UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**FUSÃO POR DESIDRATAÇÃO DE QUARTZO-BIOTITA-ANFIBOLITO
DO COMPLEXO PIRACAIA (ESTADO DE SÃO PAULO) SOB
TEMPERATURA DE 950° C E PRESSÕES DE 900 E 1100 MPa E
IMPLICAÇÕES PARA A GERAÇÃO DE MAGMAS GRANÍTICOS**

Johan Santiago Torres Corredor

Orientador: Prof. Dr. Silvio Roberto Farias Vlach

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia

São Paulo

2017

JOHAN SANTIAGO TORRES CORREDOR

**FUSÃO POR DESIDRATAÇÃO DE QUARTZO-BIOTITA-ANFIBOLITO
DO COMPLEXO PIRACAIA (ESTADO DE SÃO PAULO) SOB
TEMPERATURA DE 950° C E PRESSÕES DE 900 E 1100 MPa E
IMPLICAÇÕES PARA A GERAÇÃO DE MAGMAS GRANÍTICOS**

Dissertação 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

2017

*Dedico este trabalho a minha mãe M^a Cristina
e à minha afilhada Sofi.*

AGRADECIMENTOS

Esta seção é tal vez a única parte da dissertação onde como autor me separo da ciência e me deixo levar pelo meu canto mais humano. A melhor forma de comparar minha estadia no Brasil é dizendo que fui como uma mesa, e que como toda mesa tive quatro pés que me deram suporte nos bons e não tão bons momentos.

O primeiro desses pés é meu orientador e todo o equipo técnico-acadêmico do IGc-USP, assim que agradeço ao prof. Dr. Silvio Roberto Farias Vlach pela ajuda, paciência e ainda mais pelo conhecimento transmitido, isso me fez um melhor estudante e acordou em mim o desejo de interrogar e pesquisar. Obrigado Silvio por me orientar pelo caminho da petrologia experimental. Agradeço também ao Dr. Guilherme Mallmann, pela criação do laboratório de petrologia e geoquímica experimental, à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro, ao NAP GeoAnálítica pelo suporte de infraestrutura e à CAPES pela bolsa de estudo.

Um pé vital nesta etapa foi minha família; não ter vocês por perto foi difícil, mas ao mesmo tempo foi um grande presente sentir o seu amor, embora estivéssemos a 2685 milhas de distância. Agradeço à minha mãe pelo apoio anímico quando eu estava me sentindo fraco e de mal humor, ao Bra pela confiança, sinceridade e rudeza que só um irmão pode ter para dizer o que precisa ser dito e ao meu pai por abrir sua mente e me brindar sua total aceitação.

Quem não concorda comigo que a vida é melhor quando se tem amigos? É por isso que sem dúvida eles foram de grande ajuda para mim e fizeram que tudo fosse muito mais leve. Agradeço aos meus amigos colombianos que conheci na Colômbia, colombianos que conheci no Brasil e brasileiros que conheci aqui em São Paulo (infelizmente nunca conheci brasileiros na Colômbia) todos vocês foram importantes. À Nathi, mil graças pelas risadas sem motivo e pelos conselhos que deixaram em evidencia seu transparente ser. Graças ao casal do tipo que eu espero formar um dia, Paula e Daniel, vocês não são simplesmente bons seres humanos, vocês são exemplo de tolerância e carinho. Agradeço à galinha Villafanez e à Astrid, vocês foram uma injeção fugaz de energia quando mas estive precisando. Ao Andres, Maria Palitos, Claudio, Melina, Eliana, Dori, Pedro, Maria Isabel, Veronica, Giovanna, Gineth, Valentina e à Crateria, sempre terei as melhores lembranças de vocês. Ao trinitrotolueno que sempre estão comigo, Yari, Kim e Alex meus amigos de sempre e para sempre, disso tenho certeza.

Agradeço ao quarto pé da mesa: O Brasil, sua cultura e seus habitantes, fizeram meus dias mais felizes. Levo na minha mente para aplicar a vida toda, essa frase de alento que ouvi muitas vezes, “tudo vai dar certo”, porque acabei descobrindo que não é um clichê fala-la e sim é convicção pura de que as coisas feitas com dedicação têm que dar certo. Admito que fiquei apaixonado pelo país tropical e os inúmeros lugares que encheram de boas lembranças meu coração.

Finalmente, uma mesa fica mais vistosa com um vaso no seu centro, assim que, agradeço o CAOS que me tem acompanhado nestes últimos meses de redação, porque como diz a música do Tom Jobim, -tudo fica mais lindo por causa do amor-.

Muito obrigado a todos e todas.

ABSTRACT

Two dehydration melting experiments of a quartz-biotite amphibolite of the Piracaia Metamorphic Complex (São Paulo, Brazil) were carried out at a temperature of 950°C, and pressure ranges of 900 and 1100 MPa, in an end-loaded, Bristol Type, piston-cylinder apparatus of 200 ton. Both experiments used experimental capsules and cells made of Au₇₅Pd₂₅ and Pb foil – NaCl – Pyrex glass – Graphite – MgO, respectively. The total time of the two experiments was greater than 160 h and they simulate lower crust (~30 km) and deep lower crust (~35-40 km) conditions, respectively.

The starting material employed is characterized by a migmatitic-like banding structure with equigranular granoblastic, medium-grained, texture and M' (color index) $\approx$ 50. Calcic amphibole and plagioclase are the main minerals (90 wt %) occurring in a 1:1 proportion ratio. Phlogopite (5 %), quartz (4%) and accessory minerals such as titanite, apatite, sulfides, allanite and zircon are also present. The rock has a geochemical signature of E-MORB, with relatively high content of K₂O and LREE as compared with typical MORB-derived amphibolites. The amphibole is pargasite/Mg-hornblende ($0.51 \leq \text{mg\#} \leq 0.62$), while plagioclase is oligoclase (An₂₀₋₂₅) and phlogopite has $0.53 \leq \text{mg\#} \leq 0.60$. Al-in-hornblende and hornblende-plagioclase geothermobarometry point to P-T metamorphic conditions at 600 ($\pm$ 60) MPa and 660 ($\pm$ 50) °C.

In both cases, it was obtained a 15-20%vol of magnesian monzogranitic melts of metaluminous to moderately slightly peraluminous signatures and 80-85% of newly formed and/or re-equilibrated, residual, crystalline phases. These include re-equilibrated plagioclase with zoned texture (50% vol, from oligoclase cores to andesine rims) and newly formed orthopyroxene (enstatite, $0.67 \leq \text{mg\#} \leq 0.85$) and clinopyroxene (augite, $0.64 \leq \text{mg\#} \leq 0.77$) constituting 19-24% (great volume in the 900 MPa experiment) and with a cpx:opx relatively constant proportion of 10:1. Newly grown Fe-Ti oxides are Ti-magnetite and Ti-magnetite together with ilmenite in the 900 and 1100 MPa experiments, respectively. Residual, re-equilibrated, pargasite/Mg-edenite (9%) and phlogopite appear particularly in capsules border areas; biotite occurs only in the low-pressure experiment. Among the accessory minerals, titanite is the most reactive, with rims of Fe-Ti oxides. Garnet, unlike expected, was not found among the products of the high-pressure experiment. Amphiboles have lower mg# and higher Ca+Na+K occupations in the A sites as compared with those of the starting material. Oxygen fugacity (f_{O_2}) calculated for redox equilibrium between Ti-magnetite and ilmenite from the high-pressure experiment indicates oxidizing conditions somewhat above the Ni-NiO ($\approx$

$\Delta\text{NNO}+0.5$) buffer. Water activities ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) estimates from the Qz-Ab-Or normative compositions of the formed glasses suggest under-saturated water environments, with values somewhat lower (0,3 -0,5) for the low-pressure experiment. Independent pressure and temperature estimates as well as Fe-Mg partitioning coefficients, based on opx-melts, cpx-melts and opx-cpx pairs thermometry and thermobarometry and Fe-Mg partitioning coefficients [$K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-melt}}$, $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Cpx-melt}}$ and $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Cpx}}$], are compatible with the expected results under the selected conditions for both experiments and suggests that equilibrium or near-equilibrium conditions were reached in the central area of the capsules. Compositional variations in the final products and associated textures reaffirm the idea that, in melting experiments of the conducted type, chemical equilibria is reached before textural equilibria.

Experimental results indicate that dehydration melting in relatively small fractions (15-20% melt volumes) of “enriched” amphibolites under a temperature of 950°C and pressures between 900 and 1100 MPa could generate magnesian monzogranitic melts with a metaluminous to moderately peraluminous character and $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$, like precursor liquids of the so-called I-type magmatism, partly generated by partial melting of meta-igneous rocks constituting the lower crust.

The partial melting of such meta-basaltic sources and extraction of the water-undersaturated liquids would leave behind a hornblende-clinopyroxene bearing mafic granulite residue representative of the intermediate granulite facies given by the orthopyroxene and plagioclase equilibria. The absence of garnet in the higher-pressure experiment as well as the monzogranitic compositions obtained are related to a relative “enriched” nature of the starting material as compared to other experimental results, starting from typical amphibolites, which result in less evolved melts, with tonalitic-trondhjemitic to granodioritic compositions.

