UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DETERMINAÇÃO FÍSICA DA COMPOSIÇÃO
MOLECULAR DE GRANADAS**

José Barbosa de Madureira Filho

Orientador: Prof. Dr. William Gerson Rolim de Camargo

TESE DE DOUTORAMENTO

Área de Concentração: Mineralogia e Petrologia

São Paulo
1983

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DETERMINAÇÃO FÍSICA DA COMPOSIÇÃO
MOLECULAR DE GRANADAS

José Barbosa de Madureira Filho

Orientador: Prof. Dr. William Gerson Rolim de Camargo

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome	ass.
Presidente:	<u>Dr. William G.R. Camargo</u>	<u>William G.R. Camargo</u>
Examinadores:	<u>Dr. Darcy P. Svisero</u>	<u>Darcy P. Svisero</u>
	<u>Dr. Marcos A.F. Oliveira</u>	<u>Marcos A.F. Oliveira</u>
	<u>Dr. Cirano R. Leite</u>	<u>Cirano R. Leite</u>
	<u>Dr. José M.V. Coutinho</u>	<u>José M.V. Coutinho</u>

São Paulo
1983

Aos meus pais

esposa e

filhas

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005129

ÍNDICE

	Página
F i g u r a s	iii
T a b e l a s	xii
R e s u m o	xvii
A b s t r a c t	xix
INTRODUÇÃO	1
METODOLOGIA	5
Índice de refração	6
Diferença $\Delta d(d 1011 Q - d 420 G)$	6
Densidade relativa	9
Microsonda eletrônica	12
REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS	14
Modificação do diagrama de Winchell	14
Diagramas ternários	28
Diagramas quaternários	32
Considerações Gerais	32
Construção dos diagramas quaternários	52
Utilização dos diagramas quaternários	68
Diagramas quinários	88
Considerações Gerais	88
Construção dos diagramas quinários	99
Utilização dos diagramas quinários	105
UTILIZAÇÃO E APLICAÇÕES DOS DIAGRAMAS	111
Granadas com composição molecular teórica	111
Granadas citadas na literatura	116

Granadas analisadas por via úmida	116
Granadas analisadas por microsonda eletrônica	116
G r a n a d a s a n a l i s a d a s p e l o a u - tor	138
CONCLUSÕES	172
AGRADECIMENTOS	175
BIBLIOGRAFIA	177

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1 - Esquema da obtenção de Δd em fotografias de raios X (método do pó).	7
Figura 2 - Esquema da obtenção de Δd em difratogramas de raios X.	7
Figura 3 - Esquema dos valores $\Delta d(d\ 10\bar{1}1\ Q - 420\ G)$ A para os termos extremos das granadas.	10
Figura 4 - Bipirâmide trigonal assimétrica formada - pela projeção de n, Δd , D dos termos puros	15
Figura 5 - Valores de D no plano Al, An, Es.	17
Figura 6 - Valores de D no plano Al, An, Gr.	17
Figura 7 - Valores de D no plano Al, An, Pi.	18
Figura 8 - Valores de D no plano, Al, Gr. Es.	18
Figura 9 - Valores de D no plano, Al, Pi, Es	19
Figura 10 - Valores de D no plano, Al, Gr, Pi.	19
Figura 11 - Valores de D no plano, An, Gr, Es.	20
Figura 12 - Valores de D no plano, An, Pi, Es.	20
Figura 13 - Valores de D no plano, An, Gr, Pi.	21
Figura 14 - Valores de D no plano, Gr, Pi, Es.	21

Figura 15 - Bipirâmide trigonal regular mostrando cinco pontos internos com composição molecular especial.	24
Figura 16 - Diagrama ternário; $n/\Delta d$ (Å)	29
Figura 17 - Diagrama ternário: n/D	30
Figura 18 - Diagrama ternário: $\Delta d(\text{Å})/D$	31
Figura 19 - Divisão do diagrama quaternário em áreas que correspondem respectivas porcentagens moleculares.	33
Figura 20 - Ábaco usado por Winchell, 1959 para determinação das composições quaternárias.	34
Figura 21 - Composição molecular quaternária de um ponto no interior do diagrama, com auxílio de ábaco.	35
Figura 22 - Impossibilidade de projetar uma composição molecular conhecida, com auxílio de ábaco.	37
Figura 23 - Composições dos pontos nos vértices e lado do quadrado.	36
Figura 24 - Divisão do quadrado com auxílio de triângulos isósceles.	38
Figura 25 - Determinação da composição molecular do interior do quadrado.	38
Figura 26 - Composição molecular em triângulos equiláteros, isósceles e escalenos.	39
Figura 27 - Ábaco usado, neste trabalho, para calcular as composições moleculares quaternárias.	40

- Figura 28 - Composição quaternária determinada pela integração das composições parciais dos triângulos ABC e ABD. 42
- Figura 29 - Representação da composição quaternária: A = 59,1%, B = 22,7%, C = 9,1%, D = 9,1%. 44
- Figura 30 - Representação dos a e b e respectivas composições para a composição quaternária: A = 59,1%, B = 22,7%, C = 9,1%, D = 9,1%. 46
- Figura 31 - Representação da composição quaternária: A = 59,1%, B = 22,7%, C = 9,1%, D = 9,1%, através da média dos pontos a e b. 48
- Figura 32 - Representação da composição quaternária: A = 60,0%, B = 20,0%, C = 10,0%, D = 10,0%. 51
- Figura 33 - Representação da composição quaternária: A = 70,0%, B = 10,0%, C = 10,0%, D = 10,0%. 53
- Figura 34 - Disposição dos trinta e dois pontos usados na construção dos diagramas quaternários. 54
- Figura 35 - Bloco diagrama da superfície n quando as granadas são colocadas ao acaso sobre os vértices do quadrado. 52
- Figura 36 - Bloco diagrama da superfície n quando as granadas são convenientemente distribuídas sobre os vértices do quadrado. 56
- Figura 37 - Exemplo da distribuição de n nos vértices do quadrado. 56
- Figura 38 - Diagrama quaternário mostrando duplicação de valores internos. 57

- Figura 39 - Uso da interpolação na construção do diagrama Al, An, Es, Gr, para índice de refração. 67
- Figura 40 - Melhor cruzamento para as propriedades n , Δd , D na composição Al = 78,0%, An = 9,6%, Es = 3,5%, Pi = 8,9%. 69
- Figura 41 - Rejeição pelo diagrama quinário da composição quaternária: An = 50,0%, Es = 15,0%, Gr = 10,0%, Pi = 25,0%. 70
- Figura 42 - Cruzamento das propriedades n e Δd em um único ponto. 71
- Figura 43 - Cruzamento das propriedades n e Δd nos pontos R_1 e R_2 em razão da sinuosidade existente. 71
- Figura 44 - Cruzamento das propriedades n e Δd nos pontos R_1 e R_2 em razão da duplicação dos valores. 72
- Figura 45 - Comportamento de n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama: Al, An, Es, Gr. 73
- Figura 46 - Comportamento de n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama: Es, An, Gr, Pi. 74
- Figura 47 - Comportamento de n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama: Gr, An, Al, Pi. 75
- Figura 48 - Comportamento de n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama: Es, Al, Gr, Pi. 76
- Figura 49 - Comportamento de n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama: Es, Pi, Al, An. 77

Figura 50 - Comportamento de n e D no diagrama: Al, An, Es, Gr.	78
Figura 51 - Comportamento de n e D no diagrama: Es, An, Gr, Pi.	79
Figura 52 - Comportamento de n e D no diagrama: Gr, An, Al, Pi.	80
Figura 53 - Comportamento de n e D no diagrama: Es, Al, Gr, Pi.	81
Figura 54 - Comportamento de n e D no diagrama: Es, Pi, Al, An.	82
Figura 55 - Comportamento de $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama : Al, An, Es, Gr.	83
Figura 56 - Comportamento de $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama: Es, An, Gr. Pi.	84
Figura 57 - Comportamento de $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama: Gr, An, Al, Pi.	85
Figura 58 - Comportamento de $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama: Es, Al, Gr, Pi.	86
Figura 59 - Comportamento de $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama: Es, Pi, Al, An.	87
Figura 60 - Quantidade, em porcentagem, do componente A nos lados e v\u00e9rtices do pent\u00e1gono.	88
Figura 61 - Subdivis\u00e3o do pent\u00e1gono em dez tri\u00e2ngulos <u>i</u> s\u00f3sceles.	89
Figura 62 - Associa\u00e7\u00f5es triangulares para pontos no interior do pent\u00e1gono.	90

Figura 63 - Determinação das quantidades relativas de A, B, C, D, E, com auxílio de triângulos.	92
Figura 64 - Ábaco para a determinação das composições moleculares dos pontos internos do pentágono.	94
Figura 65 - Quantidades relativas da composição molecular: A = 53,7%, B = 7,7%, C = 5,1%, D = 8,6%, E = 24,9%.	95
Figura 66 - Projeção, no diagrama quinário, com composição: A = 53,7%, B = 7,7%, C = 5,1%, D = 8,6%, E = 24,9%.	98
Figura 67 - Distribuição dos quarenta e quatro pontos auxiliares para construção do pentágono.	100
Figura 68 - Distribuição dos termos puros das granadas nos vértices do pentágono.	105
Figura 69 - Construção, por interpolação, do diagrama quinário.	106
Figura 70 - Comportamento de n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama quinário.	108
Figura 71 - Comportamento de n e D no diagrama quinário.	109
Figura 72 - Comportamento de $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama quinário.	110
Figura 73 - Projeção, em diagrama binário, da granada 1.	114
Figura 74 - Projeção, em diagrama ternário, da granada 2.	115

Figura 75 -	Projeção, em diagrama quaternário, da granada 3 (correta).	117
Figura 76 -	Projeção, em diagrama quinário, da granada 3 (rejeitada).	118
Figura 77 -	Projeção, em diagrama quaternário, da granada 4 (rejeitada).	119
Figura 78 -	Projeção, em diagrama quinário, da granada 4 (correta).	120
Figura 79 -	Projeção, em diagrama quaternário, da granada 5 (rejeitada).	121
Figura 80 -	Projeção, em diagrama quinário, da granada 5 (correta).	122
Figura 81 -	Projeção, em diagrama quinário, da granada 6.	125
Figura 82 -	Projeção, em diagrama quaternário, da granada 7.	126
Figura 83 -	Projeção, em diagrama quinário, da granada 8.	127
Figura 84 -	Projeção, em diagrama quinário, da granada 9.	128
Figura 85 -	Projeção, em diagrama quinário, da granada 10.	129
Figura 86 -	Projeção, em diagrama ternário, da granada 11.	132

Figura 87 - Projeção, em diagrama quaternário, da grana- nada 12.	133
Figura 88 - Projeção, em diagrama quaternário, da grana- nada 13.	134
Figura 89 - Projeção, em diagrama ternário, da granada 14.	135
Figura 90 - Projeção, em diagrama quaternário, da grana- nada 15.	136
Figura 91 - Localização das amostras estudadas	139
Figura 92 - Projeção, em diagrama quaternário, da grana- nada 16 (rejeitada).	146
Figura 93 - Projeção, em diagrama quinário, da grana- da 16 (correta).	147
Figura 94 - Projeção, em diagrama quaternário, da grana- nada 17 (rejeitada).	148
Figura 95 - Projeção, em diagrama quinário, da grana- da 17, (correta).	149
Figura 96 - Projeção, em diagrama quaternário, da grana- nada 18 (correta).	150
Figura 97 - Projeção, em diagrama quinário, da grana- da 18 (rejeitada).	151
Figura 98 - Projeção, em diagrama quaternário, da grana- nada 19 (rejeitada).	152
Figura 99 - Projeção, em diagrama quinário, da grana- da 19 (correta).	153

Figura 100 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 20 (correta).	154
Figura 101 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 20 (rejeitada).	155
Figura 102 - Projeção, em diagrama ternário, da granada 21.	156
Figura 103 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 22 (correta).	157
Figura 104 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 22 (rejeitada).	158
Figura 105 - Projeção em diagrama quaternário, da granada 23 (correta).	159
Figura 106 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 23 (rejeitada).	160
Figura 107 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 24 (rejeitada).	161
Figura 108 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 24 (correta).	162
Figura 109 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 25 (rejeitada).	163
Figura 110 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 25 (correta).	164
Figura 111 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 26 (correta).	165

Figura 112 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 26 (rejeitada).	166
Figura 113 - Projeção, em diagrama ternário, da granada 27.	167
Figura 114 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 28 (rejeitada).	168
Figura 115 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 28 (correta).	169

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1 - Valores das propriedades físicas n , Δd , D e composição química das granadas.	5
Tabela 2 - Valores de 2θ 402° , d $420 \text{ \AA}$ e $\Delta d(d \text{ } 10\text{I}1 \text{ Q} - d \text{ } 420 \text{ G})\text{\AA}$ para os termos extremos das granadas.	8
Tabela 3 - Espectômetros e padrões usados para análise, em microsonda, dos elementos químicos principais para as granadas,	13
Tabela 4 - Equações dos planos na bipirâmide trigonal assimétrica das granadas.	16
Tabela 5 - Equações modificadas dos dez planos resultantes da combinação três a três das cinco granadas.	22
Tabela 6 - Composições moleculares dos trinta e dois pontos usados na construção dos diagramas quaternários.	55
Tabela 7 - Valores das propriedades físicas n , Δd , D em ordem crescente de índices de refração.	58
Tabela 8 - Valores de n dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Al, An, Es, Gr.	59

Tabela 9	- Valores de n dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, An, Gr, Pi.	59
Tabela 10	- Valores de n dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Gr, An, Al, Pi.	60
Tabela 11	- Valores de n dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Al, Gr, Pi.	60
Tabela 12	- Valores de n dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Pi, Al, An.	61
Tabela 13	- Valores de Δd dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Al, An, Es, Gr.	61
Tabela 14	- Valores de Δd dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, An, Gr, Pi.	62
Tabela 15	- Valores de Δd dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Gr, An, Al, Pi.	62
Tabela 16	- Valores de Δd dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Al, Gr, Pi.	63
Tabela 17	- Valores de Δd dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Pi, Al, An.	63

Tabela 18 - Valores de D dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Al, An, Es, Gr.	64
Tabela 19 - Valores de D dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, An, Gr, Pi.	64
Tabela 20 - Valores de D dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Gr, An, Al, Pi.	65
Tabela 21 - Valores de D dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Al, Gr, Pi.	65
Tabela 22 - Valores de D dos pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário Es, Pi, Al, An.	66
Tabela 23 - Composições moleculares quinárias dos quarenta e quatro pontos usados na construção dos diagramas quinários.	101
Tabela 24 - Valores de n dos quarenta e quatro pontos auxiliares para construção do diagrama <u>qui</u> nário.	102
Tabela 25 - Valores de $\Delta d(\text{\AA})$ dos quarenta e quatro pontos auxiliares para construção do diagrama quinário.	103
Tabela 26 - Valores de D dos quarenta e quatro pontos auxiliares para construção do diagrama quinário.	104

Tabela 27 - Valores usados no cálculo da composição molecular pelo método físico.	112
Tabela 28 - Granadas de composições teóricas, resultado das equações.	113
Tabela 29 - Comparação entre as composições teóricas e composições moleculares obtidas pelo método físico.	123
Tabela 30 - Granadas citadas na literatura, analisadas por via úmida, resultado das equações.	124
Tabela 31 - Comparação entre as composições moleculares obtidas por análises químicas (via úmida) e pelo método físico.	130
Tabela 32 - Granadas citadas na literatura, analisadas por microsonda eletrônica.	131
Tabela 33 - Comparação entre os resultados das composições moleculares obtidas com microsonda eletrônica e com o método físico.	137
Tabela 34 - Valores experimentais das propriedades físicas das granadas usadas no cálculo da composição molecular pelo método físico.	138
Tabela 35 - Dados descritivos das granadas estudadas neste trabalho.	144
Tabela 36 - Granadas analisadas pelo autor, resultados das equações.	145
Tabela 37 - Comparação entre os resultados das composições moleculares obtidas pelo autor com uso de microsonda eletrônica e do método físico.	170-171

RESUMO

A determinação molecular pelo método físico é uma técnica in direta de análise da composição química de minerais que compõem sé ries de soluções sólidas. O grupo mineralógico das granadas, com seus tê rmos puros: almandina (Al), andradita (An), espessartita (Es) grossulária (Gr) e Piropo (Pi), tiveram, neste trabalho, a determinação da composição molecular com auxílio deste método físico in direto.

As propriedades físicas utilizadas foram: índice de refração (n), diferença entre as reflexões de Bragg mais intensas do quartzo e da granada Δd ($d_{10\bar{1}1\text{ Q}} - d_{420\text{ G}}$) e a densidade relativa (D). As propriedades n e Δd , graças a suas características intrínsecas e ao próprio método de determinação, merecem maior confiança nos seus valores, do que aqueles referentes à densidade relativa.

Equações matemáticas (dez), resultantes da associação, três a três, dos cinco tê rmos puros das granadas são apresentadas neste trabalho; sua finalidade é reconhecer, através dos valores das propriedades físicas, o número de componentes moleculares.

São também apresentados trinta diagramas triangulares, quinze quaternários e três quinários, produto das associações três a três, quatro a quatro e da associação dos cinco tê rmos puros considerados para as granadas. Todos os diagramas são bidimensionais e se prestam para o cálculo das quantidades moleculares que ocorrem nas granadas. Os diagramas quaternários recebem, no desenvolvimento deste trabalho, um novo tipo de tratamento e os diagramas de cinco componentes são apresentados pela primeira vez.

A avaliação do método físico foi comprovada em vinte e oito amostras de composições conhecidas; entre essas, existem granadas com composição molecular teórica, granadas analisadas por via úmida e granadas analisadas por microsonda eletrônica.

ABSTRACT

The physical determination of molecular composition of solid solutions is an indirect method of chemical analyses of minerals, where garnets should be regarded as an example; a garnet may be a solid solution of almandine (Al), andradite (An), spessartine (Sp), grossular (Gr) and pyrope (Py).

The investigated physical properties are: refraction index (n), interplanar spacement difference ($\Delta d(d_{1011} Q - d_{420} G)$), and specific gravity (D), from which, n and Δd are most reliable ones.

Then mathematic equations, results from the association of the five garnet end members are presented in this paper, whose aim is the recognition, through the physical values, of the number of end members presented in the garnet composition.

30 3-component diagrams, 15 4-component diagrams and 3 5-component diagrams are presented as a result of association of the garnet end members. The above diagrams are two-dimensional diagrams, which could be used to determine the molecular constitution of garnets.

The 4-component equilateral diagrams received here, distinctive approach and the 5-component diagrams is for the first time introduced in this paper.

The physical method is checked in 28 garnet samples of known composition: garnets of theoretical composition, garnets analysed by conventional chemical methods, and garnets analysed in the electron microprobe.

INTRODUÇÃO

Este trabalho constitui uma contribuição à solução do problema das soluções sólidas em minerais. Embora as análises químicas sejam necessárias para uma perfeita determinação, deficiências na quantidade ou na qualidade do mineral, podem introduzir erros que, dificilmente serão controlados, se na análise forem utilizados somente métodos químicos convencionais ou somente análises por microsonda eletrônica.

O método físico proposto é um instrumento adicional, que poderá ser usado para determinar a composição molecular de minerais em soluções sólidas. Isso é possível mesmo quando esse mineral se apresenta em quantidade exígua, com muitas inclusões ou ainda como pequenas inclusões em outros minerais. Quando houver análises químicas, o método físico servirá para comparação dos resultados obtidos. O cruzamento dessas informações contribuirá para selecionar os melhores resultados, aprimorando a determinação dos componentes das soluções sólidas, e respectivas proporções.

A determinação da composição molecular pelas propriedades físicas, pode ser conseguida com o uso de diagramas que combinam os termos puros de uma solução sólida.

Os diagramas põem em evidência a relação entre a composição química da mistura isomorfa e os respectivos valores das propriedades físicas. Dependendo do número de termos puros que participam da série, os diagramas poderão ser: binários, ternários, quaternários, quinários, etc. Independentemente do número de componentes, os diagramas serão sempre bidimensionais, facilitando a visualização e respectivo uso.

Análises químicas qualitativas e semi-quantitativas de um ou outro cátion, talvez sejam necessárias em alguns casos, para a per

feita compreensão dos resultados obtidos no método físico, que se completa por um processo gráfico-matemático, de execução relativamente rápida. A determinação da composição molecular de uma granada pelas propriedades físicas, já foi objeto de estudo nos trabalhos de Ford (1915), Kennedy (1947), Sriramadas (1957) e Winchell (1958). Kennedy (1947) e Sriramadas (1957) tratam o problema da combinação dos cinco principais tipos de granadas (almandina, andradita, espessartita, grossulária e piropo), com auxílio de diagramas triangulares, os quais resolvem, segundo Ford (1915), 83% (66% ternários e 17% binários) dos casos existentes entre as granadas naturais. Winchell (1958) apresenta um diagrama tridimensional, onde aparece, além das cinco granadas dos trabalhos anteriores, a uvarovita. As propriedades físicas de cada termo puro são: dimensão da cela unitária (a_0), índice de refração (n) e densidade relativa (D).

