UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ANDRÉS FABIÁN SALAZAR NARANJO

Experimentos de fusão-desidratação (400 MPa, 950 °C) de granitos
cálcio-alcálinos de alto K (Bragança Paulista, SP) e implicações para a
geração de granitos ferroanos peraluminosos

São Paulo
2016

ANDRÉS FABIÁN SALAZAR NARANJO

Experimentos de fusão-desidratação (400 MPa, 950 °C) de granitos cálcio-alcalinos de alto K (Bragança Paulista, SP) e implicações para a geração de granitos ferroanos peraluminosos

Desertação apresentada
ao Instituto de Geociências
da Universidade de São
Paulo para obtenção do
título de Mestre em
Geociências

Área de Concentração:
Petrologia

Orientador: Prof. Dr.
Silvio Roberto Farias Vlach

São Paulo
2016

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Salazar Naranjo, Andrés Fabián

Experimentos de fusão-desidratação (400 MPa, 950°C) de granitos cálcio-alcalinos de alto K (Bragança Paulista, SP) e implicações para a geração de granitos ferroanos peraluminosos / Andrés Fabián Salazar Naranjo. - São Paulo, 2016.

220 p.: il.

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP

Orient.: Vlach, Silvio Roberto Farias

1. Petrologia experimental 2. Fusão por desidratação 3. Granitos ferroanos paraluminosos 4. Petrologia ígnea 5. Suíte Bragança Paulista, SP I.
Título

*Dedico este trabalho a minha mãe Lola
e a minha sobrinha Maria Jose.*

Agradecimentos

Ao final destes anos de meu trabalho na USP, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Silvio R F Vlach, que me aceitou e me deu a oportunidade de vir para o Brasil, não somente para ser um melhor profissional, continuar me apaixonando pela geologia, descobrir o incrível da petrologia experimental com todas suas variáveis, incertezas e resultados, se não também para curtir um país lindo, cheio de inúmeras pessoas que roubaram meu coração e fizeram de meus dias muito felizes. Silvio, muito obrigado por me orientar e por me ensinar a ser um pequeno cientista.

À minha família pela ajuda incondicional, mesmo que estávamos muito longe, que foi meu apoio e minha motivação para não desistir nos momentos mais difíceis e para continuar nos mais felizes, porque vocês são meu tudo.

Ao Santiago, com quem iniciei esta aventura, com quem madureci, lutei, viajei, ri, bebi e aprendi que a vida não sempre é como se planeja, com todas essas eventualidades que aconteceram, espero sempre que consigamos rir e ter as melhores lembranças. À Nati, essa fiel amiga que nunca me abandonou, que sempre tive seu ombro para chorar, seu ouvido para me escutar, suas palavras para me animar e a cumplicidade para fofocar, para cantar, para aprender português e falar besteiras. À Yoyis e à Astrid, meus amores fugazes, que a vida nos reuniu no Brasil por pouco tempo, mas com certeza nossa amizade é sincera, fiel, eterna e cheias de muitas risadas, alegrias, fofocas e momentos maravilhosos. À Maria P., foram tantas coisas que passamos juntos, finais de semana, festas, comidas e filmes que é impossível não se apaixonar, e junto com o Santiago éramos nossa pequena família no Brasil. Ao Dani e à Paula muito obrigado por abrirem as portas da sua casa, por estarem sempre aí, incondicionalmente, para todos. À Maria Isabel, obrigado pelos cafés, pelo campo, por me ensinar geologia, pelas conversas e por todo esse amor lindo que está nessa *paisa* maravilhosa. À Veronica por todas aquelas discussões antropológicas e por me ensinar a ver o mundo com outros olhos. Ao Cleber, muito obrigado por tudo, por ser um amigo ótimo, uma pessoa transparente e sincera, por me ajudar com meu português e nunca esquecerei tantos bons momentos compartilhados e as infinitas besteiras que a gente falava. E finalmente ao amor da minha vida, que o Brasil-Chile me trouxe, que aprendi amar como nunca mais amei e

amarei pelo resto da minha vida, obrigado por toda sua ajuda, especialmente neste final; te admiro, te respeito e te amo. E a todos esses amigos que o Brasil me deixa e me fizeram gigantescamente feliz, Marco Alves, Arthur Lima, Glaucia, Pedro, Melina, Jussara, Ana, Lina, Anny, Giovanna, Eliana, Dory, Fernanda, Fares, Atila, Camila, Clarissa, Ginneth e Valentina.

Finalmente, quero agradecer aos laboratórios e funcionários da Geo. Agradeço especialmente ao Guilherme Mallmann por iniciar o Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental. Agradeço também ao NAP Geoanalítica USP, à FAPESP e à CNPq pelo apoio financeiro e bolsa de mestrado (CNPq) que viabilizaram este projeto.

Muito obrigado a todos e todas.

Cien años de Soledad
Gabriel García Márquez

(...)lo esencial es no perder la orientación.
Siempre pendiente de la brújula,
siguió guiando a sus hombres hacia el
norte invisible, hasta que lograron
salir de la región encantada (...)

Abstract

Dehydration-melting experiments on a high-K calc-alkaline, metaluminous, magnesian, biotite-hornblende monzogranite from the Bragança Paulista Suite, SP, were carried out under ca. 950°C and 400 MPa conditions, using an end-loaded Bristol type piston-cylinder apparatus. The selected sample, a massive porphyritic granite ($IC \approx 20$), presents slightly pink alkali feldspar megacrysts (perthitic microcline) within a matrix comprising relatively homogenous oligoclase-andesine ($An_{30}Ab_{70}$), interstitial quartz (ca. 17% em volume) and microcline. The main mafic minerals are biotite ($0.51 \leq mg\# \leq 0.57$, ca. 9% vol.) and calcic amphibole (mainly pargasite, $0.55 \leq mg\# \leq 0.61$, ca. 9% vol.), while the accessory phases are Fe-ti-oxides, allanite, apatite, zircon, titanite and some pyrite (ca. 2 % vol) mafic minerals. Sample crystallization conditions were estimated using whole rock and mineral chemistry. Our results, which should be representative also to the whole Bragança Paulista Suite, indicates liquidus temperatures up to 970°C (apatite saturation temperature) and plagioclase-amphibole equilibrium at ca. 756 (± 45)°C and 510 (± 60) MPa. Fe-Ti oxide termo-barometry suggest that crystallization under relatively oxidizing f_{O_2} conditions, close to $\Delta NNO + 1.4$ at ca. 910°C. Two main experiments were done, the first using the powdered natural rock as starting material, the second using this sample without the main accessory phases (allanite + apatite + zircon + pyrite + titanite) which were extracted. In both cases, ca. 35% vol. of a low-Ca, peraluminous and ferroan granitic melt and ca. 65% vol. of both residual (re-equilibrated) and neo-formed minerals phases were generated. These phases include mainly plagioclase (high-K andesine), alkali feldspar (sanidine) and pigeonite ($0.42 \leq mg\# \leq 0.60$), accompanied by some ($0.53 \leq mg\# \leq 0.65$), and augite ($0.53 \leq mg\# \leq 0.69$), Fe-Ti oxides (Mg-enriched ilmenite and ulvöspinel) and apatite. Estimated f_{O_2} conditions were close to $\Delta NNO + 0.6$. These results indicate that dehydration partial melting of calc-alkaline syn-orogenic granites under relatively low pressures may be a potential source for relatively high-temperature, post-collisional, "A-type"-like peraluminous melts. Together with available data on the literature, our experiments reassert that the geochemical signature of major and minor elements from the experimental melts, under reference P-T- f_{O_2} conditions, are controlled by the protolith mineralogy and modal proportions, chemical composition, particularly Al^T and $mg\#$ of dominant mafic phases (biotite and amphibole), mineralogy

and chemical compositions of the reequilibrated residuum (mainly plagioclase and ortho- clinopyroxene) and melt proportion.

Resumo

Experimentos de fusão-desidratação com um biotita-hornblenda monzogranito, magnesiano, metaluminoso, cálcio-alcálico alto-K da suíte Bragança Paulista, SP, foram feitos sob condições de ca. 950°C e 400MPa, usando o Pistão-cilindro tipo Bristol *end-loaded*. A amostra é um granito porfirítico ($M' \approx 20$) com megacristais levemente rosados de feldspatos alcalino (microclinio pertítico) e uma matriz de plagioclásio relativamente homogêneo ($An_{30}Ab_{70}$), quartzo (ca. 17% em volume) e microclinio. Os principais minerais máficos são biotita ($0,51 \leq mg\# \leq 0,57$, ca. 10% em volume) e anfibólio cálcico (Pargasita, $0,55 \leq mg\# \leq 0,61$, ca. 10% em volume) com fases acessórias como óxidos de ferro-titânio, allanita, apatita, zircão, titanita e algo de pirita. As condições de cristalização da amostra foram estimadas usando química de rocha total e química mineral. Nossos resultados, que podem ser expandidos para toda a Suíte Bragança Paulista, indicando temperatura de *liquidus* acima de 970°C (temperatura de saturação de apatita) e temperatura de equilíbrio plagioclásio-anfibólio de ca. 756 (± 45)°C e 510 (± 60) MPa. Termo-oxibarometria com óxidos de ferro-titânio, sugerem que a cristalização aconteceu em condições de f_{O_2} relativamente oxidantes, de ca. $\Delta NNO + 1,4$ e ca. 910 °C. Dois experimentos foram realizados, o primeiro usando rocha natural como amostra inicial, o segundo usando esta mesma amostra sem os principais minerais acessórios (allanita + apatita + zircão + pirita + titanita), os quais foram extraídos. Em ambos os casos, foram gerados ca. 35 % de um fundido granítico pobre em Ca, ferroano e peraluminoso e ca. 65% em volume de fases residuais (reequilibradas) e neoformadas. Estas fases incluem plagioclásio (andesina alto-K), feldspato alcalino (sanidina), pigeonita ($0,42 \leq mg\# \leq 0,60$), acompanhados de enstatita ($0,53 \leq mg\# \leq 0,65$) e augita ($0,53 \leq mg\# \leq 0,69$), e óxidos de ferro-titânio (ilmenita e ulvoespínélio ricos em MgO), e apatita. As condições de f_{O_2} estão próximas de $\Delta NNO + 0,6$. Estes resultados indicam que a desidratação-fusão parcial de granitos cálcio-alcálicos sin-orogênicos sob baixas pressões e altas temperaturas são potenciais fontes de fundidos pós-colisionais, peraluminosos “tipo A”. Os experimentos realizados aliados aos dados de literatura reafirmam que as assinaturas geoquímicas relativas aos elementos maiores e menores das fusões experimentais para as condições P-T- f_{O_2} de referência são controladas pela mineralogia e proporções modais do protólito, composição química,

particularmente Al^T e mg# da fases máficas dominantes (biotita e anfibólio), pela mineralogia e composições químicas dos resíduos reequilibrados (particularmente plagioclásio, orto- e clinopiroxênio) e pela taxa de fusão.

Lista de Figuras

Figura 2.1. Diagrama de fluxo ilustrando as etapas seguidas para preparação de amostras e de alíquotas.	8
Figura 2.2. Quadro ilustrando as informações contida em difratogramas de raios X..	11
Figura 2.3. Materiais da assembleia experimental de $\frac{3}{4}$ " usada nos experimentos de fusão-desidratação e pistão transmissor de pressão.....	23
Figura 2.4. Organização da cápsula de amostra e da assembleia experimental de $\frac{3}{4}$ " para os experimentos de fusão no pistão cilindro.....	24
Figura 2.5. Diagrama que apresenta a forma como foram colocadas e mantidas as condições P-T nos experimentos de fusão-desidratação	26
Figura 2.6.Exemplo de avaliação quantitativa de fases (vidro e plagioclásio) em imagens de elétrons retro-espalhados com o software LAS.....	30
Figura 2.7. Modelo de mistura usado na correção dos dados de química mineral dos piroxênios usando a regra do balanço de massa	38
Figura 2.8. Exemplo de correção das análises de piroxênio nos produtos dos experimentos de fusão-desidratação.....	39
Figura 3.1. Intervalos de P-T dos principais equipamentos usados em petrologia experimental	43
Figura 3.2. Diagrama de isopletras de solubilidade de H ₂ O na composição eutética do sistema Qz-Ab-Or.	51
Figura 3.3. Variação da porcentagem de fundido em função da temperatura e composição dos protólitos (granitoides do Centro e Sul de Coast Ranges, Califórnia).	55
Figura 3.4. Curvas do início da fusão em excesso de água de rochas da Serra Nevada (B, C, D) comparadas com outras composições tonalíticas de Piwinskii e Wyllie (1968) e máficas de Yoder e Tilley (1962).....	56
Figura 3.5. Determinação experimental dos intervalos de fusão com excesso de água e anidro (área sombreada) do Biotita granito do Dinkey Lake.....	56
Figura 3.6. Diagrama isobárico de temperatura e água em um sistema granodiorito.	57

Figura 3.7. Percentagem de fusão produzida em experimentos de fusão das rochas Stock Deboulliea em condicoes saturadas em água.....	58
Figura 3.8. Sequência de cristalização do granito Bohus deduzido pela sua textura em lâmina (rocha) e comparado com determinações experimentais sob condições de 200 MPa e diferentes conteúdos de água.....	60
Figura 3.9. Diagrama mostrando as condições das reações de desidratação para A) Muscovita B) Biotita C) Hornblenda.. ..	62
Figura 3.10. Diagrama P-T com as reações de desidratação-fusão da flogopita-plagioclásio-quartzo e biotita(Ann ₅₀)-plagioclásio-quartzo.	63
Figura 3.11. Composições normativas dos fundidos gerados pela fusão de dioritos e granitos com diferentes proporções de minerais hidratados.	63
Figura 3.12. Diagrama P-T da reação $Phl + Qz = En + Sa + L$, obtida experimentalmente e comparada com uma calculada com dados termodinâmicos,	64
Figura 3.13. Diagramas ternários Ab-Qz-Or mostrando as composições normativas dos fundidos gerados nos experimentos de fusão de xenólitos de quartzo-feldspato gnaiss peraluminoso.....	65
Figura 3.14. Diagrama Ab-An-Or normativos dos intervalos composicionais do fundidos obtidos pela fusão das rochas metapelíticas do High Himalayan Crystalline Sequence e os leucogranitos do Himalaia	66
Figura 4.1. Mapa geológico do sistema de Nappes Socorro-Guaxupé na região sudeste do Brasil.....	70
Figura 4.2. Aspectos estruturais representativos da Suíte Bragança Paulista.	71
Figura 4.3. Imagem da amostra BPs02 da Suíte Bragança Paulista.....	72
Figura.4.4. Alguns aspectos texturais da amostra BPs02 do granito Bragança Paulista.	76
Figura 4.5. Formas de exsolução petítica nos feldspatos alcalinos da amostra BPs02 do granito Braganca Paulista.	78
Figura 4.6. Imagens em luz transmitida com polarizadores cruzados e elétrons retroespalhados (BSE) dos cristais de feldspatos alcalino.....	79
Figura 4.7. Correlação entre os metais alcalinos K e Na no feldspato alcalino da amostra BPs02 do Granito Bragança Paulista.	80

Figura 4.8. Variações composicionais dos feldspatos analisados em relação à fórmula ideal.....	80
Figura 4.9. Plagioclásio da amostra BPs02 do granito Bragança Paulista.	81
Figura 4.10. Diagrama ternário Ab-Or-An dos feldspatos ilustrando os intervalos de variação composicional dos feldspatos da amostra BPs02 do granito Bragança Paulista.....	82
Figura 4.11 Diagramas de classificação dos anfibólios cálcicos variando o critério de correção no cálculo do Fe^{2+}/Fe^{3+}	84
Figura 4.12. Imagens com luz plano polarizada e de elétrons retroespalhados dos cristais de anfibólio.	85
Figura 4.13 Diagramas catiônicos ilustrando as variações químicas nos anfibólios cálcicos.....	86
Figura 4.14. Variação do Al total e do Si na fórmula estrutural em dependência do método de cálculo da razão Fe^{2+}/Fe^{3+}	86
Figura 4.15 Variação do Na no sitio A no anfibólio em dependência do método de cálculo da razão Fe^{2+}/Fe^{3+}	87
Figura 4.16 Diagramas ilustrando alguns dos mecanismos de substituição Al^{IV} em anfibólios de rochas graníticas.	88
Figura 4.17. Imagens em luz plano polarizada e elétrons retroespalhados de biotitas da amostra BPs02.	90
Figura 4.18. Diagrama de classificação das biotitas (Guidotti, 1984).	91
Figura 4.19. Variação geoquímica das biotitas da amostra do Granito Bragança Paulista.....	91
Figura.4.20. Diagramas catiônicos para biotitas da amostra BPs02 para exame das substituições mais típicas.....	92
Figura 4.21. Imagens BSE de óxidos de Fe-Ti da amostra BPs02.....	94
Figura 4.22. Representação dos dados químicos dos óxidos de Fe-Ti da amostra BPs02 no diagrama ternário R^{2+} - T^{4+} - M^{3+} , em proporções moleculares.....	95
Figura 4.23. Diagramas de variação Harker que separa geoquimicamente as associações Socorro I e II.	98
Figura 4.24. Diagramas ternários com as composições normativas CPIW do magmatismo Socorro I e II.....	99

Figura 4.25. Tipos geoquímicos de granitoides segundo Frost et al., (2001) e Le Maitre (2002).....	100
Figura 4.26. A: diagrama multielementar representativo da amostra BPs02, normalizado ao manto primitivo. B: padrões de elementos terras raras para a amostra BPS02 e amostras representativas das suites Bragança Paulista e Salmão normalizados ao condrito..	101
Figura 4.27. Diagrama Rb vs Y+Nb (ppm) para discriminação de ambientes tectônicos de Pearce et al., (1984).....	102
Figura 4.28. Diagrama ilustrando as variações das pressões estimadas para diferentes temperaturas a partir dos modelos identificados.....	106
Figura 4.29. Temperaturas de saturação do zircão (Boehnke et al., 2013) vs apatita (Watson e Harrison, 1984) para a suíte Bragança Paulista/magmatismo Socorro I e para a amostra BPs02 estudada.....	108
Figura 4.30. Condições de temperatura e fugacidade do oxigênio para as associações petrográficas dos minerais de ferro-titânio da amostra BPs02.....	110
Figura 5.1. Difratomogramas das frações obtidas pela separação mineral baseados	132
Figura 5.2. Difratomogramas observado e calculado para a fração félsica e diagrama de diferença apresentado abaixo.	134
Figura 5.3. Difratomograma observado e calculado para a fração máfica essencial e diagrama de diferença apresentado abaixo.	135
Figura 5.4. Difratomograma observado e calculado para a fração máfica magnética e digrama de diferença abaixo.	136
Figura 5.5 Difratomograma observado e calculado para a fração máfica acessória e digrama de diferença abaixo.	137
Figura 5.6. Difratomograma observado e calculado da amostra BPs02 (Granito BP) e digrama de diferença abaixo.	138
Figura 6.1 Fotomicrografia sob luz refletida no microscópio petrográfico da parte meia da dupla cápsula, dos experimentos de fusão-desidratação da amostra BPs02 ₍₁₀₀₎	143
Figura 6.2. Fotomicrografia sob luz refletida no microscópio petrográfico da parte meia da dupla cápsula dos experimentos de fusão- desidratação da amostra BPs02 ₍₀₎	144

Figura 6.3 Imagens de elétrons retroespalhados das fases minerais neoformadas e restíticas dos experimentos de fusão-desidratação.....	146
Figura 6.4A. Espectro EDS dos pontos marcados na figura Figura 6.3. 001- vidro, 002- plagioclásio, 003- piroxênio, 004- feldspato alcalino, 005- apatita.....	147
Figura 6.5. Mosaico do experimento BPs02 ₍₁₀₀₎ , indicando as áreas selecionadas de análises ao longo da capsula interna e externa.....	151
Figura 6.6. Perfil no centro do experimento BPs02 ₍₁₀₀₎ , indicando as áreas selecionadas de análises ao longo da capsula interna e externa.....	152
Figura 6.7. Mosaico do experimento BPs02 ₍₀₎ , indicando as áreas selecionadas de análises ao longo da capsula interna e externa.....	153
Figura 6.8 Perfil no centro do experimento BPs02 ₍₀₎ , indicando as áreas selecionadas de análises ao longo da capsula interna e externa.....	154
Figura 6.9. Diagramas mostrando as variações percentuais (em área) entre feldspato alcalino e vidro.....	157
Figura 6.10. Diagrama ilustrando as variações percentuais (em área) entre piroxênio e vidro nas diferentes áreas dos dois experimentos, BPs02 ₍₁₀₀₎ e BPs02	158
Figura 6.11. Diagrama ilustrando as diferenças relativas observadas para elementos maiores e menores entre os vidros e a amostra original BPs02.....	160
Figura 6.12. Diagramas de classificação geoquímica de rochas graníticas (Frost et al., 2001; Le Maitre, 2002) e classificação de granitos cálcio-alcálicos em alto, médio ou baixo-K.....	161
Figura 6.13. Diagramas ternários representando as composições normativas	162
Figura 6.15. Diagramas catiônicos binários ilustrando as variações composicionais em feldspato alcalino dos experimentos.	167
Figura 6.16. Diagramas binários das variações composicionais dos plagioclásios Azul = análises de núcleos cristalinos; laranja= análises de bordas cristalinas.....	170
Figura 6.17. Diagramas ternários Ab-An-Or do BPs02 ₍₁₀₀₎ A) Nomenclatura dos feldspatos de alta temperatura (Deer et al., 2001; Smith e Brown, 1988); B) Isotermas dos feldspatos baseados no modelo de (Fuhrman e Lindsley, 1988).	172
Figura 6.18. Diagramas ternários Ab-An-Or do BPs02 ₍₀₎ A) Nomenclatura dos feldspatos de alta temperatura (Deer et al., 2001; Smith e Brown, 1988); B)	

Isotermas dos feldspatos baseados no modelo de (Fuhrman e Lindsley, 1988).	173
Figura 6.19. Diagrama ternário de classificação dos piroxênios (Morimoto, 1988).	175
Figura 6.20. Diagrama catiônico ternário ilustrando as variações nas proporções de Fe ²⁺ , Ca e cátions R ³⁺	177
Figura 6.21. Relações texturais dos ortopiroxênios que indicam reequilíbrio com o fundido.	178
Figura 6.22. Quadrilátero de classificação dos piroxênios com as isotermas de Sack e Ghiorso, (1994)	179
Figura 6.23. Diagramas catiônicos para a mica dos produtos experimentais.	181
Figura 6.24. Diagramas de classificação dos anfibólios cálcicos segundo Leake et al., (1997).....	181
Figura 6.25. Diagramas de classificação dos anfibólios cálcicos segundo Hawthorne et al., (2012).	182
Figura 6.26. Diagrama de Mn vs Mg em proporções catiônicas nas ilmenitas.	183
Figura 6.27. Composição da biotita para um análises qualitativo das condições de f_{O_2}	184

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Propriedades físicas consideradas nas etapas de separação de minerais.	9
Tabela 2.2. Condições instrumentais de coleta dos difratogramas.....	12
Tabela 2.3. Dados das estruturas das fases nas análises quantitativas pelo método de Rietveld.....	13
Tabela 2.4. Índices-R na avaliação de refinamento pelo método de Rietveld.	18
Tabela 2.5. Linhas espectrais, tempo de leitura e padrões utilizados nas rotinas WDS para análise de fases minerais presentes na rocha original.	33
Tabela 2.6. Linhas espectrais, tempo de leitura e padrões utilizados nas rotinas WDS para análise de fases minerais presentes nos produtos experimentais.....	34
Tabela 2.7. Análises (% em peso) dos padrões da Smithsonian ¹ e McGuire et al., (1992) ² com as rotinas (WDS) utilizadas para análise dos produtos experimentais	36
Tabela 2.8. Análises de WDS ¹ de um piroxênio e um vidros dos experimentos de fusão-desidratação e do piroxênio recalculado (cf Figura 2.8). na= não analisado.	40
Tabela 3.1. Composições modais de rochas graníticas utilizadas para experimentos de fusão (Extraído de Whitney, 1969).....	61
Tabela 3.2. Características esperadas das reações de fusão de minerais hidratados. Extraído de (Whitney, 1988).	61
Tabela 4.1. Dados modais médios (% vol.) obtidos em fatias de rocha e seções delgado-polidas e sua integração para a amostra BPs02.	73
Tabela 4.2. Dados geoquímicos (elementos maiores e menores, em % em peso de óxidos, e traços, em ppm) para a amostra BPs02 e respectiva norma CIPW, calculada considerando-se uma razão $FeO/Fe_2O_3 = xxx$. Lol = perda ao fogo. .	96
Tabela 4.3. Análises WDS dos feldspatos alcalinos da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em wt%.	112
Tabela 4.4. Análises WDS dos plagioclásios da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em wt%.	115
Tabela 4.5. Análises WDS dos anfibólios da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em wt%.	117

Tabela 4.6. Análises WDS das biotitas da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos% em peso.	119
Tabela 4.7. Análises WDS das hematitas da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em % em peso.	123
Tabela 4.8. Análises WDS das ilmenitas da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em % em peso.	124
Tabela 4.9. Análises WDS das magnetitas e titanomagnetitas da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em % em peso.	125
Tabela 5.1. Avaliação da separação de minerais pela identificação das fases em cada fração por DRX.	127
Tabela 5.2 Análises quantitativa dos difratogramas pelo método de Rietveld de cada fração obtida pelo processo de separação mineral e da amostra BPs02..	130
Tabela 6.1. Análises semi-quantitativas representativas das fases observadas nos experimentos.....	149
Tabela 6.2. Proporções quantitativas das fases nas diferentes áreas selecionadas da cápsula do experimento BPs02 ₍₁₀₀₎	155
Tabela 6.3 Proporções quantitativas das fases nas diferentes áreas selecionadas da cápsula do experimento BPs02 ₍₀₎	155
Tabela 6.4. Análises WDS dos vidros do experimento BPs02 ₍₀₎	185
Tabela 6.5. Análises WDS dos vidros do experimento BPs02 ₍₁₀₀₎	186
Tabela 6.6. Análises de WDS dos feldspatos alcalinos do BPs02 ₍₁₀₀₎	187
Tabela 6.7. Análises de WDS dos feldspatos alcalinos do BPs02 ₍₀₎	188
Tabela 6.8. Análises de WDS dos plagioclásios do experimento BPs02 ₍₁₀₀₎	189
Tabela 6.9. Análises de WDS dos plagioclásios do experimento BPs02 ₍₀₎	190
Tabela 6.10. Análises de WDS dos piroxênios do experimento BPs02 ₍₁₀₀₎	191
Tabela 6.11. Análises de WDS dos piroxênios do experimento BPs02 ₍₀₎	193
Tabela 6.12. Análises das Biotitas achadas após os experimentos de fusão-desidratação.....	195
Tabela 6.13. Análises dos anfibólios achados após dos experimentos de fusão-desidratação.....	196
Tabela 6.14. Análises dos óxidos de ferro-titânio achados nos experimentos de fusão-desidratação.....	197

Sumário

CAPITULO I	
INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos.....	2
1.2. Plano de apresentação.....	3
CAPÍTULO II	
5	
MATERIAIS E MÉTODOS	5
2.1. Revisão bibliográfica.....	5
2.2. Seleção da amostra de partida.....	5
2.3. Preparação de amostras e de produtos experimentais	6
2.3.1. Preparação de seções delgado-polidas e de montagens em resina.....	6
2.3.2. Preparação da amostra de partida e concentrados minerais.....	7
2.4. Análises laboratoriais e tratamento de dados.....	9
2.4.1. Petrografia.....	9
2.4.2. Difractometria de raios x em rocha total e frações minerais	10
2.4.2.1. Método de Rietveld.....	15
2.4.2.2. Tratamento de dados	19
2.4.3. Experimentos pistão-cilindro (PC).....	20
2.4.3.1. Amostras de partida	20
2.4.3.2. Assembleia e cápsula experimentais	21
2.4.3.3. Condições experimentais	25
2.3.4. Análises químicas em rocha total.....	27
2.3.4.1. Tratamento de dados	28
2.3.5. Análises micro-estruturais, texturais e químicas pontuais.....	28
2.3.5.1. Microscopia eletrônica.....	29
2.3.5.2. Tratamento de imagens.....	29
2.3.5.3. Análises químicas pontuais quantitativas	30
	xx

2.3.5.4. Tratamento de dados de química mineral.....	37
2.3.5.5. Correções de análises contaminadas pela vizinhança.....	37
CAPITULO III	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	41
3.1. Introdução	41
3.2. Equipamentos para petrologia experimental	42
3.2.1. O aparato pistão-cilindro (PC)	45
3.3. Petrologia experimental e o sistema granítico Ab-Or-Qz-H ₂ O.....	48
3.4. Alguns efeitos composicionais no sistema granítico.	51
3.4.1. Comportamento do Al	51
3.4.2. Comportamento do Fe e do Mg	52
3.4.3. Comportamento do P	52
3.4.4. Comportamento do Zr.....	53
3.4.5. Comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR)	54
3.5. Petrologia experimental com sistemas graníticos naturais.....	54
3.6. Petrologia experimental aplicada a problemas geológicos regionais	65
CAPÍTULO IV	
PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DA AMOSTRA DE PARTIDA	69
4.1. Contexto geológico geral	69
4.2. Descrição petrográfica	71
4.3. Química mineral	74
4.3.1. Grupo dos feldspatos.....	77
4.3.1.1. Feldspatos alcalinos.....	77
4.3.1.2. Plagioclásio	81
4.3.2. Anfibólio	82
4.3.3. Biotita.....	88
4.3.4. Óxidos de Fe-Ti	93

4.4. Alguns aspectos geoquímicos de rocha total	95
4.5. Condições de cristalização	102
4.5.1. Termobarometria baseada no equilíbrio anfibólio-plagioclásio e no conteúdo de Al no anfibólio	103
4.5.2. Temperaturas de saturação de minerais acessórios	106
4.5.3. Temperaturas de liquidus.....	109
4.5.4. Fugacidade do Oxigênio	109
CAPITULO V	
ANÁLISE DOS CONCENTRADOS MINERAIS E MODAS	126
5.1. Separação mineral e difração de raios X.....	126
5.2. Resultados quantitativos do refinamento.....	128
5.3. Avaliação geral dos resultados	131
CAPITULO VI	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS	139
6.1. Petrografia sob luz refletida	139
6.2. Imageamentos BSE e análises pontuais EDS.....	145
6.2.1. Fases presentes nos experimentos	145
6.2.2. Aspectos texturais e proporções entre as fases.....	150
6.3. Composições químicas dos vidros e das fases minerais.....	158
6.3.1. Vidro.....	159
6.3.2. Grupo dos feldspatos	166
6.3.3. Grupo dos piroxênios	174
6.3.4. Biotita e anfibólio.....	180
6.4. Condições f_{O_2} dos experimentos.....	182
CAPITULO VII	
SUMÁRIO E CONCLUSÕES	198

7.1. Contribuições à mineralogia e às condições de cristalização dos granitos da Suite Bragança Paulista.....	198
7.2. Resultados experimentais e principais implicações.....	201
7.3. Considerações finais	204
REFERÊNCIAS.....	206

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

Desde os trabalhos experimentais pioneiros de N.L. Bowen (e.g., Bowen, 1928) e Tuttle e Bowen (1958) a geração de líquidos granitos pela fusão parcial de diferentes tipos de rochas ígneas e metamórficas, incluindo meta-pelitos, meta-grauvacas e rochas máficas e quartzo-feldspáticas em geral, tem sido estudada através de experimentos de fusão e/ou fusão-desidratação em diversas condições P-T. Nas últimas décadas estes estudos têm contribuído significativamente para o conhecimento da gênese do magmatismo granítico e, considerando que as rochas graníticas são dominantes na crosta continental, da evolução crustal do planeta.

Os estudos dos sistemas graníticos evoluíram muito neste período, começando com os sistemas mais simples (e.g., Tuttle e Bowen, 1958), para depois passar para as pesquisas envolvendo sistemas naturais, sejam voltadas para questões ligadas a processos, sejam mais aplicadas para a compreensão da evolução de grupos específicos de rochas graníticas ou ainda da geologia regional de alguma área particular da crosta (*c.f., entre outros.,* Bogaerts *et al.*, 2003; Castro, 2013; Castro *et al.*, 1999b; Patiño Douce e Harris, 1998; Skjerlie e Patiño Douce, 2002 e referências neles citadas). Os ambientes dos experimentos tornaram-se igualmente mais complexos, algumas das variáveis de estado, antes mais restritas a P e T, passaram a incluir os efeitos de atividades de espécies voláteis, como f_{H_2O} e f_{O_2} (Herd *et al.*, 2001; Singh e Johannes, 1996a; Skjerlie *et al.*, 1993).

No Brasil, estudos experimentais, particularmente voltados ao estudo das rochas graníticas, são ainda ausentes, em grande parte devido a indisponibilidade de facilidades laboratoriais próprias. Assim, os poucos trabalhos disponíveis em literatura (e.g., Dall'Agnol *et al.*, 1999) foram realizados em laboratórios do exterior. Nos últimos anos, um Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental, com dois equipamentos básicos simples, um aparato pistão-cilindro e uma fornalha tubular vertical com sistema misturador de gases, foi instalado com apoio FAPESP no Instituto de Geociências da Universidade (Proc. 10/05512-1, Coordenador Dr. Guilherme Mallmann). Este laboratório, atualmente parte do Núcleo de Apoio à Pesquisa NAP GeoAnalítica USP, abriu novas perspectivas para a pesquisa em petrologia e

geoquímica no Instituto já que, pela primeira vez, pesquisadores tinham a possibilidade de realizar experimentos de interesse *in house*. Esta é a primeira dissertação que resulta das pesquisas que estão sendo desenvolvidas por pesquisadores e estudantes no referido laboratório.

1.1. Objetivos

Os objetivos deste trabalho incluíam inicialmente a realização de experimentos de fusão de amostras naturais de rochas graníticas típicas da crosta continental para análise de dois aspectos principais, resumidos a seguir.

O primeiro, com um cunho mais regional, pretendia examinar os produtos de fusão por desidratação (fusão-desidratação) de rochas graníticas cálcio-alcálicas de alto K sob condições de pressão relativamente baixas (ca. 4 kbar = 400 MPa), similares as que constituem o magmatismo granítico composicionalmente expandido sin-orogênico tipo Suite Bragança Paulista no estado de São Paulo (ca. 610-630 Ma, Ebert *et al.*, 1996), e verificar se estas rochas seriam potenciais fontes para o magmatismo marginalmente peraluminoso de “tipo-A” mais recente (ca. 570-580 Ma), de “tipo-A”, que constitui a Província Itu nesta região e vizinhanças (Janasi *et al.*, 2009; Vlach *et al.*, 1990). Esta é uma questão motivadora e interessante que importa aos pesquisadores do magmatismo granítico que aí aflora. Outra motivação é a existência de dados relevantes relativos à fusão-desidratação de rochas granodioríticas e tonalíticas de baixo a médio K, mais típicas de ambientes de arcos de tipo Andino, que produziram fusões composicionalmente compatíveis com as de biotita granitos de “tipo-A” (e.g., Patiño Douce, 1999; Skjerlie e Johnston, 1993) e a ausência de experimentos similares considerando rochas de alto K.

O segundo aspecto, de grande interesse, pretendia examinar a influência dos minerais acessórios na composição dos produtos de fusão e foi motivado, por um lado, trabalhos prévios sobre a importância dos minerais acessórios no comportamento de elementos traços, incluindo os elementos terras raras, em processos de fusão/cristalização (e.g., Bea, 1996) e, pelo outro, porque os experimentos de fusão normalmente usam como amostra de partida material finamente pulverizado que, ao contrário do que ocorre quando da fusão natural de rochas de granulações médias a grossas, tende a aumentar a superfície de contato dos minerais acessórios com todas

as demais fases minerais presentes. Neste panorama, para eliminar o efeito mencionado, foram desenhados experimentos que permitissem adicionar quantidades variáveis de minerais acessórios aos componentes félsicos e máficos essenciais da amostra natural para examinar estes potenciais efeitos. Entretanto, devido a dificuldades laboratoriais ligadas a questões técnicas que interromperam a rotina dos Laboratórios de Petrologia e Geoquímica Experimental e de Microsonda Eletrônica e/ou dificuldades analíticas não previstas inicialmente, com destaque para a realização de análises por ablação *laser* dos produtos experimentais, devido as suas dimensões muito reduzidas em relação ao feixe mínimo de *laser* possível, esta parte foi deixada para uma próxima etapa, focando-se especificamente na caracterização dos produtos experimentais com análises dos elementos maiores e menores determinados com microsonda eletrônica, único equipamento com a resolução espacial adequada para estes propósitos.

Assim, foi selecionada uma amostra representativa da Suíte Bragança Paulista (Campos Neto *et al.*, 1984), BPs02, coletada nas proximidades da cidade homônima, a qual foi caracterizada em detalhe dos pontos de vista petrográfico e geoquímicos (rocha total e minerais) e da qual foram preparadas diversas frações para atender aos objetivos iniciais propostos. Foram efetuados dois experimentos de fusão-desidratação para esta amostra, considerando-se duas alíquotas, uma que corresponde à amostra original [BPs02₍₁₀₀₎], outra que corresponde a amostra original da qual foi subtraída a fração acessória [BPs02₍₀₎], com equipamento pistão-cilindro (tipo *end loaded*). Estes experimentos foram efetuados sob condições de 950 °C e 400 MPa utilizando-se de uma técnica de cápsula dupla, para minimizar gradientes de H₂O entre amostra e assembleia experimental e para minimizar a perda de Fe para as cápsulas.

1.2. Plano de apresentação

A presente dissertação está composta de sete capítulos distribuídos como segue.

O Capítulo I, este, apresenta uma introdução sobre a relevância do tema e os principais objetivos do trabalho. No Capítulo II, são detalhados os materiais e métodos utilizados, com destaque para a caracterização da amostra original, procedimentos de preparação, obtenção e avaliação dos concentrados minerais, preparação das

assembleias e cápsulas experimentais, realização dos experimentos e caracterização e avaliação dos produtos obtidos. O Capítulo III apresenta uma breve revisão bibliográfica, que teve por objetivo a familiarização com equipamentos e aplicações da petrologia experimental em sistemas graníticos.

No Capítulo IV apresentam-se os resultados obtidos relativos à caracterização da amostra do Granito Bragança Paulista. Os dados, particularmente os de natureza geoquímica, obtidos para a amostra selecionada permitiram estimar as condições de cristalização (P , T e f_{O_2}), as quais podem ser extendidas, com a devida cautela, para o magmatismo Bragança Paulista em geral. Embora não sendo o objetivo principal do presente trabalho, vale a pena destacar que estes dados representam uma contribuição significativa para este magmatismo. No Capítulo V, são apresentados os resultados do processo de separação mineral utilizado para a obtenção de concentrados minerais, os quais são extensivamente avaliados com difratometria de raios X, aplicando-se o método de quantificação de Rietveld. A análise dos produtos obtidos nos dois experimentos efetuados é apresentada e discutida no Capítulo VI, com destaque para a sua análise textural e a quantificação (elementos maiores e menores) das fases (minerais e vidro) obtidas e primeiras implicações.

No último capítulo (VII), são sumarizadas e discutidas as principais conclusões alcançadas.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho envolveu a aplicação de diversos métodos utilizados com frequência na caracterização de amostras geológicas e em petrologia e geoquímica experimentais. Neste capítulo, detalha-se cada uma das etapas realizadas na condução da pesquisa: revisão bibliográfica, seleção, preparação, análises laboratoriais e tratamento dos dados obtidos das amostras de partida para os desejados experimentos de fusão-desidratação e dos produtos obtidos.

2.1. Revisão bibliográfica

A etapa de revisão bibliográfica incluiu, por um lado, algumas questões históricas, conceituais e instrumentais ligadas à petrologia experimental e, pelo outro, uma análise do estado atual do conhecimento e das contribuições dos estudos experimentais à petrologia das rochas graníticas, desde os trabalhos clássicos (*e.g.*, Tuttle e Bowen, 1958) até os mais recentes (*e.g.*, Castro, 2013; Patino Douce, 1999). Esta revisão teve como objetivo principal a familiarização com o tema e foi importante particularmente porque alguns dos métodos aplicados, bem como o Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental encontram-se em estágio inicial de desenvolvimento no Instituto de Geociências da USP.

2.2. Seleção da amostra de partida

A amostra de partida selecionada (BPs02) corresponde a uma variedade faciológica do denominado Granito Bragança Paulista (GBP). Esta amostra foi escolhida entre diversas outras examinadas em visita de campo à região de afloramento do GBP e vizinhanças por apresentar, comparativamente, evidências macroscópicas pouco significativas de efeitos rúpteis e/ou de alteração hidrotermal mais tardios superimpostos. A amostra foi examinada com algum detalhe dos pontos de vista petrográfico, mineralógico e geoquímico tendo em vista à preparação de alíquotas bem caracterizadas para experimentos de fusão-desidratação.

Diversas técnicas e métodos foram empregados neste trabalho nas etapas de preparação de amostras para experimentação e para análises laboratoriais de amostras de partida e produtos. A maioria destas etapas foi realizada nos laboratórios do Núcleo de Apoio à Pesquisa (NAP) GeoAnalítica USP. Em casos específicos contou-se também com apoio de laboratórios externos: Laboratório de Preparação de Amostras do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da USP (separação de minerais pesados), Laboratório de Microscopia Eletrônica e Laboratório de Petrografia Sedimentar do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental da USP (imageamento com microscópio eletrônico de varredura e processamento de imagens, respectivamente) e Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UNICAMP (quantificação de elementos traços com ICP-MS).

Os procedimentos e as técnicas utilizados em cada uma das etapas, bem como as condições analíticas, são detalhados a seguir.

2.3. Preparação de amostras e de produtos experimentais

2.3.1. Preparação de seções delgado-polidas e de montagens em resina

Foram obtidas diversas fatias polidas de rocha da amostra selecionada BPs02 e em seguida duas seções delgado-polidas foram preparadas no Setor de Preparação de Amostras do Laboratório de Microsonda Eletrônica para estudos petrográficos e de química mineral, com espessura convencional de ca. 30 μm .

As montagens dos produtos experimentais (duas), após a extração das cápsulas contendo-os (cf. item 2.4.3.2) foram efetuadas com resina de tipo *epoxy* no Laboratório de Petrologia Experimental, sempre de forma transversal ao seu maior alongamento, com identificação de topo e base de seu posicionamento na bomba e, após, lixadas e polidas no setor acima referido.

As montagens, com diâmetros de 1", foram efetuadas utilizando-se de moldes plásticos tubulares com tampa inferior removível, na qual foram fixadas as cápsulas com *durex* dupla face, uma em cada montagem. Resina e endurecedor EpoxiCure da Buehler foram combinados em proporções 5:1 (em peso) em *becker* de vidro e convenientemente misturados até homogeneização. Após alguns minutos de

descanso, a mistura foi suavemente derramada nos moldes, de forma a evitar a formação de bolhas, e o conjunto deixado para endurecer por um dia, em temperaturas próximas a 35 °C.

Após extração dos moldes, as montagens foram lixadas manualmente em ambiente aquoso, utilizando-se inicialmente lixas mais grossas e depois lixas mais finas. O polimento final foi feito de forma manual convencional com pó de Alumina.

2.3.2. Preparação da amostra de partida e concentrados minerais

Estas etapas seguiram em geral os procedimentos de rotina dos laboratórios do NAP GeoAnalítica e do CPGeo, os quais envolvem fragmentação com marreta e extração, se necessário, de material com sinais de alteração intempérica, britagem em britador de mandíbulas, fragmentação com prensa hidráulica e quarteamento para separação de alíquotas representativas. Uma das alíquotas segue para moagem em moínhos de ágata para obtenção de pó de rocha total enquanto outra (em maior volume) segue para moínhos de disco e peneiramento, para separação de minerais pesados, com utilização de imã de mão, separador isodinâmico de tipo Frantz e líquido pesado (no caso Bromofórmio, $d = 2,89 \text{ g/cm}^3$). Estas etapas são sumarizadas no diagrama de fluxo apresentado na Figura 2.1.

As etapas de separação/concentração de minerais pesados foram algo modificadas, em relação ao procedimento de rotina do CPGeo USP, tendo em vista o objetivo de preparar alíquotas específicas com quantidades diferentes de minerais acessórios para a etapa experimental. No diagrama, destacam-se as separações das alíquotas *amostra original* [BPs02₍₁₀₀₎] e *amostra sem minerais acessórios* [BPs02₍₀₎] utilizadas neste trabalho, o restante do material foi convenientemente armazenado para a preparação de outras alíquotas (e.g., com 33% e 66% em volume de minerais acessórios), tendo em vista experimentos futuros.

As propriedades físicas (densidade e corrente indutora do campo magnético no separador isodinâmico) utilizadas como referência para diferentes etapas de separação são sumarizadas na Tabela 2.1.

Figura 2.1. Diagrama de fluxo ilustrando as etapas seguidas para preparação de amostras e de alíquotas. Destaca-se com laranja: amostra inicial; verde: ações; azul: produtos após uma ação feita; amarelo: produtos finais e branco: análises feitas nos produtos finais.

Tabela 2.1 Propriedades físicas consideradas nas etapas de separação de minerais, *cf.* texto para abreviações (corrente elétrica inductora de campo magnético no Separador Isodinâmico, segundo Rosenblum e Brownfield, (1999); densidades segundo Deer *et al.*, (1992).

Grupos de interesse	Mineral	Corrente (A)	Densidade (g/cm ³)
Minerais félsicos	Qz	>1,70	2,65
	Afs	>1,70	2,56 – 2,63
	Pl	>1,70	2,62 - 2,76
Minerais máficos dominantes	Bt	0,3-0,8	3,02 – 3,59
	Amp	0,3-0,6	2,7 – 3,3
Minerais máficos magnéticos	Mag	0,01	5,20
	Ilm	0,2-0,3	4,70 – 4,79
	Hem	0,1-0,3	5,26
Minerais máficos acessórios	Ttn	0,8 ->1,70	3,48 – 3,60
	Aln	0,4-0,8	3,4 – 4,2
	Zrn	>1,70	4,6 – 4,7
	Apa	>1,70	3,1 – 3,35

2.4. Análises laboratoriais e tratamento de dados

2.4.1. Petrografia

Duas seções delgadas-polidas representativas da amostra BPs02 foram examinadas e documentadas digitalmente no Laboratório de Microscopia Petrográfica sob luzes transmitida e refletida, utilizando-se dos microscópios Zeiss Axioplan e Zeiss AxioImager. As observações efetuadas consideraram particularmente determinações modais, mineralogia e relações texturais, destacando-se as texturas e/ou microestruturas observadas nos minerais máficos e acessórios. Determinações expeditas para a composição de plagioclásio, expressa pelo teor molecular em anortita, foram efetuadas aplicando-se o método de Rittmann, baseado nos ângulos de extinção dos indivíduos contíguos geminados segundo a Lei da Albita na direção [100] ou muito próxima dela.

Determinações modais foram efetuadas em fatias polidas de rocha e nas seções delgado-polidas preparadas. No primeiro caso, foram determinadas as contagens de quartzo (Qz), feldspato alcalino (Afs), plagioclásio (Pl) e minerais máficos (M) com auxílio de uma malha regular (5 vs 5 cm) sob lupa convencional até a totalização de 1000 pontos, convertidos em seguida em proporções em volume (e.g., Vlach, 1985). No segundo caso, as determinações foram efetuadas com auxílio de *charriot* acoplado à platina do microscópio com luzes transmitida e refletida e de um contador manual de pontos (Chayes e Fairbairn, 1951); minerais félsicos (Qz+Pl+Afs), biotita (Bt), Anfibólio (Amp), titanita (Ttn), allanita (Aln), zircão (Zrn), apatita (Apa), magnetita (Mag), Ilmenita/Hematita (Ilm-Hem) e pirita (Py) foram computados utilizando-se de um espaçamento regular de 0,1 mm, acumulando-se também um total de 1000 pontos em cada seção.

Os produtos experimentais, montados em resina *epoxy* e polidos, foram descritos e documentados digitalmente sob luz refletida no mesmo laboratório. Em geral, devido granularidade muito fina dos produtos cristalinos obtidos e da dificuldade de separação entre fases minerais e destas com material vítreo, não foram muitas as observações de detalhe extraídas nesta etapa.

2.4.2. Difratometria de raios x em rocha total e frações minerais

Métodos de difratometria de raios x são amplamente utilizados seja na preparação de amostras de partida, seja na análise de produtos experimentais, devido a quantidade de informações que se encontram potencialmente registradas em difratogramas, como sumarizado no quadro ilustrativo da Figura 2.2.

No presente trabalho, o método foi utilizado para computar e comparar com os métodos petrográficos a composição modal da amostra de partida, bem como para controlar a efetividade do processo de separação mineral e a composição das diferentes alíquotas de materiais de partida. Assim foram analisadas e interpretadas a alíquota representativa da amostra BPs02₍₁₀₀₎ e das frações contendo minerais félsicos, minerais máficos dominantes, magnéticos e acessórios, conforme é discriminado na Tabela 2.1. Nas necessárias comparações efetuadas com as informações modais quantitativas obtidas, para as transformações de volume para

massa equivalente ou *vice-versa* foram utilizados os valores médios de densidade fornecidos por Deer *et al.* (1992), *c.f.* Tabela 2.1.

Foi utilizado o método do pó pela sua grande versatilidade (e.g., Pecharsky e Zavalij, 2009) em difratômetro Bruker Modelo D8 Advance Da Vinci do Laboratório de Difractometria de raios X. O aparelho está equipado com detector LYNXEYE, que tem o potencial de filtrar efeitos de fluorescência secundária e radiações K β , sem perda significativa de intensidades, como acontece com monocromadores e filtros convencionais.

A amostra foi montada de acordo com os métodos de *flat plate* e *press and pull*, nos quais o espécime (partículas < 10 μ m) é colocado sobre disco plano que possui um pequeno furo centralizado e pressionado com uma placa de vidro, que logo é extraída (e.g., Clearfield *et al.*, 2009). As condições analíticas de coleta dos difratogramas são indicadas na Tabela 2.2.

Figura 2.2. Quadro ilustrando as informações contida em difratogramas de raios X. Extraído de Dinnebier e Billinge (2008).

A análise qualitativa, para identificação das fases minerais presentes, foi efetuada com o *software* HighScore Plus vs. 3.0.4, da Panalytical, utilizando-se das bases de dados COD2014 (*Crystallography Open Database*) e da AMCS (*American Mineralogist Crystal Structure*). As análises qualitativas permitem também selecionar mais adequadamente as estruturas apropriadas para as análises quantitativas

posteriores, as quais foram efetuadas pelo método de Rietveld, como detalhado a seguir.

A identificação qualitativa dos minerais presentes foi feita considerando-se a linha base (*background*) e as posições dos picos em cada difratograma. Para a quantificação, foram selecionadas as estruturas cristalinas mais adequadas das fases identificadas, levando-se em consideração as intensidades e os perfis dos picos difratométricos, bem como eventuais interferências, tendo-se como referência básica os bancos de dados acima referidos. Naturalmente, no processo de interpretação dos difratogramas, foram considerados os resultados petrográficos (mineralogia da rocha) e as composições químicas obtidas para as principais fases minerais, as quais permitem escolher as referências mais apropriadas (Tabela 2.3).

Alguns detalhes do Método de Rietveld e procedimentos quantitativos adotados são adicionados em maior detalhe a seguir.

Tabela 2.2. Condições instrumentais de coleta dos difratogramas.
FDS= *fixed divergente slit*. PDS= *position sensitive detector*.

Parâmetro	Tipo ou valor
Radiação incidente	CuK α ($\lambda=1,5406$ Å)
Voltagem e corrente no tubo	40 kV e 40 mA
Abertura fenda de divergência	0,3° (FDS)
Abertura fenda <i>soller</i>	2,5°
Abertura fenda <i>anti-scattering</i>	3,5°
Detector	LYNXEYE
Abertura do PSD	2,942°
Goniômetro	280 mm
Intervalo 2 θ de coleta	5°- 70°
Passo Angular	0,02°
Tempo de integração de contagens	192 s/passo

Tabela 2.3. Dados das estruturas das fases nas análises quantitativas pelo método de Rietveld.

Mineral	Parâmetros de cela						Sistema cristalino	Grupo espacial	Referencia
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)			
Quartzo	4,9120	4,9120	5,4040	90,0000	90,0000	120,000	Hexagonal	P 31 21	Will, G, Bellotto, M, Parrish, W, Hart, M, Journal of Applied Crystallography, 21, 182 - 191, (1988)
Microclínio	7,2220	7,6260	7,9130	113,0760	104,1910	103,6840	Triclínico	P $\bar{1}$	Blasi, A., De Pol Blasi, C., Zanazzi, P. F., <i>The Canadian Mineralogist</i> , 25 , 527 - 537, (1987)
Oligoclasio	7,1240	7,5810	7,6460	115,1150	106,9010	100,7130	Triclínico	P $\bar{1}$	Phillips, M. W., Colville, A. A., Ribbe, P. H., <i>Zeitschrift fur Kristallographie</i> , 133 , 43 - 65, (1971)
Albita	7,1480	7,4340	7,6930	115,1790	107,3390	100,4430	Triclínico	P $\bar{1}$	Downs, R. T., Hazen, R. M., Finger, L. W., <i>American Mineralogist</i> , 79 , 1042 - 1052, (1994)
Biotita	5,3280	9,2220	10,1970	90,0000	100,2600	90,0000	Monoclínico	C 1 2/m 1	Brigatti, M. F., Frigieri, P., Ghezzi, C., Poppi, L., <i>American Mineralogist</i> , 85 , 436 - 448, (2000)
Pargasita	9,8670	18,0440	5,3180	90,0000	105,0600	90,0000	Monoclínico	C 1 2/m 1	Oberti, R., Ungaretti, L., Cannillo, E., Hawthorne, F. C., Memmi, I., <i>European Journal of Mineralogy</i> , 7 , 1049 - 1063, (1995)
Titanita-Al	6,4380	8,5060	6,9150	90,0000	114,6840	90,0000	Monoclínico	C 1 2/c 1	Troitzsch, U., Ellis, D. J., <i>American Mineralogist</i> , 84 , 1162 - 1169, (1999)

Titanita	6,5780	8,7460	7,0720	90,0000	113,7510	90,0000	Monoclínico	C 1 2/c 1	Ghose, S., Ito, Y., Hatch, D. M., <i>Physics and Chemistry of Minerals</i> , 17 , 591 - 603, (1991)
Hematita	5,0410	5,0410	13,7250	90,0000	90,0000	120,0000	Hexagonal	R $\bar{3}c$	Gualtieri, A., Venturelli, P., <i>American Mineralogist</i> , 84 , 895 - 904, (1999)
Ilmenita	5,0880	5,0880	14,0830	90,0000	90,0000	120,0000	Hexagonal	R $\bar{3}$	Wechsler, B. A., Prewitt, C. T., <i>American Mineralogist</i> , 69 , 176 - 185, (1984)
Magnetita	8,3920	8,3920	8,3920	90,0000	90,0000	90,0000	Cúbico	F d $\bar{3}m$	Yamanaka, T., Shimazu, H., Ota, K., <i>Physics and Chemistry of Minerals</i> , 28 , 110 - 118, (2001)
Titanomagnetita	8,4400	8,4400	8,4400	90,0000	90,0000	90,0000	Cúbico	F d $\bar{3} m$	Wechsler, B. A., Lindsley, D. H., Prewitt, C. T., <i>American Mineralogist</i> , 69 , 754 - 770, (1984)
Fluorapatita	9,3680	9,3680	6,8890	90,0000	90,0000	120,0000	Hexagonal	P 63/m	Fleet, M. E., Liu, X., <i>American Mineralogist</i> , 93 , 1460 - 1469, (2008)
Pirita	5,4180	5,4180	5,4180	90,0000	90,0000	90,0000	Cúbico	P a $\bar{3}$	Brostigen, G, Kjekshus, A, <i>Acta Chemica Scandinavica</i> (1-27, 1973-42, 1988), 23 , 2186 - 2188, (1969)
Zircão	6,6330	6,6330	5,9860	90,0000	90,0000	90,0000	Tetragonal	I 41/a m d	Finch, R. J., Hanchar, J. M., Hoskin, P. W. O., Burns, P. C., <i>American Mineralogist</i> , 86 , 681 - 689, (2001)

2.4.2.1. Método de Rietveld

O método de Rietveld consiste em modelar um difratograma ideal, a partir das intensidades experimentais obtidas em cada passo do espectrômetro, e compará-lo com o difratograma real obtido, utilizando o método dos mínimos quadrados. O fundamento matemático é o de análise de perfil dos picos de intensidade, razão pela qual o método também é denominado de refinamento de perfil ou “*profile refinement*” (Rietveld, 1969). Uma vez coletados os dados e obtido o difratograma calculado, o ajuste é feito minimizando-se as diferenças entre os dois difratogramas, ou seja, obtendo-se o melhor ajuste para todos os valores de intensidade nas diferentes posições 2θ [y_i]. Matematicamente é definido como:

$$S = \sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 = \text{mínimo} \quad \text{Eq. 2.1}$$

em que:

S = quantidade a ser minimizada,

$y_i(\text{obs})$ = intensidade observada no i -ésimo passo,

$y_i(\text{calc})$ = intensidade calculada no i -ésimo passo,

$w_i = 1/y_i(\text{obs})$, peso de cada observação,

o *background* se supõe já subtraído.

A determinação de estruturas desconhecidas é efetuada considerando-se as intensidades de difração e fatores de estrutura $[F(hkl)]$, em que (hkl) é o índice de Miller do plano difrator considerado. Estas informações, facilmente acessíveis a partir dos difratogramas experimentais, são a base do método, que avançou muito a partir do desenvolvimento e incremento de capacidade dos sistemas computacionais observados nos últimos anos, os quais permitem considerar simultaneamente todos os valores [y_i] coletados (Clearfield *et al.*, 2009). Apesar da sua grande aplicabilidade, o método tem um problema intrínseco relativamente sério: a sobreposição espectral ou *interferência* (e.g., Will, 2006).

As intensidades calculadas são obtidas a partir da seguinte equação, dada por Young (1993):

$$y_i(\text{calc}) = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad \text{Eq. 2.2}$$

em que:

(hkl) = índices de Miller da refração de Bragg

s= fator de escala,

L_{hkl} = parâmetro que contempla os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade da difração de Bragg,

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ = função de perfil de reflexão,

$P_{(hkl)}$ = parâmetro que considera a orientação preferencial da difração de Bragg,

A = fator de absorção,

$F_{(hkl)}$ = fator estrutural da difração de Bragg,

y_{bi} = intensidade do *background* no ponto i.

Todos estes parâmetros, detalhados a seguir, são variáveis a ser refinadas durante o procedimento de tratamento dos dados.