RESUMO

Dois experimentos de fusão por desidratação de quartzo-biotita anfibolito do Complexo Metamórfico Piracaia, Estado de São Paulo, foram efetuados sob condições de 950 °C, 900 e 1100 MPa, em aparato pistão-cilindro, tipo *end-loaded*, Bristol de 200 tons. Em ambos foram utilizadas cápsulas e celas experimentais constituídas por Au₇₅Pd₂₅ e folha de Pb - NaCl - vidro *pirex* – grafita - MgO, respectivamente. O tempo total dos experimentos foi superior a 160h e eles simulam condições da crosta inferior (ca. 30 km de profundidade) e crosta inferior profunda (ca. 35-40 km), respectivamente.

A amostra de partida apresenta estrutura levemente bandada, migmatítica, textura granoblástica equigranular de granulação média e $M' \approx 50$. Localmente apresenta venulações tardias contendo epídoto. Anfibólio cálcico e plagioclásio constituem 90 %vol. e ocorrem em proporção próxima a 1:1; em menor proporção aparecem flogopita (5%), quartzo (4%) e os acessórios titanita, apatita, sulfetos, allanita, zircão. A rocha apresenta assinatura geoquímica similar aos E-MORBs, contendo teores mais elevados de K₂O e ETRLs em relação a anfibolitos típicos de afinidade MORB. O anfibólio corresponde a pargasita/Mg-hornblenda ($0,51 \leq \text{mg\#} \leq 0,62$), enquanto o plagioclásio é oligoclásio (An₂₀₋₂₅); a flogopita apresenta $0,53 \text{ mg\#} \leq 0,60$. O conteúdo em Al da hornblenda e o equilíbrio hornblenda-plagioclásio indicam pressões e temperaturas de metamorfismo/ migmatização sob 600 (± 60) MPa e 660 (± 50) °C.

Nos dois casos foi obtido 15-20 %vol de fusão de composição monzogranítica, magnesian, metaluminosa a moderadamente peraluminosa e 80-85 % de fases cristalinas residuais-reequilibradas e/ou neoformadas. Entre estas, predominam o plagioclásio zonado reequilibrado (50 % vol, com núcleos de oligoclásio e bordas de andesina) e, como fases neoformadas, ortopiroxênio (Opx) enstatítico ($0,67 \leq \text{mg\#} \leq 0,85$) e clinopiroxênio (Cpx) augítico ($0,64 \leq \text{mg\#} \leq 0,77$), que constituem 19-24% (maior no experimento sob 900 MPa), em uma proporção cpx:opx mais ou menos constante de aproximadamente 10:1. Óxidos neoformados de Fe-Ti correspondem a Ti-magnetita e ilmenita nos experimentos sob 900 e 1100 MPa, respectivamente. Pargasita/Mg-edenita (9%) e flogopita residuais/reequilibradas aparecem particularmente nas zonas de borda das cápsulas experimentais; a biotita apenas no experimento de menor pressão. Entre os minerais acessórios, a titanita é a fase mais reativa, aparecendo frequentemente com mantos de óxidos de Fe-Ti. Granada, ao contrário do inicialmente

esperado, não aparece entre os produtos do experimento de maior pressão. Os anfibólios apresentam valores mg# algo menores e ocupações de Ca+Na+K maiores no sítio cristalino A quando comparados aos presentes na amostra de partida. As condições de fugacidade de O_2 (f_{O_2}) calculadas para o equilíbrio *oxired* entre Ti-magnetita e ilmenita do experimento sob 1100 MPa indicam condições relativamente oxidantes, pouco superiores ao *buffer* Ni-NiO ($\approx \Delta NNO + 0,5$). As atividades de H_2O (a_{H_2O}), estimadas a partir das composições normativas Qz-Ab-Or dos vidros (fusões), sugerem valores abaixo da saturação e pouco menores (0,3 -0,5) para o experimento de maior pressão. Estimativas de P e T independentes, bem como de partição Mg-Fe, embasadas em termômetros e termobarômetros envolvendo os pares opx-fusão, cpx-fusão e opx-cpx e partições Mg-Fe entre estas fases [$K_D(Fe-Mg)^{Opx-Liq}$, $K_D(Fe-Mg)^{Cpx-Liq}$ e $K_D(Fe-Mg)^{Opx-Cpx}$] são perfeitamente compatíveis com as esperadas para as condições de realização dos experimentos e sugerem que ambos alcançaram condições próximas e/ou de equilíbrio mesmo nas zonas centrais das cápsulas. As variações composicionais dos produtos e das texturas associadas reafirmam a ideia de que, em processos de fusão deste tipo, o equilíbrio químico é geralmente alcançado antes que o equilíbrio textural.

Os resultados obtidos indicam que a fusão por desidratação de pequenas parcelas (15-20%) de anfibolitos “enriquecidos” sob temperaturas de 950 °C e pressões na faixa entre 900 e 1100 MPa, pode gerar fusões monzograníticas magnesianas, metaluminosas a marginalmente peraluminosas, com $K_2O > Na_2O$, similares aos líquidos precursores do denominado magmatismo de “tipo-I”, em parte gerados por fusão de rochas meta-ígneas da crosta inferior. A fusão de fontes meta-basálticas deste tipo e a extração dos líquidos insaturados em H_2O produzidos deixaria para trás um resíduo de hornblenda-clinopiroxênio-granulito máfico, representativos das fácies granulito intermediário, dado pelo equilíbrio entre ortopiroxênio e plagioclásio. A ausência de granada no experimento de maior pressão, bem como as composições monzograníticas obtidas para as fusões, possivelmente estão relacionadas à composição, relativamente “enriquecida”, do material de partida utilizado quando comparado aos experimentos similares da literatura, efetuados a partir de anfibolitos típicos, que resultam em fusões menos evoluídas, com composições tonalíticas/trondhjemíticas a granodioríticas.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Indicadores estatísticos mais frequentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld	13
Tabela 3.1. Condições P-T-t, composição do fundido gerado e fases residuais presentes nos experimentos reportados na literatura.	45
Tabela 3.2. Composição litogeoquímica e normativa dos materiais iniciais.	48
Tabela 4.1. Proporções modais (% em volume) do anfibolito do Complexo Piracaia. .	58
Tabela 4.2. Resultados da análise modal quantitativa pelo método de Rietveld e erros percentuais em relação à quantificação modal convencional ao microscópio.	64
Tabela 4.3. Análises químicas (elementos maiores e menores) e norma CIPW do anfibolito BPs-06.....	67
Tabela 4.4. Teores de elementos traços da amostra BPs-06.....	72
Tabela 4.5. Estimativas de temperatura de equilíbrio de metamorfismo para pares anfibólio-plagioclásio do anfibolito BPs-06	83
Tabela 4.6. Análises químicas pontuais (WDS) representativas de anfibólios e respectivas fórmulas estruturais.	84
Tabela 4.7. Análises químicas pontuais (WDS) representativas de plagioclásio e respectivas fórmulas estruturais.	86
Tabela 4.8. Análises químicas pontuais (WDS) representativas de biotita e respectivas proporções aniônicas.....	87
Tabela 4.9. Análises químicas pontuais (WDS) representativas de epídoto e respectivas fórmulas estruturais.	88
Tabela 5.1. Conteúdos das fases minerais dos experimentos realizados.	97
Tabela 5.2. Resultados termo-oxibarmétricos da experiência a 1100MPa para o par ilmenita-magnetita.	120
Tabela 5.3. Temperaturas e valores de $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Liq}}$ calculados para o equilíbrio ortopiroxênio-fusão	122
Tabela 5.4. Termobarômetro Opx-Cpx e coeficiente de partição Fe-Mg	124
Tabela 5.5. Temperaturas, pressões, coeficientes $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Cpx-liq}}$ e componentes moleculares de clinopiroxênio.....	125
Tabela 5.6. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do fundido gerado na experiência a 1100 Mpa e cálculo da norma CIPW.....	127
Tabela 5.7. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do fundido gerado na experiência a 900 Mpa e cálculo da norma CIPW.....	128

Tabela.5.8. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do piroxênio da experiência a 1100 Mpa e cálculo da formula química.....	129
Tabela.5.9. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do piroxênio da experiência a 900 Mpa e cálculo da formula química.....	130
Tabela 5.10. Análises químicas pontoais (WDS) representativas dos óxidos de Fe-Ti das experiências e cálculo da formula química.....	131
Tabela 5.11. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do anfibólio das experiências e cálculo da formula química.....	132
Tabela 5.12. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do plagioclásio das experiências e cálculo da formula química.....	134
Tabela 5.13. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do epidoto da experiência a 900 Mpa e cálculo da formula química.....	135
Tabela 6.1. Estequiometria da reação de fusão por desidratação.....	149