Para Winchell (1958) e também para os autores anteriores, o valor da propriedade considerada, resulta da participação das quantidades relativas dos termos puros, (Vegard and Dale, 1928; Chave, 1952; Hess, 1952), critério que também foi adotado neste trabalho. A projeção é feita no diagrama após a verificação do número de termos puros envolvidos no valor da propriedade física. Muito embora o objetivo principal deste trabalho seja a determinação da composição molecular das granadas pelo método físico, este, entretanto, pode ser adaptado para outras soluções sólidas de minerais.

As granadas representam um grupo mineralógico com as seguintes características: diversidade na composição química, ocorrências em vários tipos de rochas, barômetro geológico nas rochas metamórficas e ainda apresentam valores dignos de confiança para as propriedades físicas a_0 , n e D (Skinner, 1956).

Sob o nome genérico de granada estão incluídos diversos minerais isomorfos de fórmula química geral $R_3^{2+} R_2^{3+} (SiO_4)_3$. Os elementos químicos bivalentes mais comuns nas granadas naturais são: Ca, Mg, Fe^{2+} , Mn e os trivalentes Al, Ti, Cr e Fe^{3+} .

Considerando a similaridade dos raios iônicos entre os cá-tions envolvidos espera-se uma ampla diadoquia e consequente dificuldade na determinação. A diadoquia é discriminativa e faz com que as granadas possam ser divididas em duas espécies: piralspita (têrmos: piropo, almandina, espessartita) e ugrandita (têrmos: uvarovita, grossulária, andradita), (Winchell, 1959). Dentro da espécie, a substituição catiônica é completa e entre as espécies é parcial. Isto permite afirmar que dificilmente a composição química de uma granada se aproxima de um têrmo puro. Normalmente ela se constitui na associação de dois, três ou mais têrmos, (Ford, 1915). As granadas naturais apresentam, em geral, todos os têrmos puros da série (Winchell, 1959), (Hutchison, 1974). A quantidade relativa de um ou dois, ou raramente três têrmos predomina sobre as demais.

A composição química das granadas pode refletir condições físico-químicas que prevaleceram no momento da cristalização (Wright, 1938; Levin, 1950; Engel and Engel, 1960; Nandi, 1967; Hutcheon et al., 1974).

No método físico é sempre possível utilizar pequena fração do material para análises, contornando assim os problemas da análise química. Ainda a rapidez na obtenção das propriedades físicas, tornou o método físico útil para a determinação da composição molecular, (Fleischer, 1937; Levin, 1949; Skinner, 1956; Henriques, - 1958). É de três o número mínimo de propriedades físicas que se deve conhecer para determinar a composição molecular da granada. Foram escolhidos: o índice de refração (n); a diferença Δd ($d_{1011} - d_{420}$) e a densidade relativa (D).

Apenas n e Δd apresentam condições de maior exatidão e rapidez na determinação. A densidade é utilizada todas as vezes que as duas outras propriedades não são suficientes para fornecer resultados satisfatórios. Apesar da densidade ser necessária, sua precisão não foi considerada ao mesmo nível das demais propriedades.

Entre os vários tipos de granadas, selecionaram-se apenas os cinco termos puros mais comuns e frequentemente usados, para exprimir a constituição molecular das granadas; almadina (Al), andradita (An), espessartita (Es), grossulária (Gr) e piropo (Pi).

METODOLOGIA

O número de propriedades físicas, usadas para a determinação da composição molecular de cristais isomorfos, parece ser proporcional à quantidade dos termos puros envolvidos na solução sólida.

No caso das granadas, é necessário o conhecimento de três propriedades físicas e, encontramos, na literatura, o uso frequente das seguintes propriedades: índice de refração (n), dimensão da cela unitária (a_0) e densidade relativa (D). Neste trabalho propomos os parâmetros: índice de refração (n), diferença Δd e densidade relativa (D).

Na Tab. 1 apresentamos os cinco termos puros que podem formar solução sólida, com os respectivos valores de n , Δd , D e composição química.

Tabela 1

Granadas com valores de n , Δd , D , composição química

Granada	n	$\Delta d(\text{\AA})$	D	Composição
Almandina	1,830	0,766	4,318	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Andradita	1,887	0,649	3,859	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Espessartita	1,800	0,745	4,190	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Grossulária	1,734	0,693	3,594	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Piropo	1,714	0,781	3,582	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Índice de Refração

O índice de refração das granadas foi determinado pela técnica da linha de Becke usada no método de imersão ao microscópio. A bateria de líquidos empregada é de fabricação Cargille. A fonte de luz foi uma lâmpada de sódio (Winchell, 1959). A temperatura do ambiente foi controlada em 18°C. Os valores dos índices de refração foram confirmados com refratômetro: Leitz-Jelley.

Diferença $\Delta d(d_{10\bar{1}1\text{ Q}} - d_{420\text{ G}})$

A diferença Δd é obtida por difração de raios X em diagramas de pó ou difratogramas, de acordo com a fórmula:

$$\Delta d = d_{10\bar{1}1\text{ Q}} - d_{420\text{ G}} \text{ (em \AA)}$$

e conforme Figs. 1 e 2.

O valor de Δd , pode ser medido diretamente nos diagramas de raios X, substituindo com vantagens (a_0), empregado por outros autores (Ford, 1915; Kennedy, 1947; Sriramadas, 1957, Winchell, 1958). As vantagens no uso de Δd residem na rapidez e na exatidão, já que na sua determinação utiliza-se de um padrão interno de quartzo, para auto correção dos erros.

Outro fator favorece o uso de Δd : essas reflexões podem ser facilmente reconhecidas, nos difratogramas ou filmes de raios X, pelas suas intensidades máximas. A utilização da propriedade Δd ao invés de (a_0), é possível porque (d) é função de (2θ) e este varia quase linearmente com a composição química de um mineral (Camargo e Madureira, 1976).

Nas fotografias de pó, as câmaras usadas podem ser de 114,6 mm ou de 57,3 mm e 28,65 mm de diâmetro (Camargo e Svisero, 1967). Uma pequena quantidade de quartzo ($\pm 15\%$) deve ser juntada à amos-

Fig. 1 - Esquema na obtenção do valor Δd ($d_{1011\text{ Q}} - d_{420\text{ G}}$) em fotografias de pó de raios X

Fig. 2 - Esquema na obtenção do valor Δd ($d_{1011\text{ Q}} - d_{420\text{ G}}$) em diagramas de raios X

tra para servir de padrão interno. É suficiente uma pequena quantidade de amostra total (mineral e quartzo), de aproximadamente 1 mm^3 .

A exposição aos raios X, deve ser de trinta minutos, para câmara de $114,6 \text{ mm}$ de diâmetro e de oito a dois minutos, para as de menor diâmetro. As exposições podem ainda ser reduzidas, pelo emprego de regimes próximos a 1 KW (50 KV e 20 mA) com anticátodo de cobre. Apesar de ser um regime máximo, pouco afetará a vida útil do tubo de raios X, já que o tempo de uso é extremamente curto (Azároff and Buerger, 1958). Usando-se difratometria, será necessário quantidade maior do material, aproximadamente 5 mm^3 .

O difratograma conseguido é parcial, e deve conter valores de 2θ que variam de 26° até 35° . A Tab. 2 mostra os valores de 2θ (420) $^\circ$, $d(420)$ e $\Delta d(d \text{ } 10\bar{1}1 \text{ Q} - d \text{ } 420 \text{ G})\text{\AA}$ para os termos puros das granadas com radiação $\text{CuK}\alpha$.

Tabela 2

Valores de 2θ (420) $^\circ$, $d(420)\text{\AA}$ e $\Delta d(d \text{ } 10\bar{1}1 \text{ Q} - d \text{ } 420 \text{ G})\text{\AA}$ para os termos puros da série da solução sólida de granadas, com radiação $\text{CuK}\alpha$

Granada	2θ (420) $^\circ$	$d(420)\text{\AA}$	$\Delta d(d \text{ } 10\bar{1}1 \text{ Q} - d \text{ } 420 \text{ G})\text{\AA}$
Almandina	34,780	2,577	0,766
Andradita	33,228	2,694	0,649
Espessartita	34,487	2,598	0,745
Grossulária	33,797	2,650	0,693
Piropo	34,990	2,562	0,781

O valor de 2θ ($10\bar{1}1$) do quartzo é $26,64^\circ$ e seu respectivo

$d_{10\bar{1}1}$ é 3,343 Å.

Empregando-se, na difratometria, uma velocidade 2° por minuto, o difratograma é registrado em apenas quatro ou cinco minutos. A difratometria, apesar de precisar maior quantidade de material para análise, apresenta a vantagem da rapidez na obtenção de dados, já que, o método fotográfico exige ainda as operações de revelação e secagem de filme (Zussman, 1967).

Os resultados conseguidos em ambos os métodos, são iguais. Esses valores estão sujeitos a erros da ordem de 0,00x. A Fig.3 esquemática mostra os valores de Δd para cada termos extremo das granadas.

A utilização da diferença Δd é conveniente porque evita todo o processamento necessário na obtenção de parâmetro da cela unitária (a_0), que requer, no método fotográfico, exposições longas (24 horas) e na difratometria, difratogramas, que vão de 2° a 180° (Bloss, 1969). Além desse tempo de preparação de filmes ou de difratogramas existe ainda o trabalho cuidadoso de leitura e cálculo desses valores conseguidos até o resultado final de (a_0).

D e n s i d a d e

Entre as três propriedades usadas, a densidade é aquela que apresenta maior dificuldade na sua determinação, (Cabri, 1969). Os erros introduzidos são incontrolláveis e dependem tanto dos métodos experimentais, quanto de impurezas microscópicas até sub-microscópicas, apresentadas pelas amostras estudadas (May and Marinembo, - 1966). Apesar do método físico usar, para a determinação molecular, o cruzamento dos valores das propriedades n , Δd e D , nas formas ($n, \Delta d$), (n, D) e ($\Delta d, D$) deu-se preferência aos resultados obtidos na associação de ($n, \Delta d$). O cruzamento de D com essas duas últimas propriedades apenas confirma os resultados anteriores, ou em casos excepcionais, decide os resultados ambíguos.

Fig. 3 - Valores de $\Delta d(d_{10\bar{1}1\text{ Q}} - d_{420\text{ G}})$ para cada trmo puro das granadas consideradas neste trabalho. A obteno em fotografias de p. Esto sujeitos a erros de 0,00x

Na determinação da densidade, usou-se uma adaptação do método dos líquidos pesados. O líquido empregado foi a solução de Clerici, (Twenhofel and Tyler, 1941).

As amostras foram inicialmente reduzidas ao tamanho de 0,5 mm e em seguida selecionou-se, com auxílio de microscópio petrográfico, os fragmentos mais convenientes. Para essa seleção os fragmentos foram colocados numa placa de Petri e imersos em óleo Nujol. Aqueles mais homogêneos e livres de qualquer impureza, como inclusões, bolhas, fraturas, ao nível de observação microscópica, foram escolhidos para a determinação da densidade. Isto, entretanto, não elimina a possibilidade de que, impurezas sub-microscópicas, conforme se observou na microsonda, prejudiquem os resultados da densidade. Esses erros intrínsecos da amostra não podem ser controlados.

Os fragmentos selecionados, ao microscópio, foram colocados numa cuba de vidro, especialmente construída. Sobre uma lâmina petrográfica construiu-se uma pequena cuba de vidro com 100 mm³ de volume útil.

Nesta cuba são colocados a solução de Clerici e vários fragmentos do mineral cuja densidade se quer determinar. Este conjunto é fixado sobre a platina de um microscópio, cujo eixo óptico está na posição horizontal. O microscópio é usado para facilitar a observação do comportamento dos fragmentos de mineral no seio do líquido (Jahns, 1939).

A solução de Clerici, previamente aquecida em banho-maria - (50°C) chega à densidade relativa de 4,5. Valores menores são conseguidos pela sua diluição com água destilada. A condição de equilíbrio alcançada pelo mineral é facilmente observada pelo sistema óptico auxiliar. Nesta circunstância, determina-se o valor da densidade desta solução, através da leitura do seu índice de refração em um refratômetro do tipo Leitz-Jelley.

A solução de Clerici diluída, pode ser recuperada por um novo aquecimento. A temperatura ambiente, durante a determinação da densidade, foi controlada em 18°C. Os seus valores passam a ser imprecisos, na terceira casa decimal.

M i c r o s s o n d a E l e t r ô n i c a

As granadas cujas propriedades físicas (n , Δd e D) foram obtidas neste trabalho, foram quimicamente analisadas pela micro-sonda eletrônica.

O instrumento utilizado é de fabricação de "Applied Research Laboratories", modelo EMX-SM, equipada com três espectrômetros e três pares de cristais (LiF/ADP, LiF/ADP e LiF/RAP). As condições de operação foram: potencial de aceleração 15 Kv, corrente de amostra 0,03 μ A, diâmetro do feixe eletrônico $\sim 5\mu$, e tempo de integração nos contadores, 10 seg.

Todos os dados obtidos foram corrigidos, em relação à radiação de fundo, flutuação, número atômico, absorção de fluorescência secundária, com programa de computação do Departamento de Mineralogia e Petrologia do I.G. - USP, conhecido como BETA, e a metodologia é a de Bence & Albee, 1968. A correção para tempo morto foi eliminado, mantendo-se as contagens abaixo de 5000/segundos.

A análise química se restringiu aos elementos: Si, Ti, Al, Fe total, Mn, Mg e Ca, presentes na composição química das granadas. Os padrões utilizados foram de substâncias naturais, Tab.3.

Para as análises das granadas, foi feito um perfil de pontos atravessando o maior diâmetro dos exemplares. O espaçamento entre esses pontos, no perfil, variou de 0,3 a 0,5 mm, de acordo com o tamanho do exemplar. Em média, foram determinados vinte e cinco pontos por perfil.

Tabela 3

Espectômetros e padrões usados para análise dos elementos químicos principais para as granadas

Elemento	Espectrômetro	Padrão
Si	ADP	Granada 12.442 (Std4)
Ti	LiF	Granada Kakanui USNM 143968 (Std7)
Al	ADP	Granada Kakanui USNM 12.442 USNM 143968 (Std7)
Fe	LiF	Granada Kakanui USNM 12.442 USNM 143968 (Std7)
Mn	LiF	Ítrio granada (Std2)
Mg	RAP	Granada 12.442 (Std4)
Ca	LiF	Granada 87.375 (ITO2) (Std7)

A homogeneidade dos exemplares estudados, permitiu que o resultado final fosse a média aritmética dos pontos do perfil. A precisão dos resultados está em torno de $\pm 3\%$.

Os resultados da análise química com o uso da microsonda eletrônica, assim como, os resultados dos índices de refração e densidade relativa das granadas estudadas são apresentados no capítulo "Utilização e Aplicações dos Diagramas".

REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS

Modificação do diagrama de Winchell

O diagrama de Winchell (1958), para a determinação de grana-
das, foi adaptado neste trabalho, com a substituição da proprieda-
de a_0 , por Δd e o uso dos valores de Skinner (1956) para n e D .

A projeção das propriedades físicas dos termos puros em um
sistema de eixos coordenados, (x, y, z) , define no espaço, cinco
pontos que, ligados entre si, formam uma bipirâmide trigonal assi-
métrica, Fig. 4.

Neste sólido geométrico, podem ser observados dez planos: -
seis correspondem a faces externas e quatro são planos internos
que se interpenetram. Os planos podem ser expressos analiticamente
pela equação geral do plano: $Ax + By + Cz + D = 0$. Os coeficien-
tes A, B, C, D , são calculados a partir dos valores de $n, \Delta d, D$,
dos termos puros, conforme a expressão matricial:

$$\begin{vmatrix} x & y & z \\ n' & \Delta d' & D' \\ n'' & \Delta d'' & D'' \\ n''' & \Delta d''' & D''' \end{vmatrix} = 0$$

$n', \Delta d', D'$, etc. correspondem as propriedades dos termos puros en-
quanto x, y, z correspondem a $n, \Delta d, D$ das amostras estudadas. As
equações (Tab. 4), para as dez combinações ternárias são:

Fig. 4 - Bipirâmide trigonal assimétrica formada pela projeção de $(n, \Delta d, D)$ dos termos puros das granadas

Tabela 4

Equações dos planos na bipirâmide trigonal
assimétrica das granadas

1	(Al-An-Es)	$5,34x + 21,07y - 4,71z - 5,58 = 0$
2	(Al-An-Gr)	$51,20x + 85,33y - 15,39z - 92,60 = 0$
3	(Al-An-Pi)	$93,00x + 95,20y - 12,72z - 188,19 = 0$
4	(Al-Es-Gr)	$5,86x - 9,43y - 0,17z - 4,25 = 0$
5	(Al-Es-Pi)	$17,38x - 7,23y - 2,89z - 13,80 = 0$
6	(Al-Gr-Pi)	$64,59x + 13,33y - 9,91z - 85,62 = 0$
7	(An-Es-Gr)	$40,00x + 73,70y + 10,86z - 81,41 = 0$
8	(An-Es-Pi)	$70,28x + 81,36y + 5,12z - 165,66 = 0$
9	(An-Gr-Pi)	$22,79x + 3,46y + 12,58z + 3,31 = 0$
10	(Es-Gr-Pi)	$53,07x + 11,13y + 6,85z - 75,13 = 0$

Os valores x , y , z (n , Δd e D) na equação geral, guardam uma relação implícita; como se deseja enfatizar os valores de n e Δd , optou-se pelo relacionamento explícito: $D = C_1 n + C_2 d + C_3$ onde D é agora variável dependente de n e Δd , assim: $C_1 = -A/C$, $C_2 = -B/C$, $C_3 = -D/C$, para melhor adaptação aos cálculos no computador.

O processamento foi realizado com o programa MAPSIS em linguagem Fortran IV, num computador Burroughs 6700 do Centro de Computação da Universidade de São Paulo - SP. O MAPSIS também gera resultados na forma de mapa de símbolos, sobre os quais foram traçadas as linhas de valores da variável dependente D , (Amaral, 1976) Figs. 5 a 14. Os coeficientes das equações explícitas, resultantes do programa, estão na Tab. 5.

***** DIAGRAMA MINERALOGICO DE GRANADAS *****
 ***** AL-MANDINACALITA-ESPLASSANTITA *****
 SUPERFICIE DE GRAU 1

Fig. 6 - Valores da propriedade física dependente D, no plano formado pelas granadas: Al, An, Gr

***** DIAGRAMA MINERALOGICO DE GRANADAS *****
 ***** AL-MANDINACALITA-ESPLASSANTITA *****
 SUPERFICIE DE GRAU 1

Fig. 5 - Valores da propriedade física dependente D, no plano formado pelas granadas: Al, An, Es

Fig. 8 - Valores da propriedade física dependente D não foram traçados porque o plano formado pelas granadas: Al, Gr, Es é muito inclinado

Fig. 7 - Valores da propriedade física dependente D, no plano formado pelas granadas: Al, An, Pi

Fig. 10 - Valores da propriedade física dependente D, no plano formado pelas granadas: Al, Gr, Pi

Fig. 9 - Valores da propriedade física dependente D, no plano formado pelas granadas: Al, Pi, Es

Tabela 5

Equações modificadas dos dez planos resultantes
da combinação das cinco granadas tomadas 3 a 3

1	(Al-An-Es)	$1,134n + 4,475 \Delta d - 1,185 - D = 0$
2	(Al-An-Gr)	$3,326n + 5,544 \Delta d - 6,015 - D = 0$
3	(Al-An-Pi)	$7,313n + 7,486 \Delta d - 14,799 - D = 0$
4	(Al-Es-Gr)	$33,678n - 54,207 \Delta d - 24,427 + D = 0$
5	(Al-Es-Pi)	$6,021n - 2,506 \Delta d - 4,781 - D = 0$
6	(Al-Gr-Pi)	$6,519n + 1,345 \Delta d - 8,642 - D = 0$
7	(An-Es-Gr)	$3,684n + 6,786 \Delta d - 7,496 - D = 0$
8	(An-Es-Pi)	$13,717n + 15,879 \Delta d - 32,329 - D = 0$
9	(An-Gr-Pi)	$1,811n + 0,275 \Delta d + 0,263 - D = 0$
10	(Es-Gr-Pi)	$7,750n + 1,625 \Delta d - 10,971 - D = 0$

As equações são usadas para uma triagem matemática inicial que vai indicar se a composição molecular da granada é pura, binária, ternária, quaternária ou quinária, ainda indicando quais os componentes participantes. As propriedades físicas que venham satisfazer simultaneamente seis equações indicam termo puro, aquelas que venham a satisfazer três, serão binárias e a satisfação de uma só equação indica composição ternária.

