southern São Francisco region Minas Gerais, Brazil. *Tectonics*, **8**, 555-571.
- Mercier, J-C, Anderson, D.A. & Carter, N.L., 1977. Stress in the lithosphere: Inferences from steady-state flow of rocks. *Pure Applied Geophysics*, **115**, 199-226.
- Moecher, D.P. & Wintsch, R.P., 1994. Deformation-induced reconstitution and local resetting of mineral equilibria in polymetamorphic gnaisses: Tectonic and metamorphic implications. *Journal of Metamorphic Geology*, **12**, 523-538.
- Morris, R.C., 1980. A textural and mineralogical study of the relationship of iron ore to banded iron-formation in the Hamersley Iron Province of western Australia. *Economic Geology*, **75**, 184-209.
- Morris, R.C., 1983. Genesis of supergene iron ores from banded iron formation: A logical progression to different ore types. *Association of Exploration Geochemistry of Australia, Regional Meeting (Abstracts)*, 57-60.
- Müller, G., Schuster, A. & Hoefs, J. 1986. The metamorphic grade of banded iron-formations: Oxygen isotope and petrological constraints. *Fortschritte der Mineralogie*, **64**, 163-185.
- O'Donovan, J. B. & O'Reilly, W., 1980. The temperature dependent cation distribution in titanomagnetites: An experimental test. *Physical Chemistry of Minerals*, **5**, 235-243.
- Olgaard, D.L. & Evans, B., 1986. Effect of second-phase particles on grain growth in calcite. *Journal of American Ceramic Society*, **69**, 272-277.
- Olgaard, D.L. & Evans, B., 1988. Grain growth in synthetic marbles with added mica and water. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **100**, 246-260.
- O'Hara, K.D., 1994. Fluid-rock interaction in crustal shear zones: A direct percolation approach. *Geology*, **22**, 843-846.
- Ord, A. & Christie, J.M., 1984. Flow stresses from microstructures in mylonitic quartzites of the Moine thrust zone. Assynt area, Scotland. *Journal of Structural Geology*, **6**, 639-654.
- Ord, A. & Oliver, N.H.S., 1997. Mechanical controls on fluid flow during regional metamorphism: Some numerical models. *Journal of Metamorphic Geology*, **15**, 345-359.
- Paterson, M.S., 1973. Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications. *Reviews in Geophysics*, **11**, 355-389.
- Paterson, M.S., 1986. The thermodynamics of water in quartz. *Physics and Chemistry of Minerals*, **13**, 245-255.
- Paterson, M.S., 1989. The interaction of water with quartz and its influence in dislocation flow - an overview. In: *Rheology of Solids and of the Earth* (eds Karato, S.-I., & Toriumi, M.), pp. 107-142, Oxford University Press, Oxford

- Paterson, M.S., 1994. A theory for granular flow accommodated by material transfer via intergranular fluid. *Tectonophysics*, **245**, 135-151.
- Petrovsky, E., Kropáček, V., Dekkers, M.J., de Boer, C., Hoffmann, V. & Ambatiello, A., 1996. Transformation of hematite to maghemite as observed by changes in magnetic parameters: Effects of mechanical activation? *Geophysical Research Letters*, **23**, 1477-1480.
- Poirier, J.-P., 1985. *Creep of Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Power, W.L. & Tullis, T.E., 1989. The relationship between slickenside surfaces in fine-grained quartz and the seismic cycle. *Journal of Structural Geology*, **11**, 879-893.
- Raj, R., 1982. Creep in polycrystalline aggregates by matter transport through a liquid phase. *Journal of Geophysical Research*, **87**, 4731-4739.
- Raj, R. & Chyung, C.K., 1981. Solution-precipitation creep in glass ceramics. *Acta Metallurgica*, **29**, 159-166.
- Ramdohr, P., 1980. *The Ore Minerals and Their Intergrowths*. International Series in Earth Sciences, **35**. Pergamon Press, Frankfurt.
- Ricoult, D.L. & Kohlstedt, D.L., 1983. Structural width of low-angle grain boundaries in olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, **9**, 133-138.