O fator escala é obtido pela normalização das intensidades observadas em relação às calculadas (Pecharsky e Zavalij, 2009).

A função de perfil aproxima os efeitos instrumentais e características próprias do espécime nos perfis do difratograma definidos pela forma e largura do pico de intensidade. Estes efeitos são modelados com funções como as de Gauss (G), Lorentz (L), Voigt (esta última representando a convolução das duas anteriores), ou ainda a denominada pseudo-Voigt, que foi empregada nesta pesquisa. A largura dos picos de difração é examinada com a função FWHM (Caglioti *et al.*, 1958), que depende do ângulo de difração 2θ , e pode ser ajustada com os parâmetros ajustáveis e refináveis U, V, W, que descrevem a largura à meia altura dos picos. Esta função encontra-se já incluída nas funções analíticas anteriores.

O fator orientação preferencial corrige a tendência de determinados fragmentos de cristais se orientarem segundo uma ou mais direções preferenciais ao invés de se distribuírem aleatoriamente na montagem de pó. Estes efeitos são causados principalmente pela presença de clivagem e/ou por hábitos cristalinos específicos que conduzem a distorções variadas nas intensidades de difração.

O fator absorção corrige a interação da amostra com o feixe e varia em função da densidade e composição do material analisado.

O fator de estrutura é em geral um número complexo que depende do plano estrutural considerado e da posição dos átomos na estrutura e se reflete nas características da onda que resulta do espalhamento dos raios X por toda a cela unitária. O módulo do fator de estrutura fornece a amplitude da onda resultante e seu módulo elevado ao quadrado está relacionado à intensidade da mesma (Will, 2006).

A determinação acurada do background é passo fundamental no refinamento uma vez que dela depende a acurácia das intensidades calculadas, bem como a checagem se determinados picos de difração são ou não expressão de fases cristalinas presentes em concentrações relativamente baixas. Naturalmente, é mais crítica nos casos em que é relativamente alto e no estudo de materiais amorfos; define-se principalmente pelas *marcas na base* do difratograma (Pecharsky e Zavai, 2009).

Os parâmetros de refinamento destacados são avaliados conjuntamente ao final do processo, através de indicadores estatísticos (índices-R, *cf.* Tabela 2.4) que permitem verificar se os resultados são significativos. Na prática, o melhor critério é em geral a avaliação das diferenças entre os dados observados e os calculados, representadas em *diagramas de diferença* (McCusker *et al.*, 1999). Os índices-R são usados para checar a qualidade do ajuste e de refinamento; entre eles, o parâmetro R_w é estatisticamente o indicador mais significativo do ajuste global, uma vez que o numerador é o valor residual minimizado pelos mínimos quadrados (Will, 2006). O *background* deve ser subtraído porque tem uma influência significativa nos índice-R

implicando melhores ajustes, devido a que entra no numerador da divisão (e.g., McCusker et al., 1999).

Os índices-R são afetados se a cristalinidade não é ideal, ou seja, imperfeições na estrutura cristalina ou deformações, que podem ser refinadas com os perfis modelados segundo as funções de Lorentz e/ou Gauss (Will, 2006). A qualidade do ajuste (*goodness of fit*) final de um refinamento pode ser superestimada ou subestimada nos casos de valores de R_{exp} baixos ou altos e, naturalmente, em dependência da boa ou má coleta de dados. Assim, é importante examinar criticamente os resultados em diagramas de diferença.

Tabela 2.4. Índices-R na avaliação de refinamento pelo método de Rietveld (McCusker *et al.*, 1999; Young, 1993).

Índice-R	Equação
Fator estrutura-R: relacionado com a onda espalhada pela estrutura cristalina em uma direção	$R_F = \frac{\sum (l_k(obs))^{1/2} - (l_k(calc))^{1/2} }{\sum (l_k(obs))^{1/2}}$
Fator Bragg-R: avalia a qualidade da estrutura proposta para o perfil de difração obtido	$R_B = \frac{\sum (l_k(obs)) - (l_k(calc)) }{\sum l_k(obs)}$
Fator perfil-R: avalia a diferença porcentual da intensidade calculada e observada ponto a ponto	$R_P = \frac{\sum y_i(obs) - y_i(calc) }{\sum y_i(obs)}$
Fator perfil ponderado-R: minimiza e normaliza as intensidades observadas	$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2}$
Fator esperado-R: reflete a qualidade dos dados e contagens estatísticas	$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2}$
Qualidade do ajuste (<i>Goodness of Fit</i>):	$S = \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$

l_k = intensidade da refração (hkl) de Bragg

y_i = intensidade no ponto i

N = número de pontos coletados

P = número de parâmetros refinados

Os *softwares* para refinamento pelo método de Rietveld são diversos e na área acadêmica tem sido utilizados: DBW (Willes e Young, 1981), GSAS (Larson e Von Dreele, 1988), FullProf (Rodriguez Carvajal, 1990), entre outros, e na área comercial HighScore Plus (Panalytical), Topas (Bruker) e Siroquant (Sietronics Pty Ltd).

2.4.2.2. Tratamento de dados

Em refinamentos pelo método de Rietveld todos os parâmetros mencionados devem ser considerados, já que cada um deles tem contribuição significativa para que os valores calculados sejam o mais próximo possível dos observados. Entretanto, o método tem componentes empíricos e, por vezes, os melhores procedimentos são determinados por tentativa e erro. A contribuição daqueles parâmetros foi analisada por McCusker, *et al.* (1999), que apresentaram os resultados em forma gráfica, em diagramas de diferenças (*difference plot*), que se convertem, assim, em guias importantes para a obtenção de refinamentos de boa qualidade.

O procedimento adotado, considerando a análise destes autores e a análise visual dos resultados, foi checar cada etapa de acordo com as variações dos índices-R. O software utilizado foi o HighScore Plus da PANalytical. Os parâmetros refinados foram *background*, perfil de pico, fator de escala, orientação preferencial, celas unitárias, e zero *shift* do equipamento. A escolha dos dados estruturais para as fases minerais identificadas foi feita com apoio das bases de dados cristalográficos, com base na intensidade, forma e sobreposição dos picos, contexto geológico e composição química de cada fase, neste último caso considerando composições ideais quando e estas não foram quantificadas com microsonda eletrônica.

Os refinamentos foram efetuados diversas vezes, até encontrar-se o melhor ajuste possível. Os procedimentos sequenciais adotados foram:

- Inserção dos dados coletados no difratômetro (curva observada);
- Determinação do *background*, utilizando as funções *granulity 20* e *bending factor 2* do *software*;
- Seleção dos picos de cada fase mineral identificada;
- Inserção das estruturas cristalinas (parâmetros das celas unitárias) das fases identificadas;

- Refinamento I: para *background* e fatores de escala de todas as fases;
- Refinamento II: para orientação preferencial das fases anfibólio e biotita;
- Refinamento III: para a cela unitária de todas as fases;
- Refinamento IV: para os perfis de picos de intensidade de todas as fases;
- Refinamento V: para o zero *shift*;
- Análise e avaliação dos Índices R e do diagrama de diferenças;
- Aquisição dos dados quantitativos de cada fase mineral quando finalizadas com sucesso todas as etapas de refinamento.

2.4.3. Experimentos pistão-cilindro (PC)

Os experimentos foram efetuados no Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental do NAP, com aparato pistão-cilindro *end-loaded* tipo Bristol de 200 ton provido de *main ram* com diâmetro de 180,0mm, conectado a sistemas de recirculação/refrigeração de H₂O e *no-break* de 20 kVa, este último acoplado a um grupo gerador permitindo elaborar experimentos longos sem os indesejáveis problemas de energia. As temperaturas foram medidas/controladas com termopar tipo B (Pt₉₄Rh₀₆/Pt₇₀Rh₃₀) através de controlador térmico Eurotherm 2404.

Foram realizados dois experimentos de fusão-desidratação como detalhados a seguir.

2.4.3.1. Amostras de partida

Os experimentos foram elaborados originalmente para examinar, entre outros, o efeito da quantidade de minerais acessórios nas composições dos líquidos obtidos em processos de fusão parcial por desidratação. Dois experimentos foram concluídos para este trabalho: o primeiro considerando a amostra do Granito Bragança Paulista BPS02 original [BPs02₍₁₀₀₎], outra considerando a mesma amostra, mas desprovida de minerais acessórios [BPs02₍₀₎].

A amostra [BPs02₍₀₎] foi preparada pela combinação e homogeneização das frações apropriadas obtidas no processo de separação mineral (*cf.* item 2.3.2), utilizando balança analítica com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$.

2.4.3.2. Assembleia e cápsula experimentais

A assembleia experimental consiste nos diferentes materiais dispostos concentricamente que irão transmitir a pressão exercida pelo pistão para a amostra e aquecê-la (Figura 2.4). A assembleia utilizada consistiu, da borda para o centro de: folha de Pb, cilindro de NaCl, cilindro de vidro *pyrex*, cilindro e tampa de grafita e 2 tarugos de MgO, um deles (superior) com um furo para permitir a inserção de tubo fino isolante de alumina, com dois furos para passagem dos fios termopares, outro (inferior) com furo de maior diâmetro que permite acomodar a cápsula que contém a amostra de partida (Figura 2.3). Esta configuração minimiza a necessidade de efeitos de correção para os valores nominais de pressão indicados no gauge do pistão-cilindro (cf. item 3.2.1).

Experimentos de fusão de materiais silicáticos portadores de Fe em condições de insaturação em H₂O podem apresentar diversos problemas advindos do tipo de metal e/ou liga nobre utilizado para a preparação da cápsula portadora da amostra, alguns dos quais não considerados em maior detalhe em trabalhos desenvolvidos em décadas passadas (e.g. Singh e Johannes, 1996a; Vielzeuf e Clemens, 1992), e que podem se tornar críticos em alguns casos (e.g., Barr e Grove, 2010; Freda *et al.*, 2001; Kägi *et al.*, 2005; Moore *et al.*, 2008).

De fato, Fe⁰ metálico, apresenta afinidade química com diversos metais nobres, com os quais forma ligas de tipo X_(1-y)Fe_y, em que X = principalmente Pt, Pd e mesmo Au (e.g., Ratakeski e Sisson, 1999), entre outros. Assim, a redução de compostos contendo Fe²⁺ e/ou Fe³⁺ causa migração do Fe⁰ originado para a cápsula de metal/liga nobre contendo a amostra e consequente empobrecimento desta última neste elemento. Paralelamente, a dissociação da H₂O sob altas temperaturas, descrita pelas reações:

gera ions H⁺ e/ou moléculas de H₂ e metais nobres apresentam diferentes graus de permeabilidade para H⁺/H₂ (Pd > Au, por exemplo) e assim, em dependência do potencial químico de H⁺/H₂ entre o material acomodado na cápsula e o material externo, pode haver migração de H para dentro ou para fora da cápsula, fato que

altera as concentrações de O₂ e H₂O nestas zonas, aumentando e/ou diminuindo proporcionalmente a f_{O_2} e a f_{H_2O} do experimento.

O efeito da f_{O_2} sobre os estados de oxidação do Fe pode ser expresso pelas seguintes equações *oxired*:

Assim, se a amostra perde Fe, fica com excesso relativo de O₂, aumentando a f_{O_2} do sistema. Se houver H₂ neste sistema, o equilíbrio representado pela dissociação da H₂O favorece a formação de H₂O, aumentando o grau de saturação em H₂O e a f_{H_2O} (Kägi *et al.*, 2005)

Naturalmente, os efeitos finais sobre os produtos experimentais vão depender das composições iniciais, da assembleia experimental utilizada, da constituição da cápsula e das condições do experimento. Diversas propostas têm sido examinadas em literatura para minimizar estes problemas. Alguns autores sugerem adicionar uma camada de pirofilita [Al₂Si₄O₁₀(OH)₂] ao redor das cápsulas em experimentos envolvendo condições de saturação em H₂O (Freda *et al.*, 2001), outros têm sugerido pré-condicionar as cápsulas com Fe (Kägi *et al.*, 2005), pré-enriquecer a amostra de partida com Fe (Brugier *et al.*, 2015) e/ou ainda utilizar cápsulas duplas (Kägi *et al.*, 2005) uma delas pré-condicionada.

No presente trabalho optou-se pela utilização de cápsulas duplas: uma cápsula interna de Au contendo a amostra e uma cápsula externa (Au₇₅Pd₂₅), contendo amostra e a cápsula interna de Au, de forma que as duas cápsulas sejam isoladas entre si pela amostra. Adicionalmente, a cápsula externa foi envolvida por uma fina camada (ca. 0,3-0,5 mm) de uma mistura pirofilita-MgO em pó na proporção aproximada de 1:8, de forma a evitar o contato direto entre a cápsula externa e o tarugo de MgO e minimizar a migração de H₂ através da cápsula externa. Esta proporção foi estimada a partir dos conteúdos teóricos de H₂O em pirofilita (ca. 5 wt%) e na amostra de partida (ca. 0.62 %wt), neste último caso, considerando-se as proporções modais de anfibólio e biotita, os principais minerais hidratados presentes na amostra de partida e uma fórmula estrutural ideal contendo 2 (OH,F,Cl) e

4(OH,F,Cl), respectivamente, descontando-se os valores de F e Cl determinados quantitativamente em microsonda eletrônica. Assim, em princípio, as concentrações de (OH) externa e internamente à cápsula externa eram similares ao início dos experimentos.

A cápsula externa, $Au_{75}Pd_{25}$, consiste de tubo sem sutura com 5mm de diâmetro externo, 10mm de comprimento e 0,127mm de espessura, com volume interno aproximado de 170 mm³; a cápsula interna, Au_{100} , também sem sutura, apresenta diâmetro de 3,0mm, altura de 7mm e espessura de ca. 0,3mm. Cada qual foi selada com tampas do mesmo material com equipamento de solda pontual de precisão Lampert PUK U3.

Figura 2.3. Materiais da assembleia experimental de 3/4 " usada nos experimentos de fusão-desidratação e pistão transmissor de pressão.

Na preparação das cápsulas, inicialmente ambas foram seladas com solda pontual em uma de suas extremidades com as tampas adequadas e depois limpas com ultrasom imersas em álcool etílico PA. A amostra de partida – deixada previamente em estufa a 110° C por 24h para eliminar eventual humidade - foi colocada e comprimida progressivamente na cápsula interna e depois novamente seca em estufa por 4 h e imediatamente selada, soldando-se a tampa superior e comprimindo-se o conjunto em molde de aço. Em seguida, amostra e cápsula interna foram colocadas e comprimidas na cápsula externa, cuidando-se para que houvesse sempre amostra entre as duas cápsulas, secas na estufa por mais 4 h e a cápsula externa foi selada com a última tampa e comprimida. O conjunto foi acondicionado no tarugo de MgO com furo de ca. 5,5mm interno e profundidade de ca. 11mm, os espaços entre ambos preenchido com a mistura de pirofilita+MgO, e o conjunto suavemente comprimido.

A assembleia final foi montada e colocada na bomba. A Figura 2.4 ilustra todos os componentes pertinentes tal como presentes dentro da bomba antes de iniciar os experimentos.

Figura 2.4. Organização da cápsula de amostra e da assembleia experimental de 3/4 " para os experimentos de fusão no pistão cilindro. As dimensões indicadas encontram-se aumentadas de uma ordem de grandeza para facilidade de visualização.

2.4.3.3. Condições experimentais

As condições selecionadas para ambos os experimentos foram $400 \text{ MPa} \pm 10 \text{ MPa}$ de pressão (desvio avaliado somente pelo controle da escala do manômetro, dado em divisões de 20 psi, *pound per square inch*, que equivalem para a bomba de $\frac{3}{4}$ a ca. 12,5 MPa) e $950 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ de temperatura, sem adição de água no sistema. O tempo total dos ensaios foi de 5 dias (120 h), valor mínimo de referência (e.g., Singh e Johannes, 1996a) para que o experimento alcance condições de equilíbrio. Após carregada a bomba no PC, as condições finais do experimento foram alcançadas através de uma variação do procedimento denominado *hot-piston-in*: a partir da pressão de 200 psi e temperatura de 600°C , incrementos progressivos de pressão foram efetuados imediatamente após os incrementos de temperatura até a temperatura de 870°C e $P = 400 \text{ MPa}$, na qual, em princípio, há quebra de biotita, condições mantidas por 6h, para depois alcançar a temperatura final de 950°C , com um gradiente de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Após alcançada a temperatura de 870°C , a pressão foi monitorada constantemente no manômetro e ajustada quando necessário. Em geral, estes ajustes foram necessários em intervalos de tempo menores nas primeiras horas do experimento.

A conclusão do experimento se dá por corte automático da corrente que alimenta a fornalha de grafita e permite que a bomba resfrie rapidamente para ca. 20°C , a temperatura da água de refrigeração que circula nas partes superior e inferior da bomba. Nos nossos experimentos, esta temperatura foi alcançada em aproximadamente 32s.

A rotina geral seguida para iniciar e encerrar os experimentos, após carregada a bomba, é esquematizada na Figura 2.5

Figura 2.5. Diagrama que apresenta a forma como foram colocadas e mantidas as condições P-T nos experimentos de fusão-desidratação. Legenda: azul- operação manual, verde- operação programada com Eurotherm 2404

2.3.4. Análises químicas em rocha total

Análises químicas em rocha total para elementos maiores e alguns traços da amostra de partida BPs02 foram efetuadas por fluorescência de raios X (FRX) no Laboratório de Fluorescência de raios X do NAP, com o equipamento PANalytical modelo AXIOS MAX Advanced, utilizando-se da alíquota de rocha total pulverizada a $< 200\ mesh$ com moinho de ágata e posteriormente micronizada (*cf.* Figura 2.1).

A preparação das pastilhas prensadas (para elementos traços) e fundidas para os elementos maiores, bem como os procedimentos para a determinação da perda ao fogo e para as determinações elementais quantitativas, seguiram os procedimentos e utilizaram os padrões de rotina do laboratório, conforme detalhado em Mori *et al.* (1999).

A quantificação de elementos traços e terras raras (ETRs) da amostra foi feita no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, utilizando-se o equipamento de espectrometria de massa com plasma de indução acoplada (ICP-MS) XseriesII (Thermo) equipado com CCT (*Collision Cell Technology*). A amostra foi dissolvida em bombas de tipo Parr com uma mistura de HNO_3 e HF ; HNO_3 foi purificado previamente com sub-ebulição. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura ($18,2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) obtida por sistema Milli-Q e os frascos usados dissolução foram previamente limpos com solução $\text{HNO}_3\ 5\%$ e enxaguados com água ultrapura.

Foram quantificadas as intensidades dos seguintes isótopos: ^7Li , ^9Be , ^{45}Sc , ^{71}Ga , ^{89}Y , ^{91}Zr , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{133}Cs , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{143}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{180}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{232}Th e ^{238}U (com configuração convencional do equipamento) e ^{51}V , ^{52}Cr , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{114}Cd , ^{118}Sn e ^{121}Sb (com CCT). O limite de detecção (LD) foi determinado como a média ($\bar{x}$) mais 3 desvios padrão $\sigma_{\bar{x}}$, considerando dez medidas do branco.

2.3.4.1. Tratamento de dados

Os dados de rocha total existentes na literatura para o magmatismo Socorro I e Socorro II, junto com a amostra do granito Bragança Paulista (BPs02, amostra desta pesquisa) foram tratados com planilhas Excel™ e com *software* GCDkit 4.1. Para calcular a norma CIPW, precisa-se conhecer as razões de partição $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, portanto necessita-se de análises via úmida para estimar o FeO ou assumir um valor. Assim nesta pesquisa foi usado o 1/2 da razão $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ calculado com o métodos de El-Hinnawi, (2016), apresentando valores mais compatíveis com as condições de fugacidade estimadas nesta pesquisa.

2.3.5. Análises micro-estruturais, texturais e químicas pontuais

Imageamento de elétrons retro-espalhados em modo composicional (BSE-COMPO) e análises pontuais qualitativas e/ou semi-quantitativas por espectrometria de dispersão de energia (EDS) foram realizadas nas seções delgado-polidas do granito BPs02 e dos produtos experimentais, para exames micro-estruturais, texturais, de zoneamentos químicos e reconhecimento de algumas fases minerais não identificadas na etapa petrográfica. As imagens BSE são muito úteis porque ressaltam os contrastes de número atômico médio, que guardam correlação direta com diferenças na composição química destas fases.

Estas etapas foram efetuadas em parte ne microssonda eletrônica JEOL JXA-FE-8530 equipada com canhão eletrônico tipo Field Emission (FE) do Laboratório de Microssonda Eletrônica do NAP e em parte com o microscópio eletrônico LEO 4401 do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental. As seções examinadas foram previamente cobertas (metalizadas) com uma película de C (ca. 250 nm) no evaporador Edwards, Auto 306, do Laboratório de Microssonda.

Análises químicas pontuais quantitativas por espectrometria de dispersão de onda (WDS) com microssonda eletrônica foram efetuadas para as principais fases minerais da amostra de partida e para as fases minerais e vidro obtidas experimentalmente. No caso das seções delgado-polidas da amostra de partida, os pontos desejados para análise foram previamente selecionados na platina

automatizada MicroBeam, sob microscópio com luzes transmitida/refletida, que permite referenciar pontos com precisão micrométrica, do Laboratório de Microsonda; no caso dos produtos experimentais, a seleção dos pontos desejados foi efetuada com base nas imagens de microscopia eletrônica, discutidas a seguir.

2.3.5.1. Microscopia eletrônica

Na microsonda eletrônica foi efetuada principalmente imagens das seções delgado-polidas com as mesmas condições analíticas das análises pontuais quantitativas (cf item 2.3.5.3), enquanto que no microscópio eletrônico foram feitas todas as imagens dos produtos experimentais, conforme detalhado a seguir.

As condições de coleta das imagens foram 20 kV e 400 μ A para a voltagem de aceleração da coluna e corrente do feixe eletrônica. O trabalho consistiu em obtenção imagens para formar um *collage* de toda a superfície das cápsulas experimentais, um perfil transversal na zona central da cápsula e algumas imagens em outras zonas em que algumas feições mais características e/ou contrastadas foram detectadas.

2.3.5.2. Tratamento de imagens

As imagens obtidas na microscopia eletrônica foram otimizadas principalmente no que se refere ao brilho e ao contraste para destacar as fases observadas, quantificar sua porcentagem em área (e consequentemente inferir volumes relativos), além examinar as relações entre estas fases.

Brilho e contraste foram otimizados com o *software* Photoshop™ CS6 da Adobe, obtendo-se a assinatura mais típica possível de cada fase, expressa em tons de cinza. A seguir, as porcentagens em área de cada fase foram calculadas com o *software* Leica Application Suite 4.4.0 (LAS). Em dependência das composições das fases presentes, este último processo em geral necessita de supervisão do operador e não deve ser efetuado no modo totalmente automático, particularmente para a escolha dos intervalos desejados de tons de cinza de forma a evitar sobreposições, como, no nosso caso, entre quartzo e potenciais vesículas e das zonas de bordas de plagioclásio-vidro e bordas de piroxênio-apatita. O *software* empregado permite eliminar áreas e assim minimizar alguns destes efeitos.

A título de exemplo, na Figura 2.6 observa-se como a assinatura de tons de cinza do vidro é muito similar à da borda do plagioclásio, devido à similaridade entre os números atômicos médios, e como foi excluída para avaliação do quantitativo do vidro e considerada na avaliação do plagioclásio, graças à classificação supervisionada do software LAS.

Figura 2.6.Exemplo de avaliação quantitativa de fases (vidro e plagioclásio) em imagens de elétrons retro-espalhados com o *software* LAS. A) Intervalo de tons de cinza do vidro (verde), que também inclui as bordas do plagioclásio, B) Área considerada no cálculo (vermelho) e área excluída (verde). V=vidro; P=plagioclásio.

2.3.5.3. Análises químicas pontuais quantitativas

As análises químicas pontuais foram efetuadas no equipamento JEOL JXA-FE-8530, que conta com cinco espectrômetros WDS e um espectrômetro EDS. Os espectrômetros WDS estão providos cada qual com dois cristais analisadores, com as combinações E1: TAP/LDE II, E2: PET(L)/LIF(L), E3: TAP/PET(J), E4:PET(L)/LIF(L) e E5: TAP(H)/PET(H). O espectrômetro 5 é provido de cristais de grande área (H) que incrementam significativamente as intensidades medidas; por outro lado, o raio do Círculo de Rowland deste espectrômetro (100mm) é menor do que o raio convencional dos demais (140mm), causando alguma perda de resolução espectral.

Os padrões utilizados em todas as análises efetuadas são parte da coleção interna, conforme referida na documentação do laboratório, e correspondem em grande parte aos padrões internacionais fornecidos pelo *Smithsonian Institute* e, em alguns casos, padrões específicos adquiridos junto à GellerTM (McGuire *et al.*, 1992).

A correção para os efeitos de matriz (absorção e número atômicos, fluorescência secundária) e as necessárias conversões de dados foram efetuados automaticamente com o *software* PRZ/Armstrong fornecido com o equipamento.

As condições de operação para análise dos minerais na amostra de partida e imagens BSE foram 15 kV para a voltagem de aceleração da coluna e 20 nA de corrente elétrica do feixe. O diâmetro do feixe eletrônico foi o mínimo possível para as imagens, 5 µm para análises de plagioclásio, biotita e anfibólio e de 2, 10 ou 20 µm para lamelas de exsolução, matriz e composições integradas (matriz + exsoluções) de feldspatos alcalinos, respectivamente. No caso dos óxidos de Fe-Ti, as análises foram realizadas com as mesmas condições analíticas e rotina utilizadas para análise dos produtos experimentais, que procuram maximizar a resolução espacial analítica.

As rotinas analíticas e os padrões de para calibração utilizados em cada caso são destacados na Tabela 2.5

As análises quantitativas dos produtos experimentais foram algo mais complexas, particularmente devido as dimensões diminutas dos minerais neoformados (não raramente com dimensões da ordem de um micron ou, no máximo poucas micras) e das áreas também relativamente restritas de ocorrência dos vidros representativos das fusões congeladas e, supostamente, em equilíbrio. Assim, para maximizar a resolução espacial sem perder muito da intensidade de elementos como Fe e Mn que apresentam as energias críticas de excitação mais altas (6,403 e 5,898 kV, respectivamente) entre os elementos de interesse, foi adotada uma voltagem de aceleração da coluna eletrônica de 12 kV e uma corrente do feixe de 10 nA, com diâmetro mínimo (*spot*) para as análises das fases minerais e de 4 µm para os vidros. Pelas mesmas razões, as análises foram efetuadas em modo assistido e não automático. Assim, os pontos desejados de cada fase mineral foram centrados nas imagens (núcleo e borda de cristais, quando possível), passando-se então ao modo *spot* e, imediatamente após completada cada quantificação, os resultados foram avaliados criticamente, por inspeção visual e/ou com auxílio de planilhas para cálculos de fórmulas estruturais em microcomputador auxiliar.

Detalhes da calibração das rotinas analíticas são apresentados Tabela 2.6. Na Tabela 2.7 são comparados os valores medidos e esperados com as coleções do *Smithsonian Institute* e da *Geller*, que demonstram que os resultados podem ser considerados bem satisfatórios, apesar de mostrarem alguma perda de elementos

mais voláteis como Na e K, fato de certa forma esperado devido à impossibilidade de desfocar mais o feixe eletrônico incidente nas amostras.

Tabela 2.5. Linhas espectrais, tempo de leitura e padrões utilizados nas rotinas WDS para análise de fases minerais presentes na rocha original. T = tempo de integração de contagens de pico (Pk) e *background* (Bk).

Mineral			Biotita				Anfibólio				Feldspato s			
Elemento	Linha espectral	Cristal analisador	T _{Pk} (s)	T _{Bk} (s)	Padrão	Masa (%)	T _{Pk} (s)	T _{Bk} (s)	Padrão	Masa (%)	T _{Pk} (s)	T _{Bk} (s)	Padrão	Masa (%)
Si	Ka	TAP	10	5,0	Diopsídio	54,87	10	5,0	Diopsídio	54,87	10	5,0	Anortoclásio	66,44
Al	Ka	TAP	15	7,5	Anortita	36,03	15	7,5	Horneblenda_#28	15,47	15	7,5	Anortoclásio	20,12
Fe	Ka	LIFL	10	5,0	Faialita	66,36	10	5,0	Faialita	66,36	10	5,0	Faialita	73,75
Mn	Ka	LIFL	20	10,0	Faialita	2,14	40	20,0	Faialita	2,14	40	20,0	Faialita	2,14
Zn	Ka	LIFL	30	15,0	Willemite	66,30	40	20,0	Willemite	66,30				
Cl	Ka	PETJ	10	5,0	Sodalita	7,20	10	5,0	Sodalita	7,20				
Sr	La	PETJ									40	20,0	Estroncianita	67,67
K	Ka	PETJ	10	5,0	Ortoclásio	12,78	10	5,0	Ortoclásio	12,78	20	10,0	Ortoclásio	12,78
Ca	Ka	PETJ	10	5,0	Wollastonita	47,84	20	10,0	Wollastonita	47,84	10	5,0	Wollastonita	47,84
Ti	Ka	LIFL	10	5,0	Rutilo	99,98	5	2,5	Rutilo	99,98	10	5,0	Rutilo	99,98
Ba	La	LIFL	30	15,0	Benitoita	37,05					30	15,0	Benitoita	37,05
F	Ka	TAPH	10	5,0	Fluorapatita	3,53	10	5,0	Fluorapatita	3,53				
Na	Ka	TAPH	10	5,0	Albita	11,79	10	5,0	Albita	11,79	10	5,0	Albita	11,79
Mg	Ka	TAPH	10	5,0	Diopsídio	18,30	10	5,0	Diopsídio	18,30	10	5,0	Diopsídio	18,30

Tabela 2.6. Linhas espectrais, tempo de leitura e padrões utilizados nas rotinas WDS para análise de fases minerais presentes nos produtos experimentais. T = tempo de integração de contagens de pico (Pk) e *background* (Bk).

Fase			Feldspato				Piroxênio+ Anfibólio+ Biotita				Vidro			
Elemento	Linha espectral	Cristal analisador	T _{PK} (s)	T _{BK} (s)	Padrão	Masa (%)	T _{PK} (s)	T _{BK} (s)	Padrão	Masa (%)	T _{PK} (s)	T _{BK} (s)	Padrão	Masa (%)
Si	Ka	TAP	10	5,0	Anortoclásio	66,43	10	5	Diopsídio	54,87	2,5	1	Vidro riolíticos 33	66,55
Al	Ka	TAP	15	7,5	Anortoclásio	20,12	15	7,5	Anortita	36,03	10	5	Basalto 36	15,40
Fe	Ka	LIFL	10	5,0	Faialita	75,06	10	5	Faialita	67,54	20	10	Basalto 36	9,12
Mn	Ka	LIFL	40	20,0	Faialita	2,14	40	20	Faialita	2,14	40	20	Faialita	2,14
P	Ka	PETJ	-	-	-	-	-	-	-	-	5	2,5	fluorapatita	93,45
Cl	Ka	PETJ	-	-	-	-	10	5	Sodalita	7,20	-	-	-	-
Sr	La	PETJ	40	20,0	Estroncianita	67,67	-	-	-	-	-	-	-	-
K	Ka	PETJ	10	5,0	Ortoclásio	47,84	20	10	Ortoclásio	12,78	10	5	Vidro riolíticos 33	2,87
Ca	Ka	PETJ	10	10,0	Wollastonita	12,78	10	5	Wollastonita	47,84	20	10	Wollastonita	47,83
Ti	Ka	LIFL	10	5,0	Rutilo	99,98	10	5	Rutilo	99,98	20	10	Rutilo	99,98
Ba	La	LIFL	30	15,0	Benitoita	37,05	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	Ka	LIFL	-	-	-	-	10	5	Cromita	60,49	-	-	-	-
F	Ka	TAPH	-	-	-	-	60	30	Fluorapatita	3	-	-	-	-
Na	Ka	TAPH	10	5,0	Albita	11,80	10	5	Albita	11,79	2,5	1,2	Vidro riolíticos 33	14,30
Mg	Ka	TAPH	10	5,0	Diopsídio	18,31	10	5	Diopsídio	18,31	10	5	Basalto 36	8,21

Tabela 2.6, continuação.

Fase			Hematita				Ilmenita				Ulvöspinel/magnetita			
Elemento	Linha espectral	Cristal analisador	T _{Pk} (s)	T _{Bk} (s)	Padrão	Masa (%)	T _{Pk} (s)	T _{Bk} (s)	Padrão	Masa (%)	T _{Pk} (s)	T _{Bk} (s)	Padrão	Masa (%)
Al	Ka	TAP	15	7,5	Espinel	63,96	15	7,5	Espinel	63,96	15	7,5	Espinel	63,96
Si	Ka	TAP	20	10	Diopsídio	54,87	20	10	Diopsídio	54,87	20	10	Diopsídio	54,87
Fe	Ka	LIFL	5	2,5	Hematita	99,99	5	2,5	Ilmenita	46,53	5	2,5	Magnetita	90,93
Mn	Ka	LIFL	40	20	Faialita	2,14	40	20	Faialita	2,14	40	20	Faialita	2,14
Ca	Ka	PETJ	20	10	Wollastonita	47,84	20	10	Wollastonita	47,84	20	10	Wollastonita	47,84
Nb	La	PETJ	40	20	Ilmenita	0,91	40	20	Ilmenita	0,92	40	20	Ilmenita	0,92
Ti	Ka	LIFL	10	5	Rutilo	99,98	10	5	Ilmenita	45,70	10	5	Ilmenita	45,70
Zn	Ka	LIFL	40	20	Willemite	66,30	40	20	Willemite	66,30	40	20	Willemite	66,30
Mg	Ka	TAPH	10	5	Diopsídio	18,31	10	5	Diopsídio	18,31	10	5	Diopsídio	18,31

Tabela 2.7. Análises (% em peso) dos padrões da Smithsonian¹ e McGuire et al., (1992)² comas rotinas (WDS) utilizadas para análise dos produtos experimentais. na= não analisado.

Padrão Óxido	Basaltic Glass, Indian Ocean ¹		Glass, Reference "A" ¹		Augite(-Cr), Ney County ¹		Augite Kakanui ¹		Enstatite 131709 ²	
	Valor obtido	Valor recomendado	Valor obtido	Valor recomendado	Valor obtido	Valor recomendado	Valor obtido	Valor recomendado	Valor obtido	Valor recomendado
SiO ₂	51,78	51,52	66,88	66,56	50,04	50,48	49,78	50,73	58,19	57,89
TiO ₂	1,30	1,30	0,80	0,79	0,44	0,51	0,81	0,74	-	-
Al ₂ O ₃	15,34	15,39	0,88	1,00	7,74	8,03	8,88	8,73	1,59	1,85
Cr ₂ O ₃	na	na	na	na	1,05	0,85	0,17	-	-	-
FeO ^T	9,33	9,12	1,04	1,09	4,63	4,70	6,58	6,34	0,18	0,13
MnO	0,13	0,17	1,07	1,00	0,14	0,12	0,16	0,13	-	-
MgO	8,43	8,21	2,82	2,66	17,76	17,30	16,40	16,65	40,78	40,00
CaO	11,50	11,31	5,22	5,03	16,79	17,30	15,68	15,82	0,09	0,11
Na ₂ O	2,71	2,48	14,10	14,30	0,91	0,84	1,30	1,27	-	-
K ₂ O	0,08	0,09	2,67	2,87	0,02	0,01	0,02	0,00	-	-
P ₂ O ₅	0,08	0,12	0,16	0,13	na	na	na	na	na	na
Total	100,56	99,71	95,67	95,43	99,51	100,14	99,79	100,41	100,85	99,80

2.3.5.4. Tratamento de dados de química mineral.

Cálculos das proporções catiônicas, partição do Fe^T medido na microsonda em Fe^{2+} e Fe^{3+} , fórmulas estruturais foram efetuadas utilizando planilhas Excel™ próprias e/ou disponibilizadas ao público em geral.

No caso de plagioclásios e feldspatos alcalinos todo o Fe foi considerado como Fe^{3+} , enquanto que na biotita, optou-se por considerar apenas Fe como Fe^{2+} . Nos cálculos da fórmula estrutural dos piroxênios foi utilizado o método convencional de partição sugerido por Droop (1987), que considera 4 cátions, 6 O e o necessário balanço das cargas negativas e positivas.

No caso dos anfibólios, a International Mineralogical Association (IMA) sugere o que a partição do Fe^T seja efetuada de acordo com o método de Schumacher (1997), segundo o qual, a melhor estimativa de partição seria dada pela média entre as estimativas máxima e mínima possíveis de Fe^{3+} na fórmula estrutural, tanto no caso de uso da classificação tradicional de Leake *et al.* (1997), quanto no caso de uso da classificação mais recente de Hawthorne *et al.* (2012). Entretanto, em estimativa baseada no tratamento estatístico de dados químicos completos existentes em literatura para anfibólios cálcicos, sódico-cálcicos e sódicos, (Gualda e Vlach, 2005) mostram que, de fato, os valores máximos aproximam-se melhor dos valores reais de referência.

O procedimento proposto por Carmichael e Nicholls, (1967) foi empregado, por sua vez, para a partição Fe^T no caso dos óxidos de Fe-Ti e as proporções moleculares dos membros finais nas soluções sólidas ilmenita-hematita e ulvoespínélio-magnetita seguiram as sugestões e utilizaram a planilha de Sauerzapf *et al.* (2008).

2.3.5.5. Correções de análises contaminadas pela vizinhança

Um dos problemas encontrados na avaliação dos produtos experimentais esteve relacionado as dimensões dos piroxênios neoformados nos experimentos de fusão-desidratação. Os cristais, prismáticos e idiomórficos, apresentam dimensões muito diminutas como já ressaltado, as quais resultam em grandes dificuldades para se obter informações quantitativas, mesmo utilizando condições instrumentais bem brandas como as empregadas, seja porque algumas análises representam, de fato,

uma mistura entre piroxênio e vidro, seja porque efeitos de fluorescência secundária podem incluir componentes indesejáveis da vizinhança imediata nas análises finais.

Em uma primeira aproximação, considerando-se que os volumes analisados apresentam de fato contribuições variadas de piroxênio e vidro, o sistema pode ser considerado uma mistura de dois componentes e abordado de forma simples através da equação fundamental de balanço de massa. Assim, podemos escrever:

$$C_M^{(A)} = x \cdot C_P^{(A)} + (1-x) \cdot C_V^{(A)} \quad \text{Eq. 2.7}$$

em que $C_M^{(A)}$ é concentração de A (expressa em massa de elemento ou óxido) medida experimentalmente, $C_P^{(A)}$ a concentração de A no piroxênio, $C_V^{(A)}$ a concentração de A no vidro e x a fração em peso de piroxênio na mistura, com $0 \leq x \leq 1$. A representação desta equação em um diagrama que mostra a variação das concentrações de A no piroxênio e no vidro representará uma reta e necessariamente a composição da mistura estará em algum ponto desta reta, que depende apenas de x , como mostrado na Figura 2.7.

Naturalmente, conhecida a concentração de um elemento/óxido nos membros finais e na mistura, podemos calcular as proporções de piroxênio (x) e vidro $[(1-x)]$ na mistura analisada. Para tanto, basta ter a concentração de um elemento/óxido de referência, que esteja presente, por exemplo, em um dos componentes e não no outro.

Figura 2.7. Modelo de mistura usado na correção dos dados de química mineral dos piroxênios usando a regra do balanço de massa. A e B são óxidos de referência. C_v = composição do vidro e C_p = composição do piroxênio. x = fração do piroxênio na mistura.

No sistema estudado, o K_2O é um bom candidato, porque o K^{+1} tem um raio catiônico muito grande para as estruturas típicas de piroxênios cristalizados em ambientes crustais e este óxido está presente nos vidros obtidos em boa quantidade. Assim, baseado nas análises apresentadas para piroxênios em Deer *et al.*, (1978) foi assumido um valor de 0,10 % em peso de K_2O como máximo possível, o que permitiu estimar as proporções relativas de piroxênio e vidro em cada análise pontual e corrigi-la para os demais óxidos conforme necessário. Na Figura 2.8 e na Tabela 2.8 se apresenta o procedimento adotado para todas as análises obtidas neste trabalho; como pode ser observado, os resultados corrigidos são muito coerentes e resultam em fórmulas estruturais bem mais apropriadas. Em áreas com mais de uma análise de piroxênio e vidro, a correlação dos dados sempre foi muito boa ($R^2 > 0.97$). Os valores máximos de mistura das análises de piroxênio foram 0.33 de fração de vidro. (cf item 6.3.3.).

Figura 2.8. Exemplo de correção das análises de piroxênio nos produtos dos experimentos de fusão-desidratação. C_v = composição dos vidros analisados C_M = composição dos piroxênios analisados. C_P = composição corrigida dos piroxênios analisados com um conteúdo teórico de 0.1 wt% de K_2O .

Tabela 2.8. Análises de WDS¹ do um piroxênio e um vidros dos experimentos de fusão-desidratação e do piroxênio recalculado (cf Figura 2.8). na= não analisado.

Óxidos	Análise de Piroxênio original ¹	Análise de Piroxênio recalculada	Análise de Vidro ¹
SiO ₂	57.67	54.70	72.18
TiO ₂	0.44	0.41	0.57
Cr ₂ O ₃	0.11	0.13	na
Al ₂ O ₃	4.13	2.33	12.91
FeO	19.81	23.41	2.22
MnO	0.61	0.73	0.04
MgO	13.27	15.93	0.29
CaO	3.02	3.43	1.01
Na ₂ O	0.31	0.15	2.57
K ₂ O	1.09	0.18	5.55
Soma	100.46	101.4	97.32
Formula estrutural com base em 60			
Si	2.103	2.022	
Ti	0.012	0.011	
Cr	0.003	0.004	
Al	0.177	0.101	
Fe ²⁺	0.604	0.724	
Mn	0.019	0.023	
Mg	0.721	0.878	
C	0.118	0.136	
Na	0.022	0.022	
K	0.051	0.008	
Cátions	3.831	3.929	

CAPITULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão esta enfatizada em uma compilação dos principais trabalhos feitos na petrologia experimental aplicada na gênese de rochas granítdicas. Os trabalhos aqui mencionados são só uma pequena parte, da enorme quantidade existentes na literatura. Nesta síntese abordam-se principalmente diferentes condições P-T e concentrações de água de geração de líquidos graníticos, em sistemas químicos simples e mais complexos, como no caso de rocha naturais.

3.1. Introdução

A petrologia experimental iniciou na Europa, ao final do século XIX, através de experimentos da ciência dos materiais, como por exemplo a cristalização de metais e ensaios com materiais geológicos (e.g., Edgar, 1973; Young, 2003). Reaumur, em 1726, realizou desvitrificação de vidros naturais e Gregory Watt, em 1804, produziu estruturas similares de basaltos naturais a partir de resfriamento de fundidos basálticos. Entretanto Sir James Hall, considerado o “pai” da petrologia experimental, foi um dos poucos pesquisadores que se interessou diretamente com questões que poderiam ser respondidas com experimentos feitos a partir de materiais geológicos, como fusão de amostras de basaltos, resfriamentos destes fundidos, análise das texturas e da mineralogia destes produtos ao microscópio.

Os avanços posteriores nas técnicas e equipamentos, que permitiram alcançar temperaturas mais elevadas e trabalhar com pressões variadas, bem como a capacidade de obtenção de dados geoquímicos quantitativos representaram avanços significativos para o melhor conhecimento das relações entre os processos geológicos e os processos físico-químicos relevantes para a formação destas rochas (Edgar, 1973).

Os trabalhos dedicados de petrologia experimental se iniciam nos Estados Unidos ao início do século XX no Geophysical Laboratory em Washington. Neste laboratório foram examinados diversos sistemas binários (e.g., Albita-Anortita), ternários (e.g., Albita-Anortita-Diopsídio) sintéticos de interesse em petrologia, com os

trabalhos clássicos de N.L. Bowen e colaboradores, os quais deram enorme embasamento para toda a petrologia ígnea, bem como permitiram estabelecer conceitos clássicos e fundamentais como a *liquidus line of descent*, as séries contínuas e descontínuas de cristalização, a cristalização fracionada e a diferenciação magmática por cristalização fracionada (e.g., Bowen, 1929).

Novos equipamentos foram desenvolvidos, com destaque para a “*Externally heated Vessel*” e a “*Internally heated Vessel*”, que permitiram o estudo dos sistemas $\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}$ e $\text{KAlSi}_3\text{O}_8-\text{H}_2\text{O}$ (Goranson, 1931; Morey, 1917; Smyth e Adams, 1923), trazendo contribuições significativas para a compreensão dos efeitos da H_2O , que culminaram com a monografia clássica de Tuttle e Bowen (1958), sobre a gênese das rochas graníticas e que contribuiu decisivamente para o fim do impasse “transformista” vs. “magmatista” estabelecido mais ou menos nesta época.

Pesquisadores associados ao Geophysical Laboratory obtiveram também dados relevantes no período entre 1932 e 1956 para diversos outros sistemas silicáticos simples, como $\text{FeO}-\text{SiO}_2$, $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{SiO}_4-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{NaAlSiO}_4-\text{KAlSiO}_4-\text{SiO}_2$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6-\text{KAlSiO}_6-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{KAlSi}_3\text{O}_8-\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Edgar, 1973).

3.2. Equipamentos para petrologia experimental

Os equipamentos utilizados em petrologia experimental podem ser classificados pelo intervalo de pressão e o tipo de pesquisa (Figura 3.1): Fornos de aquecimento (*quenching furnaces*), aparatos de pressão hidrotermal (*hydrothermal pressure apparatuses*) e equipamentos de alta pressão (*high-pressure equipments*). Em todos eles, a temperatura é, em geral, a variável melhor controlada (Edgar, 1973; Ernst . R. O., 1978; Holloway e Wood, 1991).

Figura 3.1. Intervalos de P-T dos principais equipamentos usados em petrologia experimental (Extraído de Holloway & Wood, 1991)

Os fornos (*fornalhas*) de aquecimento possuem desenho simples e seu propósito é atingir altas temperaturas, sob pressões atmosféricas. São aplicáveis principalmente aos estudos de rochas vulcânicas e/ou subvulcânicas em condições anídras. Foi inicialmente usado por J. Frank Schairer (1959) do Geophysical Laboratory para examinar fusões simples de sistemas silicáticos desprovidos de Fe (e.g., Holloway e Wood, 1991). Um avanço significativo nestes equipamentos foi a incorporação de sistemas misturadores de gases, os quais permitiram realizar ensaios sob condições controladas de fugacidades de gases (e.g., f_{O_2} , f_{SO_2}) no intervalo observado nos ambientes naturais mais comuns, os quais possibilitaram examinar o comportamento de elementos químicos com mais de um grau de oxidação sob diferentes atmosferas, caso mais importante do Fe (e.g., Edgar, 1973).

Os aparatos de pressão hidrotermal foram muito usados ao final da segunda Guerra Mundial, já que representavam os primeiros equipamentos que conseguiam reproduzir condições P-T da crosta continental. São normalmente divididos em dois tipos: internamente e externamente aquecidos, nos quais a amostra, acomodada e isolada em cápsula de metal nobre, é colocada dentro de uma cela de pressão

(*Pressure vessel* ou bomba), construída com ligas metálicas resistentes a esforços de tensão e altas temperaturas. A pressão é transmitida por um gás inerte (e.g., Ar) ou por uma mistura de gases e/ou fluido (e.g., H₂O ou CO₂+H₂O) através de bombeamento (e.g., Edgar, 1973).

Os *pressure Vessels* externamente aquecidos foram desenhados e otimizados progressivamente por Morey e Fenner (1917), Morey (1918), Tuttle (1949) e Luth e Tuttle (1963). Foram os primeiros equipamentos que permitiram examinar diversos aspectos da petrologia ígnea e metamórfica, bem como sintetizar minerais em condições hidrotermais e realizar experimentos de difusão e geoquímica de fases fluídas (e.g., Edgar, 1973; Ernst . R. O., 1978; Holloway, 1973). Adicionalmente, permitiram os estudos antes mencionados de Tuttle e Bowen, (1958) sobre a gênese das rochas graníticas.

Os aparatos tipo *pressure vessel* internamente aquecidos foram projetados e melhorados por Yoder (1950), Goldsmith & Heard (1961) e Burnham, Holloway & Davis (1969). São algo mais complexos e apresentam as vantagens de precisão nas medias de P-T, controle da f_{O_2} e de volume de amostra. Estes equipamentos foram muito utilizados para trabalhos experimentais envolvendo composições andesíticas e riolíticas (e.g., Edgar, 1973; Ernst . R. O., 1978; Holloway, 1973).

Nas últimas décadas resultados experimentais de interesse petrológico e mineralógico em condições de pressão até 6000 MPa e temperaturas acima de 1500 °C têm sido incrementados e favorecidos pelo desenvolvimento de tecnologias industriais. Os equipamentos de alta pressão mais típicos são o *anvil device*, *tetraedral-anvil system*, *belt apparatus* e o *piston cylinder apparatus* (e.g., Edgar, 1973; Holloway & Wood, 1991).

Estes aparelhos permitiram estudos de materiais geológicos em condições de pressões moderadas a muito altas e temperaturas médias a elevadas, permitindo grande avanço na petrologia e no conhecimento das camadas mais profundas do planeta. A aliança com o desenvolvimento de métodos analíticos precisos, *in situ*, de alta resolução espacial como difração de raios X de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura (SEM), microsonda eletrônica (EPMA) e espectrometria de plasma de indução acoplada com amostragem por ablação laser (LA-ICP-MS) tem trazido também contribuições relevantes.

3.2.1. O aparato pistão-cilindro (PC)

O aparato pistão-cilindro foi desenhado por BOYD & ENGLAND (1960) e corresponde a uma modificação do *internally heated pressure-system* descrito por Coes (1955) e Hall (1958), para pressões de 4500 MPa e temperaturas entre 1000 °C e 2000 °C, respectivamente. Inicialmente, o equipamento foi desenvolvido para estudos de equilíbrio de fases em intervalos de P-T do manto superior. A novidade do PC é a inclusão do termopar de controle de temperatura na câmara de pressão.

O equipamento consiste numa bomba (*pressure vessel*) de carbeto de tungstênio suportado por um anel de aço, dois cilindros hidráulicos, um pistão e o termopar; bem como um sistema externo de refrigeração com H₂O para prevenir a expansão térmica do aço. Inclui dois tipos básicos: os denominados *non end-loaded* ou tipo Johannes (com um cilindro hidráulico ou *main ram*) e *end-loaded* ou tipo Boyd-England (com dois cilindros hidráulicos de igual área). A pressão alcançada difere e, em geral, os aparatos de tipo *end-loaded* alcançam pressões e temperaturas superiores.

A pressão é fornecida por um sistema hidráulico convencional (prensa hidráulica). Nos sistemas *end-loaded*, são aplicadas no *end-load* (cilindro hidráulico superior) no *vessel* e no pistão. Este último transmite a pressão para a assembleia experimental que contém a amostra. A assembleia é constituída por materiais facilmente deformáveis, de forma que a pressão uniaxial transmitida pelo pistão seja *quase-hidroestática* sobre a amostra em experimentação, e simultaneamente resistente a temperatura desejada e pouco ou, idealmente, não reativa. A pressão na assembleia é determinada pela medida da pressão do óleo da prensa com manômetro de precisão e pela razão entre as áreas da seção transversal do pistão e do cilindro hidráulico. O princípio se baseia no fato de que se dois pistões estáticos estão em contato através das superfícies de suas seções transversais, a força sobre uma superfície é igual na outra superfície, ou seja:

$$\text{Se } F_1=F_2 \text{ e } F = P \cdot A, \text{ então } P_1 \cdot A_1 = P_2 \cdot A_2 \text{ e } P_1 = (A_2 / A_1) \cdot P_2 \quad \text{Eq. 3.1}$$

em que A é a área da superfície do pistão; F, a força aplicada e P a pressão correspondente.

Assim, para um mesmo cilindro hidráulico e uma mesma força, pode-se variar a pressão sobre as assembleias experimentais usando-se pistões (e assembleias) com seções transversais de áreas diferentes.

Naturalmente, características da assembleia experimental que contém a amostra influenciam a transmissão da pressão e, portanto, valores medidos de pressão do óleo não são exatamente iguais aos valores de pressão real na amostra, devido a variáveis como atrito interno, viscosidade e resistência ao cisalhamento dos componentes da assembleia que transmite a pressão à amostra. Assim uma calibração da pressão é necessária em geral (e.g., Johannes *et al.*, 1971; McDade *et al.*, 2002). Alguns métodos mais típicos de calibração são indicados a seguir:

- A. Reações minerais (McDade *et al.*, 2002) (e.g., albita=jadeita + quartzo (Hays e Bell, 1973; Holland, 1980; Johannes *et al.*, 1971); quartzo=coesita (Hemingway *et al.*, 1998)).
- B. Solubilidade de H₂O em fusões (e.g., Baker, 2004; Moore *et al.*, 2008), baseada na determinação da concentração de H₂O em fusões de composições conhecidas saturadas em H₂O e comparação com curvas experimentais bem estabelecidas em literatura (e.g., solubilidade de H₂O em Albita (e.g., Holtz *et al.*, 2001) e em fusões com composições diversas (e.g., Liu *et al.*, 2005; Papale *et al.*, 2006).
- C. Temperatura de fusão de sais simples, como o NaCl (Baker, 2004; Masotta *et al.*, 2012), controlando-se a fusão pela precipitação de esfera de Pt inicialmente colocada no topo da cápsula de amostra para a sua base e comparação com a curva estabelecida por Siewert *et al.*, (1998).

A forma como a pressão é transmitida pode influenciar no seu valor real sobre a amostra. São três as formas possíveis, como segue:

- A. *Piston-in runs*, na qual incrementa-se a pressão a frio até 600 MPa abaixo da pressão nominal desejada, logo a amostra é aquecida até a temperatura pretendida, aumentando-se a seguir os 600 MPa restantes;

- B. *Cold piston-out runs*, na qual a amostra é inicialmente submetida a pressões até 600 MPa acima da pressão nominal desejada, depois diminuída para valor pretendido e em seguida aquecida até a temperatura final do experimento;
- C. *Hot piston-out runs*, na qual primeiro incrementa-se a pressão até ca. 10% abaixo da pressão nominal desejada, aquece-se a amostra até a temperatura pretendida, eleva-se a pressão nominal até 600 MPa acima da pressão desejada e, finalmente, libera-se o excesso de pressão (Johannes *et al.*, 1971).

A amostra a ser experimentada é acondicionada em cápsula de metais preciosos como Pt (Ayers *et al.*, 1992; Boyd e England, 1960; Hudon *et al.*, 1994; Masotta *et al.*, 2012), Au (Castro *et al.*, 2000; Johannes *et al.*, 1971; Patiño Douce e Harris, 1998), Au₇₅Pd₂₅ (Baker, 2004), Ag (Spandler *et al.*, 2014a), além de outros metais/ligas metálicas para prevenir a reação com a amostra e/ou com os outros materiais que compõem a assembleia experimental. Os volumes são variáveis em dependência principalmente do diâmetro da cápsula, do pistão/assembleia experimental e do tipo de montagem efetuado; em geral situa-se entre 0,01- 0,1 cm³.

A assembleia experimental é constituída materiais moldados de forma cilíndrica e dispostos concetricamente que irão transmitir a pressão hidrostática do pistão à amostra, o calor (eletricamente) e, eventualmente, as condições de fugacidade do oxigênio dos experimentos. Os arranjos variam de diâmetros (usualmente ½, ¾ e 1 polegada) e componentes (NaCl, BaCO₃, MgO, talco, grafita, vidros borossilicáticos, pirofilita, etc.) (Johannes *et al.*, 1971). A assembleia frequentemente revestida por folha de Pb para lubrificar o contato com a bomba (Moore *et al.*, 2008) e facilitar o seu posicionamento e a sua extração. Normalmente, a configuração da borda para centro da assembleia é: camisa externa para reduzir a fricção (NaCl, BaCO₃, talco); isolante cilíndrico externo (MgO, Pyrex); forno cilíndrico com tampa inferior (grafita); isolante cilíndrico interno (MgO, Al₂O₃) e cápsula com a amostra, buffer e/ou H₂O. O uso de fina camada de pirofilita entre a cápsula metálica e o isolante interno inibe a perda de água da amostra para a assembleia e também evita fraturamento muito intenso desta última (Edgar, 1973; Freda *et al.*, 2001).

A temperatura é gerada pela passagem de correntes relativamente elevadas (até ca. 20 A) através do cilindro de C da assembleia, que apresenta alta resistividade elétrica e, portanto, aquece até temperaturas elevadas (ca. 2.000°C). O isolante

interno superior é provido de um orifício que permitem passar tubo isolante de alumina cerâmica com dois ou quatro furos que permite a passagem dos dois fios que constituem o termopar. Os termopares mais utilizados em sistemas PC são tipo D ($W_{97}Re_3-W_{75}Re_{25}$, Ayers *et al.*, 1992; Barr e Grove, 2013; Hudon *et al.*, 1994), tipo S ($Pt_{90}Rh_{10}-Pt$, Boyd e England, 1960), tipo C ($W_{95}Re_5-W_{74}Re_{26}$, Baker, 2004; Masotta *et al.*, 2012; Moore *et al.*, 2008; Patiño Douce, 2005), tipo K ($Ni_{90}Cr_{10}-Ni_{95}Mn_2Al_2Si_1$, Johannes *et al.*, 1971; Masotta *et al.*, 2012), tipo B ($Pt_{60}Rh_{30}-Pt_{94}Rh_{06}$, Spandler *et al.*, 2014b) e tipo R ($Pt_{87}Rh_{13}-Pt$, Castro *et al.*, 2000).

O sistema PC foi utilizado originalmente para estudo das reações de fusão de sistemas basálticos e ultramáficos, porque ele consegue reproduzir condições do manto superior, anidras, insaturadas ou ainda saturadas em H_2O e/ou CO_2 (Edgar, 1973; Ernst . R. O., 1978; Holloway e Wood, 1991). A maioria de trabalhos mais recentes são feitos com versões mais novas deste equipamento, principalmente pela sua versatilidade, segurança e pela otimização recente para trabalhar também em condições representativas de crosta continental relativamente rasa a ca. 150-200 MPa (Baker, 2004; Masotta *et al.*, 2012; Moore *et al.*, 2008).

3.3. Petrologia experimental e o sistema granítico Ab-Or-Qz- H_2O

Os conhecimentos atuais sobre a petrologia das rochas graníticas devem, em muito, aos trabalhos feitos em petrologia experimental, e através de pesquisas e/ou experimentos que foram se tornando cada vez mais detalhados e/ou específicos com a evolução das pesquisas no tema.