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Imagens geral da região e do afloramento BPs-06 (no detalhe) de coleta do anfibolito do Complexo Piracaia (Amostra BPs-06).....	5
Figura 2.2. Imagens típicas do anfibolito migmatítico do Complexo Piracaia que ocorre no afloramento BPs-06.	6
Figura 2.3. Imagem do aparato pistão-cilindro Bristol, tipo <i>end-loaded</i> no Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental do NAP GeoAnalítica USP.....	14
Figura 2.4. Componentes das celas experimentais utilizadas e do pistão de carbeto de tungstênio	16
Figura 2.5. Seção transversal esquemática da assembleia experimental de 3/4".	16
Figura 2.6. Método de disposição e permanência das condições P-T-t dos experimentos de fusão por desidratação	18
Figura 3.1. Diagrama P-T de relação entre a curva dos solidus saturados em H ₂ O (A e H), a reação de desidratação dos subsolidus (m) e a reação de fusão por desidratação (V).....	27
Figura 3.2. Diagrama P-T descrevendo a relação de fases no sistema A-H-H ₂ O.....	27
Figura 3.3. Diagrama P-T mostrando as curvas de início de fusão e a zona de maior produção de magmas graníticos	28
Figura 3.4. Diagrama ilustrando a importância dos episódios crustais modificadores da crosta continental.....	32
Figura 3.5. Imagem de elétrons retro-espalhados (BEI) do produto experimental obtido por Johannes e Wolke (1994)	33
Figura 3.6. Diagrama P-T apresentando os valores de solidus pela fusão por desidratação de anfibolitos.	35
Figura 3.7. Diagrama P-T-Profundidade com curva de solidus pela fusão por desidratação de anfibolitos.	37
Figura 3.8. Diagrama P-T com curva de solidus proposta por Zhang et al. (2013).....	39
Figura 3.9. Diagrama com modelo teórico relacionando a % em volume de fusão em função da temperatura e da quantidade de água (% em peso).....	41
Figura 3.10. Diagrama temperatura-tempo mostrando associações de fases e limite de reação tempo-dependente a 10 Kbar.....	42
Figura 3.11. Diagrama ilustrando a variação da fração de fundido vs temperatura	43
Figura 3.12. Diagrama normativo ternário Ab-An-Or com os dados compilados	50
Figura 3.13. Diagrama normativo ternário Ab-Qtz-An com os dados compilados.....	51

Figura 3.14. Evolução das proporções (% em peso) de fases em função da duração para experimentos desenvolvidos a 12 Kbar (1200 MPa) e 900 °C	52
Figura 3.15. Razões entre elementos traços modelados a partir da função parcial de um anfibolito a 12 Kbar (1200 MPa) e várias temperaturas	55
Figura 4.1. Imagem de superfície serrada do anfibolito do Complexo Piracaia.	57
Figura 4.2. Imagens fotomicrográficas do anfibolito do Complexo Piracaia.....	62
Figura 4.3. Imagens fotomicrográficas do anfibolito do Complexo Piracaia.....	63
Figura 4.4. Difratogramas observado e calculado (superior) da amostra BPs-06 e diagrama de subtração resultante (inferior).....	65
Figura 4.5. Diagramas de barras ilustrando os intervalos dos teores dos principais óxidos em (% peso) de anfibolitos regionais em comparação com a amostra BPs-06.	68
Figura 4.6. Representação da amostra BPs-06 e de anfibolitos regionais nos diagramas FeOT vs TiO ₂	69
Figura 4.7. Diagramas de classificação geoquímica para rochas básicas e ultrabásicas	71
Figura 4.8. Diagramas de classificação de ambientes tectônicos para anfibolitos.....	73
Figura 4.9. Padrões dos elementos terras raras para amostras regionais e para a amostra BPs-06.....	75
Figura 4.10. Classificação dos anfibólios cálcicos primários no diagrama ^c (Al+Fe ³⁺ +2Ti) vs ^c (Na+K+2Ca)	76
Figura 4.11. Imagem de elétrons retroespalhados (BSE), destacando zonamento de anfibólio na amostra BPs-06.....	77
Figura 4.12. Diagrama ilustrando a correlação entre Al ^T e Si na formula estrutural dos anfibólios da amostra BPs-06	77
Figura 4.13. Classificação do plagioclásio primário no diagrama Ab-An-Or (proporções moleculares).	78
Figura 4.14. Classificação de micas da amostra BPs-06 em diagramas Mg/(Mg+Fe ²⁺) vs Al ^{VI} (Deer et al., 2008).....	79
Figura 4.15. Imagem de elétrons retro-espalhados de cristais de biotita neoformados presentes nos veios de alteração hidrotermal.....	79
Figura 4.16. Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI) destacando os minerais acessórios	80
Figura 5.1. Diagrama esquemático ilustrando os esforços principais que atuam nos últimos instantes de extração dos experimentos.....	90
Figura 5.2. Detalhe de fraturamento distensivo.....	90
Figura 5.3. Mosaico de imagens de elétrons retroespalhados (BEI) global da cápsula da experiência sob 1100 MPa.....	93

Figura 5.4. Mosaico de imagens de elétrons retroespalhados (BEI) global da cápsula da experiência sob 900 MPa	94
Figura 5.5. Área central da cápsula do experimento sob 1100 MPa	95
Figura 5.6. Área central da cápsula do experimento sob 900 MPa.	96
Figura 5.7. Discriminação das composições dos vidros obtidos nos experimentos realizados em dependência do grau de saturação em Al em relação à Ca, Na e K	99
Figura 5.8. Correlação entre o Índice de Diferenciação e o conteúdo em SiO ₂	99
Figura 5.9. Diagrama de classificação de rochas graníticas de acordo no diagrama normativo Ab-Or-An.....	100
Figura 5.10. Acima: diagrama álcalis vs sílica e diagrama AFM.....	101
Figura 5.11. Diagrama ilustrando as relações entre densidade e viscosidade para fusões puras (100 % fusão)	102
Figura 5.12. Classificação dos piroxênios neoformados no diagrama En-Wo-Fs.....	104
Figura 5.13. Diagrama quadrilateral En-Di-Hd-Fs dos piroxênios com isotermas representativas de equilíbrio para uma pressão de 1000 MPa.....	104
Figura 5.14. Imagens de elétrons retroespalhados (BEI) destacando óxidos de Fe-Ti	106
Figura 5.15. Representação das composições químicas obtidas para os óxidos de Fe-Ti neoformados nas experiências de fusão por desidratação no diagrama (FeO+MnO+MgO+CaO+ZnO) - (SiO ₂ +TiO ₂ + Nb ₂ O ₅) - (Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃).....	107
Figura 5.16. Imagens de eletrons retro-espalhados (BEI) ilustrando as diferentes morfologias de cristais residuais/re-equilibrados de anfibólio observados nos resultados dos experimentos sob pressão de 1100 MPa	109
Figura 5.17. Diagrama $^C(\text{Al}+\text{Fe}^{3+}+2\text{Ti})$ vs $^C(\text{Na}+\text{K}+2\text{Ca})$ (HAWTHORNE, et al., 2012) para a classificação dos anfibólios residuais/re-equilibrados observados nos experimentos	110
Figura 5.18. Composições dos minerais da série plagioclásios no diagrama Ab-An-Or.	111
Figura 5.19. Imagem de elétrons retro-espalhados (BEI) ilustrando zonamento composicional típico de cristal residual/re-equilibrado de plagioclásio no contato com vidro (fusão).....	112
Figura 5.20. Perfil composicional de cristal de plagioclásio do experimento sob 900 MPa.	113
Figura 5.21. Diagrama Ab-An-Or com isotermas de 800, 900 e 100 °C, para uma pressão de 1000 MPa	114

Figura 5.22. Imagem de elétrons retro-espalhados (BEI), representativa da base da cápsula do experimento sob 900 MPa, ilustrando cristais de biotita intensamente transformados e intercrescidos	115
Figura 5.23. Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI) e espectros composicionais (EDS) obtidos para alguns minerais acessórios presentes nos produtos experimentais	116
Figura 5.24. Diagrama normativo ternário Qz-Ab-Or com linhas cotéticas representativas de varias pressões.....	118
Figura 5.25. Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI) ilustrando os pares (1) Ilmenita-(2) magnetita utilizados para as estimativas do geotermômetro e as condições redox	119
Figura 5.26. Diagrama f_{O_2} vs T e pontos representativos dos dois pares analisados ilmenita-magnetita com Buffers.....	120
Figura 5.27. Diagrama de Rhodes para o termômetro ortopiroxênio-fusão	122
Figura 5.28. Diagrama de Rhodes para o equilíbrio clinopiroxênio-fusão.....	126
Figura 5.29. Diagrama comparativo ilustrando as relações entre os componentes inferidos e calculados para clinopiroxênio neoformado nos experimentos efetuados	126
Figura 6.1. Diagrama ilustrando as variações de volume das fases cristalinas residuais-reequilibradas, neoformadas e da fusão coexistente nos experimentos	137
Figura 6.2. Diagrama $^C(Al+Fe_3+2Ti)$ vs $^A(Na+K+2Ca)$ para classificação dos anfibólios cálcicos.....	138
Figura 6.3. Diagrama ilustrando as variações de Al^T e Si na formula estrutural para os anfibólios naturais e residuais/re-equilibrados	139
Figura 6.4. Diagrama de variação SiO_2 vs. mg# para dos anfibólios naturais e re-equilibrados.	139
Figura 6.5. Diagrama ternário Ab-An-Or para comparação das composições de plagioclásio original e residual/re-equilibrado.....	140
Figura 6.6. Diagrama multi-óxido para comparação das composições de amostras de partida de variedades de anfibolito utilizadas por outros autores em experimentos de fusão por desidratação	141
Figura 6.7. Diagrama ilustrando a variação da taxa de fusão (% em volume de fundido) com a temperatura para diversos valores de pressão, comparando os resultados obtidos com equivalentes disponíveis em literatura.....	142
Figura 6.8. Classificação dos vidros gerados em experimentos de fusão por desidratação de anfibolitos no Ab-An-Or.....	143