Assim, tomando como exemplo a almandina, com as seguintes propriedades:

$$\begin{aligned} n &= 1,830 \\ \Delta d &= 0,766 \text{ Å} \\ D &= 4,318 \end{aligned}$$

são satisfeitas as equações de números um a seis da Tab. 5. Já a composição binária: 80,0% Gr - 20,0% An com as propriedades:

$$\begin{aligned}n &= 1,765 \\ \Delta d &= 0,684 \text{ \AA} \\ D &= 3,647\end{aligned}$$

satisfaz as equações, dois, sete e nove da Tab. 5. E a composição ternária: Al 76,0%, Pi - 22,0% e Es - 20,0% com

$$\begin{aligned}n &= 1,804 \\ \Delta d &= 0,769 \text{ \AA} \\ D &= 4,154\end{aligned}$$

satisfaz a equação 5.

As propriedades que não venham a satisfazer essas equações serão consideradas quaternárias ou quinárias e a sua determinação será vista no capítulo "Utilização dos Diagramas Quaternários".

Os pontos, um, dois, três, quatro e cinco (Fig. 15) são considerados especiais, pois apesar de estarem no interior da bipirâmide trigonal, pertencem aos quatro planos internos, tendo portanto, composição ternária ou binária.

Os termos puros que participam das composições ternárias especiais são: Ponto Um (An, Gr, Pi), Ponto Dois (An, Es, Pi), Ponto Três (An, Al, Pi), e Ponto Quatro (Al, Es, Gr). O Ponto Cinco, que pertence à reta An-Pi corresponderá à composição binária, apesar de estar no interior da bipirâmide.

Os valores numéricos que se seguem são teóricos e exemplificam o comportamento matemático dos cinco casos especiais:

O Ponto 1 com composição:

An	30,0%	$n = 1,772$
Gr	30,0%	$\Delta d = 0,715 \text{ \AA}$
Pi	40,0%	$D = 3,669$

Fig. 15 - Bipirâmide trigonal regular mostrando cinco pontos internos com composição molecular especial

as suas equações são:

Al, An, Es	2,009 + 3,800 - 1,185 - 3,669 = 0,955
Al, An, Gr	5,894 + 3,964 - 6,015 - 3,669 = 0,174
Al, An, Pi	12,959 + 5,352 - 14,799 - 3,669 = -0,157
Al, Es, Gr	59,677 - 38,758 - 24,427 + 3,669 = 0,161
Al, Es, Pi	10,669 - 1,792 - 4,781 - 3,669 = 0,427
Al, Gr, Pi	11,552 + 0,962 - 8,642 - 3,669 = 0,203
An, Es, Gr	6,528 + 4,852 - 7,496 - 3,669 = 0,215
An, Es, Pi	24,307 + 11,353 - 32,329 - 3,669 = -0,338
An, Gr, Pi	3,209 + 0,197 + 0,263 - 3,669 = 0,0
Es, Gr, Pi	13,733 + 1,162 - 10,971 - 3,669 = 0,255

O Ponto 2 fica assim exemplificado:

An	40,0%	n = 1,809
Es	30,0%	$\Delta d = 0,717 \text{ \AA}$
Pi	30,0%	D = 3,875

Al, An, Es	2,051 + 3,209 - 1,185 - 3,875 = 0,200
Al, An, Gr	6,017 + 3,975 - 6,015 - 3,875 = 0,102
Al, An, Pi	13,229 + 5,367 - 14,799 - 3,875 = -0,078
Al, Es, Gr	60,924 - 38,866 - 24,427 + 3,875 = 1,506
Al, Es, Pi	10,892 - 1,797 - 4,781 - 3,875 = 0,439
Al, Gr, Pi	11,793 + 0,964 - 8,642 - 3,875 = 0,240
An, Es, Gr	6,641 + 4,866 - 7,496 - 3,875 = 0,136
An, Es, Pi	24,814 + 11,385 - 32,329 - 3,875 = -0,005
An, Gr, Pi	3,276 + 0,197 + 0,263 - 3,875 = -0,139
Es, Gr, Pi	14,020 + 1,165 - 10,971 - 3,875 = 0,339

O Ponto 3 será:

$$\begin{array}{lll}
 \text{An} & 40,0\% & n = 1,818 \\
 \text{Al} & 30,0\% & \Delta d = 0,724 \text{ \AA} \\
 \text{Pi} & 30,0\% & D = 3,914
 \end{array}$$

$$\begin{array}{llllll}
 \text{Al, An, Es} & 2,073 & + & 3,240 & - & 1,185 - 3,914 = 0,214 \\
 \text{Al, An, Gr} & 6,047 & + & 4,014 & - & 6,015 - 3,914 = 0,132 \\
 \text{Al, An, Pi} & 13,295 & + & 5,420 & - & 14,799 - 3,914 = \boxed{0,002} \\
 \text{Al, Es, Gr} & 61,227 & - & 39,246 & - & 24,427 + 3,914 = 1,468 \\
 \text{Al, Es, Pi} & 10,946 & - & 1,814 & - & 4,781 - 3,914 = 0,437 \\
 \text{Al, Gr, Pi} & 11,852 & + & 0,974 & - & 8,642 - 3,914 = 0,270 \\
 \text{An, Es, Gr} & 6,698 & + & 4,913 & - & 7,496 - 3,914 = 0,201 \\
 \text{An, Es, Pi} & 24,938 & + & 11,496 & - & 32,329 + 3,914 = 0,191 \\
 \text{An, Gr, Pi} & 3,292 & + & 0,199 & + & 0,263 - 3,914 = -0,160 \\
 \text{Es, Gr, Pi} & 14,090 & + & 1,177 & - & 10,971 - 3,914 = 0,382
 \end{array}$$

Para o Ponto 4 temos:

$$\begin{array}{lll}
 \text{Al} & 30,0\% & n = 1,783 \\
 \text{Es} & 30,0\% & \Delta d = 0,731 \text{ \AA} \\
 \text{Gr} & 40,0\% & D = 3,995
 \end{array}$$

$$\begin{array}{llllll}
 \text{Al, An, Es} & 2,022 & + & 3,271 & - & 1,185 - 3,995 = 0,113 \\
 \text{Al, An, Gr} & 5,930 & + & 4,053 & - & 6,015 - 3,995 = -0,027 \\
 \text{Al, An, Pi} & 13,039 & + & 5,472 & - & 14,799 - 3,995 = -0,283 \\
 \text{Al, Es, Gr} & 60,048 & - & 39,625 & - & 24,427 + 3,995 = \boxed{-0,009} \\
 \text{Al, Es, Pi} & 10,735 & - & 1,832 & - & 4,781 - 3,995 = 0,127 \\
 \text{Al, Gr, Pi} & 11,623 & + & 0,983 & - & 8,642 - 3,995 = 0,031 \\
 \text{An, Es, Gr} & 6,569 & + & 4,961 & - & 7,496 - 3,995 = 0,039 \\
 \text{An, Es, Pi} & 24,457 & + & 11,608 & - & 32,329 - 3,995 = -0,259 \\
 \text{An, Gr, Pi} & 3,229 & + & 0,201 & + & 0,263 - 3,995 = -0,302 \\
 \text{Es, Gr, Pi} & 13,818 & + & 1,188 & - & 10,971 - 3,995 = 0,040
 \end{array}$$

E o Ponto 5 apresentará:

$$\begin{array}{lll} \text{An} & 40,0\% & n = 1,783 \\ \text{Pi} & 60,0\% & \Delta d = 0,728 \text{ \AA} \\ & & D = 3,693 \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{Al, An, Es} & 2,022 + 3,258 - 1,185 - 3,693 = & 0,402 \\ \text{Al, An, Gr} & 5,930 + 4,036 - 6,015 - 3,693 = & 0,258 \\ \text{Al, An, Pi} & 13,039 + 5,450 - 14,799 - 3,693 = & \boxed{-0,003} \\ \text{Al, Es, Gr} & 60,048 - 39,463 - 24,427 + 3,693 = & -0,149 \\ \text{Al, Es, Pi} & 10,735 - 1,824 - 4,781 - 3,693 = & 0,437 \\ \text{Al, Gr, Pi} & 11,623 + 0,979 - 8,642 - 3,693 = & 0,267 \\ \text{An, Es, Gr} & 6,569 + 4,940 - 7,496 - 3,693 = & 0,320 \\ \text{An, Es, Pi} & 24,457 + 11,560 - 32,329 - 3,693 = & \boxed{0,005} \\ \text{An, Gr, Pi} & 3,229 + 0,200 + 0,263 - 3,693 = & \boxed{-0,001} \\ \text{Es, Gr, Pi} & 13,818 + 1,183 - 10,971 - 3,639 = & 0,337 \end{array}$$

Diagramas Ternários

Os diagramas ternários resultam da combinação, três a três, dos cinco termos extremos das granadas. Eles estão separados em três conjuntos, cada um com dez diagramas, onde aparecem, respectivamente, as associações das propriedades: $(n, \Delta d)$, (n, D) e $(\Delta d, D)$.

Os diagramas ternários são utilizados para a obtenção das quantidades moleculares dos componentes de uma granada, toda vez que suas propriedades físicas: $n, \Delta d, D$, indicarem uma só equação, entre as dez equações dos planos de Winchell, com valor igual a zero (0,00x). A equação em que isto acontecer determinará automaticamente, qual dos dez diagramas ternários deverá ser usado para o cálculo das porcentagens.

A construção e uso dos diagramas ternários já foi objeto de trabalho anterior (Camargo e Madureira, 1976) e os diagramas são aqui reapresentados com as seguintes adaptações:

1. os trinta diagramas foram agrupados em três blocos de dez diagramas, simplificando e resumindo a representação gráfica;
2. A propriedade $\Delta 2\theta_{CuK\alpha}$, usada naquele trabalho, foi substituída por $\Delta d(d\ 10\bar{1}1\ Q - d\ 420\ G)$, graças à introdução do padrão interno de quartzo, dispensando a obrigatoriedade do uso do anticátodo de cobre.

Nos diagramas ternários, (Figs. 16, 17 e 18) a linha cheia representa a propriedade n , a tracejada, Δd e a linha traço-ponto representa D .

Recomenda-se para a utilização prática dos diagramas ternários, que os triângulos equiláteros sejam ampliados para tamanhos mais apropriados ou seja com dez ou quinze centímetros de lado.

Fig. 16 - Diagrama: $n/\Delta d$ (Δd em Å)

Fig. 17 - Diagrama n/D

Fig. 18 - Diagrama: $\Delta d/D$ (Δd em $\text{\AA}$)

Diagramas Quaternários

Considerações Gerais

Os quinze diagramas quaternários, considerados neste trabalho, resultam das possíveis combinações matemáticas, quatro a quatro, entre os cinco termos puros das granadas.

Essas combinações são as seguintes:

1. Almandina (Al)
Andradita (An)
Espessartita (Es)
Grossulária (Gr)
2. Andradita (An)
Espessartita (Es)
Grossulária (Gr)
Piropo (Pi)
3. Espessartita (Es)
Grossulária (Gr)
Piropo (Pi)
Almandina (Al)
4. Grossulária (Gr)
Piropo (Pi)
Almandina (Al)
Andradita (An)
5. Piropo (Pi)
Almandina (Al)
Andradita (An)
Espessartita (Es)

Cada combinação fornece três diagramas:

1. n , Δ_d ;

2. n , D ;
3. Δd , D ;

(Figs. 45 a 59), sendo:

n = índice de refração

Δd = diferença d 1011 Q - d 420 G

D = densidade relativa;

1011 é a reflexão de Bragg mais intensa do quartzo e 420 a reflexão mais intensa das granadas.

Para a determinação da composição molecular de um exemplar - de granada, no diagrama quaternário, pelo método de Winchell (1959), calcula-se as áreas definidas no diagrama da Fig. 19.

O Ponto 1 na Fig. 19 permite dividir o diagrama em áreas quadrangulares que representam as quantidades moleculares.

Fig. 19 - O Ponto 1 no diagrama quaternário A B C D, divide-o em quatro áreas; a%, b%, c% e d%, que correspondem a respectivas porcentagens moleculares

Esse mesmo resultado pode ser conseguido usando-se um ábaco para cálculo das composições quaternárias. As curvas deste ábaco são representadas pela equação geral de hipérbole: $xy = K$, (Fig. 20). O Ponto 1, na Fig. 21 corresponde à seguinte composição molecular, determinada pelo ábaco: A = 60,0%, B = 20,0%, C = 5,0% e D = 15,0%.

Fig. 20 - Ábaco usado na determinação das composições moleculares das misturas quaternárias (Winchell, 1959)

Fig. 21 - O Ponto 1 representa a composição: A = 60,0%; B = 20,0%, C = 5,0% e D = 15,0%, determinada com auxílio do ábaco composicional

Este método de cálculo, fornece a idéia de que todas as composições podem ser conseguidas pelos pontos no interior dos diagramas. Entretanto, ao se tentar introduzir, no diagrama, uma composição molecular qualquer, nota-se que isso é impraticável, porque a fixação de dois dos quatro termos puros, impõe aos demais uma definição automática.

A Fig. 22 ilustra uma tentativa em se projetar, um ponto correspondente à composição molecular de: $A = 60,0\%$, $B = 20,0\%$, $C = 10,0\%$ e $D = 10,0\%$, impossível de ser conseguida.

A fim de contornar esse problema propõe-se a seguinte solução:

1. No diagrama quaternário, Fig. 23, cada vértice do quadrado corresponde a 100% do componente. Os lados adjacentes, representam composições intermediárias entre 100% e 0%.

Fig. 23 - Composições de pontos nos vértices e lados do quadrado

2. As composições serão calculadas com auxílio de triângulos, sendo, o quadrado dividido em quatro triângulos isósceles, que se interpenetram, conforme mostra a Fig. 24. O diagrama quaternário A B C D será formado pelos triângulos: ABC, BCD, CDA, DAB.

Fig. 22 - A projeção da composição conhecida: $A = 60,0\%$; $B = 20,0\%$; $C = 10,0\%$ e $D = 10,0\%$, não é possível no diagrama quaternário

Fig. 24 - O quadrado é dividido em quatro triângulos isósceles que se interpenetram

Os pontos no interior do diagrama quaternário, podem estar em uma das três posições I, II, III, Fig. 25. Essas composições serão, respectivamente, interpretadas com auxílio de dois, três ou quatro triângulos.

Fig. 25 - A determinação da composição molecular corresponde aos pontos que coincidem com I, II, III, ou seus similares

A composição molecular representada por um ponto situado no interior do triângulo isósceles, pode receber o mesmo tratamento do equilátero (Hutchison, 1974, pg. 374). (Fig. 26). Os valores percentuais de cada um dos três componentes, são obtidos pelo cálculo de suas quantidades relativas ou pelo uso do ábaco (Fig. 27).

Fig. 26 - A composição molecular ternária pode ser representada em triângulos equiláteros isósceles ou escalenos e será sempre proporcional a altura dos mesmos

Fig. 27 - Ábaco usado para calcular as quantidades dos termos puros de uma mistura quaternária. A composição parcial $A = 70,0\%$; $B = 20,0\%$; $D = 10,0\%$ é ilustrada, no respectivo $\triangle ABD$.

Na Fig. 27, o ábaco, que auxilia a determinação da composição molecular, mostra também o exemplo numérico:

$$A = 70,0\%$$

$$B = 20,0\%$$

$$C = 10,0\%$$

A determinação de uma composição molecular quaternária será obtida em função das composições parciais dos triângulos. O Ponto 1, na Fig. 28, pertence, ao mesmo tempo, aos triângulos ABC e ABD. No triângulo ABC, a composição correspondente ao Ponto 1, é:

$$A = A' \%$$

$$B = B' \%$$

$$C = C \%$$

No triângulo ABD, a composição passa a ser:

$$A = A'' \%$$

$$B = B'' \%$$

$$D = D \%$$

A composição quaternária final pode ser conseguida relacionando-se as quantidades parciais obtidas nos triângulos tomados isoladamente. Assim, as quantidades de A e B, que participam ao mesmo tempo dos dois triângulos, terão valores finais extraídos da média aritmética dos valores parciais. Entretanto, as quantidades de C e D que aparecem em um só dos dois triângulos considerados, contribuem para a composição final, com os valores integrais.

$$A = \frac{A' + A''}{2} \%$$

$$B = \frac{B' + B''}{2} \%$$

$$C = C \%$$

$$D = D \%$$

Fig. 28 - A composição quaternária representada pelo ponto I, é determinada através da integração das composições parciais obtidas nos triângulos: ABC e ABD

$$A = \frac{A' + A''}{2} \% \quad C = C \%$$

$$B = \frac{B' + B''}{2} \% \quad D = D \%$$

Os valores de A, B, C e D reajustados para 100% traduzem a composição molecular que o quaternário representa.

Em exemplo numérico (Fig. 29), o Ponto 1, que pertence aos triângulos ABC e ABD representa as seguintes composições: no

$\triangle ABC$	A	=	70,0%
	B	=	20,0%
	C	=	<u>10,0%</u>
Total			100,0%

e no

$\triangle ABD$	A	=	60,0%
	B	=	30,0%
	D	=	<u>10,0%</u>
Total			100,0%

A composição quaternária será, portanto, as médias aritméticas de A e B e os valores integrais de C e D:

A	=	65,0%
B	=	25,5%
C	=	10,0%
D	=	<u>10,0%</u>
Total		110,0%

Esses valores, reajustados para 100% serão na composição quaternária final:

A	=	59,1%
B	=	22,7%
C	=	9,1%
D	=	<u>9,1%</u>
Total		100,0%

Para poder se avaliar a comutatividade entre o ponto e res-

Fig. 29 - O Ponto 1 representa a composição quaternária $A = 59,1\%$, $B = 22,7\%$, $C = 9,1\%$ e $D = 9,1\%$. Suas composições parciais são: no

$\triangle ABC$: $A = 70,0\%$, $B = 20,0\%$ e $C = 10,0\%$ no

$\triangle ABD$: $A = 60,0\%$, $B = 30,0\%$ e $D = 10,0\%$

pectiva composição, as seguintes porcentagens:

A	=	59,1%
B	=	22,7%
C	=	9,1%
D	=	<u>9,1%</u>
Total		100,0%

foram projetadas no diagrama quaternário, (Fig. 30). No $\triangle ABC$

A	=	59,1%
B	=	22,7%
C	=	<u>9,1%</u>
Total		90,9%

que reajustadas para 100% são:

A	=	65,0%
B	=	25,0%
C	=	<u>10,0%</u>
Total		100,0%

Da mesma forma no $\triangle ABD$ passam de:

A	=	59,1%
B	=	22,7%
D	=	<u>9,1%</u>
Total		90,9%

para:

A	=	65,0%
B	=	25,0%
D	=	<u>10,0%</u>
Total		100,0%

As projeções dessas composições estão respectivamente representadas pelos pontos a e b (Fig. 30).

Fig. 30 - Os Pontos a e b representam as composições parciais, nos triângulos ABC ($A = 65,0\%$, $B = 25,0\%$, $C = 10,0\%$) e ABD ($A = 65,0\%$, $B = 25,0\%$; $D = 10,0\%$), da composição quaternária $A = 59,1\%$, $B = 22,7\%$, $C = 9,1\%$ e $D = 9,1\%$

Para obtenção da composição média quaternária entre a e b esses pontos serão considerados como pertencentes, simultaneamente aos triângulos ABC e ABD (Fig. 31).

No triângulo ABC as composições são:

	<u>a</u>		<u>b</u>
A	= 65,0%	A	= 76,0%
B	= 25,0%	B	= 14,0%
C	= <u>10,0%</u>	C	= <u>10,0%</u>
Total	100,0%	Total	100,0%

no $\triangle$ ABD:

	<u>a</u>		<u>b</u>
A	= 54,0%	A	= 65,0%
B	= 36,0%	B	= 25,0%
D	= <u>10,0%</u>	D	= <u>10,0%</u>
Total	100,0%	Total	100,0%

A composição quaternária será a média aritmética de A, B, C e D

A	= 65,0%
B	= 25,0%
C	= 10,0%
D	= <u>10,0%</u>
Total	110,0%

Reajustando seus valores para 100%

A	= 59,1%
B	= 22,7%
C	= 9,1%
D	= <u>9,1%</u>
Total	100,0%

Fig. 31 - O Ponto I representa a composição quaternária: A = 59,1%, B = 22,7%, C = 9,1%, D = 9,1% obtida da média das composições de a e b, quando esses pontos participam ao mesmo tempo, dos 2 triângulos no ABC:

<u>a</u>	
A =	65,0%
B =	25,0%
C =	10,0%
Total	100,0%

no ABD

<u>a</u>	
A =	54,0%
B =	36,0%
C =	10,0%
Total	100,0%

<u>b</u>	
A =	76,0%
B =	14,0%
C =	10,0%
Total	100,0%

<u>b</u>	
A =	65,0%
B =	25,0%
C =	10,0%
Total	100,0%

A =	65,0%
B =	25,0%
C =	10,0%
D =	10,0%
Total	110,0%

A =	59,1%
B =	22,7%
C =	9,1%
D =	9,1%
Total	100,0%

(Ponto 1 na Fig. 31).