O primeiro trabalho mais completo e integrado foi o estudo seminal de Tuttle e Bowen (1958) dedicado ao sistema Ab-Or-Qz- H_2O , no intervalo de pressões entre 50 e 400 MPa, determinando-se variações nos cristais e fusões produzidas e nas razões cristais/fusão tudo em função da quantidade de H_2O do sistema, bem como determinando o conteúdo de H_2O das fusões. Além de trabalhar com compostos sintéticos nos subsistemas binários e ternários do sistema quaternário, os autores realizaram experimentos com dois granitos naturais: o granito Westerly (granito peraluminoso com biotita e muscovita) e o granito Quincy (álcali-feldspato granito peralcalino com anfibólio sódico) com durações variáveis, desde 20h até 12 dias e temperaturas de 650-970 °C, obtendo proporções relativas de fusão até 90%. Este

trabalho foi, sem dúvida, uma contribuição chave para desqualificar a hipótese transformista até então aceita por diversos pesquisadores para a origem das rochas graníticas.

Para a melhor compreensão do sistema granítico como um todo, foram necessários também estudos que focassem na influência de cada um dos seus componentes. Neste aspecto, as pesquisas foram desenvolvidas em grande número, envolvendo abordagens das mais diversas, como a avaliação do equilíbrio cristal/fusão em função das variáveis tempo e temperatura. Por exemplo, mostrou-se que a composição do plagioclásio alcança o equilíbrio em apenas 1 hora para temperaturas de 1000°C e pressões de 500 MPa, mas seriam necessários 10.000 anos para que o equilíbrio fosse alcançado no caso de uma temperatura de 700°C. Estudos deste tipo permitiram também compreender melhor o efeito do componente anortita do plagioclásio no sistema granítico Ab-Or-Qz-H₂O e o significado dos zoneamentos observados neste mineral e as relações entre a sua composição e as condições de cristalização dos corpos magmáticos (ver maiores detalhes em Johannes, 1978, 1989).

Paralelamente, a influência dos minerais máficos presentes nas rochas graníticas também foi muito estudada, uma vez que biotita e hornblenda são os seus principais reservatórios de H₂O. Estes estudos são, naturalmente, mais difíceis, devido a maior complexidade dos sistemas químicos e, consequentemente, das substituições catiônicas heterovalentes envolvidas, fato que motivou a experimentação a partir de composições ideais para a compreensão e determinação das estabilidades destas fases sob diferentes condições de P, T, f_{O_2} , f_{H_2O} ou ainda f_{CO_2} (Holloway, 1973; Yoder e Kushiro, 1969). Por exemplo anfibólio pargasítico ideal, composicionalmente mais simples, foi utilizado para compreender o comportamento da hornblenda sob condições 120 a 800 MPa, em função de diversas atividades de H₂O e CO₂ e temperaturas entre 1000 a 1100 °C em presença de fusão granítica (Holloway, 1973).

Com o avanço no conhecimento geoquímico e petrológico das rochas ígneas, aspectos genéticos, particularmente, a análise de potenciais rochas-fonte e suas ambientações tectônicas foram enfocados mais firmemente. Desde os trabalhos pioneiros de (Chappell e White, 1974, 2001) que culminaram com a classificação das rochas graníticas em tipos “I” e “S” e suas extensões para os tipos “I Cordilheirano”, “I

Caledoniano”, “M” e “A” e críticas diversas apontadas para estes modelos (cf. Barbarin, 1999; Castro *et al.*, 1999; Loiselle e Wones, 1979; Pitcher, 1983; entre muitos outros). Assim a petrologia experimental dedicada às rochas graníticas voltou-se para o exame das fusões geradas a partir de protólitos variados em condições diversas e os respectivos equilíbrios com fases minerais coexistentes. Por exemplo, sob baixas temperaturas a fase ferromagnesianas é a biotita rica em Ti, e em altas temperaturas, o ortopiroxênio, enquanto que para as fases aluminosas são representadas por granada e cordierita para altas e baixas pressões (< 300 MPa), respectivamente. Assim, a mineralogia reflete condições de pressão e temperatura de cristalizações dos magmas, como foi determinado nas suítes de rochas de Vitoria Central na Austrália por Clemens e Wall (1981).

Uma outra linha fundamental para a compreensão da gênese do magmatismo granítico está relacionada a quantidade e composição de fundidos que podem ser produzidos a partir de uma determinada rocha fonte. Neste panorama, os modelos termodinâmicos e dados experimentais obtidos mostraram que os principais fatores são as composições da rocha fonte (pelíticas, quartzo-feldspáticas e/ou rochas ígneas e metamórficas de composições intermediárias e básicas), condições P-T e quantidade de voláteis, particularmente H₂O do sistema, ou seja, água livre ou presente na estrutura das fases minerais, particularmente muscovita, biotita e hornblenda (e.g., Clemens e Vielzeuf, 1987).

H₂O é, sem dúvida, o volátil mais importante nos sistemas magmáticos comuns e tem influência muito marcada nas propriedades físicas e químicas dos fundidos graníticos (e.g., Wilhelm e Holtz, 1996). A solubilidade de H₂O na fusão depende principalmente da pressão (cf. Figura 3.2), mas alguns outros fatores também influenciam esta propriedade; no sistema Qtz-Ab-Or, por exemplo, observa-se que a solubilidade de H₂O aumenta com o conteúdo de Ab, resultando em uma relação inversas com T sob pressões inferiores a 500 MPa (Holtz *et al.*, 1995, 2000, 2001).

Figura 3.2. Diagrama de isopletras de solubilidade de H₂O na composição eutética do sistema Qz-Ab-Or, ilustrando como solubilidade de água de fundidos graníticos é fortemente dependente da pressão e pouco da temperatura. Extraído de Wilhelm e Holtz, (1996).

3.4. Alguns efeitos composicionais no sistema granítico.

Após os estudos sobre a influência da água nos sistemas graníticos, diversos autores dedicaram-se a examinar o comportamento de alguns elementos presentes em quantidades maiores, menores e traços nas fusões/rochas graníticas. Destacam-se, a seguir, alguns destes estudos.

3.4.1. Comportamento do Al

Al é o elemento mais abundante nos sistemas graníticos depois de O e Si e o seu efeito nas fusões aluminossilicáticas permite entender melhor os sistemas peraluminosos, com relativo excesso de Al sobre os metais alcalinos e alcalino terrosos (Wilhelm e Holtz, 1996). Diversos trabalhos com líquidos graníticos saturados e insaturados em água permitiram, por exemplo, concluir que sillimanita diminui a temperatura eutética do sistema Qz-Or-H₂O e Qz-Ab- H₂O em 30 °C e 12 °C, respetivamente, e produz fundidos com aproximadamente 2,3% de coríndon

normativo e que no caso de composições ricas em quartzo, em um sistema insaturado em água o efeito da alumina é algo menor (Holtz *et al.*, 1992; Joyce e Voigt, 1994).

O efeito do Al na solubilidade de água de fusões graníticas é relativamente pequeno; adicionalmente, verifica-se que para valores $Al/(Na+K)$ próximos a 1, os valores de solubilidade serão os menores e que as fusões mais ricas em álcalis apresentam solubilidades baixas. Estes dados estão de acordo com evidências geológicas, as quais sugerem que as fusões peraluminosas apresentam solubilidades de água relativamente altas e, assim, a temperatura de *liquidus* é diminuída; característica explicada pelo efeito despolimerizador do Al (Holtz *et al.*, 1992; Wilhelm e Holtz, 1996).

3.4.2. Comportamento do Fe e do Mg

As quantidades e relações entre Fe e Mg, expressas pelas composições e comportamento dos minerais máficos e óxidos de Fe-Ti têm também sido estudadas com algum detalhe. Algumas conclusões importantes compreendem a determinação da estabilidade das fases portadores de Fe, da influência das condições de f_{O_2} do ambiente de cristalização sobre a razão Fe^{2+}/Fe^{3+} e consequentemente entender o efeito que este fator exerce na distribuição do Fe e do Mg entre as fases minerais e destas com a fusão em equilíbrio. Assim, valores mais elevados de f_{O_2} são favoráveis para a cristalização de magnetita e minerais ferromagnesianos mais ricos em Mg e a baixos valores favorecem a cristalização de minerais ricos em Fe-Ti (*e.g.*, Wilhelm e Holtz, 1996) Igualmente importante foi a determinação de reações tampões (*buffers*) e a sua dependência da f_{O_2} , temperatura e, com significância menor, da P (*e.g.*, Wones, 1981).

3.4.3. Comportamento do P

Em sistemas graníticos o P é constituinte estrutural essencial em apatita e monazita, dois minerais importantes pelos seus conteúdos em elementos terras raras (ETRs), particularmente a monazita. O P tem afinidade com álcalis e Al, entrando em parte na estrutura dos feldspatos alcalinos (Morgan VI e London, 2005), mas não com o Si (Wolf e London, 1994). Em geral a difusão de P em fusões graníticas é muito

baixa, o que explica das dimensões em geral pequenas dos cristais formados. A cristalização de apatita em sistemas portadores de Ca parece independe da pressão e, aparentemente, não tem relação com o conteúdo de água. Entretanto, existe uma correlação inversa com o teor em SiO₂ e uma relação direta com a temperatura, que permitiram definir o conceito de *temperatura de saturação de apatita* para os sistemas intermediário-ácidos (Harrison e Watson, 1984; Watson e Harrison, 1984) (cf item 4.5.2). Outro aspecto interessante é que, em sistemas desprovidos de Ca (sistema Ab-Or-Qz-H₂O), a adição de P (2-3 % em peso, sob 200 MPa) diminui a temperatura de *solidus* aproximadamente em 60 °C, aumenta a solubilidade de H₂O na fusão e fraciona esta fusão para uma composição peralcalina (London *et al.*, 1993).

3.4.4. Comportamento do Zr

Diversos trabalhos têm se preocupado com o comportamento dos elementos traços e ETRs nos sistemas graníticos e suas partições entre as fases cristalinas e fusões em equilíbrio (e.g., Bea, 1996). Um destes estudos, de grande interesse devido a sua aplicação termométrica é o comportamento do Zr, elemento traço constituinte estrutural essencial do zircão, que culminou no conceito de *temperatura de saturação de zircão*, atualmente muito aplicado para as rochas graníticas (Boehnke *et al.*, 2013; Harrison e Watson, 1983; Watson, 1979; Watson e Harrison, 1983). Estes autores mostraram que as concentrações de Zr em uma fusão granítica depende da composição, que pode ser expressa particularmente como função das relações entre Si, Al, Na, K e Ca, e da temperatura; observando-se para a mesma composição uma relação linear entre conteúdo de Zr da fusão e temperatura. Aparentemente, a *f*_{O2} também exerce alguma influência, já que Fe³⁺ parece diminuir o grau de solubilidade deste elemento.

Outros autores estudaram a solubilidade de monazita em sistemas peraluminosos em dependência dos teores em Ca, P, ETRs e da temperatura (e.g., (Montel, 1993; Rapp e Watson, 1986; Wolf e London, 1995) e, analogamente, uma *temperatura de saturação de monazita* foi definida para estes, a qual é função da concentração de ETR-Leves e a atividade da água.

3.4.5. Comportamento dos Elementos Terras Raras (ETR)

A distribuição dos ETR está principalmente relacionada com as fases minerais acessórias e é função da aluminosidade dos granitos e rochas da crosta (e.g., Bea, 1996; Cullers *et al.*, 1973; García-Arias *et al.*, 2012; Montel, 1993). Em rochas metaluminosas, a allanita, titanita, apatita, zircão e monazita são os responsáveis pela geoquímica dos ETR (exceto o Eu), Y, Th e U, além dos anfibólios que podem conter até 20-30 wt% (excetuando o U que está <5 wt% nos minerais maiores). O conteúdo de Eu está principalmente nos feldspatos e no epidoto primário. A biotita apesar de não conter quase nada destes elementos, possui um papel físico na geoquímica das rochas, porque ela normalmente tende a incluir os minerais acessórios. ETR (excluindo Eu), Th, Y e U estão controlados pelo minerais acessórios porque estes elementos são componentes fundamentais na estrutura destas fases (Bea, 1996).

Em processos de fusão parcial, esse comportamento geoquímico não segue uma regra, pois os coeficientes de partição mineral-fundido são afetados por variáveis como a solubilidade e a cinemática dos elementos, que são fortemente dependentes do conteúdo de água, composição do sistema granítico e temperatura (e.g., monazita, ver item 3.4.4.). Por tal motivo a estabilidade dos acessórios tem um papel fundamental na mobilidade geoquímica dos elementos traço e terras raras e condições de equilíbrio do fundido e das fases restíticas (Poitrasson *et al.*, 2002; Watt e Harley, 1993).

3.5. Petrologia experimental com sistemas graníticos naturais

São inúmeros os trabalhos que se dedicaram ao tema das rochas graníticas nas últimas décadas. Desde os primeiros experimentos, voltados para sistemas mais simples e sintéticos, que tratavam da questão com abordagens mais isoladas, até os mais recentes que tratam de interações entre fusões e rochas encaixantes ou entre fusões de composições distintas que geram rochas de natureza híbrida, como a assimilação de materiais crustais por magmas basálticos primários (e.g., Castro *et al.*, 1999b; Patiño Douce e Beard, 1994; Wyllie, 1971)

Os primeiros experimentos de fusão em rochas graníticas e basálticas naturais foram para testar a teoria da origem dos granitos a partir da cristalização de magmas

mais primitivos, tal como proposta por Hutton; os quais reportam temperaturas de fusão entre 1100- 1300 °C (Hall, 1805). Um século depois, Day (1935) demonstrou que granitos e basaltos naturais se fundiam a ca. 700 °C e ca. 1000°C, respectivamente e Goranson (1932) concluiu que o granito de Stone Mountain (um muscovita granito com biotita) estaria totalmente em fusão a 700 ± 50 °C sob 100 MPa de pressão em condições de saturação em H₂O (cf. Wilhelm e Holtz, 1996)

Experimentos com durações variadas entre um dia a um mês, sob condições de 300 MPa e em excesso de água a partir de granitos, granodioritos e tonalitos (segundo a classificação de Bateman *et al.*, 1973) do Batólito da Serra Nevada Central, do Pluton zonado do Batólito de *Wallowa*, dos granitoides do *Coast Ranges* e de uma suíte de corpos félsicos do *Needle Point Pluton* e permitiram o cálculo de curvas P-T para o começo da fusão destes tipos de rocha com teores de minerais máficos entre 9-20% em volume. A partir de ca. 710 °C começam a fundir os quartzodioritos, mas os granodioritos na mesma temperatura já tem produzido ca. 50% de *melt* (Figura 3.3). As composições destes fundidos variam entre quartzo monzoníticas e graníticas, respectivamente. Assim, um dos produtos da fusão parcial das rochas da crosta são líquidos graníticos e acima de ca. 900 °C as fases persistentes são a hornblenda, o plagioclásio cálcico e magnetita, compatível com as temperaturas de fusão de rochas máficas (Figura 3.4) (Piwinskii, 1968, 1973, 1975, Piwinskii e Wyllie, 1968, 1970).

Figura 3.3. Variação da porcentagem de fundido em função da temperatura e composição dos protólitos (granitoides do Centro e Sul de Coast Ranges, Califórnia). Observa-se como na mesma temperatura (ca. 710 °C) o granodiorito produz maior volume de fusão e os quartzo-dioritos estão começando a fundir, demonstrando como a fertilidade de influencia a taxa de fusão. Extraído de Piwinskii (1973).

Figura 3.4. Curvas do início da fusão em excesso de água de rochas da Serra Nevada (B, C, D) comparadas com outras composições tonalíticas de Piwinski e Wyllie (1968) e máficas de Yoder e Tilley (1962). Extraído de Piwinski (1968). Importante destacar que rochas de composições félsicas fundem sob temperaturas menores e que o aumento da pressão em sistemas saturados em H₂O diminui as temperaturas de início de fusão.

Vários intervalos de temperatura foram testados e Boettcher e Wyllie (1968) e Stern e Wyllie (1973) com um biotita granito de *Dinkey Lakes* do Batólito Serra Nevada realizaram experimentos em condições variadas de pressão (até 3 GPa), observando a reação de quebra da albina gerando jadeita + quartzo e em pressões ainda maiores com coesita estável (Figura 3.5).

Figura 3.5. Determinação experimental dos intervalos de fusão com excesso de água e anidro (área sombreada) do Biotita granito do Dinkey Lake. Xsl= Cristais, V= Vapor, L=liquido. Extraído de Stern e Wyllie (1973). Observa-se que as temperaturas de sólidos e líquidos são menores em condições de saturação de água (excesso de água) que em condições não saturadas. Também é importante ressaltar que a geração de líquidos ácidos depende mais da temperatura do que a pressão, por tanto pode gerar estes magmas na crosta ou no manto e associações minerais (e.g. jadeita ou coesita) como indicadores do ambiente de geração (pressão).

Em experimentos que tratam das relações de saturação em H₂O e fusão de rochas naturais, os resultados normalmente podem ser agrupados em quatro tipos distintos (e.g., Robertson e Wyllie, 1971; cf Figura 3.6): Tipo I, caracterizado por ambiente e assembleias minerais anidras; Tipo II, insaturado em H₂O e sem vapor, que inclui minerais hidratados que na fusão não geram vapor; Tipo III, insaturado em H₂O e com vapor, que inclui minerais hidratados ou anidros que podem gerar vapor, mas não saturar a fusão e Tipo IV, com excesso de H₂O, que envolve mineralogia hidratada ou anidra que podem gerar vapor e fusão. A quantidade de água necessária para os tipos I e II é a armazenada na estrutura dos minerais presentes, enquanto que nos tipos III e IV, além desta, está presente H₂O nos poros, que nos experimentos corresponde à água adicionada.

Figura 3.6. Diagrama isobárico de temperatura e água em um sistema granodiorito. Percebe-se que maiores conteúdos de água no sistema diminuem a temperatura de *liquidus* e abaixa as temperaturas estabilidade das fases minerais. Extraído de Robertson e Wyllie (1971)

Experimentos com rochas do *Stock Deboulliea* demonstraram claramente que as condições de saturação de água, além da temperatura e a composição inicial, mudam o começo e as porcentagens de fusão (Robertson e Wyllie, 1971). Este fato foi explicado usando rochas de composições sienodiorítica, granodioríticas e sieníticas (termos da classificação de Johannsen (1939) onde os granitos e granodioritos são considerados com um teor de quartzo acima de 10 % vol.), sob condições de pressão de 200 MPa e temperaturas entre 650- 900 °C e em condições saturadas e não saturadas em água. Os resultados mostraram que o granodiorito e os sienitos em condições de saturação de água fundem a temperaturas próximas de ca. 700 °C e o sienodiorito a ca. 775 °C (Figura 3.7); e o quartzo e feldspato coexistem com o fundido a temperaturas maiores em condições anidras do que em condições saturadas em água, onde este intervalo pode aumentar 100 °C com uma diminuição de 1% de água no sistema.

Figura 3.7. Percentagem de fusão produzida em experimentos de fusão das rochas *Stock Deboulliea* em condições saturadas em água. Distingue-se como composições diferentes possuem temperaturas de começo de fusão parecidas, causado pelas condições de saturação de água. Portanto, as principais variáveis que influenciam a fusão de rochas é composição, conteúdo de água e temperatura. Extraído Robertson e Wyllie (1971).

Assim os produtos de fusão (composição e volumes) na crosta e no manto superior são dependentes da pressão, da temperatura, da mineralogia, do conteúdo de água e sua disponibilidade (em poros ou contidas na estrutura de minerais). Na

crosta a composição média é andesítica e a mineralogia dominante quartzo e feldspato, porém a profundidades maiores do que 20 km e com somente 2% de água no sistema, é possível gerar líquidos de composições graníticas, e com a interpolação de experimentos em condições saturadas e deficiência de água, um produto normal da fusão parcial das rochas na crosta são líquidos graníticos insaturados em água num *mush* de cristais que persistem num intervalo de temperatura ($< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ com excesso de água) (Wyllie, 1971).

Outro tipo de experimento que permite comprar os resultados obtidos pela fusão de rocha natural é o de cristalização, pois eles devem ser compatíveis com a quebra do mineral, em certas condições de pressão, temperatura e água. Experimentos feitos para determinar a sequência de cristalização, usando um granito do Batólito *Bohus* da Noruega e da Suécia composto de plagioclásio, microclínio peritítico, quartzo e biotita, com titanita, apatita, magnetita e anfibólio como minerais acessórios. A rocha foi fundida até obter um vidro homogêneo, o qual depois foi e depois cristalizado a 200 MPa desde 865 a 705 $^{\circ}\text{C}$, em condições de excesso e deficiência de água. Os resultados são compatíveis com trabalhos anteriores de fusão, onde a temperatura de *solidus* é invariável com a porcentagem de água no sistema, e a temperatura de líquidos é maior com menor conteúdo de água no sistema. Também há uma compatibilidade com curva da quebra da biotita, porque a sequência de cristalização é altamente influenciada pelo conteúdo de água. Portanto pode-se começar a cristalizar biotita antes do quartzo e do feldspato alcalino com mais de 1,2% em peso de água no sistema. Com os dados obtidos da descrição petrográficas, sequência de cristalização e os resultados experimentais, concluiu-se que o fundido que deu origem a este corpo granítico era insaturado em H_2O , produto de anatexia na crosta (Maaløe e Wyllie, 1975).

Figura 3.8. Sequência de cristalização do granito *Bohus* deduzido pela sua textura em lâmina (rocha) e comparado com determinações experimentais sob condições de 200 MPa e diferentes conteúdos de água. Nota-se como o conteúdo de água no sistema muda a ordem de cristalização (ou fusão) dos minerais, neste caso a biotita. Extraído de Maaløe e Wyllie (1975).

Em congruências com os trabalhos feitos nos granitoides e as observações nas rochas ígneas, os parâmetros mais relevantes na formação de magmas graníticos são a temperatura, a composição do protólito e o conteúdo de água, este último está relacionado com os minerais hidratados (micas e anfibólios). Dessa forma tentar entender as reações de desidratação que acontecem na rocha na hora da fusão é muito importante. Os produtos da fusão de protólitos com muscovita e/ou biotita e/ou hornblenda são diferentes um dos outros, e possuem assinaturas geoquímicas e isotópicas que muitas vezes são difíceis de compreender. Trabalhos experimentais de Whitney (1969, 1988) com rochas graníticas de diferentes composições (Tabela 3.1) confirmam as temperaturas do começo de fusão, porcentagem e composição dos fundidos e quebra dos minerais achados em trabalhos anteriores. Em consequência da composição química e do tipo de material inicial que é fundido, os produtos terão características que ajudam a identificar o protólito, assim rochas que contêm minerais hidratados com relativo excesso de Al como muscovita, biotita ou muscovita + biotita geram rochas graníticas tipo S, mas as que possuem hornblenda ou biotita + hornblenda, com relativa deficiência de Al, originam tipo I. Todas estas características são resumidas na Tabela 3.2. As reações de desidratação estabelecidas por este autor são destacadas a seguir; os intervalos em que acontecem estas reações são apresentadas na Figura 3.9.

Muscovita + Quartzo = Silimanita + K-feldspato + Líquido Eq. 3.2

Muscovita + Quartzo + Na-Plagioclásio = Silimanita + K-feldspato + Líquido Eq. 3.3

Flogopita + Quartzo = K-feldspato + Enstatita + Líquido Eq. 3.4

Flogopita + Na-Plagioclásio + Quartzo = K-feldspato + Piroxênio + Líquido Eq. 3.5

Tabela 3.1. Composições modais de rochas graníticas utilizadas para experimentos de fusão (Extraído de Whitney, 1969).

Mineralogia	Granito <i>Westerly</i>	Granito Cape Ann	Leucogranodiorito Mount Airy
Quartzo	26,8	32,06	19,8
Microclínio	33,3	29,90	21,9
Plagioclásio	33,9	29,92	50,6
Biotita	3,9	2,46	4,3
Muscovita	1,2		1,5
Hornblenda		4,02	
Acessórios	0,7	3,21	2,9

Tabela 3.2. Características esperadas das reações de fusão de minerais hidratados. Extraído de (Whitney, 1988).

Característica	Muscovita	Biotita	Hornblenda
Alcali/Al	Peraluminoso	Peraluminoso- Metaluminoso	Metaluminoso- Peralcalino
K/Na	Alto, >1	Médio, ~1	Baixo, <1
Temperatura Inicial	650-750 °C	750-850 °C	>900 °C
Delta ¹⁸ O	Alto, ~10	Variável	Baixo, 7-8
(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) ₀	Alto, >0.710	Variável	Baixo, 0,703-0,710
Minerais Acessórios	Epidoto, allanita, turmalina, topázio, granada, sillimanita, andalusita, ilmenita.	Granada, allanita, sillimanita, cordierita, ilmenita, piroxênio.	Piroxênio, magnetite, titanita.

Figura 3.9. Diagrama mostrando as condições das reações de desidratação para A) Muscovita B) Biotita C) Hornblenda. Observa-se como os campos P-T em que acontecem estas reações possuem um intervalo pouco dependente da pressão e mais dependente da temperatura. Destaca-se também as temperaturas progressivamente menores de quebra de hornblenda, biotita e muscovita. Extraído do Whitney (1988).

As composições das fases minerais também exercem efeitos significativos nas temperaturas de início de fusão. Por exemplo, a biotita quando possui altos teores de ferro, as reações de fusão começam antes do que quando é mais magnésiana (Flogopita) (Figura 3.10), gerando fundidos de composições diferentes (Singh e Johannes, 1996a).

Os efeitos da pressão na fusão de rochas graníticas foram explorados principalmente por Brown e Fyfe (1970), através de experimentos no intervalo entre 1 e 10 kbars com quantidades variáveis de minerais hidratados (Figura 3.11). Os resultados permitiram aos autores estabelecer que a razão Ab/Or aumenta com o incremento da pressão, indicado também por um aumento nos álcalis, por tal motivo, podem-se associar composições dioríticas - granodioríticas com altas pressões. Estes mesmos resultados foram obtidos por Patiño-Douce e Beard (1996) e Singh e Johannes (1996a).

Figura 3.10. Diagrama P-T com as reações de desidratação-fusão da flogopita-plagioclásio-quartzo e biotita(Ann₅₀)-plagioclásio-quartzo. Comparação com outros autores CW (Clemens&Wall, 1981), RW (Rutter e Wyllie, 1988), VM (Vielzeuf e Montel, 1994), PD (Patiño-Douce e Beard, 1995). Observa-se como a composição dos minerais pode influenciar o intervalo P-T das reações de desidratação. Extraído de (Singh e Johannes, 1996a)

Figura 3.11. Composições normativas dos fundidos gerados pela fusão de dioritos e granitos com diferentes proporções de minerais hidratados. Os números indicam a pressão em kbars. Observa-se como diminui quartzo normativo e aumentam a albita normativa e os minerais hidratados como hornblenda e biotita com aumento da pressão. Ortoclásio normativo também aumenta com aumento de muscovita. Extraído de Brown e Fyfe (1970).

Experimentos de fusão insaturados em água de metapelitos e gnaisses tonalíticos feitos por Skjerlie *et al.*, (1993) sob condições de 1000 MPa e temperaturas entre 900 e 950°C, permitem diferenciar os produtos de fusão destes dois protólitos. A primeira rocha produz 40 vol% de fundido granítico fortemente peraluminoso e a segunda somente 5 vol% levemente peraluminosa, mas se misturamos as duas rochas, o volume do fundido aumenta até 65 % para primeira rocha. Esta informação sugere que a fertilidade na produção de fundidos graníticos aumenta com uma mistura de fontes, um processo com frequência evidenciado nas rochas através de dados geoquímicos e isotópicos.

Outro método relevante para a compreensão das reações de fusão são os modelos termodinâmicos, que conseguem calcular as condições P-T, mas elas estão baseadas em sistemas simples que não levam em conta algumas condições dos sistemas naturais, como influência das variações composicionais e elementos traço, que estão inclusas nos experimentos de fusão de rocha natural, mas eles representam uma boa aproximação da realidade. Portanto uma boa aproximação é a utilização destes modelos. Por exemplo, Vielzeuf e Clemens (1992), com a reação flogopita + quartzo = enstatita + sanidina + fundido, obtiveram a curva experimental e a calculada, onde a primeira é de menor temperatura, mas é muito próxima da segunda (Figura 3.12).

Figura 3.12. Diagrama P-T da reação $\text{Phl} + \text{Qz} = \text{En} + \text{Sa} + \text{L}$, obtida experimentalmente e comparada com uma calculada com dados termodinâmicos, mostrando uma diferença de $\pm 20^\circ\text{C}$, o que representa uma boa aproximação para as condições reais. Extraído de (Vielzeuf e Clemens, 1992).

3.6. Petrologia experimental aplicada a problemas geológicos regionais

Com o amadurecimento da petrologia experimental no entendimento de sistemas ígneos e metamórficos, os trabalhos experimentais voltaram-se para a solução de questões geológicas específicas, como procedência e misturas de fontes magmáticas, em contextos regionais.

Uma enorme variedade de magmas graníticos pode ser produzida pela fusão parcial do mesmo protólito sob as mesmas condições de pressão e temperatura, devido a quantidades variáveis de água no sistema. Por exemplo, Holtz e Johannes (1991) realizaram experimentos de fusão entre 700-800 °C, 300 – 500 MPa e vários conteúdos de água em um quartzo-feldspato gnaiss peraluminoso do norte de Portugal que se apresenta como xenólitos no Complexo Taurem e concluíram que os granitos gerados neste complexo foram formados em condições insaturadas em H₂O, 800 °C e entre 300 e 500MPa (Figura 3.13).

Figura 3.13. Diagramas ternários Ab-Qz-Or mostrando as composições normativas dos fundidos gerados nos experimentos de fusão de xenólitos de quartzo-feldspato gnaiss peraluminoso. O número do lado dos símbolos corresponde à quantidade de água adicionada. Nota-se uma diminuição de quartzo e aumento de ortoclasio normativos com Os dados destacam o aumento de albita normativa com o aumento de pressão. Extraído de Holtz e Johannes (1991).

A geração de magmas graníticos por fusão parcial da crosta durante eventos de espessamento continental é conhecida em diferentes lugares do mundo. Em Silver Hinterland, no oeste de América do Norte é uma região de metamorfismo barroviano que possui migmatitos e granitoides intrusivos fortemente peraluminosos e

metaluminosos relacionados espacialmente e temporalmente. Nos modelos térmicos e tectônicos feitos para esta região, os protólitos devem ter um período ca. 10 Ma para aumentar a temperatura e promover as reações de desidratação, ou seja, devem ter uma mineralogia hidratada. A quantidade de minerais hidratados para estes modelos foi obtida por Patiño Douce *et al.* (1990) com experimentos de fusão-desidratação, os quais concluíram que as rochas-fonte, para gerar 40% de fusão, tinham 1,43 wt% de H₂O, distribuídos em 10%vol de muscovita e 25%vol de biotita, possuindo cada um 0,45 wt% e 0,98 wt% de água, respectivamente, sob condições de 1000 MPa e 870°C.

Um outro contexto geológico regional, a ser compreendido é a fonte que gerou os leucogranitos dos Himalaias, que pelos estudos geológicos locais sugerem que as rochas metapelíticas do *High Himalayan Crystalline Sequence* teriam sido potenciais protólitos os protólitos. Assim, para testar esta hipótese, foram realizados experimentos de fusão de um muscovita xisto e um muscovita-biotita xisto com turmalina sob condições de pressão de 600, 800 e 1000 MPa e temperaturas entre 700 e 900 °C, pobres e/ou com excesso de água. Os líquidos produzidos a partir da fusão destas duas rochas apresentam uma sobreposição composicional normativa com os leucogranitos, mas os experimentos de desidratação (ou seja, pobres em água) possuem composição granítica, enquanto que os com excesso de água, composição trondhjemitica (Figura 3.14). Assim, a fusão parcial por desidratação é uma possível alternativa para a geração destes leucogranitos (*cf.* também discussão de alternativas em Patiño Douce e Harris (1998))

Figura 3.14. Diagrama Ab-An-Or normativos dos intervalos composicionais dos fundidos obtidos pela fusão das rochas metapelíticas do *High Himalayan Crystalline Sequence* e os leucogranitos do Himalaia, ilustrando que experimentos com adição de água apresentam *trends* composicionais trondhjemiticos e os de desidratação graníticos. Extraído de (Patiño Douce e Harris, 1998).

Entre os enfoques mais recentes destacam-se os que procuraram analisar a geração de líquidos graníticos metaluminosos de tipo-A a partir de fusão de materiais crustais. Por exemplo, Patiño Douce (1997) apresentou resultados de experimentos de fusão por desidratação de cálcio-alcálinas (um tonalito e um granodiorito do batólito da Sierra Nevada) com hornblenda e biotita. A fusão dessas rochas ocorre sob altas temperaturas ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$), baixos conteúdos de água ($< 4\text{ wt\%}$), cristalizando como fase residual clinopiroxênio a altas pressões e ortopiroxênio a baixas pressões. A reação de desidratação-fusão é hornblenda + quartzo = piroxênio + plagioclásio, e portanto a cristalização de plagioclásio remove o Na, Ca e Sr e o piroxênio enriquece o fundido em Fe/Mg e Ti/Mg (Patiño Douce, 1997).

A origem dos diferentes tipos de granitoides tem sido entendido através de experimentos de desidratação-fusão a partir de grauvacas, pelitos máficos e félsicos, anfibolitos e granitos cálcio-alcálinos sob condições de baixas e altas temperaturas e pressões. Portanto conclui-se que somente leucogranitos peraluminosos são as únicas rochas puras produto de fusão de pelitos félsicos enquanto que os outros granitos conhecidos são uma misturas de fontes, ou seja, magmas híbridos, entre os quais temos os granitos Cordilheranos, granitos fortemente peraluminoso tipo S e granitos tipo A deficientes em alumínio (Patiño Douce, 1999).

Os estudos de petrologia experimental permitem conhecer, além de sistemas graníticos simples e complexos, os processos geológicos em áreas específicas, como rochas-fonte, fertilidade, interações crosta-manto, condições P, T, H_2O , combinando dados de relações de campo e geoquímica isotópica. Trabalhos com esta combinação de informações (e.g., Castro *et al.*, 1999b, 2000) foram feitos no Maciço Ibérico na Espanha, em diferentes granitos provenientes da Orogênese Hercínica, nos quais o sistema isotópico Sm-Nd permitiu identificar dois *trends* com contribuições de fontes mantélicas, obtendo granodioritos peraluminosos por processos de hibridização, além dos leucogranitos peraluminosos de origem crustal.

Esta informação permitiu planejar os experimentos de fusão em um intervalo de temperaturas de $800\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressões de $300\text{-}1500\text{ MPa}$ para verificar se essas hipóteses, usando biotita-muscovita gnaisses (Ollo Sapo), cordierita-silimanita gnaisses (Bercimuelle), gnaisses granodioríticos (Almohalla gnaiss) e metagrauvacas. Os volumes de fundidos são maiores a baixas pressões sugerindo

uma granitogênese durante a descompressão, mas em geral todos possuem uma composição de leucogranitos peraluminosos com baixos conteúdos de Fe+Mg e alto índice de saturação de alumina. O gnaiss Olo de Sapo é o mais fértil de todas as rochas e tanto as grauvacas como os gnaisses (Olo de Sapo e Bercimuelle) possuem as características para gerar leucogranitos peraluminosos do maciço da Ibéria.

Também foram feitos dois experimentos de assimilação, misturando 50% do gabro do complexo Puente del Congosto com 50% do Gnaiss Bercimuelle ou 50% do gnaiss Olo de Sapo, sob 1000°C e pressões entre 400-1000 MPa, gerando ca. 60 % de volume de fundido com composições granodioríticas peraluminosas com CaO > 2% e resídeos noríticos (Pl e Opx), mas estas composições possuem um conteúdo de Fe+Mg menor do que as rochas naturais, sugerindo uma possível reação de assimilação das fases restíticas, concluindo que houve uma contribuição juvenil de rochas mantélicas na Orogênese Hercínica na Ibéria.

CAPÍTULO IV

PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DA AMOSTRA DE PARTIDA

Neste capítulo são sumarizados dados geológicos, petrográficos e geoquímicos da amostra de granito BPs02, utilizada nos experimentos de fusão-desidratação; alguns dos dados obtidos são utilizados para avaliar as condições de cristalização com implicações relevantes para o magmatismo regional de maneira geral.

4.1. Contexto geológico geral

O denominado Complexo Socorro corresponde a uma extensiva granitogênese sin- a pós orogênica neoproterozóica (ca. 630-570 Ma), colocada em zonas de cisalhamento NE-SW expressivas relacionadas ao sistema de Nappes Socorro-Guaxupé, entre os Estados de São Paulo e Minas Gerais, região sudeste do Brasil (Figura 4.1)

Tradicionalmente, o complexo tem sido subdividido em quatro associações de rochas graníticas, denominadas Socorro I, Socorro II, Piracaia e Nazaré Paulista (Artur *et al.*, 1991, 1993; Wernick *et al.*, 1984). A amostra coletada é representativa da Suíte Bragança Paulista (Campos Neto *et al.*, 1984), que correspondem em geral à Associação Socorro I, caracterizada em maior detalhe a seguir.

As rochas graníticas da Suíte Bragança Paulista constituem uma associação cálcio-alcalina expandida (tipo I na classificação clássica de Pitcher, 1983) de alto K. Predominam rochas metaluminosas com composições monzo- a sieno-graníticas, contendo hornblenda e biotita como máficos típicos, de colorações acinzentadas, rosadas ou mesmo avermelhadas e tipicamente porfíricas, com megacristais de feldspato alcalino em matriz de granulação média a grossa. Interpreta-se que estes granitos se colocaram em ambientes sin-orogênicos, em condições crustais mesozonais, há ca. 630-610 Ma (e.g., Campos Neto *et al.*, 1984; Ebert *et al.*, 1996; Wernick *et al.*, 1984).

São rochas, desde incipiente a fortemente orientadas, por fluxo magmático, ao qual localmente se sobrepõem estruturas de deformação em estado sólido. Estruturas de tipo *schlieren*, marcadas por concentrações planares a irregulares de minerais

máficos, acompanhando o fluxo magmático e enclaves microgranulares máficos com composições modais dioríticas são frequentemente observadas na maioria dos afloramentos típicos (Figura 4.2). As variedades com deformação de estado sólido mais intensas associadas a zonas de cisalhamento transcorrentes algo mais tardias apresentam colorações mais fortemente avermelhadas e evidências macroscópicas de alteração hidrotermal, com desenvolvimento de epídoto, fluorita e clorita em planos de fraturas.

A amostra coletada para este trabalho corresponde a uma variedade mais homogênea, com orientação de fluxo apenas incipiente e observável em escala de afloramento e de coloração acinzentada a levemente rosada que aflora em blocos ao lado da Rodovia Benevenuto Moretto (SP-095), que liga as cidades de Bragança Paulista e Amparo, com coordenadas UTM 22°55'12"S e 46°34'12"W.

Figura 4.1. Mapa geológico do sistema de Nappes Socorro-Guaxupé na região sudeste do Brasil (extraído de Campos Neto et al.,(2010)), com a localização da amostra BPs02.

Figura 4.2. Aspectos estruturais representativos da Suíte Bragança Paulista. A) Estruturas de fluxo magmático sobrepostas por alguma deformação de estado sólido, evidenciadas pela disposição dos minerais máficos e megacristais rosados pouco estirados, em zona heterogênea do granito. B) Enclaves microgranulares máficos, de composição diorítica, e zonas irregulares mais concentradas em minerais máficos em variedade tipicamente porfirítica, com megacristais rosados de feldspato alcalino pouco orientados. Afloramento BPs02.

4.2. Descrição petrográfica

A amostra coletada, a exemplo dos granitos mais típicos da Suíte Bragança Paulista, é uma variedade com estrutura incipientemente orientada e textura porfirítica, com megacristais tabulares de tendência idiomórfica levemente rosados de feldspato alcalino em matriz de granulação média a grossa contendo plagioclásio dominante, feldspato alcalino, quartzo (em geral intersticial), hornblenda (em geral idiomórfica) e biotita como minerais máficos típicos. Titanita pode ser ocasionalmente observada em amostras de mão e magnetita é inferida com imã.

Nas fatias de rocha e nas seções delgado-polidas da amostra coletada os minerais félsicos encontram-se distribuídos de forma relativamente regular, enquanto os máficos (hornblenda e biotita), os minerais opacos (ilmenita e magnetita) e grande parte dos acessórios (titanita, allanita, apatita, zircão) em geral apresentam-se associados entre si. A rocha é leucocrática, com um Índice de Cor em torno de 20. A integração das modas obtidas em fatias de rocha e em seções delgado-polidas (Tabela 4.1) permite classificar a amostra como um hornblenda-biotita monzogranito (com ca. 21,3 % em volume de quartzo) no diagrama QAP (Le Maitre, 2003).

Figura 4.3. Imagem da amostra BPs02 da Suíte Bragança Paulista, destacando o seu aspecto geral homogêneo. Megacristais rosados correspondem ao feldspato alcalino e a matriz está composta de plagioclásio, quartzo e minerais máficos.

O feldspato alcalino é levemente rosado, com megacristais tabulares subidiomórficos que chegam a um máximo de 3cm e com cristais subidiomórficos a xenomórficos de tamanho médio de 2mm na matriz.

Ao microscópio, o feldspato alcalino apresenta geminação em grade bem desenvolvida (microclínio), com exoluções de albita e possui inclusões de quartzo e apatita.

O plagioclásio, o principal mineral félsico na matriz da rocha (máx. 2mm), apresenta-se prismático a tabular e é idiomórfico a subidiomórfico, com geminação predominante segundo a Lei da Albita, combinada com Carlsbad. Corresponde a uma andesina ($An \sim 30$) homogênea ou com zoneamento pouco marcado, evidenciado ocasionalmente pela distribuição de zonas mais ou menos alteradas por saussuritização. Localmente apresenta deformação evidenciada pelo leve encurvamento das lamelas de geminação. Bordas albiticas e mirmequitas ocorrem nos contatos com feldspato alcalino. Apresenta localmente pequenas inclusões de biotita e anfibólio. O quartzo é límpido, xenomórfico, predominantemente intersticial com tamanho máximo de 2.7mm. Apresenta extinção ondulante. Nas bordas dos minerais félsicos é muito comum ter texturas de pertitas e mirmequitas.

Tabela 4.1. Dados modais médios (% vol.) obtidos em fatias de rocha e seções delgado-polidas e sua integração para a amostra BPs02.

Mineral	Média fatias	Média seções	Média final amostra
Plagioclásio	29,0	71,20	29,0
Quartzo	16,6		16,6
Feldspato Alcalino	32,1		32,1
Biotita	22,3	12,60	9,76
Anfibólio		12,35	9,56
Magnetita		0,40	0,31
Ilmenita		1,70	1,32
Pirita/Calcopirita		0,15	0,12
Titanita		0,15	0,12
Allanita		0,65	0,50
Zircão		0,40	0,31
Apatita		0,40	0,31
Total	100,00	100,00	100,00

Os minerais máficos aparecem regularmente distribuídos na seção e associados entre si. O anfibólio é dominante, apresentando-se idiomórfico a subidiomórfico de granulação média, entre 13mm – 3mm, bem desenvolvido e homogêneo. Corresponde petrograficamente a uma hornblenda, com pleocroísmo bem marcado, com α =verde escuro amarronzado, β =verde e γ = amarelo claro e $Z\Delta c$ próximo a 20°. Contém inclusões de apatita, biotita, zircão, quartzo e feldspato alcalino. A biotita ocorre tipicamente em duas gerações: a primeira é formada por cristais placóides bem desenvolvidos, maiores (>0.6mm), que ocorrem tipicamente associados ao anfibólio, por vezes substituindo-o, enquanto a segunda corresponde a cristais menores, em geral associados aos minerais félsicos (<0.2mm). Em ambos os casos, as cores de pleocroísmo são similares, com α = marrom médio a escuro, β = marrom-escuro e γ = amarelo a marrom pálido.

Entre os minerais acessórios não opacos, allanita (com dimensões até 1 mm), seguida por apatita e zircão, é o mais abundante. Apresenta-se com hábito tabular e leve pleocroísmo em tons de marrom avermelhado claro a marrom avermelhado escuro, e está moderadamente metamictizada mostrando algumas microestruturas de zonalidade. A allanita está associada com os minerais máficos dominantes. Zircão (0.07mm) é idiomórfico e em geral zonado, ocorre isolado com os demais máficos ou

incluso em biotita, na qual produz halos pleocróicos, Apatita (0,1 mm) é idiomórfica, em geral límpida. Aparece também como inclusões em todas as fases félsica, biotita e hornblenda. A titanita ocorre mais frequentemente constituindo mantos sobre os minerais opacos, particularmente ilmenita; raramente aparece como cristais mais isolados.

Os minerais opacos são idiomórficos ou subidiomórficos e se associam com os minerais máficos. Ilmenita (dimensões médias de 0,7mm) é o mais abundante; apresenta exsoluções na forma de lamelas sinuosas de espessuras variáveis (<0,07mm) de magnetita titanífera/ulvoespínélio e lamelas mais regulares de hematita (0,03mm), estas com forte bireflectância. Magnetita (0,5mm) é em geral idiomórfica, límpida e homogênea, não se observando quaisquer exsoluções sob luz refletida. É interessante observar que os cristais de ilmenita em contato com magnetita não apresentam exsoluções de hematita e as de magnetita titanífera/ulvoespínélio são mais sinuosas e/ou em formato de gotas. Estas texturas sugerem duas associações contrastadas de óxidos de Fe-Ti: a primeira é formada por grãos de ilmenita com lamelas de hematita e magnetita titanífera/ulvoespínélio, este último possui exsoluções de ilmenita. A segunda é constituída de grãos de ilmenita com exsoluções de magnetita titanífera/ulvoespínélio e grãos de magnetita límpida. Entretanto, não foi possível determinar adequadamente a sequência de cristalização/exsolução de todas as fases envolvidas. Nas duas associações, os óxidos de Fe-Ti apresentam com frequência uma borda incolor de alto relevo e birrefringência, que corresponde à titanita.

Pirita e calcopirita, idiomórficas ou subidiomórficas, ocorrem esporadicamente.

4.3. Química mineral

Dados pontuais quantitativos foram obtidos para feldspatos, anfibólio, biotita e óxidos de Fe-Ti da amostra de partida BPs02. Os principais resultados são apresentados e discutidos a seguir.

Figura.4.4. Alguns aspectos texturais da amostra BPs02 do granito Bragança Paulista. Os minerais félsicos sob polarizadores cruzados, minerais máficos sob luz plano polarizada e os óxidos de Fe-Ti sob luz refletida.

A. Quartzo e microclínio intersticiais, o microclínio com geminação em grade bem desenvolvida. Textura inequigranular. O plagioclásio subidiomórfico é predominante na matriz da rocha, B. Plagioclásio levemente deformado, com encurvamento das lamelas de geminação da Lei da Albita, texturalmente é xenomórfico. C. Mirmequitas ameboidais nas bordas de um megacristal de microclínio com geminação em grade contendo lamelas de exsolução de albita, D. Plagioclásio euedral com zona interna saussuritizada, sugerindo composição algo mais rica em anortita. Observa-se um cristal de plagioclásio subidiomórfico com quartzo intersticial, sobreposto ao cristal idiomórfico, E. Agregado de minerais máficos, contendo hornblenda, biotita (primeira geração), allanita e minerais opacos; observa-se inclusões de apatita na hornblenda. Os minerais máficos possuem um contato planar entre eles e com os minerais opacos associados é irregular, F. Cristal maior de hornblenda parcialmente incluindo allanita, com uma borda escura no anfibólio e contato regular com biotita da primeira geração. Inclusão de zircão na biotita, G. Biotita (de segunda geração) associada a minerais opacos e minerais félsicos, H. Inclusões de zircão e apatita na biotita. Borda de alteração de hornblenda para biotita, I. Associação I dos óxidos de Fe-Ti: Grão de ilmenita xenomórfica (cinza-rosada) com lamelas retas de hematita (rosada) e titanomagnetita (claro) que contém a sua vez exsoluções de ilmenitas, J. Associação II dos óxidos de Fe-Ti: grão de ilmenita subidiomórfica (cinza-rosado) com exsoluções sinuosas de titanomagnetita (claro) e grão de magnetita límpida subedral, K. Borda de titanita nos opacos em luz transmitida. O contato entre os minerais opacos e máficos é côncavo-convexo, D. Minerais opacos sem borda de titanita associados aos minerais máficos em luz transmitida. O contato entre eles é irregular.

4.3.1. Grupo dos feldspatos

Os feldspatos são o grupo de minerais mais abundantes nas rochas ígneas e a maioria deles pode ser classificada quimicamente no sistema ternário definido pelos membros finais $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albita, Ab) - KAlSi_3O_8 (K-feldspato, Or) - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortita, An), que constituem as séries de solução sólida parcial Or-Ab e completa Ab-An, definidas respectivamente pelos vetores de substituição simples ou homovalente $\text{K}^{+1}[\text{Na}^{+1}]_{-1}$ e acoplada ou heterovalente $\text{Na}^{+1}\text{Si}^{4+}[\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}]_{-1}$. Estes minerais são representados pela fórmula mínima MT_4O_8 em que os sítios cristalinos T são ocupados por Si e Al e por quantidades menores de Fe^{3+} e Ti, enquanto os sítios M são preenchidos por metais alcalinos (K, Na, Rb) ou alcalino-terrosos (Ca, Sr, Ba) (e.g., Deer et al., 2001)

Os dados químicos pontuais obtidos para os minerais do grupo dos feldspatos são apresentados nas Tabela 4.3 (feldspatos alcalinos) e Tabela 4.4 (plagioclásio), juntamente com as respectivas fórmulas estruturais e componentes moleculares.

4.3.1.1. Feldspatos alcalinos

O feldspato alcalino, microclínio, é a fase félsica mais abundante na amostra analisada. As composições medidas para a fase potássica (hospedeiro das pertitas) dos megacristais variam no intervalo entre $\text{Ab}_{5.4}\text{Or}_{94.4}\text{An}_{0.2}$ – $\text{Ab}_{14.0}\text{Or}_{85.4}\text{An}_{0.6}$, enquanto as lamelas de exsolução de albita apresenta uma composição de $\text{Ab}_{96.1}\text{Or}_{3.3}\text{An}_{0.7}$ – $\text{Ab}_{97.3}\text{Or}_{1.0}\text{An}_{1.7}$. As formas predominantemente de exsolução são de dois tipos: *stringlets* e *string-rods* (Figura 4.5). Estas zonas foram analisadas com feixe eletrônico desfocado para um diâmetro de 10 a 20 μm , apresentando composições nos intervalos de $\text{Ab}_{16.6}\text{Or}_{82.2}\text{An}_{1.1}$ – $\text{Ab}_{33.5}\text{Or}_{63.3}\text{An}_{3.2}$ e $\text{Ab}_{15.9}\text{Or}_{81.8}\text{An}_{2.3}$ – $\text{Ab}_{87.8}\text{Or}_{11.5}\text{An}_{0.7}$, respectivamente.

Em alguns cristais foram avaliadas as áreas relativas do hospedeiro e da albita exsolvida, contrastados pelos tons de cinza em imagens de elétrons retroespalhados (Figura 4.5), e calculadas as composições globais integrando-se as composições obtidas para as fases puras (e.g., Gualda, 2001). Destacaram-se três grupos composicionais algo distintos:

- $\text{Ab}_{6.5}\text{Or}_{93.4}\text{An}_{0.1}$: zonas cristalinas com predomínio de exsoluções *string-rods*;
- $\text{Ab}_{14.1}\text{Or}_{85.7}\text{An}_{0.2}$: zonas com quase a mesma proporção de exsoluções tipo *stringlets* e *string-rods*;
- $\text{Ab}_{22.9}\text{Or}_{76.8}\text{An}_{0.3}$: zonas com predomínio de exsoluções tipo *stringlets*.

Figura 4.5. Formas de exsolução petítica nos feldspatos alcalinos da amostra BP02 do granito Bragança Paulista. Área azul = *stringlets* e área laranja = *string-rods*.

Os feldspatos alcalinos intersticiais da matriz são em geral mais límpidos e quase sem exsoluções. Apresentam composições no intervalo entre $\text{Ab}_{10.6}\text{Or}_{88.8}\text{An}_{0.5}$ - $\text{Ab}_{7.1}\text{Or}_{92.8}\text{An}_{0.1}$ (Figura 4.6)

Referente a Ba, Sr e Fe^{3+} os megacristais de feldspatos alcalinos hospedeiro possui conteúdos (valores médios em unidades por fórmula) de 0.045, 0.017, 0.008, respectivamente. A composição dos feldspatos alcalinos intersticiais é muito parecida ao hospedeiro, mas poderia se dizer que é levemente maior na molécula de celsiana, com um valor médio de 0.049 apfu.

As variações composicionais detectadas são representadas no diagrama da Figura 4.7, em que se plotam as variações das proporções catiônicas de Na e K. É interessante observar que a reta obtida neste diagrama mostra algum desvio em relação à situação ideal esperada, ou seja, uma reta com coeficiente angular -1. Isto indica que outras substituições catiônicas estão envolvidas. De fato, as composições obtidas revelam alguma deficiência em Si no sítio T (cf. Tabela 4.3), a qual é compensada por algum excesso de Al e implica em compensação elétrica nos sítios

M, com a entrada de metais bivalentes ($M^{+2} = \text{Ca, Ba e Sr}$) através de substituições acopladas.

Figura 4.6. Imagens em luz transmitida com polarizadores cruzados e elétrons retroespalhados (BSE) dos cristais de feldspatos alcalino. A) Megacristal de feldspato alcalino com geminação em grade bem desenvolvida (microclínio) e com textura mirmequitica nas bordas com plagioclásio. Na imagem BSE observa-se as diferentes formas de exsolução pertítica descritas no texto B) Feldspato alcalino típico da matriz, de textura intersticial com geminação bem desenvolvida (microclínio) em que não se observam exsoluções pertíticas. Os pontos vermelhos correspondem as análises pontuais feitas com WDS.

Estas características são destacadas nos diagramas das Figura 4.8 e y em que se plotam as proporções de Al e Si no sítio T, respectivamente, vs. cátions monovalentes no sítio M, as quais permitem destacar o vetor de substituição acoplado $M^{+1}Si^{+4}[M^{+2}Al^{+3}]^{-1}$ (substituição tipo plagioclásio), a eventual incorporação de uma possível molécula $\square Si_4O_8$ ou ainda alguma deficiência em metais alcalinos no sítio M (com Al e Si constantes, cf. Teertstrai & Hawthorne, 1998). Esta característica aplica para todos os feldspatos alcalinos, ou seja, megacristais (hospedeiro e lamelas) e matriz (intersticial).

Figura 4.7. Correlação entre os metais alcalinos K e Na no feldspato alcalino da amostra BPs02 do Granito Bragança Paulista.

Figura 4.8. Variações composicionais dos feldspatos analisados em relação à fórmula ideal. Vetor 1: substituição tipo plagioclásio, Vetor 2: incorporação de $\square\text{Si}_4\text{O}_8$, Vetor 3: diminuição do sitio catiônico M a Al (ou Si) constantes. (Figura 2 do (Teerttrai & Hawthorne, 1998)).

Na Figura 4.10 os dados das lamelas de albita, composições integradas (megacristais) e feldspatos alcalinos da matriz são representados no diagrama ternário Or-Ab-An.

4.3.1.2. Plagioclásio

O plagioclásio do granito analisado é em geral homogêneo (cf. Tabela 4.4) como é demonstrado nas imagens BSE (e.g., Figura 4.9), apresentando variações composicionais restritas ao intervalo de uma andesina sódica, entre $\text{Ab}_{65.4}\text{Or}_{2.7}\text{An}_{31.9}$ e $\text{Ab}_{69.8}\text{Or}_{0.8}\text{An}_{29.4}$. As composições mais cálcicas ocorrendo nas zonas mais internas do cristal, em geral mais susceptíveis à alteração saussurítica. As composições de núcleo também são mais ricas na molécula de ortoclásio. Na Figura 4.10 as composições obtidas não representadas no diagrama Or-Ab-An juntamente com as composições obtidas para os feldspatos alcalinos. Os óxidos como MnO, MgO e TiO_2 estão abaixo do limite de detecção. Os conteúdos de Sr e Fe^{3+} são levemente maiores nos núcleos (valores médios de 0.016 e 0.029 apf) do que nas bordas (valores médios 0.014 e 0.023) dos cristais. Os plagioclásios em geral são pobres na molécula de celsiana (< 0.006 apf).

Nos intercrescimentos mirmequíticos, as composições estimadas são oligoclásio sódico. Em termos de Ab-Or-An é mais parecida com as composições de borda nos cristais de plagioclásio, mas estes intercrescimentos são levemente mais sódicos. Uma característica geoquímica que os diferencia das composições de borda, é que eles são pobres em Fe^{3+} (valor médio de 0.015 apf).

Figura 4.9. Plagioclásio da amostra BPs02 do granito Bragança Paulista. Apresenta geminação combinada típica segundo as Leis de Albita e Carlsbad, de forma tabular e com contatos regulares. As duas imagens revelam caráter homogêneo do cristal, não se evidenciando zoneamentos composicionais. A) Imagens com luz transmitida, polarizadores cruzados; B) Imagem BSE.

Figura 4.10. Diagrama ternário Ab-Or-An dos feldspatos ilustrando os intervalos de variação composicional dos feldspatos da amostra BPs02 do granito Bragança Paulista. Isotermas calculadas com o modelo de Fuhrman e Lindsley (1988).

4.3.2. Anfibólio

O supergrupo dos anfibólios apresenta fórmula química geral $AB_2C_5T_8O_{22}W_2$, em que:

A = □, Na, K, Ca, Pb, Li;

B = Na, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg, Li;

C = Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , Li;

T = Si, Al, Ti^{4+} , Be;

W = (OH), F, Cl, O^{2-} .

Elementos menores ou traços mais comuns incluem Zn, Ni^{2+} , Co^{2+} , V^{3+} , Sc e Zr e substituem os cátions principais C (Hawthorne *et al.*, 2012; Hawthorne e Oberti, 2007).

Os anfibólios cálcicos são representados por uma estrutura monoclinica $C2/m$, caracterizada por dois sítios T ocupados pelos cátions de coordenação tetraédrica

[T(1) e T(2)], e três sítios M de coordenação octaédrica [(M(1), M(2) e M(3)) que são ocupados pelos cátions C. O sítio M(4) está situado na periferia da cadeia octaédrica, e é ocupado por cátions B. O sítio A está no centro das grandes cavidades entre os sítios T(1) que ligam as cadeias duplas, *back-to-back* (Hawthorne *et al.*, 2012; Hawthorne e Oberti, 2007).