Figura 6.9. Comparação entre as densidades das fases sólidas, fusões e total para os resultados das experiências com anfibolito natural BPs-06, utilizado como amostra de partida.	144
Figura 6.10. Diagramas ilustrando as correlações de propriedades físicas dos vidros obtidos nos experimentos com o Índice de Diferenciação (ID).....	145
Figura 6.11. Diagramas de variação viscosidade vs óxidos (% em peso) para os vidros obtidos nos experimentos realizados.	146
Figura 6.12. Diagrama P-T das trajetórias experimentadas pelo anfibolito natural BPs-06 nas duas experiências de fusão por desidratação	152
Figura 6.13. Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI) e mapas composicionais do intercrescimento simplectítico observado no experimento sob 900 MPa.....	155
Figura 6.14. Imagens em maior magnificação de elétrons retro-espalhados (BEI) e mapas composicionais do intercrescimento simplectítico observado no experimento sob 900 MPa,	156

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos	2
1.2. Plano de apresentação.....	3

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS	4
2.1. Estudos e revisão bibliográfica	4
2.2. Coleta e seleção da amostra de partida	5
2.3. Preparação de amostras e de produtos experimentais.....	6
2.3.1. Seções delgado-polidas e montagens em resina	6
2.3.2. Pulverização da amostra.....	7
2.4. Análises petrográficas	7
2.5. Análise modal por difratometria de raios X	8
2.6. Experimentos pistão-cilindro (PC)	13
2.6.1. Amostra de partida e experimentos realizados	14
2.6.2. Cápsulas e celas experimentais	14
2.6.3. Experimentos e condições experimentais.....	16
2.6.4. Análise geoquímica em rocha total	17
2.6.5. Análises texturais, micro-estruturais e químicas pontuais	18

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. Petrologia experimental: princípios, equipamentos, aplicações e limitações....	21
3.2. Fusão por desidratação e a geração de magmas graníticos.....	23
3.3. Algumas implicações petrogenéticas da fusão por desidratação	26
3.4. Diferenciação da crosta continental pela fusão-desidratação de anfibolitos e tonalitos.....	30
3.5. Fusão por desidratação de anfibolitos	33
3.5.1. Solidus da fusão por desidratação de anfibolitos	34

3.5.2. Volume e composição das fusões geradas pela fusão por desidratação de anfíbolitos.	40
3.5.3. Equilíbrio de associações minerais e sinopse dos resultados experimentais.	52
3.6. Comportamento dos elementos traço na fusão por desidratação de anfíbolitos	53
CAPÍTULO IV	
CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DA AMOSTRA DE PARTIDA: O ANFÍBOLITO PIRACAIA	56
4.1. Petrografia e determinações modais	56
4.2. Quantificação de fases minerais pelo Método de Rietveld e comparações.....	60
4.3. Geoquímica de rocha total	66
4.3.1. Elementos maiores e menores	66
4.3.2. Elementos traços e elementos terras raras (ETRs)	72
4.4. Química mineral	75
4.4.1. Anfíbolos.....	75
4.4.2. Plagioclásio	78
4.4.3. Biotita	78
4.4.4. Epídoto.....	80
4.4.5. Minerais acessórios.....	80
4.5. Termobarometria.....	81
CAPÍTULO V	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	89
5.1. Aspectos gerais dos produtos experimentais.....	89
5.2. Relações texturais, distribuição de fases e modas	91
5.3. Caracterização química das fases experimentais e parâmetros físicos do vidro	97
5.3.1. Vidro (fusão).....	97
5.3.2. Fases cristalinas neoformadas	102
5.3.3. Fases residuais-reequilibradas	108

5.4. Parâmetros intensivos dos experimentos	116
5.4.1. Estimativas para as atividades (fugacidades) de H ₂ O	117
5.4.2. Estimativas para as condições redox dos experimentos	119
5.4.3. Estimativas termobarométricas envolvendo piroxênios e vidro	121
CAPÍTULO VI	
DISCUSSÃO	136
6.1. Comparação de experimentos e amostras de partida.....	136
6.2. Composições das fases cristalinas re-equilibradas nos experimentos	137
6.3. Quimismo da amostra de partida, dos produtos e comparações	140
6.4. Parâmetros físicos dos produtos experimentais	144
6.5. Processos de fusão e fertilidade do anfibolito do Complexo Piracaia	147
6.6. Parâmetros intensivos das fusões obtidas.....	150
6.7. O resíduo granulítico	150
6.8. Processos de desequilíbrio e texturas simplectíticas	152
CAPÍTULO VII	
SUMÁRIO E CONCLUSÕES.....	158
7.1. Contribuições à petrologia e condições de cristalização e das rochas anfibolíticas regionais	158
7.2. Resultados experimentais e principais implicações	159
7.2.1. Características e composições dos vidros	161
7.2.2. Parâmetros intensivos de fusão.....	161
7.2.3. O resíduo sólido re-equilibrado	162
7.2.4. Considerações sobre os equilíbrios químico e textural	162
7.3. Considerações finais	163
CAPÍTULO VIII	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	164

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Estudos laboratoriais que simulam processos de fusão natural parcial de diferentes rochas que compõem a crosta continental do nosso planeta têm sido desenvolvidos e discutidos de forma mais ou menos sistemática desde os primórdios da petrologia experimental. Neste panorama, o desenvolvimento do equipamento pistão-cilindro por parte de Boyd e England (1960) foi um marco da área experimental, que permitiu simular em laboratórios condições de pressões e temperaturas médias a altas na crosta (ver e.g. Holloway e Wood, 1991), as quais têm fornecido informações fundamentais para a petrologia ígnea. Entre as rochas que despertaram interesse dos experimentalistas como potencial fonte para magmas gerados na crosta continental do planeta, os anfibolitos, especialmente os orto-derivados, receberam atenção particular (e.g., (LAMBERT *et al.*, 1969); paralelamente, diversos autores examinaram e concluíram pela importância da presença de minerais hidratados na rocha fonte como essencial para propiciar processos de fusão sob temperaturas mais baixas e a formação de magmas com conteúdos variáveis de H₂O. Neste contexto, merecem ser destacados os trabalhos Lambert, *et al.* (1969), Brown e Fyfe (1970 e Lambert e Wyllie (1970), os quais estão entre os primeiros que se dedicaram a examinar processos de fusão parcial em rochas portadoras de pelo menos um mineral hidratado, sem adição de H₂O livre, inaugurando os denominados experimentos de fusão por desidratação, na época conduzidos e interpretados naturalmente de forma mais simples dadas às restrições instrumentais e analíticas.

Nas décadas seguintes, as condições dos experimentos tornaram-se progressivamente mais complexas e completas, introduzindo-se de forma sistemática, por exemplo, o exame da influência de diversas variáveis de estado, como as atividades (ou fugacidades) de espécies voláteis. *i.e.*, fO_2 e fH_2O (e.g., Herd *et al.*, 2001; Singh e Johannes, 1996; Skejlerlie *et al.*, 1993).

Dados experimentais que simulam processos magmáticos foram em geral obtidos na América do Norte, Europa ou Oceania; na América do Sul e no Brasil em particular, a ausência de laboratórios experimentais, não permitia, com raríssimas exceções, a condução de pesquisas nestas áreas, uma deficiência somente parcialmente

sanada há poucos anos com a instalação e operacionalização de um Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental nas dependências do Núcleo de Apoio à Pesquisa (NAP) GeoAnalítica USP no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), com apoio Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Este laboratório tem permitido o desenvolvimento de novas linhas de pesquisa por parte da comunidade científica nestes temas (e.g., acreção e diferenciação planetária, estudos de processos eruptivos de magmas silícicos e diferenciação geoquímica da crosta terrestre) e a constituição e consolidação de um grupo de pesquisadores e estudantes dedicados mais diretamente ao tema.

A presente dissertação corresponde a segunda concluída nesta nova linha de pesquisa e representa, em parte, resultados do processo natural de familiarização com os procedimentos e técnicas experimentais por parte dos pesquisadores envolvidos, antes que da apresentação de situações novas em relação ao observado na literatura internacional. Neste contexto, trata justamente da simulação de processos de fusão por desidratação de rochas anfibolíticas naturais; ainda assim, foi utilizada uma amostra com composição algo mais “enriquecida” quando comparada as das rochas-fonte utilizadas na maioria dos estudos anteriores.

1.1. Objetivos

Os principais objetivos do trabalho incluíram (1) a familiarização de procedimentos experimentais e analíticos diretamente ligados à rotina de laboratórios experimentais; (2) a simulação de fusão parcial por desidratação de rocha anfibolítica “enriquecida”, que ocorre localmente no embasamento cristalino do estado de São Paulo, sob temperatura constante e duas condições distintas de pressão; (3) a comparação dos resultados obtidos com experimentos análogos descritos na literatura especializada e (4) a análise de potenciais contribuições de fontes similares para o magmatismo granítico neoproterozóico do estado de São Paulo.

1.2. Plano de apresentação

A dissertação é constituída por 7 capítulos, incluindo esta introdução, nos quais se apresentam, respectivamente, materiais e métodos empregados (Capítulo II), uma revisão bibliográfica enfocando particularmente resultados prévios obtidos para fusão parcial de anfibolitos (Capítulo III), uma breve caracterização mineralógica, petrográfica e geoquímica da amostra de anfibolito do Complexo Piracaia (SP) utilizada como amostra de partida para os experimentos (Capítulo IV), apresentação dos resultados experimentais obtidos (Capítulo V), sua discussão (Capítulo VI). No Capítulo VII são sumarizadas as principais conclusões e/ou interpretações alcançadas com o presente trabalho.

CAPÍTULO II

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa experimental desenvolvida nesta dissertação envolveu diversos métodos que incluíram, além de estudos bibliográficos extensivos, trabalho de campo expedito para coleta de amostra, etapas de preparação de amostras de partida e de experimentos, experimentação, etapas de análise laboratorial da amostra de partida e dos produtos experimentais obtidos, bem como etapas de tratamento de dados e de interpretação dos resultados.