Este exemplo numérico vem comprovar plenamente a comutatividade desejada.

A composição quaternária:

A	=	60,0%
B	=	20,0%
C	=	10,0%
D	=	<u>10,0%</u>
Total		100,0%

que vimos, não pode ser projetada no diagrama de Winchell, (Fig. 22) recebe, com o artifício dos triângulos, o tratamento que se segue, no $\triangle ABC$

A	=	60,0%
B	=	20,0%
C	=	<u>10,0%</u>
Total		90,0%

passa para:

A	=	66,7%
B	=	22,2%
C	=	<u>11,1%</u>
Total		100,0%

representada pelo ponto a (Fig. 32), no $\triangle ABD$:

A	=	60,0%
B	=	20,0%
D	=	<u>10,0%</u>
Total		90,0%

reajusta-se para:

A	=	66,7%
B	=	22,2%
D	=	<u>11,1%</u>
Total		100,0%

que é o ponto b (Fig. 32).

As composições de a e b no $\triangle ABC$ são:

<u>a</u>			<u>b</u>		
A	=	66,7%	A	=	77,2%
B	=	22,2%	B	=	11,7%
C	=	<u>11,1%</u>	C	=	<u>11,1%</u>
Total		100,0%	Total		100,0%

no triângulo ABD, os mesmos pontos têm:

<u>a</u>			<u>b</u>		
A	=	56,2%	A	=	66,7%
B	=	32,7%	B	=	22,2%
D	=	<u>11,1%</u>	D	=	<u>11,1%</u>
Total		100,0%	Total		100,0%

A média destas composições fornece o Ponto 1 (Fig. 32) que posiciona a composição quaternária:

A	=	66,7%
B	=	22,2%
C	=	11,1%
D	=	<u>11,1%</u>
Total		111,1%

que passam a:

Fig. 32-0 Ponto 1 representa a projeção da composição quaternária:
 $A = 60,0\%$, $B = 20,0\%$, $C = 10,0\%$ e $D = 10,0\%$

A	=	60,0%
B	=	20,0%
C	=	10,0%
D	=	<u>10,0%</u>
Total		100,0%

e ficam perfeitamente situadas dentro do diagrama quaternário.

A composição A = 70,0%, B = 10,0%, C = 10,0% e D = 10,0%, menos simétrica do que a anterior e mais impossível de ser projetada no diagrama de Winchell, pode ser localizada no interior do diagrama quaternário pela projeção através de triângulos, Fig. 33.

Construção do Diagrama Quaternário

Estabelecida a comutatividade entre as composições quaternárias e os pontos do interior do diagrama, selecionaram-se 32 pontos (Fig. 34), e respectivas composições moleculares (Tab. 6). A partir das composições da Tabela 6 foram calculados os valores das propriedades físicas (n , Δd , D) para todos esses pontos. A distribuição dos componentes, no diagrama, não pode ser ao acaso, pois isto pode chegar a formar superfícies não planas (Fig. 35).

Fig. 35 - O bloco diagrama ilustra a irregularidade da superfície que passa por granadas cuja propriedade (n) foi colocada ao acaso, sobre os vértices do quadrado

Fig. 33 - A figura ilustra a posição do ponto que representa a composição: A = 70,0%, B = 10,0%, C = 10,0% e D = 10,0%

ABC		ABD	
<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
A = 77,8%	A = 88,9%	A = 66,7%	A = 77,8%
B = 11,1%	B = 11,1%	B = 22,2%	B = 11,1%
C = 11,1%	C = 11,1%	D = 11,1%	D = 11,1%
Total 100,0%	Total 100,0%	Total 100,0%	Total 100,0%

A = 77,8%
B = 11,1%
C = 11,1%
D = 11,1%
Total 111,1%

Fig. 34 - A figura mostra a disposição dos trinta e dois pontos, que foram suficientes, para construção dos diagramas quaternários

Tabela 6

A tabela apresenta as composições moleculares quaternárias dos 32 pontos usados na construção dos diagramas quaternários

Ponto l	A%	B%	C%	D%	Total
01	80,0	20,0	----	----	100
02	60,0	40,0	----	----	100
03	40,0	60,0	----	----	100
04	20,0	80,0	----	----	100
05	----	80,0	20,0	----	100
06	----	60,0	40,0	----	100
07	----	40,0	60,0	----	100
08	----	20,0	80,0	----	100
09	----	----	80,0	20,0	100
10	----	----	60,0	40,0	100
11	----	----	40,0	60,0	100
12	----	----	20,0	80,0	100
13	20,0	----	----	80,0	100
14	40,0	----	----	60,0	100
15	60,0	----	----	40,0	100
16	80,0	----	----	20,0	100
17	55,0	15,0	15,0	15,0	100
18	41,6	25,0	16,7	16,7	100
19	25,0	41,6	16,7	16,7	100
20	15,0	55,0	15,0	15,0	100
21	41,6	16,7	16,7	25,0	100
22	28,0	24,0	24,0	24,0	100
23	24,0	28,0	24,0	24,0	100
24	16,7	41,6	25,0	16,7	100
25	25,0	16,7	16,7	41,6	100
26	24,0	24,0	24,0	28,0	100
27	24,0	24,0	28,0	24,0	100
28	16,7	25,0	41,6	16,7	100
29	15,0	15,0	15,0	55,0	100
30	16,7	16,7	25,0	41,6	100
31	16,7	16,7	41,6	25,0	100
32	15,0	15,0	55,0	15,0	100

Para que o diagrama quaternário, se torne mais próximo de uma superfície plana, deve-se distribuir os termos puros, nos vértices, de tal maneira que, os valores, máximos e mínimos das propriedades físicas, fiquem sobre a mesma diagonal (Fig. 36). (Fig. 37).

Fig. 36 - O bloco diagrama mostra que a superfície, que passa pela propriedade n , fica suavizada, quando as granadas são convenientemente distribuídas no diagrama quaternário

Fig. 37 - No diagrama quaternário os índices de refração maior e menor estão sobre a mesma diagonal do quadrado

Essa distribuição evita que apareçam, no diagrama, áreas com valores duplicados, muito embora esse fato possa ocorrer com algumas das propriedades físicas, Fig. 38.

Fig. 38 - Diagrama com pontos internos duplicados em razão da impossibilidade de uma distribuição conveniente para a propriedade Δd das granadas

Das três propriedades físicas utilizadas para a determinação das granadas (n , Δd , D), o índice de refração foi escolhido como base para a distribuição dos termos puros em virtude da maior diferença existente entre os valores de n (Tab. 7).

Tabela 7

A tabela ilustra a disposição das granadas com relação à ordem crescente de seus índices de refração

	n(Na)	$\Delta d(\text{\AA})$	D
Piropo	1,714	0,781	3,582
Grossulária	1,734	0,693	3,594
Espessartita	1,800	0,745	4,190
Almandina	1,830	0,766	4,318
Andradita	1,887	0,649	3,859

Na construção dos diagramas quaternários, os trinta e dois pontos auxiliares, receberam para cada propriedade física, valores correspondentes à sua composição molecular. As Tabs. 8 a 22, apresentam esses valores para as possíveis combinações quaternárias entre as granadas.

Os diagramas Figs. 45 a 59, associam as propriedades duas a duas e são empregadas na determinação da composição molecular quaternária das amostras estudadas.

Os diagramas foram obtidos por interpolação entre os valores apresentados nas tabelas anteriores. A Fig. 39 exemplifica uma dessas construções gráficas.

Tabela 8

Valores de n, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Al, An, Es, Gr

Ponto	Al	An	Es	Gr	n(Na)
01	1,464	0,377	-----	-----	1,841
02	1,098	0,755	-----	-----	1,853
03	0,732	1,132	-----	-----	1,864
04	0,366	1,510	-----	-----	1,876
05	-----	1,510	0,360	-----	1,870
06	-----	1,132	0,720	-----	1,852
07	-----	0,755	1,080	-----	1,835
08	-----	0,377	1,440	-----	1,817
09	-----	-----	1,440	0,347	1,787
10	-----	-----	1,080	0,694	1,774
11	-----	-----	0,720	1,040	1,760
12	-----	-----	0,360	1,387	1,747
13	0,366	-----	-----	1,387	1,753
14	0,732	-----	-----	1,040	1,772
15	1,098	-----	-----	0,694	1,792
16	1,464	-----	-----	0,347	1,811
17	1,007	0,283	0,270	0,260	1,820
18	0,761	0,472	0,301	0,290	1,824
19	0,458	0,785	0,301	0,290	1,834
20	0,275	1,038	0,270	0,260	1,843
21	0,761	0,315	0,301	0,434	1,811
22	0,512	0,453	0,432	0,416	1,813
23	0,439	0,528	0,432	0,416	1,815
24	0,306	0,785	0,450	0,290	1,831
25	0,458	0,315	0,301	0,721	1,795
26	0,439	0,453	0,432	0,486	1,810
27	0,439	0,453	0,504	0,416	1,812
28	0,306	0,472	0,749	0,280	1,807
29	0,275	0,283	0,270	0,954	1,782
30	0,306	0,315	0,450	0,721	1,792
31	0,306	0,315	0,749	0,434	1,804
32	0,275	0,283	0,990	0,260	1,808

Tabela 9

Valores de n, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, An, Gr, Pi

Ponto	Es	An	Gr	Pi	n(Na)
01	1,440	0,377	-----	-----	1,817
02	1,080	0,755	-----	-----	1,835
03	0,720	1,132	-----	-----	1,852
04	0,360	1,510	-----	-----	1,870
05	-----	1,510	0,347	-----	1,857
06	-----	1,132	0,694	-----	1,826
07	-----	0,755	1,040	-----	1,795
08	-----	0,377	1,387	-----	1,764
09	-----	-----	1,387	0,343	1,730
10	-----	-----	1,040	0,686	1,726
11	-----	-----	0,694	1,028	1,722
12	-----	-----	0,347	1,371	1,718
13	0,360	-----	-----	1,371	1,731
14	0,720	-----	-----	1,028	1,748
15	1,080	-----	-----	0,686	1,766
16	1,440	-----	-----	0,343	1,783
17	0,990	0,283	0,260	0,257	1,790
18	0,749	0,472	0,280	0,286	1,787
19	0,450	0,785	0,290	0,286	1,811
20	0,270	1,038	0,260	0,257	1,825
21	0,749	0,315	0,290	0,429	1,783
22	0,504	0,453	0,416	0,411	1,784
23	0,432	0,528	0,416	0,411	1,787
24	0,301	0,785	0,454	0,286	1,800
25	0,450	0,315	0,290	0,713	1,768
26	0,432	0,453	0,416	0,480	1,781
27	0,432	0,453	0,486	0,411	1,782
28	0,301	0,472	0,721	0,286	1,780
29	0,270	0,283	0,260	0,943	1,756
30	0,301	0,315	0,434	0,713	1,763
31	0,301	0,315	0,721	0,429	1,766
32	0,270	0,283	0,954	0,257	1,764

Tabela 10

Valores de n, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Gr, An, Al, Pi

Ponto	Gr	An	Al	Pi	n(Na)
01	1,440	0,377	-----	-----	1,817
02	1,080	0,755	-----	-----	1,835
03	0,720	1,133	-----	-----	1,852
04	0,360	1,510	-----	-----	1,870
05	-----	1,510	0,506	-----	1,876
06	-----	1,132	0,732	-----	1,864
07	-----	0,755	1,098	-----	1,853
08	-----	0,377	1,464	-----	1,841
09	-----	-----	1,464	0,343	1,807
10	-----	-----	1,098	0,686	1,784
11	-----	-----	0,732	1,028	1,760
12	-----	-----	0,366	1,371	1,737
13	0,366	-----	-----	1,371	1,731
14	0,720	-----	-----	1,028	1,748
15	1,080	-----	-----	0,686	1,766
16	1,440	-----	-----	0,343	1,783
17	0,954	0,283	0,275	0,257	1,769
18	0,721	0,472	0,306	0,286	1,785
19	0,434	0,785	0,306	0,286	1,811
20	0,260	1,058	0,275	0,257	1,830
21	0,721	0,515	0,306	0,429	1,771
22	0,486	0,453	0,439	0,411	1,789
23	0,416	0,528	0,439	0,411	1,794
24	0,290	0,783	0,458	0,286	1,819
25	0,434	0,515	0,306	0,713	1,768
26	0,416	0,453	0,439	0,480	1,788
27	0,416	0,453	0,512	0,411	1,792
28	0,290	0,472	0,761	0,286	1,809
29	0,260	0,283	0,275	0,943	1,761
30	0,290	0,515	0,458	0,713	1,776
31	0,290	0,515	0,761	0,429	1,795
32	0,260	0,283	1,007	0,257	1,807

Tabela 11

Valores de n, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Al, Gr, Pi

Ponto	Es	Al	Gr	Pi	n(Na)
01	1,440	0,366	-----	-----	1,806
02	1,080	0,732	-----	-----	1,812
03	0,720	1,098	-----	-----	1,818
04	0,360	1,464	-----	-----	1,824
05	-----	1,464	0,347	-----	1,811
06	-----	1,098	0,694	-----	1,792
07	-----	0,732	1,040	-----	1,772
08	-----	0,366	1,387	-----	1,753
09	-----	-----	1,387	0,343	1,730
10	-----	-----	1,040	0,686	1,726
11	-----	-----	0,694	1,028	1,722
12	-----	-----	0,347	1,371	1,718
13	0,360	-----	-----	1,371	1,731
14	0,720	-----	-----	1,028	1,748
15	1,080	-----	-----	0,686	1,766
16	1,440	-----	-----	0,343	1,783
17	0,990	0,275	0,260	0,257	1,782
18	0,749	0,458	0,290	0,286	1,783
19	0,450	0,761	0,290	0,286	1,787
20	0,270	1,007	0,260	0,257	1,794
21	0,749	0,306	0,290	0,429	1,774
22	0,504	0,439	0,416	0,411	1,770
23	0,432	0,512	0,416	0,411	1,771
24	0,301	0,761	0,434	0,286	1,782
25	0,450	0,306	0,290	0,713	1,759
26	0,432	0,439	0,416	0,480	1,767
27	0,432	0,439	0,486	0,411	1,768
28	0,301	0,457	0,721	0,286	1,765
29	0,270	0,275	0,260	0,943	1,748
30	0,301	0,306	0,434	0,713	1,754
31	0,301	0,306	0,721	0,429	1,757
32	0,270	0,275	0,954	0,257	1,756

Tabela 12

Valores de n, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Pi, Al, An

Ponto	Es	Pi	Al	An	n(Na)
01	1,440	0,343	-----	-----	1,783
02	1,080	0,686	-----	-----	1,766
03	0,720	1,028	-----	-----	1,748
04	0,360	1,371	-----	-----	1,731
05	-----	1,571	0,366	-----	1,757
06	-----	1,028	0,732	-----	1,760
07	-----	0,686	1,098	-----	1,784
08	-----	0,343	1,464	-----	1,807
09	-----	-----	1,464	0,377	1,841
10	-----	-----	1,098	0,755	1,853
11	-----	-----	0,732	1,132	1,864
12	-----	-----	0,366	1,510	1,876
13	0,360	-----	-----	1,510	1,870
14	0,720	-----	-----	1,132	1,852
15	1,080	-----	-----	0,755	1,835
16	1,440	-----	-----	0,377	1,817
17	0,990	0,257	0,275	0,283	1,805
18	0,749	0,429	0,306	0,315	1,799
19	0,450	0,713	0,306	0,315	1,784
20	0,270	0,943	0,275	0,283	1,771
21	0,749	0,286	0,306	0,472	1,815
22	0,504	0,411	0,439	0,453	1,807
23	0,432	0,480	0,439	0,453	1,804
24	0,301	0,713	0,458	0,315	1,787
25	0,450	0,286	0,306	0,785	1,827
26	0,432	0,411	0,439	0,529	1,811
27	0,432	0,411	0,512	0,453	1,808
28	0,301	0,429	0,761	0,315	1,806
29	0,270	0,257	0,275	1,038	1,840
30	0,301	0,286	0,458	0,785	1,830
31	0,301	0,286	0,761	0,472	1,820
32	0,270	0,257	1,007	0,283	1,817

Tabela 13

Valores de $\Delta d(d\ 10\bar{1}\ 1\ Q - d\ 420\ G)$ dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Al, An, Es, Gr

Ponto	Al	An	Es	Gr	$\Delta d(\bar{R})$
01	0,613	0,130	-----	-----	0,743
02	0,460	0,260	-----	-----	0,720
03	0,306	0,389	-----	-----	0,695
04	0,153	0,519	-----	-----	0,672
05	-----	0,519	0,149	-----	0,668
06	-----	0,389	0,298	-----	0,687
07	-----	0,260	0,447	-----	0,707
08	-----	0,130	0,596	-----	0,726
09	-----	-----	0,596	0,139	0,735
10	-----	-----	0,447	0,277	0,724
11	-----	-----	0,298	0,416	0,714
12	-----	-----	0,149	0,554	0,703
13	0,153	-----	-----	0,554	0,707
14	0,306	-----	-----	0,416	0,722
15	0,460	-----	-----	0,277	0,737
16	0,613	-----	-----	0,139	0,752
17	0,421	0,097	0,112	0,104	0,734
18	0,319	0,162	0,124	0,116	0,721
19	0,192	0,270	0,124	0,116	0,702
20	0,115	0,357	0,112	0,104	0,688
21	0,319	0,108	0,124	0,173	0,724
22	0,214	0,156	0,179	0,166	0,715
23	0,184	0,182	0,179	0,166	0,711
24	0,128	0,270	0,186	0,116	0,700
25	0,192	0,108	0,124	0,288	0,712
26	0,184	0,156	0,179	0,194	0,713
27	0,184	0,156	0,209	0,166	0,715
28	0,128	0,162	0,310	0,116	0,716
29	0,115	0,097	0,112	0,381	0,705
30	0,128	0,108	0,186	0,288	0,710
31	0,128	0,108	0,310	0,173	0,719
32	0,115	0,097	0,410	0,104	0,726

Tabela 14

Valores de $\Delta d(d\ 10\bar{1}\bar{1}\ Q - d\ 420\ G)$ dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, An, Gr, Pi

Ponto	Es	An	Gr	Pi	$\Delta d(\text{\AA})$
01	0,596	0,130	-----	-----	0,726
02	0,447	0,260	-----	-----	0,707
03	0,298	0,389	-----	-----	0,687
04	0,149	0,519	-----	-----	0,668
05	-----	0,519	0,139	-----	0,658
06	-----	0,389	0,277	-----	0,666
07	-----	0,260	0,416	-----	0,676
08	-----	0,130	0,554	-----	0,684
09	-----	-----	0,554	0,156	0,710
10	-----	-----	0,416	0,312	0,728
11	-----	-----	0,277	0,469	0,746
12	-----	-----	0,139	0,625	0,764
13	0,149	-----	-----	0,625	0,774
14	0,298	-----	-----	0,469	0,767
15	0,447	-----	-----	0,312	0,759
16	0,596	-----	-----	0,156	0,752
17	0,416	0,097	0,104	0,117	0,728
18	0,310	0,162	0,116	0,130	0,718
19	0,186	0,270	0,116	0,130	0,702
20	0,112	0,357	0,104	0,117	0,690
21	0,310	0,108	0,116	0,195	0,729
22	0,209	0,156	0,166	0,187	0,718
23	0,179	0,182	0,166	0,187	0,714
24	0,124	0,270	0,173	0,130	0,697
25	0,186	0,108	0,116	0,325	0,735
26	0,179	0,156	0,166	0,219	0,720
27	0,179	0,156	0,194	0,187	0,716
28	0,124	0,162	0,288	0,130	0,704
29	0,112	0,097	0,104	0,430	0,743
30	0,124	0,108	0,173	0,325	0,730
31	0,124	0,108	0,288	0,195	0,715
32	0,112	0,097	0,381	0,117	0,707

Tabela 15

Valores de $\Delta d(d\ 10\bar{1}\bar{1}\ Q - d\ 420\ G)$ dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Gr, An, Al, Pi