Análises químicas pontuais, bem como as respectivas fórmulas estruturais, são apresentados na Tabela 4.5. O anfibólio não apresenta zoneamentos composicionais significativos (Figura 4.12). As variações observadas são restritas aos intervalos (expressos em % em peso): $41,5 \leq \text{SiO}_2 \leq 43,0$; $0,9 \leq \text{TiO}_2 \leq 2,0$; $11,0 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12,4$; $17,0 \leq \text{FeO}^{(\text{T})} \leq 19,3$; $0,01 \leq \text{ZnO} \leq 0,10$; $10,7 \leq \text{CaO} \leq 11,6$; $1,2 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 1,7$; $1,31 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 1,63$. Os valores de F e Cl são baixos e atingem máximo valores de 0,17 e 0,20, respectivamente. Portanto, se consideramos uma situação ideal no sítio A=2 apf e assumimos que o resto corresponde à água, este anfibólio cálcico teria em média 1.75% de H₂O.

A classificação atual dos anfibólios (Hawthorne *et al.*, 2012; Leake *et al.*, 1997) é baseada na fórmula estrutural e, conseqüentemente, na distribuição dos cátions C, B e A. Um dos problemas para a definição da fórmula estrutural e classificação destes minerais está na indeterminação das razões Fe³⁺/Fe²⁺ reais, avaliadas por critérios estequiométricos e não determinadas analiticamente (*e.g.* Schumacher, 1997; Gualda e Vlach, 2005). Diferentes considerações estequiométricas (*e.g.* soma até Si ≤ 8, Al ≥ 8, Mn ≥ 13, Ca ≤ 15, Na ≥ 15 e K ≤ 16) conduzem a estimativas máxima e mínima possíveis de Fe³⁺ na estrutura que influenciam as ocupações dos sítios e, portanto, a classificação do mineral, bem como a avaliação de parâmetros intensivos de cristalização. Schumacher (1997) sugere a utilização do valor médio dos valores máximo e mínimo, enquanto Gualda e Vlach, 2005, baseados em dados análises completas de qualidade disponíveis em literatura, argumentam que os valores máximos são mais próximos aos valores reais.

Os efeitos destas estimativas para a classificação do anfibólio da amostra estudada são considerados na Figura 4.11, utilizando-se dos esquemas 15eNK e 13eCNK para as estimativas mínima e máxima, respectivamente, de acordo com Schumacher (1997). Merece ser destacado que as proporções catiônicas de Si e Al diminuem quando se usa o método 13eCNK e que o esquema 15eNK resulta em alocação de quase todo o Na no sítio A (Figura 4.14 e Figura 4.15).

Figura 4.11 Diagramas de classificação dos anfibólios cálcicos variando o critério de correção no cálculo do Fe^{2+}/Fe^{3+} . A) e B) Diagramas de Leake *et al.*, 1997. C) Diagrama de Hawthorne *et al.* (2012). Notar, particularmente na classificação de Hawthorne *et al.* (2012) alterações devidas aos diferentes critérios de estimativa das razões Fe^{2+}/Fe^{3+} (Ver discussão).

Figura 4.12. Imagens com luz plano polarizada e de elétrons retroespalhados dos cristais de anfibólio A) Anfibólio cálcico de cor de pleocroísmo verde, sudidiomórfico, tabular, de granulação média, não zonado, associado aos outros máficos (biotita e óxidos de Fe-Ti) com allanita parcialmente incluída. Também possui inclusão de zircão e apatita. Os contatos com os minerais félsicos são irregulares, mas com biotitas são retos. B) Anfibólio cálcico de cor de pleocroísmo em tons marrons, sudidiomórfico e de granulação fina, com contatos retos com biotita e irregulares com minerais félsicos. Possui inclusões de apatita, zircão e óxidos de Fe-Ti. Não apresenta sinais de zoneamento evidente. Os pontos vermelhos correspondem às análises pontuais feitas com WDS.

O anfibólio cálcico da amostra PBs02 apresenta $^{B}Ca/B(Ca + Na) \geq 0,75$ (0,87-0,92) e $0,56 \leq \#Mg \leq 0,61$ e corresponde à pargasita e tschermakita na classificação de Leake *et al.*, 1997 ou pargasita (subordinadamente magnésio hornblenda) na classificação Hawthorne *et al.*, 2012 (Figura 4.11). De fato, as análises obtidas são

bem similares às análises de pargasitas típicas, conforme compiladas por Deer *et al.*, 1997, (Figura 4.13).

Figura 4.13 Diagramas catiônicos ilustrando as variações químicas nos anfibólios cálcicos (Extraído de Deer *et al.* (1997). Tschermakita (T), Pargasita (P), Hornblenda (H), Edenita (E) e Sadanagaita (S)

Figura 4.14. Variação do Al total e do Si na fórmula estrutural em dependência do método de cálculo da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Figura 4.15 Variação do Na no sitio A no anfibólio em dependência do método de cálculo da razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

As composições do anfibólio, considerando os valores máximos de Fe^{3+} , estão próximos às correlações obtidas por Vyhnał *et al.*, 1991 para testar as substituições acopladas em anfibólios cálcicos. A homogeneidade geral do anfibólio analisado não permite avaliar adequadamente a importância dos vetores de substituição propostos por estes autores (Figura 4.16), de qualquer forma estes diagramas sugerem que as substituições de tipo CANT ($\text{M}^4\text{Ca} + \text{Al}^{\text{VI}} = \text{M}^4\text{Na} + \text{Ti}$) e hastingsítica-pargasítica ($\text{A}_{\square} + 2\text{Si} + \text{Mg} = \text{A}_{\text{Na}} + 2\text{Al}^{\text{IV}} + (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{\text{VI}})$) parecem dominar em relação as substituições tschermakita ($2\text{Si} + 2\text{Mg} = 2\text{Al}^{\text{IV}} + 2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{\text{VI}})$) e edenítica ($\text{A}_{\square} + \text{Si} = \text{A}_{\text{Na}} + \text{Al}^{\text{IV}}$).

Figura 4.16 Diagramas ilustrando alguns dos mecanismos de substituição Al^{IV} em anfibólios de rochas graníticas. Linhas de regressão Vyhna *et al.*, 1991. Actinolita (A), Edenita (E), Tschermakita (T), Ferric-Tschermakita (FT), Al-Tschermakita (AT), Pargasita (P). Os dados de química mineral dos anfibólios cálcicos da amostra BPs02 sugerem substituições acopladas tipo CANT (4) e hastingsita-pargasita (1) por um aumento do M^4Na -Ti e Al^{IV-A} (Na+K). Esta última substituição é constatada pela entrada do Fe^{3+} e Al^{VI} , ou seja, substituições tipo hastingsita (2) e pargasita (3), respectivamente.

4.3.3. Biotita

A fórmula do grupo das micas pode ser escrita de forma simplificada como: $I M_{2-3} \square_{1-2} T_4 O_{10} A_2$, em que:

I = Cs, K, Na, NH_4 , Rb, Ba, Ca

M = Li, $Fe^{3+, 2+}$, Mg, $Mn^{2+, 3+}$, Zn, Al, Cr, V, Ti

$\square$ = vacancia

T = Be, Al, B, Fe^{3+} , Si

A = Cl, F, OH, O (oxy-micas)

Estruturalmente, micas são filossilicatos que consistem em uma folha octaédrica (Os) intercalada entre duas folhas tetraédricas (Ts) e entre elas existem cátions de ligação (I), com uma sequência do tipo I-Ts-Os-Ts-I-Ts-Os-Ts... (Rieder *et al.*, 1998). As micas podem ser quimicamente bem complexas e, em dependência do cátion de ligação I, são subdivididas em micas verdadeira ($I^{1+} \geq 50\%$), micas quebradiças ($I^{2+} > 50\%$) e *interlayer-deficient mica* ($0.65 \leq I < 0.85$ apf). Também podem ser divididas em dioctaédricas ($M < 2.5$ apf) ou trioctaédricas ($M \geq 2.5$ apf) (e.g., Fleet *et al.*, 2003; Rieder *et al.*, 1998). A biotita é uma mica trioctaédrica sem Li, com

composições intermediárias entre as séries de soluções sólidas definidas pelos membros finais annita-flogopita $K(Fe^{2+},Mg)_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ e siderofilita-eastonita $K(Fe^{2+},Mg)_2AlAl_2Si_2O_{10}(OH)_2$ (e.g., Fleet *et al.*, 2003; Rieder *et al.*, 1998).

Dados quantitativos e respectivas proporções catiônicas para biotitas da amostra BPs02 são sumarizados na Tabela 4.6. As biotitas da amostra BPs02 apresentam composição intermediária entre os membros finais annita e flogopita, no intervalo $Ann_{43}Phl_{57}$ – $Ann_{48}Phl_{52}$, com quantidades relativamente baixas de Al^{VI} (máximo 0,16 apfu), ou seja, as contribuições das moléculas de siderofilita-eastonita são muito restritas (Figura 4.18). De acordo com os diagramas discriminantes propostos por Abdel-rahman, 1994 e Nachit *et al.*, 2005 as composições obtidas são típicas de biotitas magmáticas primárias de suítes cálcio-alcálinas orogênicas.

As duas gerações de biotita contrastadas ao microscópio petrográfico (cf item 4.2) apresentam assinaturas geoquímicas distintas: a biotita de primeira geração, associada a anfibólio, óxidos de Fe-Ti e minerais acessórios, com dimensões maiores, é algo mais pobre em Ti e apresenta tendências de variação de Al^{VI} e $K/(K+Na)$ positivas em relação ao parâmetro mg#, enquanto a biotita de segunda geração, de granulação fina e associadas aos minerais félsicos, são mais ricas em Ti e apresentam as mencionadas tendências de variação opostas. Acredita-se, com base na petrografia, que a biotita intercrecida com anfibólio apresente a mesma assinatura da biotita de segunda geração.

Figura 4.17. Imagens em luz plano polarizada e elétrons retroespalhados de biotitas da amostra BPs02. A) Biotita de primeira geração, associada a anfibólio e allanita, com contatos retos, tabular e sem zoneamentos fortemente marcados. B) Agregados de biotita de primeira geração com inclusões de quartzo e apatita. C) Biotita de segunda geração, de granulação fina e associada aos minerais félsicos.

Figura 4.18. Diagrama de classificação das biotitas (Guidotti, 1984) A) Membros Finais; B) detalhe do diagrama A. Círculos cheios = biotitas 2G; quadrados cheios = biotitas primeira geração, verde = análises de borda, morado = análises de núcleo; losango laranja = biotitas intercrecidas com os anfibólios.

Figura 4.19. Variação geoquímica das biotitas da amostra do Granito Bragança Paulista. A) Diagrama Ti vs #Mg; B) Diagrama K/(K+Na) vs #Mg. Legenda igual que a figura 4.18.

As principais substituições catiônicas observadas em biotitas podem ser sumarizadas como segue (e.g., Abrecht e Hewitt, 1988; Dymek, 1983; Fleet *et al.*, 2003):

Figura.4.20. Diagramas catiônicos para biotitas da amostra BPs02 para exame das substituições mais típicas. A) Substituição simples do Fe^{2+} e Mg; B) Substituição Al-Tschermakita; C) Substituições acopladas do titânio e Al^{IV} ; D) Substituição do titânio-vacancia. Linhas amarelas representam os vetores representativos das substituições ideais.

Assim como no caso do anfibólio da amostra do Granito Bragança Paulista estudada, as duas gerações de biotita não apresentam variações composicionais de monta, o que torna mais difícil examinar as possíveis substituições catiônicas envolvidas. Em geral, os dados sugerem que Ti entra na estrutura principalmente pela substituição da equação 4-4, o que explicaria as maiores concentrações destes elementos para as variedades mais ricas no componente annítico. Da mesma forma

que no caso do anfibólio, nas biotitas a substituição tschermakítica não parece ser relevante.

4.3.4. Óxidos de Fe-Ti

Os óxidos de Fe-Ti na amostra estudada estão representados por Ilmenita, ulvoespinélio, magnetita e hematita. Dados químicos pontuais são apresentados na Tabela 4.7 a Tabela 4.9. Na Figura 4.22 as composições destas fases, expressas em forma molecular, são representadas no diagrama $R^{2+}\text{-Ti}^{4+}\text{-M}^{3+}$, onde $R^{2+}=\text{FeO}+\text{MnO}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{ZnO}$, $\text{Ti}^{4+}=\text{TiO}_2+\text{SiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{M}^{3+}=\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$. Em geral, a análise sob o microscópio de luz refletida, bem como em imagens BSE, sugerem que existem duas associações principais destes minerais, denominadas I e II, como detalhado a seguir.

A associação I (Figura 4.21) ocorre como grãos xenomórficos, compostos por uma matriz de ilmenita ($\text{Ilm}_{88-90}\text{Hem}_{5-8}\text{Pph}_{2-3}\text{Gk}_{1-2}$) com lamelas de hematita (Hem_{100}) que apresenta quantidades inferiores a 1,3 e 1,6 wt% de FeO e TiO_2 , respectivamente (Tabela 4.7 a Tabela 4.8). Esta associação apresenta também lamelas mais ou menos sinuosas de titanomagnetita ($\text{Usp}_{26-35}\text{Mag}_{74-65}$) que, por sua vez, apresenta exsoluções na forma de gotas alongadas e sinuosas de ilmenita ($\text{Ilm}_{67-87}\text{Hem}_{9-31}\text{Pph}_{2-3}\text{Gk}_{0-2}$). Em geral todas as lamelas encontram-se mais ou menos isoorientadas nos grãos hospedeiros.

A associação II (Figura 4.21) ocorre como grãos compostos por uma magnetita praticamente pura (Mag_{100}) associados a grãos de ilmenita ($\text{Ilm}_{78-86}\text{Hem}_{4-12}\text{Pph}_{7-8}\text{Gk}_{1-2}$). Esta última contendo exsoluções na forma de gotas mais ou menos sinuosas e muito finas (até ca. $2\mu\text{m}$) de titanomagnetita ($\text{Usp}_{27-31}\text{Mag}_{73-69}$). Esta última fase apresenta exsoluções diminutas de ilmenita, para a qual apenas uma análise pontual ($\text{Ilm}_{80}\text{Hem}_{11}\text{Pph}_8\text{Gk}_2$) pode ser obtida.

Em geral as ilmenitas da associação II apresentam conteúdos menores da molécula pirofanita ($\geq 7,2$ moles) quando comparadas as ilmenitas da associação I ($\leq 3,2$ moles). As ilmenitas de ambas associações possuem baixos conteúdos de SiO_2 e Nb_2O_5 , $<0,10$ e $<0,23\text{wt\%}$, respectivamente, e não foram encontradas diferenças entre as duas associações nestes óxidos.

Figura 4.21. Imagens BSE de óxidos de Fe-Ti da amostra BPs02. A) Textura geral da associação I: notar a presença de uma matriz hospedeira de ilmenita (cinza médio escuro) com lamelas isororientadas de titanomagnetita (cinza médio claro) e hematita (cinza claro); B) Detalhe da associação I, destacando exsoluções de titanomagnetita alongado (cinza médio claro) que a sua vez contém exsoluções de ilmenita, as quais, estão abrindo e conectando-se à ilmenita hospedeira (seta azul). C) Textura geral da associação II. Observar dois grãos, um de magnetita (cinza claro) e outros de ilmenita hospedeira (cinza médio escuro) com lamelas pequenas em formato de gota sinuosas de titanomagnetita (cinza médio claro); D) Detalhe da ilmenita hospedeira (cinza médio escuro) da associação II destacando exsoluções de titanomagnetita isororientado e sinuoso (cinza médio claro). Em vermelho, pontos de análises pontuais de WDS de ilmenita hospedeira.

As relações entre as fases minerais opacas observadas e respectivas composições químicas, permitem, com apoio da literatura (e.g., Lindsley e Banerjee, 1991), permitem extrair algumas inferências mais simples.

Uma interpretação possível, de acordo com os dados destes autores considera que, originalmente havia titanomagnetita, a qual oxidou para ilmenita e magnetita pobre em Ti, compatível com as descrições petrográficas, que podem ser equacionadas na forma:

Está interpretação é fortalecida com ocorrências de ilmenita rica em MnO (>0.57 wt%) formada por oxi-exsolução (Fuhrman *et al.*, 1988). Portanto é possível que a associação II seja uma fase mais avançada de oxidação da associação I. Deste modo os cristais de titanomagnetita seriam restos do mineral cristalizado a partir do magma (ulvoespinélio primário), ou seja, ele é um óxido de Fe-Ti que não completou totalmente a reação da equação 4.6, e as ilmenitas e magnetitas seriam os produtos.

Figura 4.22. Representação dos dados químicos dos óxidos de Fe-Ti da amostra BPs02 no diagrama ternário R^{2+} - T^{4+} - M^{3+} , em proporções moleculares (ver texto acima). Destacam-se as soluções sólidas ideais entre ilmenita-hematita e ulvoespinélio-magnetita.

4.4. Alguns aspectos geoquímicos de rocha total

Apresenta-se neste item uma caracterização da geoquímica de rocha total da amostra de partida BPs02; cujos resultados analíticos são sumarizados na Tabela X. Para tanto e para contextualizar essa amostra no seu ambiente magmático regional, dados geoquímicos disponíveis na literatura para as Suítes Bragança Paulista e Salmão (Campos Neto *et al.*, 1984; Wernick *et al.*, 1984) ou, os denominados alternativamente, magmatismos Socorro I e Socorro II (Artur *et al.*, 1993) foram compiladas, sendo apresentado e discutido todo o conjunto disponível. Merece ser

ressaltado que parte do conjunto compilado parece revelar alguns problemas, seja de representatividade amostral (e.g., valores de K₂O comparativamente bem altos, o que pode estar associado à amostras com acúmulo físico de megacristais de feldspato alcalino), ou alternativamente, seja mesmo de ordem analítica (e.g., algumas amostras da Suíte Salmão apresentam caráter peralcalino, o que naturalmente não corresponde com a realidade, uma vez que esta suíte é constituída de biotita granitos).

Tabela.4.2. Dados geoquímicos (elementos maiores e menores, em % em peso de óxidos, e traços, em ppm) para a amostra BPs02 e respectiva norma CIPW, calculada considerando-se uma razão Fe₂O₃/(FeO/ Fe₂O₃)= 0,26 Lol = perda ao fogo.

SiO₂	62,89	Li	22,5	La	102
TiO₂	1,02	Be	3,63	Ce	161
Al₂O₃	15,46	Sc	8,61	Pr	16,8
Fe₂O₃ (T)	5,16	V	79	Nd	62,5
MnO	0,09	Cr	68,1	Sm	9,96
MgO	1,96	Co	11,2	Eu	2,26
CaO	3,79	Ni	10,3	Gd	8,42
Na₂O	3,28	Cu	18	Tb	1,06
K₂O	4,24	Zn	87,7	Dy	4,93
P₂O₅	0,36	Ga	21,7	Ho	0,88
Lol	0,72	Rb	154	Er	2,37
Total	98,96	Sr	687	Tm	0,29
Q	16,24	Y	25,1	Yb	1,96
Or	25,06	Zr	303	Lu	0,27
Ab	27,75	Nb	16,1	Hf	8,44
An	14,94	Mo	0,96	Ta	1,03
Di	1,27	Cd	0,12	W	3,37
Hy	7,85	Sn	3,15	Pb	29,2
Mt	1,73	Sb	0,03	Bi	0,07
Il	1,93	Rb	154	Th	13,9
Ap	0,84	Cs	1,4	U	1,1
Total	97,61	Ba	1381		

Na Figura 4.23 são sumarizados alguns diagramas de tipo Harker para ilustrar as variações dos principais óxidos em função da sílica, para ressaltar o caráter geoquímico mais primitivo e o espectro mais expandido da Suíte Bragança Paulista, com ca. 55 ≤ SiO₂ (% em peso) ≤ 70, quando comparada com a Suíte Salmão, com ca. 70 ≤ SiO₂ (% em peso) ≤ 76. Entre as tendências de variação dos principais óxidos

que seguem padrões típicos para suítes cálcio-alcalinas, merece destaque a tendência do Al_2O_3 , que diminui de forma mais ou menos regular com o aumento de SiO_2 , uma característica associada a diminuição da quantidade modal de minerais máficos portadores de Al, particularmente biotita. As amostras da Suíte Bragança Paulista são tipicamente metaluminosas, com $0,82 \leq \text{ASI} \leq 1,02$ e, no conjunto compilado apenas uma amostra mais diferenciada é marginalmente peraluminosa.

A amostra BPs-02 de interesse, com $\text{SiO}_2 = 62,9$ (% em peso), é representativa das composições intermediárias (médias) observadas para a Suíte Bragança Paulista/magmatismo Socorro I e apresenta assinaturas petrográficas e geoquímicas similares para os demais óxidos.

As tendências de variação de K_2O em função de SiO_2 são representadas na Figura 4.25 com limites dados por Le Maitre, (2002) para separar as séries cálcio-alcalinas de baixo, médio e alto K, ressaltando o caráter de alto K da Suíte Bragança Paulista. De acordo com as classificações de Frost et al., (2001), esta suíte se enquadra nos grupos dos granitos magnesianos ($0,51 \leq \text{fe\#} \leq 0,78$) cálcio-alcalinos a álcali-cálcicos (Figura 4.25). Merece ser destacado que os valores $\text{FeO}^T / (\text{FeO}^T + \text{MgO})$ são relativamente mais elevados dos encontrados normalmente em batólitos graníticos associados a margens continentais ativas.

As normas CPIW foram plotadas nos diagramas ternários Ab-An-Or e Ab-Qt-Or na Figura 4.24. No primeiro observa-se que a como alguns dados apresentam diferentes *trends* entres os diferentes autores, sugirindo problemas analíticos e/ou de amostragem, mas em geral, Socorro I é mais cálcico. No segundo diagrama observa-se que Socorro II esta no campo do quartzo e Socorro II.

Figura 4.23. Diagramas de variação Harker que separa geoquimicamente as associações Socorro I (verde) e II (azul). A) SiO₂ Vs Al₂O₃, B) SiO₂ vs TiO₂, C) SiO₂ vs MgO, D) SiO₂ vs FeO_T, E) SiO₂ vs CaO, F) SiO₂ vs P₂O₅. Quadrados cheios=Wernick et al., (1984), triângulos cheios=Campos Neto et al., (1984), círculo cheio vermelho BPs02.

Figura 4.24. Diagramas ternários com as composições normativas CPIW do magmatismo Socorro I e II. A) Diagrama Ab-An-Or B) Diagrama Ab-Qt-Or. Legenda igual à Figura 4.23.

Os padrões dos elementos traços analisados para a amostra BPs02 são representados em diagrama multielementar normalizado na Figura 4.26A. O padrão observado é típico de rochas cálcio-alcálinas intermediárias classicamente associadas a ambientes de subdução (e.g., Rollinson, 2014), com destaque para as anomalias negativas bem marcadas de Nb e Ta em relação aos elementos de grande raio iônico (Rb, Ba) e os ETRLs. Os padrões para os ETR são representados na Figura 4.26B, em que se plotam também alguns dados da literatura, representativos das suítes Bragança Paulista e Salmão; os valores de SiO₂ (% em peso) das análises são adicionados em cada caso para comparação. O padrão da amostra BPs02 apresenta elevado fracionamento das ETRL sobre as ETRP, com razão $La_N/Yb_N \approx 37$, fracionamento também bem marcado no intervalo das ETRLs ($La_N/Sm_N \approx 6,5$) e mais suave entre as ETRPs ($Gd_N/Yb_N \approx 3,6$) e é caracterizado por anomalia negativa de Eu leve, com $(Eu/Eu^*) = 0,75$. Os padrões disponíveis para as suítes Bragança Paulista e Salmão são bem variáveis, mas apresentam em comum razões La_N/Yb_N relativamente elevadas e, com apenas uma exceção, anomalias leves de Eu.

Figura 4.25. Tipos geoquímicos de granitoides segundo Frost *et al.*, (2001), A) SiO_2 vs $\text{FeOt}/(\text{FeOt} + \text{MgO})$, B) Gráfico $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ vs SiO_2 , C) Índice de Saturação de alumina vs Álcalis. D) Diferenciação da série cálcio-alcalina alto, médio e baixo-K (Le Maitre, 2002). Legenda igual à Figura 4.23.

Em relação à ambientação do magmatismo granítico, as Suítes Bragança Paulista e Salmão correspondem, respectivamente, aos ambientes de soerguimento pós-colisional e sin-colisional de acordo com a nomenclatura de Batchelor e Bowden (1985), enquanto que na nomenclatura de Pearce *et al.* (1984), derivada no diagrama Rb vs $\text{Y} + \text{Nb}$ (Figura 4.27), estas rochas seriam representativas de granitos de arcos vulcânicos e/ou intraplaca e de arco vulcânico e/ou sin-colisionais, respectivamente. Vale a pena mencionar que, neste último diagrama, as amostras de ambas as suítes Bragança Paulista e Salmão plotam, em geral, bem próximas aos limites sugeridos

para as rochas graníticas colocadas em ambientes de arco vulcânico, sin-colisionais e intraplaca, uma característica relativamente comum das associações cálcio-alcalinas de alto K.

Figura 4.26. A: diagrama multielementar representativo da amostra BPs02, normalizado ao manto primitivo. B: padrões de elementos terras raras para a amostra BPS02 e amostras representativas das suites Bragança Paulista (verde) e Salmão (azul), normalizados ao condrito. Fatores de normalização de McDonough e Sun (1995). Símbolos como na Figura 4.23.

Figura 4.27. Diagrama Rb vs Y+Nb (ppm) para discriminação de ambientes tectônicos de Pearce *et al.*, (1984).

4.5. Condições de cristalização

A associação mineral observada na amostra BPs02 aliada aos dados geoquímicos em rocha total e em fases minerais permite analisar alguns aspectos relativos às condições de cristalização do magma original, como detalhado a seguir. Vale a pena destacar que, dada a representatividade da amostra selecionada, boa parte das inferências aqui extraídas, com as limitações naturais dos métodos empregados tais como discutidas, entre muitos outros, por Anderson *et al.*, 2008 podem ser totais ou parcialmente estendidas para o magmatismo que originou a Suite Bragança Paulista.

Neste trabalho apresentam-se algumas inferências para pressão litostática, temperaturas de *líquidus* e *solidus* e condições de f_{O_2} , discutidas em maior detalhe a seguir.

4.5.1. Termobarometria baseada no equilíbrio anfibólio-plagioclásio e no conteúdo de Al no anfibólio

Em rochas graníticas, as composições químicas do anfibólio e do plagioclásio coexistente têm sido utilizadas particularmente para estimar as condições de pressão e temperatura de sua cristalização. Em geral, as aplicações termométricas têm sido bem aceitas em literatura, mas as barométricas ainda são consideradas com alguma cautela (e.g., Erdmann *et al.*, 2014).

Modelos termométricos, baseados na coexistência anfibólio-plagioclásio, apoiados por dados experimentais e termodinâmicos foram desenvolvidos para o cálculo da temperatura de cristalização, inicialmente por Blundy e Holland, 1990, que calibraram as reações de substituição:

e

e obtiveram uma equação de equilíbrio que permite determinar a temperatura em função da composição do anfibólio-plagioclásio e a pressão litostática, na forma:

$$T = \frac{0,677P - 48,98 + Y}{-0,0429 - 0,008315 \ln K} \quad \text{Eq. 4.9}$$

em que,

$$K = \left(\frac{Si - 4}{8 - Si} \right) X_{Ab}^{Plg}$$
$$Y = 0 \text{ para } X_{Ab} > 0,5; Y = -8,06 + 25,5(1 - X_{Ab})^2 \text{ para } X_{Ab} < 0,5$$

e Si é o número de átomos por fórmula, calculado com um fator de partição do $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ médio entre 13eCNK e 15eNK; P é a pressão em Kbar e T a temperatura em K. Esta equação pode ser aplicada, segundo os autores, para rochas em que o plagioclásio apresenta teor de anortita molecular menor que 92 e o anfibólio cálcico

apresenta valores de Si inferiores a 7,8 Si apf. A incerteza estimada para a temperatura calculada é de $\pm 75^\circ\text{C}$ para rochas equilibradas entre $500^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}$.

Posteriormente, os mesmos autores Holland e Blundy, 1994, baseados em interações não-ideais, nas propriedades termodinâmicas de anfibólios cálcicos e dados experimentais disponíveis, calibraram para a reação edenita + 4quartzo = tremolita + albita (A), o equilíbrio dado por:

$$T_A = \frac{-76,95 + 0,70P + Y_{Ab} + 39,4X_{Na}^A + 22,4X_K^A + (41,5 - 2,29P)X_{Al}^{M2}}{-0,0650 - R \ln \left(\frac{27X_{Si}^A X_{Ab}^{T1} X_{Al}^{plg}}{256X_{Na}^A X_{Al}^{T1}} \right)} \quad \text{Eq. 4.10}$$

em que:

$$Y_{Ab} = 0 \text{ para } X_{Ab} > 0,5$$

$$Y_{Ab} = 12(1 - X_{Ab})^2 - 3kJ \text{ para } X_{Ab} < 0,5$$

e, para a reação edenita + albita = richterita + anortita (B):

$$T_B = \frac{78,44 + Y_{Ab-An} - 33,6X_{Na}^{M4} - (66,8 - 2,92P)X_{Al}^{M2} + 78,5X_{Al}^{T1} + 9,4X_{Na}^A}{0,0721 - R \ln \left(\frac{27X_{Na}^{M4} X_{Si}^{T1} X_{An}^{plg}}{64X_{Ca}^{M4} X_{Al}^{T1} X_{Ab}^{plg}} \right)} \quad \text{Eq. 4.11}$$

em que:

$$Y_{Ab-an} = 3kJ \text{ para } X_{Ab} > 0,5$$

$$Y_{Ab-an} = 12(2X_{Ab} - 1)^2 + 3kJ \text{ para } X_{Ab} < 0,5$$

com T e P dados em $^\circ\text{K}$ e P em kbar, respectivamente.

O termômetro (A) pode ser aplicado para rochas saturadas ou supersaturadas em sílica enquanto o (B) pode ser aplicado quaisquer rochas. As incertezas destes termômetros são da ordem de $\pm 35\text{-}45^\circ\text{C}$ e. Em geral observa-se que $T_A > T_B$, quando os termômetros são aplicados em rochas não saturadas em sílica, o que tem sido interpretado pelo fato de T_B ser a melhor temperatura de equilíbrio e T_A um *offset* devido à atividade da sílica ser inferior a unidade ($a_{\text{SiO}_2} < 1,0$).

O conteúdo de Al^{T} no anfibólio foi também empregado para estimar as condições de pressão de cristalização e diversos autores propuseram equações

empíricas para tal (e.g., Hammarstrom e Zen, 1986; Schmidt, 1992) no caso de rochas graníticas com associações minerais específicas. Entretanto, a sensibilidade do Al com a temperatura, como demonstrado acima, enfraqueceram os argumentos iniciais destes autores. Uma alternativa para contornar o problema foi sugerida por Anderson e Smith, 1995, ao incorporarem os efeitos devidos à temperatura nas equações prévias, como segue:

$$P = 4,76Al - 3,01 - \left(\frac{T-675}{85} \right) (0,53Al + 0,005294(T - 675)) \quad \text{Eq. 4.12}$$

com P dado em kbar e T em °C. Al é o número de átomos por formula normalizado para 13eCNK e 23O. Segundo os autores, os efeitos da f_{O_2} também devem ser considerados, uma vez que influenciam as substituições catiônicas e o número mg#; assim, indicam que a aplicação desta equação deve ser restrita ao intervalo $0,40 \leq \text{Fe}/(\text{Mg}+\text{Fe}) \leq 0,65$. A incerteza avaliada para este geobarômetro é $\pm 0,6$ kbar.

Mais recentemente, Molina *et al.*, 2015 sugeriram um barômetro baseado na partição Al-Si entre plagioclásio-anfibólio, como segue:

$$P = \frac{8,3144T \ln D_{Al/Si}^{plg/amp} - 8,7T + 23377X_{Al}^{T1} + 7579X_{Ab} - 11302}{-274} \quad \text{Eq. 4.13}$$

em que $D^{plg/amp}_{Al/Si}$ é coeficiente de partição de Al/Si entre o plagioclásio e o anfibólio, X_{Ab} é a fração de albita no plagioclásio, X_{Al}^{T1} é a fração de Al no sitio T1 do anfibólio, P é a pressão em kbar e T a temperatura em K. De acordo com os autores, as incertezas seriam relativamente altas, da ordem de $\pm 1,5 - 2,3$ kbar.

Os diferentes modelos termo-barométricos foram aplicados com os resultados obtidos para borda e núcleo de plagioclásio (e.g., análises 20.6 e 20.3) e anfibólio (análises 1.8 e 1.4) da amostra BPs02, respectivamente, utilizando as planilhas disponibilizadas pelos diversos autores acima mencionados nos sites da *Mineralogical Society of America* e *Lithos*, respetivamente. Na Figura 4.28 são representados em diagrama P vs T os resultados obtidos aplicando-se as formulações discutidas.

Dispersões significativas dos resultados obtidos com os diferentes modelos são destacadas neste diagrama; entretanto nota-se uma convergência das formalizações de Holloway e Wood (1991, temperatura T_B), Anderson e Smith, 1995 e Molina *et al.*,

2015 para valores próximos a ca. 756 (± 45)°C e 5,1 ($\pm 0,6$) kbar. Esta convergência parece sugerir que estes valores sejam mais representativos e os mesmos são adotados como valores preferenciais. É interessante observar por um lado que, ao contrário das demais, as formulações de Blundy e Holland, (1990) e Holland e Blundy, (1994) são muito dependentes da pressão e, por outro, que para temperaturas similares, os modelos de Blundy e Holland, (1990) e Holland e Blundy, (1994, temperatura T_A) resultam em pressões bem mais elevadas, da ordem de 7,5 e 8,5 Kbar, respectivamente.

Figura 4.28. Diagrama ilustrando as variações das pressões estimadas para diferentes temperaturas a partir dos modelos identificados. Ver detalhes no texto.

4.5.2. Temperaturas de saturação de minerais acessórios

O comportamento dos elementos traços em rochas graníticas é determinado essencialmente pela mineralogia acessória (e.g. Hoskin *et al.*, 2000). Os elementos denominados constituintes estruturais essenciais (e.g. Anderson *et al.*, 2008) são aqueles que se concentram em uma única fase mineral, caso típico em granitos de Zr em zircão, P em apatita em variedades metaluminosas e ETRs em monazita em variedades perluminosas. Estes minerais hospedeiros iniciam a cristalização quando os seus componentes químicos alcançam a saturação no magma, um conceito que

permite estimar as denominadas *temperaturas de saturação* destas fases, a partir das concentrações do elemento na fase e na fusão em equilíbrio.

É importante e interessante observar, por um lado, que estas temperaturas são em geral muito pouco dependentes da pressão litostática e, por outro, que elas devem corresponder às temperaturas de *liquidus* da fusão *quando* a fase acessória é a primeira a cristalizar.

O conceito foi inicialmente desenvolvido por Watson e Harrison (1984) para o caso do zircão. Baseados em dados experimentais, estes autores propuseram a seguinte equação de saturação:

$$\ln D_{Zr/melt} = -3,80 - 0,85(M - 1) + \frac{12900}{T(K)} \quad \text{Eq. 4.14}$$

em que a temperatura depende do logaritmo natural do coeficiente de distribuição do Zr entre zircão-fundido ($\ln D_{Zr/melt}$) e de um parâmetro que considera as variações composicionais do sistema ($M = \frac{Na+K+2Ca}{Al\ Si}$, *do fundido*).

Mais recentemente, Boehnke *et al.*, (2013) considerando dados experimentais adicionais, otimizaram o modelo na forma:

$$\ln D_{Zr/melt} = -1,48 - 1,16(M - 1) + \frac{10108}{T(K)} \quad \text{Eq. 4.15}$$

A aplicação de ambos os modelos requer o conhecimento da concentração de Zr no zircão. Assumindo uma concentração estequiométrica de 497644 ppm (e.g. Janoušek, 2006), a temperatura da Equação 4-15 é dada por:

$$T(K) = \frac{10108}{\ln \frac{497644}{Zr} + 1,48 + 1,16(M - 1)}$$

No caso de apatita, de fundamentação e formulação similares, Harrison & Watson (1984) propuseram a seguinte equação:

$$\ln D_p = \frac{8400+26400(SiO_2-0,5)}{T} - 3,1 - 12,4 (SiO_2 - 0,5) \quad \text{Eq. 4.16}$$

em que D_p é coeficiente de distribuição de P entre apatita-fundido e SiO_2 é a fração (em peso) de sílica na fusão e T é dada em K. Neste modelo, é notável que a sílica é o único parâmetro composicional relevante.

Na Figura 4.29 são comparadas as temperaturas de saturação de zircão e apatita obtidas para a amostra BPs02, bem como para as demais amostras da Suíte Bragança Paulista para as quais estão disponíveis dados analíticos. O diagrama destaca que as temperaturas de saturação em apatita, entre 920° e 1130°C, são sempre significativamente mais elevadas que as correspondentes obtida para zircão, entre 530° e 760°C. Outro aspecto relevante está no fato de que a temperatura de saturação de zircão da amostra estudada BPs02 está entre as mais elevadas para a suíte e que alguns valores da literatura são muito baixos, incompatíveis mesmo com temperaturas esperadas para o mínimo granítico; estes fatos, aliados as pequenas diferenças observadas nas temperaturas de apatita reforçam o aspecto inicialmente ressaltado sobre a qualidade de algumas análises prévias.

Na amostra BPs02, a diferença entre as temperaturas de saturação de apatita (ca. 973°C) e de zircão (ca. 755°C) são significativas, da ordem de 200°C. Em princípio, apesar de ser impossível estimar se tal intervalo é real, as informações petrográficas são compatíveis, uma vez que evidenciam que a apatita é relativamente precoce em relação ao zircão na sequência de cristalização.

Figura 4.29. Temperaturas de saturação do zircão (Boehnke *et al.*, 2013) vs apatita (Watson e Harrison, 1984) para a suíte Bragança Paulista/magmatismo Socorro I e para a amostra BPs02 estudada.

4.5.3. Temperaturas de *liquidus*

Temperaturas de *liquidus* podem ser estimadas a partir de composições químicas da rocha original através de modelos termodinâmicos, como por exemplo o Rhyolite-MELTS (Ghiorso e Gualda, 2015) e/ou formulações empíricas, como a desenvolvida por Molina *et al.* (2015). Naturalmente, tais estimativas somente fazem sentido quando as rochas amostradas representam, *de fato*, *liquidus* reais. Estes últimos autores propuseram a seguinte equação:

$$T (^{\circ}C) = 107 \ln X_{Mg}^{liq} - 108 \ln \left[\frac{X_{Ca}^{liq}}{X_{Ca}^{liq} + X_{Al}^{liq}} \right] + 1184 \quad \text{Eq. 4.17}$$

em que X_N^{liq} é a fração do cátion N (Mg, Ca, Al) no líquido.

O modelo Rhyolite-MELTS, considerando-se as condições f_{O_2} estimadas (cf. item seguinte), resulta em temperaturas de *liquidus* próximas a 1150°C, enquanto para o segundo modelo uma temperatura de 985°C foi calculada. O primeiro valor está significativamente acima das temperaturas de saturação de apatita estimadas para o sistema. O modelo de Molina *et al.* (2015) é muito similar a esta temperatura de saturação.

4.5.4. Fugacidade do Oxigênio

As composições de óxidos de Fe-Ti em equilíbrio podem fornecer informações relevantes das condições de f_{O_2} e da temperatura de equilíbrio, um método denominado oxi-termometria. O equilíbrio titanomagnetita-ilmenita, no sistema Fe-Ti-O, foi estudado inicialmente por Lindsley (1963) e desde então melhorado e otimizado com dados termodinâmicos e experimentais mais precisos (e.g., Buddinton e Lindsley, 1964; Carmichael e Nicholls, 1967; Ghiorso e Sack, 1991; Lindsley e Banerjee, 1991; Sauerzapf *et al.*, 2008).

O modelo e as formulações apresentadas por Sauerzapf *et al.* (2008), consideram um sistema composicional mais completo (Fe-Ti-Al-Mg-Mn-O) que permite analisar a influência dos demais elementos químicos relevantes e apresentam um *dataset* mais atualizado e completo, razão pela qual foi o método aqui empregado.

O oxi-termômetro está baseado na influência da temperatura sobre o vetor de substituição $[\text{Fe}^{2+}]_1[\text{Ti}^{4+}]_{-1} \leftrightarrow [2\text{Fe}^{3+}]$ nos óxidos de Fe-Ti, de acordo com a reação:

enquanto que o oxi-barômetro está baseado de acordo com a reação:

As fugacidades neste trabalho foram estimadas com apoio da planilha *jpet-sep-07-0114-File021.xls* dos referidos autores. Foram consideradas as composições das ilmenitas internas (exsoluções na titanomagnetita) e externas (hospedeiras) e da titanomagnetita encontrados nas duas associações de óxidos de Fe-Ti diferenciadas. Os erros estimados do modelo são $\pm 70^\circ\text{C}$ para a temperatura e ± 0.4 unidades log para a f_{O_2} .

Figura 4.30. Condições de temperatura e fugacidade do oxigênio para as associações petrográficas dos minerais de ferro-titânio da amostra BPs02. Observa-se como a associação II e a associação I se sobrepõem num intervalo de temperatura e próximas do *buffer* NNO e somente o equilíbrio entre titanomagnetita e com exsoluções de ilmenita da associação I são de maior temperatura (ca. 910°C) e condições mais oxidantes ($\Delta\text{NNO} + 1,4$). Os dados foram plotados junto com as curvas dos *buffers*. IW, ferro-wüstite, $2\text{Fe} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{FeO}$; MW, wüstite-magnetita, $6\text{FeO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$; MI, ferro-magnetita, $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$; FMQ, fayalita-magnetita-quartzo, $3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_4 + 3\text{SiO}_2$; NNO, níquel-óxido de níquel, $2\text{Ni} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NiO}$; MNO, $6\text{MnO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4$; MH, magnetita-hematita, $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$; MMO, $4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 6\text{Mn}_2\text{O}_3$.

Os resultados são sumarizados na Figura 4.30. O diagrama mostra que as composições das titanomagnetitas e da ilmenita interna das duas associações possuem em geral temperaturas e f_{O_2} mais elevadas, comparadas com as obtidas o equilíbrio com ilmenitas externas. A associação II (interna e externa) e a associação I (externa) descritas estão no mesmo intervalo T- $\log(f_{O_2})$, que possivelmente correspondem a um processo de reequilíbrio pós-magmático a menores temperaturas. Portanto, a análise dos dados permite sugerir que as condições de cristalização da amostra BPs02 foram próximas a 910°C sob valores de $\log(f_{O_2})$ de ca. -10.3 ou, expressas relativamente ao *buffer* Ni-NiO, $\Delta NNO +1,4$, registrada pela oxidação de titanomagnetita primária exsolvendo ilmenita (relativamente rica em pirofanita) com posterior nucleação de cristais (hospedeiro), que incluem restos de titanomagnetita. Assim a intensidade poderia ser relacionada com o conteúdo de pirofanita, que é maior na associação II (cf. item 4.3.4).

Tabela 4.3. Análises WDS dos feldspatos alcalinos da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em wt%.

Análise	18.1	18.2	18.3	18.4	18.5	18.6	18.7	18.8	18.9	18.10	18.11	18.12	18.13	18.14	18.15	18.16	18.17	18.18	18.19
SiO ₂	64,81	65,17	64,55	64,43	64,43	64,47	65,12	64,83	64,55	64,84	64,42	64,40	64,33	66,27	68,47	67,14	64,98	64,38	64,70
TiO ₂	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,06	0,02	0,05	0,06	0,01
Al ₂ O ₃	19,17	19,23	19,05	19,09	18,95	19,13	19,76	18,78	18,90	19,22	19,33	19,05	18,84	19,12	20,26	19,68	18,97	19,07	18,92
Fe ₂ O ₃ (T)	0,04	0,02	0,07	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08	0,06	0,07	0,02	0,03	0,08	0,00	0,05	0,06	0,07	0,09	0,04
MnO	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,67	0,60	0,63	0,63	0,57	0,69	0,32	0,34	0,53	0,55	0,76	0,64	0,50	0,14	0,02	0,16	0,38	0,46	0,42
CaO	0,05	0,11	0,08	0,04	0,05	0,02	0,64	0,02	0,00	0,12	0,09	0,04	0,04	0,02	0,34	0,29	0,02	0,27	0,28
SrO	0,15	0,14	0,24	0,20	0,17	0,20	0,16	0,07	0,16	0,15	0,21	0,19	0,05	0,04	0,02	0,09	0,09	0,09	0,15
Na ₂ O	1,05	2,28	1,86	0,87	1,06	1,18	3,69	0,87	0,66	2,24	0,88	0,69	0,59	3,79	10,93	7,64	0,75	2,38	2,14
K ₂ O	14,79	13,15	13,65	15,24	14,68	14,55	10,59	15,26	15,57	13,04	14,99	15,29	15,67	10,83	0,17	5,13	15,40	12,99	13,12
Total	100,77	100,72	100,16	100,60	99,98	100,31	100,38	100,26	100,45	100,23	100,71	100,38	100,14	100,22	100,33	100,21	100,71	99,79	99,77
Formula estrutural com base em 32O																			
Si	11,889	11,889	11,879	11,869	11,903	11,879	11,804	11,941	11,908	11,879	11,849	11,884	11,903	11,979	11,908	11,917	11,922	11,855	11,906
Al	4,145	4,135	4,132	4,145	4,126	4,154	4,222	4,077	4,109	4,150	4,190	4,143	4,108	4,073	4,153	4,117	4,102	4,139	4,103
Ti	0,000	0,000	0,003	0,004	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004	0,000	0,008	0,003	0,007	0,008	0,002
Fe ³⁺	0,006	0,003	0,010	0,009	0,008	0,010	0,012	0,011	0,008	0,009	0,002	0,004	0,011	0,000	0,006	0,009	0,009	0,013	0,005
ΣT	16,039	16,027	16,025	16,026	16,037	16,043	16,040	16,029	16,025	16,039	16,041	16,036	16,027	16,052	16,074	16,046	16,039	16,015	16,016
Mn	0,004	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,001	0,000	0,003	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003	0,001	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
Sr	0,016	0,015	0,025	0,021	0,019	0,021	0,017	0,008	0,017	0,016	0,022	0,020	0,006	0,004	0,002	0,009	0,010	0,010	0,015
Ba	0,048	0,043	0,045	0,045	0,041	0,050	0,023	0,025	0,039	0,039	0,055	0,046	0,036	0,010	0,002	0,011	0,027	0,033	0,030
Na	0,375	0,806	0,664	0,310	0,378	0,421	1,297	0,312	0,237	0,796	0,315	0,248	0,213	1,328	3,685	2,629	0,266	0,850	0,764
Ca	0,011	0,022	0,017	0,008	0,009	0,003	0,124	0,004	0,000	0,023	0,017	0,008	0,008	0,003	0,063	0,054	0,004	0,053	0,055
K	3,461	3,060	3,204	3,581	3,460	3,420	2,449	3,585	3,664	3,048	3,517	3,599	3,699	2,497	0,038	1,162	3,604	3,051	3,080
ΣM	3,915	3,948	3,956	3,970	3,912	3,916	3,909	3,935	3,959	3,924	3,930	3,925	3,962	3,845	3,793	3,866	3,912	3,997	3,944
Σ catiônica	19,954	19,975	19,980	19,996	19,949	19,959	19,949	19,964	19,984	19,963	19,971	19,961	19,989	19,897	19,867	19,912	19,951	20,012	19,960
Membros finais (%mol)																			
An	0,27	0,55	0,42	0,21	0,24	0,08	3,18	0,11	0,00	0,59	0,45	0,21	0,20	0,08	1,67	1,41	0,11	1,34	1,40
Ab	9,63	20,51	16,89	7,85	9,73	10,81	33,32	7,95	6,02	20,37	8,08	6,37	5,39	34,60	97,29	68,19	6,81	21,31	19,44
Or	88,86	77,84	81,54	90,79	88,96	87,84	62,91	91,31	93,00	78,04	90,07	92,24	93,50	65,06	1,00	30,12	92,37	76,52	78,40
Cn	1,24	1,09	1,15	1,15	1,07	1,27	0,59	0,63	0,98	1,00	1,41	1,18	0,91	0,26	0,04	0,28	0,70	0,83	0,77

Continuação Tabela 4.3

Análise	19.1	19.2	19.3	19.4	19.5	19.6	21.1	21.2	21.3	23.1	23.2	23.3	23.4	23.5	23.6	23.7	23.8	24.4	24.5
SiO ₂	64,44	64,55	64,66	66,88	64,34	67,02	64,42	64,48	64,32	64,64	64,48	64,36	64,38	64,18	66,74	65,37	67,95	64,53	68,06
TiO ₂	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,03
Al ₂ O ₃	19,05	19,03	18,89	19,50	19,06	19,41	19,05	19,23	19,17	19,27	19,08	19,12	19,10	19,46	19,98	19,33	20,20	19,01	20,30
Fe ₂ O ₃	0,06	0,04	0,06	0,04	0,11	0,02	0,06	0,03	0,08	0,08	0,04	0,05	0,03	0,06	0,06	0,06	0,07	0,05	0,03
MnO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
MgO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
BaO	0,61	0,58	0,62	0,32	0,49	0,16	0,61	0,76	0,53	0,62	0,64	0,64	0,78	0,41	0,29	0,54	0,14	0,61	0,17
CaO	0,03	0,01	0,00	0,11	0,26	0,10	0,02	0,04	0,10	0,10	0,04	0,05	0,02	0,47	0,26	0,18	0,21	0,04	0,15
SrO	0,26	0,24	0,12	0,09	0,10	0,08	0,17	0,17	0,20	0,18	0,15	0,15	0,13	0,09	0,09	0,06	0,18	0,18	0,29
Na ₂ O	0,82	0,79	0,69	5,95	2,25	5,65	0,77	1,00	0,90	1,33	0,77	0,98	0,91	1,76	7,81	2,77	11,06	1,01	10,27
K ₂ O	15,21	15,24	15,47	7,91	13,25	7,78	15,38	14,98	14,98	14,60	15,24	14,89	15,03	13,78	5,79	11,96	0,39	15,05	2,04
Total	100,50	100,51	100,51	100,80	99,86	100,24	100,47	100,70	100,27	100,81	100,48	100,25	100,42	100,22	101,03	100,30	100,24	100,48	101,33
Formula estrutural com base em 32O																			
Si	11,881	11,892	11,917	11,931	11,856	11,977	11,882	11,860	11,865	11,855	11,884	11,875	11,875	11,800	11,826	11,901	11,875	11,889	11,854
Al	4,139	4,132	4,103	4,100	4,139	4,088	4,141	4,169	4,168	4,165	4,145	4,158	4,152	4,217	4,173	4,148	4,161	4,128	4,167
Ti	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,001	0,004	0,000	0,004
Fe ³⁺	0,009	0,006	0,008	0,005	0,015	0,003	0,008	0,004	0,011	0,011	0,006	0,006	0,004	0,008	0,008	0,008	0,010	0,008	0,004
ΣT	16,029	16,034	16,028	16,036	16,010	16,071	16,031	16,035	16,044	16,031	16,035	16,040	16,034	16,025	16,007	16,058	16,049	16,024	16,028
Mn	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Mg	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001	0,003	0,000	0,000	0,003	0,002	0,000	0,000
Sr	0,028	0,025	0,012	0,010	0,011	0,008	0,018	0,018	0,021	0,019	0,016	0,016	0,014	0,010	0,009	0,007	0,018	0,019	0,029
Ba	0,044	0,042	0,045	0,022	0,035	0,011	0,044	0,055	0,038	0,044	0,046	0,047	0,057	0,030	0,020	0,039	0,009	0,044	0,012
Na	0,293	0,281	0,247	2,058	0,804	1,958	0,275	0,357	0,321	0,471	0,276	0,351	0,326	0,627	2,683	0,978	3,748	0,361	3,468
Ca	0,007	0,002	0,000	0,020	0,051	0,018	0,005	0,008	0,019	0,019	0,009	0,011	0,005	0,092	0,050	0,035	0,040	0,007	0,027
K	3,577	3,582	3,637	1,800	3,115	1,774	3,619	3,515	3,525	3,416	3,583	3,505	3,536	3,232	1,309	2,778	0,087	3,537	0,453
ΣM	3,952	3,932	3,941	3,910	4,016	3,770	3,960	3,953	3,924	3,969	3,936	3,930	3,940	3,992	4,072	3,840	3,903	3,969	3,989
Σ catiônica	19,980	19,966	19,969	19,946	20,026	19,841	19,991	19,987	19,968	20,001	19,970	19,970	19,974	20,017	20,079	19,898	19,953	19,993	20,018
Membros finais (%mol)																			
An	0,17	0,06	0,00	0,52	1,26	0,49	0,11	0,20	0,48	0,48	0,22	0,27	0,12	2,32	1,23	0,90	1,02	0,18	0,69
Ab	7,46	7,20	6,28	52,77	20,08	52,05	6,98	9,08	8,21	11,93	7,06	8,96	8,30	15,76	66,06	25,54	96,51	9,15	87,57
Or	91,25	91,67	92,58	46,15	77,78	47,16	91,79	89,32	90,33	86,46	91,54	89,58	90,14	81,18	32,22	72,55	2,23	89,55	11,44
Cn	1,12	1,07	1,14	0,57	0,88	0,30	1,11	1,40	0,97	1,12	1,18	1,19	1,44	0,75	0,49	1,01	0,24	1,12	0,30

Continuação Tabela 4.3

Análise	24.9	24.10	25.1	25.6	25.7	25.8	25.9	26.3	26.4	26.5	26.6	27.1	27.2	8.2	8.4	9.1	9.2	10.1	10.2
SiO ₂	64,46	67,82	64,15	64,05	67,77	64,25	63,91	64,51	64,94	64,32	64,32	64,66	64,96	65,03	64,77	64,65	66,54	64,72	64,73
TiO ₂	0,05	0,01	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,09	0,02	0,03	0,00	0,03	0,00	0,01
Al ₂ O ₃	19,08	20,20	19,12	19,05	20,02	19,16	18,98	19,05	19,23	19,04	19,14	19,34	19,25	19,19	19,41	19,32	19,88	19,16	19,18
Fe ₂ O ₃	0,02	0,06	0,05	0,01	0,00	0,07	0,06	0,07	0,08	0,01	0,13	0,05	0,06	0,05	0,00	0,17	0,25	0,11	0,05
MnO	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
MgO	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,59	0,02	0,81	0,77	0,04	0,46	0,50	0,75	0,68	0,83	0,72	0,66	0,76	0,72	0,72	0,76	0,39	0,81	0,61
CaO	0,04	0,27	0,02	0,11	0,14	0,25	0,23	0,00	0,11	0,00	0,09	0,03	0,03	0,06	0,11	0,04	0,16	0,05	0,00
SrO	0,14	0,15	0,17	0,13	0,08	0,13	0,16	0,12	0,19	0,15	0,14	0,19	0,14	0,16	0,23	0,19	0,15	0,19	0,10
Na ₂ O	0,96	11,19	1,17	1,53	10,98	2,30	1,83	0,63	1,42	0,72	1,20	0,77	0,92	0,79	1,17	1,09	6,59	1,00	0,77
K ₂ O	15,15	0,28	14,49	14,14	0,57	12,96	13,75	15,59	14,41	15,37	14,68	15,33	15,12	15,31	14,85	14,87	6,94	15,07	15,41
Total	100,51	100,01	100,01	99,82	99,62	99,62	99,47	100,77	101,09	100,45	100,42	101,05	101,34	101,32	101,30	101,10	100,94	101,11	100,89
Formula estrutural com base em 32O																			
Si	11,874	11,869	11,865	11,859	11,903	11,848	11,850	11,880	11,870	11,882	11,856	11,856	11,871	11,888	11,840	11,846	11,843	11,868	11,882
Al	4,142	4,166	4,168	4,157	4,144	4,164	4,148	4,135	4,143	4,145	4,158	4,180	4,146	4,135	4,182	4,172	4,170	4,141	4,149
Ti	0,007	0,001	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,002	0,000	0,000	0,000	0,013	0,003	0,005	0,000	0,004	0,000	0,001
Fe ³⁺	0,003	0,008	0,006	0,002	0,000	0,010	0,009	0,010	0,010	0,001	0,017	0,007	0,008	0,006	0,000	0,023	0,034	0,015	0,007
ΣT	16,026	16,044	16,043	16,021	16,051	16,026	16,011	16,030	16,025	16,028	16,031	16,043	16,037	16,032	16,027	16,041	16,052	16,025	16,039
Mn	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003
Mg	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,005	0,000	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000
Sr	0,015	0,016	0,018	0,014	0,008	0,014	0,017	0,013	0,020	0,016	0,015	0,021	0,015	0,017	0,025	0,021	0,016	0,021	0,011
Ba	0,042	0,001	0,058	0,056	0,002	0,033	0,037	0,054	0,048	0,060	0,052	0,047	0,055	0,051	0,052	0,055	0,027	0,058	0,044
Na	0,344	3,797	0,421	0,549	3,739	0,822	0,658	0,224	0,503	0,258	0,427	0,273	0,327	0,279	0,414	0,387	2,274	0,354	0,275
Ca	0,009	0,050	0,003	0,022	0,025	0,049	0,045	0,000	0,022	0,000	0,018	0,005	0,007	0,011	0,021	0,008	0,030	0,009	0,000
K	3,560	0,063	3,419	3,340	0,128	3,049	3,252	3,662	3,360	3,622	3,452	3,586	3,525	3,570	3,463	3,476	1,576	3,525	3,608
ΣM	3,973	3,928	3,921	3,981	3,904	3,970	4,011	3,956	3,958	3,957	3,965	3,937	3,928	3,932	3,976	3,947	3,924	3,969	3,941
Σ catiônica	19,999	19,973	19,964	20,002	19,955	19,996	20,022	19,986	19,983	19,985	19,996	19,980	19,966	19,963	20,003	19,988	19,975	19,993	19,980
Membros finais (%mol)																			
An	0,22	1,28	0,08	0,56	0,65	1,24	1,12	0,00	0,57	0,00	0,45	0,13	0,17	0,28	0,53	0,21	0,77	0,23	0,00
Ab	8,70	97,07	10,79	13,84	96,00	20,80	16,48	5,69	12,79	6,54	10,82	6,98	8,37	7,14	10,48	9,85	58,21	8,97	7,00
Or	90,02	1,62	87,63	84,18	3,28	77,12	81,48	92,93	85,41	91,92	87,41	91,68	90,07	91,26	87,68	88,54	40,33	89,33	91,87
Cn	1,07	0,03	1,50	1,41	0,06	0,84	0,92	1,38	1,23	1,53	1,32	1,21	1,39	1,32	1,30	1,40	0,69	1,47	1,13

Tabela 4.4. Análises WDS dos plagioclásios da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em wt%.