Os trabalhos laboratoriais foram desenvolvidos em sua maior parte no Núcleo de Apoio à Pesquisa (NAP) GeoAnalítica USP; partes menores foram realizadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas, CPGeo-USP, e no Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências da UNICAMP.

Neste capítulo são descritos e discutidos os procedimentos adotados nestas diferentes etapas.

2.1. Estudos e revisão bibliográfica

Uma etapa importante deste trabalho foi a revisão bibliográfica, particularmente porque o Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental do NAP GeoAnalítica USP é relativamente novo e encontra-se ainda em fase de aquisição e consolidação de experiências teórica e prática.

Nestes trabalhos foram abordados temas relacionados às contribuições da petrologia experimental para o entendimento dos processos de fusão de rochas da crosta continental do planeta, com ênfase nos processos de fusão por desidratação e com enfoque maior em anfibolitos e rochas associadas, os quais têm implicações importantes para a geração de magmas graníticos (*s.l.*) e para a diferenciação crustal (*e.g.*, Willye, 1977). Neste contexto foram examinados com alguns detalhes desde alguns dos trabalhos mais clássicos até os mais modernos que se dedicaram a estes temas. Uma síntese geral das informações obtidas é apresentada no Capítulo III.

2.2. Coleta e seleção da amostra de partida

A coleta das amostras de partida desejadas, representativas de anfibolito, foi efetuada em atividade de campo específica na região de Campinas, estado de São Paulo, com base em informações disponíveis em literatura, relativas aos Complexos Amparo e Piracaia (e.g., Campos Neto et al., 2010).

O melhor afloramento *in situ* conhecido na região situa-se no quilômetro 130 da rodovia D. Pedro I (SP-065), sentido para São Paulo, com coordenadas UTM 292.951(E) e 7.469.185 (N) na altitude aproximada de 680 m em relação ao nível do mar (Figura 2.1). A precisão de localização do afloramento, obtida com GPS manual Garmin 76CSx, é de ± 10 m.

Figura 2.1. Imagens geral da região e do afloramento BPs-06 (no detalhe) de coleta do anfibolito do Complexo Piracaia (Amostra BPs-06).

A afloramento consiste essencialmente de gnaisses migmatíticos, em geral em estados de alteração mais avançados, e blocos de anfibolitos migmatíticos que ocorrem na forma de pequenos corpos irregulares e ou bolsões (Figura 2.2). Os blocos encontrados são bem heterogêneos; as amostras coletadas são representativas das porções mais homogêneas da rocha, evitando-se ao máximo as zonas com maior abundância de leucossoma, venulações e zonas de fratura preenchidas principalmente por epidoto tardio, bem como zonas com alteração intempérica detectável.

Entre as amostras coletadas em campo, foi selecionada em seguida a mais homogênea e menos afetada pela migmatização regional como amostra de partida para os experimentos desejados.

Figura 2.2. Imagens típicas do anfibolito migmatítico do Complexo Piracaia que ocorre no afloramento BPs-06. Notar a heterogeneidade de desenvolvimento de veios leucossomáticos.

2.3. Preparação de amostras e de produtos experimentais

Em uma primeira etapa, diversas fatias com espessuras variáveis foram obtidas com serra diamantada a partir da amostra selecionada como amostra de partida (BPs-06). Em seguida as diferentes frações obtidas, livres de impurezas, materiais de alteração e venulações tardias, foram limpas em álcool e encaminhadas para a preparação de seções delgado-polidas e de material pulverizado.

2.3.1. Seções delgado-polidas e montagens em resina

Duas seções delgado-polidas, com espessuras aproximadas de 30 μm , foram preparadas no Setor de Preparação de Amostras do Laboratório de Microsonda

Eletrônica para análises petrográficas, imageamentos eletrônicos e obtenção de análises pontuais quantitativas, de acordo com a rotina normal do laboratório.

Montagens em resina das cápsulas experimentais contendo os produtos dos experimentos realizados sob 9 e 11 kbar foram preparadas para imageamentos eletrônicos e análises pontuais quantitativas. Os procedimentos adotados foram os mesmos dos descritos em detalhe por Salazar-Naranjo (2016), utilizando-se de moldes plásticos com 1" de diâmetro interno providos de tampa inferior removível, resina e endurecedor EpoxiCure da Buehler, misturados em proporção 5:1 e homogeneizados em *becker* de vidro.

Após endurecimento (ca. 12h sob ca. 35°C), as montagens em resina foram extraídas, lixadas em ambiente aquoso até que a zona central da cápsula aflorasse na superfície e, em seguida, polidas manualmente com pó de Al.

2.3.2. Pulverização da amostra

As etapas para preparação de alíquotas de pó da amostra BPs-06 seguiram os procedimentos convencionais dos laboratórios, que incluem uma etapa inicial de fragmentação com marreta, extração de frações com sinais de alteração e/ou outras heterogeneidades indesejáveis, como vênulas preenchidas por minerais de alteração hidrotermal, limpeza dos fragmentos selecionados e britagem primária com britador de mandíbulas de aço. O material obtido é em seguida quarteado com quarteador de canais e uma fração com cerca de 80 g é separada e moída com moinho de panelas de ágata.

O pó obtido (ca. 200 *mesh*) é homogeneizado e dividido em alíquotas com pesos variáveis em dependência da sua destinação. Uma das alíquotas, destinada à preparação de pastilhas prensadas para análise de elementos traços por Fluorescência de raios X, com ca. 10 g é adicionalmente moída em ambiente alcoólico em micronizador com *container* e elementos de ágata com álcool etílico por cerca de 30 min para obtenção de pó mais fino e homogêneo e depois seca em estufa por 48 h. As alíquotas destinadas à experimentação foram micronizadas duas vezes consecutivamente, em etapas de 30 min cada uma para obtenção de um pó que fosse o mais fino e homogêneo possível (ver adiante).

2.4. Análises petrográficas

As seções delgado-polidas foram examinadas e descritas no Laboratório de Microscopia Petrográfica, com apoio do microscópio petrográfico Zeiss, Axioplan-Pol.

Imagens fotomicrográficas foram capturadas com o microscópio Olympus BX50, acoplado com câmera Infinity e interface digital com o programa AnalySIS Starter.

Nas descrições foi dada atenção especial ao reconhecimento das fases minerais essenciais e acessórias e das suas relações texturais. Nesta etapa também foram selecionados os cristais mais apropriados para análises químicas quantitativas por espectrometria de dispersão de comprimentos de onda (WDS) com microsonda eletrônica. O reconhecimento e descrição de algumas fases minerais que aparecem em dimensões mais diminutas foi efetuado também com apoio de imagens de elétrons retroespalhados (BEI) e análises semi-quantitativas por espectrometria de dispersão de energia (EDS) na microsonda.

Determinações modais foram realizadas utilizando-se de *charriot* acoplado à platina do microscópio Axioplan e contador de pontos manual Clay-Adams. Em uma seção selecionada após a etapa descritiva foram totalizados 1000 pontos, com espaçamento regular de 0,5 mm; anotando-se os valores obtidos a cada 250 pontos para controle estatístico. Dada a importância das quantidades das fases minerais presentes na amostra de partida para análise dos resultados do experimento, as modas também foram quantificadas com apoio de Difractometria de raios X, através do Método de Rietveld (ver detalhes adiante).

Análises petrográficas convencionais sob luz refletida não resultaram adequadas para os produtos experimentais obtidos, devido às dimensões em geral muito diminutas das fases cristalinas e vidro obtidos.

2.5. Análise modal por difratometria de raios X

A difração de raios X foi utilizada principalmente para aferir as quantidades relativas das fases minerais presentes na amostra de partida. Apesar dos dados modais obtidos ao microscópio petrográfico serem bem adequados, não se pode esquecer que, particularmente devido à orientação mineral presente na amostra, os mesmos tenham superestimado e/ou subestimado as quantidades de algumas das fases minerais.

Os parâmetros que caracterizam as informações de difratometria de raios X são principalmente a intensidade, posição e perfís dos picos de difração como determinados pela Lei de Bragg, os quais podem ser afetados por diversos fatores instrumentais, inerentes à amostra e de preparação de amostra (ver detalhes em Klug e Alexander, 1974, Post e Bish, 1989, Reynolds Jr, 1989, Jenkins e Snyder, 1996 e Gobbo, 2003, entre outros).

Diversos métodos de análise quantitativa através de difratometria de raios X foram concebidos, utilizando-se do princípio básico de que as intensidades relativas de um conjunto de picos de difração têm relação com a proporção das fases cristalinas correspondentes presentes na amostra. Quase todos estes métodos comparam os resultados da amostra problema com resultados obtidos para amostras de referência com quantidades relativas conhecidas das fases cristalinas presentes (e.g., Klug e Alexander, 1974).

Mais recentemente, o desenvolvimento de equipamentos otimizados e mais precisos, ao lado do acentuado crescimento de capacidade computacional, têm permitido resolver estruturas cristalinas e quasi-cristalinas mais complexas, bem como quantificar misturas de fases cristalinas com acurácia bem maior através de métodos mais sofisticados, como o Método de Rietveld (Rietveld, 1969), utilizado neste trabalho e detalhado a seguir.