- Robin, P.-Y. F., 1978. Pressure solution at grain-to-grain contacts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1383-1389.
- Rubie, D.C., 1986. The catalysis of mineral reactions by water and reactions on the presence of aqueous fluid during metamorphism. *Mineralogical Magazine*, **50**, 399-415.
- Rutter, E.H., 1976. The kinetics of rock deformation by pressure solution. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **A283**, 43-54.
- Rutter, E.H., 1983. Pressure solution in nature, theory and experiment. *Journal of the Geological Society of London*, **140**, 725-740.
- Rutter, E.H., 1984. The kinetics of grain coarsening in calcite rocks. *Progress in Experimental Petrology* **6**, NERC series, **D25**, 245-249.
- Schmid, S.M. and Casey, M., 1986. Complete fabric analysis of some commonly observed quartz c-axis patterns. *AGU, Geophysical Monographs*, **36**, 263-286.
- Schwarz, S. & Stöckhert, B., 1996. Pressure solution in siliciclastic HP-LT metamorphic rocks - Constrains on the state of stress in deep levels of accretionary complexes. *Tectonophysics*, **255**, 203-209.
- Sellars, C.M., 1978. Recrystallization of metals during hot deformation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **A288**, 147-158.
- Sharp, Z.D., 1991. Determination of oxygen diffusion rates in magnetite from natural isotopic variations. *Geology*, **19**, 653-656.
- Simpson, C. & Schmid, S.M., 1983. An evaluation of the criteria to deduce the sense of movement in sheared rocks. *Bulletin of the Geological Society of America*, **94**, 1281-1288.
- Spiers, C.J. & Schutjens, P.M.T.M., 1990. Densification of crystalline aggregates by fluid phase diffusional creep. In: *Deformation Processes in Minerals, Ceramics, and Rocks* (eds Barber, D. & Meridith, P.G.), pp. 334-353, Unwin Hyman, Boston.

- Starkey, J. & Sutherland, I., 1978. A re-investigation of the orientation of quartz in a shear zone from Castell Odair, Scotland. *Canadian Journal of Earth Science*, **15**, 664-667.
- Swaddle, T.-W. & Oltmann, P., 1980. Kinetics of the magnetite - maghemite - hematite transformation, with special reference to hydrothermal systems. *Canadian Journal of Chemistry*, **58**(17), 1763-1772.
- Tada, R., Maliva, R. & Siever, R., 1987. A new mechanism for pressure solution in porous quartzose sandstone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2295-2301.
- Tada, R. & Siever, R., 1989. Pressure solution during diagenesis. *Annu. Reviews in Earth and Planetary Sciences*, **17**, 89-118.
- Thompson, A.B., 1983. Fluid-absent metamorphism. *Journal of the Geological Society of London*, **140**, 533-547.
- Trestman-Matts, A., Dorris, S.E., Kumarakrishnan, S. & Mason, T.O., 1983. Thermoelectric determination of cation distribution in $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$. *Journal of the American Ceramic Society*, **66**, 829-834.
- Toramaru, A. & Fuji, N., 1986. Connectivity of melt phase in a partially molten peridotite. *Journal of Geophysical Research*, **91**, 9239-9252.
- Tullis, T.E., 1989. Development of preferred orientation due to anisotropic dissolution/growth rates during solution-transfer creep (abstract). *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, **70**, 457.
- Tullis, J., Christie, J.M., Griggs, D.T., 1973. Microstructures and preferred orientations of experimentally deformed quartzites. *Bulletin of the Geological Society of America*, **84**, 297-314.
- Tullis, J. & Yund, R.A., 1980. Hydrolytic weakening of experimentally deformed Westerly granite and Hale albite rock. *Journal of Structural Geology*, **2**, 439-451.
- Tullis, J. & Yund, R.A., 1982. Grain growth kinetics of quartz and calcite aggregates. *Journal of Geology*, **90**, 301-318.