Análise	18.20	18.21	20.1	20.2	20.3	20.4	20.5	20.6	20.7	20.8	20.9	20.10	20.11	22.1	22.2	22.3	22.4	22.5	22.6
SiO ₂	60,24	60,55	60,65	59,85	59,91	60,23	60,45	60,31	60,46	60,13	60,05	60,33	59,99	60,72	60,67	60,15	60,17	60,34	60,18
TiO ₂	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,06	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,04	0,06	0,01	0,04	0,01	0,07	0,01	0,00
Al ₂ O ₃	25,24	25,00	25,45	25,30	25,41	25,28	25,23	24,99	24,98	25,27	25,28	25,36	25,36	25,35	25,20	25,34	25,42	25,48	25,20
Fe ₂ O ₃	0,18	0,08	0,24	0,23	0,22	0,23	0,23	0,16	0,17	0,22	0,21	0,19	0,22	0,15	0,26	0,20	0,23	0,19	0,25
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,00	0,04	0,01	0,00	0,06	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,04	0,08	0,07	0,03	0,00	0,00	0,01
CaO	6,07	6,09	6,28	6,31	6,46	6,24	6,46	6,13	5,92	6,25	6,29	6,34	6,21	6,27	6,27	6,33	6,30	6,50	6,26
SrO	0,14	0,13	0,15	0,15	0,10	0,16	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	0,13	0,14	0,16	0,15	0,12	0,15	0,19	0,19
Na ₂ O	7,77	7,79	7,28	7,40	7,32	7,44	7,43	7,63	7,80	7,41	7,39	7,42	7,32	7,69	7,56	7,49	7,45	7,40	7,51
K ₂ O	0,19	0,18	0,45	0,46	0,47	0,45	0,45	0,35	0,38	0,43	0,46	0,45	0,44	0,22	0,41	0,32	0,46	0,39	0,42
Total	99,84	99,86	100,53	99,71	99,96	100,11	100,46	99,74	99,89	99,89	99,87	100,27	99,78	100,66	100,63	100,01	100,26	100,50	100,03
Formula estrutural com base em 32O																			
Si	10,736	10,784	10,737	10,699	10,686	10,720	10,728	10,765	10,776	10,723	10,715	10,718	10,708	10,742	10,746	10,712	10,697	10,701	10,724
Al	5,301	5,248	5,310	5,330	5,342	5,303	5,277	5,257	5,247	5,311	5,316	5,310	5,335	5,286	5,261	5,319	5,326	5,325	5,293
Fe ³⁺	0,024	0,011	0,032	0,032	0,030	0,030	0,030	0,022	0,022	0,030	0,028	0,026	0,029	0,020	0,035	0,027	0,031	0,025	0,033
Ti	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,008	0,003	0,000	0,002	0,001	0,001	0,005	0,008	0,001	0,005	0,002	0,009	0,001	0,000
ΣT	16,063	16,043	16,082	16,061	16,059	16,062	16,039	16,045	16,048	16,065	16,060	16,059	16,080	16,049	16,046	16,060	16,063	16,052	16,051
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sr	0,014	0,014	0,016	0,016	0,010	0,016	0,018	0,017	0,018	0,017	0,016	0,013	0,015	0,017	0,015	0,013	0,016	0,019	0,020
Ba	0,000	0,003	0,000	0,000	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003	0,006	0,005	0,002	0,000	0,000	0,001
Ca	1,159	1,162	1,191	1,209	1,235	1,190	1,228	1,172	1,131	1,194	1,202	1,207	1,188	1,188	1,190	1,208	1,200	1,235	1,195
Na	2,685	2,690	2,499	2,565	2,532	2,568	2,557	2,641	2,696	2,562	2,557	2,556	2,533	2,638	2,596	2,586	2,568	2,544	2,595
K	0,043	0,040	0,102	0,106	0,106	0,103	0,102	0,080	0,087	0,098	0,106	0,102	0,100	0,049	0,092	0,073	0,105	0,088	0,097
ΣM	3,902	3,909	3,809	3,895	3,887	3,879	3,906	3,910	3,931	3,871	3,883	3,879	3,838	3,898	3,900	3,882	3,889	3,887	3,908
Σ catiônica	19,964	19,952	19,890	19,955	19,946	19,940	19,944	19,955	19,978	19,936	19,943	19,938	19,918	19,947	19,946	19,942	19,952	19,939	19,958
Membros finais (%mol)																			
An	29,82	29,84	31,41	31,16	31,85	30,81	31,59	30,12	28,89	30,98	31,11	31,22	31,06	30,63	30,64	31,22	30,98	31,94	30,75
Ab	69,07	69,06	65,88	66,12	65,31	66,48	65,75	67,84	68,89	66,46	66,13	66,12	66,25	67,97	66,86	66,84	66,30	65,79	66,75
Or	1,11	1,03	2,70	2,72	2,73	2,66	2,63	2,05	2,22	2,55	2,73	2,65	2,62	1,26	2,38	1,88	2,72	2,27	2,48
Cn	0,00	0,07	0,01	0,00	0,10	0,05	0,03	0,00	0,00	0,01	0,03	0,02	0,07	0,15	0,12	0,06	0,00	0,00	0,02

Continuação Tabela 4.4

Análise	24.2	24.7	24.8	25.2	25.5	26.2	27.3	8.1	8.3
SiO ₂	60,88	60,51	60,67	60,48	60,38	60,62	61,13	60,59	60,56
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01
Al ₂ O ₃	25,26	25,26	25,23	25,18	25,23	25,02	25,37	25,49	25,31
Fe ₂ O ₃	0,19	0,15	0,13	0,08	0,10	0,18	0,15	0,16	0,17
MnO	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BaO	0,06	0,05	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,07	0,01
CaO	6,03	6,03	6,16	6,00	6,13	6,15	5,96	6,24	6,20
SrO	0,15	0,16	0,09	0,14	0,11	0,15	0,09	0,10	0,14
Na ₂ O	7,77	7,73	7,80	7,86	7,81	7,72	7,64	7,85	7,61
K ₂ O	0,18	0,17	0,18	0,13	0,14	0,25	0,30	0,15	0,46
Total	100,54	100,06	100,27	99,91	99,95	100,13	100,68	100,65	100,47

Formula estrutural com base em 32O

Si	10,772	10,756	10,760	10,762	10,746	10,775	10,788	10,718	10,738
Al	5,267	5,292	5,274	5,281	5,292	5,241	5,277	5,314	5,289
Fe ³⁺	0,025	0,021	0,017	0,011	0,014	0,024	0,020	0,021	0,023
Ti	0,000	0,000	0,000	0,005	0,002	0,003	0,000	0,000	0,001
ΣT	16,064	16,069	16,051	16,058	16,053	16,043	16,085	16,053	16,052
Mn	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sr	0,016	0,016	0,009	0,015	0,011	0,016	0,010	0,010	0,014
Ba	0,004	0,003	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002	0,005	0,001
Ca	1,143	1,148	1,171	1,144	1,169	1,171	1,127	1,183	1,178
Na	2,665	2,664	2,682	2,712	2,695	2,660	2,614	2,692	2,616
K	0,041	0,039	0,040	0,030	0,031	0,056	0,068	0,034	0,104
ΣM	3,871	3,871	3,904	3,900	3,909	3,905	3,821	3,924	3,913
Σ catiônica	19,935	19,939	19,955	19,958	19,962	19,948	19,905	19,977	19,964

Membros finais (%mol)

An	29,66	29,79	30,07	29,44	29,99	30,11	29,57	30,22	30,21
Ab	69,16	69,11	68,91	69,80	69,15	68,40	68,59	68,79	67,11
Or	1,07	1,01	1,02	0,76	0,79	1,45	1,79	0,86	2,66
Cn	0,11	0,08	0,00	0,00	0,06	0,03	0,04	0,12	0,02

Tabela 4.5. Análises WDS dos anfibólios da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em wt%.

Análise	1.1	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.1	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	3.1	3.2	3.3
SiO ₂	41,99	41,99	41,86	41,77	41,65	42,40	42,04	41,81	41,74	41,50	41,77	42,18	41,89	41,69	41,88	42,09	41,68
TiO ₂	1,52	1,77	1,70	1,71	1,61	1,76	1,73	1,79	1,73	1,66	1,65	0,87	1,73	1,54	1,69	1,80	1,89
Al ₂ O ₃	11,55	11,78	12,06	11,95	11,83	11,20	11,43	11,31	11,37	12,42	11,35	11,73	11,19	11,47	11,38	11,24	11,52
FeO (T)	18,30	17,54	17,32	17,36	17,68	17,36	17,85	17,43	17,78	17,00	17,74	18,61	17,39	17,66	18,23	18,21	18,20
MnO	0,48	0,57	0,58	0,59	0,53	0,54	0,53	0,43	0,49	0,50	0,46	0,40	0,48	0,45	0,49	0,45	0,47
MgO	9,75	10,08	10,16	9,77	9,98	10,50	10,03	10,05	10,08	9,21	9,91	9,80	10,08	9,89	9,75	9,93	9,85
ZnO	0,05	0,01	0,07	0,04	0,04	0,03	0,06	0,04	0,06	0,04	0,02	0,06	0,05	0,04	0,03	0,10	0,09
CaO	11,28	11,14	11,15	11,10	11,26	11,15	11,32	11,15	11,16	10,74	11,19	11,44	11,29	11,33	11,00	11,06	11,16
Na ₂ O	1,42	1,63	1,64	1,53	1,67	1,65	1,51	1,48	1,56	1,43	1,50	1,15	1,44	1,30	1,61	1,52	1,54
K ₂ O	1,45	1,55	1,49	1,60	1,47	1,42	1,53	1,44	1,58	1,48	1,49	1,31	1,52	1,42	1,63	1,53	1,58
F	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0,14	0,13	0,20	0,18	0,14	0,13	0,16	0,15	0,14	0,12	0,11	0,15	0,17	0,14	0,18	0,15	0,11
Total	97,92	98,19	98,23	97,61	97,87	98,16	98,20	97,07	97,69	96,09	97,19	97,72	97,24	96,93	97,86	98,08	98,08

Formula estrutural com base em 23O

Si	6,273	6,246	6,217	6,260	6,228	6,294	6,268	6,288	6,252	6,290	6,285	6,287	6,303	6,281	6,274	6,277	6,225
Al ^{IV}	1,727	1,754	1,783	1,740	1,772	1,706	1,732	1,712	1,748	1,710	1,715	1,713	1,697	1,719	1,726	1,723	1,775
Sum T	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al ^{VI}	0,306	0,312	0,329	0,370	0,312	0,254	0,277	0,293	0,258	0,508	0,298	0,348	0,288	0,317	0,283	0,252	0,253
Ti	0,171	0,198	0,190	0,193	0,181	0,197	0,194	0,202	0,195	0,189	0,186	0,098	0,196	0,174	0,190	0,202	0,212
Fe ³⁺	0,714	0,664	0,672	0,559	0,646	0,687	0,638	0,638	0,691	0,565	0,655	0,842	0,572	0,671	0,659	0,729	0,726
Fe ²⁺	1,572	1,518	1,479	1,616	1,565	1,467	1,588	1,554	1,536	1,590	1,577	1,477	1,616	1,554	1,624	1,542	1,547
Mn	0,061	0,072	0,073	0,075	0,067	0,067	0,067	0,054	0,063	0,064	0,058	0,050	0,062	0,057	0,062	0,057	0,059
Mg	2,171	2,235	2,250	2,183	2,225	2,324	2,229	2,253	2,251	2,081	2,223	2,178	2,261	2,221	2,178	2,208	2,193
Zn	0,005	0,001	0,008	0,004	0,005	0,004	0,007	0,004	0,006	0,004	0,003	0,007	0,005	0,005	0,003	0,011	0,010
Som C	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Ca	1,805	1,775	1,774	1,782	1,804	1,773	1,808	1,797	1,791	1,744	1,804	1,827	1,820	1,829	1,766	1,767	1,786
Na	0,195	0,225	0,226	0,218	0,196	0,227	0,192	0,203	0,209	0,256	0,196	0,173	0,180	0,171	0,234	0,233	0,214
Som B	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Na	0,216	0,245	0,246	0,227	0,288	0,248	0,245	0,228	0,244	0,164	0,241	0,159	0,240	0,209	0,233	0,206	0,232
K	0,276	0,294	0,282	0,306	0,280	0,269	0,291	0,276	0,302	0,286	0,286	0,249	0,292	0,273	0,311	0,291	0,301
Som A	0,493	0,540	0,529	0,533	0,568	0,517	0,536	0,504	0,546	0,450	0,527	0,408	0,532	0,482	0,545	0,497	0,533
F	0,000	0,000	0,000	0,010	0,005	0,008	0,004	0,000	0,002	0,003	0,000	0,008	0,003	0,000	0,000	0,000	0,001
Cl	0,034	0,033	0,049	0,045	0,035	0,032	0,039	0,037	0,035	0,030	0,029	0,038	0,044	0,035	0,046	0,037	0,027
TOTAL	15,527	15,573	15,578	15,588	15,609	15,558	15,578	15,542	15,582	15,483	15,557	15,454	15,578	15,518	15,591	15,535	15,560

mg#	0,580	0,596	0,603	0,575	0,587	0,613	0,584	0,592	0,594	0,567	0,585	0,596	0,583	0,588	0,573	0,589	0,586
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Continuação Tabela 4.5

Análise	3.4	3.5	3.6	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	5.1	5.2	5.3	5.4	6.1	6.2	1.1F	1.2F	1.3F
SiO ₂	41,73	41,59	41,82	41,96	42,16	42,03	41,94	41,86	42,09	42,02	42,22	42,06	42,09	42,05	43,01	42,28	42,33
TiO ₂	1,87	1,03	1,48	1,59	1,78	1,95	1,78	1,87	1,58	1,43	1,60	1,64	1,31	1,48	1,42	1,63	1,33
Al ₂ O ₃	11,44	11,53	11,50	11,56	11,33	11,52	11,11	11,51	11,35	11,24	11,07	11,24	11,35	11,43	11,02	11,29	11,28
FeO (T)	17,85	19,29	18,78	18,06	17,31	17,14	17,89	17,62	18,33	18,46	17,96	17,94	18,65	19,06	17,90	18,52	18,59
MnO	0,48	0,43	0,47	0,53	0,53	0,54	0,53	0,57	0,46	0,48	0,53	0,51	0,47	0,48	0,43	0,43	0,43
MgO	9,89	9,42	9,38	9,78	10,33	10,21	10,00	10,16	9,84	9,83	10,11	9,90	9,50	9,67	10,17	9,87	9,92
ZnO	0,03	0,06	0,02	0,03	0,04	0,02	0,06	0,05	0,02	0,06	0,03	0,09	0,01	0,04	0,09	0,04	0,01
CaO	11,13	11,18	11,11	11,16	11,33	11,11	11,24	11,15	11,23	11,36	11,17	11,23	11,15	11,36	11,62	11,46	11,39
Na ₂ O	1,55	1,39	1,50	1,57	1,47	1,58	1,49	1,62	1,45	1,46	1,61	1,47	1,53	1,50	1,28	1,46	1,42
K ₂ O	1,61	1,50	1,57	1,55	1,50	1,50	1,50	1,53	1,52	1,50	1,48	1,50	1,56	1,52	1,42	1,63	1,50
F	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Cl	0,15	0,11	0,13	0,15	0,14	0,15	0,16	0,18	0,14	0,13	0,15	0,16	0,13	0,16	0,15	0,16	0,19
Total	97,74	97,53	97,78	97,94	97,94	97,74	97,70	98,13	98,02	97,97	97,92	97,75	97,75	98,75	98,51	98,76	98,40

Formula estrutural com base em 23O

Si	6,256	6,248	6,279	6,275	6,285	6,274	6,286	6,238	6,285	6,288	6,307	6,299	6,318	6,253	6,381	6,289	6,301
Al ^{IV}	1,744	1,752	1,721	1,725	1,715	1,726	1,714	1,762	1,715	1,712	1,693	1,701	1,682	1,747	1,619	1,711	1,699
Som T	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al ^{VI}	0,277	0,289	0,314	0,312	0,275	0,300	0,249	0,259	0,283	0,270	0,256	0,283	0,325	0,256	0,308	0,268	0,280
Ti	0,211	0,116	0,167	0,179	0,200	0,219	0,201	0,210	0,177	0,161	0,180	0,185	0,148	0,166	0,158	0,182	0,149
Fe ³⁺	0,636	0,883	0,678	0,651	0,631	0,619	0,652	0,671	0,696	0,700	0,678	0,648	0,661	0,732	0,585	0,616	0,689
Fe ²⁺	1,602	1,540	1,679	1,607	1,527	1,521	1,590	1,525	1,593	1,610	1,565	1,599	1,680	1,638	1,636	1,687	1,625
Mn	0,062	0,055	0,059	0,068	0,067	0,068	0,067	0,072	0,058	0,060	0,067	0,065	0,059	0,060	0,053	0,054	0,054
Mg	2,210	2,110	2,100	2,180	2,296	2,272	2,234	2,257	2,191	2,193	2,252	2,210	2,126	2,144	2,249	2,189	2,202
Zn	0,003	0,007	0,003	0,003	0,005	0,002	0,007	0,006	0,003	0,006	0,003	0,010	0,001	0,004	0,010	0,004	0,002
Som C	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Ca	1,787	1,799	1,787	1,788	1,809	1,777	1,805	1,780	1,797	1,821	1,788	1,802	1,793	1,810	1,847	1,826	1,816
Na	0,213	0,201	0,213	0,212	0,191	0,223	0,195	0,220	0,203	0,179	0,212	0,198	0,207	0,190	0,153	0,174	0,184
Som B	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Na	0,238	0,204	0,224	0,243	0,234	0,234	0,238	0,248	0,216	0,245	0,254	0,229	0,238	0,242	0,216	0,247	0,226
K	0,308	0,287	0,301	0,296	0,285	0,286	0,287	0,291	0,290	0,286	0,282	0,287	0,299	0,288	0,269	0,309	0,285
Som A	0,546	0,492	0,524	0,539	0,519	0,519	0,525	0,539	0,506	0,531	0,536	0,515	0,537	0,531	0,485	0,556	0,511
F	0,000	0,000	0,008	0,000	0,005	0,000	0,002	0,002	0,004	0,001	0,000	0,002	0,001	0,004	0,001	0,000	0,003
Cl	0,039	0,028	0,034	0,039	0,036	0,037	0,039	0,045	0,035	0,033	0,038	0,040	0,034	0,039	0,037	0,040	0,049
TOTAL	15,584	15,520	15,566	15,578	15,560	15,556	15,566	15,586	15,545	15,565	15,574	15,557	15,572	15,574	15,524	15,596	15,563

mg#	0,580	0,578	0,556	0,576	0,601	0,599	0,584	0,597	0,579	0,577	0,590	0,580	0,559	0,567	0,579	0,565	0,575
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabela 4.6. Análises WDS das biotitas da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos% em peso.

Análise	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10	7.11	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	9.1	9.2	9.3	9.4
SiO ₂	36,01	36,73	36,71	35,45	36,56	36,72	36,66	36,15	36,66	36,49	36,08	36,67	36,89	36,68	36,81	37,11	36,87	37,01	36,46	36,17
TiO ₂	3,46	3,60	3,59	2,98	3,18	3,46	3,55	3,61	3,67	3,40	3,16	3,08	3,33	3,71	3,38	3,28	3,50	3,71	3,25	3,74
Al ₂ O ₃	13,68	13,98	13,82	14,44	14,09	14,03	13,93	14,00	13,89	13,89	14,08	14,54	13,97	13,97	13,87	13,94	14,08	13,90	14,32	14,01
FeO (T)	18,06	18,48	18,57	18,67	18,36	18,13	18,24	18,46	18,84	18,21	18,53	17,81	18,27	18,18	17,99	18,05	18,27	18,17	18,00	18,07
MnO	0,23	0,26	0,26	0,26	0,18	0,20	0,26	0,25	0,23	0,26	0,29	0,22	0,20	0,22	0,18	0,25	0,25	0,26	0,27	0,26
MgO	12,21	12,31	12,29	13,07	12,44	12,43	12,32	12,47	12,49	12,37	12,71	12,53	12,20	12,60	12,64	12,48	12,52	12,65	12,95	12,78
ZnO	0,04	0,06	0,04	0,05	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,04	0,07	0,13	0,07	0,06	0,07	0,05	0,09	0,10	0,05	0,07
BaO	0,16	0,26	0,22	0,10	0,08	0,14	0,11	0,04	0,06	0,16	0,11	0,16	0,18	0,14	0,15	0,09	0,17	0,15	0,15	0,22
CaO	0,04	0,00	0,02	0,17	0,05	0,02	0,06	0,05	0,04	0,02	0,08	0,05	0,00	0,03	0,00	0,02	0,04	0,04	0,05	0,00
Na ₂ O	0,05	0,06	0,05	0,04	0,07	0,06	0,04	0,07	0,06	0,04	0,06	0,07	0,08	0,06	0,04	0,06	0,05	0,03	0,02	0,06
K ₂ O	9,35	9,45	9,44	7,73	9,22	9,30	9,48	8,88	9,35	9,35	9,09	9,41	9,45	9,70	9,50	9,60	9,51	9,56	9,46	9,70
F	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Cl	0,13	0,17	0,16	0,13	0,12	0,16	0,14	0,12	0,12	0,14	0,11	0,13	0,13	0,16	0,14	0,13	0,14	0,13	0,13	0,12
Total	93,42	95,37	95,17	93,10	94,43	94,72	94,86	94,17	95,48	94,39	94,37	94,79	94,77	95,52	94,81	95,06	95,49	95,71	95,12	95,21
Formula estrutural com base em 11O																				
Si	2,808	2,809	2,813	2,757	2,813	2,816	2,813	2,789	2,798	2,814	2,785	2,807	2,831	2,798	2,822	2,835	2,810	2,813	2,787	2,773
Al ^{IV}	1,192	1,191	1,187	1,243	1,187	1,184	1,187	1,211	1,202	1,186	1,215	1,193	1,169	1,202	1,178	1,165	1,190	1,187	1,213	1,227
Som T	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al ^{VI}	0,065	0,069	0,062	0,080	0,091	0,084	0,072	0,062	0,048	0,076	0,065	0,119	0,094	0,054	0,075	0,090	0,074	0,057	0,077	0,038
Ti	0,203	0,207	0,207	0,174	0,184	0,200	0,205	0,209	0,211	0,197	0,183	0,177	0,192	0,213	0,195	0,188	0,201	0,212	0,187	0,216
Fe ²⁺	1,178	1,182	1,190	1,214	1,181	1,163	1,170	1,191	1,203	1,174	1,196	1,140	1,172	1,160	1,153	1,153	1,164	1,155	1,150	1,158
Mn	0,015	0,017	0,017	0,017	0,012	0,013	0,017	0,016	0,015	0,017	0,019	0,014	0,013	0,014	0,012	0,016	0,016	0,017	0,018	0,017
Mg	1,420	1,403	1,404	1,515	1,427	1,421	1,409	1,434	1,421	1,422	1,462	1,430	1,396	1,433	1,445	1,421	1,422	1,433	1,476	1,460
Zn	0,002	0,003	0,002	0,003	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,002	0,004	0,007	0,004	0,003	0,004	0,003	0,005	0,006	0,003	0,004
Som M	2,883	2,881	2,882	3,004	2,899	2,885	2,878	2,917	2,901	2,889	2,930	2,887	2,871	2,878	2,884	2,872	2,883	2,880	2,910	2,893
Ca	0,003	0,000	0,002	0,014	0,004	0,001	0,005	0,004	0,003	0,001	0,007	0,004	0,000	0,003	0,000	0,002	0,003	0,003	0,004	0,000
Na	0,008	0,010	0,007	0,007	0,010	0,009	0,006	0,011	0,008	0,006	0,009	0,010	0,012	0,009	0,006	0,009	0,007	0,005	0,003	0,009
K	0,930	0,922	0,923	0,767	0,905	0,910	0,928	0,874	0,910	0,920	0,895	0,919	0,925	0,944	0,929	0,936	0,924	0,927	0,922	0,948
Ba	0,005	0,008	0,007	0,003	0,003	0,004	0,003	0,001	0,002	0,005	0,003	0,005	0,005	0,004	0,005	0,003	0,005	0,004	0,005	0,007
Som I	0,946	0,939	0,939	0,791	0,922	0,924	0,942	0,889	0,924	0,932	0,914	0,938	0,943	0,960	0,939	0,949	0,939	0,939	0,934	0,964
Σ catiônica	7,848	7,847	7,843	7,812	7,841	7,832	7,841	7,825	7,842	7,845	7,859	7,844	7,833	7,861	7,850	7,841	7,842	7,838	7,863	7,877
F	0,001	0,003	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,001	0,006	0,002	0,000	0,001	0,001	0,002
Cl	0,018	0,025	0,022	0,018	0,017	0,023	0,020	0,018	0,016	0,020	0,016	0,019	0,018	0,023	0,020	0,018	0,020	0,018	0,018	0,017
Som A	0,019	0,028	0,022	0,018	0,020	0,023	0,021	0,018	0,016	0,024	0,016	0,019	0,019	0,024	0,026	0,020	0,020	0,019	0,019	0,020
mg#	0,547	0,543	0,541	0,555	0,547	0,550	0,546	0,546	0,542	0,548	0,550	0,556	0,543	0,553	0,556	0,552	0,550	0,554	0,562	0,558
Phl	0.49	0.49	0.49	0.50	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	0.49	0.50	0.50	0.49	0.49	0.50	0.51	0.50
Sid	0.22	0.23	0.22	0.26	0.23	0.23	0.22	0.23	0.22	0.22	0.24	0.25	0.22	0.22	0.21	0.21	0.23	0.21	0.24	0.23
Ann	0.29	0.29	0.29	0.24	0.28	0.28	0.29	0.27	0.29	0.28	0.26	0.26	0.29	0.28	0.29	0.29	0.28	0.29	0.26	0.27

Continuação Tabela 4.6

Análise	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	9.10	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	14.1	14.2	15.1	15.2	15.3	15.4	15.5	15.6	15.7
SiO ₂	36,47	36,24	35,20	36,63	36,95	37,26	37,13	37,21	36,51	35,68	35,83	36,44	37,04	36,90	37,38	37,14	37,42	35,70	37,14	36,51
TiO ₂	3,68	2,84	3,20	3,53	3,67	3,51	3,18	3,65	3,48	3,63	3,31	3,25	2,98	3,84	3,33	3,27	3,39	3,70	3,14	3,56
Al ₂ O ₃	13,98	13,85	13,72	14,27	14,08	14,29	14,51	14,71	14,29	14,25	13,74	14,13	14,60	14,72	14,68	14,47	14,55	13,72	14,29	13,92
FeO	18,32	17,57	17,71	18,41	18,28	17,73	18,66	18,39	17,94	18,15	18,81	18,36	18,19	18,05	17,46	18,29	17,59	18,48	17,91	18,15
MnO	0,22	0,26	0,24	0,28	0,26	0,27	0,18	0,15	0,18	0,18	0,14	0,16	0,13	0,23	0,24	0,25	0,25	0,25	0,23	0,23
MgO	12,43	13,20	12,63	12,23	12,60	12,17	12,07	11,47	12,37	12,42	12,56	12,43	12,21	12,34	12,62	12,61	12,34	13,02	12,71	12,43
ZnO	0,04	0,11	0,08	0,05	0,09	0,04	0,07	0,08	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08	0,09	0,13	0,09	0,07	0,07	0,08	0,10
BaO	0,22	0,25	0,12	0,21	0,18	0,20	0,18	0,21	0,15	0,15	0,20	0,20	0,17	0,15	0,15	0,18	0,25	0,13	0,19	0,22
CaO	0,03	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,05	0,07	0,07	0,08	0,07	0,04	0,01	0,04	0,00	0,06	0,00	0,02
Na ₂ O	0,06	0,02	0,05	0,05	0,03	0,04	0,06	0,06	0,05	0,04	0,07	0,04	0,07	0,08	0,04	0,06	0,02	0,03	0,06	0,05
K ₂ O	9,56	9,67	9,52	9,60	9,78	9,44	9,56	9,74	9,60	9,44	9,53	9,66	9,20	9,74	9,59	9,79	9,65	9,42	9,82	9,44
F	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Cl	0,18	0,13	0,10	0,09	0,14	0,14	0,13	0,13	0,16	0,16	0,16	0,16	0,15	0,13	0,16	0,16	0,17	0,16	0,12	0,12
Total	95,19	94,16	92,58	95,36	96,08	95,08	95,75	95,81	94,83	94,24	94,50	94,99	94,90	96,30	95,80	96,36	95,70	94,73	95,70	94,77
Formula estrutural com base em 11O																				
Si	2,795	2,803	2,775	2,799	2,803	2,838	2,822	2,824	2,800	2,762	2,778	2,799	2,829	2,785	2,823	2,807	2,833	2,756	2,821	2,806
Al ^{IV}	1,205	1,197	1,225	1,201	1,197	1,162	1,178	1,176	1,200	1,238	1,222	1,201	1,171	1,215	1,177	1,193	1,167	1,244	1,179	1,194
Som T	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al ^{VI}	0,058	0,066	0,049	0,084	0,061	0,121	0,121	0,140	0,092	0,062	0,034	0,079	0,143	0,095	0,129	0,095	0,131	0,004	0,099	0,066
Ti	0,212	0,165	0,190	0,203	0,209	0,201	0,182	0,208	0,201	0,211	0,193	0,188	0,171	0,218	0,189	0,186	0,193	0,215	0,179	0,206
Fe ²⁺	1,174	1,136	1,167	1,176	1,159	1,129	1,186	1,167	1,150	1,175	1,220	1,179	1,162	1,139	1,103	1,156	1,113	1,193	1,137	1,166
Mn	0,015	0,017	0,016	0,018	0,017	0,017	0,011	0,010	0,012	0,012	0,009	0,011	0,009	0,015	0,015	0,016	0,016	0,016	0,015	0,015
Mg	1,420	1,522	1,484	1,393	1,425	1,382	1,368	1,298	1,414	1,433	1,452	1,424	1,390	1,389	1,421	1,421	1,393	1,498	1,439	1,424
Zn	0,002	0,006	0,005	0,003	0,005	0,003	0,004	0,004	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005	0,007	0,005	0,004	0,004	0,005	0,006
Som M	2,881	2,912	2,911	2,878	2,877	2,852	2,872	2,827	2,871	2,897	2,912	2,884	2,879	2,860	2,864	2,879	2,850	2,931	2,875	2,883
Ca	0,002	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,004	0,006	0,006	0,007	0,006	0,003	0,001	0,003	0,000	0,005	0,000	0,002
Na	0,009	0,003	0,007	0,007	0,005	0,006	0,009	0,008	0,008	0,006	0,010	0,006	0,011	0,011	0,006	0,009	0,003	0,004	0,009	0,008
K	0,935	0,954	0,957	0,936	0,946	0,917	0,927	0,943	0,939	0,932	0,943	0,947	0,896	0,938	0,924	0,944	0,932	0,928	0,951	0,925
Ba	0,007	0,008	0,004	0,006	0,005	0,006	0,005	0,006	0,004	0,005	0,006	0,006	0,005	0,004	0,005	0,005	0,007	0,004	0,006	0,007
Som I	0,953	0,966	0,969	0,950	0,957	0,929	0,943	0,958	0,956	0,949	0,965	0,965	0,918	0,956	0,935	0,961	0,942	0,940	0,966	0,942
Σ catiônica	7,859	7,898	7,896	7,843	7,855	7,801	7,833	7,807	7,851	7,868	7,903	7,874	7,818	7,834	7,823	7,862	7,816	7,894	7,858	7,847
F	0,000	0,001	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,000	0,003	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005
Cl	0,026	0,018	0,015	0,013	0,020	0,019	0,018	0,019	0,023	0,022	0,023	0,023	0,021	0,018	0,022	0,023	0,023	0,023	0,017	0,016
Som A	0,026	0,019	0,016	0,016	0,020	0,020	0,019	0,022	0,024	0,022	0,026	0,025	0,021	0,018	0,024	0,023	0,024	0,023	0,017	0,022
mg#	0,547	0,573	0,560	0,542	0,551	0,550	0,536	0,527	0,551	0,550	0,543	0,547	0,545	0,549	0,563	0,551	0,556	0,557	0,559	0,550
Phl	0,49	0,52	0,51	0,48	0,50	0,48	0,48	0,46	0,49	0,49	0,50	0,49	0,48	0,49	0,50	0,49	0,49	0,51	0,50	0,49
Sid	0,23	0,21	0,23	0,24	0,22	0,23	0,25	0,26	0,24	0,25	0,23	0,23	0,25	0,26	0,24	0,24	0,24	0,22	0,23	0,22
Ann	0,28	0,26	0,26	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28	0,27	0,25	0,28	0,27	0,27	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27	0,27	0,28

Continuação Tabela 4.6

Análise	15.8	15.9	16.1	16.2	16.3	16.4	16.5	16.6	17.1	17.2	17.3	17.4	17.5	F5.1	F5.2	F5.3	F5.4	F5.5	F5.6	F5.7
SiO ₂	36,27	36,96	37,01	36,76	36,60	36,48	36,53	36,05	36,73	36,88	36,97	37,06	37,02	37,03	37,23	37,37	37,08	37,68	36,88	37,15
TiO ₂	3,60	3,35	3,59	3,78	3,76	3,60	3,13	3,02	3,94	4,00	3,68	3,68	3,80	3,97	4,15	3,87	4,02	3,34	3,99	3,54
Al ₂ O ₃	14,05	15,05	14,07	14,12	14,09	14,02	13,94	13,82	14,23	14,11	14,16	14,41	13,97	14,26	14,19	14,31	14,10	14,44	13,98	14,46
FeO	18,06	17,01	18,11	18,55	18,61	18,99	18,05	18,37	18,89	19,06	18,40	18,90	18,76	19,09	19,67	19,28	18,98	18,75	19,38	18,88
MnO	0,24	0,24	0,26	0,25	0,22	0,22	0,17	0,18	0,21	0,26	0,26	0,26	0,23	0,28	0,27	0,24	0,27	0,25	0,32	0,26
MgO	12,64	12,43	12,49	12,61	12,69	12,41	12,84	13,46	12,11	12,10	12,19	12,20	12,26	12,21	12,08	11,99	12,09	12,27	12,21	12,44
ZnO	0,09	0,05	0,09	0,04	0,05	0,05	0,03	0,09	0,01	0,03	0,06	0,06	0,06	0,11	0,03	0,05	0,08	0,02	0,04	0,04
BaO	0,10	0,17	0,24	0,33	0,29	0,23	0,21	0,16	0,27	0,27	0,18	0,16	0,26	0,13	0,16	0,20	0,19	0,14	0,28	0,17
CaO	0,06	0,02	0,03	0,09	0,05	0,05	0,01	0,07	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,05	0,03	0,01	0,04	0,07	0,00	0,03
Na ₂ O	0,04	0,03	0,10	0,06	0,05	0,09	0,06	0,04	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,02	0,05	0,05	0,06	0,03	0,07	0,03
K ₂ O	9,50	9,67	9,60	9,70	9,69	9,58	9,69	9,30	9,72	9,45	9,70	9,54	9,51	9,61	9,87	9,87	9,87	9,69	9,81	9,73
F	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01
Cl	0,11	0,14	0,11	0,10	0,10	0,14	0,12	0,13	0,15	0,13	0,15	0,13	0,09	0,13	0,13	0,12	0,14	0,14	0,14	0,15
Total	94,78	95,11	95,70	96,39	96,23	95,87	94,78	94,71	96,33	96,35	95,80	96,51	96,01	96,89	97,86	97,36	96,93	96,82	97,11	96,90

Formula estrutural com base em 11O

Si	2,786	2,807	2,814	2,785	2,779	2,785	2,807	2,777	2,787	2,795	2,812	2,799	2,811	2,790	2,787	2,805	2,798	2,830	2,786	2,797
Al ^{IV}	1,214	1,193	1,186	1,215	1,221	1,215	1,193	1,223	1,213	1,205	1,188	1,201	1,189	1,210	1,213	1,195	1,202	1,170	1,214	1,203
Som T	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al ^{VI}	0,058	0,154	0,074	0,046	0,040	0,046	0,070	0,031	0,060	0,056	0,081	0,082	0,061	0,057	0,039	0,071	0,052	0,109	0,031	0,080
Ti	0,208	0,191	0,205	0,215	0,215	0,207	0,181	0,175	0,225	0,228	0,211	0,209	0,217	0,225	0,234	0,219	0,228	0,189	0,227	0,200
Fe ²⁺	1,160	1,080	1,151	1,175	1,182	1,212	1,160	1,183	1,199	1,208	1,170	1,194	1,191	1,203	1,231	1,210	1,198	1,178	1,224	1,189
Mn	0,015	0,015	0,016	0,016	0,014	0,014	0,011	0,012	0,014	0,017	0,017	0,017	0,015	0,018	0,017	0,016	0,017	0,016	0,020	0,017
Mg	1,447	1,407	1,416	1,424	1,437	1,412	1,471	1,545	1,370	1,367	1,382	1,374	1,388	1,372	1,348	1,342	1,360	1,374	1,375	1,396
Zn	0,005	0,003	0,005	0,002	0,003	0,003	0,002	0,005	0,001	0,001	0,003	0,003	0,003	0,006	0,002	0,003	0,004	0,001	0,002	0,002
Som M	2,893	2,851	2,868	2,879	2,890	2,894	2,894	2,951	2,868	2,877	2,864	2,878	2,875	2,880	2,871	2,860	2,859	2,866	2,879	2,884
Ca	0,005	0,002	0,003	0,007	0,004	0,004	0,000	0,005	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000	0,004	0,003	0,001	0,003	0,005	0,000	0,003
Na	0,006	0,004	0,015	0,008	0,008	0,013	0,009	0,006	0,009	0,008	0,007	0,009	0,008	0,004	0,007	0,007	0,009	0,005	0,010	0,005
K	0,931	0,937	0,931	0,937	0,939	0,933	0,950	0,914	0,941	0,914	0,941	0,919	0,921	0,924	0,943	0,945	0,950	0,928	0,945	0,934
Ba	0,003	0,005	0,007	0,010	0,009	0,007	0,006	0,005	0,008	0,008	0,005	0,005	0,008	0,004	0,005	0,006	0,006	0,004	0,008	0,005
Som I	0,945	0,948	0,956	0,963	0,959	0,957	0,966	0,930	0,959	0,930	0,953	0,936	0,937	0,935	0,957	0,959	0,968	0,943	0,964	0,947
Σ catiônica	7,857	7,818	7,839	7,858	7,868	7,875	7,878	7,906	7,848	7,826	7,841	7,835	7,825	7,834	7,846	7,836	7,851	7,828	7,865	7,855
F	0,003	0,000	0,000	0,002	0,005	0,004	0,002	0,006	0,001	0,000	0,002	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,005	0,000	0,003	0,004
Cl	0,016	0,020	0,015	0,013	0,014	0,020	0,017	0,018	0,021	0,019	0,022	0,018	0,013	0,018	0,018	0,017	0,020	0,020	0,019	0,020
Som A	0,019	0,020	0,016	0,016	0,019	0,024	0,018	0,025	0,021	0,019	0,024	0,021	0,013	0,019	0,018	0,017	0,024	0,020	0,022	0,024
mg#	0,555	0,566	0,551	0,548	0,549	0,538	0,559	0,566	0,533	0,531	0,542	0,535	0,538	0,533	0,523	0,526	0,532	0,538	0,529	0,540
Phl	0,50	0,49	0,49	0,49	0,50	0,49	0,51	0,52	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,47	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48
Sid	0,23	0,27	0,22	0,23	0,23	0,23	0,22	0,21	0,24	0,23	0,23	0,24	0,22	0,24	0,23	0,24	0,23	0,23	0,23	0,24
Ann	0,27	0,24	0,28	0,28	0,27	0,28	0,27	0,26	0,28	0,29	0,29	0,28	0,30	0,29	0,30	0,29	0,29	0,29	0,30	0,27

Continuação Tabela 4.6

Análise	F5.8	F6.1	F6.2	F7.1	F7.2	F7.3	F7.4
SiO ₂	37,11	36,50	36,34	37,48	37,18	37,62	35,97
TiO ₂	3,97	4,16	3,80	3,81	4,29	3,99	4,13
Al ₂ O ₃	14,18	13,87	14,05	14,36	14,15	14,52	13,73
FeO	19,17	18,86	18,63	18,60	18,96	18,99	19,05
MnO	0,26	0,31	0,27	0,24	0,31	0,26	0,27
MgO	12,14	11,93	12,25	11,26	11,77	11,17	12,34
ZnO	0,06	0,05	0,07	0,01	0,07	0,06	0,02
BaO	0,16	0,22	0,13	0,20	0,28	0,22	0,19
CaO	0,01	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,03	0,05	0,04	0,02	0,06	0,03	0,09
K ₂ O	9,81	9,38	9,62	9,83	9,78	9,81	9,35
F	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Cl	0,13	0,13	0,10	0,11	0,13	0,09	0,12
Total	97,04	95,52	95,35	95,93	96,98	96,77	95,25

Formula estrutural com base em 11O

Si	2,796	2,792	2,784	2,843	2,802	2,833	2,765
Al ^{IV}	1,204	1,208	1,216	1,157	1,198	1,167	1,235
Som T	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al ^{VI}	0,055	0,042	0,052	0,127	0,059	0,121	0,008
Ti	0,225	0,239	0,219	0,217	0,243	0,226	0,239
Fe ²⁺	1,208	1,206	1,193	1,180	1,195	1,196	1,224
Mn	0,016	0,020	0,018	0,016	0,020	0,017	0,017
Mg	1,364	1,360	1,399	1,273	1,323	1,254	1,414
Zn	0,003	0,003	0,004	0,001	0,004	0,003	0,001
Som M	2,871	2,872	2,884	2,814	2,844	2,817	2,904
Ca	0,001	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
Na	0,005	0,008	0,006	0,004	0,008	0,005	0,013
K	0,943	0,915	0,940	0,951	0,940	0,942	0,917
Ba	0,005	0,007	0,004	0,006	0,008	0,006	0,006
Som I	0,953	0,933	0,952	0,961	0,957	0,954	0,936
Σ catiônica	7,847	7,826	7,856	7,790	7,818	7,784	7,856
F	0,005	0,004	0,005	0,000	0,000	0,001	0,000
Cl	0,018	0,018	0,014	0,015	0,017	0,013	0,017
Som A	0,023	0,021	0,019	0,015	0,017	0,013	0,017
mg#	0,530	0,530	0,540	0,519	0,525	0,512	0,536
Phl	0.47	0.47	0.48	0.45	0.47	0.45	0.49
Sid	0.23	0.23	0.24	0.25	0.24	0.25	0.23
Ann	0.29	0.30	0.28	0.30	0.30	0.30	0.29

Tabela 4.7. Análises WDS das hematitas da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em % em peso.

Análise	qnt 23	qnt 21	qnt 37	qnt 20
SiO ₂	0.07	0.04	0.13	0.02
TiO ₂	0.87	1.00	1.30	1.60
Al ₂ O ₃	0.06	0.07	0.09	0.21
Fe ₂ O ₃ (T)	99.83	100.14	98.71	98.81
MnO	0.02	0.05	0.07	0.04
MgO	0.00	0.00	0.03	0.04
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.04	0.04	0.11	0.00
Nb ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.03
Total	100.89	101.35	100.45	100.76

Fe ₃ O ₂ (c)	98.94	98.17	97.49	97.32
FeO (c)	0.80	0.87	1.10	1.34
Total	100.80	100.26	100.33	100.61

Formula estrutural com base em 6O

Si	0.004	0.002	0.007	0.001
Ti	0.034	0.040	0.052	0.063
Nb	0.000	0.000	0.000	0.001
Som. T ⁴⁺	0.038	0.042	0.059	0.065
Al	0.003	0.005	0.006	0.013
Fe+3	3.920	3.911	3.877	3.857
Som. M ³⁺	3.924	3.915	3.882	3.870
Fe+2	0.035	0.039	0.049	0.059
Mn	0.001	0.002	0.003	0.002
Mg	0.000	0.000	0.003	0.003
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000
Zn	0.002	0.002	0.004	0.000
Som. R ²⁺	0.038	0.042	0.059	0.065
Σ catiônica	4.000	4.000	4.000	4.000

Tabela 4.8. Análises WDS das ilmenitas da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em % em peso.

Análise	qnt 1	qnt 2	qnt 22	qnt 3	qnt 38	qnt 17	qnt 24	qnt 40	qnt 41	qnt 28	qnt 31	qnt 32	qnt 4	qnt 5	qnt 6	qnt 27
SiO ₂	0.00	0.10	0.06	0.05	0.02	0.00	0.00	0.07	0.02	0.03	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.05
TiO ₂	48.32	48.14	49.39	49.62	47.79	46.88	47.81	35.61	40.85	48.98	47.81	50.04	45.67	48.75	46.38	46.76
Al ₂ O ₃	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.04	0.03	0.04	0.00	0.01	0.02	0.02
Fe ₂ O ₃ (T)	48.60	48.87	46.98	48.35	48.29	49.82	49.13	59.51	55.22	45.01	46.34	44.71	47.87	45.07	48.13	47.30
MnO	1.19	1.18	1.51	1.58	1.00	1.16	1.50	0.73	0.79	3.92	3.73	3.68	3.85	3.93	3.35	3.81
MgO	0.36	0.43	0.27	0.24	0.20	0.41	0.26	0.15	0.13	0.47	0.39	0.36	0.41	0.48	0.49	0.42
CaO	0.00	0.04	0.02	0.01	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.10	0.02	0.00	0.02
ZnO	0.08	0.01	0.04	0.10	0.00	0.11	0.13	0.10	0.08	0.07	0.04	0.02	0.19	0.00	0.00	0.12
Nb ₂ O ₅	0.03	0.10	0.12	0.12	0.23	0.03	0.17	0.09	0.04	0.10	0.07	0.01	0.09	0.03	0.12	0.01
Total	98.63	98.86	98.38	100.07	97.57	98.43	99.00	96.29	97.14	98.62	98.42	98.94	98.18	98.29	98.48	98.50
Fe ₃ O ₂ (c)	7.84	8.30	5.04	6.43	7.44	10.76	9.13	31.65	21.75	6.42	8.73	4.48	13.03	7.87	11.9	11.02
FeO (c)	41.54	41.40	42.44	42.56	41.60	40.14	40.91	31.03	35.65	39.23	38.48	40.68	36.15	38.99	37.5	37.39
Total	99.41	99.69	98.88	100.71	98.32	99.51	99.92	99.46	99.32	99.27	99.29	99.39	99.49	100.08	99.7	99.61
Formula estrutural com base em 6O																
Si	0.000	0.005	0.003	0.002	0.001	0.000	0.000	0.004	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.0000	0.002
Ti	1.848	1.835	1.898	1.874	1.850	1.794	1.822	1.380	1.578	1.872	1.831	1.910	1.749	1.850	1.7708	1.786
Nb	0.001	0.002	0.003	0.003	0.005	0.001	0.004	0.002	0.001	0.002	0.002	0.000	0.002	0.001	0.0027	0.000
Som. T ⁴⁺	1.849	1.842	1.904	1.879	1.857	1.794	1.826	1.386	1.580	1.876	1.832	1.913	1.751	1.850	1.774	1.789
Al	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.003	0.002	0.002	0.000	0.001	0.0011	0.001
Fe+3	0.300	0.316	0.194	0.243	0.288	0.412	0.348	1.227	0.840	0.246	0.334	0.171	0.499	0.299	0.4528	0.421
Som. M ³⁺	0.303	0.316	0.194	0.243	0.288	0.412	0.349	1.229	0.840	0.248	0.336	0.173	0.499	0.299	0.454	0.422
Fe+2	1.766	1.754	1.813	1.787	1.790	1.707	1.734	1.337	1.531	1.667	1.638	1.726	1.539	1.645	1.5901	1.588
Mn	0.051	0.051	0.065	0.067	0.044	0.050	0.064	0.032	0.034	0.169	0.161	0.158	0.166	0.168	0.1440	0.164
Mg	0.028	0.032	0.020	0.018	0.016	0.031	0.020	0.011	0.010	0.036	0.029	0.028	0.031	0.036	0.0368	0.032
Ca	0.000	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.005	0.001	0.0000	0.001
Zn	0.003	0.001	0.001	0.004	0.000	0.004	0.005	0.004	0.003	0.003	0.001	0.001	0.007	0.000	0.0000	0.005
Som. R ²⁺	1.848	1.840	1.901	1.876	1.851	1.794	1.822	1.384	1.579	1.874	1.831	1.913	1.749	1.850	1.771	1.789
Σ catiônica	4.000	3.999	3.998	3.998	3.996	4.000	3.997	3.999	3.999	3.998	3.999	4.000	3.999	4.000	3.9982	4.000
Gk	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Hem	0.07	0.08	0.05	0.06	0.07	0.10	0.09	0.31	0.21	0.06	0.08	0.04	0.12	0.07	0.11	0.11
Ilm	0.89	0.88	0.91	0.90	0.90	0.86	0.87	0.67	0.77	0.84	0.82	0.86	0.78	0.82	0.80	0.80
Pph	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08
Obs.	Ilm1	Ilm1	Ilm1	Ilm1	Ilm1	Ilm Inter	Ilm Inter	Ilm Inter	Ilm Inter	Ilm2	Ilm2	Ilm2	Ilm2	Ilm2	Ilm2	Ilm Inter 2

Tabela 4.9. Análises WDS das magnetitas e titanomagnetitas da amostra do granito Bragança Paulista. Óxidos em % em peso.

Análise	qnt 35	qnt 36	qnt 30	qnt 9	qnt 25	qnt 15	qnt 18	qnt 16	qnt 19	qnt 39	qnt 26	qnt 34	qnt 29	qnt 10	qnt 33	qnt 7	qnt 8
SiO ₂	0.00	0.07	0.05	0.09	0.00	0.04	0.05	0.00	0.05	0.00	0.08	0.02	0.00	0.06	0.06	0.01	0.00
TiO ₂	0.00	0.07	0.11	0.13	9.00	10.34	10.38	10.56	10.99	9.40	11.84	9.39	10.02	10.15	10.31	10.70	10.61
Al ₂ O ₃	0.25	0.02	0.27	0.34	0.02	0.13	0.15	0.06	0.11	0.04	0.06	0.11	0.17	0.13	0.11	0.14	0.16
Fe ₂ O ₃ (T)	92.75	91.97	92.11	92.72	84.63	84.60	82.39	83.65	83.20	83.42	81.82	83.85	83.01	82.94	83.20	83.97	82.76
MnO	0.00	0.00	0.05	0.02	0.05	0.06	0.00	0.08	0.01	0.08	0.13	0.13	0.25	0.22	0.39	0.08	0.19
MgO	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
CaO	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.01	0.05	0.00	0.05	0.01	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.16	0.02	0.00	0.02	0.20	0.00	0.06	0.00	0.00	0.05	0.00
Nb ₂ O ₅	0.00	0.08	0.00	0.00	0.02	0.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00	0.00	0.04
Total	93.06	92.22	92.61	93.31	93.81	95.23	93.13	94.44	94.37	92.98	94.13	93.58	93.58	93.55	94.12	94.97	93.76

Fe ₃ O ₂ (c)	68.7	67.9	67.9	68.2	50.8	48.8	47.1	48.0	46.8	46.7	44.9	49.7	48.3	47.9	48.1	48.0	47.2
FeO (c)	31.0	30.9	31.0	31.3	38.9	40.7	40.0	40.4	41.0	41.4	41.4	39.2	39.5	39.8	39.9	40.8	40.3
Total	99.9	99.0	99.4	100.1	98.9	100.1	97.9	99.3	99.1	99.7	98.6	98.6	98.4	98.3	98.9	99.8	98.5

Formula estrutural com base em 4O																	
Si	0.000	0.003	0.002	0.003	0.000	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000	0.003	0.001	0.000	0.002	0.002	0.001	0.000
Ti	0.000	0.002	0.003	0.004	0.261	0.296	0.304	0.305	0.318	0.328	0.344	0.273	0.292	0.296	0.299	0.307	0.309
Nb	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001
Som. T ⁴⁺	0.000	0.006	0.005	0.007	0.262	0.299	0.306	0.305	0.320	0.328	0.347	0.275	0.292	0.299	0.301	0.308	0.309
Al	0.011	0.001	0.012	0.015	0.001	0.006	0.007	0.003	0.005	0.002	0.003	0.005	0.008	0.006	0.005	0.006	0.007
Fe+3	1.989	1.988	1.978	1.970	1.476	1.398	1.381	1.387	1.355	1.342	1.304	1.446	1.408	1.397	1.393	1.378	1.375
Som. M ³⁺	2.000	1.989	1.990	1.986	1.477	1.404	1.388	1.390	1.360	1.344	1.306	1.451	1.416	1.403	1.398	1.384	1.382
Fe+2	0.997	1.004	1.002	1.006	1.256	1.295	1.301	1.299	1.320	1.324	1.337	1.267	1.280	1.290	1.286	1.303	1.302
Mn	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002	0.002	0.000	0.003	0.000	0.003	0.004	0.004	0.008	0.007	0.013	0.003	0.006
Mg	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000
Zn	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.005	0.001	0.000	0.001	0.006	0.000	0.002	0.000	0.000	0.001	0.000
Som. R ²⁺	1.000	1.004	1.005	1.007	1.261	1.297	1.306	1.305	1.320	1.328	1.347	1.274	1.292	1.298	1.301	1.308	1.308
Σ catiônica	3.000	2.999	3.000	3.000	3.000	2.999	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	2.999	3.000	3.000	2.999

X' Usp	0.000	0.002	0.003	0.004	0.262	0.298	0.306	0.305	0.319	0.328	0.345	0.274	0.293	0.298	0.300	0.308	0.310
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Obs.	Mag	Mag	Mag	Mag	Usp1	Usp1	Usp1	Usp1	Usp1	Usp1	Usp1	Usp1	Usp2	Usp2	Usp2	Usp2	Usp2
------	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

CAPITULO V

ANÁLISE DOS CONCENTRADOS MINERAIS E MODAS

Este capítulo resume os resultados das etapas de separação/concentração de fases minerais, sua caracterização por difração de raios x e refinamento pelo método de Rietveld, conduzidas no trabalho para preparar amostras de partida para os experimentos de fusão-desidratação com variação nas proporções de minerais acessórios da amostra BPs02, representativa do magmatismo cálcio-alcálico de alto K da Suite Bragança Paulista.

5.1. Separação mineral e difração de raios X

A partir da amostra BPs02, foram separadas quatro frações minerais, representadas idealmente por: fração félsica (quartzo + feldspatos), fração máfica essencial (anfibólio + biotita), fração máfica magnética (óxidos de Fe-Ti) e fração máfica acessória (apatita + zircão + allanita + titanita + pirita).

Os difratogramas obtidos para amostra total BPs02 e para cada fração considerada são representados na Figura 5.1. Nas Figura 5.2 a Figura 5.6, os difratogramas obtidos são comparados com os calculados pelo refinamento de Rietveld utilizando-se dos diagramas de diferença, bem como janelas que ressaltam partes do espectro de difração que são mais críticas para a interpretação de combinações minerais como a estudada.

A análise em detalhe dos difratogramas das diferentes frações revela, como de certa forma esperado, que as mesmas não são puras e em cada uma delas são encontradas quantidades variáveis de outras fases, as quais foram identificadas e quantificadas pelo Método de Rietveld. De forma geral, a análise qualitativa dos difratogramas mostra que as técnicas de separação são relativamente boas, mas particularmente para as fases acessórias, que aparecem em geral com dimensões menores, os efeitos de contaminação com fases de outras frações são mais críticos, chegando a alcançar cerca de 80 % da fração. Na Tabela 5.1 são comparadas as

fases detectadas com as esperadas após a separação e suas proporções relativas dadas em % em peso.

Tabela 5.1. Avaliação da separação de minerais pela identificação das fases em cada fração por DRX.

#	Fração	% em peso	Propriedade e Obtenção	Minerais Esperados	Minerais Identificados
1	Félsica	82,41	Densidade $\leq$ Bromofórmio	Quartzo, plagioclásio, feldspato alcalino	Quartzo, microclínio, albita, oligoclásio, pargasita, biotita
2	Máfica essencial	13,54	Não magnéticos a 0,4 A (magnetismo Induzido)	Biotita, anfibólio	Biotita, pargasita, quartzo, microclínio, oligoclásio
3	Máfica magnética	2,80	Ímã de mão (magnetismo natural)	Magnetita/titanomagnetita, ilmenita/hematita,	Magnetita/titanomagnetita, ilmenita/ hematita, titanita, pargasita, biotita
4	Máfica acessória	1,25	Densidade $>$ Bromofórmio	Apatita, titanita, zircão, pirita, allanita.	Apatita, titanita, zircão, pirita, quartzo, oligoclásio, pargasita, biotita

Na análise de difratogramas, os principais problemas são decorrentes da presença de interferências espectrais e do grau de superposição entre os picos interferentes, o que traz dificuldades tanto para a análise qualitativa quanto para a quantificação das fases. Em rochas graníticas, como a estudada existem diversas situações mais ou menos críticas, como é o caso de albita e oligoclásio (Figura 5.2) e de magnetita e titanomagnetita (Figura 5.4), que apresentam picos de intensidade máxima (100 % de intensidade relativa) correspondentes aos planos (200) e (113), respectivamente, com diferença de apenas 0,1° no ângulo 2 θ de Bragg. De fato, as fases albita e titanomagnetita não foram identificadas diretamente de forma segura nos difratogramas e foram incluídas no procedimento de tratamento de dados a partir da sua identificação precisa ao microscópio petrográfico e com os dados obtidos de química mineral. Naturalmente, isto melhora a qualidade do refinamento quantitativo, mas estas fases podem ser subestimadas e, portanto, superestimar seus parceiros (interferência), ou vice-versa. Outras interferências importantes ocorrem entre quartzo e biotita (Figura 5.3), envolvendo os picos correspondentes aos planos (011) e (003), que apresentam intensidades relativas de 100% e 20%, respectivamente.

Adicionalmente, fases que se encontram amorfisadas por processos metamórficos que conduzem à destruição mais ou menos progressiva das suas estruturas cristalinas, caso da allanita na amostra estudada, fortemente metamórfica

(cf. Capítulo IV), não são em geral reconhecidas em difratogramas. Para dificultar ainda mais este problema, constata-se, na prática, que diversos picos típicos de allanita são total ou parcialmente sobrepostos por picos de pargasita de maior intensidade (Figura 5.5) e que ocorre em volumes muito superiores na amostra.

Por outro lado, a interpretação cuidadosa dos difratogramas permitiu identificar duas gerações estruturais de titanita, uma vez que apresentam picos contrastados; por exemplo o pico de intensidade máxima (100%), correspondente ao plano $(11\bar{2})$, situa-se em ângulo 2θ de $28,041^\circ$ e $27,436^\circ$, respectivamente (Figura 5.5). Análises semi-quantitativas EDS confirmam esta característica química; ao microcópico petrográfico e em imagens BSE, verifica-se que a variedade com teores de Al convencionais corresponde à titanita mais idiomórfica, primária, que aparece associada aos minerais máficos essenciais e acessórios, enquanto a variedade aluminosa aparece sempre associada aos óxidos de Fe-Ti, particularmente na forma de sobrecrecimentos e/ou mantos de substituição destes, sendo tipicamente uma geração algo mais tardia.