Ponto	Gr	An	Al	Pi	$\Delta d(\text{\AA})$
01	0,554	0,130	-----	-----	0,684
02	0,416	0,260	-----	-----	0,676
03	0,277	0,389	-----	-----	0,666
04	0,139	0,519	-----	-----	0,658
05	-----	0,519	0,153	-----	0,672
06	-----	0,389	0,306	-----	0,695
07	-----	0,260	0,460	-----	0,720
08	-----	0,130	0,613	-----	0,743
09	-----	-----	0,613	0,156	0,769
10	-----	-----	0,460	0,312	0,772
11	-----	-----	0,306	0,469	0,775
12	-----	-----	0,153	0,625	0,778
13	0,139	-----	-----	0,625	0,764
14	0,277	-----	-----	0,469	0,746
15	0,416	-----	-----	0,312	0,728
16	0,554	-----	-----	0,156	0,710
17	0,381	0,097	0,115	0,117	0,710
18	0,288	0,162	0,128	0,130	0,708
19	0,173	0,270	0,128	0,130	0,701
20	0,104	0,357	0,115	0,117	0,693
21	0,288	0,108	0,128	0,195	0,719
22	0,194	0,156	0,184	0,187	0,721
23	0,166	0,182	0,184	0,187	0,719
24	0,116	0,270	0,192	0,130	0,708
25	0,173	0,108	0,128	0,325	0,734
26	0,166	0,156	0,184	0,219	0,725
27	0,166	0,156	0,214	0,187	0,723
28	0,116	0,162	0,319	0,130	0,727
29	0,104	0,097	0,115	0,430	0,746
30	0,116	0,108	0,192	0,325	0,741
31	0,116	0,108	0,319	0,195	0,738
32	0,204	0,097	0,421	0,117	0,739

Tabela 16

Valores de $\Delta d(d\ 10\bar{1})$ Q - d 420 G) dos 32 pontos auxiliares
para construção do diagrama quaternário: Es, Al, Gr, Pi

Ponto	Es	Al	Gr	Pi	$\Delta d(\text{\AA})$
01	0,596	0,153	-----	-----	0,749
02	0,447	0,306	-----	-----	0,753
03	0,298	0,460	-----	-----	0,758
04	0,149	0,613	-----	-----	0,762
05	-----	0,613	0,139	-----	0,752
06	-----	0,460	0,277	-----	0,737
07	-----	0,306	0,416	-----	0,722
08	-----	0,153	0,554	-----	0,707
09	-----	-----	0,554	0,156	0,710
10	-----	-----	0,416	0,312	0,728
11	-----	-----	0,277	0,469	0,746
12	-----	-----	0,139	0,625	0,764
13	0,149	-----	-----	0,625	0,774
14	0,298	-----	-----	0,469	0,767
15	0,447	-----	-----	0,312	0,759
16	0,596	-----	-----	0,156	0,752
17	0,410	0,115	0,104	0,117	0,746
18	0,310	0,192	0,116	0,130	0,748
19	0,186	0,319	0,116	0,130	0,751
20	0,112	0,421	0,104	0,117	0,754
21	0,310	0,128	0,116	0,195	0,749
22	0,209	0,184	0,166	0,187	0,746
23	0,179	0,214	0,166	0,187	0,746
24	0,124	0,319	0,173	0,130	0,746
25	0,186	0,128	0,116	0,325	0,755
26	0,179	0,184	0,166	0,219	0,748
27	0,179	0,184	0,194	0,187	0,744
28	0,124	0,192	0,288	0,130	0,734
29	0,112	0,115	0,104	0,430	0,761
30	0,124	0,128	0,173	0,325	0,750
31	0,124	0,128	0,288	0,195	0,735
32	0,112	0,115	0,381	0,117	0,725

Tabela 17

Valores de $\Delta d(d\ 10\bar{1})$ Q - d 420 G) dos 32 pontos auxiliares
para construção do diagrama quaternário: Es, Pi, Al, An

Ponto	Es	Pi	Al	An	$\Delta d(\text{\AA})$
01	0,596	0,156	-----	-----	0,752
02	0,447	0,312	-----	-----	0,759
03	0,298	0,469	-----	-----	0,767
04	0,149	0,625	-----	-----	0,774
05	-----	0,625	0,153	-----	0,778
06	-----	0,469	0,306	-----	0,775
07	-----	0,312	0,460	-----	0,772
08	-----	0,156	0,613	-----	0,769
09	-----	-----	0,613	0,130	0,743
10	-----	-----	0,460	0,260	0,720
11	-----	-----	0,306	0,389	0,695
12	-----	-----	0,153	0,519	0,672
13	0,149	-----	-----	0,519	0,668
14	0,298	-----	-----	0,389	0,687
15	0,447	-----	-----	0,260	0,707
16	0,596	-----	-----	0,130	0,726
17	0,410	0,117	0,115	0,097	0,739
18	0,310	0,195	0,128	0,108	0,741
19	0,186	0,325	0,128	0,108	0,747
20	0,112	0,430	0,115	0,097	0,754
21	0,310	0,130	0,128	0,162	0,730
22	0,209	0,187	0,184	0,156	0,736
23	0,179	0,219	0,184	0,156	0,738
24	0,124	0,325	0,192	0,108	0,749
25	0,186	0,130	0,128	0,270	0,714
26	0,179	0,187	0,184	0,182	0,732
27	0,179	0,187	0,214	0,156	0,736
28	0,124	0,195	0,319	0,108	0,746
29	0,112	0,117	0,115	0,357	0,701
30	0,124	0,130	0,192	0,270	0,716
31	0,124	0,130	0,319	0,162	0,735
32	0,112	0,117	0,421	0,097	0,747

Tabela 18

Valores de D, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: A1, An, Es, Gr

Ponto	A1	An	Es	Gr	D
01	3,454	0,772	-----	-----	4,266
02	2,591	1,544	-----	-----	4,135
03	1,727	2,315	-----	-----	4,042
04	0,864	3,087	-----	-----	3,951
05	-----	3,087	0,838	-----	3,925
06	-----	2,315	1,676	-----	3,991
07	-----	1,544	2,514	-----	4,058
08	-----	0,772	3,352	-----	4,124
09	-----	-----	3,352	0,719	4,071
10	-----	-----	2,514	1,438	3,952
11	-----	-----	1,676	2,156	3,832
12	-----	-----	0,838	2,875	3,713
13	0,864	-----	-----	2,875	3,739
14	1,727	-----	-----	2,156	3,883
15	2,591	-----	-----	1,438	4,029
16	3,454	-----	-----	0,719	4,173
17	2,375	0,579	0,629	0,539	4,122
18	1,796	0,965	0,700	0,600	4,061
19	1,080	1,605	0,700	0,600	3,985
20	0,650	2,122	0,629	0,539	3,940
21	1,796	0,644	0,700	0,899	4,039
22	1,209	0,926	1,006	0,863	4,004
23	1,036	1,081	1,006	0,863	3,986
24	0,721	1,605	1,048	0,600	3,974
25	1,080	0,644	0,700	1,495	3,919
26	1,036	0,926	1,006	1,006	3,974
27	1,036	0,926	1,173	0,863	3,998
28	0,721	0,965	1,743	0,600	4,029
29	0,648	0,579	0,629	1,977	3,833
30	0,721	0,644	1,048	1,495	3,908
31	0,721	0,644	1,743	0,899	4,007
32	0,648	0,579	2,305	0,539	4,071

Tabela 19

Valores de D, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, An, Gr, Pi

Ponto	Es	An	Gr	Pi	D
01	3,352	0,772	-----	-----	4,125
02	2,514	1,544	-----	-----	4,058
03	1,676	2,315	-----	-----	3,991
04	0,838	3,087	-----	-----	3,925
05	-----	3,087	0,719	-----	3,806
06	-----	2,315	1,438	-----	3,753
07	-----	1,544	2,156	-----	3,700
08	-----	0,772	2,875	-----	3,647
09	-----	-----	2,875	0,716	3,591
10	-----	-----	2,156	1,433	3,589
11	-----	-----	1,438	2,149	3,587
12	-----	-----	0,719	2,866	3,585
13	0,838	-----	-----	2,866	3,704
14	1,676	-----	-----	2,149	3,825
15	2,514	-----	-----	1,433	3,947
16	3,352	-----	-----	0,716	4,068
17	2,305	0,579	0,539	0,537	3,960
18	1,743	0,965	0,600	0,598	3,906
19	1,048	1,605	0,600	0,598	3,851
20	0,629	2,122	0,539	0,537	3,827
21	1,743	0,644	0,600	0,896	3,883
22	1,173	0,926	0,863	0,860	3,822
23	1,006	1,081	0,863	0,860	3,810
24	0,700	1,605	0,899	0,598	3,802
25	1,048	0,644	0,600	1,490	3,782
26	1,006	0,926	0,863	1,003	3,798
27	1,006	0,926	1,006	0,860	3,798
28	0,700	0,965	1,195	0,598	3,758
29	0,629	0,579	0,539	1,970	3,717
30	0,700	0,644	1,899	1,490	3,753
31	0,700	0,644	1,495	0,896	3,735
32	0,629	0,579	1,977	0,537	3,722

Tabela 20

Valores de D, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Gr, An, Al, Pi

Ponto	Gr	An	Al	Pi	D
01	2,875	0,772	-----	-----	3,647
02	2,156	1,544	-----	-----	3,700
03	1,438	2,315	-----	-----	3,753
04	0,719	3,087	-----	-----	3,806
05	-----	3,087	0,864	-----	3,951
06	-----	2,315	1,727	-----	4,042
07	-----	1,544	2,591	-----	4,135
08	-----	0,772	3,454	-----	4,226
09	-----	-----	3,454	0,716	4,170
10	-----	-----	2,591	1,433	4,024
11	-----	-----	1,727	2,149	3,876
12	-----	-----	0,864	2,866	3,730
13	0,719	-----	-----	2,866	3,585
14	1,438	-----	-----	2,149	3,587
15	2,156	-----	-----	1,433	3,589
16	2,875	-----	-----	0,716	3,591
17	1,977	0,579	0,648	0,537	3,741
18	1,495	0,644	0,721	0,598	3,779
19	0,899	1,006	0,721	0,598	3,823
20	0,539	2,122	0,648	0,537	3,846
21	1,495	0,644	0,721	0,896	3,756
22	1,006	0,926	1,036	0,860	3,828
23	0,863	1,081	1,036	0,860	3,840
24	0,600	1,605	1,080	0,598	3,883
25	0,899	0,644	0,721	1,490	3,754
26	0,863	0,926	1,036	1,003	3,828
27	0,863	0,926	1,209	0,860	3,858
28	0,600	0,965	1,796	0,598	3,959
29	0,539	0,579	0,648	1,970	3,736
30	0,600	0,644	1,080	1,490	3,814
31	0,600	0,644	1,796	0,896	3,936
32	0,539	0,579	2,375	0,537	4,030

Tabela 21

Valores de D, dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Al, Gr, Pi

Ponto	Es	Al	Gr	Pi	D
01	3,352	0,864	-----	-----	4,216
02	2,514	1,727	-----	-----	4,241
03	1,676	2,591	-----	-----	4,267
04	0,838	3,454	-----	-----	4,292
05	-----	3,454	0,719	-----	4,173
06	-----	2,591	1,438	-----	4,029
07	-----	1,727	2,156	-----	3,883
08	-----	0,864	2,875	-----	3,730
09	-----	-----	2,875	0,716	3,591
10	-----	-----	2,156	1,433	3,589
11	-----	-----	1,438	2,149	3,587
12	-----	-----	0,719	2,866	3,585
13	0,838	-----	-----	2,866	3,704
14	1,676	-----	-----	2,149	3,825
15	2,514	-----	-----	1,433	3,947
16	3,352	-----	-----	0,716	4,068
17	2,305	0,648	0,539	0,537	4,029
18	1,743	1,080	0,600	0,598	4,021
19	1,048	1,796	0,600	0,598	4,042
20	0,629	2,375	0,539	0,537	4,080
21	1,743	0,721	0,600	0,896	3,960
22	1,173	1,036	0,863	0,860	3,932
23	1,006	1,209	0,863	0,860	3,938
24	0,700	1,796	0,899	0,598	3,993
25	1,048	0,721	0,600	1,490	3,859
26	1,006	1,036	0,863	1,003	3,908
27	1,006	1,036	1,006	0,860	3,908
28	0,700	1,080	1,495	0,598	3,873
29	0,629	0,648	0,539	1,970	3,786
30	0,700	0,721	0,899	1,490	3,810
31	0,700	0,721	1,495	0,896	3,812
32	0,629	0,648	1,977	0,537	3,791

Tabela 22

Valores de D dos 32 pontos auxiliares para construção do diagrama quaternário: Es, Pi, Al, An

Ponto	Es	Pi	Al	An	D
01	3,352	0,716	-----	-----	4,068
02	2,514	1,433	-----	-----	3,947
03	1,676	2,149	-----	-----	3,825
04	0,838	2,866	-----	-----	3,704
05	-----	2,866	0,864	-----	3,730
06	-----	2,149	1,727	-----	3,876
07	-----	1,433	2,591	-----	4,024
08	-----	0,716	3,454	-----	4,170
09	-----	-----	3,454	0,772	4,226
10	-----	-----	2,591	1,544	4,135
11	-----	-----	1,727	2,315	4,042
12	-----	-----	0,864	3,087	3,951
13	0,838	-----	-----	3,087	3,925
14	1,676	-----	-----	2,315	3,991
15	2,514	-----	-----	1,544	4,058
16	3,352	-----	-----	0,772	4,124
17	2,305	0,537	0,648	0,579	4,069
18	1,743	0,896	0,721	0,644	4,004
19	1,048	1,490	0,721	0,644	3,903
20	0,629	1,970	0,648	0,579	3,826
21	1,743	0,598	0,721	0,965	4,027
22	1,173	0,860	1,036	0,926	3,995
23	1,006	1,003	1,036	0,926	3,971
24	0,700	1,490	1,080	0,644	3,914
25	1,048	0,598	0,721	1,605	3,972
26	1,006	0,860	1,036	1,081	3,983
27	1,006	0,860	1,209	0,926	4,001
28	0,700	0,896	1,796	0,644	4,036
29	0,629	0,537	0,648	2,122	3,936
30	0,700	0,598	1,080	1,605	3,983
31	0,700	0,598	1,796	0,965	4,059
32	0,629	0,537	2,375	0,579	4,120

Utilização dos Diagramas Quaternários

Os diagramas quaternários e quinários serão utilizados para as granadas cujas propriedades físicas, n , Δd e D não satisfazam nenhuma das equações apresentadas na Tab. 5. Isso indica que os termos possuem composições cujos pontos estão no interior da bipirâmide trigonal. A questão se resolve com projeções simultâneas em diagramas quaternários e quinários.

Se uma granada for composta por quatro termos, a sua projeção, nos diagramas quaternários, fornecerá a solução certa em uma de suas cinco possibilidades. A escolha da composição molecular certa, vai se basear no tipo de cruzamento das propriedades projetadas.

A composição indicada no cruzamento de n , Δd e D em um só ponto, será escolhida como aquela que realmente expressa a constituição molecular e esse diagrama será usado para o cálculo das quantidades dos componentes (Fig. 40).

As propriedades de uma granada quaternária ao serem projetadas em diagrama quinário, deverão sofrer rejeição, ou formar, um triângulo de erro devendo ser o resultado desprezado (Fig. 41). Ao fazer a projeção nos diagramas quaternários, deve-se usar inicialmente, o índice de refração n e Δd , em virtude de maior precisão experimental na determinação destas propriedades.

O cruzamento de n e Δd podem ser, de acordo com as seguintes figuras:

1. Um único ponto (Fig. 42)

Neste caso, a projeção da densidade, deverá passar exatamente sobre o ponto obtido, ou formar um triângulo desprezível de erro, cujo centro representa a composição molecular.

Fig. 40 - A composição $Al = 78,0\%$, $An = 9,6\%$, $Es = 3,5\%$, $Pi = 8,9\%$ com propriedades: $n = 1,826$, $\Delta d = 0,755\text{\AA}$ e $D = 4,208$, fornece o melhor cruzamento no diagrama $Es - Pi - Al - An$ cuja composição é $Al = 78,2\%$, $An = 9,5\%$, $Es = 3,3\%$, $Pi = 9,0\%$

Fig. 41 - A composição quaternária $An = 50,0\%$, $Es = 15,0\%$, $Gr = 10,0\%$, $Pi = 25,0\%$ com: $n = 1,815$, $\Delta d = 0,701\text{\AA}$, $D = 3,880$ é rejeitada pelo diagrama quinário onde as propriedades projetadas formam o grande triângulo de erro (1,2,3)

Fig. 42 - A figura ilustra o caso em que as projeções de n e Δ_d se cruzam em um só ponto

2. Aparecem dois pontos em razão da sinuosidade das linhas referentes às propriedades (Fig. 43).

Fig. 43 - As linhas das propriedades n e Δ_d se cruzam nos pontos R_1 e R_2 unicamente em razão de sinuosidade existente

3. Aparecem dois pontos que se originam em virtude da duplicação de valores nos diagramas Δd , (Fig. 44).

Fig. 44 - Os pontos R_1 e R_2 resultam de uma só projeção, porém com diagrama Δd que apresenta valores duplicados

Tanto no caso 1. quanto no 3., a projeção da densidade é suficiente para selecionar qual dos pontos deverá ser usado para cálculo da constituição molecular.

Os diagramas quaternários apresentados (Fig. 45 a 59), estão organizados em três conjuntos de cinco diagramas:

1. n , Δd ;
2. n , D ;
3. Δd , D .

DIAGRAMA $n/\Delta d$

73

Fig. 45 - Comportamento das propriedades físicas n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama quaternário: Almandina, Andradita, Espessartita, Grossulária

DIAGRAMA $n/\Delta d$

74

Fig. 46 - Comportamento das propriedades físicas n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama quaternário: Espessartita, Andradita, Grossulária, Piropo

DIAGRAMA $n/\Delta d$

Fig. 47 - Comportamento das propriedades físicas n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama quaternário: Grossulária, Andradita, Almandina, Piropo

Fig. 49 - Comportamento das propriedades físicas n e $\Delta d(\text{\AA})$ no diagrama quaternário: Espessartita, Piropo, Almandina, Andradita

DIAGRAMA n/D

Fig. 50 - Comportamento das propriedades físicas n e D no diagrama quaternário: Almandina, Andradita, Espessartita, Grossulária

DIAGRAMA n / D

79

Fig. 51 - Comportamento das propriedades físicas n e D no diagrama quaternário: Espessartita, Andradita, Grossulária, Piropo

DIAGRAMA n/D

80

Fig. 52 - Comportamento das propriedades físicas n e D no diagrama quaternário: Grossulária, Andradita, Almandina, Piropo

DIAGRAMA n/D

81

Fig. 53 - Comportamento das propriedades físicas n e D no diagrama quaternário: Espessartita, Almandina, Grossulária, Piropo

DIAGRAMA n/D

82

Fig. 54 - Comportamento das propriedades físicas n e D no diagrama quaternário: Espessartita, Piropo, Almandina, Andradita

DIAGRAMA $\Delta d / D$

83

Fig. 55 - Comportamento das propriedades físicas $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama quaternário: Almandina, Andradita, Espessarita, Grossulária

DIAGRAMA $\Delta d / D$

84

Fig. 56 - Comportamento das propriedades físicas $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama quaternário: Espessartita, Andradita, Grossulária, Piropo

DIAGRAMA $\Delta d / D$

85

Fig. 57 - Comportamento das propriedades físicas $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama quaternário: Grossulária, Andradita, Almandina, Piropo

DIAGRAMA $\Delta d/D$

86

Fig. 58 - Comportamento das propriedades físicas $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama quaternário: Espessartita, Almandina, Grossulária, Piropo

Fig. 59 - Comportamento das propriedades físicas $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama quaternário: Espessartita, Piropo, Almandina, Andradita

Diagramas Quinários

Considerações Gerais

O diagrama quinário resulta da associação de cinco granadas em um pentágono regular. O vértice do pentágono (A) representa 100% do componente, os dois lados adjacentes, correspondem à composições binárias, variando de 0% a 100%, e os três lados opostos possuem 0% do termo A (Fig. 60).

Fig. 60 - A figura mostra as quantidades do componente A, nos lados e vértice do pentágono

A composição correspondente aos pontos no interior do pentágono tem a participação de todos os componentes. Existe uma relação entre as distâncias dos pontos aos vértices e as quantidades dos

componentes. A composição molecular no centro do pentágono é de 20% para cada componente.

Tal como nos diagramas quaternários, a determinação da composição molecular, pode ser estimada com auxílio de triângulos que se interpenetram (Fig. 61). Os cinco vértices do pentágono, ligados fornecem dez triângulos isósceles, de dois tipos diferentes (Fig. 61).