As análises difratométricas foram efetuadas no Laboratório de Difratometria de raios X da USP, que conta com um difratômetro Bruker Modelo D8 Advanced Da Vinci, com detector LYNXEYE e óptica TWIN-TWIN. As condições instrumentais de coleta de dados foram tubo de Cu e radiação $K\alpha$ (1,54286 Å), ângulo *take off* = 6°, voltagem e corrente do tubo de 40 kV e 40 mA, respectivamente, *spinner* = 1 revolução/s, fenda *Soller* = 0,04 rad, fenda de divergência: FDS de 1/2° e ADS de 10 mm; fenda de espalhamento (para FDS) = 1. Os ângulos (2 θ) inicial e final de coleta foram 4° e 70°, respectivamente, com passo angular de 0,05°, 0,5s de tempo de integração/ passo e 5 min de tempo de coleta de dados.

O método de Rietveld

O método de refinamento de espectro multifásico total desenvolvido por H. Rietveld (Rietveld, 1969) e aplicado à difração de raios X tem por base a minimização da diferença observada entre espectros de difração calculado e experimental ou obtido. A comparação entre os espectros é feita ponto a ponto e as diferenças são minimizadas com o método dos mínimos quadrados. Embora este método tenha sido estabelecido há diversas décadas, somente nas últimas se tornou uma opção viável, face ao incremento nelas experimentado de capacidade computacional; neste particular, vale a pena lembrar que um difratograma é representado em forma digital por milhares e/ou dezenas de milhares de pontos, cada um deles com uma intensidade y_i e uma posição angular $2\theta_i$ particulares.

Um bom refinamento somente pode ser obtido a partir de dados difratométricos de boa qualidade e do adequado conhecimento da estrutura cristalinas das fases que compõem a amostra em estudo. O refinamento reúne processos de ajuste dos parâmetros utilizados para a geração de um padrão difratométrico calculado ou teórico, de forma que este seja o mais similar possível ao padrão experimental, obtido no espectrômetro.

Segundo o autor (ver também revisão em Salazar-Naranjo, 2016), a quantidade minimizada no refinamento, após subtração da radiação de fundo ou *background*, é a função residual S_y , definida na forma:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{Eq. 2.1}$$

Em que:

y_i é a intensidade observada no i-ésimo passo do espectrômetro,

y_{ci} é a intensidade calculada no i-ésimo passo do espectrômetro, e

$w_i = 1/y_i$ é o peso relativo de cada observação.

Os valores para as intensidades calculadas para cada ponto do difratograma ($Y_{i\text{calculado}}$) são obtidos a partir da equação de Young (1993, 2002), escrita na forma:

$$Y_{i\text{calculado}} = s \sum_{hkl} L_{hkl} \langle F_{hkl} \rangle^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + Y_{bi} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Nesta equação, s é um fator de escala; L_{hkl} um parâmetro que contempla efeitos de polarização e multiplicidade da difração (fatores de Lorenz); $\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ a função que descreve o perfil do pico de difração; P_{hkl} um parâmetro que corrige para a orientação preferencial da difração; A é o fator de absorção de raios X, F_{hkl} o fator de estrutura da difração; Y_{bi} , a intensidade da radiação de fundo no ponto i e (hkl) os índices de Miller do plano que difrata.

Os principais parâmetros que devem ser considerados durante o processo de refinamento estrutural são sumarizados por Young (2002), como segue:

- *Scale factor*: é simplesmente um fator que retifica a proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado;
- *Background*: é a correção feita a partir da interpolação dos dados de radiação de fundo obtidos no próprio difratograma. O comportamento da linha base da

radiação de fundo é importante adicionalmente quando da presença de fases amorfas;

- *Peak profile*: nesta etapa de correção são incluídas funções analíticas que modelam as características de forma do pico de difração. Algumas equações matemáticas e estatísticas, particularmente a Gaussiana e a Lorentziana são propostas para contemplar fatores como a assimetria de picos;
- *Unit cell*: a lei de Bragg pode corrigir os parâmetros da cela, onde a distância interplanar do plano *hkl*, relaciona os parâmetros da cela (*a*, *b*, *c*, α , β , γ), que são levados em conta junto à intensidade calculada;
- Deslocamento: é o parâmetro que corrige os deslocamentos devidos à fuga do ponto focal da ótica do difratômetro;
- Orientação preferencial: é a retificação dos erros gerados no processo de preparação de amostra que na realidade e segundo a literatura tem uma eficiência limitada, daí a especial atenção dada ao controle desse efeito na preparação da amostra em especial quando se tem filossilicatos ou outros minerais com clivagens proeminentes.

Post e Bish (1989) e McCusker *et al.* (1999) sugerem diversos procedimentos para otimizar o processo de refinamento. Neste trabalho utilizou-se do guia de refinamento pelo método de Rietveld sugerido por estes últimos autores. Este guia apresenta graficamente características das diferenças entre o padrão calculado e o padrão observado, permitindo identificar o tipo de parâmetro mais relevante para cada etapa de refinamento, através da análise visual, como ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3. Exemplos de características dos aspectos refinados em função de fatores físicos, instrumentais ou de preparação de amostra, de acordo com McCusker et al. (1999).

Para que um refinamento seja considerado ótimo, a curva que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, fato que permite deduzir que, quanto melhor for o refinamento, a diferença entre os perfis calculado e observado estará mais próxima a uma reta com coeficiente angular zero.

Na prática, a qualidade de um refinamento pode ser avaliada por meio de indicadores numéricos baseados na estatística de ajuste dos difratogramas teórico e experimental. Os indicadores mais utilizados e, em geral, mais adequados, de acordo com Post e Bish (1989) e Young (1995), são sumarizados na Tabela 2.1. Do ponto de vista matemático, o indicador integrado R_{wp} é um dos índices que melhor reflete o progresso de refinamento, por ter no numerador o resíduo que é minimizado, nesta pesquisa foi dada especial atenção aos valores obtidos de R-Bragg e *Goodness of fit* (GOF), os quais quando próximos à unidade indicam ótimo refinamento; na prática valores inferiores a uma dezena refletem já um resultado bem otimizado.

Tabela 2.1. Indicadores estatísticos mais frequentemente utilizados nos refinamentos através do método de Rietveld Post e Bish (1989) e Young (1995).

Equação	Indicador
$R_f = \sum \left (I_k(\text{"obs"})^{1/2} - I_k(\text{calc}))^{1/2} \right / \sum (I_k(\text{"obs"})^{1/2})$	R-fator estrutura ⁽¹⁾
$R_B = \sum I_k(\text{"obs"}) - I_k(\text{calc}) / \sum I_k(\text{"obs"})$	R-Bragg
$R_p = \sum y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}) / \sum y_i(\text{obs})$	R-perfil
$R_{wp} = \{ \sum (w_i(y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2 / \sum w_i(y_i(\text{obs}))^2) \}^{1/2}$	R-perfil ponderado
$S = [S_y / (N - P)]^{1/2} = R_{wp} / R_e$	Goodness of fit (GOF) = S (2)
$R_e = [(N - P) / \sum w_i y_{io}^2]^{1/2}$	R-esperado

⁽¹⁾ I_k é a intensidade da reflexão de Bragg K no final de cada ciclo de refinamento. Nas expressões para R_f e R_B , o "obs", de observado, é colocado entre aspas pois I_k é calculado conforme Rietveld (1969);

⁽²⁾ N= número de parâmetros sendo refinados, P= número de observações.

Encontram-se em literatura diversos *softwares* para o refinamento pelo Método de Rietveld, cada qual com vantagens e desvantagens específicas (cf. Young, 2002). Neste trabalho foram utilizados os *softwares* comerciais *HighScore Plus* v3.1 da PANalytical, em uma primeira etapa, e *Topas* da Bruker para a etapa final de cálculos e apresentação dos resultados. As bases de dados cristalográficos de referência foram o COD2014 (*Crystallography Open Data Base*) e AMCS (*American Mineralogis Crystal Structures*).

2.6. Experimentos pistão-cilindro (PC)

As etapas experimentais do projeto foram efetuadas com o equipamento pistão-cilindro de fabricação Bristol, tipo *end-loaded* de 200 ton, com uma *main ram* de 180,0 mm de diâmetro (Figura 2.3). O equipamento é conectado com sistema de refrigeração e circulação de água ThermoFlex TN5000 da Thermo Scientific, para evitar a expansão termal da bomba (*pressure vessel*) e *no-break* Conception S1, com potência de 20 kV, da CM Comandos Lineares, acoplado a um grupo gerador de 60 kV. As temperaturas foram controladas com o dispositivo Eurotherm 2404, utilizando-se de termopares de tipo B (Pt₉₄Rh₀₆-Pt₇₀Rh₃₀).

Atualmente, o equipamento dispõe de 3 bombas com orifícios internos cilíndricos que permitem acomodar celas experimentais com diâmetros externos de 1/2" e 3/4" (bombas com núcleos de carbeto de tungstênio) e 1" (bomba com núcleo de aço), as

quais permitem a realização de experimentos no intervalo de pressão entre ca. 0,3 a 5,0 GPa, compatíveis com condições da crosta superior-média e do manto superior do planeta, respectivamente.

Os procedimentos normais de operação em rotina do equipamento são descritos no Manual Interno do laboratório (Mallmann e Vlach, *inédito*; ver também Salazar-Naranjo, 2016). Alguns aspectos específicos ao trabalho desenvolvido são detalhados a seguir.

Figura 2.3. Imagem do aparato pistão-cilindro Bristol, tipo *end-loaded*, em operação sob condições de 900 MPa e 950°C no Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental do NAP GeoAnalítica USP.