5.2. Resultados quantitativos do refinamento

A quantificação das fases em sistemas naturais como rochas graníticas apresenta, em detalhe, algumas dificuldades específicas associadas a questões de sobreposições espectrais como ressaltado acima. Assim, para avaliar os resultados, além da utilização dos índices-R e de diagramas de diferença, foram considerados também os resultados obtidos através das contagens modais e da separação mineral. Nas comparações, os resultados obtidos para microclínio e albita foram integrados na forma de feldspato alcalino, uma vez que a maior parte da albita presente na rocha aparece como lamelas de exsolução no feldspato alcalino.

As porcentagens obtidas pelo refinamento das frações e da rocha total são destacadas na Tabela 5.2, com os respectivos os índices-R. A avaliação geral do refinamento é boa, porque estatisticamente (R_{EXP}) possui valores baixos e a diferença entre a curva calculada e observada (R_P) é da ordem de 10%. Entre os refinamentos efetuados, o melhor obtido é o representativo da rocha total. Vale a pena destacar que, não obstante as questões levantadas, os dados finais obtidos são bem próximos aos resultados das contagens modais, principalmente da rocha total. A informação

obtida pela integração dos dados das quatro frações (Tabela 5.2) apresenta diferenças mais significativas em geral, apesar de que a qualidade geral dos refinamentos medida pelos índices-R não é muito diferente.

Tabela 5.2 Análises quantitativa dos difratogramas pelo método de Rietveld de cada fração obtida pelo processo de separação mineral e da amostra BPs02. Porcentagens em peso. ¹Apresenta-se um recálculo das 4 frações usando percentagens em peso da Tabela 5.1 de cada fração e as densidades médias de cada mineral segundo Deer *et al.*, (1992). ²Ver item 4.2.

Mineral	Fração félsica	Fração máfica essencial	Fração máfica magnética	Fração máfica acessória	Integração das 4 frações (%vol) ¹	Rocha Total BPs02	Dados modais (petrografia) (%vol)
Plagioclásio	36,4	4,7		7,9	31,56	26,00	29,0
Quartzo	26,2	0,8		15,3	22,48	19,00	16,6
Feldspato alcalino	33,3	3,8			29,72	29,70	32,1
Biotita	1,0	47,6	23,6	24,4	7,23	12,60	9,76
Pargasita	3,1	43,1	27,6	33,3	8,07	12,70	9,56
Magnetita			18,4		0,27		0,31
Ilmenita			16,7		0,27		1,32
Hematita			7,9		0,12		
Ulvoespinélio			2,2		0,03		
Pirita				1,0	0,01		0,12
Allanita							0,12
Titanita			3,6	0,6	0,09		0,50
Zircão				3,4	0,03		0,31
Apatita				14,1	0,15		0,31
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,0	100,00
R _{exp}	4,38	2,76	3,24	4,64		3,84	
R _P	13,81	8,71	10,38	13,16		10,39	
R _{WP}	18,42	12,58	14,61	18,09		14,68	
GOF	17,66	20,74	20,28	15,16		14,57	

5.3. Avaliação geral dos resultados

Os resultados obtidos pelo processo de refinamento de Rietveld demonstram que o procedimento é muito útil para o controle do conteúdo relativo de fases minerais de alíquotas específicas de materiais de partida para a realização de experimentos. Por outro lado, reafirmam que os procedimentos convencionais para concentração de minerais a partir da amostra de rocha apresentam diversos problemas.

Os principais inconvenientes resultam das características intrínsecas dos materiais rochosos (intercrescimentos e/ou sobrecrescimentos de minerais e/ou mantos de reação, presença de inclusões, etc.), da composição das fases minerais em separação (e.g., razões $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que alteram em graus variáveis a sua susceptibilidade magnética, substituições diversas e outros fatores que afetam as densidades das fases minerais não consideradas nas conversões entre volume e massa) e de efeitos físicos associados ao procedimento (e.g., arrasto de fases seja no Separador Isomagnético, ou seja na separação por densidade).

Assim, em preparações de alíquotas de amostras de partida, como as originalmente pretendidas, com quantidades distintas de fases acessórias a partir de amostras naturais, há necessidade de controle com apoio de difratometria de raios X, aplicando-se métodos quantitativos como o Método de Rietveld, que permite avaliar as proporções das fases minerais presentes nas amostras de partida de forma bem mais realista, a exceção dos casos em que as interferências são proibitivas ou de presença de fases amorfisadas, como é o caso de diversos minerais portadores de Th e/ou U com estruturas cristalinas mais susceptíveis à metamictização, como allanita, torita, etc.

Nos experimentos de fusão-desidratação concretizados (ver Capítulo seguinte) foram utilizadas duas alíquotas: BPs02₍₁₀₀₎ que representa a amostra original, com controle muito adequado das proporções relativas entre as fases combinando as informações modais e as difratométricas; BPs02₍₀₎ que representa a amostra desprovida de minerais acessórios, mas que na prática contém alguma titanita (ca. 0,3 % em vol) que deve corresponder principalmente à titanita relativamente rica em Al, que tipicamente ocorre como mantos sobre estes minerais.

Contagens por segundo

Figura 5.1. Difratomogramas das frações obtidas pela separação mineral. P y= cps (contagens por segundo), x = 2θ

Legenda

Quartzo	Hematita	Allanita
Microclinio	Magnetita	Difratoograma Observada
Oligoclasio	Titanita	Difratoograma calculado(completo)
Albita	Titanomagnetita	Difratoograma calculado (janela)
Pargasita	Apatita	Diagrama de diferença
Biotita	Pirita
Ilmenita	Zircão	

Legenda para as Figuras 5.2 a 5.6 apresentadas a seguir.

Contagens por segundo

Figura 5.2. Difratogramas observado e calculado para a fração félsica e diagrama de diferença apresentado abaixo. Na janela, ressaltam-se os perfis de picos que contribuem na curva calculada e os picos 100% (intensidade) do quartzo, microclínio, oligoclásio e albita.

Contagens por segundo

Figura 5.3. Difratograma observado e calculado para a fração máfica essencial e diagrama de diferença apresentado abaixo. Nas janelas, ressaltam-se os perfis de picos que contribuem na curva calculada e os picos 100% (intensidade) do quartzo, microclínio, oligoclasio, albita, biotita e Pargasita.

Contagens por segundo

Figura 5.4. Difratoograma observado e calculado para a fração máfica magnética e digrama de diferença abaixo. Nas janelas, ressaltam-se os perfis de picos que contribuem na curva calculada e os picos 100% (intensidade) da titanita, Ilmenita-hematita, magnetita-titanomagnetita.

Contagens por segundo

Figura 5.5 Difratoograma observado e calculado para a fração máfica acessória e digrama de diferença abaixo. Nas janelas, ressaltam-se os perfis de picos que contribuem na curva calculada e os picos 100% (intensidade) da apatita, zircão, titanita e pirita e allanita.

Contagens por segundo

Figura 5.6. Difratograma observado e calculado da amostra BPs02 (Granito BP) e digrama de diferença abaixo. Nas janelas, ressaltam-se os perfis de picos que contribuem na curva calculada e os picos 100% (intensidade) do quartzo, microclínio, oligoclasio e albite, biotita e pargasita.

CAPITULO VI

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados experimentais, com destaque para os aspectos texturais, mineralógicos e químicos dos produtos obtidos para as amostras de partida BPs02₍₁₀₀₎ e BPs02₍₀₎.

6.1. Petrografia sob luz refletida

Alguns dos aspectos observados sob microscopia óptica e eletrônica nas duas cápsulas e nos produtos experimentais, contidos nelas, são comuns com destaque para:

- Em ambos os produtos, as cápsulas interna e externa permaneceram vedadas durante os experimentos (Figura 6.1), não se observando evidências de quaisquer vazamentos entre as cápsulas ou da cápsula externa para o meio externo constituído por mistura de MgO + pirofilita;
- Em todos os casos observa-se a presença de material goticular com dimensões variáveis (máximo 30 μm) em meio ao produto na zona imediatamente adjacente às paredes das cápsulas. Na cápsula interna são de Au com coloração amarelo ouro e, na externa de Au₇₅Pd₂₅ de coloração prata (Figura 6.2B). Estas gotas são provenientes das próprias cápsulas e indicam alguma fusão seguida de desprendimento do metal/liga da parede. Elas ocorrem adentro da amostra por cerca de 0,1 mm a partir da parede. Análises semi-quantitativas EDS revelam que são praticamente puras, não contendo Fe ou outros elementos detectáveis. Análises EDS e WDS também mostram que não existem evidências quaisquer de que algum Au e/ou Pd tenha se incorporado nos produtos silicáticos;
- Em ambos os produtos são observadas fraturas de extensão dispostas de forma paralela (seta laranja) e perpendiculares (seta azul) à seção transversal dos produtos (Figura 6.1 e Figura 6.2), as quais foram causadas pelo processo

de resfriamento e contração termal da fusão, como já descrito, por exemplo, em lavas basálticas (Degraff *et al.*, 1989) que são paralelas ao eixo maior e perpendiculares a este, quando estão perto de uma barreira, como é o caso das bordas das cápsulas. Em ambos os experimentos o resfriamento de 950°C para 0°C ocorre em aproximadamente 31 segundos, caracterizando um gradiente de ca. 31,6 °C/seg. Paralelamente ao resfriamento ocorre despressurização, grosso modo uniaxial da bomba e do material nela contido, sendo os esforços $\sigma_1 \leq \sigma_2 \sim \sigma_3$, onde σ_1 situa-se coaxialmente ao alongamento maior da cápsula.

- Observam-se vesículas (<5 µm) que possivelmente tenham contido voláteis, particularmente H₂O. Estas indicam que a H₂O não estava totalmente dissolvida nas fusões geradas e, portanto, estas fusões estavam saturadas;
- O reconhecimento petrográfico das fases minerais geradas, à exceção de alguns cristais maiores de minerais opacos, não foi possível em microscopia de luz refletida uma vez que as dimensões dos cristais neoformados são da ordem de micra. Apenas são distintas, em aumento máximo fases com diferentes tons de cinza. As fases mais claras (ou mesmo brancas) em geral mais equidimensionais correspondem a minerais opacos; em cinza claro aparecem cristais em geral idiomórficos e prismáticos com dimensões da ordem de 1 µ, as vezes com texturas que lembram simplectitas que, em primeira aproximação devem corresponder a um piroxênio. Entre as fases mais escuras, uma pouco mais clara corresponde possivelmente a feldspatos ou outras fases residuais, enquanto a mais escura, em geral distribuída intersticialmente, deve corresponder a vidro.

Os aspectos que contrastam os dois produtos experimentais obtidos dizem respeito a homogeneidade do material presente nas cápsulas interna e externa, como detalhado a seguir. Um dos aspectos diferentes é que no caso do experimento BPs02₍₀₎ as cápsulas interna e externa se tocam no topo.

O produto do experimento BPs02₍₁₀₀₎ é relativamente homogêneo do ponto de vista petrográfico, ou seja, todas as fases descritas pelos tons de cinzas estão

distribuídas mais ou menos regularmente nas zonas do topo e da base da cápsula; ressalta-se, entretanto, que os cristais de piroxênio apresentam dimensões maiores na zona central da cápsula interna (Figura 6.1C). Já o produto do experimento BPs02₍₀₎ é mais heterogêneo, observando-se variações nas proporções dos diferentes tons de cinza e, portanto, de fases minerais e/ou vidro em diferentes zonas das cápsulas. Ao microscópio, podem ser reconhecidas quatro regiões mais tipicamente distintas:

- Uma “matriz” predominante, com características homogêneas e muito parecida com o produto obtido para a amostra BPs02₍₁₀₀₎ (Figura 6.3E);

- Regiões “relativamente félsicas”, que corresponde a zonas elípticas em seção, achadas desde o topo até a base. Em geral bordejadas por cristais de piroxênio, os quais definem a sua forma. Nestas zonas, os conteúdos de feldspatos e vidro são maiores, mas a quantidade de cristais de piroxênio é muito menor. Estas zonas lembram, de certa forma, “enclaves” félsicos e ocorrem somente na cápsula interna (Figura 6.3D);

- Regiões “relativamente máficas”, que lembram, por sua vez, “enclaves máficos”, caracterizados pelas concentrações maiores de minerais opacos e piroxênio. Ocorrem tanto na cápsula interna quanto na externa, mas são mais alongados e maiores na segunda;

- Regiões de “concentração de opacos”, compostas principalmente por minerais opacos, com texturas similares as simplectíticas. Também ocorrem nas cápsulas interna e externa (Figura 6.3C);

Na cápsula interna, as regiões elípticas “relativamente félsicas” (elipsoidais) e os cristais de piroxênio que a margeiam estão dispostos de forma convexa em direção ao topo. Na cápsula externa pode-se inferir uma cela de convecção na base (Figura 6.3B); observa-se também uma orientação bem marcada pelos cristais de piroxênio e alguns cristais de opacos, lembrando uma estrutura de tipo *schlieren*, a qual sugere um fluxo para a base das cápsulas. Este fluxo pode indicar

um gradiente de temperatura e/ou a ação da gravidade, movimentando os cristais (neoformados e residuais) no fundido. Alternativamente existe a possibilidade de que estas micro-estruturas tenham sido geradas em algum momento devido ao ajuste manual da pressão, durante a corrida do experimento.

Figura 6.1 Fotomicrografia sob luz refletida no microscópio petrográfico da parte meia da dupla cápsula, dos experimentos de fusão-desidratação da amostra BPs02₍₁₀₀₎, A) Fotomicrografia geral da capsula com indicação de tope (T) e base (B). Setas azuis e laranjas indicam fraturas perpendiculares e paralelas a σ_1 . Os retângulos indicam áreas selecionadas e fotografadas em maior detalhe. Capsula interna dourada de Au₁₀₀ e capsula externa prata de Au₇₅Pd₂₅. B) Cápsula externa Tope, C) Cápsula Interna Meio, D) Cápsula externa base. 1. Branco: Óxidos de Fe-Ti; 2. Fratura de alivio paralela ao topo; 3. Cristais neoformados de piroxênio, de cor cinza clara, 4. Vesículas goticulares, escuras, indicativas de condições de saturação em água; sempre mais abundantes na cápsula interna; 5. Matriz de cor cinza média composta de feldspatos e vidro; 6. Gotas douradas (Au) pequenas próximas da cápsula de Au; 7. Gotas prateadas (Au₇₅Pd₂₅) pequenas, próximas da cápsula de Au₇₅Pd₂₅.

Figura 6.2. Fotomicrografia sob luz refletida no microscópio petrográfico da parte meia da dupla cápsula dos experimentos de fusão- desidratação da amostra BPs02₍₀₎, A). Fotomicrografia geral da capsula com indicação de topo (T) e base (B). Setas azuis e laranjas indicam juntas perpendiculares e paralelas a σ_1 . Os retângulos marcam áreas selecionadas e fotografadas em maior detalhe. Capsula interna dourada de Au₁₀₀ e capsula externa prata de Au₇₅Pd₂₅. B) Cella de convecção na base da cápsula externa, C) Cúmulo de minerais opacos na base da cápsula externa, D) Porções relativamente mais félsica da cápsula interna, E) Porções mais homogêneas no centro da cápsula interna. 1. Matriz cinza média composta de feldspatos e vidro; 2. Óxidos de Fe-Ti, com cor branca; 3. Regiões relativamente mais máficas com maiores conteúdos de piroxênio, 4. Gotas douradas de ouro próximas da capsula interna, 5. Cristais de piroxênio (cinza claro) bordejando as regiões félsica de sacção elíptica; 6. Vesículas indicativas de um sistema saturado em água, 7. Cristais de piroxênio em uma matriz mais homogênea, similar ao produto do experimento BPs02₍₁₀₀₎.

6.2. Imageamentos BSE e análises pontuais EDS

Avaliações mais adequadas das texturas e/ou micro-estruturas, das fases presentes e das suas proporções relativas somente pode ser efetuada a contento com apoio de imagens de elétrons retroespalhados e análises qualitativas e semi-quantitativas pontuais EDS.

6.2.1. Fases presentes nos experimentos

Na Figura 6.3 são apresentadas imagens representativas dos experimentos BPs02₍₁₀₀₎ e BPs02₍₀₎ que ilustram as diferentes fases presentes e pontos representativos em que foram efetuadas semi-quantificações químicas com EDS. Foram identificadas nove fases: quartzo, feldspato alcalino, plagioclásio, piroxênio, ulvoespinélio, ilmenita, pirita, vidro (representativo da fusão congelada), apatita, zircão, biotita e anfibólio.

Espectros EDS representativos dos pontos 001 a 009 marcados nas imagens são apresentados nas Figura 6.4A e B. Dados semi-quantitativos obtidos para estes pontos são sumarizados na Tabela 6.1 As texturas observadas indicam que, o vidro, os piroxênios e os óxidos de ferro-titânio são neoformadas, enquanto feldspatos, biotita e anfibólio representam possivelmente resíduos, parcial ou totalmente reequilibrados.

Figura 6.3 Imagens de elétrons retroespalhados das fases minerais neoformadas e restíticas dos experimentos de fusão-desidratação. Os pontos marcados são as análises pontuais semi-quantitativas feitas com EDS para o reconhecimento inicial. A) Vidro (001) contendo plagioclásio (002) sudidiomórfico, com uma borda mais clara (inferior de um micra) de reequilíbrio com o fundido, e piroxênios (003) neoformados idiomórficos a sudidiomórficos e isolados e possuem uns comprimentos menores de um micra. Observa-se que o fundido representa ~60% da área na imagem. B) Feldspato alcalino (004) idiomórfico, tabular com um zoneamento fortemente marcado por uma borda mais clara de reação, deixando um núcleo elipsoidal. Notar que a porcentagem de vidro com respeito a imagem A é menor. C) Apatitas (005) subidiomórficas a alotrimórficas de uma cor cinza parecido aos piroxênios, mas ela é claramente diferenciada por seus maiores tamanhos. D) Os óxidos de Fe-Ti e sulfetos apresentam uma cor branca, mas a Pirita (006) é mais brilhante e texturalmente tem tendências a ser mais arredondada. E) Zircão (007) possui uma cor clara. Foi o único cristal achado. F) Imagem da zona de opacos do experimento BPs02₍₀₎. Observam-se duas fases: uma rica em titânio (008) e uma rica em ferro (009) que com um contato regular entre elas. Estas duas fases são alotrimórficas a matriz preta corresponde a anfibólio e plagioclásio.

Figura 6.4A. Espectro EDS dos pontos marcados na Figura 6.3. 001- vidro, 002- plagioclásio, 003- piroxênio, 004- feldspato alcalino, 005- apatita.

Figura 6.4B. Espectro EDS dos pontos marcados na Figura 6.3. 006- pirita, 007- zircão, 008- ilmenita e 009 ulvoespínélio.

Tabela 6.1. Análises semi-quantitativas (% em peso de óxidos) representativas das fases observadas nos experimentos. Para localização dos pontos indicados ver Figura 6.3.

Fase	Vidro	Plagioclásio	Piroxênio	Feldspato alcalino	Apatita	Pirita	Zircão	Ilmenita	Ulvoespinélio
Análise	001	002	003	004	005	006	007	008	009
SiO ₂	72,64	56,78	57,96	61,36	0,24		30,59		
TiO ₂	0,64	nd	0,46	0,48	nd			39,09	13,43
Al ₂ O ₃	14,72	27,42	7,48	21,5	nd				4,09
FeOT	2,09	0,18	13,8	0,15	0,4	43,76		57,94	80,02
MnO					0,3				
MgO	nd	nd	14,37	nd	0,46			2,98	2,46
CaO	1,56	6,7	2,48	0,62	54,73				
Na ₂ O	2,14	2,83	2,59	3,23	nd				
K ₂ O	6,21	6,1	0,87	12,66	0,11				
P ₂ O ₅					43,76				
SO ₃						56,24			
ZrO ₂							69,41		
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Cátion calculados com base em	24O	32O	6O	32O	24O		24O	32O	32O
		Cátion							
Si	2,4	10,26	2,07	11,32	0,04		7,6		
Ti	0,02		0,01	0,07				8,42	3,3
Al	0,57	5,84	0,31	4,67					1,57
Fe ²⁺	0,06	0,03	0,41	0,02	0,05			13,88	21,85
Mn					0,04				
Mg			0,77		0,11			1,27	1,2
Ca	0,06	1,3	0,09	0,12	9,19				
Na	0,14	0,65	0,12	1,16					
K	0,26	2,14	0,06	2,98	0,02				
P					5,81				
S									
Zr							8,4		
Total	3,5	20,21	3,85	20,34	15,26		16	23,58	27,92

6.2.2. Aspectos texturais e proporções entre as fases

Para avaliar as variações texturais e/ou micro-estruturais e/ou composicionais no interior das cápsulas experimentais e selecionar pontos para análises quantitativas WDS foram efetuados imageamentos BSE com maior magnificação de áreas selecionadas, que incluíram um perfil transversal às cápsulas passando pela sua zona central e diversas áreas no topo e/ou na base das cápsulas interna e externa. Na Figura 6.5 e na Figura 6.8 são representados mosaicos montados a partir de imagens de BSE em que se representam as áreas selecionadas e apresentadas as imagens obtidas ao longo dos perfis centrais,

Apesar de que algumas feições, particularmente as micro-estruturais, serem melhor observadas com magnificações entre 500 e 1000 (como as feições descritas para o experimento BPS02₍₀₎), as magnificações empregadas estiveram entre 1500 e 3000 vezes para a determinações adequadas das dimensões e formas dos grãos e seus eventuais zoneamentos composicionais.

Naturalmente, os intervalos de tons de cinza variam entre as áreas em dependência do coeficiente de retroespalhamento, que depende das composições das fases, e das condições de contraste e brilho da imagem, Portanto, os valores absolutos são menos importantes nesta etapa e a avaliação visual, conhecidas as fases presentes, é importante, De forma geral, os coeficientes de retroespalhamento aumentam de modo crescente na sequência: vesículas (“vazios”) - quartzo - plagioclásio - vidro - feldspato alcalino - biotita - anfibólio - piroxênio - apatita - minerais de ferro-titânio.

A avaliação quantitativa das proporções relativas entre as fases pode incluir erros de subjetividade do usuário na hora da exclusão e/ou inclusão de áreas, e vai depender do corte analisado, porque não se tem uma perspectiva 3D das fases. Para o caso das vesículas se pressupõem que são esferas praticamente perfeitas e a áreas avaliadas correspondem a sua circunferência equatorial. O mesmo se aplica para os cristais e o vidro.

Figura 6.5. Mosaico do experimento BPs02₍₁₀₀₎, indicando as áreas selecionadas de análises ao longo da capsula interna e externa.

Figura 6.6. Perfil no centro do experimento BPs02₍₁₀₀₎, indicando as áreas selecionadas de análises ao longo da capsula interna e externa.

Figura 6.7. Mosaico do experimento BPs02₍₀₎, indicando as áreas selecionadas de análises ao longo da capsula interna e externa.

Os resultados obtidos para a quantificação das fases com o software Leica Application Suite 4.4.0 em cada uma das áreas selecionadas das cápsulas são sumarizadas nas Tabela 6.2 (experimento BPs02₍₁₀₀₎) e Tabela 6.3 (experimento BPs02₍₀₎).

Tabela 6.2. Proporções quantitativas (% em volume) das fases nas diferentes áreas selecionadas da cápsula do experimento BPs02₍₁₀₀₎, Ver Figura 6.5 para localização das áreas.

Área	Vesículas	Qz	Plg	Vidro	Afs	Bt	Amp	Px	Outros*	Total
EXT B1	0.4	2.8	37.8	46.2	2.6	0.0	0.0	6.6	3.7	100.0
EXT B2	0.6	1.8	39.8	42.5	4.5	0.0	0.0	6.6	4.1	100.0
EXT BOTTOM	0.5	7.0	31.4	6.2	35.3	0.0	7.4	7.8	4.4	100.0
EXT BOTTOM	1.3	12.3	36.1	13.4	20.2	4.6	0.0	7.5	4.5	100.0
EXT TOP1	0.9	0.0	34.9	35.6	10.4	0.0	0.0	10.1	8.2	100.0
EXT TOP2	0.9	9.2	32.3	15.5	28.1	0.7	0.0	8.4	5.0	100.0
INTER B1	0.5	0.0	32.2	49.4	9.3	0.0	0.0	5.6	3.1	100.0
INTER B1	0.6	0.0	24.9	64.7	1.6	0.0	0.0	4.8	3.5	100.0
INTER B2	2.9	0.0	43.5	36.3	7.1	0.0	0.0	6.3	4.0	100.0
INTER BOTTOM	2.3	0.0	38.2	37.5	6.5	0.0	0.0	7.5	8.0	100.0
INTER CB1	1.2	0.0	41.2	46.6	0.0	0.0	0.0	7.0	3.9	100.0
INTER CB2	1.0	0.0	30.8	56.5	0.0	0.0	0.0	6.9	4.9	100.0
INTER TOP	1.7	0.0	42.5	41.5	2.8	0.0	0.0	6.7	4.8	100.0

* Outros=Apatita+Ulvospinel+Ilmenita

Tabela 6.3 Proporções quantitativas (% em volume) das fases nas diferentes áreas selecionadas da cápsula do experimento BPs02₍₀₎, Ver Figura 6.7 para localização das áreas.

Área	Vesículas	Qz	Plg	Vidro	Afs	Bt	Amp	Px	Outros*	Total
EXT B1	1.0	3.8	34.9	28.4	16.1	0.0	0.0	12.2	3.6	100.0
EXT B2	0.8	8.5	36.9	23.3	15.5	0.0	0.0	10.6	4.4	100.0
EXT BOTTOM	0.4	20.8	29.0	1.0	34.8	3.1	2.4	5.2	3.4	100.0
EXT CONV	1.2	15.8	26.2	19.2	24.5	0.0	0.0	10.4	2.7	100.0
INTER B1	2.1	1.0	40.0	37.7	6.3	0.0	0.0	10.5	2.5	100.0
INTER B2	0.7	1.0	34.2	43.3	8.0	0.0	0.0	8.6	4.2	100.0
INTER BOTTOM	0.7	2.3	26.7	36.7	22.0	0.0	0.0	7.6	4.0	100.0
INTER CB1	2.0	2.1	37.2	43.4	4.1	0.0	0.0	9.0	2.3	100.0
INTER CB2	0.6	0.7	34.8	45.2	3.3	4.0	0.0	6.3	4.9	100.0
INTER FEL	1.7	7.6	29.9	40.6	13.7	0.0	0.0	5.8	0.7	100.0
INTER FEL	0.8	0.1	33.8	41.8	16.6	0.0	4.5	2.1	0.3	100.0
INTER TOP	1.8	2.6	36.9	35.0	14.9	0.0	0.0	5.0	3.7	100.0

* Outros=Apatita+Ulvospinel+Ilmenita

Os dados obtidos, aliados as observações texturais e/ou micro-estruturais feitas permitem tecer as seguintes considerações mais relevantes:

- O vidro apresenta-se como uma fase intersticial entre os cristais residuais e neoformados. Nas capsulas externas a porcentagem de fundido é menor (<30% em volume) do que na capsula interna (35% $\geq$ vidro $\geq$ 65% em volume). Estes menores porcentagem nas capsulas externas podem estar associadas com a presença de biotita e anfibólio que ainda não quebraram, trazendo implicações como um gradiente de temperatura radial, menor nas bordas, topo e base.
- Os perfis nas zonas centrais das cápsulas demonstram que a quantidade de vesículas no produto entre as cápsulas interna e externa é inferior quando comparada com a quantidade na zona central da cápsula interna (Figura 6.6 e Figura 6.8). Esta variação na quantidade de vesículas pode ser interpretada por duas situações ou combinação delas: 1. Presença de biotita e/ou anfibólio nas capsulas externas, portanto, possivelmente não toda a água contida nestes minerais foi liberada, 2. A permeabilidade das cápsulas de metais nobres ao H^+ (ver item 2.4.3.2), portanto, é possível uma migração para o exterior da capsula de $Au_{75}Pd_{25}$, mesmo que foi colocada uma mistura de pirofilita e MgO para reduzir o gradiente de H_2O .
- Os cristais de feldspatos são idiomórficos a subidiomórficos sempre com uma borda mais clara. No experimento $BPs02_{(100)}$ o feldspato alcalino está presente na cápsula externa e nas partes de borda da cápsula interna, e exatamente no meio já não está presente. No experimento $BPs02_{(0)}$ o feldspato alcalino está em todas zonas analisadas exceto na cápsula externa opacos (Tabela 6.2 e Tabela 6.3). A borda mais clara pode ser interpretada como uma borda de reação com o fundido e não como um zoneamento de cristalização. Esta inferência foi feita por causa do aumento do fundido com uma diminuição do feldspato alcalino nos dois experimentos, onde existe uma razão feldspato alcalino/fundido constante (pendente da curva, $m \approx -0,57$), com correlação dos dados boa. Observa-se nesta relação algumas famílias (com o mesmo *trend*), sugerindo que existia diferentes quantidades iniciais de feldspatos alcalino (ponto corte com o eixo das ordenadas), naquela área analisada, no começo

da fusão. Esta informação indica que os feldspatos são residuais e reequilibrados a maiores temperaturas.

Figura 6.9. Diagramas mostrando as variações percentuais (em área) entre feldspato alcalino e vidro A) Experimento BPs02₍₁₀₀₎ considerando somente uma família, B) Experimento BPs02₍₀₎ considerando somente uma família, C) Experimento BPs02₍₁₀₀₎ considerando três famílias, D) Experimento BPs02₍₀₎ considerando várias famílias. Curva calculada com pendente -0,57 e feldspato alcalino inicial de 35. Pelos gráficos observa-se como diminuiu o feldspato alcalino e aumenta o fundido, numa razão constante de ca.0,57. Os dados podem se agrupar em várias famílias, que mantem a mesma razão, implicando que o feldspato inicial pode ser inferido.

- Os cristais de piroxênio são idiomórficos, portanto são neoformados e pelas imagens (Figura 6.5) é observado texturas simplectíticas do piroxênio com quartzo, com cristais idiomórficos de opacos associados. A reação do tipo:

Eq. 6.1

Esta característica é mais fácil de observar na cápsula externa, mas também está presente na cápsula interna. Existe um aumento de piroxênio e vidro (*melt*) quando o

fundido é < 30%, mas a porcentagem de piroxênio começa a diminuir acima deste valor. Esta tendência é mais evidente juntando todas informações dos dois experimentos (Figura 6.10), possivelmente indicando algum tipo reequilíbrio com o fundido. Este gráfico também pode indicar que a quebra dos minerais hidratados gera até 30 % em volume de fundido, compatível com áreas onde foram achados biotitas e anfibólios

Figura 6.10. Diagrama ilustrando as variações percentuais (em área) entre piroxênio e vidro nas diferentes áreas dos dois experimentos, BPs02₍₁₀₀₎=ponto, BPs02₍₀₎= losango. Este gráfico mostra um aumento do piroxênio nas fases iniciais da fusão, e em estágios mais avançados (maior conteúdo de vidro), o piroxênio começa a diminuir, sugerindo um possível reequilíbrio acima de 30% de fundido.

6.3. Composições químicas dos vidros e das fases minerais

Neste item são apresentados e discutidos os resultados quantitativos obtidos com microsonda eletrônica (WDS) dos vidros e das principais fases minerais (neoformadas e residuais/reequilibradas) presentes nos produtos dos experimentos. Em ambos os casos as composições obtidas são comparadas, com a análise em total, no caso dos vidros, e com fases equivalentes presentes em rocha total no caso dos minerais. Os resultados analíticos quantitativos obtidos são sumarizados nas Tabela 6.4 e Tabela 6.5 (vidro), Tabela 6.6 e Tabela 6.7 (feldspatos alcalinos), Tabela 6.8 e Tabela 6.9 (plagioclásio), Tabela 6.10 e Tabela 6.11 (piroxênios), Tabela 6.12 (Biotita), Tabela 6.13 (Anfibolio) e Tabela 6.14 (óxidos de Fe-Ti).

É importante ressaltar que - mesmo com as precauções tomadas para que as análises tivessem o máximo de resolução espacial possível (energia e corrente do

feixe eletrônico mais baixas que o convencional) - em alguns casos, devido às dimensões dos materiais analisados e do feixe eletrônico, bem como questões de fluorescência secundária, é inevitável que possa, haver alguns problemas de contaminação com a vizinhança e/ou de perda de intensidade de elementos mais voláteis, particularmente no vidro e nos feldspatos. No caso do piroxênio, os resultados foram corrigidos considerando balanço de massa, mas o mesmo procedimento não pode ser feito com a necessária acurácia nos outros casos.

6.3.1. Vidro

As quantidades de vidro estimadas a partir dos imageamentos BSE (cf. item x) nos produtos variam no intervalo entre ca. 20 e 60 % em volume. Apenas a área EXT BOTTOM do experimento BPs02₍₀₎ apresentou quantidades anômalas, significativamente inferiores, da ordem de ca. 1%. Nas áreas em que aparece em menores proporções é tipicamente intersticial, aparecendo como filmes de espessura variáveis nos contatos intergrãos.

Dados geoquímicos dos vidros são sumarizados na Tabela 6.4 e Tabela 6.5. As análises foram efetuadas com diâmetro de feixe de 4 μ m, o valor médio maior possível considerando as áreas constituídas unicamente por vidro. Entretanto, áreas com proporções menores de vidro puderam ser efetuadas apenas com diâmetro mínimo do feixe (modo *spot*) submicrométrico; naturalmente, este procedimento traz alguns inconvenientes, com destaque para perda significativa de Na e/ou K e consequente alteração de alguns parâmetros geoquímicos importantes envolvendo os álcalis, como o Índice de Saturação em Alumina (cf. Tabela 6.4 e Tabela 6.5). Os feldspatos normativos; outros parâmetros, como o número Fe (#fe) podem, ainda assim, ser considerados como significativos. A seguir, a menos que seja explicitado, serão consideradas apenas as composições mais adequadas, obtidas com diâmetro de feixe maior.

Os vidros são quimicamente bem homogêneos em geral e apresentam composições graníticas típicas com $69,70 \leq \text{SiO}_2 \leq 73,15$. Em termos de elementos maiores e dos parâmetros normativos, os vidros obtidos nos dois experimentos são muito parecidos em todas as áreas analisadas, exceto no experimento BPs02₍₀₎ INTER

FELSICO, que apresenta os valores mais baixos de FeO^T (1,61% em peso) comparados com o resto das áreas analisadas com valores entre 1,99 e 2,68 %.

Na Figura 6.11 as concentrações dos elementos maiores e menores são comparadas com as da amostra original BPs02. Em geral os vidros contem maiores porcentagens de SiO_2 e K_2O , e no resto de óxidos, o Granito Bragança Paulista possui os maiores conteúdos. Importante ressaltar que o vidro é mais empobrecido em CaO e MgO com respeito a amostra inicial, com valores médios de -0,72 e -0,83 [vidro-GBP)/GBP], respectivamente. Os dois experimentos possuem diferenças entre eles, quando é comparado com amostra inicial: as composições no experimento BPs02₍₁₀₀₎ são mais homogêneas (intervalos de variação dos óxidos é menor) e [vidro-GBP)/GBP]_{TiO₂} possui menores valores (>-0,58x), enquanto o experimento BPs02₍₀₎ (>-0,97).

Figura 6.11. Diagrama ilustrando as diferenças relativas observadas para elementos maiores e menores entre os vidros e a amostra original BPs02. A) Experimento BPs02₍₁₀₀₎; B) Experimento BPs02₍₀₎. Azul = produto na cápsula interna; Verde = produto entre as cápsulas interna e externa.

Os vidros são representativos de composições álcali-cálcicas, relativamente ricas K_2O e ($5,27 \leq K_2O \leq 6,04$, % em peso de óxidos, com $1,82 \leq K_2O/Na_2O \leq 2,57$). Características marcantes são o seu caráter ferroano, com $0,66 \leq fe\# \leq 0,81$, e peraluminoso, com $1,03 \leq ISA \leq 1,17$ (Figura 6.12). Uma amostra apresenta, de fato, $ISA = 0,98$, mas a norma CIPW apresenta C normativo (cf. Tabela 6.4 e Tabela 6.5). Também é importante mencionar um *trend* que relaciona o um aumento de fusão (% em volume do vidro cf. item 6.2.2) com a diminuição do ISA.

Figura 6.12. Diagramas de classificação geoquímica de rochas graníticas (Frost *et al.*, 2001; Le Maitre, 2002). A) SiO₂ vs FeOt/(FeOt/MgO); B) A/NK vs índice de saturação de alumina (ASI); C) SiO₂ vs Na₂O+K₂O-CaO; D) Classificação de granitos cálcio-alcalinos em alto, médio ou baixo-K. BPs02 (quadrado cheio vermelho); BPs02₍₁₀₀₎ (triângulos cheios); BPs02₍₀₎ (círculos cheios);

Entre os parâmetros normativos, os Índices de Diferenciação ($ID = Qz + Ab + Or$, de Thorton e Tuttle, 1960) também marcam bem o caráter relativamente diferenciado das composições dos vidros, situando-se entre 84,7 e 89,1. O plagioclásio normativo corresponde em geral ao oligoclásio sódico a intermediário ($0,59 \leq An \leq 6,29$).

As composições normativas são representadas nos diagramas ternários Ab-An-Or e Ab-Qz-Or na Figura 6.13. Nestes diagramas, as composições são homogêneas. Observa-se no diagrama Ab-An-Or que as composições estão entre as isotermas de 900 °C e 1000 °C (com exceção de uma análise BPs02₍₀₎ Ext B1 que plota na isoterma de 700 °C). No diagrama Ab-Qz-Or os dados estão entre as isotermas de 700 °C e 740 °C com quartzo em equilíbrio próximos à curva cotéticas entre quartzo e ortoclásio. 400 MPa (sistemas saturados em H₂O).

Como foi dito no item de imageamento BSE o vidro parece estar saturado em água, explicado pela presença de vesículas. A amostra inicial, segundo os cálculos feitos com os dados de química mineral do anfibólio cálcico e a biotita do granito BP, o sistema devia conter ca. 0,73% em peso de água, que pelos resultados saturaram o sistema. Os valores estimados a partir da composição de partida são muito menores com os valores esperados de saturação calculados de acordo com Papale *et al.*, (2006) para a composição dos vidros obtidos e as condições P-T dos experimentos (considerando delta QFM+1), ou seja, $8,01 \leq \%H_2O_{\text{para saturação}} \leq 8,36$ ($X_{H_2O}=1$) .

Figura 6.13. Diagramas ternários representando as composições normativas. A) Ab-An-Or com as isotermas calculadas para 400 MPa (Wen e Nekvasil, 1994); B) Ab-Qz-Or com as isotermas para sistema saturado em água para 500 MPa (Luth *et al.*, 1964)

Do ponto de vista dos elementos maiores, menores e dos parâmetros normativos, as composições obtidas são bem similares às composições observadas em típicos biotita monzogranitos marginais a moderadamente peraluminosos que caracterizam os ambientes geodinâmicos pós-colisionais ou intraplaca, como os que afloram nas províncias Itu e Graciosa de granitos de “tipo-A” (Garcia, 2015; Gualda e Vlach, 2007; Vilalva e Vlach, 2014).

Comparações

Os materiais de partida e os produtos obtidos nos experimentos de fusão por desidratação obtidos neste trabalho são comparados com dados obtidos para situações similares por Bogaerts *et al.* (2006), Patiño Douce (1997) e Skjerlie e Johnston (1993) de forma sistemática nos diagramas modais e geoquímicos apresentados na Figura 6.14A-I. Entretanto, os experimentos Bogaerts *et al.* (2006) são diferenciados porque foram efetuados em condições de saturação em H₂O. Estes experimentos foram desenvolvidos a partir de composições tonalíticas, granodioríticas e principalmente graníticas (ca. $60 \leq \text{SiO}_2$ (% em peso) ≤ 70), de características cálcio-alcalinas de alto K, exceto o tonalito de Patiño Douce (1997) e magnesianas, exceto o monzogranito de Bogaerts *et al.* (2006). A amostra BPs02, comparada com as demais, apresenta teores modais mais reduzidos em quartzo (ca. 17 % vol.) e mais elevados em feldspato alcalino (ca. 32% vol.). Em todos os casos os minerais máficos dominantes na amostra de partida são biotita e anfibólio cálcico, com $0,44 \leq \text{mg\#} \leq 0,64$, valores mais elevados no caso do granodiorito utilizado por Patiño Douce (1997). Infelizmente, dados geoquímicos das fases minerais de partida, bem como das formadas nos experimentos, não estão disponíveis para todos os casos apresentados.

As características comuns a todos os produtos de fusão incluem o seu caráter mais rico em SiO₂ e K₂O e pobres em CaO quando comparados ao protólito, preservando a sua assinatura cálcio-alcalina ou álcali-cálcica (Figura 6.14E,G). Estas características são também marcadas nos diagramas normativos Ab-An-Or e Ab-Qt-Or, onde as fusões obtidas são mais ricas em quartzo e ortoclásio, mais pobres em anortita e levemente mais pobres em albita (Figura 6.14B,C). De particular importância é o aumento das razões Fe/Mg, à exceção dos experimentos de Bogaerts *et al.* (2006),

e, em todos os casos a diminuição dos teores em Al_2O_3 que apresenta uma excelente correlação negativa com $\text{fe}^\#$ (Figura 6.14H). Entre os experimentos, dois resultam em fusões variavelmente peraluminosas, os demais são metaluminosos a marginalmente peraluminosos (Figura 6.14G); merece porém ser destacado que nem todos os resultados de literatura reportam valores para P_2O_5 , que influencia um pouco o parâmetro que mede o grau de saturação em Al. Como pontos mais relevantes, comparativamente aos demais experimentos, os fundidos gerados pela amostra BPs02 são, ou estão entre, os que apresentam maiores valores para $\text{fe}^\#$, A/CNK (ISA), ortoclásio normativo e TiO_2 e menores para Al_2O_3 .

A comparação da mineralogia de partida mostra que as biotitas de Skjerlie e Johnston (1993) são as mais ricas em Al^T (1,52 apfu), as utilizadas por Patiño Douce (1997, 2005) apresentam $\text{Al}^\text{T}=1,36$ apfu, enquanto as da amostra BPs02 têm os menores valores de Al^T (ca. 1,27 apfu); em contrapartida, o anfibólio cálcico (pargasita) da amostra BPs02 apresenta os maiores valores de Al^T (ca. 2,05 apfu) entre os observados. Certamente, o parâmetro ($\text{Al}^\text{T}_{\text{bt}} + \text{Al}^\text{T}_{\text{amp}}$) é o principal fator que determina o grau de saturação em Al dos fundidos obtidos, particularmente nos casos em que a fase cristalina máfica nos produtos é fortemente dominada por ortopiroxênio; naturalmente, se houver clinopiroxênio e apatita em quantidades significativas nestes produtos, como é o caso da amostra BPs02, as suas influências também serão determinantes para o grau de saturação em Al das fusões.

Figura 6.14. Diagramas geoquímicos comprando os resultados experimentais BPs02_(100,0) com dados prévios similares A) diagrama QAP com as composições mineralógicas e químicas dos materiais iniciais dos experimentos com rochas cálcio-alcalinas da literatura; B) diagramas Ab-An-Or com as composições normativas dos materiais iniciais. Isothermas segundo o modelo de Fuhrman e Lindsley (1988); C) diagrama Ab-Qt-Or com as composições normativas. Linhas cotéticas em função da pressão calculadas por Blundy e Cashma (2001); D,E,,F) diagramas geoquímicos propostos por Frost *et al.* (2001); Frost e Ronald Frost, (2011); G) diagrama para subdivisão das rochas cálcio-alcalinas de acordo com os teores em K₂O, segundo Le Maitre (2002); H)diagrama de FeOt/(FeOt+MgO) vs. Al₂O₃ (% em peso); I) diagrama de FeOt/(FeOt+MgO) vs. TiO₂ (% em peso). Símbolos abertos representam amostras de partida, cheios representam resultados experimentais; as áreas em vermelho correspondem às composições dos vidros obtidos nesta pesquisa. Quadrado vermelho = amostra BPs02, granito Bragança Paulista. Laranja = experimentos de Skjerlie e Johnston, (1993) sob condições de 600 MPa e 925°, 950° e 975°C, quadrado (AGC150). Azul = experimentos de Patiño Douce (1997, 2005) sob condições de 400 MPa e 950°C, quadrado (Tonalito LVC-14) e círculo (granodiorito LVC-21b). Verde= experimentos de Bogaerts *et al.* (2006) sob condições de 400 MPa, 950°C e excesso de água, quadrado (98N50) e círculo (98N06).

6.3.2. Grupo dos feldspatos

Os feldspatos observados nos experimentos são texturalmente idiomórficos a subidiomórficos e tipicamente zonados, com bordas mais claras e núcleos mais escuros em imagens BSE. Nos produtos, foi mostrado acima que a proporção de feldspatos alcalinos diminui com o incremento de vidro.

As texturas observadas indicam que feldspato alcalino está em parte sendo reequilibrado, em parte consumido e em parte neoformado nos experimentos. De fato, as análises quantitativas mostram que os feldspatos alcalinos obtidos nos experimentos são composicionalmente distintos dos iniciais (Granito BP) como discutidos a seguir.

Os feldspatos alcalinos dos experimentos, (Tabela 6.6 e Tabela 6.7), possuem teores mais elevados em Na, Ca, Ba, Fe^{3+} e mais baixos em K, Al, Si, comparados com as composições obtidas para a amostra inicial (composições integradas) BPs02 (cf. item 4.3.1) apresentados nos diagramas da Figura 6.14. Lembrar também que apesar das condições utilizadas na microsonda para minimizar volatilização, é provável que exista alguma perda, particularmente de sódio o potássio (e.g., qnt 5-BPs02₍₁₀₀₎). Lembrar também que nestas fórmulas todo o Fe foi alocado como Fe^{3+} nas posições tetraédricas, as quais por vezes ultrapassam o valor esperado de 16 (e.g. resultados BPs02₍₁₀₀₎, Tabela 6.6).

A borda mais clara dos feldspatos alcalinos é sempre menos potássica, mais rica nas moléculas de anortita e celsiana e levemente mais sódica (Figura 6.14A-D). Por tanto pode se observar que a em termos de moles há uma diminuição de potássio proporcional com um aumento de sódio + cálcio. Também pode se observar nos dois experimentos como as bordas há uma substituição de vacância $\square\text{Si}_4\text{O}_8$ combinado com uma deficiência em cátions no sitio M a Al constante. Existem *trends* diferentes de variação de Si, devido a que nas bordas aumenta quando diminui os cátions monovalentes e núcleos o Si diminui. (Figura 6.14E e F).

Os núcleos cristalizados e/ou reequilibrados dos cristais de feldspato alcalino correspondem a sanidina, de acordo com a classificação dos feldspatos de alta temperatura (Smith e Brown, 1988), enquanto as bordas reequilibradas com a fusão apresentam-se relativamente mais ricas nas moléculas de anortita e albita e correspondem a uma Ca-sanidina em ambos os experimentos; nas zonas Inter B1 e

Ext B1 do experimento PBs02₍₀₎ algumas análises são algo mais ricas na molécula de albíta e o feldspato alcalino é um Ca-anortoclásio (Figura 6.16A e Figura 6.17A).

Figura 6.14. Diagramas catiônicos binários ilustrando as variações composicionais em feldspato alcalino dos experimentos. Diagramas A a D: relações catiônicas entre os metais alcalinos e alcalino terrosos; E) Conteúdo de Al vs cátions M; F)- Si vs cátions monovalentes no sitio M. 1- Substituição tipo plagioclásio, 2-Incorporacao de $\square\text{Si}_4\text{O}_8$, 3- Decrescimento no sitio M a Al ou Si constante (Teertstra e Hawthorne, 1998). Área pontilhada (laranja escuro) corresponde às composições do feldspato alcalino da amostra de partida PBs02. BP_{s02(100)} (círculos cheios), PB_{s02(0)} (quadrados cheios). Azul = análises de núcleos cristalinos; laranja= análises de bordas cristalinas.

Nas Figura 6.16B e Figura 6.17B apresentam-se isothermas calculadas de acordo com o modelo de Fuhrman e Lindsley, (1988) para 400 MPa; as análises obtidas para sanidina plotam próximas à isoterma de 750 °C, enquanto algumas análises das bordas de Ca-sanidina e Ca-anortoclásio aproximam-se da isoterma de 1100 °C, significativamente mais elevada que as temperaturas fixadas para os experimentos. Independentemente dos valores absolutos e de eventuais problemas de perda de Na nas análises, estes dados sugerem que possa haver um gradiente térmico na cápsula, como segue:

- Experimento BPs0₍₁₀₀₎: os núcleos analisados estão na isoterma de 750°C, com exceção dos presentes nas zonas Ext Top1 e Inter Top que estão mais próximos da isoterma de 900 °C. As bordas analisadas estão entre as isothermas 900 °C e 1000 °C; somente as bordas das zonas Ext B1 e Ext B2 estão mais próximas à isoterma de 1100 °C;
- Experimento BPs0₍₀₎: os núcleos situam-se próximos à isoterma de 750 °C em todas as zonas, exceto Inter B1 e Inter CB1 que plotam próximos a 1000 °C e 1100 °C, respetivamente. As bordas dos feldspatos alcalinos das zonas Inter top, Inter Bottom, Inter Fel e Ext Conver ficam entre a isoterma de 900 °C e 1000 °C e nas zonas Inter B1 e Inter B2 situam-se entre as isothermas 1000 °C e 1100 °C;

Assim, salvaguardadas as questões colocadas acima, a termometria dos feldspatos sugere um gradiente térmico as cápsulas duplas, com temperaturas mais elevadas na zona central e menores nas áreas de topo e base. Merece ser lembrado que o termopar mede a temperatura na região de topo de cápsula.

A geração do feldspato alcalino neoformado pode estar relacionada a dois processos contrastados: reequilíbrio químico, em alta temperatura, do feldspato alcalino originalmente presente nas cápsulas (1) e/ou neoformação seguida de reequilíbrio com a fusão a partir de uma reação envolvendo a quebra de biotita e liberação de H₂O para o sistema (2). Este segundo caso, que encontra apoio em algumas evidências texturais (e.g., Figura 6.5), pode ser ilustrado pela seguinte reação (Vielzeuf e Clemens, 1992):

Como foi descrito no imageamento BSE, o fundido está aumentando com uma diminuição destes feldspatos alcalinos, o qual pode ser justificado por uma reação de maior temperatura que a Eq. 6-1 (Vielzeuf e Clemens, 1992):

Esta reação pode trazer implicações, no gradiente de temperatura, devido a que feldspato alcalino não ocorre no centro do experimento BPs02₍₁₀₀₎, indicando maiores temperaturas no centro.

O plagioclásio presente nos produtos também é texturalmente idiomórfico a subidiomórfico e apresentam zoneamento composicional ressaltado pela presença de fina borda mais clara em imagens BSE, sugerindo que estas se encontram reequilibradas com a fusão.

Os plagioclásios nos dois experimentos são mais ricos em K, Ca, Fe³⁺, Sr e pobres em Al e Na, comparados com os plagioclásios iniciais BPs02. Estes maiores conteúdos na molécula de ortoclásio podem ser explicados por uma substituição Na-K, mas também pode se observar uma entrada do potássio com uma diminuição do cálcio (Figura 6.15). Este efeito pode ser explicado pela alta energia no sistema (alta temperatura) que permite o ingresso do potássio, cátion de raio atômico maior, devido a uma diminuição na ordem da estrutura cristalina.

As bordas mais claras no plagioclásio são menores que as bordas dos feldspatos alcalinos e possuem uma menor variação química com respeito aos núcleos, mas podem ser diferenciados porque são levemente menos sódicos e aluminosos (Figura 6.15).

Em ambos os experimentos o plagioclásio é uma andesina de alto K (Figura 6.16A e Figura 6.17A), de acordo com a nomenclatura de feldspatos de alta temperatura de Smith e Brown, (1988) e como possuem uma pouca variação química em termos das moléculas de Ab-Or-Na é difícil usar-lhes como uma ferramenta para avaliar um gradiente nas cápsulas, mas elas permitem confirmar que certamente no centro das capsulas a temperatura é maior (Figura 6.16B e Figura 6.17B) As análises

de núcleos e bordas plotam em geral entre as isotermas de 900 °C e 1000 °C; apenas duas análises de núcleos cristalinos, uma do experimento BPs0₍₁₀₀₎ (Inter CB1), outra do experimento BPs0₍₀₎ (Inter Fels) e duas análises de borda do experimento BPs0₍₀₎ (Inter CB2 e Inter Fels) localizam-se próximas à isoterma de 1000 °C.

Figura 6.15. Digramas binários das variações composicionais dos plagioclásios. A) Variações dos álcalis; B) Substituição tipo plagioclásio; C) Substituição do K pelo Ca; D) Substituição do Fe³⁺ pelo Alumínio no sítio tetraédrico; E) Sr vs Ca. Área pontilhada (laranja escuro) corresponde às composições do plagioclásio da amostra de partida PBs02. BPs02₍₁₀₀₎ (círculos cheios), PBs02₍₀₎ (quadrados cheios). Azul = análises de núcleos cristalinos; laranja = análises de bordas cristalinas.

A neoformação de plagioclásio normalmente é atribuída a produto de quebra de anfibólio cálcico em presença de quartzo e geração de fusão, como proposto por (Beard e Lofgren, 1991; Patiño Douce e Beard, 1994; Pattison *et al.*, 2003) uma reação do tipo:

Eq. 6.4

Figura 6.16. Diagramas ternários Ab-An-Or do BPs02(100) A) Nomenclatura dos feldspatos de alta temperatura (Deer *et al.*, 2001; Smith e Brown, 1988); B) Isotermas dos feldspatos baseados no modelo de (Fuhrman e Lindsley, 1988). Norma CIPW BPs02 (Quadrado cheio vermelho); Plagioclásio BPs02 (campo amarelo); Composições integradas dos feldspatos alcalinos BPs02 (campo azul); norma CPIW dos vidros dos experimentos: BPs02(100) e BPs02(0). Feldspato alcalino do experimento BPs02(100) (quadrados cheios=análises de núcleo e quadrados vazios= análises de borda). Plagioclásios do do experimento BPs02(100) (círculos cheios=análises de núcleo e círculos vazios= análises de borda). Verde=entre capsula interna e externa, laranja=capsula interna.

Figura 6.17. Diagramas ternários Ab-An-Or do BPs02₍₀₎ A) Nomenclatura dos feldspatos de alta temperatura (Deer *et al.*, 2001; Smith e Brown, 1988); B) Isotermas dos feldspatos baseados no modelo de (Fuhrman e Lindsley, 1988). Norma CIPW BPs02 (Quadrado cheio vermelho); Plagioclásio BPs02 (campo amarelo); Composições integradas dos feldspatos alcalinos BPs02 (campo azul); norma CPIW dos vidros dos experimentos: BPs02₍₁₀₀₎ e BPs02₍₀₎. Feldspato alcalino do experimento BPs02₍₀₎ (quadrados cheios=análises de núcleo e quadrados vazios= análises de borda). Plagioclásios do do experimento BPs02₍₀₎ (círculos cheios=análises de núcleo e círculos vazios= análises de borda). Verde=entre capsula interna e externa, laranja=capsula interna.

6.3.3. Grupo dos piroxênios

Nos produtos obtidos nos dois experimentos de fusão-desidratação piroxênios estão entre as fases máficas mais típicas neoformadas. Em todos os casos foram cristais prismáticos a aciculares diminutos, isolados ou em pequenos grupos regularmente dispersos em vidro ou associados com óxidos de ferro-titânio e quartzo em texturas simplectíticas com comprimentos de poucas micra e larguras da ordem de 1 μm .

A quantificação química com WDS em microsonda eletrônica destes cristais revelou-se bem complexa dadas as suas dimensões e as dimensões mínimas obtidas para o feixe eletrônico incidente, mesmo considerando as condições de voltagem e amperagem reduzidas ao mínimo razoável para otimizar a resolução espacial analítica. Assim, considerando que a maioria das análises é, de fato, representativa de mistura entre cristais e vidro vizinho, os resultados analíticos apresentados foram corrigidos conforme procedimento baseado em balanço de massa, detalhado no item 2.3.5.5. Este procedimento, referenciado ao conteúdo de K_2O medido em relação ao possível em piroxênio, mostrou que as frações de vidro as misturas variaram desde próximas a 0 até um máximo de 20%. Em princípio, o método revelou-se bem adequado.

Os dados obtidos e corrigidos são apresentados nas Tabela 6.10 e Tabela 6.11. A grande maioria das composições obtidas corresponde a pigeonitas moderadamente magnesianas com valores $0,42 \leq \text{mg\#} \leq 0,60$ e $5,6 \leq \text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \text{ (molar)} \leq 10,9$; correspondem à pigeonita intermediária, de acordo com as classificações mais antigas (Poldervaart e Hess, 1951). Poucas análises, obtidas para o experimento BPs02₍₀₎ correspondem a ortopiroxênio enstatítico ($\text{En}_{50}\text{Fe}_{45}\text{Wo}_5 - \text{En}_{58}\text{Fe}_{37}\text{Wo}_4$), com $0,53 \leq \text{mg\#} \leq 0,65$; composições augíticas, em parte augitas subcálcicas nas classificações mais antigas, com $0,53 \leq \text{mg\#} \leq 0,69$, foram obtidas em pequeno número (duas análises no experimento BPs02₍₁₀₀₎ e três no experimento BPs02₍₀₎). No caso dos piroxênios pobres em Ca, na prática diversas análises plotam sobre ou muito proximamente à linha limítrofe entre pigeonita e enstatita e, como não foi possível realizar estudos mais detalhados com difratometria de raios X, apenas a classificação química pode ser considerada.

Figura 6.18. Diagrama ternário de classificação dos piroxênios (Morimoto, 1988)(MORIMOTO 1988). A) Experimento BPs02₍₁₀₀₎. B) Experimento BPs02₍₀₎. Composições obtidas no produto da cápsula interna: verde; entre a cápsula externa e a interna: marrom.

A pigeonita ocorre em todas as áreas imageadas, mas exceto nas áreas zonas Ext Bottom, Inter Top e Inter Fels do experimento BPs02₍₀₎, onde foram achados somente augita ou ortopiroxênio (Tabela 6.11). As evidências texturais (Figura 6.20) indicam que os ortopiroxênios encontrados (ptos 51 e 52) estão sempre associados à biotita residual/reequilibrada e a óxidos de Fe-Ti, os quais constituem cristais idiomórficos. Estas observações sugerem uma possível reação do tipo:

As texturas simpletíticas de piroxênio (pigeonita) com quartzo e óxidos de ferro-titânio associados, sugerem que nesta reação (Eq. 6-3) possivelmente sobrou quartzo, o qual pode ser compatível com a fusão do feldspato alcalino segundo a Eq. 6-2.