- Tullis, J., Yund, R.Y. & Farver, J., 1996. Deformation-enhanced fluid distribution in feldspar aggregates and implications for ductile shear zones. *Geology*, **24**, 63-66.
- Twiss, R.J., 1977. Theory and applicability of a recrystallised grain size paleopiezometer. *Pure and Applied Geophysics*, **115**, 227-244.
- Twiss, R.J., 1980. Static theory of size variation with stress for subgrains and dynamically recrystallized grains. In: *Magnitude of Deviatoric Stress in the Earth's Crust and Upper Mantle*, **80-625**, 665-683, Proceeding Conference IX, USGS, Menlo Park.
- Urai, J.L., Means, W.D. & Lister, G.S., 1986. Dynamic recrystallisation of minerals. In: *Mineral and Rock Deformation: Laboratory Studies* (eds Heard, H.C. & Hobbs, B.E.), pp. 161-199, The Paterson Volume, American Geophysical Union, Geophysical Monographs, 36.
- Vernon, R.H., 1976. *Metamorphic Processes*. Allen and Unwin, London.
- von Bargen, N., & Waff, H.S., 1986. Permeabilities, interfacial areas, and curvatures of partially molten systems: Results of numerical computations of equilibrium microstructures. *Journal of Geophysical Research*, **91**, 9261-9276.
- Waff, H.S. & Faull, U.H., 1992. Effects of crystalline anisotropy on fluid distribution in ultramafic partial melts. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 9003-9014.

- Watson, E.B., 1982. Melt infiltration and magma evolution. *Geology*, **10**, 236-240.
- Watson, E.B. & Brenan, J.M., 1987. Fluids in the lithosphere, 1, Experimentally-determined wetting characteristics of CO₂-H₂O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*, **85**, 497-515.
- Weathers, M.S., Bird, J.M., Cooper, R.F. & Kohlstedt, D.C., 1979. Differential stress determined from deformation induced microstructures of the Moine thrust zone. *Journal Geophysical Research*, **84**, 7495-7509.
- Wechsler, B.A., Lindsley, D.H. & Prewitt, C.T., 1984. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites (Fe_{3-x}Ti_xO₄). *American Mineralogist*, **69**, 754-770.
- Weil, J.A., 1984. A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Physical and Chemistry of Minerals*, **10**, 149-165.
- Wenk, H.-R., Canova, G., Molinari, A. & Kocks, U.F., 1989. Viscoplastic modeling of texture development in quartzite. *Journal of Geophysical Research*, **94**, 17895-17906.
- Weyl, P.K., 1959. Pressure solution and the force of crystallization - A phenomenological theory. *Journal of Geophysical Research*, **64**, 2001-2025.
- White, S.H., 1976. The effects of strain on the microstructures, fabrics and deformation mechanisms in quartz. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **283-A**, 69-86.
- White, S.H., Burrows, S.E., Carreras, J. & Shaw, N.D., 1980. On mylonites in ductile shear zones. *Journal of Structural Geology*, **2**, 175-187.
- White, S.H. & Knipe, R.J., 1978. Microstructures and cleavage development in selected states. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **66**, 165-174.
- Wilson, C.J.L., 1979. Boundary structures and grain shape in deformed multi-layered polycrystalline ice. *Tectonophysics*, **57**, 19-25.
- Wintsch, R.P., Christoffersen, R. & Kronenberg, A.K., 1995. Fluid-rock reaction weakening of fault zones. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 13021-13032.
- Yardley, B.W.D., 1989. *An Introduction to Metamorphic Petrology*. Longman, London.
- Yund, R.A., Quigley, J. & Tullis, J., 1989. The effects of dislocations on bulk diffusion in feldspars during metamorphism. *Journal of Metamorphic Geology*, **7**, 337-341.
- Yund, R.A., Smith, B.M. & Tullis, J., 1981. Dislocation-assisted diffusion of oxygen in albite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **7**, 185-189.
- Yund, R.A. & Tullis, J., 1992. Effect of water on grain boundary diffusion rates (abstrat). *EOS, Transactions, American Geophysical Union*, **73**, 373-374.