2.6.1. *Amostra de partida e experimentos realizados*

O material de partida foi pó do anfibolito natural BPs-06 obtido por dupla micronização (*cf.* item sobre preparação de amostras), deixado em estufa a 110°C por 24 h para eliminar qualquer umidade na amostra.

2.6.2. *Cápsulas e celas experimentais*

Em ambos os experimentos foram utilizadas cápsulas preparadas a partir de tubos com diâmetro externo de 3,0 mm e espessura de parede de 0,13 mm e folhas

com espessura de 0, 13 mm de $\text{Au}_{75}\text{Pd}_{25}$ para minimizar problemas de perda de Fe da amostra para a cápsula (e.g., Ratakeski e Sisson, 1999).

Em cada caso, um tubo com comprimento de 9 mm e tampas inferior e superior de vedação (Figura 2.4) foram preparados e, a seguir, uma das tampas foi soldada com equipamento de solda pontual de precisão Lampert, modelo PUK U3, o conjunto limpo em meio alcoólico em ultrassom. Em seguida a cápsula obtida foi preenchida com pó da amostra extraído da estufa imediatamente antes e convenientemente comprimido na cápsula, a qual foi imediatamente tampada e vedada com nova soldagem.

Em equipamentos como o utilizado, a pressão gerada pela movimentação do pistão de carbetto de tungstênio comandado por uma prensa hidráulica, é do tipo uniaxial, fazendo-se necessário empregar uma cela experimental para obter a pressão *quasi*-hidrostática desejada dentro da bomba, dada nominalmente pela relação entre a força aplicada e a área superficial do pistão. Vários tipos de materiais com baixa fricção e boa capacidade de distribuir a pressão de modo homogêneo podem ser usados como meio transmissor de pressão para a cápsula contendo a amostra (e.g., Johannes et al., 1971; Liebermann e Sondergeld, 1994; Miletich, 2004; Masotta et al., 2012). A cela normalmente utilizada no laboratório é constituída, da borda para o centro, por folha de Pb, cilindro de NaCl, cilindro de vidro *pirex*, cilindro de grafita (com tampa) que funciona como fornalha devido a sua resistência elétrica alta quando submetido a corrente elétrica, e tarugos internos de MgO, com furos para permitir a acomodação da cápsula experimental (1) e de tubo de alumina cerâmica com dois furos para permitir a passagem dos fios termopares (2). O conjunto completo dos componentes das celas experimentais utilizado é ilustrado na Figura 2.4.

A cela experimental contendo a cápsula de amostra é inserida na bomba e esta é acomodada no PC. Um *plug* de aço, com furo para passagem do tubo de alumina contendo os termopares, que permite a transmissão de corrente elétrica, e cilindro externo de vidro *pirex* são adicionados sobre a assembleia experimental pela parte superior da bomba. A Figura 2.5. mostra esquematicamente uma seção da montagem final, em escala, da assembleia dentro da bomba.

Figura 2.4. Imagens ilustrando os diversos componentes das celas experimentais utilizadas e do pistão de carbeto de tungstênio (A) e detalhe da cápsula experimental e respectivas tampas de $\text{Au}_{75}\text{Pd}_{25}$ (B).

Figura 2.5. Seção transversal esquemática da assembleia experimental de 3/4" completa, contendo a cápsula de amostra. Os valores numéricos estão exagerados de uma ordem de grandeza em relação aos valores reais.

2.6.3. Experimentos e condições experimentais

Foram realizados dois experimentos de fusão por desidratação da amostra BPs-06 sob condições de 950°C , um deles sob 900 MPa (9 kbar), o outro sob 1100 MPa (11 kbar), utilizando-se a bomba de 3/4". Os erros estimados são de $1\text{-}2^\circ$ e de $10\text{-}20$

MPa nas medições de temperatura e pressão. O tempo total dos ensaios foi superior a 165 h, adequado para que sejam, respectivamente, alcançadas as condições de equilíbrio na amostra (e.g., Singh e Johannes, 1996).

O procedimento adotado para o *set-up* experimental foi o denominado *hot-piston*, segundo o qual os incrementos de pressão são acompanhados por incrementos em temperatura até os valores desejados para a temperatura de referência. Antes de alcançar o valor final desejado (950°), as temperaturas foram mantidas por 6h em 870°C, temperatura na qual a biotita deve quebrar e liberar H₂O para o sistema. A finalização do experimento se dá com corte automático da corrente elétrica que alimenta a fornalha de grafita, quando a bomba resfria rapidamente (30-35s) para 20°C, a temperatura da água que refrigera o sistema, o que corresponde a um gradiente térmico negativo de ca. 32°/s.

O quadro apresentado na Figura 2.6 ilustra, de forma esquemática, os procedimentos adotados a partir da colocação da bomba no PC até a sua extração ao final dos experimentos.

2.6.4. Análise geoquímica em rocha total

As análises de elementos maiores, menores e parte dos elementos traço da amostra BPs-06 foram efetuadas no Laboratório de Fluorescência de raios-X, com espectrômetro PANalytical modelo AXIOS MAX Advanced, com trocador de amostras automático, seguindo os procedimentos e a rotina descritos por Mori *et al.* (1999).

As análises para elementos maiores e menores são efetuadas com pastilha fundida, preparada a partir da fusão de mistura de 1 g de pó da amostra com 9 g de fundente a base de Li, com 75 % (em peso) de tetraborato de Li e 25% de metaborato de Li, a aproximadamente 1000 °C por 25 minutos. As análises para elementos traços selecionados são efetuadas em pastilhas prensadas, utilizando-se da alíquota de pó micronizada combinada com 20 % de ligante em pó a base de parafina e prensada em prensa hidráulica.

Figura 2.6. Método de disposição e permanência das condições P-T-t dos experimentos de fusão por desidratação. Branco: procedimento manual, Preto: procedimento automático.

Os demais elementos traços, incluindo os Elementos Terras Raras (ETRs) foram analisados por espectrometria de massa com plasma de indução acoplada (ICP-MS) com o equipamento Xseries II da Thermo equipado com *Collision Cell Technology* (CCT), seguindo os procedimentos otimizados por Navarro et al. (2008) e Cotta e Enswiler (2012). O limite de detecção é determinado como a média de dez medidas somado ao desvio padrão da média [$\bar{x} + 3\sigma(\bar{x})$].

Os dados de química de rocha foram tratados e diagramados com programas específicos de livre acesso. Para os cálculos da norma CIPW, a partição do Fe^{T} entre Fe^{3+} e Fe^{2+} foi feita seguindo as sugestões de EL-Hinnawi (2016) para as rochas e com o modelo Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012) para o caso das composições dos vidros experimentais.

2.6.5. Análises texturais, micro-estruturais e químicas pontuais

2.6.5.1. Imageamento eletrônico e tratamento das imagens

Imagens de elétrons retroespalhados foram obtidas na microsonda JEOL JXA-8600S do Laboratório de Microsonda Eletrônica e, principalmente, no microscópio eletrônico LEO 4401 do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental. As seções delgado-polidas e as montagens de produtos experimentais foram previamente

metalizadas com película de C (≈ 250 nm) no evaporador Edwards, Auto 306, do Laboratório de Microsonda. Na microsonda, foram obtidas imagens principalmente para as seções delgado-polidas das amostras de partida, sob condições de 15 kV e 20 nA para a voltagem de aceleração da coluna e corrente do feixe eletrônico, respectivamente; no microscópio LEO, foram obtidas todas as imagens dos produtos experimentais, sob condições de 20 kV e 400 μ A.

Paralelamente ao imageamento, foram efetuadas análises qualitativas por espectrometria de dispersão de energia (EDS), para reconhecimento geral de fases, importante particularmente no caso dos produtos experimentais cristalinos, que se apresentam tipicamente em dimensões diminutas.

As imagens foram otimizadas para destacar as fases minerais e o vidro presentes e suas relações texturais, bem como para avaliar as quantidades modais de cada fase obtida nos produtos experimentais. Neste caso foram preparados, para cada experimento, dois mosaicos, um *global* e outro *pontual*. O primeiro deles corresponde a junção de oito imagens com magnificação de 50 cada uma, e no segundo a junção de 48 imagens com magnificação de 1500 cada. As proporções das fases minerais e destas com o vidro foram estimadas com auxílio do *software FIJI-IMAGEJ* versão 1.4.6, segmentando as imagens com a ferramenta *Treinable Weka Segmentation*.

2.6.5.2. Análises químicas pontuais quantitativas

Foram feitas no Laboratório de Microsonda Eletrônica. As análises para os minerais da amostra de partida foram obtidas com o equipamento JEOL JXA-8600S, com canhão eletrônico convencional com filamento de tungstênio, enquanto as análises para os produtos experimentais (fases minerais e vidros) foram obtidas na nova JEOL JXA-FE-8530 equipada com canhão de *field emission* (FE). Ambos os equipamentos são providos de um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) e cinco espectrômetros de dispersão de comprimentos de onda, cada um com dois cristais analisadores (STE/TAP, TAP/PET, PET/LiF, PET/LiF, PET/LiF, no caso da 8600S, e TAP/LDEII, PET(L)/LiF(L), TAP/PET(J), PET(L)/LiF(L) e TAP(H)/PET(H), no caso da FE-8530).

No primeiro caso, o equipamento é comandado pelo sistema de automação Voyager 4.4 da Thermo-Noran e a correção dos efeitos de matriz é feita pelo software PROZA incorporado ao sistema, no segundo, o sistema de automação é da própria JEOL e as correções seguem o modelo PRZ/Armstrong fornecido com o equipamento.