Os clinopiroxênios augíticos ocorrem apenas em áreas nas quais também ocorre anfibólio residual/reequilibrado, sugerindo que foram originados diretamente a partir da quebra de anfibólio pargasítico presente na amostra original, por uma reação do tipo:

É interessante observar que a morfologia dos diferentes piroxênios encontrados é sempre muito similar e, neste sentido, é difícil afirmar com boa segurança se a pigeonita mais típica representa, de fato, cristais precipitados diretamente da fusão, ou cristais com composições inicialmente distintas (enstatíticas e augíticas) reequilibrados mais tardiamente com a fusão ou ambos.

De forma geral, as principais substituições catiônicas nestes piroxênios podem ser sumarizadas considerando-se substituições, além das substituições simples, substituições acopladas, em que a diminuição de Ca e Fe²⁺ é compensada pela entrada de cátions R³⁺ (Al, Fe³⁺, Cr) e Na na estrutura cristalina (Figura 6.19). Os dados obtidos indicam variações de cátions R³⁺ entre 0.030 e 0.333 cpfu e de Na entre 0.001 e 0.066; é interessante notar que as análises obtidas para as zonas entre as cápsulas externa e interna de ambos os experimentos apresentam sempre valores mais elevados para estes cátions.

Figura 6.19. Diagrama catiônico ternário ilustrando as variações nas proporções de Fe^{2+} , Ca e cátions R^{3+} . Losango marrom= ortopiroxênio, losango azul=pigeonita e losango verde=augitas. Análises de piroxênios entre a capsula interna e externa figuras abertas e da capsula interna figuras cheias. $\text{BPs02}_{(0)}$ (quadrado) e $\text{BPs02}_{(100)}$ (círculo). O número do lado dos quadrados e círculos corresponde a $\text{Na} \times 10^{-3}$ apfu.

Observando os *trends* nos dois diagramas ternários os ortopiroxênios quando começam a cristalizar contem mais Mg, R^{3+} e Na e com o passo da cristalização/equilíbrio vão ganhando Fe^{2+} e perdendo R^{3+} e Na ($\text{BPs02}_{(0)}$ Zona Inter Fels- qnt55-qnt50-qnt49, Figura 6.20). Texturalmente pode observar a presença de uns óxidos de ferro-titânio associados os quais foram gerados pela reação da quebra da biotita, aumentando mg# do que a biotita (ver próximo item) comparadas com as biotitas do Granito Bragança Paulista. Com as augitas não foi achada texturalmente essa transição, mas pelo *trend* das análises indicam uma orientação ao lugar geoquímico dos ortopiroxênios, ou seja, possivelmente eles cristalizaram com pouco R^{3+} e para atingir o equilíbrio possuem está direção. As augitas estão no mesmo intervalo do mg# do que as pargasitas (Granito BP).

Figura 6.20. Relações texturais dos ortopiroxênios que indicam reequilíbrio com o fundido BPs02₍₀₎ Inter felsico qnt55-50-49, respectivamente. A) biotita com cristais subidiomórficos de ortopiroxênio com maiores conteúdos de R³⁺ e Na e cristais idiomórficos de óxidos de ferro-titânio. B) Cristais de ortopiroxênio com textura symplectítica com quartzo e minerais de ferro-titânio associados C) Ortopiroxênio idiomórfico com menores conteúdos de R³⁺ e Na.

Pigeonita é um clinopiroxênio relativamente comum em lavas andesíticas e dacíticas, ocorrendo também como fase vulcânica em rochas da série toleítica como coroas nas olivinas e ortopiroxênios (*cf* Deer *et al.*, 1978), mas em geral a formação deste mineral tem sido considerada pela cristalização fracionada (e.g., Grove e Juster, 1989; Ross e Huebner, 1979), portanto tem sido considerada como uma fase ígnea ou como lamelas de exsolução em augitas paralelas ao plano (001) em gabros (e.g., Ried e Fuess, 1986; RosrNsoN e SrrrvrHt, 1977)

Assim, a pigeonita pelos dados de geoquímica e os *trends* observados possivelmente foram produtos do equilíbrio entre os Opx produto da quebra da biotita que logo foram equilibrados a um sistema mais rico em cálcio e ferro pela quebra da pargasita, portanto passa a um clinopiroxênio pobre em cálcio. Equilíbrios e coexistência deste tipo já tem sido descritos, no caso dos termômetros desenvolvidos

com dois piroxênios (Lindsley, 1983; Sack e Ghiorso, 1994). Como o objetivo desta pesquisa não é aplicar os termômetros, foram usados os gráficos desenvolvidos por Sack e Ghiorso, (1994) mesmo que não são feitas na pressão dos experimentos, ou seja, 500 MPa, é possível avaliar que a maioria dos pontos (pigeonita) estariam entre as isoterma de 900 e 1000°C (Figura 6.21). Esta temperatura tem sido interpretada como temperatura de equilíbrio, usadas para rochas metamórficas-granulitos (Lindsley, 1983), correspondente ao seria o pico metamórfico.

Figura 6.21 Quadrilátero de classificação dos piroxênios com as isotermas de Sack e Ghiorso, (1994)
A) 0 MPa, B) 1500 MPa.

Em trabalhos experimentais antigos com composições graníticas (e.g., Piwinskii, 1968, 1973; Stern e Wyllie, 1973) não tem se reportado análises químicas de piroxênios, que possam suportar esta ideia de reequilíbrio, porque naquela época estavam mais preocupados pelas condições P-T de quebra de biotita e anfibólio

6.3.4. Biotita e anfibólio

Biotita e anfibólio residuais foram encontrados em ambos os experimentos. As texturas observadas nas imagens sugerem que sejam fases em transformação. Normalmente biotita ocorre associada com ortopiroxênio e anfibólio com clinopiroxênio augítico. Análises químicas representativas são sumarizadas nas Tabela 6.12 e Tabela 6.13.

Biotita está presente no experimento BPs02₍₁₀₀₎ na zona Ext Bottom (pto 29, cf. Figura 6.5) e, no experimento BPs02₍₀₎ nas zonas Inter fels (ptos 51 e 52, cf. Figura 6.20) e Ext maf (pto 84, cf. Figura 6.7). Apresenta-se em geral xenomórfica e está acompanhada também de óxidos de Fe-Ti. As composições químicas são representativas de um flogopita ($\text{Phl}_{68-72}\text{Sid}_{11-14}\text{Ann}_{17-21}$, Figura 6.22) e, comparativamente às biotitas da amostra original, BPs02, apresentam como característica mais típica razões $\text{Mg}/\text{Fe}^{\text{T}}$ mais elevadas com $0,72 \leq \text{mg\#} \leq 0,80$. Estas biotitas possuem maiores teores de flúor ca. 1.0 apfu. Estes resultados indicam que a mica presente nestas zonas dos produtos foi reequilibrada em condições de mais altas temperaturas e/ou f_{O_2} .

Figura 6.22. Diagramas catiônicos para a mica dos produtos experimentais. A. Diagrama de classificação das biotitas segundo Guidotti, (1984); B. Diagrama de correlação Fe^T vs Mg. Áreas em amarelo indicam composições da biotita da amostra BPs02.

Figura 6.23. Diagramas de classificação dos anfíbios cálcicos segundo Leake *et al.*, (1997). Área em laranja correspondem às composições do anfíbio da amostra BPs02.

Anfibólios, por sua vez, foram encontrados na zona (Ext Bottom) de ambos experimentos e nas zonas Ext maf e Ext opa do experimento BPs02₍₀₎. Apresentam-se em geral xenomórficos e associados com biotita e agregados de óxidos de Fe-Ti. Correspondem a anfibólios cálcicos, mais especificamente a tremolita (pto 83 e 98) e edenita (pto 30, 79 e 81) de acordo com a classificação de Hawthorne *et al.*, (2012) Figura 6.24, ou a tschermakita e pargasita, respectivamente, na classificação de Leake *et al.*, (1997) Figura 6.23.

Figura 6.24. Diagramas de classificação dos anfibólios cálcicos segundo Hawthorne *et al.*, (2012). Área em laranja correspondem às composições do anfibólio da amostra BPs02.

As composições destes anfibólios apresentam valores menores para Si e Fe^{2+} na fórmula e não apresentam Al^{VI} e Fe^{3+} e os valores de Mg são superiores. Assim como no caso da biotita, apresentam-se reequilibrados para temperaturas e/ou f_{O_2} mais elevadas, apresentando $0,54 \leq \text{mg\#} \leq 0,64$.

6.4. Condições f_{O_2} dos experimentos

Os óxidos de Fe-Ti nos produtos dos experimentos correspondem à ilmenita e ulvoespinélio, que ocorrem como cristais subidiomórficos a xenomórficos. A quantificação destas fases revelou-se bem difícil devido particularmente às dimensões dos cristais e, de fato, grande parte das análises obtidas apresentou baixos

fechamentos analíticos e/ou proporções catiônicas menos adequadas. Algumas das melhores análises obtidas são sumarizadas na Tabela 6.14.

As composições da ilmenita são relativamente ricas na molécula de giekilita (0,07 – 0,11 %), pobre em de pirofanita (<0,01) e variam da cápsula externa (X_{Ilm} 0,57-0,67 e X_{Hem} 0,24-0,36) para a cápsula interna (X_{Ilm} 0,68-0,79 e X_{Hem} 0,11-0,21). A molécula de hematita varia nas ilmenitas, sendo maior nos produtos obtidos entre a cápsula interna e externa que pode sugerir que as condições f_{O_2} foram maiores. É interessante notar que a ilmenita analisada apresenta uma correlação entre Mn e Mg (Figura 6.25), e em termos das moléculas de pirofanita e giekilita são diferentes as ilmenitas das duas associações do granito BP.

O ulvoespinélio apresenta $0,37 \leq X_{\text{Uvs}} \leq 0,90$ e é relativamente rico em MgO (1,62-1,8% em peso) quando comparado com equivalentes da amostra original, que apresentam valores médios em torno de 0,04%.

Figura 6.25. Diagrama de Mn vs Mg em proporções catiônicas. Observa-se um incremento proporcional destes dois elementos, nas ilmenitas nos dois experimentos. Somente um ponto que foge deste *trend* correspondente à BPs02₍₀₎ - cumulo de opacos. Áreas azuis =composição das ilmenitas da amostra BPs02 ; quadrados cheios laranjas ilmenitas dos experimentos BPs02₍₁₀₀₎ e BPs02₍₁₀₀₎.

Inferências para as condições f_{O_2} dos experimentos

Os melhores dados obtidos considerando-se pares ilmenita-ulvoespinélio de áreas próximas nas cápsulas dos experimentos sugerem, de acordo com o modelo de Sauerzapf *et al.* (2008), valores de temperaturas entre ca. 895 °C e 1185°C e valores para $\log(f_{O_2})$ de -11,38 e -8,31, ou seja, $-0,42 \leq \Delta NNO \leq +0,65$. O valor inferior, considerados os erros admitidos para o modelo ($\pm 70^\circ\text{C}$, ± 0.4 unidades de log), é mais próximo à temperatura selecionada para os experimentos. Considerando-se as limitações analíticas acima expostas, acredita-se que os valores para a f_{O_2} dos experimentos estejam nas vizinhanças do tampão Ni-NiO, similares ou da ordem de uma unidade log inferiores às estimadas para o ambiente de cristalização do magma que deu origem à rocha original e, neste caso, pode-se inferir que o ambiente dos experimentos foi um pouco mais redutor.

Uma técnica qualitativa para calcular a fugacidade de oxigênio é indicada na Figura 6.26.

Figura 6.26. Composição da biotita para uma análise qualitativa das condições de f_{O_2} . (Anderson *et al.*, 2008). Azul= biotitas granito Bragança Paulista, Laranja= Biotitas residuais/reequilibradas dos experimentos de fusão-desidratação.

Tabela 6.4. Análises WDS dos vidros do experimento BPs02₍₀₎. Óxidos em % em peso.

Análise	Qnt 121	Qnt 123	Qnt 124	Qnt 118	Qnt 119	Qnt 120	Qnt 106	Qnt 112	Qnt 115	Qnt 108	Qnt 110	Qnt 113	Qnt 114	Qnt 116	Qnt 117
Zona	Ext B1	Ext B2	Ext B2	Ext Conver	Ext Conver	Ext Conver	Inter B1	Inter B2	Inter Bottom	Inter CB1	Inter CB2	Inter Fel	Inter Fel	Inter Top	Inter Top
SiO ₂	71,70	69,70	72,58	70,88	69,71	71,43	72,55	72,39	73,14	71,90	71,37	72,83	73,16	72,44	72,13
TiO ₂	0,46	0,59	0,38	0,42	0,46	0,38	0,41	0,48	0,37	0,36	0,53	0,26	0,03	0,55	0,36
Al ₂ O ₃	13,00	14,49	13,49	15,54	15,40	14,48	12,69	13,12	12,86	13,02	12,80	12,93	12,92	12,41	12,89
FeO (T)	2,26	2,12	2,11	2,11	2,18	2,01	2,21	2,40	1,60	1,61	2,16	1,99	2,26	2,12	2,11
MnO	0,06	0,04	0,03	0,06	0,03	0,02	0,04	0,04	0,01	0,07	0,00	0,07	0,03	0,07	0,05
MgO	0,37	0,51	0,33	0,27	0,22	0,32	0,29	0,29	0,25	0,24	0,28	0,26	0,25	0,49	0,41
CaO	1,06	1,55	1,02	1,76	1,09	1,41	1,00	1,08	0,97	0,99	0,98	0,82	0,87	0,84	0,86
Na ₂ O	2,34	2,90	2,61	2,24	2,20	1,93	2,33	2,40	2,30	2,72	2,43	2,57	2,54	2,95	2,67
K ₂ O	5,62	5,27	5,62	2,85	5,23	2,91	5,67	5,56	5,60	5,54	5,46	5,81	5,51	5,76	5,43
P ₂ O ₅	0,72	0,43	0,24	0,24	0,00	0,00	0,29	0,43	0,38	0,24	0,00	0,00	0,05	0,10	0,14
Total	97,60	97,59	98,42	96,13	96,40	95,20	97,37	97,96	97,89	97,30	96,26	97,14	96,96	97,76	96,94
mg#	0,408	0,512	0,411	0,288	0,289	0,274	0,370	0,358	0,342	0,330	0,325	0,427	0,396	0,525	0,470
Norma CPIW															
Q	34,82	29,03	32,97	42,68	33,41	44,56	34,74	36,12	32,05	32,89	32,75	34,31	30,13	32,88	34,74
C	2,85	2,23	1,83	6,14	4,14	5,59	2,22	2,17	1,31	1,10	0,93	1,32	0,02	1,39	2,22
Or	33,21	31,14	33,21	16,84	30,91	17,20	32,86	33,09	32,74	32,27	34,33	32,56	34,04	32,09	32,86
Ab	19,80	24,54	22,08	18,95	18,62	16,33	20,31	19,46	23,02	20,56	21,75	21,49	24,96	22,59	20,31
An	0,59	4,88	3,50	7,16	5,41	6,99	2,54	2,29	3,37	4,89	4,06	3,99	3,55	3,35	2,54
Hy	0,00	0,00	0,00	2,37	2,35	3,01	2,65	2,48	2,82	2,72	2,30	2,58	3,06	2,95	2,65
Mt	3,02	2,94	2,83	0,71	0,79	0,88	0,83	0,77	0,84	0,92	0,61	0,61	0,82	0,76	0,83
Il	0,86	0,81	0,80	0,79	0,87	0,72	0,91	0,71	0,69	1,01	0,49	0,05	1,05	0,68	0,91
Ap	0,88	1,11	0,72	0,56	0,00	0,00	1,00	0,89	0,55	0,00	0,00	0,11	0,22	0,33	1,00
Sum	1,66	1,00	0,56	96,21	96,49	95,29	98,06	97,98	97,39	96,36	97,21	97,03	97,86	97,02	98,06

Tabela 6.5. Análises WDS dos vidros do experimento BPs02₍₁₀₀₎. Óxidos em % em peso.

Análise	Qnt 72	Qnt 76	Qnt 81	Qnt 74	Qnt 82	Qnt 83	Qnt 78	Qnt 66	Qnt 80	Qnt 79	Qnt 65	Qnt 68
Zona	Ext B1	Ext B2	Ext Bottom	Ext Top 1	Ext Top 2	Ext Top 2	Inter B1	Inter B2	Inter Bottom	Inter CB1	Inter CB2	Inter Top
SiO ₂	72,39	72,29	71,89	73,49	71,63	70,26	70,96	70,64	71,07	70,56	71,29	71,12
TiO ₂	0,70	0,49	0,50	0,75	0,50	0,45	0,59	0,42	0,78	0,70	0,62	0,62
Al ₂ O ₃	13,12	12,88	13,60	13,76	15,16	16,38	13,76	13,50	13,60	13,43	13,72	14,30
FeO (T)	2,34	2,48	2,55	2,35	2,14	2,13	2,47	2,68	2,38	2,53	2,42	2,51
MnO	0,03	0,03	0,02	0,01	0,04	0,06	0,02	0,08	0,09	0,01	0,06	0,08
MgO	0,26	0,32	0,39	0,28	0,29	0,34	0,29	0,48	0,28	0,29	0,37	0,28
CaO	1,09	1,00	1,60	1,05	1,03	2,42	1,17	1,17	1,05	1,27	1,19	1,34
Na ₂ O	2,52	2,56	1,94	2,65	2,24	2,22	2,39	2,25	2,72	2,64	2,47	2,75
K ₂ O	5,74	5,75	3,11	5,55	4,63	3,04	5,73	5,79	6,04	5,83	5,79	5,60
P ₂ O ₅	0,24	0,00	1,00	0,38	0,33	0,29	0,14	0,19	0,24	0,00	0,19	0,19
Total	98,43	97,79	96,60	100,27	98,00	97,59	97,53	97,20	98,26	97,26	98,13	98,79

mg#	0,328	0,364	0,299	0,348	0,329	0,318	0,341	0,433	0,369	0,348	0,403	0,339
-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Norma CPIW												
Q	32,91	31,76	46,48	34,50	38,33	39,93	31,63	31,48	29,31	28,86	31,26	29,94
C	1,34	0,63	6,53	2,40	5,38	5,72	1,83	1,86	1,24	0,47	1,67	1,73
Or	33,92	33,98	18,38	32,80	27,36	17,97	33,86	34,22	35,69	34,45	34,22	33,09
Ab	21,32	21,66	16,42	22,42	18,95	18,78	20,22	19,04	23,02	22,34	20,90	23,27
An	3,88	4,95	1,39	2,71	2,95	10,13	4,89	4,56	3,68	6,29	4,69	5,42
Hy	2,38	3,04	3,26	0,00	0,00	0,00	2,81	3,90	2,48	2,65	2,95	2,88
Mt	0,89	0,95	0,97	2,33	2,57	2,82	0,94	1,02	0,91	0,96	0,92	0,96
Il	1,33	0,93	0,96	0,90	0,82	0,81	1,12	0,80	1,49	1,34	1,18	1,18
Ap	0,55	0,00	2,33	1,43	0,95	0,85	0,33	0,44	0,55	0,00	0,44	0,44
Sum	98,53	97,90	96,71	0,88	0,77	0,66	97,64	97,32	98,37	97,37	98,23	98,90

Tabela 6.6. Análises de WDS dos feldspatos alcalinos do BPs02₍₁₀₀₎. Óxidos em % em peso.

Análise	Qnt 2	qnt 5	qnt 6	qnt 15	qnt 16	qnt 22	qnt 26	qnt 27	qnt 34	qnt 38	qnt 47	qnt 53
SiO₂	64,16	64,75	65,34	64,05	65,76	64,85	67,65	65,24	65,46	65,29	64,51	62,66
TiO₂	0,40	0,00	0,01	0,06	0,18	0,00	0,00	0,08	0,17	0,07	0,28	0,14
Al₂O₃	19,02	19,43	18,85	19,61	18,57	19,03	17,65	19,45	19,12	19,23	19,26	19,53
Fe₂O₃	0,72	0,26	0,62	0,54	0,60	0,75	0,83	0,50	0,24	0,29	0,78	0,52
MnO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01
MgO	0,06	0,01	0,09	0,00	0,06	0,03	0,11	0,09	0,04	0,01	0,03	0,43
SrO	0,55	1,12	0,91	0,84	0,18	0,66	0,61	0,73	0,29	0,64	1,00	0,00
BaO	1,58	0,87	1,30	1,60	1,89	1,22	0,61	0,64	0,93	0,57	1,20	1,26
CaO	1,14	0,37	0,87	0,65	1,12	0,92	0,94	0,48	0,72	0,23	2,35	2,33
Na₂O	2,82	2,78	3,05	2,98	2,87	3,04	2,89	3,21	2,91	2,77	4,03	3,82
K₂O	8,90	11,05	8,92	10,58	7,45	9,61	6,82	11,67	10,17	11,75	8,83	8,95
Total	99,34	100,64	99,94	100,93	98,72	100,12	98,13	102,09	100,06	100,86	102,30	99,65
Comentário	Borda	Núcleo	Borda	Núcleo	Borda	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo
Zona	Inter B1	Inter B2	Inter B2	Inter Top	Inter Top	Inter Bottom	Ext Bottom	Ext Bottom	Ext Top 1	Ext Top 2	Ext B2	Ext B1

Formula estrutural com base em 32O												
Si	11,799	11,821	11,917	11,717	12,025	11,847	12,274	11,766	11,907	11,868	11,627	11,544
Al	4,122	4,180	4,052	4,228	4,002	4,097	3,774	4,134	4,099	4,119	4,091	4,240
Ti	0,055	0,000	0,001	0,008	0,025	0,000	0,000	0,011	0,023	0,009	0,038	0,020
Fe3+	0,099	0,036	0,085	0,075	0,082	0,104	0,113	0,068	0,033	0,039	0,106	0,072
ΣT	16,076	16,036	16,055	16,028	16,134	16,048	16,161	15,979	16,062	16,035	15,863	15,876
Mn	0,000	0,000	0,000	0,002	0,007	0,000	0,004	0,000	0,001	0,002	0,004	0,001
Mg	0,017	0,004	0,024	0,000	0,016	0,009	0,029	0,025	0,010	0,002	0,007	0,119
Sr	0,058	0,118	0,096	0,089	0,019	0,070	0,064	0,076	0,031	0,068	0,105	0,000
Ba	0,114	0,062	0,093	0,115	0,135	0,087	0,043	0,045	0,066	0,041	0,085	0,091
Ca	0,224	0,072	0,169	0,126	0,218	0,181	0,183	0,093	0,140	0,045	0,454	0,460
Na	1,005	0,984	1,078	1,057	1,017	1,077	1,017	1,122	1,026	0,976	1,408	1,364
K	2,088	2,573	2,075	2,469	1,738	2,239	1,578	2,685	2,360	2,724	2,030	2,103
ΣM	3,505	3,814	3,536	3,859	3,151	3,663	2,918	4,047	3,634	3,859	4,093	4,138
ΣCatiônica	19,581	19,850	19,591	19,886	19,285	19,711	19,080	20,026	19,697	19,894	19,955	20,014

An, %mol	6,5	2,0	5,0	3,4	7,0	5,0	6,5	2,3	3,9	1,2	11,4	11,4
Ab, %mol	29,3	26,7	31,6	28,1	32,7	30,0	36,0	28,5	28,6	25,8	35,4	34,0
Or, %mol	60,9	69,7	60,8	65,5	55,9	62,5	55,9	68,1	65,7	71,9	51,0	52,3
Cs, %mol	3,3	1,7	2,7	3,0	4,4	2,4	1,5	1,1	1,8	1,1	2,1	2,3

Tabela 6.7. Análises de WDS dos feldspatos alcalinos do BPs02₍₀₎. Óxidos em % em peso.

Análise	QNT 3	QNT 4	QNT 17	QNT 23	QNT 31	QNT 43	QNT 44	QNT 58	QNT 59	QNT 67	QNT 68	QNT 77	QNT 90	QNT 91	QNT100	QNT103
SiO₂	64,38	63,28	61,34	64,26	62,21	63,89	63,75	64,75	64,97	64,04	65,78	64,51	64,61	64,19	64,43	64,07
TiO₂	0,00	0,18	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,08	0,00	0,06	0,01	0,05	0,00	0,07	0,01
Al₂O₃	19,11	19,05	21,67	18,53	19,99	18,69	18,76	18,41	17,54	18,74	17,77	18,53	18,48	18,44	18,44	18,64
Fe₂O₃	0,48	0,59	0,55	0,45		0,17	0,06	0,32	0,65	0,25	0,65	0,44	0,29	0,37	0,36	0,28
MnO	0,01	0,00	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	0,05	0,00	0,00	0,05
MgO	0,02	0,06	0,00	0,02	0,25	0,00	0,02	0,01	0,05	0,00	0,08	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00
SrO	0,66	0,51	0,74	0,26	0,63	1,12	0,27	0,46	0,85	0,34	0,67	0,87	0,01	0,11	0,27	0,00
BaO	0,77	0,88	0,88	1,30	0,95	1,03	1,24	0,72	1,36	0,71	0,86	0,36	0,59	0,83	0,61	0,52
CaO	1,35	1,66	4,78	0,51	3,20	0,55	0,72	0,38	1,00	0,38	0,82	0,37	0,19	1,00	0,36	0,40
Na₂O	3,54	3,44	5,20	3,01	4,26	3,12	3,34	2,78	3,10	3,27	3,38	2,81	2,87	3,20	2,98	3,11
K₂O	10,13	9,32	5,30	11,59	7,36	11,68	11,18	12,34	9,91	12,24	10,36	12,60	12,94	10,54	12,46	12,24
Total	100,46	98,97	100,51	99,96	98,88	100,24	99,35	100,36	99,51	99,99	100,42	100,57	100,07	98,72	99,99	99,32
Comentário	Núcleo	Borda	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Borda	Núcleo	Borda	Núcleo	Borda	Núcleo	Núcleo	Borda	Núcleo	Núcleo
Zona	Inter B1	Inter B1	Inter CB1	Inter CB2	Inter B2	Inter Fels	Inter Fels	Inter Bottom	Inter Bottom	Inter Top	Inter Top	Ext Bottom	Ext conv	Ext conv	Ext B1	Ext B2

Formula estrutural com base em 32O																
Si	11,762	11,707	11,154	11,862	11,436	11,809	11,822	11,893	11,997	11,821	12,001	11,854	11,896	11,891	11,876	11,856
Al	0,000	0,026	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,012	0,000	0,008	0,001	0,006	0,000	0,010	0,002
Ti	4,114	4,154	4,644	4,031	4,331	4,071	4,100	3,985	3,817	4,077	3,821	4,013	4,010	4,026	4,006	4,065
Fe3+	0,067	0,082	0,075	0,062	0,114	0,023	0,009	0,044	0,090	0,035	0,089	0,061	0,040	0,051	0,050	0,039
ΣT	15,943	15,968	15,876	15,955	15,881	15,904	15,931	15,948	15,915	15,933	15,918	15,928	15,953	15,968	15,942	15,963
Mn	0,002	0,000	0,004	0,004	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,010	0,007	0,000	0,000	0,008
Mg	0,006	0,016	0,000	0,006	0,068	0,000	0,007	0,003	0,014	0,000	0,023	0,000	0,000	0,012	0,003	0,000
Sr	0,070	0,055	0,078	0,028	0,067	0,120	0,029	0,049	0,091	0,036	0,071	0,093	0,001	0,012	0,029	0,000
Ba	0,055	0,064	0,063	0,094	0,068	0,074	0,090	0,052	0,098	0,051	0,061	0,026	0,042	0,060	0,044	0,038
Ca	0,265	0,329	0,931	0,101	0,630	0,110	0,143	0,074	0,198	0,075	0,160	0,074	0,037	0,199	0,071	0,079
Na	1,254	1,234	1,833	1,077	1,518	1,118	1,201	0,990	1,110	1,170	1,196	1,001	1,024	1,149	1,065	1,116
K	2,361	2,199	1,229	2,729	1,726	2,754	2,645	2,891	2,334	2,882	2,411	2,953	3,039	2,491	2,930	2,889
ΣM	4,012	3,898	4,139	4,040	4,083	4,176	4,114	4,060	3,845	4,217	3,921	4,157	4,151	3,922	4,141	4,130
ΣCatiônica	19,955	19,866	20,015	19,995	19,964	20,079	20,046	20,007	19,760	20,149	19,840	20,086	20,104	19,890	20,083	20,092

An, %mol	6,73	8,60	22,96	2,51	15,99	2,71	3,51	1,85	5,31	1,80	4,17	1,82	0,89	5,10	1,74	1,91
Ab, %mol	31,87	32,25	45,19	26,92	38,51	27,56	29,44	24,70	29,67	28,00	31,23	24,69	24,73	29,48	25,91	27,07
Or, %mol	60,00	57,48	30,31	68,21	43,78	67,89	64,84	72,15	62,40	68,97	62,99	72,85	73,36	63,88	71,29	70,10
Cs, %mol	1,40	1,67	1,55	2,35	1,73	1,83	2,21	1,29	2,63	1,23	1,61	0,65	1,02	1,54	1,07	0,92

Tabela 6.8. Análises de WDS dos plagioclásios do experimento BPs02₍₁₀₀₎. Óxidos em % em peso.

Análise	Qnt 3	Qnt 11	Qnt 12	Qnt 13	qnt 2	qnt 7	qnt 8	qnt 17	qnt 21	qnt 25	qnt 33	qnt 39	qnt 48	qnt 52
SiO₂	60,06	60,07	60,50	59,65	59,84	60,07	60,00	60,59	59,48	60,18	60,93	61,20	60,14	59,82
TiO₂	0,00	0,00	0,07	0,10	0,09	0,10	0,09	0,03	0,09	0,04	0,13	0,00	0,00	0,00
Al₂O₃	24,76	24,79	24,67	24,38	25,28	25,11	24,71	25,11	24,81	25,37	24,63	25,07	24,24	24,07
Fe₂O₃	0,68	0,38	0,28	0,58	0,17	0,27	0,58	0,25	0,26	0,43	0,45	0,51	0,47	0,43
MnO	0,00	0,00	0,04	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02
MgO	0,10	0,00	0,05	0,02	0,05	0,00	0,20	0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,04
SrO	0,37	0,69	0,44	0,60	0,48	0,29	0,85	0,01	0,58	0,94	0,64	0,80	0,27	1,17
BaO	0,25	0,00	0,00	0,32	0,13	0,07	0,13	0,22	0,03	0,00	0,11	0,01	0,21	0,28
CaO	6,66	6,40	6,45	6,12	6,36	6,51	7,03	6,63	6,45	6,77	6,13	6,75	7,05	7,45
Na₂O	5,64	5,80	5,83	5,38	5,75	5,71	5,17	5,75	5,90	6,16	5,73	5,85	5,81	5,69
K₂O	2,52	2,54	2,54	3,25	2,41	2,56	2,23	2,55	2,46	1,96	2,67	2,37	2,76	2,28
Total	101,03	100,67	100,87	100,42	100,57	100,70	101,00	101,17	100,08	101,85	101,44	102,57	100,99	101,24
Comentário	Borda	Núcleo	Borda	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Borda	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo
Zona	Inter B1	Inter CB1	Inter CB1	Inter CB1	Inter CB2	Inter B2	Inter B2	Inter Top	Núcleo Inter Bottom	Núcleo Ext Bottom	Ext Top1	Ext Top2	Ext B2	Ext B1
Formula estrutural com base em 32O														
Si	10,718	10,745	10,781	10,750	10,695	10,719	10,709	10,752	10,705	10,653	10,810	10,749	10,759	10,725
Al	0,000	0,000	0,009	0,014	0,013	0,014	0,012	0,004	0,013	0,006	0,017	0,000	0,000	0,000
Ti	5,207	5,226	5,181	5,178	5,325	5,280	5,197	5,251	5,262	5,293	5,150	5,189	5,110	5,086
Fe3+	0,091	0,051	0,038	0,078	0,023	0,036	0,078	0,033	0,035	0,057	0,059	0,067	0,063	0,057
ΣT	16,016	16,022	16,009	16,019	16,056	16,049	15,996	16,039	16,015	16,008	16,036	16,005	15,932	15,869
Mn	0,000	0,000	0,005	0,005	0,000	0,002	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,007	0,003
Mg	0,026	0,000	0,013	0,004	0,014	0,000	0,054	0,009	0,000	0,000	0,006	0,005	0,000	0,010
Sr	0,039	0,072	0,046	0,062	0,049	0,030	0,088	0,001	0,060	0,096	0,065	0,081	0,027	0,122
Ba	0,017	0,000	0,000	0,023	0,009	0,005	0,009	0,015	0,002	0,000	0,008	0,001	0,015	0,020
Ca	1,273	1,226	1,231	1,182	1,218	1,244	1,344	1,260	1,244	1,284	1,165	1,270	1,351	1,431
Na	1,951	2,011	2,014	1,880	1,992	1,975	1,789	1,978	2,059	2,114	1,971	1,992	2,015	1,978
K	0,574	0,580	0,577	0,747	0,549	0,583	0,508	0,577	0,565	0,443	0,604	0,531	0,630	0,521
ΣM	3,880	3,890	3,887	3,903	3,832	3,839	3,793	3,841	3,931	3,937	3,819	3,880	4,045	4,084
ΣCatiônica	19,896	19,912	19,896	19,922	19,889	19,888	19,790	19,880	19,946	19,945	19,856	19,885	19,977	19,953
An, %mol	33,4	32,1	32,2	30,8	32,3	32,7	36,8	32,9	32,1	33,4	31,1	33,5	33,7	36,2
Ab, %mol	51,1	52,7	52,7	49,1	52,9	51,9	49,0	51,6	53,2	55,0	52,6	52,5	50,2	50,1
Or, %mol	15,0	15,2	15,1	19,5	14,6	15,3	13,9	15,1	14,6	11,5	16,1	14,0	15,7	13,2
Cs, %mol	0,5	0,0	0,0	0,6	0,2	0,1	0,3	0,4	0,1	0,0	0,2	0,0	0,4	0,5

Tabela 6.9. Análises de WDS dos plagioclásios do experimento BPs02₍₀₎. Óxidos em % em peso.

Análise	QNT 1	QNT 2	QNT 15	QNT 16	QNT 21	QNT 22	QNT 29	QNT 30	QNT 39	QNT 45	QNT 46	QNT 54	QNT 60	QNT 69	QNT 78	QNT 82	QNT 89	QNT 97	QNT 99
SiO₂	59,75	60,41	59,48	58,38	59,74	62,17	59,26	60,60	59,28	59,26	63,73	52,51	59,65	59,33	59,74	59,81	59,50	59,07	59,73
TiO₂	0,07	0,03	0,13	0,18	0,00	0,13	0,10	0,21	0,05	0,05	0,52	1,41	0,00	0,25	0,00	0,09	0,00	0,29	0,00
Al₂O₃	24,52	23,73	24,08	23,96	23,77	21,01	24,21	23,00	24,37	24,04	20,15	21,98	24,07	24,16	24,04	23,97	23,84	24,05	23,74
Fe₂O₃	0,47	0,66	0,32	0,63	0,27	0,89	0,56	0,79	0,65	0,25	0,65	2,58	0,42	0,33	0,28	0,97	0,29	1,31	0,46
MnO	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00
MgO	0,03	0,04	0,00	0,36	0,03	0,06	0,02	0,07	0,08	0,00	0,08	3,94	0,04	0,00	0,07	0,05	0,00	0,03	0,04
SrO	0,08	0,79	0,15	1,00	0,95	0,51	0,00	1,56	0,67	0,58	0,14	0,50	0,47	0,65	1,14	0,62	0,20	0,39	0,57
BaO	0,03	0,35	0,00	0,09	0,07	0,26	0,00	0,13	0,07	0,00	0,25	0,04	0,01	0,07	0,07	0,28	0,00	0,05	0,11
CaO	7,73	7,01	7,12	7,47	6,98	5,99	7,47	7,30	7,57	7,27	5,29	7,81	7,35	7,47	7,35	6,80	6,92	7,78	7,23
Na₂O	5,78	5,64	5,83	5,46	5,74	4,70	5,81	5,41	5,80	5,96	4,69	3,96	5,80	6,08	5,87	5,78	5,81	5,47	6,04
K₂O	2,05	2,59	2,52	2,12	2,43	3,13	2,15	2,42	2,10	2,27	3,70	2,57	2,52	2,24	2,24	2,91	2,57	2,15	2,38
Total	100,53	101,26	99,63	99,66	99,99	98,86	99,62	101,54	100,63	99,68	99,20	97,33	100,33	100,57	100,80	101,30	99,14	100,62	100,30
Comentário	Núcleo	Borda	Núcleo	Borda	Núcleo	Borda	Núcleo	Borda	Núcleo	Núcleo	Borda	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo	Núcleo
Zona	Inter B1	Inter B1	Inter CB1	Inter CB1	Inter CB2	Inter CB2	Inter B2	Inter B2	Inter Maf	Inter Fels	Inter Fels	Inter Fels	Inter Bottom	Inter Top	Ext Bottom	Ext maf	Ext conv	Ext Opa	Ext B1
Formula estrutural com base em 32O																			
Si	10,694	10,809	10,750	10,620	10,799	11,295	10,703	10,847	10,654	10,730	11,491	9,945	10,738	10,676	10,735	10,721	10,801	10,626	10,768
Al	0,010	0,004	0,018	0,024	0,000	0,018	0,014	0,028	0,007	0,007	0,070	0,201	0,000	0,034	0,000	0,013	0,000	0,040	0,000
Ti	5,172	5,004	5,129	5,137	5,064	4,498	5,153	4,852	5,162	5,130	4,282	4,906	5,107	5,123	5,091	5,063	5,100	5,098	5,044
Fe3+	0,064	0,089	0,044	0,087	0,037	0,122	0,076	0,107	0,088	0,034	0,088	0,368	0,057	0,044	0,038	0,130	0,040	0,177	0,063
ΣT	15,939	15,906	15,940	15,867	15,899	15,932	15,946	15,834	15,911	15,901	15,932	15,420	15,902	15,877	15,864	15,927	15,941	15,941	15,875
Mn	0,002	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002	0,007	0,008	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,005	0,000
Mg	0,008	0,011	0,000	0,098	0,009	0,015	0,006	0,018	0,020	0,000	0,022	1,112	0,010	0,000	0,018	0,013	0,001	0,007	0,010
Sr	0,009	0,082	0,016	0,105	0,100	0,053	0,000	0,162	0,070	0,061	0,014	0,055	0,049	0,067	0,118	0,064	0,022	0,040	0,059
Ba	0,002	0,024	0,000	0,006	0,005	0,019	0,000	0,009	0,005	0,000	0,018	0,003	0,000	0,005	0,005	0,019	0,000	0,003	0,008
Ca	1,482	1,344	1,379	1,456	1,352	1,166	1,445	1,400	1,458	1,410	1,022	1,585	1,418	1,440	1,415	1,306	1,346	1,499	1,396
Na	2,006	1,956	2,043	1,926	2,012	1,655	2,034	1,877	2,021	2,092	1,639	1,454	2,024	2,121	2,045	2,009	2,045	1,908	2,111
K	0,468	0,591	0,581	0,492	0,560	0,725	0,495	0,553	0,481	0,524	0,851	0,621	0,579	0,514	0,513	0,665	0,595	0,493	0,547
ΣM	3,976	4,008	4,018	4,085	4,038	3,636	3,988	4,027	4,055	4,087	3,567	4,834	4,080	4,147	4,115	4,080	4,008	3,956	4,132
ΣCatiônica	19,915	19,914	19,958	19,953	19,937	19,568	19,934	19,861	19,965	19,989	19,498	20,254	19,982	20,024	19,979	20,007	19,949	19,897	20,007
An, %mol	37,45	34,32	34,45	37,52	34,41	32,70	36,36	36,47	36,76	35,02	28,95	43,27	35,25	35,30	35,57	32,65	33,77	38,41	34,37
Ab, %mol	50,67	49,96	51,04	49,63	51,20	46,43	51,18	48,90	50,97	51,96	46,44	39,70	50,34	51,99	51,40	50,22	51,30	48,87	51,96
Or, %mol	11,82	15,10	14,52	12,68	14,26	20,34	12,46	14,39	12,14	13,02	24,11	16,95	14,39	12,60	12,91	16,64	14,93	12,64	13,47
Cs, %mol	0,06	0,63	0,00	0,16	0,13	0,53	0,00	0,24	0,12	0,00	0,51	0,08	0,01	0,12	0,12	0,49	0,00	0,09	0,19

Tabela 6.10. Análises de WDS dos piroxênios do experimento BPs02₍₁₀₀₎. Óxidos em % em peso.

Análise original	Qnt 6	Qnt 14	qnt 3	qnt 12	qnt 13	qnt 19	qnt 23	qnt 28	qnt 35	qnt 36	qnt 40	qnt 41	qnt 42	qnt 50	qnt 51	qnt 54
Zona	Inter B1	Inter CB1	Inter CB2	Inter B2	Inter B2	Inter Top	Inter Bottom	Ext Bottom	Ext Top 1	Ext Top 1	Ext Top 2	Ext Top 2	Ext Top 2	Ext B2	Ext B2	Ext B1
SiO₂	54,89	51,05	50,47	53,40	50,40	52,51	50,62	51,63	53,77	51,21	54,73	55,16	52,41	54,24	57,69	52,99
TiO₂	0,28	0,33	0,34	0,57	0,76	0,43	0,43	0,39	0,28	0,55	0,26	0,49	0,46	1,12	0,45	0,29
Cr₂O₃	0,08	0,01	0,06	0,13	0,06	0,05	0,06	0,10	0,10	0,00	0,00	0,08	0,00	0,01	0,13	0,00
Al₂O₃	2,96	0,97	1,90	2,83	3,22	2,30	0,95	2,04	8,49	4,12	4,79	6,55	1,77	5,46	5,07	1,39
FeOT	22,65	24,27	23,63	22,94	21,10	23,97	24,94	25,36	22,15	23,21	20,19	17,31	22,84	23,37	19,13	25,00
MnO	0,54	0,65	0,55	0,60	0,59	0,61	0,62	0,65	0,49	0,54	0,66	0,47	0,65	0,64	0,53	0,50
MgO	14,47	17,88	16,55	15,02	13,60	16,58	18,52	14,94	11,16	14,56	14,70	10,77	17,40	12,66	13,35	17,50
CaO	3,56	3,05	4,15	3,42	9,92	3,54	2,84	4,10	4,00	4,80	3,37	7,01	3,46	3,65	3,54	2,87
Na₂O	0,21	0,03	0,19	0,26	0,42	0,34	0,11	0,35	0,99	0,68	0,84	1,02	0,27	1,00	0,47	0,16
K₂O	0,64	0,14	0,20	0,55	0,24	0,30	0,10	0,43	1,03	0,43	0,99	1,30	0,31	0,61	0,88	0,10
Total	100,28	98,38	98,03	99,72	100,31	100,63	99,20	100,00	102,45	100,10	100,52	100,16	99,57	102,75	101,23	100,81

% Mistura	9	1	2	12	2	3	0	0	16	5	15	18	3	4	20	0
------------------	---	---	---	----	---	---	---	---	----	---	----	----	---	---	----	---

Análises Recalculadas																
SiO₂	53,00	50,91	50,14	50,94	49,89	51,80	50,62	51,63	50,06	50,04	51,92	51,85	51,91	53,42	53,66	52,99
TiO₂	0,25	0,33	0,33	0,57	0,76	0,43	0,43	0,39	0,24	0,55	0,22	0,50	0,46	1,14	0,41	0,29
Cr₂O₃	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06	0,10	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,16	0,00
Al₂O₃	1,90	0,88	1,72	1,39	2,97	1,90	0,95	2,04	7,54	3,62	2,93	4,68	1,40	5,15	3,14	1,39
FeOT	24,70	24,42	23,96	25,66	21,54	24,74	24,94	25,36	26,02	24,34	23,40	20,58	23,41	24,23	23,20	25,00
MnO	0,60	0,65	0,56	0,67	0,60	0,63	0,62	0,65	0,57	0,56	0,77	0,56	0,67	0,66	0,64	0,50
MgO	15,91	18,00	16,80	17,01	13,92	17,16	18,52	14,94	13,28	15,33	17,24	13,01	17,87	13,16	16,52	17,50
CaO	3,79	3,06	4,20	3,72	10,13	3,62	2,84	4,10	4,58	5,00	3,65	8,13	3,51	3,75	4,12	2,87
Na₂O	0,21	0,01	0,15	0,01	0,38	0,27	0,11	0,35	0,68	0,58	0,48	0,63	0,20	0,93	0,47	0,16
K₂O	0,10	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,43	0,06	0,13	0,16	0,37	0,17	0,40	0,10	0,10
Total	100,54	98,37	97,96	100,07	100,30	100,71	99,20	100,00	103,14	100,16	100,78	100,30	99,58	102,85	102,44	100,81

Continuação tabela 6.10

Análise recalculada	Qnt 6	Qnt 14	qnt 3	qnt 12	qnt 13	qnt 19	qnt 23	qnt 28	qnt 35	qnt 36	qnt 40	qnt 41	qnt 42	qnt 50	qnt 51	qnt 54
Formula estrutural com base em 6O																
Si	1,999	1,969	1,949	1,950	1,901	1,959	1,938	1,978	1,859	1,905	1,950	1,952	1,974	1,963	1,973	1,992
Al	0,001	0,031	0,051	0,050	0,099	0,041	0,043	0,022	0,141	0,095	0,050	0,048	0,026	0,037	0,027	0,008
Fe³⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Som, T	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Al	0,084	0,009	0,028	0,012	0,035	0,043	0,000	0,070	0,189	0,068	0,080	0,160	0,036	0,186	0,109	0,054
Fe³⁺	0,000	0,009	0,021	0,011	0,053	0,000	0,049	0,000	0,000	0,045	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ti	0,007	0,010	0,010	0,016	0,022	0,012	0,012	0,011	0,007	0,016	0,006	0,014	0,013	0,031	0,011	0,008
Cr	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,003	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000
Mg	0,895	1,038	0,974	0,970	0,791	0,967	1,057	0,853	0,735	0,870	0,966	0,730	1,013	0,721	0,906	0,981
Fe²⁺	0,779	0,781	0,758	0,810	0,633	0,782	0,730	0,812	0,808	0,730	0,735	0,648	0,744	0,744	0,713	0,786
Mn	0,019	0,021	0,018	0,022	0,019	0,020	0,020	0,021	0,018	0,018	0,025	0,018	0,021	0,021	0,020	0,016
Ca	0,153	0,127	0,175	0,152	0,414	0,147	0,116	0,168	0,182	0,204	0,147	0,328	0,143	0,148	0,162	0,116
Na	0,015	0,001	0,011	0,001	0,028	0,020	0,008	0,026	0,049	0,043	0,035	0,046	0,015	0,066	0,033	0,012
K	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,021	0,003	0,006	0,008	0,018	0,008	0,019	0,005	0,005
Som, M	1,960	2,000	2,000	2,000	2,000	1,998	2,000	1,987	1,994	2,000	2,000	1,962	1,993	1,936	1,964	1,977
ΣCatiônica	3,960	4,000	4,000	4,000	4,000	3,998	4,000	3,987	3,994	4,000	4,000	3,962	3,993	3,936	3,964	3,977
En, %mol	48,46	52,53	50,04	49,37	41,40	50,48	53,06	45,99	42,17	46,60	51,58	42,36	52,71	44,14	50,27	51,67
Fs, %mol	43,23	41,05	40,98	42,88	36,95	41,86	41,09	44,93	47,37	42,47	40,57	38,62	39,85	46,82	40,71	42,24
Wo, %mol	8,31	6,42	8,98	7,75	21,65	7,66	5,85	9,07	10,45	10,93	7,85	19,02	7,43	9,04	9,01	6,09
# Fe	0,466	0,432	0,444	0,458	0,465	0,447	0,430	0,488	0,524	0,471	0,432	0,470	0,424	0,508	0,441	0,445

Tabela 6.11. Análises de WDS dos piroxênios do experimento BPs02(0). Óxidos em % em peso.

Análise Original	Qnt 7	Qnt 8	Qnt 18	Qnt 19	Qnt 20	Qnt 26	Qnt 27	Qnt 35	Qnt 36	Qnt 40	Qnt 49	Qnt 50	Qnt 55	Qnt 63	Qnt 64	Qnt 72	Qnt 73	Qnt 80	Qnt 92	Qnt 102	Qnt 105
Zona	Inter B1	Inter B1	Inter CB1	Inter CB1	Inter CB1	Inter CB2	Inter CB2	Inter B2	Inter B2	Inter Maf	Inter Fels	Inter Fels	Inter Fels	Inter Bottom	Inter Bottom	Inter Top	Inter Top	Ext Bottom	Ext conv	Ext B1	Ext B2
SiO ₂	57,67	57,08	55,75	53,34	56,16	53,58	54,32	53,94	52,75	51,81	60,73	55,50	53,92	55,10	52,34	55,31	53,14	51,23	53,11	51,86	53,51
TiO ₂	0,44	0,21	0,21	0,14	0,19	0,45	0,47	0,45	0,33	0,44	0,45	0,17	0,55	1,72	0,27	0,40	0,12	0,41	0,51	0,76	0,17
Cr ₂ O ₃	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,08	0,18	0,00	0,00	0,05
Al ₂ O ₃	4,13	3,10	4,61	0,89	2,80	1,70	3,12	1,52	0,89	5,85	5,13	2,88	5,00	4,24	1,07	2,60	1,42	4,52	3,56	2,48	5,60
FeOT	19,81	20,41	22,41	25,11	23,20	23,99	23,53	21,54	22,96	21,16	17,26	20,02	18,21	20,62	23,63	15,46	10,67	15,44	21,58	22,79	19,70
MnO	0,61	0,68	0,46	0,59	0,56	0,65	0,60	0,62	0,69	0,57	0,36	0,47	0,43	0,53	0,71	0,56	0,31	0,51	0,69	0,70	0,68
MgO	13,27	15,76	8,92	16,49	13,65	15,96	14,11	17,42	17,38	15,40	12,90	17,85	19,07	12,95	17,56	15,80	13,47	13,20	15,69	16,74	16,17
CaO	3,02	2,76	3,38	2,55	2,54	3,36	3,18	4,11	3,65	3,99	1,90	1,96	2,07	1,79	3,11	10,15	19,10	12,87	3,22	3,96	3,63
Na ₂ O	0,31	0,20	0,69	0,10	0,16	0,16	0,50	0,15	0,09	0,52	0,14	0,40	0,66	0,30	0,11	0,36	0,44	0,66	0,71	0,36	0,76
K ₂ O	1,09	0,71	1,15	0,18	0,71	0,33	0,46	0,30	0,13	0,06	1,29	0,48	0,35	1,35	0,11	0,44	0,14	0,31	0,71	0,31	0,42
Total	100,46	100,90	97,58	99,40	99,96	100,23	100,29	100,07	98,87	99,80	100,16	99,73	100,30	98,60	98,92	101,08	98,89	99,32	99,78	99,96	100,69
% Mistura	17	13	15	3	17	5	8	6	0,1	0	33	6	3	18	4	9	1	0	11	5	6
Análises Recalculadas																					
SiO ₂	54,81	54,88	52,88	52,99	53,05	52,89	52,91	52,92	52,60	51,81	54,77	54,51	53,23	51,51	51,64	53,58	52,74	51,23	51,22	50,97	52,35
TiO ₂	0,41	0,16	0,16	0,14	0,13	0,45	0,46	0,45	0,32	0,44	0,51	0,16	0,55	1,98	0,26	0,40	0,11	0,41	0,53	0,78	0,16
Cr ₂ O ₃	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,08	0,18	0,00	0,00	0,05
Al ₂ O ₃	2,40	1,67	3,12	0,67	0,80	1,27	2,33	0,91	0,80	5,85	0,96	2,27	4,69	2,38	0,64	1,62	1,20	4,52	2,33	1,92	5,13
FeOT	23,27	23,06	25,86	25,53	27,19	24,80	25,22	22,57	23,12	21,16	24,92	21,07	18,81	24,55	24,40	16,74	10,84	15,44	23,79	23,76	20,80
MnO	0,73	0,77	0,54	0,60	0,66	0,67	0,65	0,66	0,70	0,57	0,53	0,50	0,45	0,62	0,73	0,61	0,31	0,51	0,76	0,73	0,72
MgO	15,83	18,02	10,42	16,79	16,23	16,55	15,21	18,33	17,51	15,40	19,04	18,85	19,75	15,61	18,17	17,27	13,73	13,20	17,42	17,52	17,16
CaO	3,42	3,02	3,78	2,58	2,82	3,44	3,34	4,28	3,67	3,99	2,37	2,02	2,11	1,97	3,19	11,03	19,46	12,87	3,47	4,09	3,79
Na ₂ O	0,31	0,20	0,37	0,05	0,16	0,07	0,35	0,04	0,08	0,52	0,14	0,28	0,59	0,30	0,03	0,14	0,40	0,66	0,50	0,27	0,66
K ₂ O	0,21	0,00	0,42	0,09	0,11	0,14	0,06	0,03	0,09	0,06	0,11	0,19	0,16	0,41	0,11	0,11	0,03	0,31	0,10	0,10	0,10
Total	101,52	101,77	97,57	99,43	101,15	100,33	100,52	100,21	98,88	99,80	103,36	99,83	100,39	99,33	99,18	101,51	98,90	99,32	100,12	100,14	100,91

Continuação da tabela 6.11

Análise recalculada	Qnt 7	Qnt 8	Qnt 18	Qnt 19	Qnt 20	Qnt 26	Qnt 27	Qnt 35	Qnt 36	Qnt 40	Qnt 49	Qnt 50	Qnt 55	Qnt 63	Qnt 64	Qnt 72	Qnt 73	Qnt 80	Qnt 92	Qnt 102	Qnt 105
Formula estrutural com base em 6O																					
Si	2,024	2,018	2,063	2,023	2,009	2,001	1,998	1,990	2,008	1,936	1,999	2,019	1,946	1,966	1,980	1,973	1,991	1,934	1,939	1,933	1,934
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,010	0,000	0,064	0,001	0,000	0,054	0,034	0,020	0,027	0,009	0,066	0,061	0,067	0,066
ΣT	2,024	2,018	2,063	2,023	2,009	2,001	2,000	2,000	2,008	2,000	2,000	2,019	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Al	0,105	0,072	0,144	0,030	0,036	0,057	0,102	0,030	0,036	0,193	0,040	0,099	0,148	0,073	0,009	0,044	0,045	0,135	0,042	0,019	0,157
Fe³⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,031	0,028	0,000
Ti	0,012	0,004	0,005	0,004	0,004	0,013	0,013	0,013	0,009	0,012	0,014	0,004	0,015	0,057	0,008	0,011	0,003	0,012	0,015	0,022	0,004
Cr	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005	0,000	0,000	0,002
Mg	0,873	0,988	0,606	0,956	0,916	0,933	0,856	1,028	0,996	0,858	1,036	1,041	1,076	0,889	1,039	0,948	0,773	0,743	0,983	0,990	0,945
Fe²⁺	0,720	0,709	0,844	0,815	0,861	0,785	0,796	0,710	0,738	0,661	0,760	0,653	0,575	0,783	0,778	0,515	0,342	0,487	0,722	0,725	0,642
Mn	0,023	0,024	0,018	0,019	0,021	0,022	0,021	0,021	0,023	0,018	0,016	0,016	0,014	0,020	0,024	0,019	0,010	0,016	0,024	0,023	0,022
Ca	0,135	0,119	0,158	0,105	0,115	0,140	0,135	0,172	0,150	0,160	0,092	0,080	0,083	0,081	0,131	0,435	0,787	0,521	0,141	0,166	0,150
Na	0,022	0,014	0,028	0,004	0,012	0,005	0,025	0,003	0,006	0,038	0,010	0,020	0,042	0,022	0,002	0,010	0,029	0,048	0,037	0,020	0,048
K	0,010	0,000	0,021	0,004	0,005	0,007	0,003	0,001	0,004	0,003	0,005	0,009	0,008	0,020	0,005	0,005	0,001	0,015	0,005	0,005	0,005
ΣM	1,903	1,931	1,823	1,938	1,969	1,962	1,951	1,979	1,962	1,943	1,974	1,922	1,962	1,945	2,000	1,988	1,993	1,982	2,000	2,000	1,975
ΣCatiônica	3,927	3,949	3,886	3,962	3,978	3,963	3,951	3,979	3,970	3,943	3,974	3,941	3,962	3,945	4,000	3,988	3,993	3,982	4,000	4,000	3,975
En, %mol	49,85	53,69	37,29	50,42	47,90	49,67	47,35	53,23	52,25	50,56	54,37	58,18	61,58	50,12	52,57	49,44	40,41	42,04	51,71	51,22	53,69
Fs, %mol	42,42	39,85	53,00	44,02	46,11	42,90	45,17	37,84	39,88	40,02	40,78	37,35	33,69	45,33	40,80	27,87	18,42	28,50	40,88	40,18	37,78
Wo, %mol	7,73	6,46	9,72	5,56	5,99	7,43	7,48	8,93	7,87	9,41	4,85	4,48	4,73	4,55	6,63	22,69	41,16	29,46	7,41	8,60	8,53
# Fe	0,452	0,418	0,582	0,460	0,484	0,457	0,482	0,409	0,425	0,435	0,423	0,385	0,348	0,469	0,430	0,352	0,307	0,396	0,434	0,432	0,405

Tabela 6.12. Análises das Biotitas achadas após os experimentos de fusão- desidratação

Análise Zona Experimento	qnt 29 Ext Bottom 100	QNT 51 Inter Fels 0	QNT 52 Inter Fels 0	QNT 84 Ext maf 0
Si ₂ O	36,40	39,78	39,67	39,20
Ti ₂ O	2,87	3,38	2,89	4,68
Cr ₂ O ₅	0,00	0,04	0,01	0,00
Al ₂ O ₅	14,00	14,69	14,67	14,11
FeO	12,09	8,92	8,57	9,44
MnO	0,08	0,04	0,03	0,14
MgO	18,01	17,58	19,10	17,34
CaO	0,16	0,35	0,11	0,57
Na ₂ O	0,54	0,74	0,48	0,71
K ₂ O	8,99	8,80	8,81	8,72
Cl	0,26	3,85	4,14	4,26
F	4,80	0,12	0,13	0,20
Total	98,19	98,28	98,62	99,37
Formula estrutural com base em 11O				
Si	2,755	2,897	2,880	2,854
Al ^{IV}	1,245	1,103	1,120	1,146
Som T	4,000	4,000	4,000	4,000
Al ^{VI}	0,004	0,157	0,135	0,064
Ti	0,163	0,185	0,158	0,256
Fe ²⁺	0,765	0,543	0,520	0,575
Mn	0,005	0,002	0,002	0,009
Mg	2,032	1,908	2,067	1,882
Som M	2,971	2,796	2,883	2,786
Ca	0,013	0,028	0,009	0,044
Na	0,079	0,104	0,067	0,101
K	0,868	0,817	0,816	0,810
Som I	0,960	0,949	0,891	0,955
ΣCatiônica	8,647	8,690	8,785	8,789
F	0,065	0,929	0,993	1,023
Cl	0,652	0,015	0,017	0,026
Som A	0,716	0,944	1,010	1,049
mg#	0,726	0,778	0,799	0,766

Tabela 6.13. Análises dos anfibólios achados após dos experimentos de fusão- desidratação

Análise Zona Experimento	qnt 30 Ext Bottom 100	QNT 79 Ext Bottom 0	QNT 81 Ext Bottom 0	QNT 83 Ext maf 0	QNT 98 Ext Opa 0
Si ₂ O	41,01	43,47	43,44	42,56	41,99
Ti ₂ O	1,92	1,77	1,63	1,50	2,14
Cr ₂ O ₅	0,00	0,05	0,14	0,00	0,06
Al ₂ O ₅	10,56	10,38	10,08	9,83	10,31
FeOT	15,10	13,03	14,03	18,21	17,33
MnO	0,29	0,2853	0,26	0,40	0,43
MgO	12,59	12,77	12,60	10,38	11,51
CaO	11,35	11,02	11,34	10,91	10,71
Na ₂ O	2,09	2,02	1,89	1,47	1,62
K ₂ O	1,44	1,64	1,52	1,46	1,55
Cl	0,17	2,43	2,30	1,73	2,49
F	2,43	0,16	0,2467	0,17	0,13
Total	98,95	99,03	99,48	98,62	100,27

Formula estrutural com base em 23O

Si	6,086	6,212	6,217	6,291	6,050
Al ^{IV}	1,847	1,748	1,700	1,709	1,751
Σ T	7,933	7,960	7,917	8,000	7,800
Al ^{VI}	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000
Ti	0,214	0,190	0,176	0,167	0,232
Cr	0,000	0,006	0,016	0,000	0,006
Fe ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	2,786	2,720	2,688	2,287	2,472
Fe ²⁺	1,874	1,557	1,679	2,251	2,088
Mn	0,036	0,035	0,032	0,051	0,052
Σ C	4,910	4,508	4,591	4,759	4,851
Ca	1,805	1,687	1,739	1,728	1,653
Na	0,195	0,313	0,261	0,272	0,347
Σ B	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Na	0,406	0,247	0,263	0,149	0,106
K	0,273	0,299	0,277	0,275	0,285
Σ A	0,679	0,546	0,541	0,424	0,390
F	0,080	1,098	1,041	0,809	1,134
Cl	0,611	0,040	0,060	0,042	0,033
Σ catiônica	16,213	16,151	16,150	16,034	16,209

mg#	0,58	0,64	0,62	0,50	0,54
-----	------	------	------	------	------

Tabela 6.14. Análises dos óxidos de ferro-titânio achados nos experimentos de fusão- desidratação

Experimento	0	0	0	0	100	100	100	100	100	100	100	0	0	0
Cápsula	Ext	Inter	Inter	Inter	Exter	Exter	Exter	Exter	Inter	Inter	Inter	Ext	Inter	Inter
Mineral	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Usp	Usp	Usp
Análise	Qnt 95	Qnt 41	Qnt 28	Qnt 10	Qnt 45	Qnt 43	Qnt 31	Qnt 46	Qnt 20	Qnt 8	Qnt 14	Qnt 96	Qnt 128	Qnt 11
SiO ₂	0,09	0,13	0,23	0,34	0,29	0,48	0,24	0,19	0,19	0,20	0,23	0,16	0,45	0,26
TiO ₂	35,46	40,16	40,63	44,92	33,13	37,74	39,91	46,65	42,97	43,34	44,33	12,28	24,57	31,55
Al ₂ O ₃	0,56	0,43	0,51	0,40	0,65	0,56	0,40	0,33	0,42	0,37	0,41	2,65	0,69	0,61
FeO (T)	56,76	50,58	50,73	47,33	59,49	55,08	54,32	48,17	50,67	49,11	47,84	75,76	67,62	63,79
MnO	0,47	0,31	0,26	0,38	0,17	0,26	0,31	0,40	0,40	0,38	0,38	0,73	0,14	0,18
MgO	1,84	2,60	2,35	2,86	1,83	2,22	2,19	2,63	2,77	2,61	2,89	1,68	1,62	1,83
CaO	0,30	0,24	0,19	0,13	0,18	0,19	0,14	0,18	0,13	0,13	0,15	0,15	0,06	0,17
ZnO	0,05	0,19	0,10	0,00	0,01	0,09	0,00	0,15	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb ₂ O ₅	0,04	0,12	0,00	0,14	0,10	0,10	0,03	0,13	0,07	0,09	0,00	0,00	0,00	0,03
Total	95,56	94,76	94,99	96,5	95,85	96,72	97,54	98,82	97,81	96,22	96,22	93,42	95,16	98,43
Fe ₂ O ₃ (c)	32,17	21,92	20,78	13,52	36,69	27,90	25,03	12,71	19,41	16,76	14,90	41,00	18,49	7,14
FeO (c)	27,81	30,86	32,04	35,17	26,48	29,97	31,80	36,74	33,20	34,03	34,44	38,87	50,98	57,37
Total	98,78	96,95	97,08	97,85	99,52	99,51	100,05	100,10	99,76	97,91	97,71	97,52	97,01	99,14
Formula estrutural com base em 6O												For, estrutural com base em 4O		
Si	0,004	0,007	0,012	0,017	0,015	0,024	0,012	0,009	0,010	0,010	0,012	0,006	0,017	0,010
Ti	1,361	1,554	1,571	1,711	1,264	1,429	1,504	1,741	1,613	1,657	1,692	0,350	0,703	0,877
Nb	0,001	0,003	0,000	0,003	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001
Som, T ⁴⁺	1,366	1,563	1,583	1,731	1,281	1,455	1,517	1,754	1,624	1,669	1,704	0,356	0,720	0,888
Al	0,033	0,026	0,031	0,024	0,039	0,033	0,024	0,019	0,024	0,022	0,024	0,118	0,031	0,027
Fe ³⁺	1,235	0,848	0,804	0,515	1,400	1,057	0,943	0,474	0,729	0,641	0,569	1,169	0,529	0,199
Som, M ³⁺	1,268	0,874	0,834	0,539	1,439	1,090	0,967	0,494	0,753	0,663	0,593	1,288	0,560	0,225
Fe ²⁺	1,187	1,327	1,377	1,489	1,123	1,262	1,332	1,524	1,385	1,446	1,461	1,232	1,621	1,774
Mn	0,020	0,013	0,011	0,016	0,007	0,011	0,013	0,017	0,017	0,016	0,016	0,023	0,004	0,006
Mg	0,140	0,199	0,180	0,216	0,138	0,167	0,164	0,195	0,206	0,198	0,219	0,095	0,092	0,101
Ca	0,016	0,013	0,011	0,007	0,010	0,010	0,007	0,009	0,007	0,007	0,008	0,006	0,003	0,007
Zn	0,002	0,007	0,004	0,000	0,000	0,003	0,000	0,006	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Som, R ²⁺	1,365	1,561	1,583	1,728	1,279	1,453	1,516	1,751	1,622	1,667	1,704	1,356	1,720	1,887
Σ Cationica	3,999	3,998	4,000	3,998	3,998	3,998	4,000	3,998	3,999	3,999	4,000	3,000	3,000	2,999
Gk	0,07	0,10	0,09	0,11	0,07	0,08	0,08	0,09	0,10	0,11	0,11			
Hem	0,31	0,21	0,20	0,13	0,36	0,27	0,24	0,11	0,18	0,16	0,15			
Ilm	0,61	0,68	0,70	0,75	0,57	0,64	0,67	0,79	0,70	0,72	0,74			
Xusp												0,375	0,727	0,898

CAPITULO VII

SUMÁRIO E CONCLUSÕES

O presente trabalho representa a primeira dissertação que aborda o tema de petrologia e geoquímica experimentais, desenvolvido na sua totalidade no Núcleo de Apoio à Pesquisa (NAP) GeoAnalítica USP e, neste aspecto, envolveu diversos procedimentos prévios ou concomitantes de preparação de amostras, calibração e análise de produtos experimentais, alguns dos quais por “tentativa e erro” comuns em etapas de familiarização com novos métodos e equipamentos.