Fig. 61 - O pentágono é subdividido em 10 triângulos isósceles; 5 do tipo ABE e 5 do tipo BED

A superposição dos diversos triângulos divide o pentágono em sub-áreas que pertencem a diferentes associações triangulares. Existem dentro do pentágono seis diferentes tipos de posições, cujos pontos são numerados de I a VI, Fig. 62. As composições moleculares, correspondentes, são obtidas com números diferentes de triângulos.

Pontos	Nº de Triângulos
I	3
II	4
III	5
IV	4
V	6
VI	7

Fig. 62 - Os pontos I , II, III, IV, V , VI representam os casos possíveis de associações triangulares

Assim os pontos I, II, III, IV, V e VI (Fig. 62), pertencem respectivamente aos triângulos:

(I)	ABE	(IV)	ACE
	ACE		ADE
	ADE		ABE
(II)	ABE		ACD
	ABD	(V)	ABE
	ACE		ABD
	ACD		ACD
(III)	ABD		ACE
	ACE		BCE
	ACD		BDE
	BDE	(VI)	ABD
	BCE		ABE
			ACD
			ADE
			BDE
			CAE
			BCE

As composições moleculares finais, serão conhecidas pela integração das composições parciais em cada conjunto de triângulos. A Fig. 63 mostra a relação entre as quantidades de cada componente nas três composições parciais relativas ao Ponto 1.

A composição quinária, é conseguida pelo relacionamento das quantidades parciais de cada triângulo. Assim, as quantidades dos componentes A e E serão a média aritmética dos seus valores parciais, enquanto que B, C e D participarão integralmente da composição final.

A composição final será:

$$A = \frac{A' + A'' + A'''}{3} \%$$

$$B = B' \%$$

$$C = C' \%$$

$$D = D' \%$$

$$E = \frac{E' + E'' + E'''}{3} \%$$

Fig. 63 - As quantidades relativas de A, B, C, D, E para o Ponto 1 são determinadas com auxílio dos triângulos, aos quais, este ponto pertence

ABE		ACE		ADE	
A	= A' %	A	= A'' %	A	= A''' %
B	= B' %	C	= C'' %	D	= D''' %
E	= E' %	E	= E'' %	E	= E''' %

O reajuste desses valores para 100% dará a composição molecular final correspondente ao ponto colocado no interior do diagrama quinário. A determinação das composições moleculares parciais, pode ser conseguidas mais facilmente com o uso de um ábaco (Fig. 64).

O exemplo numérico da Fig. 65 mostra que o Ponto 1 pertence aos triângulos ABE, ACE e ADE. Suas composições parciais, em cada um desses triângulos, são respectivamente:

$\triangle$ ABE	A =	54,0%
	B =	9,0%
	E =	<u>37,0%</u>
	Total	100,0%

$\triangle$ ACE	A =	64,0%
	C =	6,0%
	E =	<u>30,0%</u>
	Total	100,0%

$\triangle$ ADE	A =	70,0%
	D =	10,0%
	E =	<u>20,0%</u>
	Total	100,0%

A composição quinária será, portanto, a média aritmética das quantidades parciais de A e E, que aparecem em todos os triângulos, e os valores integrais de B, C e D que estão em uma só dessas três composições:

A =	62,7%
B =	9,0%
C =	6,0%
D =	10,0%
E =	<u>29,0%</u>
Total	116,7%

Fig. 64 - Ábaco para a determinação das composições moleculares dos pontos internos do pentágono

Fig. 65 - A figura mostra as quantidades relativas a cada triângulo para o ponto 1: A = 53,7%, B = 7,7%, C = 5,1%
D = 8,6%, E = 24,9%

A soma dessas porcentagens sendo 116,7% precisa ser reajustada para 100%, o que dá para cada componente o seguinte resultado:

A	=	53,7%
B	=	7,7%
C	=	5,1%
D	=	8,6%
E	=	<u>24,9%</u>
Total		100,0%

O procedimento usado na determinação da composição molecular correspondente a um ponto situado no interior do pentágono, serve também, para o caso em que, conhecendo-se a composição, deseja-se a posição de respectivo ponto no interior do diagrama.

A comutatividade entre o ponto e a composição molecular (Fig. 66) pode ser observada no exemplo que se segue: a composição molecular usada neste exemplo é a mesma do caso anterior, assim a composição

A	=	53,7%
B	=	7,7%
C	=	5,1%
D	=	8,6%
E	=	<u>24,9%</u>
Total		100,0%

receberá no $\triangle ABE$

A	=	53,7%
B	=	7,7%
E	=	<u>24,9%</u>
Total		86,3%

o reajuste seguinte:

A	=	62,2%
B	=	8,9%
E	=	<u>28,9%</u>
Total		100,0%

No triângulo ACE a composição:

A	=	53,7%
C	=	5,1%
E	=	<u>24,9%</u>
Total		83,7%

será:

A	=	64,2%
C	=	6,1%
E	=	<u>29,7%</u>
Total		100,0%

É finalmente, no triângulo ADE a composição:

A	=	53,7%
D	=	8,6%
E	=	<u>24,9%</u>
Total		87,2%

será reajustada para:

A	=	61,6%
D	=	9,8%
E	=	<u>28,6%</u>
Total		100,0%

A composição quinária será dada pela média dos valores de A e E e os valores integrais de B, C e D:

Fig. 66 - A fig. apresenta a localização da projeção do ponto 1 que tem composição: A = 53,7%, B = 7,7%, C = 5,1%, D = 8,6%, E = 24,9%

A	=	62,7%
B	=	8,9%
C	=	6,1%
D	=	9,9%
E	=	<u>29,0%</u>
Total		116,6%

Reajustando esses valores para 100%, a composição quinária final é:

A	=	53,8%
B	=	7,6%
C	=	5,2%
D	=	8,5%
E	=	<u>24,9%</u>
Total		100,0%

que se aproxima da inicialmente proposta.

Construção de Diagramas Quinários

Uma vez provada a comutatividade entre os pontos do diagrama quinário e as respectivas composições, selecionaram-se quarenta e quatro pontos, cujas composições moleculares foram determinadas (Fig. 67 e Tab. 23). Com essas composições moleculares calcularam-se os valores das respectivas propriedades físicas (Tabs. 24, 25 e 26).

A distribuição dos termos puros (Al, An, Es, Gr, Pi) no pentágono, seguiu a ordem, conforme Fig. 68, segundo critério de Winchell, que divide as granadas em duas espécies (piralspita e ugrandita).

Fig. 67 - Distribuição dos 44 pontos auxiliares para a construção do pentágono

Tabela 23

Composições moleculares quinárias dos 44 pontos
usados na construção dos diagramas quinários

Ponto	A%	B%	C%	D%	E%	Total
01	80,0	20,0	----	----	----	100
02	60,0	40,0	----	----	----	100
03	40,0	60,0	----	----	----	100
04	20,0	80,0	----	----	----	100
05	----	80,0	20,0	----	----	100
06	----	60,0	40,0	----	----	100
07	----	40,0	60,0	----	----	100
08	----	20,0	80,0	----	----	100
09	----	----	80,0	20,0	----	100
10	----	----	60,0	40,0	----	100
11	----	----	40,0	60,0	----	100
12	----	----	20,0	80,0	----	100
13	----	----	----	80,0	20,0	100
14	----	----	----	60,0	40,0	100
15	----	----	----	40,0	60,0	100
16	----	----	----	20,0	80,0	100
17	20,0	----	----	----	80,0	100
18	40,0	----	----	----	60,0	100
19	60,0	----	----	----	40,0	100
20	80,0	----	----	----	20,0	100
21	67,5	7,9	5,6	7,9	11,1	100
22	67,5	11,1	7,9	5,6	7,9	100
23	36,1	8,5	5,1	8,5	41,8	100
24	32,1	17,1	10,8	17,1	22,9	100
25	36,1	21,0	16,0	10,9	16,0	100
26	33,7	27,7	14,9	8,8	14,9	100
27	5,7	4,5	4,5	6,3	79,0	100
28	15,5	11,1	10,7	14,8	47,9	100
29	22,6	13,3	12,7	22,6	28,8	100
30	23,2	18,1	14,9	20,8	23,0	100
31	23,8	27,8	21,2	12,8	14,4	100
32	18,6	35,6	18,6	13,6	13,6	100
33	11,3	61,6	11,3	7,7	8,1	100
34	8,5	5,1	8,5	35,8	42,1	100
35	17,1	10,3	17,1	32,0	23,5	100
36	12,7	13,5	22,6	28,9	22,3	100
37	9,2	18,8	30,0	27,2	14,8	100
38	14,6	24,4	32,2	16,9	11,9	100
39	14,9	27,7	33,7	14,9	8,8	100
40	7,9	5,6	7,9	67,5	11,1	100
41	7,7	13,8	18,5	46,9	13,1	100
42	7,5	13,5	35,7	30,5	12,8	100
43	7,7	13,8	49,5	15,9	13,1	100
44	5,7	9,4	63,9	12,4	8,6	100

Tabela 24

Valores de n dos 44 pontos auxiliares para
construção do diagrama quinário

Ponto	Al	Es	An	Gr	Pi	n(Na)
01	1,464	0,360	-----	-----	-----	1,824
02	1,098	0,720	-----	-----	-----	1,818
03	0,732	1,080	-----	-----	-----	1,812
04	0,366	1,440	-----	-----	-----	1,806
05	-----	1,440	0,377	-----	-----	1,817
06	-----	1,080	0,755	-----	-----	1,835
07	-----	0,720	1,132	-----	-----	1,852
08	-----	0,360	1,510	-----	-----	1,870
09	-----	-----	1,510	0,347	-----	1,857
10	-----	-----	1,132	0,694	-----	1,826
11	-----	-----	0,755	1,040	-----	1,795
12	-----	-----	0,377	1,387	-----	1,764
13	-----	-----	-----	1,387	0,343	1,730
14	-----	-----	-----	1,040	0,686	1,726
15	-----	-----	-----	0,694	1,028	1,722
16	-----	-----	-----	0,347	1,371	1,718
17	0,366	-----	-----	-----	1,371	1,737
18	0,732	-----	-----	-----	1,028	1,760
19	1,098	-----	-----	-----	0,686	1,784
20	1,464	-----	-----	-----	0,343	1,807
21	1,235	0,142	0,106	0,137	0,190	1,810
22	1,235	0,200	0,149	0,097	0,135	1,816
23	0,661	0,153	0,096	0,147	0,716	1,773
24	0,587	0,308	0,204	0,297	0,393	1,789
25	0,661	0,378	0,302	0,189	0,274	1,804
26	0,617	0,499	0,281	0,153	0,255	1,805
27	0,104	0,081	0,085	0,109	1,354	1,733
28	0,284	0,200	0,202	0,257	0,821	1,764
29	0,414	0,239	0,240	0,392	0,494	1,779
30	0,425	0,326	0,281	0,361	0,394	1,787
31	0,436	0,500	0,400	0,222	0,247	1,805
32	0,340	0,641	0,351	0,236	0,233	1,801
33	0,207	1,109	0,213	0,134	0,139	1,802
34	0,156	0,092	0,160	0,621	0,722	1,751
35	0,313	0,185	0,323	0,555	0,403	1,779
36	0,232	0,243	0,426	0,501	0,382	1,784
37	0,168	0,338	0,566	0,472	0,254	1,798
38	0,267	0,439	0,608	0,293	0,204	1,811
39	0,273	0,499	0,636	0,258	0,151	1,817
40	0,145	0,101	0,149	1,170	0,190	1,755
41	0,141	0,248	0,349	0,813	0,225	1,776
42	0,137	0,243	0,676	0,529	0,219	1,804
43	0,141	0,248	0,934	0,276	0,225	1,824
44	0,104	0,169	1,206	0,215	0,147	1,841

Tabela 25

Valores de Δd dos 44 pontos auxiliares para
construção do diagrama quinário

Ponto	Al	Es	An	Gr	Pi	$\Delta d(\text{\AA})$
01	0,613	0,149	-----	-----	-----	0,762
02	0,460	0,298	-----	-----	-----	0,758
03	0,306	0,447	-----	-----	-----	0,753
04	0,153	0,596	-----	-----	-----	0,749
05	-----	0,596	0,130	-----	-----	0,726
06	-----	0,447	0,260	-----	-----	0,707
07	-----	0,298	0,389	-----	-----	0,687
08	-----	0,149	0,519	-----	-----	0,668
09	-----	-----	0,519	0,139	-----	0,658
10	-----	-----	0,389	0,277	-----	0,666
11	-----	-----	0,260	0,416	-----	0,676
12	-----	-----	0,130	0,554	-----	0,684
13	-----	-----	-----	0,554	0,156	0,710
14	-----	-----	-----	0,416	0,312	0,728
15	-----	-----	-----	0,277	0,469	0,746
16	-----	-----	-----	0,139	0,625	0,764
17	0,153	-----	-----	-----	0,625	0,778
18	0,306	-----	-----	-----	0,469	0,775
19	0,460	-----	-----	-----	0,312	0,772
20	0,613	-----	-----	-----	0,156	0,769
21	0,517	0,059	0,036	0,055	0,087	0,754
22	0,517	0,083	0,051	0,039	0,062	0,752
23	0,277	0,063	0,033	0,059	0,326	0,758
24	0,246	0,127	0,070	0,119	0,179	0,741
25	0,277	0,156	0,104	0,076	0,125	0,738
26	0,258	0,206	0,097	0,061	0,116	0,738
27	0,044	0,034	0,029	0,044	0,617	0,768
28	0,119	0,083	0,069	0,103	0,374	0,748
29	0,173	0,099	0,082	0,157	0,225	0,736
30	0,178	0,135	0,097	0,144	0,180	0,734
31	0,182	0,207	0,138	0,089	0,112	0,728
32	0,142	0,265	0,121	0,094	0,106	0,728
33	0,087	0,459	0,073	0,053	0,063	0,735
34	0,065	0,038	0,055	0,248	0,329	0,735
35	0,131	0,077	0,111	0,222	0,184	0,725
36	0,097	0,101	0,147	0,200	0,174	0,719
37	0,070	0,140	0,195	0,188	0,116	0,709
38	0,112	0,182	0,209	0,117	0,093	0,713
39	0,114	0,206	0,219	0,103	0,069	0,711
40	0,061	0,042	0,051	0,468	0,087	0,709
41	0,059	0,103	0,120	0,325	0,102	0,709
42	0,057	0,101	0,232	0,211	0,100	0,701
43	0,059	0,103	0,321	0,110	0,102	0,695
44	0,044	0,070	0,415	0,086	0,067	0,682

Tabela 26

Valores de D dos 44 pontos auxiliares para
construção do diagrama quinários

Ponto	A1	Es	An	Gr	Pi	D
01	3,454	0,838	-----	-----	-----	4,292
02	2,591	1,676	-----	-----	-----	4,267
03	1,727	2,514	-----	-----	-----	4,241
04	0,864	3,352	-----	-----	-----	4,216
05	-----	3,352	0,772	-----	-----	4,124
06	-----	2,514	1,544	-----	-----	4,058
07	-----	1,676	2,315	-----	-----	3,991
08	-----	0,838	3,087	-----	-----	3,925
09	-----	-----	3,087	0,719	-----	3,806
10	-----	-----	2,315	1,438	-----	3,753
11	-----	-----	1,544	2,156	-----	3,700
12	-----	-----	0,772	2,875	-----	3,647
13	-----	-----	-----	2,875	0,716	3,591
14	-----	-----	-----	2,156	1,433	3,589
15	-----	-----	-----	1,438	2,149	3,587
16	-----	-----	-----	0,719	2,866	3,585
17	0,864	-----	-----	-----	2,866	3,730
18	1,727	-----	-----	-----	2,149	3,876
19	2,591	-----	-----	-----	1,433	4,024
20	3,454	-----	-----	-----	0,716	4,170
21	2,915	0,331	0,216	0,284	0,398	4,144
22	2,915	0,465	0,305	0,201	0,283	4,169
23	1,559	0,356	0,197	0,305	1,497	3,914
24	1,386	0,716	0,417	0,615	0,820	3,954
25	1,559	0,880	0,617	0,392	0,573	4,021
26	1,455	1,161	0,575	0,316	0,534	4,041
27	0,246	0,189	0,174	0,226	2,830	3,665
28	0,669	0,465	0,413	0,532	1,716	3,795
29	0,976	0,557	0,490	0,812	1,032	3,867
30	1,002	0,758	0,575	0,748	0,824	3,007
31	1,028	1,165	0,818	0,460	0,516	3,987
32	0,803	1,492	0,718	0,489	0,487	3,989
33	0,488	2,581	0,436	0,277	0,290	4,072
34	0,367	0,214	0,328	1,287	1,508	3,704
35	0,738	0,432	0,660	1,150	0,842	3,822
36	0,548	0,566	0,872	1,039	0,799	3,824
37	0,397	0,788	1,158	0,478	0,530	3,851
38	0,630	1,022	1,243	0,607	0,426	3,928
39	0,643	1,161	1,300	0,536	0,315	3,955
40	0,341	0,235	0,305	2,426	0,398	3,705
41	0,332	0,578	0,714	1,686	0,469	3,779
42	0,324	0,566	1,382	1,096	0,458	3,826
43	0,332	0,578	1,910	0,571	0,469	3,860
44	0,246	0,394	2,466	0,446	0,308	3,860

Fig. 68 - Distribuição dos trmos puros das granadas nos vrtices do pentgono

Os diagramas quinrios foram construidos com a tcnica da interpolao entre os valores das propriedades fsicas que esto discriminados nas tabelas anteriores. A fig. 69 ilustra uma dessas construes.

Utilizao dos Diagramas Quinrios

Os diagramas quinrios, tais como os quaternrios, so usados quando as granadas no satisfazem as equaes da Tab. 5. A determinao da composio molecular quaternria ou quinria, ser feita pela projeo nos dois tipos de diagramas.

Fig. 69 - As linhas das propriedades físicas foram traçadas por interpolação entre valores já conhecidos

As granadas de cinco componentes, sempre que projetadas nos diagramas quinários fornecem um único ponto no cruzamento das propriedades n , Δd e D . A posição desse ponto, no interior do pentágono, permite calcular a composição molecular das granadas estudadas.

Entretanto, quando projetada em diagramas quaternários, essa mesma granada de cinco componentes terá sua projeção rejeitada pelo diagrama, ou apresentará um triângulo de erro exageradamente grande, o que permite abandonar a solução. Inicialmente utilizou-se o diagrama quinário n , Δd para obtenção dos resultados.

Essas propriedades poderão fornecer aos diagramas um ou dois pontos. A projeção de D que deverá passar sobre um desses pontos, indicará a verdadeira composição molecular.

Os diagramas n , Δd , Δd , D e D , n estão indicados nas Figs. 70, 71 e 72.

Fig. 70 - Comportamento das propriedades físicas n e Δd (Å) no diagrama quinqüário

Fig. 71 - Comportamento das propriedades físicas n e D no diagrama quinqário

DIAGRAMA $\Delta d/D$

Fig. 72 - Comportamento das propriedades físicas $\Delta d(\text{\AA})$ e D no diagrama quinqüário

UTILIZAÇÃO E APLICAÇÕES DO MÉTODO FÍSICO PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MOLECULAR DAS GRANADAS

Na utilização do método físico, impõe-se uma acurada determinação de n , Δd e D . Uma vez determinadas estas propriedades pode-se determinar a composição molecular da granada.

Inicia-se lançando os dados experimentais nas equações dos planos (Modificação do diagrama de Winchell), determinando-se o número de componentes puros no exemplar estudado. Esta informação conduz ao diagrama plano conveniente, obtendo-se assim a composição molecular.

A validade do método físico na determinação da composição molecular pode ser constatada, comparando-se os valores obtidos pelo método físico com valores conseguidos nas análises químicas. Nesta comparação foram utilizadas cinco composições teóricas e vinte e três composições resultantes de análises químicas, assim distribuídas: cinco composições obtidas por via úmida, cinco composições obtidas por microsonda eletrônica, provenientes da literatura e treze composições obtidas experimentalmente pelo autor.

Os dados físicos experimentais das treze amostras, foram conseguidos com técnicas já descritas e as análises químicas foram obtidas na microsonda eletrônica.

G r a n a d a s c o m c o m p o s i ç ã o m o l e c u l a r
t e ó r i c a

As composições teóricas para comparação entre o método físico e o método químico são apresentadas na Tab. 27.