Os principais resultados obtidos permitiram, por um lado, caracterizar com certo detalhe uma amostra representativa dos granitos da Suíte Bragança Paulista no estado de São Paulo, cujos resultados podem ser estendidos com a adequada cautela para este importante magmatismo sin-orogênico cálcio-alcálico de alto K e, por outro examinar os produtos de fusão destas rochas, através de uma amostra bem representativa, em condições de 400 MPa (ca. 11-12 km de profundidade) em temperatura de 950°C e algumas implicações.

As principais conclusões alcançadas e implicações mais imediatas são destacadas a seguir.

7.1. Contribuições à mineralogia e às condições de cristalização dos granitos da Suíte Bragança Paulista.

A amostra selecionada (BPs02), homogênea em escala de mão, foi coletada nas proximidades da cidade de Bragança Paulista. Determinações modais precisas, efetuadas por contagem manual de pontos em farias de rocha, em seções delgadas polidas sob microscópio com luzes transmitida e refletida e quantificadas com difratometria de raios X, através do Método de Rietveld, indicam tratar-se de um monzogranito leucocrático ($M' \approx 20$), com ca. 17% de quartzo modal. A textura é tipicamente porfirítica, com megacristais de feldspato alcalino com tonalidades rosadas pálidas em matriz cinzenta clara de granulação média a grossa constituída por plagioclásio, feldspato alcalino e quartzo, estes últimos mais tipicamente intersticiais, com biotita e hornblenda bem formadas como minerais máficos

dominantes, acompanhadas pelos máficos acessórios, óxidos de Fe-Ti, allanita, apatita, zircão, titanita e eventual pirita. Esta amostra é bem representativa das rochas graníticas mais típicas e abundantes da Suíte Bragança Paulista, a qual apresenta natureza composicionalmente expandida, predominantemente álcali-cálcica, metaluminosa e magnésiana segundo a classificação de Frost *et al.* (2001).

Análises petrográficas e quantitativas com microsonda eletrônica (WDS) das principais fases minerais indicam que os feldspatos e os minerais máficos principais são relativamente homogêneos, com variações composicionais reduzidas, fato em geral compatível com ambientes de cristalização relativamente mais profundos, nos quais se esperam baixos gradientes de diminuição de temperatura.

O plagioclásio corresponde a uma andesina sódica (An₃₂) enquanto o feldspato alcalino megacristalino é um microclínio pertítico, com composições integradas no intervalo Ab₆Or₉₄-Ab₂₃Or₇₇, com An_{≤0.3}; o feldspato alcalino intersticial, com geminação do microclínio melhor desenvolvida, é praticamente desprovido de exsolução albitica e apresenta composições no intervalo entre Ab₉₆Or₃-Ab₉₇Or₁, com An_{≤1.7}.

Os minerais máficos principais são representados por anfibólio cálcico, classificado principalmente como pargasita (Hawthorne *et al.*, 2012; Leake *et al.*, 1997), e biotita, com parâmetros mg# em torno de 0,58 e 0,55, respectivamente, pouco mais baixos para bitotita. Nestas rochas ocorrem duas gerações contrastadas de biotita, as evidências texturais indicam que uma geração é formada por cristais mais desenvolvidos e está mais tipicamente associada com os outros minerais máficos, enquanto a segunda é formada por cristais menores e ocorre associada com os minerais félsicos. Os dados químicos obtidos indicam que, a biotita associada aos minerais máficos apresenta teores levemente mais elevados em mg# e menores em Ti. As composições obtidas para anfibólio e biotita, dada as suas relativas homogeneidades não permitem examinar mais adequadamente eventuais substituições acopladas na estrutura destes minerais responsáveis pelas limitadas variações composicionais, mas os dados obtidos sugerem que em ambos os casos substituições de tipo tschermakítica não parecem importantes.

Os óxidos de Fe-Ti incluem ilmenita predominante, titanomagnetita e hematita. Duas associações de intercrescimentos entre estas fases foram individualizadas com

critérios texturais: I-ilmenita com lamelas de hematita e ulvoespinélio e II- ilmenita com pequenas exsoluções de ulvoespinélio, associada a grãos de magnetita. Em geral a ilmenita é relativamente rica na molécula de pirofanita (3 a 8%) e possivelmente foram nucleadas a partir da exsolução ulvoespinélio. Esta origem tem sido demonstrada na literatura, além das relações texturais, pela característica química de serem rica em MnO, como acontece na nossa amostra.

Os dados texturais indicam também duas gerações contrastadas de titanita, uma com cristais idiomórficos melhor desenvolvidos, é relativamente pouco abundante, e outra formada essencialmente por mantos que sobrecrecem/parcialmente substituem os óxidos de Fe-Ti. Não foram obtidos dados quantitativos para estas fases, mas dados semi-quantitativos EDS mostram claramente que esta segunda é tipicamente mais rica em Al. A allanita é fortemente metamíctica, apatita e zircão são relativamente homogêneos; não existem evidências ópticas e/ou em imagens BSE da presença de eventuais núcleos herdados no zircão.

As condições P-T de cristalização da amostra estudada e de outras amostras com dados químicos disponíveis para rocha total foram avaliadas por diversos modelos.

Valores de temperaturas e pressões próximas a ca. 756 (± 45)°C e 5,1 ($\pm 0,6$) kbar, respectivamente foram obtidas com base no equilíbrio plagioclásio-hornblenda, para o qual existem diversas formulações (cf., entre outros Anderson e Smith, 1995; Holland e Blundy, 1994; Molina *et al.*, 2015); os valores indicados foram considerados mais adequados já que representam a convergência de mais de um entre os métodos disponíveis.

Temperaturas de *líquidus* foram também avaliadas considerando procedimentos distintos. O modelo rhyolite-MELTS (Ghiorso e Gualda, 2015) aplicado para condições de f_{O_2} no intervalo $1 \leq \Delta_{QFM} \leq 2$ e teores de H₂O da ordem de 0,6 % em peso, a partir da composição química da amostra BPs02, resulta em estimativa relativamente elevada, da ordem de 1150°; as temperaturas de saturação de apatita e de zircão (Boehnke *et al.*, 2013; Harrison e Watson, 1984) são 975 °C e 750 °C, respectivamente. A primeira é similar à estimativa de 985° C, obtida através do modelo de Molina *et al.* (2015), que considera a fração catiônica de Mg, Al, e Ca do fundido; a segunda, por sua vez, aproxima-se das temperaturas estimadas com o equilíbrio plagioclásio-hornblenda e sugere que o zircão não foi fase de *liquidus* no magma original, fato em princípio em acordo com as evidências texturais.

As condições de f_{O_2} foram estimadas quantitativamente utilizando o termo-oxíbarômetro, baseado no equilíbrio ilmenita-ulvoespínélio, como proposto por Sauerzapf *et al.*, (2008) que incorpora otimizações relevantes em relação aos métodos convencionais apresentados por Buddington e Lindsley (1964), entre outros. Os resultados registrados pela ilmenita exsolvida no ulvoespínélio da associação I dos óxidos de Fe-Ti sugerem valores equivalentes a $\Delta_{NNO} +1,4$, portanto relativamente oxidantes, e temperaturas de 910 °C; adicionalmente, os dados obtidos sugerem que em temperaturas mais baixas e próximas ao *solidus* ou mesmo de sólidos (ca 650 °C) a fugacidade de oxigênio era menor, da ordem de $\Delta_{NNO} +0,0$, conforme registrado no possível equilíbrio entre ilmenita hospedeira e o ulvoespínélio das duas associações. Avaliações qualitativas, baseadas no parâmetro mg# de biotita em equilíbrio com feldspato potássico e magnetita/ulvoespínélio (e.g., Anderson *et al.*, 2008) indicam valores de fugacidade similares, com Δ_{NNO} próximo de +1.

Os resultados acima expostos sugerem que o magmatismo sin-orogênico, tipo Bragança Paulista, colocou-se em profundidades crustais moderadas (ca. 14-16 km) e os magmas progenitores cristalizaram em condições relativamente oxidantes, compatíveis com o tampão NNO, sob temperaturas no intervalo entre um máximo de ca. 980° C para o *liquidus* e um mínimo de 670 °C(?) para o *solidus*, este último estimado para composições graníticas de mínimo saturado em H₂O. É importante mencionar que as temperaturas de *líquidus* obtidas parecem guardar algumas inconsistências em relação aos dados experimentais discutidos a seguir.

7.2. Resultados experimentais e principais implicações

Foram realizados dois experimentos com a amostra selecionada, BPs02₍₁₀₀₎ e BPs02₍₀₎, nas quais foram modificadas as proporções de minerais máficos acessórios (allanita, apatita, zircão, titanita), ou seja, uma contém as proporções originais e a outra contém zero, respetivamente. Esta segunda foi preparada por meio da separação de minerais por métodos físicos (susceptibilidade magnética e densidade) até obter 4 frações: félsica, máficos essenciais, máficos magnéticos e máficos acessórios, os quais foram caracterizados com difratometria de raios x, técnica usada como controle para preparar as alíquotas para os experimentos de fusão-

desidratação.

A caracterização por difratometria de raios x mostrou que nenhuma das frações era pura e a fração máficos acessórios continha, além de allanita, zircão, apatita, titanita e pirita, algumas impurezas. A quantificação das fases em cada fração foi feita usando o método de Rietveld, obtendo boa qualidade nos refinamentos, mas sobreposição e interferências espectrais, por exemplo: albita-oligoclasio, magnetita-titanomagnetita e quartzo-biotita, podem aumentar ou diminuir as fases, mesmo com bons indicadores de refinamento (índices-R). Portanto este método permite caracterizar uma amostra-álquota, mas deve ser combinada com outras técnicas para ter um controle sob os resultados, que em nosso caso foi a petrografia.

Assim, com estas duas amostras, foram feitos dois experimentos de fusão-desidratação no pistão-cilindro (PC), com tempo de duração de 120h usando a técnica de dupla capsula e uma assembleia NaCl-pirex-grafita-MgO, sob condições de 950°C e 400 MPa.

Os produtos obtidos foram caracterizados com petrografia de luz refletida, imageamento BSE e análises semi-quantitativos (EDS) para um reconhecimento inicial de todas as fases presentes e posterior caracterização química com análises pontuais com microsonda eletrônica (WDS).

Os dois experimentos possuem os mesmos produtos, mas eles podem ser diferenciados pela homogeneidade e a proporção relativa deste. BPs02₍₁₀₀₎ é homogêneo e BPs02₍₀₎ possui áreas, com variações das proporções relativas entre os produtos, por exemplo, uma área mais félsica que contém mais fundido e menor quantidade de piroxênio.

Os dois experimentos possuem os mesmos produtos, mas eles podem ser diferenciados pela homogeneidade e a proporção relativa deste. BPs02₍₁₀₀₎ é homogêneo e BPs02₍₀₎ possui áreas, com variações das proporções relativas entre os produtos, por exemplo, uma área mais félsica que contém mais fundido e menor quantidade de piroxênio.

Os produtos obtidos nos dois experimentos correspondem a fases restíticas/reequilibradas e neoformadas, diferenciadas nas imagens de BSE por distintos índices de retroespalhamento, de menor a maior: vesículas, quartzo, plagioclásio, vidro (fundido), feldspato alcalino, biotita, anfibólio, piroxênio, apatita e óxidos de ferro-titânio.

A presença de estruturas similares a vesículas sugere que os fundidos obtidos se saturaram em água, uma constatação incompatível com dados experimentais e com modelos de saturação como o de Papale *et al.*, (2006), que indicam quantidades próximas a 8,2% em peso de H₂O para saturar os fundidos obtidos, já que a água contida na estrutura de biotita e anfibólio da amostra de partida indica concentrações de ca. 0,73% em peso, ou ca. 1,5 % em peso nos fundidos considerando-se uma taxa de fusão próxima a 50%. Esta questão está ainda em análise.

Os feldspatos alcalinos são idiomórficos a subidiomórficos zonados; em geral as bordas são mais ricas nas moléculas de anortita e celsiana. Os feldspatos correspondem à sanidina (núcleos) e à Ca-sanidina (bordas) segundo a classificação de Smith e Brown, (1988). Uma característica do feldspato alcalino é que a sua quantidade diminui proporcionalmente ao aumento do fundido em uma razão de ca. 0,57, até ser totalmente consumido por fusão, possivelmente em presença de quartzo e água (Eq. 6.2). As variações composicionais dos feldspatos alcalinos sugerem algum gradiente térmico, com temperaturas algo mais elevadas no centro da cápsula, de acordo com as isotermas calculadas com o modelo de Fuhrman e Lindsley (1988) e observações texturais nos produtos do experimento BPs02₍₁₀₀₎. O plagioclásio, idiomórfico a subidiomórfico, corresponde quimicamente a uma andesina alto-K, com zonamento marcado por borda mais clara e fina de composição levemente menos sódica e aluminosa. As composições obtidas situam-se entre as isotermas de 900 °C e 1000 °C de acordo com o modelo citado.

Os piroxênios são a principal fase máfica neoformada; são idiomórficos, aciculares e sempre diminutos (~1µm) fato que dificultou a sua quantificação química; às vezes são intercrescidos simpliticamente com quartzo, possivelmente, devido a um excesso de quartzo na Eq. 6-1. O piroxênio dominante é a pigeonita ($0,42 \leq \text{mg\#} \leq 0,60$), o qual representa, pelo menos em parte, o reequilíbrio de ortopiroxênio previamente formado com uma fusão relativamente enriquecida em Ca fornecido pela quebra do anfibólio. Uma evidência sugestiva para tal é a variação das proporções entre piroxênio e fusão: ao início de fusão, ambos aumentam em volume, mas, após ca. 30% vol de fusão, a quantidade de piroxênio diminui com o aumento da fusão. Ortopiroxênio ($0,53 \leq \text{mg\#} \leq 0,65$), formado certamente pela quebra de biotita, é pouco abundante. Augita ($0,53 \leq \text{mg\#} \leq 0,69$), também pouco abundante, está associada diretamente à quebra do anfibólio cálcico (pargasita) e aparece somente em locais em

que ocorrem ainda algum anfibólio residual.

Os óxidos de ferro-titânio, idiomórficos a xenomórficos, correspondem a ilmenita relativamente rica na molécula *geikielite* ($0,07 \leq X_{Gk} \leq 0,11$); é interessante notar que os conteúdos na molécula de hematita presente na cápsula externa ($0,24 \leq X_{Hem} \leq 0,36$) são superiores aos observados na ilmenita presente na cápsula interna ($0,11 \leq X_{Hem} \leq 0,21$). O ulvoespinélio ($0,38 \leq X_{usp} \leq 0,90$) é relativamente rico em MgO (1,62-1,8% em peso). As composições dos óxidos de Fe-Ti indicam f_{O_2} equivalentes a $\Delta NNO +0.6$ e temperatura de 895 °C, segundo o modelo de Sauerzapf *et al.* (2008).

O fundido, intersticial, varia em volume de ca. 20 até 60%, sendo sempre mais abundante nas zonas centrais das cápsulas internas em ambos os experimentos. Em geral as composições das fusões obtidas são relativamente homogêneas, com teores de SiO₂ entre 69,7 e 73,2 (% em peso), e de assinatura álcali-cálcica. Destacam-se o seu caráter ferroano ($0,81 \leq Fe \leq 0,90$), peraluminoso ($0,98 \leq ASI \leq 1,17$) e os teores em CaO entre 0,82 e 1,55% e TiO₂ entre 0,26 e 0,88% em peso.

7.3. Considerações finais

Os dados obtidos para a amostra representativa da Suíte Bragança Paulista registram alguns aspectos interessantes, um dos quais, embora não seja objetivo específico desta dissertação, merece ser destacado. As temperaturas estimadas pelo modelo rhyolite-MELTS (Ghiorso e Gualda, 2015) para o que seria um *liquidus* de composição equivalente são da ordem de 1150°C e parecem muito altas quando comparadas com as esperadas para sistemas graníticos e com as temperaturas de saturação de apatita (ca. 975 °C) e de zircão (ca. 755 °C). Este fato parece sugerir que a amostra utilizada não representa de fato algum liquidus que teria formado estas rochas e que possivelmente represente zonas de acumulação de uma câmara magmática ocupada por magmas com composições e atividades de fluidos distintos ou ainda um *mush* com uma carga cristalina significativa.

Os dados experimentais obtidos, comparativamente a dados similares disponíveis na literatura, representam os com maiores valores de TiO₂ demonstram que a fusão por desidratação sob temperaturas elevadas (950° C) e pressões relativamente baixas (400 MPa) de protólitos similares às rochas graníticas da Suíte

Bragança Paulista é capaz de originar liquidus ferroanos e peraluminosos de baixo Ca. Neste sentido, apesar do caráter inicialmente peraluminoso mais marcado, merecem ser considerados como fontes que contribuíram para o magmatismo pós-colisional, de “tipo-A”, mais recente que regionalmente constitui Província Itu (Vlach *et al.*, 1990; Janasi *et al.*, 2009).

REFERÊNCIAS

- Abdel-rahman, A. F. M. (1994). Nature of biotites from alkaline, calc-alkaline, and peraluminous magmas. *Journal of Petrology* **35**, 525–541.
- Abrecht, J. & Hewitt, D. A. (1988). Experimental evidence on the substitution of Ti in biotite. *American Mineralogist* **73**, 1275–1284.
- Anderson, J. L., Barth, A. P., Wooden, J. L. & Mazdab, F. (2008). Thermometers and Thermobarometers in Granitic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **69**, 121–142.
- Anderson, J. L. & Smith, D. R. (1995). The effects of temperature and fO₂ on the Al-in-hornblende barometer. *American Mineralogist* **80**, 549–559.
- Artur, A. C., Ebert, H. D. & Wernick, E. (1991). Magmatismo e Tectônica no Complexo Socorro (SP/MG).pdf. *Atas- 2° Simp. Geol. Sudeste. SBG/SP* 105–112.
- Artur, A. C., Wernick, E., Hôrmann, P. K. & Weber-Diefenbach, K. (1993). Associações Plutônicas do Complexo Granitoide Socorro (Estados de São Paulo e Minas Gerais, SE Brasil). *Revista Brasileira de Geociências* **23**, 265–273.
- Ayers, J. C., Brenan, J. B., Watson, E. B., Wark, D. A. & Minarik, W. G. (1992). A new capsule technique for hydrothermal experiments using the piston-cylinder apparatus. *American Mineralogist* **77**, 1080–1086.
- Baker, D. R. (2004). Piston-cylinder calibration at 400 to 500 MPa: A comparison of using water solubility in albite melt and NaCl melting. *American Mineralogist* **89**, 1553–1556.
- Barbarin, B. (1999). A review of the relationships between granitoid types, their origins and their geodynamic environments. *Lithos. Elsevier* **46**, 605–626.
- Barr, J. A. & Grove, T. L. (2010). AuPdFe ternary solution model and applications to understanding the fO₂ of hydrous, high-pressure experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **160**, 631–643.
- Barr, J. A. & Grove, T. L. (2013). Experimental petrology of the Apollo 15 group A green glasses: Melting primordial lunar mantle and magma ocean cumulate assimilation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **106**, 216–230.
- Bea, F. (1996). Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts. *Journal of Petrology* **37**, 521–552.
- Beard, J. S. & Lofgren, G. E. (1991). Dehydration Melting and Water-Saturated Melting

- of Basaltic and Andesitic Greenstones and Amphibolites at 1, 3, and 6. 9 kb. *Journal of Petrology* **32**, 365–401.
- Blundy, J. & Cashman, K. (2001). Ascent-driven crystallisation of dacite magmas at Mount St Helens, 1980–1986. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **140**, 631–650.
- Blundy, J. D. & Holland, T. J. B. (1990). Mineralogy and Calcic amphibole equilibria and a new amphibole- plagioclase geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **104**, 208–224.
- Boehnke, P., Watson, E. B., Trail, D., Harrison, T. M. & Schmitt, A. K. (2013). Zircon saturation re-revisited. *Chemical Geology*. Elsevier B.V. **351**, 324–334.
- Boettcher, A. L. & Wyllie, P. J. (1968). Melting of Granite with Excess Water to 30 Kilobars Pressure. *The Journal of Geology* **76**, 235–244.
- Bogaerts, M., Scaillet, B. & Auwera, J. Vander (2006). Phase equilibria of the Lyngdal granodiorite (Norway): Implications for the origin of metaluminous ferroan granitoids. *Journal of Petrology* **47**, 2405–2431.
- Bogaerts, M., Scaillet, B., Liégeois, J. P. & Vander Auwera, J. (2003). Petrology and geochemistry of the Lyngdal granodiorite (Southern Norway) and the role of fractional crystallisation in the genesis of Proterozoic ferro-potassic A-type granites. *Precambrian Research* **124**, 149–184.
- Bowen, N. L. (1929). The Evolution of the Igneous Rocks. By Bowen N. L.. Oxford University Press. 1928. 23s. *Geological Magazine*. Cambridge, UK: Cambridge University Press **66**, 523–525.
- Boyd, F. R. & England, J. L. (1960). Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. *Journal of Geophysical Research* **65**, 741.
- Brown, G. C. & Fyfe, W. S. (1970). The production of granitic melts during ultrametamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **28**, 310–318.
- Brugier, Y. A., Alletti, M. & Pichavant, M. (2015). Fe pre-enrichment: A new method to counteract iron loss in experiments on basaltic melts. *American Mineralogist* **100**, 2106–2111.
- Buddington, A. F. & Lindsley, D. H. (1964). Iron-titanium oxide minerals and syntetic equivalent. *Journal of Petrology* **5**, 310–357.
- Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F. P. (1958). Choice of collimators for a crystal

- spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments* **3**, 223–228.
- Campos Neto, M. da C., Cioffi, C. R., Moraes, R., da Motta, R. G., Siga, O. & Basei, M. A. S. (2010). Structural and metamorphic control on the exhumation of high-P granulites: The Carvalhos Klippe example, from the oriental Andrelândia Nappe System, southern portion of the Brasília Orogen, Brazil. *Precambrian Research* **180**, 125–142.
- Campos Neto, M. da C., Heredia de Figueiredo, M. C., Basei, M. A. S. & Alves, F. R. (1984). Os granitóides da região de Bragança Paulista, SP. *Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia*.
- Carmichael, I. S. E. & Nicholls, J. (1967). Iron-titanium oxides and oxygen fugacities in volcanic rocks. *Journal of Geophysical Research* **72**, 4665–4687.
- Castro, A. (2013). Tonalite-granodiorite suites as cotectic systems: A review of experimental studies with applications to granitoid petrogenesis. *Earth-Science Reviews*. Elsevier B.V. **124**, 68–95.
- Castro, A., Corretgé, L. G., El-Biad, M., El-Hmidi, H., Fernandez, C. & Patiño Douce, A. E. (2000). Experimental constraints on hercynian anatexis in the Iberian Massif, Spain. *Journal of Petrology* **41**, 1471–1488.
- Castro, A., Fernandez, C. & Vigneresse, J. L. (1999a). Understanding granites: integrating new and classical techniques. *Geological Society, London, Special Publications* **168**, 1–5.
- Castro, A., Patiño Douce, A. E., Corretgé, L. G., De La Rosa, J. D., El-Biad, M. & El-Hmidi, H. (1999b). Origin of peraluminous granites and granodiorites, Iberian massif, Spain: An experimental test of granite petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **135**, 255–276.
- Chappell, B. W. & White, A. J. R. (1974). Two contrasting granite types. *Pacific geology* **8**, 173–174.
- Chappell, B. W. & White, A. J. R. (2001). Two contrasting granite types: 25 years later. *Australian Journal of Earth Sciences* **48**, 489–499.
- Chayes, F. & Fairbairn, H. W. (1951). A TEST OF THE PRECISION OF THIN-SECTION ANALYSIS BY POINT COUNTER. *American Mineralogist* **36**, 704–712.
- Clearfield, A., Reibenspies, J. H. & Bhuvanesh, N. (eds) (2009). *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Clemens, J. D. & Vielzeuf, D. (1987). Constraints on melting and magma production in

- the crust. *Earth and Planetary Science Letters* **86**, 287–306.
- Clemens, J. D. & Wall, V. J. (1981). Origin and crystallization of some peraluminous (S-type) granitic magmas. *Canadian Mineralogist* **19**, 111–131.
- Cullers, R. L., Medaris, L. G. & Haskin, L. A. (1973). Experimental studies of the distribution of rare earths as trace elements among silicate minerals and liquids and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier **37**, 1499–1512.
- Dall'Agnol, R., Scaillet, B. & Pichavant, M. (1999). An Experimental Study of a Lower Proterozoic A-type Granite from the Eastern Amazonian Craton, Brazil. *Journal of Petrology* **40**, 1673–1698.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1978). *Rock Forming Minerals, Volume 2A Single-Chain Silicates*. Longman Scientific & Technical.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1992). *An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Mineralogical Magazine*. Longman Scientific & Technical.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (1997). *Rock-forming minerals, Volume 2B, Double Chain Silicates, 2nd edition. The Geological Society*.
- Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (2001). *Rock-Forming Minerals, Volume 4A: Framework Silicates - Feldspars*. Geological Society of London.
- Degraff, J. M., Long, P. E. & Aydin, A. (1989). Use of joint-growth directions and rock textures to infer thermal regimes during solidification of basaltic lava flows. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **38**, 309–324.
- Droop, G. T. R. (1987). A General Equation for Estimating Fe³⁺ Concentrations in Ferromagnesian Silicates and Oxides from Microprobe Analyses, Using Stoichiometric Criteria. *Mineralogical Magazine* **51**, 431–435.
- Dymek, R. F. (1983). Titanium, aluminum and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, west Greenland. *American Mineralogist* **68**, 880–899.
- Ebert, H. D., Chemale, F., Babinski, M. & Schmus, W. R. Van (1996). Tectonic setting and U / Pb zircon dating of the plutonic Socorro Complex in the Transpressive. **15**, 688–699.
- Edgar, A. D. (1973). *Experimental Petrology, basic principles and techniques*. Oxford: Clarendon Press.
- El-Hinnawi, E. (2016). A new method for the adjustment of $\frac{\text{Fe}^{2+} + \text{O}^{2+} + 3\text{FeO}}{\text{FeO}}$ ratio in volcanic rocks for the calculation of CIPW norm. *Neues Jahrbuch für Mineralogie -*

Abhandlungen: Journal of Mineralogy and Geoche **193**, 87–93.

- Erdmann, S., Martel, C., Pichavant, M. & Kushnir, A. (2014). Amphibole as an archivist of magmatic crystallization conditions: Problems, potential, and implications for inferring magma storage prior to the paroxysmal 2010 eruption of Mount Merapi, Indonesia. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **167**, 1–23.
- Ernst, R. O. (1978). Petrologic Phase Equilibria. *Geological Magazine* **115**, 305.
- Fleet, M. E., Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. (2003). *Rock-Forming Minerals, Volume 3A: Micas*. Geological Society of London.
- Freda, C., Baker, D. R. & Ottolin, L. (2001). Reduction of water loss from gold-palladium capsules during piston-cylinder experiments by use of pyrophyllite powder. *American Mineralogist* **86**, 234–237.
- Frost, B. R., Barnes, C. G., Collins, W. J., Arculus, R. J., Ellis, D. J. & Frost, C. D. (2001). A Geochemical Classification for Granitic Rocks. *Journal of Petrology* **42**, 2033–2048.
- Frost, C. D. & Ronald Frost, B. (2011). On ferroan (A-type) granitoids: Their compositional variability and modes of origin. *Journal of Petrology* **52**, 39–53.
- Fuhrman, M. L., Frost, B. R. & Lindsley, D. H. (1988). Crystallization conditions of the Sybille monzosyenite, Laramie anorthosite complex, Wyoming. *Journal of Petrology*. Oxford Univ Press **29**, 699–729.
- Fuhrman, M. L. & Lindsley, D. H. (1988). Ternary-feldspar modeling and thermometry. *American Mineralogist* **73**, 201–215.
- García-Arias, M., Corretgé, L. G. & Castro, A. (2012). Trace element behavior during partial melting of Iberian orthogneisses: An experimental study. *Chemical Geology*. Elsevier B.V. **292–293**, 1–17.
- Garcia, R. P. (2015). Evolução magmática e hidrotermal de granitos de “ tipo -A ” reduzidos: o exemplo do Pluton Desemborque , Maciço Guaraú, SP. Universidade de Sao Paulo.
- Ghiorso, M. S. & Gualda, G. A. R. (2015). An H₂O--CO₂ mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **169**, 53.
- Ghiorso, M. S. & Sack, R. O. (1991). Fe-Ti oxide geothermometry: thermodynamic formulation and the estimation of intensive variables in silicic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **108**, 485–510.

- Goranson, R. W. (1931). The solubility of water in granite magmas. *American Journal of Science* **5-22**, 481–502.
- Grove, T. L. & Juster, T. C. (1989). Experimental investigations of low-Ca pyroxene stability and olivine-pyroxene-liquid equilibria at 1-atm in natural basaltic and andesitic liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Springer **103**, 287–305.
- Gualda, G. A. R. (2001). Evolução petrográfica e mineralógica das associações alcalinas e aluminosa dos granitos tipo-A da Graciosa, PR. Universidade de São Paulo.
- Gualda, G. A. R. & Vlach, S. R. F. (2005). Stoichiometry-based estimates of ferric iron in calcic, sodic-calcic and sodic amphiboles: A comparison of various methods. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **77**, 521–534.
- Gualda, G. A. R. & Vlach, S. R. F. (2007). The Serra da Graciosa A-type granites and syenites, southern Brazil. Part 1: Regional setting and geological characterization. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **79**, 405–430.
- Guidotti, C. V. (1984). Micas in metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **13**, 357 LP-467.
- Hammarstrom, J. M. & Zen, E. (1986). Aluminum in hornblende; an empirical igneous geobarometer. *American Mineralogist*. Mineral Soc America **71**, 1297–1313.
- Harrison, T. M. & Watson, E. B. (1983). Kinetics of zircon dissolution and zirconium diffusion in granitic melts of variable water content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Springer **84**, 66–72.
- Harrison, T. M. & Watson, E. B. (1984). The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Elsevier **48**, 1467–1477.
- Hawthorne, F. C. & Oberti, R. (2007). Amphiboles: Crystal Chemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **67**, 1–54.
- Hawthorne, F. C., Oberti, R., Harlow, G. E., Maresch, W. V., Martin, R. F., Schumacher, J. C. & Welch, M. D. (2012). Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist* **97**, 2031–2048.
- Hays, J. F. & Bell, P. M. (1973). ALBITE-JADEITE-QUARTZ EQUILIBRIUM-HYDROSTATIC DETERMINATION. *TRANSACTIONS-AMERICAN GEOPHYSICAL UNION*. AMER GEOPHYSICAL UNION 2000 FLORIDA AVE

NW, WASHINGTON, DC 20009, 482.

- Hemingway, B. S., Bohlen, S. R., Hanks, W. B., Westrum, E. F. & Kuskov, O. L. (1998). Heat capacity and thermodynamic properties for coesite and jadeite, reexamination of the quartz-coesite equilibrium boundary. *American Mineralogist* **83**, 409–418.
- Herd, C. D. K., Papike, J. J. & Brearley, A. J. (2001). Oxygen fugacity of martian basalts from electron microprobe oxygen and TEM-EELS analyses of Fe-Ti oxides. *American Mineralogist* **86**, 1015–1024.
- Holland, T. & Blundy, J. (1994). Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **116**, 433–447.
- Holland, T. J. B. (1980). The reaction albite=jadeite+ quartz determined experimentally in the range 600-1200 degrees C. *American Mineralogist*. Mineral Soc America **65**, 129–134.
- Holloway, J. R. (1973). The system pargasite-H₂O-CO₂: a model for melting of a hydrous mineral with a mixed-volatile fluid-I. Experimental results to 8 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**, 651–666.
- Holloway, J. R. & Wood, B. J. (1991). *Simulation the Earth Experimental Geochemistry*. HarperCollinsAcademic.
- Holtz, F., Behrens, H., Dingwell, D. B. & Johannes, W. (1995). H₂O solubility in haplogranitic melts: compositional, pressure, and temperature dependence. *American Mineralogist* **80**, 94–108.
- Holtz, F. & Johannes, W. (1991). Genesis of peraluminous granites I. experimental investigation of melt compositions at 3 and 5 kb and various H₂O activities. *Journal of Petrology* **32**, 935–958.
- Holtz, F., Johannes, W. & Pichavant, M. (1992). Peraluminous granites: the effect of alumina on melt composition and coexisting minerals. *Geological Society of America Special Papers*. Geological Society of America **272**, 409–416.
- Holtz, F., Johannes, W., Tamic, N. & Behrens, H. (2001). Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: A reevaluation and implications. *Lithos* **56**, 1–14.
- Holtz, F., Roux, J., Behrens, H. & Pichavant, M. (2000). Water solubility in silica and quartzofeldspathic melts. *American Mineralogist* **85**, 682–686.

- Hoskin, P. W. O., Kinny, P. D., Wyborn, D. & Chappell, B. W. (2000). Identifying Accessory Mineral Saturation during Differentiation in Granitoid Magmas: an Integrated Approach. *Journal of Petrology* **41**, 1365–1396.
- Hudon, P., Baker, D. R. & Toft, P. B. (1994). A high-temperature assembly for 1.91-cm (3/4 -in.) piston-cylinder apparatus. *American Mineralogist* **79**, 145–147.
- Janasi, V., Vlach, S. R. F., Neto, M. da C. C. & Ulbrich, H. H. G. J. (2009). Associated A-type subalkaline and high-K calc-alkaline granites in the Itu Granite Province, southeastern Brazil: petrological and tectonic significance. *The Canadian Mineralogist*. *The Canadian Mineralogist* **47**, 1505–1526.
- Janoušek, V. (2006). Saturnin , R language script for application of accessory-mineral saturation models in igneous geochemistry. *Geologica Carpathica* **57**, 131–142.
- Johannes, W. (1978). Melting of plagioclase in the system Ab – An – H₂O and Qz – Ab – An – H₂O at PH₂O =5 kbars, an equilibrium problem. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **66**, 295–303.
- Johannes, W. (1989). Melting of plagioclase-quartz assemblages at 2 kbar water pressure. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **103**, 270–276.
- Johannes, W., Bell, P. M., Mao, H. K., Boettcher, A. L., Chipman, D. W., Hays, J. F., Newton, R. C. & Seifert, F. (1971). An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite-breakdown reaction. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **32**, 24–38.
- Joyce, D. B. & Voigt, D. E. (1994). A phase equilibrium study in the system KAlSi₃O₈-NaAlSi₃O₈-SiO₂-Al₂SiO₅-H₂O and petrogenetic implications. *American Mineralogist*. *Mineral Soc America* **79**, 504–512.
- Kägi, R., Müntener, O., Ulmer, P. & Ottolini, L. (2005). Piston-cylinder experiments on H₂O undersaturated Fe-bearing systems: An experimental setup approaching fO₂ conditions of natural calc-alkaline magmas. *American Mineralogist* **90**, 708–717.
- Leake, B. E. *et al.* (1997). Nomenclature of Amphiboles: Report of the Subcommittee of the International Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist* **35**, 219–246.
- Le Maitre, R. W. (2002). LE MAITRE, R. W. (ed.) 2002. Igneous Rocks. A Classification and Glossary of Terms. Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, 2nd ed. xvi + 236 pp. Cambridge, New York, Melbourne: *Geological Magazine* **140**,

S0016756803388028.

- Lindsley, D. H. (1983). Pyroxene thermometry. *American Mineralogist*. Mineral Soc America **68**, 477–493.
- Lindsley, D. H. & Banerjee, S. (1991). *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance*. Mineralogical Society of America Washington, DC.
- Liu, Y., Zhang, Y. & Behrens, H. (2005). Solubility of H₂O in rhyolitic melts at low pressures and a new empirical model for mixed H₂O–CO₂ solubility in rhyolitic melts. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **143**, 219–235.
- Loiselle, M. C. & Wones, D. R. (1979). Characteristics and origin of anorogenic granites. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, 468.
- London, D., Morgan VI, G. B., Babb, H. A. & Loomis, J. L. (1993). Behavior and effects of phosphorus in the system Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-H₂O at 200 MPa (H₂O). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **113**, 450–465.
- Luth, W. C., Jahns, R. H. & Tuttle, O. F. (1964). The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars. *Journal of Geophysical Research* **69**, 759–773.
- Maaløe, S. & Wyllie, P. J. (1975). Water content of a granite magma deduced from the sequence of crystallization determined experimentally with water-undersaturated conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **52**, 175–191.
- Masotta, M., Freda, C., Paul, T. A., Moore, G. M., Gaeta, M., Scarlato, P. & Troll, V. R. (2012). Low pressure experiments in piston cylinder apparatus: Calibration of newly designed 25mm furnace assemblies to P=150MPa. *Chemical Geology*. Elsevier B.V. **312–313**, 74–79.
- McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D. & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography* **32**, 36–50.
- McDade, P., Wood, B. J., van Westrenen, W., Brooker, R., Gudmundsson, G., Soular, H., Najorka, J. & Blundy, J. (2002). Pressure corrections for a selection of piston-cylinder cell assemblies. *Mineralogical Magazine* **66**, 1021–1028.
- McDonough, W. F. & Sun, S. s. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223–253.
- McGuire, A. ., Francis, C. . & Dyar, M. . (1992). Mineral standars for electron microprobe analysis of oxygen. *American Mineralogist*, 1087–1091.
- Molina, J. F., Moreno, J. A., Castro, A., Rodríguez, C. & Fershtater, G. B. (2015). Calcic amphibole thermobarometry in metamorphic and igneous rocks: New calibrations

- based on plagioclase/amphibole Al-Si partitioning and amphibole/liquid Mg partitioning. *Lithos* **232**, 286–305.
- Montel, J.-M. (1993). A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chemical Geology*. Elsevier **110**, 127–146.
- Moore, G., Roggensack, K. & Klonowski, S. (2008). A low-pressure-high-temperature technique for the piston-cylinder. *American Mineralogist* **93**, 48–52.
- Morey, G. W. (1917). THE TERNARY SYSTEM $H_2O-K_2SiO_3-SiO_2$. *Journal of the American Chemical Society* **39**, 1173–1229.
- Morgan VI, G. B. & London, D. (2005). Phosphorus distribution between potassic alkali feldspar and metaluminous haplogranitic liquid at 200 MPa (H_2O): The effect of undercooling on crystal-liquid systematics. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **150**, 456–471.
- Mori, P. E., Reeves, S., Correia, C. T. & Haukka, M. (1999). Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociencias, Sao Paulo University. *Revista Brasileira de Geociencias* **29**, 441–6.
- Morimoto, N. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogy and Petrology*. Springer **39**, 55–76.
- Nachit, H., Ibhi, A., Abia, E. H. & Ben Ohoud, M. (2005). Discrimination between primary magmatic biotites, reequilibrated biotites and neoformed biotites. *Comptes Rendus Geoscience* **337**, 1415–1420.
- Papale, P., Moretti, R. & Barbato, D. (2006). The compositional dependence of the saturation surface of H_2O+CO_2 fluids in silicate melts. *Chemical Geology* **229**, 78–95.
- Patiño Douce, A. E. (1997). Generation of metaluminous A-type granites by low-pressure melting of calc-alkaline granitoids. *Geology* **25**, 743–746.
- Patiño Douce, A. E. (1999). What do experiments tell us about the relative contributions of crust and mantle to the origin of granitic magmas? *Geological Society, London, Special Publications* **168**, 55–75.
- Patiño Douce, A. E. (2005). Vapor-absent melting of tonalite at 15–32 kbar. *Journal of Petrology* **46**, 275–290.
- Patiño Douce, A. E. & Beard, J. S. (1994). Dehydration-melting of Biotite Gneiss and Quartz Amphibolite from 3 to 15 kbar. *Journal of Petrology* **36**, 707–738.

- Patiño Douce, A. E. & Beard, J. S. (1996). Effects of P, f(O₂) and Mg/Fe Ratio on Dehydration Melting of Model Metagreywackes. *Journal of Petrology* **37**, 999–1024.
- Patiño Douce, A. E. & Harris, N. (1998). Experimental Constraints on Himalayan Anatexis. *Journal of Petrology* **39**, 689–710.
- Patiño Douce, A. E., Humphreys, E. D. & Dana Johnston, A. (1990). Anatexis and metamorphism in tectonically thickened continental crust exemplified by the Sevier hinterland, western North America. *Earth and Planetary Science Letters* **97**, 290–315.
- Pattison, D. R. M., Chacko, T., Farquhar, J. & McFARLANE, C. R. M. (2003). Temperatures of Granulite-facies Metamorphism: Constraints from Experimental Phase Equilibria and Thermobarometry Corrected for Retrograde Exchange. *Journal of Petrology* **44**, 867–900.
- Pearce, J. A., Harris, N. B. W. & Tindle, A. G. (1984). Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of petrology*. Oxford Univ Press **25**, 956–983.
- Pecharsky, V. K. & Zavalij, P. Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Boston, MA: Springer US.
- Pitcher, W. S. (1983). Granite type and tectonic environment. *Mountain building processes*. Academic Press London **19**, 40.
- Piwinskii, A. J. (1968). Experimental Studies of Igneous Rock Series Central Sierra Nevada Batholith , California. *Journal of geology* **76**, 548–570.
- Piwinskii, A. J. (1973). Experimental studies of granitoids from the Central and Southern Coast Ranges, California. *TMPM Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **20**, 107–130.
- Piwinskii, A. J. (1975). Experimental studies of granitoid rocks near the San Andreas fault zone in the Coast and Transverse Ranges and Mojave Desert, California. *Tectonophysics* **25**, 217–231.
- Piwinskii, A. J. & Wyllie, P. J. (1968). Experimental Studies of Igneous Rock Series : A Zoned Pluton in the Wallowa Batholith , Oregon A. *The Journal of Geology* **76**, 205–234.
- Piwinskii, A. J. & Wyllie, P. J. (1970). Experimental Studies of Igneous Rock Series : Felsic Body Suite from the Needle Point Pluton, Wallowa Batholith, Oregon.

- Journal of geology* **78**, 52–76.
- Poitrasson, F., Hanchar, J. M. & Schaltegger, U. (2002). The current state and future of accessory mineral research. *Chemical Geology* **191**, 3–24.
- Poldervaart, A. & Hess, H. H. (1951). Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. *The Journal of Geology*. JSTOR 472–489.
- Rapp, R. P. & Watson, E. B. (1986). Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Springer **94**, 304–316.
- Ried, H. & Fuess, H. (1986). Lamellar exsolution systems in clinopyroxene. *Physics and Chemistry of Minerals*. Springer **13**, 113–118.
- Rieder, M. *et al.* (1998). Nomenclature of the micas. *Canadian Mineralogist* **36**, 905–912.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography **2**, 65–71.
- Robertson, J. K. & Wyllie, P. J. (1971). Rock-Water Systems, with Special Reference to the Water-Deficient Region. *American Journal of Science*, 252–277.
- Robinson, P., Ross, M., Nord, G. L., Smyth, J. R. & Jaffe, H. W. (1977). Exsolution lamellae in augite and pigeonite: fossil indicators of lattice parameters at high temperature and pressure. *American Mineralogist* **62**, 857–873.
- Rollinson, H. R. (2014). *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Routledge.
- Rosenblum, S. & Brownfield, I. K. (1999). Magnetic susceptibilities of minerals. *U.S. Geologic Survey* 11.
- Ross, M. & Huebner, J. S. (1979). Temperature-composition relationships between naturally occurring augite, pigeonite, and orthopyroxene at one bar pressure. *Am Mineral* **64**, 1133–1155.
- Sack, R. O. & Ghiorso, M. S. (1994). Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: II. Phase relations in the quadrilateral. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Springer **116**, 287–300.
- Sauerzapf, U., Lattard, D., Burchard, M. & Engelmann, R. (2008). The titanomagnetite-ilmenite equilibrium: New experimental data and thermo-oxybarometric application to the crystallization of basic to intermediate rocks. *Journal of*

Petrology **49**, 1161–1185.

- Schmidt, M. W. (1992). Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contributions to mineralogy and petrology*. Springer **110**, 304–310.
- Siewert, R., Büttner, H. & Rosenhauer, M. (1998). Experimental investigation of thermodynamic melting properties in the system NaCl-KCl at pressures of up to 7000 bar. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen* **172**, 259–278.
- Singh, J. & Johannes, W. (1996a). Dehydration melting of tonalites. Part I. Beginning of melting. *Contrib Mineral Petrol* **125**, 16–25.
- Singh, J. & Johannes, W. (1996b). Dehydration melting of tonalites. Part II. Composition of melts and solids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **125**, 26–44.
- Skjerlie, K. P. & Johnston, A. D. (1993). Fluid-absent melting behavior of an F-rich tonalitic gneiss at mid-crustal pressures: Implications for the generation of anorogenic granites. *Journal of Petrology* **34**, 785–815.
- Skjerlie, K. P. & Patiño Douce, A. E. (2002). The Fluid-absent Partial Melting of a Zoisite-bearing Quartz Eclogite from 1{middle dot}0 to 3{middle dot}2 GPa; Implications for Melting in Thickened Continental Crust and for Subduction-zone Processes. *J. Petrology* **43**, 291–314.
- Skjerlie, K. P., Patiño Douce, A. E. & Johnston, A. D. (1993). Fluid absent melting of a layered crustal protolith: implications for the generation of anatectic granites. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **114**, 365–378.
- Smith, J. V. & Brown, W. L. (1988). *Feldspar Minerals*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Smyth, F. H. & Adams, L. H. (1923). THE SYSTEM, CALCIUM OXIDE-CARBON DIOXIDE. *Journal of the American Chemical Society* **45**, 1167–1184.
- Spandler, C., Pettke, T. & Hermann, J. (2014a). Experimental study of trace element release during ultrahigh-pressure serpentinite dehydration. *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier B.V. **391**, 296–306.
- Spandler, C., Pettke, T. & Hermann, J. (2014b). Experimental study of trace element release during ultrahigh-pressure serpentinite dehydration. *Earth and Planetary Science Letters* **391**, 296–306.
- Stern, C. R. & Wyllie, P. J. (1973). Water-saturated and undersaturated melting

- relations of a granite to 35 kilobars. *Earth and Planetary Science Letters* **18**, 163–167.
- Teertstra, D. K. & Hawthorne, F. C. (1998). Identification of Normal and Anomalous Compositions of Minerals By Electron-Microprobe Analysis : K-Rich As a Case Study Feldspar. *The Canadian Mineralogist* **36**, 87–95.
- Tuttle, O. F. & Bowen, N. L. (1958). ORIGIN OF GRANITE IN THE LIGHT OF EXPERIMENTAL STUDIES IN THE SYSTEM NaAlSi₃O₈–KAlSi₃O₈–SiO₂–H₂O. *Geological Society of America Memoirs* **74**, 1–146.
- Vielzeuf, D. & Clemens, J. D. (1992). The fluid-absent melting of phlogopite + quartz: experiments and models. *American Mineralogist* **77**, 1206–1222.
- Vilalva, F. C. J. & Vlach, S. R. F. (2014). Geology, petrography and geochemistry of the A-type granites from the Morro Redondo Complex (PR-SC), southern Brazil, Graciosa Province. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* **86**, 85–116.
- Vlach, S. R. F. (1985). Geologia, Petrografia e Geocronologia das Regiões Meridional e Oriental do Complexo de Morungaba, SP. 253.
- Vlach, S. R. F., Janasi, V. A. & Vasconcellos, A. (1990). The Itu belt: associated calc-alkaline and aluminous A-type late brasiliano granitoids in the states of São Paulo and Paraná, southern Brazil. *Congresso Brasileiro de Geologia*. SBG, 1700–1711.
- Vyhnal, C. R., McSween, H. Y. & Speer, J. A. (1991). Hornblende chemistry in southern Appalachian granitoids: implications for aluminum hornblende thermobarometry and magmatic epidote stability. *American Mineralogist* **76**, 176–188.
- Watson, E. B. (1979). Zircon saturation in felsic liquids: Experimental results and applications to trace element geochemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **70**, 407–419.
- Watson, E. B. & Harrison, T. M. (1983). Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth and Planetary Science Letters*. Elsevier **64**, 295–304.
- Watson, E. B. & Harrison, T. M. (1984). Accessory minerals and the geochemical evolution of crustal magmatic systems: a summary and prospectus of experimental approaches. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **35**, 19–30.
- Watt, G. R. & Harley, S. L. (1993). Accessory phase controls on the geochemistry of crustal melts and restites produced during water-undersaturated partial melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **114**, 550–566.

- Wen, S. & Nekvasil, H. (1994). SOLVALC: An interactive graphics program package for calculating the ternary feldspar solvus and for two-feldspar geothermometry. *Computers & Geosciences* **20**, 1025–1040.
- Wernick, E., Hormann, P. K., Artur, A. C. & Eulert, H. (1984). Aspectos Petrológicos do Complexo Granítico Socorro (SP/MG): Dados Analíticos e Discussão preliminar. *Revista Brasileira de Geociências* **14(1)**, 23–29.
- Whitney, J. A. (1969). Partial melting relationships of three granitic rocks. Massachusetts Institute of Technology.
- Whitney, J. A. (1988). The origin of granite: The role and source of water in the evolution of granitic magmas. *Geological Society of America Bulletin* **100**, 1886–1897.
- Wilhelm, J. & Holtz, F. (1996). *Petrogenesis and Experimental Petrology of Granite Rocks*. Springer.
- Will, G. (2006). *Powder diffraction: The rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*.
- Wolf, M. B. & London, D. (1994). Apatite dissolution into peraluminous granitic melts: An experimental study of solubilities and mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4127–4145.
- Wolf, M. B. & London, D. (1995). Incongruent dissolution of REE- and Sr-rich apatite in peraluminous granitic liquids: Differential apatite, monazite, and xenotime solubilities during anatexis. *American Mineralogist* **80**, 765–775.
- Wones, D. R. (1981). Mafic Silicates as Indicators of Intensive Variables in Granitic Magmas. *Mining Geology* **31**, 191–212.
- Wyllie, P. J. (1971). Experimental Limits for Melting in the Earth's Crust and Upper Mantle. *Geophysical Monograph Series* **14**, 279–301.
- Yoder, H. S. & Kushiro, I. (1969). Melting of a hydrous phase: phlogopite. *American Journal of Science* **267A**, 558–582.
- Young, D. A. (2003). *Mind over magma: the story of igneous petrology*. Princeton University Press.
- Young, R. (1993). The Rietveld Method. *International Union of Crystallography Oxford Science Publications*, 312.