Tabela 27

Valores usados no cálculo da composição molecular
pelo método físico

Amostra	Composição Molecular (%)					Propriedades físicas calculadas		
	Al	An	Es	Gr	Pi	n(Na)	$\Delta d(\text{\AA})$	D
1	28,0	----	----	----	72,0	1,746	0,777	3,788
2	30,0	----	20,0	----	50,0	1,766	0,769	3,924
3	5,0	29,0	----	59,0	7,0	1,782	0,690	3,707
4	13,0	12,0	9,0	44,0	22,0	1,766	0,721	3,770
5	10,0	57,0	20,0	8,0	5,0	1,837	0,690	3,936

No cálculo das equações dos planos, (pg. 22) pelo uso das propriedades físicas, podem ser obtidos os seguintes resultados:

- a. seis equações ficam satisfeitas, indicando que o exemplar estudado é um termo puro. A satisfação de apenas três equações já seria suficiente para definir um ponto, porém as outras três equações vem confirmar o resultado, pois em cada vértice passam seis planos, (Fig.15).
- b. três equações sendo satisfeitas a granada terá composição binária. A satisfação de um terceiro plano só vem confirmar os dois outros resultados; os dois termos que aparecem simultaneamente nas três equações, indicam quais são os componentes puros envolvidos na composição binária. A composição molecular pode ser determinada em diagramas binários.
- c. Uma só equação é satisfeita e neste caso a granada é ternária. As equações poderão ser consideradas satisfeitas sempre que o resultado for igual a 0,00x, admitindo-se um número na terceira casa decimal. A Tab. 28 apresenta os resultados das cinco granadas de composições

teóricas, obtidas nas dez equações.

Tabela 28

Granadas de composições teóricas
Resultados das Equações

Planos do diagrama de Winchell	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Al-An-Es	0,484	0,335	0,217	0,277	0,050
Al-An-Gr	0,312	0,198	0,030	0,089	-0,016
Al-An-Pi	-0,002	-0,052	-0,309	0,746	-0,136
Al-Es-Gr	-3,956	2,713	1,891	-0,268	3,972
Al-Es-Pi	-0,003	0,001	0,581	0,278	0,615
Al-Gr-Pi	0,003	0,062	0,196	0,074	0,325
An-Es-Gr	0,421	0,304	0,044	0,136	0,018
An-Es-Pi	0,171	0,182	-0,635	-0,423	-0,110
An-Gr-Pi	-0,149	-0,252	-0,027	-0,108	-0,156
Es-Gr-Pi	0,036	-0,033	0,254	0,121	0,451
Eq. satis - feitas	3	1	0	0	0
Componentes	2	3	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5

A determinação da composição molecular, é feita com o uso de diagramas planos. Para a Amostra 1, utilizou-se o diagrama binário, Fig. 73 e para a Amostra 2 foi empregado o diagrama ternário Fig. 74. Os resultados dessas amostras são apresentados na Tab.29.

Para as amostras, 3, 4 e 5 as equações não foram satisfeitas e conseqüentemente, as composições serão quaternárias ou quinárias. A distinção entre estas duas possibilidades é conseguida com a projeção dos valores experimentais nos diagramas quaternários e quinários.

DIAGRAMA $n, \Delta d, D$

Fig. 73 - Projeção, em diagrama binário, da granada 1 de composição molecular teórica

Fig. 74 - Projeção, em diagrama ternário, da granada 2 de composição molecular teórica

rios. O diagrama que apresentar o cruzamento das três curvas em um só ponto será escolhido como solução correta e o diagrama em que resultar um triângulo de erro será repelida. As Figs. 75 a 80 ilustram o que ocorre com estas três amostras. As composições moleculares resultantes constam da Tab. 29.

Granadas citadas na literatura

Granadas analisadas, quimicamente, por via úmida

Os dados físico-químicos das granadas numeradas de 6 a 15 foram extraídos da literatura. As amostras de 6 a 10 foram analisadas por via úmida e as demais, por microsonda eletrônica. As propriedades físicas dessas amostras foram invariavelmente, a_o , n e D . Os valores de (a_o) foram convertidos na diferença Δd , para poderem ser utilizados no trabalho.

A Tab. 30 apresenta os resultados das equações dos planos para essas granadas analisadas por via úmida citadas na bibliografia. As Figs. 81 a 85 correspondem as projeções corretas para as respectivas granadas. Os resultados das composições moleculares são apresentadas na Tab. 31.

Granadas, analisadas, quimicamente, por microsonda eletrônica.

As granadas, analisadas pela microsonda eletrônica, apresentaram para equações dos planos, os resultados da Tab. 32.

As Figs. 86 a 90 representam as projeções corretas para estas cinco granadas. A Tab. 33 apresenta os valores das propriedades físicas usadas no método físico e compara os resultados obtidos por esse método com aqueles obtidos da análise com microsonda eletrônica.

Fig. 75 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 3 de composição molecular teórica (correta)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 76 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 3 de composição molecular teórica, (rejeitada)

Fig. 77 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 4 de composição molecular teórica (rejeitada)

Fig. 78 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 4 de composição molecular teórica (correta)

Fig. 79 - Projeção em diagrama quaternário, da granada 5 de composição molecular teórica (rejeitada)

Fig. 80 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 5 de composição molecular teórica (correta)

Tabela 29

Comparação das composições teóricas e composições moleculares obtidas pelo método físico

Têrmo	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4		Amostra 5	
Puro	T (%)	F (%)	T (%)	F (%)	T (%)	F (%)	T (%)	F (%)	T (%)	F (%)
Al	28,0	28,0	30,0	30,0	5,0	5,6	13,0	12,9	10,0	10,6
An	----	----	----	----	29,0	27,7	12,0	12,3	57,0	54,4
Es	----	----	20,0	20,0	----	----	9,0	8,4	20,0	18,6
Gr	----	----	----	----	59,0	59,3	44,0	44,0	8,0	9,8
Pi	72,0	72,0	50,0	50,0	7,0	7,4	22,0	22,4	5,0	6,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

T = composição teórica

F = método físico

Granadas citadas na literatura

Tabela 30

Granadas da literatura, analisadas por via úmida

Planos do diagrama de Winchell	Resultado das Equações				
	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8	Amostra 9	Amostra 10
Al-An-Es	0,061	0,248	0,123	0,191	0,221
Al-An-Gr	0,020	0,152	0,047	0,110	0,016
Al-An-Pi	-0,057	-0,024	-0,089	-0,040	-0,355
Al-Es-Gr	-0,455	-1,781	-0,183	-1,430	1,475
Al-Es-Pi	0,015	0,033	0,114	0,018	0,458
Al-Gr-Pi	-0,018	0,011	0,035	-0,014	0,217
An-Es-Pi	0,134	0,262	0,147	0,220	0,030
An-Es-Pi	0,420	0,313	0,219	0,333	-0,723
An-Gr-Pi	-0,464	-0,312	-0,354	-0,360	-0,038
Es-Gr-Pi	0,098	-0,096	0,137	-0,088	0,193
Eq.satis feitas	0	0	0	0	0
Componen tes	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5

Fig. 81 - Projeção, em diagrama quinário, da granada 6, citada na bibliografia e quimicamente analisada por via úmida

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 82 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 7 citada na bibliografia e quimicamente analisada por via úmida

Fig. 83 - Projeção, em diagrama quinário da granada 8 citada na bibliografia e quimicamente analisada por via úmida

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 84 - Projeção, em diagrama quinário da granada 9 citada na bibliografia e quimicamente analisada por via úmida

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 85 - Projeção, em diagrama quinário da granada 10 citada na bibliografia e quimicamente analisada por via úmida

Tabela 31

São apresentados os valores das propriedades físicas usados no método físico de determinação e comparam-se os resultados obtidos por análise química, via úmida, (Q), e método físico (F)

	Amostra 6		Amostra 7		Amostra 8		Amostra 9		Amostra 10	
n	1,813		1,786		1,804		1,793		1,773	
$\Delta d(\text{\AA})$	0,762		0,766		0,749		0,765		0,692	
D	4,22		4,02		4,09		4,08		3,702	
	Q(%)	F(%)	Q(%)	F(%)	Q(%)	F(%)	Q(%)	F(%)	Q(%)	F(%)
Al	76,7	80,4	58,5	55,9	64,5	60,0	65,4	63,1	8,94	4,5
An	2,1	1,9	2,7	2,0	5,7	8,0	2,7	2,8	18,29	18,4
Es	5,5	3,8	0,8	2,0	2,5	5,2	3,5	3,7	1,47	5,4
Gr	3,1	1,9	-	-	14,6	12,0	2,5	1,9	68,90	67,2
Pi	12,6	12,0	38,0	40,1	12,7	14,8	25,9	28,5	2,40	4,5
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,0

Referência das análises químicas da literatura

- Amostra 6- R.L.Oliver, Deer, et.al., Rock-forming Mineral, 86 (amostra 2)
 Amostra 7- R.A. Howie and A.P. Subramaniam, Min. Mag. 31, 574 (amostra Ch 121)
 Amostra 8- R.A. Howie and A.P. subramaniam, Min. Mag. 31, 574 (amostra Ch 199)
 Amostra 9- C.E. Engel, Bull. Geol. Soc. Am., 71, 1
 Amostra 10- A.P. Subramaniam, Bull. Geol. Soc. Am., 67, 328 (amostra C 12)

Granadas analisadas por microsonda eletrônica

Tabela 32

Granadas citadas na literatura, analisadas
com microsonda eletrônica

Planos do diagrama de Winchell	Resultados das Equações				
	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15
Al-An-Es	0,290	0,067	0,072	0,347	0,074
Al-An-Gr	0,016	-0,041	0,017	0,213	0,035
Al-An-Pi	-0,483	-0,237	0,085	-0,088	-0,037
Al-Es-Gr	0,157	-0,247	-0,356	-2,672	-0,298
Al-Es-Pi	0,353	0,042	0,032	0,056	0,042
Al-Gr-Pi	0,030	-0,066	-0,013	0,001	0,012
An-Es-Gr	0,019	0,043	0,023	0,306	0,147
An-Es-Pi	1,006	-0,055	0,323	0,021	0,435
An-Gr-Pi	0,002	-0,393	-0,435	0,181	-0,441
Es-Gr-Pi	0,038	0,110	0,097	-0,048	0,130
Eq.satis- feitas	1	0	0	1	0
Componen- tes	3	4 ou 5	4 ou 5	3	4 ou 5

Fig. 86 - Projeção, em diagrama ternário, da granada 11, citada na bibliografia e quimicamente analisada por microsonda eletrônica

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 87 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 12 citada na bibliografia e quimicamente analisada por microsonda eletrônica

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 88 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 13, citada na bibliografia e quimicamente analisada por microsonda eletrônica

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 89 - Projeção, em diagrama ternário, da granada 14 citada na bibliografia e quimicamente analisada por microsonda eletrônica

Fig. 90 - Projeção, em diagrama quaternário, da granada 15 citada na bibliografia e quimicamente analisada por microsonda eletrônica

Tabela 33

A tabela mostra os valores das propriedades físicas usados no método físico e compara os resultados desses método (F) com aqueles de microsonda eletrônica (M)

	Amostra 11		Amostra 12		Amostra 13		Amostra 14		Amostra 15	
n	1,740*		1,792*		1,809*		1,757		1,815	
$\Delta d(\text{\AA})$	0,694*		0,743*		0,757*		0,761		0,760	
D	3,604*		4,105*		4,182*		3,835*		4,20	
	M%	F%	M%	F%	M%	F%	M%	F%	M%	F%
Al	1,3	1,3	15,0	18,6	78,0	73,3	33,7	34,0	70,2	82,1
An	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Es	0,1	0,1	67,7	64,1	4,7	5,3	0,6	----	13,2	5,7
Gr	98,6	98,6	12,8	9,1	11,4	11,6	12,6	11,0	6,0	6,6
Pi	----	----	4,5	8,2	5,8	9,8	53,1	55,0	10,6	5,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	99,9	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

* Propriedades físicas calculadas

Referência bibliográfica das análises químicas da literatura

Amostra 11 - UCBJ4 Jour. Geol., 77, 439

Amostra 12 - R1827, Jour. of Geol., 77, 439

Amostra 13 - R.D. Dallmeyer, J. Petrology, 15, 341 (amostra 2)

Amostra 14 - N.V. Sobolev et.al., Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci., Sect. 198, 156 (amostra 1ª)

Amostra 15 - Vennum and Meyer, Am. Min., 270-271, 1979 (amostra V42 grain 2, center)

Granadas analisadas pelo autor

As amostras de granadas numeradas de 16 a 28, correspondem a materiais de localidades brasileiras, conforme Fig. 91, os seus dados físicos e químicos foram experimentalmente obtidos na elaboração deste trabalho. A Tab. 34 discrimina os valores físicos obtidos experimentalmente, e posteriormente usados para a determinação da composição molecular.

Tabela 34

Valores experimentais das propriedades físicas das granadas usados no cálculo da composição molecular pelo método físico

Amostras	n(Na)	$\Delta d(\text{\AA})$	D	Ocorrência
16	1,803	0,763	4,10	Ibitira, BA
17	1,790	0,756	4,08	Guanambi, BA
18	1,794	0,744	4,13	Uruaçu, GO
19	1,749	0,767	3,75	Coromandel, MG
20	1,787	0,743	4,07	Urandi, BA (proximidades)
21	1,805	0,760	4,09	Tanque, Guanambi, BA
22	1,802	0,755	4,13	entre Guanambi e Caetité, BA
23	1,789	0,728	4,12	Urandi, BA
24	1,800	0,764	3,99	Romaria, MG
25	1,805	0,746	4,09	Porto Nacional; GO
26	1,808	0,755	4,11	entre Caculé e Ibitira, BA
27	1,816	0,755	4,20	Baependi, MG
28	1,787	0,758	3,99	Coromandel, MG (Chaminé da Vargem)

Fig. 91 - Localização das amostras estudadas:

16-Ibitira, MG	22-Guanambi e Caetetê, BA
17-Guanambi, BA	23-Urandi, BA
18-Uruaçu, GO	24-Romaria, MG
19-Coromandel, MG	25-Porto Nacional, GO
20-Urandi, BA	26-Calulê e Ibitira, MG
21-Tanque (Guanambi, BA)	27-Baependi, MG
28-Chaminé da Vargem (Coromandel, MG)	

As áreas de coleta de material estudado coincidem com regiões diamantíferas, embora não houvesse intenção de correlacionar as composições moleculares das granadas com outros minerais ou rochas.

A m o s t r a 1 6

A amostra foi obtida de uma granada-biotita xisto do Complexo Basal, coletada na localidade de Ibitira, Sul do Estado da Bahia. Os cristais de granada têm 0,5 cm de tamanho e estão envolvidos por placas de biotita de igual tamanho. As biotitas se desagregam facilmente, permitindo a extração, das granadas, sem dificuldade.

As granadas, são de cor vermelha escura, sua forma cristalina é icositetraédrica {211} quase perfeita. Ao microscópio esses cristais, têm comportamento isótropo, apresentam inclusões e grande número de fraturas.

A m o s t r a 1 7

São granadas extraídas de granada-actinolita xistos do Complexo Basal, que ocorrem na região de Guanambi, Sul do Estado da Bahia. A forma cristalina {211} é reconhecida nesses cristais, com alguma dificuldade; seu tamanho varia entre 0,2 e 0,4 cm; a cor é marrom com tonalidades, em pontos esparsos, avermelhadas. Observados ao microscópio, esses cristais mostraram inclusões e fraturamento.

A m o s t r a 1 8

As granadas que compõe a amostra 18 foram tiradas do mica xisto, Araxá, que ocorre na região de Uruaçu, no Estado de Goiás. As granadas aparecem, nessa rocha, como módulos arredonda-

dos sem exibir uma forma cristalina reconhecível. Seu tamanho varia de 0,2 a 0,6 cm, a cor é marrom avermelhada. Ao microscópio, esa amostra, caracterizou-se por um perfeito isotropismo e intenso fraturamento; não foram observadas inclusões.

A m o s t r a 1 9

São fragmentos rolados de granadas, coletados no garimpo dos Arcos, rio Douradinhos, Coromandel no Oeste de Minas Gerais. - Sua cor é vermelha e ao microscópio são isótropas, não apresentam fraturas ou inclusões.

A m o s t r a 2 1

Essas granadas estão associadas a veio de quartzo e foram coletadas na região de Urandi, BA. Sua cor é marrom avermelhada, e sua forma cristalina é romboedraédrica {110}. Ao microscópio, apresentou ligeira anisotropia, inclusões aciculares e pouco fraturamento.

A m o s t r a 2 1

As granadas que compõem esta amostra foram extraídas de um eclogito do Complexo Basal, que ocorre na região do Tanque, próximo a Guanambi, BA. Sua cor é rosa claro e o seu tamanho médio é da ordem de 2 mm. Ao microscópio apresenta poucas fraturas e inclusões.

A m o s t r a 2 2

São granadas extraídas de um granulito do Complexo Basal coletado entre as localidades Guanambi e Caetité, BA. Sua cor é vermelho intenso, e seu tamanho médio é de 2 mm. Ao microscópio

mostra poucas fraturas e inclusões, principalmente nos cristais de tamanho menor do que o tamanho médio.

A m o s t r a 2 3

Esta amostra é um fragmento de granada de um gondito do Complexo Basal, coletado a 8 km ao Sul de Urandi, BA. Seu tamanho é da ordem de 5 cm e sua cor é marrom. Ao microscópio exibe um grande número de fraturas e inclusões.

A m o s t r a 2 4

São granadas do Conglomerado Basal do Grupo Baurú que ocorre em Romaria, MG. São fragmentos arredondados com tamanho médio ao redor de 3 mm; sua cor é vermelho. Ao microscópio mostram -se isótropas e com algumas fraturas e inclusões.

A m o s t r a 2 5

Estas granadas foram extraídas de um granulito que ocorre em Taboca, Porto Nacional, GO. Os cristais de granada têm um tamanho médio de 2 mm; são de cor rosa claro e ao microscópio mostram muitas fraturas e inclusões.

A m o s t r a 2 6

São granadas que aparecem em um anfibolito do Complexo Basal, entre as localidades de Caculé e Ibitira, BA. Sua cor é vermelho claro, e seu tamanho médio é de 5 mm. Ao microscópio apresenta muitas fraturas e inclusões.

A m o s t r a 27

São granadas do mica xisto de Adrelândia, Baependi, MG. Os fragmentos de cristais de granadas tem o tamanho médio de 4 cm, sua cor é vermelho-castanho; ao microscópio exibem muitas fraturas e inclusões.

A m o s t r a 28

As granadas desta amostra provêm da Chaminé da Vargem, Coromandel, MG. O tamanho médio das granadas é de 5 mm, são de cor vermelho intenso e ao microscópio mostram poucas fraturas e inclusões.

A Tab. 35 engloba o jazimento, localidade, dimensão, cor e comportamento óptico para as treze granadas estudadas. Os resultados das equações dos planos, dessas granadas, estão na Tab. 36. As Figs. 92 a 115 são as projeções das mesmas.

As composições correspondentes as projeções, bem como as respectivas análises químicas, as propriedades usadas e as comparações com os valores moleculares, calculados a partir da análise química, estão representados na Tab. 37.

Tabela 35

Dados descritivos das granadas estudadas neste trabalho

Amostra			Dimensão		
16	granada-biotita-xisto	Ibitira, BA	5 mm	vermelho	isótropa
17	granada-actinolita xisto	Guanambi, BA	2 a 4 mm	marrom	isótropa
18	granada-biotita xisto	Uruaçu, GO	2 a 6 mm	marrom-aver- melhada	isótropa
19	aluvião	Coromandel, MG	2 mm	vermelho	isótropa
20	veios de quartzo	Urundi, BA	2 mm	marrom-aver- melhado	anisótropa
21	eclogito	Guanambi, BA	2 mm	rosa-claro	isótropa
22	granulito	Guanambi e Caetité, BA	2 mm	vermelho	isótropa
23	gondito	Urundi, BA	5 cm	marrom	anisótropa
24	conglomerado	Romaria, MG	3 mm	vermelho	isótropa
25	granulito	Tabeca, GO	2 mm	rosa claro	anisótropa
26	anfíbolito	Caculé e Ibitira, BA	5 mm	vermelho-cla ro	anisótropa
27	granada-biotita xisto	Baependi, MG	4 cm	vermelho-cas tanho	isótropa
28	aluvião	Coromandel, MG	5 mm	vermelho	isótropa

Tabela 36

Resultados das equações dos planos de Winchell para as Granadas analisadas pelo autor

Planos do Diagrama de Winchell	Am 16	Am 17	Am 18	Am 19	Am 20	Am 21	Am 22	Am 23	Am 24	Am 25	Am 26	Am 27	Am 28
Al - Au - Es	0,164	0,148	0,048	0,529	0,096	0,173	0,107	-0,018	0,285	0,103	0,134	0,053	0,243
Al - Au - Gr	0,102	-0,009	-0,053	0,331	-0,022	0,111	-0,034	-0,149	0,218	0,034	0,074	0,011	0,131
Al - Au - Pi	-0,012	-0,130	-0,239	-0,030	-0,239	0,0	-0,389	-0,386	0,093	-0,104	-0,035	-0,067	-0,047
Al - Es - Gr	-0,956	-0,043	-0,209	3,748	-0,450	-0,745	-0,535	-0,480	-1,231	0,014	-0,353	0,006	-1,343
Al - Es - Pi	0,053	0,022	0,027	0,078	0,047	0,092	0,047	0,047	0,152	0,128	0,103	0,061	0,089
Al - Gr - Pi	0,028	-0,036	-0,076	0,037	0,014	0,057	-0,010	-0,121	0,130	0,039	0,049	0,012	0,037
Au - Es - Pi	0,214	0,148	0,032	0,425	0,059	0,221	0,136	-0,085	0,330	0,126	0,178	0,117	0,241
Au - Es - Pi	0,409	0,149	-0,037	0,014	-0,089	-0,408	0,248	-0,349	0,504	0,186	0,350	0,370	0,229
Au - Gr - Pi	-0,372	-0,367	-0,413	-0,067	-0,367	-0,349	-0,396	-0,417	-0,257	-0,353	-0,365	-0,440	-0,283
Es - Gr - Pi	0,132	0,051	0,012	0,062	0,015	0,163	0,092	-0,043	0,231	0,140	0,156	0,130	0,120
Equação Satisf.	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0
Componentes	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	3	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	3	4 ou 5

DIAGRAMA $n, \Delta d, D$

Fig. 92 - Projeção da granada 16 analisada pelo autor, em diagrama quaternário (rejeitada)

Fig. 93 - Projeção da granada 16 analisada pelo autor,
em diagrama quinário (correta)

Fig. 94 - Projeção da granada 17 analisada pelo autor, em diagrama quaternário (rejeitada)

Fig. 95 - Projeção da granada 17, analisada pelo autor,
em diagrama quinário (correta)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 96 - Projeção da granada 18, analisada pelo autor,
em diagrama quaternário (correta)

Fig. 97 - Projeção da granada 18, analisada pelo autor, em diagrama quinário (rejeitada)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 98 - Projeção da granada 19, analisada pelo autor,
em diagrama quaternário (rejeitada)

Fig. 99 - Projeção da granada 19, analisada pelo autor,
em diagrama quinário (correta)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 100 - Projeção da granada 20, analisada pelo autor,
em diagrama quaternário (correta)

Fig. 101 - Projeção da granada 20, analisada pelo autor, em diagrama quinário (rejeitada)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 102 - Projeção da granada 21, analisada pelo autor.
em diagrama ternário

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 103 - Projeção da granada 22, analisada pelo autor,
em diagrama quaternário (correta)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 104 - Projeção da granada 22, analisada pelo autor,
em diagrama quinário (rejeitada)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 105 - Projeção da granada 23, analisada pelo autor,
em diagrama quaternário (correta)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 106 - Projeção da granada 23, analisada pelo autor,
em diagrama quinário (rejeitada)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 107 - Projeção da granada 24, analisada pelo autor, em diagrama quaternário (rejeitada)

Fig. 108 - Projeção da granada 24, analisada pelo autor,
em diagrama quinário (correta)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 109 - Projeção da granada 25, analisada pelo autor,
em diagrama quaternário (rejeitada)

Fig. 110 Projeção da granada 25, analisada pelo autor,
em diagrama quinário (correta)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 111 - Projeção da granada 26, analisada pelo autor,
em diagrama quaternário (correta)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 112 - Projeção da granada 26, analisada pelo autor em diagrama quinário (rejeitada)

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 113 - Projeção da granada 27, analisada pelo autor, em diagrama ternário

DIAGRAMA: $n, \Delta d, D$

Fig. 114 - Projeção da granada 28, analisada pelo autor,
em diagrama quaternário (rejeitada)

DIAGRAMA $n, \Delta d, D$

Fig. 115 - Projeção da granada 28, analisada pelo autor,
em diagrama quinário (correta)

Tabela 37

	Amostra 16		Amostra 17		Amostra 18		Amostra 19		Amostra 20		Amostra 21		Amostra 22	
SiO ₂	36,1		38,8		36,0		40,2		37,6		42,1		38,8	
TiO ₂	0,1		----		0,4		0,4		----		0,1		0,3	
Al ₂ O ₃	21,1		21,3		21,2		23,0		21,4		20,4		21,0	
Fe ₂ O ₃	0,4		0,2		----		0,6		----		2,6		0,1	
FeO*	31,7		29,0		----		8,0		----		27,1		30,8	
FeO [†]	32,1		29,2		11,9		8,6		3,3		29,7		30,9	
MnO	1,9		1,9		24,2		1,3		33,6		0,3		1,7	
MgO	4,5		4,3		0,7		21,1		1,8		4,9		3,1	
CaO	3,1		4,2		3,9		4,5		4,0		2,1		4,3	
Total	99,2		99,7		99,2		99,1		100,0		99,6		100,2	
n	1,803		1,799		1,794		1,749		1,787		1,805		1,802	
Δd(Å)	0,763		0,756		0,744		0,767		0,743		0,760		0,755	
D rel	4,10		4,08		4,13		3,75		4,07		4,09		4,13	
Cor	vermelho		marrom		marrom-avermelha		vermelho		marrom-avermelha		rosa claro		vermelho	
	Q	F	Q	F	Q	F	Q	F	Q	F	Q	F	Q	F
Al	69,2	69,2	65,9	49,9	4,4	5,6	14,4	13,1	7,5	10,5	68,9	65,7	70,7	65,4
An	1,5	1,9	0,8	5,7	----	----	2,1	4,2	----	----	7,5	10,8	0,5	----
Es	4,3	4,7	4,4	9,9	81,2	83,1	2,4	6,7	76,9	69,2	0,8	----	3,8	7,8
Gr	7,2	3,7	11,6	9,9	11,6	8,5	9,1	8,6	11,7	11,5	0,8	----	12,2	13,0
Pr	17,8	20,5	17,3	24,6	2,8	2,8	72,0	67,4	3,9	8,8	22,0	23,5	12,8	13,8
Soma	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

FeO[†] Fe calculado como FeO

FeO* Fe determinado por via úmida

Tabela 37 (continuação)

	Amostra 23		Amostra 24		Amostra 25		Amostra 26		Amostra 27		Amostra 28	
SiO ₂	36,3		39,2		37,4		40,4		44,8		40,5	
TiO ₂	----		0,3		0,8		0,7		0,5		0,1	
Al ₂ O ₃	20,9		21,1		21,6		20,8		22,0		21,7	
Fe ₂ O ₃	2,0		0,8		2,8		0,4		0,3		1,3	
FeO*	4,3		30,2		24,3		29,4		26,9		22,5	
FeO [†]	6,3		31,0		27,1		29,8		27,2		23,8	
MnO	25,0		0,3		0,6		0,6		0,9		2,3	
MgO	0,5		6,2		3,8		2,7		0,3		6,1	
CaO	10,9		2,2		9,0		4,2		3,6		4,5	
Total	99,9		100,3		100,3		99,2		99,3		99,0	
n	1,789		1,800		1,805		1,808		1,816		1,787	
Δd(Å)	0,728		0,764		0,746		0,755		0,755		0,758	
D rel.	4,12		3,99		4,09		4,11		4,20		3,99	
cor	marrom		vermelho		rosa claro		vermelho-claro		vermelho-cas- tanho		vermelho	
	Q	F	Q	F	Q	F	Q	F	Q	F	Q	F
AlI	11,0	7,4	68,3	66,6	56,4	56,5	73,2	70,0	81,9	82,3	52,7	47,3
AnI	3,2	6,5	2,0	3,7	9,1	9,8	1,7	7,4	1,4	----	3,4	6,6
EsI	54,9	63,7	0,7	2,8	1,1	8,6	1,5	----	2,9	2,9	5,4	9,1
GrI	29,0	22,4	4,0	4,6	17,7	13,7	11,4	8,3	12,4	14,8	10,9	9,9
PtI	1,9	----	25,0	22,3	15,7	11,4	12,2	14,3	1,4	----	27,6	27,1
Soma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,0	100,0

FeO[†] Fe calculado como FeO

FeO* Fe determinado por via úmida

CONCLUSÕES

O método físico para a determinação da composição molecular das granadas constitui uma técnica indireta para se constatar a composição química desse ou de outros grupos minerais que se apresentam em soluções sólidas. Com o uso da geometria analítica e projeções gráficas, é possível, conhecendo-se n (índice de refração), Δd ($d_{1011} Q - d_{420} G$) (diferença de espaçamentos interplanares) e D (densidade relativa) de uma granada, definir-se a sua composição molecular. Durante a execução deste método indireto foram salientados os seguintes pontos conclusivos de caráter geral:

- Os diagramas binários e ternários são clássicos e apresentam como novidade a introdução de Δd ($d_{1011} Q - d_{420} G$) em substituição a a_0 , parâmetro da cela unitária, facilitando as determinações.
- Os diagramas quaternários apresentam inovações na sua construção, divergindo dos conceitos emitidos por Winchell (1959).
- Os diagramas quinários são pela primeira vez introduzidos e tanto podem ser usados para granadas como para qualquer outro tipo de solução sólida, mineral ou artificial.
- O diagrama de Winchell (1958) foi modificado sob três aspectos: a) a dimensão da cela unitária (a_0) foi substituída por Δd ($d_{1011} Q - d_{420} G$); b) os valores das demais propriedades (n , D), para os cinco termos puros das granadas, são aqueles apresentados por Skinner (1956); c) o diagrama de Winchell é usado para a determinação do número de componentes na constituição molecular da granada.

- As dez equações da geometria analítica, resultantes das associações, três a três, das cinco granadas consideradas, são utilizadas para se determinar o número de componentes que participam da composição molecular do mineral. As equações podem ser consideradas satisfeitas quando os seus resultados apresentarem valores da ordem de $\pm 0,00x$.
- A bipirâmide trigonal assimétrica, formada pelos cinco termos puros das granadas, em projeção tridimensional, possui pontos internos especiais, que correspondem a composições binárias e ternárias. Todos os demais pontos internos conduzem à composições quaternárias ou quinárias.
- O método físico poderá talvez ser estendido às soluções sólidas, naturais ou artificiais, de n componentes desde que se estude convenientemente os respectivos diagramas.
- Os melhores resultados na determinação da composição molecular, pelo método físico, aparecem em diagramas de tamanho relativamente grande (15 cm de lado), diminuindo o efeito dos graficismos.
- As projeções das propriedades físicas se situam mais nas partes periféricas dos diagramas, denotando, talvez, soluções sólidas parciais das granadas.
- A obtenção dos valores das propriedades físicas, em que o método se baseia, é relativamente simples e rápida.
- Das propriedades usadas, n , Δd , D , a densidade relativa constitui o dado experimental que apresenta maior impressão, considerando-se não só o próprio método de determinação, como a natureza da amostra (fraturas, inclusões, etc).

- A propriedade física Δd pode ser corrigida pelo uso de um padrão interno de quartzo, silício ou qualquer outro padrão com constantes reticulares bem conhecidas.
- Assume-se, para a construção dos vários tipos de diagramas, que os valores das propriedades físicas, neles representados, sejam funções das proporções moleculares dos termos puros das granadas.
- A eficiência do método depende muito do grau de precisão nas determinações das propriedades físicas.
- A rapidez do método físico permite que esta técnica seja empregada em trabalhos onde é necessário grande número de análises químicas (pesquisas geoquímicas).
- Os valores moleculares obtidos pelo método físico podem ser usados como "check-up" dos resultados conseguidos por análises químicas.
- O método físico para a determinação da composição molecular pode também ser usado para outras séries de soluções sólidas minerais ou artificiais.
- A cor, nas granadas, apesar de não ser uma propriedade física quantitativa pode, em alguns casos, sugerir a predominância de determinados termos puros; assim, nas granadas com tonalidades marrom e marrom-avermelhado apresentam predominância de espessartita e grossulária.
- A precisão nos resultados da composição molecular é da ordem de 0,x%, em cada porcentagem.

AGRADECIMENTOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho várias pessoas prestaram ao autor inestimável cooperação, na forma de serviços prestados ou na forma de sugestões e incentivos.

Cumpre registrar as valiosas colaborações recebidas:

- . Prof. Dr. William Gerson Rolim de Camargo, Catedrático de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, (DMP-IG, USP), que orientou, estimulou e revisou a redação deste trabalho;
- . Prof. Dr. Darcy Pedro Svisero, Adjunto do DMP-IG, USP, que fez sugestões ao trabalho e revisou os temas de qualificação ao doutoramento;
- . Prof. Dr. Raphael Hipólito, Livre-Docente do DMP-IG, USP, que analisou o ion ferroso das amostras estudadas;
- . Prof. Dr. José Vicente Valarelli, Adjunto do DMP-IG, USP, que sempre incentivou a realização deste trabalho;
- . Prof. Dr. Celso de Barros Gomes, Titular do DMP-IG, USP, que orientou na escolha de padrões usados na técnica de análises em microsonda eletrônica;
- . Prof. Excelso Ruberti, Assistente do DMP-IG, USP, que solícitamente acompanhou as análises na microsonda eletrônica.

- . Prof. Dr. Gilberto Amaral, Adjunto do Departamento de Estratigrafia e Paleontologia do IG-USP, que adaptou e desenvolveu o programa de computação usado no cálculo das equações explícitas dos planos do diagrama de Winchell;
- . Sr. João Batista de Souza, funcionário do DMP-IG, USP, pela elaboração dos filmes e difratogramas de raios X;
- . Srs. Carlos Miguel Navarro, Ari Ferreira Pontes e Daniel Atencio, estagiários do DMP-IG, USP, que pacientemente participaram da elaboração dos cálculos necessários à construção dos diagramas quaternários e quinários.
- . Dr. Ricardo Francesconi, geólogo e diretor da firma GEOSERVICE Engenharia Geológica S/C Ltda que não mediu esforços para agilizar a impressão deste trabalho.
- . Registro ainda o reconhecimento pelos prestimosos serviços de datilografia da srta. Vera Lucia da Costa; e aos cuidados desenhos da srta. Itacy Krohne e Sr. Walter Loureiro Madeira, funcionários do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

BIBLIOGRAFIA

- AMARAL, G. (1976) - "Teste da análise de superfícies de tendências para distribuições aleatórias". Anais do XXIX Congr. Bras. Geol., Belo Horizonte, 233.
- AZÁROFF, L.V. and BUERGER, M.J. (1958) - "The powder method in X-ray crystallography". MacGraw-Hill, New York.
- BENCE, A.E. and ALBEE, A.L. (1968) - "Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides". Jour. Geology, 76, 382.
- BLOSS, F.D. (1969) - "Indexing powder patterns of cubic materials." Am. Mineralogist, 54, 924.
- CABRI, L.J. (1969) - "Density determinations: accuracy and application to shalerite stoichiometry". Am. Mineralogist, 54, 539.
- CAMARGO, W.G.R. de e SVISERO, D.P. (1968) - "Uma nova câmara de pó para difração de Raios X". An. Acad. Brasil. Ciênc., 40, 71.
- CAMARGO, W.G.R. de e MADUREIRA Fº, J.B. de (1974) - "Determinação rontgnográfica das olivinas por d_{112} e pelas diferenças Δd e $\Delta 2\theta$ $\text{CuK}\alpha$ apresentado ao XXVIII Congr. Bras. de Geologia, Porto Alegre, RS.
- CAMARGO, W.G.R. de e MADUREIRA Fº, J.B. de (1976) - "New diagrams for physical determination of garnets". An. Acad. Brasil. Ciênc., 48, 57.
- CAMARGO, W.G.R. de e MADUREIRA Fº, J.B. de (1978) - Determinação de misturas isomorfas no sistema ternário Forsterita, Faialita, Troilita. Apresentado a 30ª Reunião Anual da SBPC.

CAMARGO, W.G.R. de, MADUREIRA Fº, J.B. de e CAMARGO, L.A.R. de (1980) - "An analytical modification of Winchell diagram for determination of garnet composition". Apresentado ao 12th General Meeting International Mineralogical Association, Ottawa - Canadá.

CAMARGO, W.G.R. de, MADUREIRA Fº, J.B. de e CAMARGO, L.A.R. de (1982) - "The analytical modification of the Winchell diagram - applied to the spinel series". Apresentado ao 13th General Meeting International Mineralogical Association, Varna, Bulgaria.

CHAVE, K.E. (1952) - "A solid solution between calcite and dolomite". Jour. Geol., 60, 190.

DALLMEYER, R.D. (1974) - "Metamorphic history of the Northeastern Reading Prong, New York and Northern New Jersey". J. Petrology 15, 325.

DEER, W.A., HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J. (1962) - "Rock-forming - minerals". Vol. 1, (ortho-and ring silicates). Longman's, Green, - London.

ENGEL, A.E.J. and ENGEL, C.G. (1960) - "Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, northwest Adirondack Mountains, New York. Part II. Mineralogy. Bull. Geol. Soc. Am., 71, 1.

FLEISCHER, M. (1937) - "The relation between chemical composition and physical properties in the garnet group". Am. Mineralogist, 22, 751.

FORD, W.E. (1915) - "A study of the relation existing between the chemical optical and other physical properties of the member of the garnet group". Am. Jour. Sic., 4th. Ser., XL, 33.

HENRIQUES, A. (1958) - "On the determination of garnet without chemical analyses". Ark. Miner. Geol., 2, 349.

HESS, H.H. (1952) - "Orthopyroxenes of the Bushveld type, ion substitution and changes in unit cell dimensions". Am. Jour. Sci., Bowen Volume, 173.

HOWIE, R.A. and SUBRAMANIAM; A.P. (1957) - "The paragenesis of garnet in charnockite, enderbite and related granulites". Min. Mag., 31, 565.

HUTCHEON, I., FROESE, E. and GORDON, T.M. (1974) - "The assemblage quartz-sillimanite-garnet-cordierites as an indicator of metamorphic conditions in the Daly Bay complex". N.W.T. Contr. Min. Petro. 44, 29.

HUTCHISON, C.S. (1974) - "Laboratory Handbook of Petrographic Techniques". John Wiley & Sons, Inc. New York.

JANHS, R.H. (1939) - "Clerici solution for the specific gravity determination of small mineral grains". Am. Min., 24, 116.

KENNEDY, G.C. (1947) - "Charts for correlation of optical properties with chemical composition of some common rock-forming minerals". Am. Mineral., 32, 561.

KNOWLES, C.R., SMITH, J.V., BENCE, A.E. and ALBEE, A.L. (1969) - "X-ray emission microanalysis of rock-forming minerals." Garnets. Jour. Geol., 77(4), 439.

LEVIN, S.B. (1949) - "The physical analysis of polycomponent garnet". Am. Mineralogist, 34, 279.

LEVIN, S.B. (1950) - "Genesis of some Adirondack garnet deposits". Bull. Geol. Soc. Am., 61, 519.

MAY, I. and MARINEMBO, J. (1966) - "A micropycnometer for the determination of specific gravity of minerals". Am. Mineralogist, 51, 931.

- NANDI, K. (1967) - "Garnets as indices of progressive regional metamorphism". Mineral. Mag., 36, 89.
- SKINNER, B.J. (1956) - "Physical properties of end-members of the garnet group". Am. Mineralogist, 41, 428.
- SOBOLEV, M.A., GNEVUSHEV, M.A., MIKHAYLOVSKAYA, L.N., FUTERGENDLER, S.I., SHEMANINA, Ye.I., LAVRENT'yev, Yu.G., POSPELOVA, L.N. (1971) - "Composition of garnet and pyroxene inclusions in Ural diamonds - Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sect., 198, 154.
- SRIRAMADAS, A. (1957) - "Diagrams for the correlation of unit cell edges and refractive indices with the chemical composition of garnets". Am. Mineralogist, 42, 294.
- SUBRAMANIAM, A.P. (1956) - "Mineralogy and Petrology of the Sittampundi complex, Salem District, Madras State, India". Bull. Geol. Soc. Amer., 67, 317.
- TRÖGER, W.E. (1959) - "Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale". E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- TWENHOFEL, W.H. and TYLER, S.A. (1941) - "Methods of study of sediments", McGraw-Hill Book Company, Inc. N. York.
- VEGARD, L. and DALE, H. (1928) - "Untersuchungen über mischkristalle und Leierungen". Zeits. Krist., 67, 148.
- VENUM, W.R. and MEYER, C.E. (1979) - "Plutonic granites from the Werner batholith, Lassiter Coast, Antarctic Peninsula". Am. Mineralogist, 64, 268.
- WINCHELL, A.N. (1958) - "The composition and physical properties of garnet. Am. Mineralogist, 43, 595.
- WINCHELL, A.N. (1959) - "Elements of optical mineralogy: and introduction to microscopic petrography". Part I and II. 4th. ed. Wiley, New York.

WRIGHT, W.I. (1938) - "The composition and occurrence of garnets."
Am. Mineralogist, 23, 436.

ZUSSMAN, J. (1967) - "Physical methods in Determinative mineralogy".
Academic Press. Inc., London.