Em ambos os casos os padrões utilizados são parte da coleção interna do laboratório, conforme documentação do mesmo e correspondem em grande parte aos padrões internacionais do *Smithsonian Institute*; alguns padrões fornecidos pela GellerTM (McGuire et al., 1992) também foram utilizados ocasionalmente.

As análises da amostra de partida foram efetuadas sob condições convencionais de 15 kV, 20 nA e 5 μm para a voltagem de aceleração da coluna, corrente e diâmetro do feixe eletrônico, respectivamente. No caso dos produtos experimentais, entretanto, face as dimensões diminutas dos cristais obtidos (e.g. Gualda e Vlach, 2007), bem como, das áreas reduzidas de ocorrência de vidro, para otimizar a resolução espacial das análises e minimizar problemas de migração de elementos leves, particularmente críticos para elementos como o Na em vidros, foram utilizadas condições de 12 kV, 10 nA e diâmetro de feixe mínimo para as fases minerais e entre 4 e 6 μm para os vidros.

Nas análises quantitativas dos vidros, foram utilizados como padrões os vidros basálticos (NMNH 111240-52 e NMNH 113716-1) e riolítico (NMNH 72854) do *Smithsonian*. As rotinas analíticas utilizadas, bem como uma discussão dos problemas e controles analíticos para análises de vidros, são detalhadas Salazar-Naranjo (2016) e Salazar-Naranjo e Vlach (em preparação).

Os dados obtidos para as fases cristalinas naturais e sintéticas foram tratados com programas convencionais e com o MinCal para as determinações de proporções catiônicas, fórmulas estruturais e partição do Fe^{T} (Gualda e Vlach, 2005) medido em Fe^{2+} e Fe^{3+} . No caso dos anfibólios, a partição do Fe^{T} foi efetuada com o método de Schumacher (Schumacher, J.C., in Leake et al., 1997), utilizando-se, no entanto, as máximas estimativas de Fe^{3+} ao invés das médias, como sugerido pelo autor (cf. discussão em Gualda e Vlach, 2005); no caso dos piroxênios, o programa MinCal se utiliza do método de Droop (1987). Epidoto foi calculado de acordo com o procedimento sugerido por Armbruster et al. (2006). A fórmula química das biotitas foi calculada em base a 11 O, seguindo as sugestões de Guidotti (1984).

CAPÍTULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apresenta-se neste capítulo uma síntese bibliográfica de estudos prévios que envolvem a aplicação de técnicas experimentais ao estudo da gênese e evolução de rochas graníticas (s.l.). Embora extensa, devido ao enorme número de trabalhos clássicos e modernos disponíveis em literatura, esta revisão não esgota naturalmente o tema e pretende embasar melhor os estudos e as interpretações que constituem esta dissertação.

Processos de fusão parcial de materiais da crosta continental, com destaque para anfibolitos derivados por metamorfismo de basaltos prévios, adicionam informações importantes que contribuem para a nossa compreensão da geração de magmas graníticos. São discutidos alguns dos principais resultados, bem como diversos problemas inerentes às simulações experimentais de processos crustais. Ao final do capítulo discute-se especialmente o comportamento dos elementos traço no processo de fusão por desidratação, levando em consideração que estes elementos são concentrados na mineralogia acessória destas rochas.

3.1. Petrologia experimental: princípios, equipamentos, aplicações e limitações.

O trabalho em um laboratório experimental envolve a simulação de condições naturais, compatíveis com ambientes magmáticos ou metamórficos, com equipamentos especializados, descritos a seguir. Em dependência dos objetivos pretendidos, as amostras a serem experimentadas, normalmente denominadas amostras de partida, podem ser constituídas por compostos químicos sintéticos (normalmente na forma de óxidos, carbonatos, bicarbonatos ou haletos de alta pureza) combinados em quantidades adequadas e sinterizados, minerais ou agregados sintéticos ou ainda amostras naturais, em geral pulverizadas ou eventualmente fundidas e congeladas na forma de vidros (e.g., Holloway e Wood, 1991). Fases fluidas tais como H_2O e CO_2 podem ser adicionadas conforme a necessidade, a última em geral na forma de carbonato.

Um dos problemas do estudo das rochas magmáticas, reside no fato de que, a exceção de manifestações vulcânicas como no caso dos fluxos e/ou lagos de lava atuais que ocorrem em algumas áreas, como Havaí e Islândia, os materiais não podem ser amostrados enquanto os processos ocorrem e mesmo estes não podem ser observados diretamente. Neste contexto, a simulação de processos de fusão, cristalização e difusão

química, entre diversos outros, a partir de amostras conhecidas em condições pré-determinadas de temperatura, pressão e atividade de voláteis e a análise dos produtos pode trazer informações relevantes para a petrologia e a geoquímica.

Em dependência das condições desejadas dos experimentos são necessários equipamentos próprios (c.f. revisão em Holloway e Wood, 1991). Assim, experimentos de fusão, compatíveis com condições magmáticas de superfície, podem ser reproduzidas em fornos simples sob pressão ambiente, os quais podem ser otimizados para permitir o controle da atmosfera dos experimentos através do fluxo de quantidades conhecidas de gases ou mistura de gases, como é o caso da fornalha vertical acoplada a um sistema misturador de gases do Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental. Experimentos similares de temperaturas moderadas a altas em condições baixas a moderadas de pressão litostática (ca. 50 a 400 MPa) podem ser reproduzidas em *cold-seal apparatus* ou *gas vessels*; pressões maiores, compatíveis com a crosta média a profunda e manto superior, por sua vez, são normalmente simuladas com equipamentos pistão-cilindro (ca. 400 – 5000 MPa), tal como o disponível no referido laboratório, enquanto condições de manto médio a profundo e mesmo do núcleo somente podem ser alcançadas com o *multi-anvil device* ou o *diamond anvil device*.

O primeiro autor que abordou o problema da geração de fusões sob condições de altas pressões e temperaturas foi provavelmente Parsons (1980). O equipamento visualizado consistia de dispositivos que incluíam um êmbolo-cilindro, com aquecimento interno a partir de corrente elétrica; que se utilizava de um material sólido para a transmissão de pressão, que também servia como isolante térmico e elétrico. Décadas após, Coes (1955) desenvolveu um pistão-cilindro, na época denominado *Internally heated pressure-system*; em que se utilizava um cilindro de Al quente; o aparato tinha dois membros finais, onde a pressão era gerada empurrando cilindros de carbeto de tungstênio em cada extremidade do cilindro de alumina. Como o cilindro é um isolante elétrico, o aquecimento era efetuado por meio de corrente elétrica que, a partir de um pistão, fluía através do tubo de aquecimento contendo a amostra.

O aparato pistão-cilindro utilizado na maioria dos trabalhos experimentais desde a década de 60, bem como neste trabalho, é muito similar ao pistão-cilindro desenhado originalmente por Boyd e England (1960). Em linhas gerais (ver também Capítulo II) consiste de uma bomba (*pressure vessel*) de carbeto de tungstênio envolvido por anéis de aço, um sistema hidráulico e um pistão para geração de pressão sobre a amostra, um sistema para acoplar termopar para controle de temperatura e sistema de circulação de água para refrigeração e prevenção de expansão térmica do aço. Dois tipos de

pistão-cilindro são utilizados: um, denominado “*non end-loaded*” (tipo Johannes) em que a pressão é exercida por um único sistema hidráulico, contra um anteparo rígido, ou “*end-loaded*” (tipo Boyd-England), em que ambas as partes inferior e superior da bomba são submetidas à pressão. Este segundo tipo, equivalente ao utilizado, permite alcançar pressões de até 5,0 GPa com o pistão de ½” de diâmetro e até 2,5 GPa com pistão de 3/4” e temperaturas tipicamente no intervalo de 700-2000 °C. As amostras de partida são confinadas em cápsulas de metais ou ligas de metais nobres (e.g., Au, Pt, AuPd), as quais são dispostas na região central em uma assembléia experimental formada por constituintes variados em formato circular, como discutido em detalhe no Capítulo II, que têm as funções de gerar calor e simultaneamente pressão *quasi-hidroestática* na amostra a partir da compressão uniaxial.

As aplicações deste aparato são inúmeras e, de fato, parte significativa do conhecimento atual da composição, estabilidade de fases minerais e dos processos atuantes na crosta continental e no manto superior é devida a experimentos com ele efetuados. Por outro lado, a experimentação em petrologia e geoquímica tem diversas limitações inerentes: a principal delas é o intervalo de tempo considerado que, no caso dos processos naturais, é da ordem de centenas, milhares ou mesmo milhões de anos e, no caso dos experimentos, da ordem de horas, dias ou, no máximo, meses. Estas diferenças implicam em questões cinéticas relevantes e, em algumas situações, é bem difícil demonstrar que um experimento alcançou condições de equilíbrio; para evitar algumas questões deste tipo, por alguns experimentos são realizados sob temperaturas mais elevadas que os naturais (e.g., Johannes, 1978; Holloway e Wood, 1991). Outro problema é a quantidade permitida para as amostras de partida, da ordem poucas mg (para as cápsulas maiores), fato que pode implicar em alguns problemas de representatividade e algumas dificuldades para análise dos produtos com técnicas analíticas diversificadas.

3.2. Fusão por desidratação e a geração de magmas graníticos

A contribuição dos minerais hidratados formadores de rochas nas áreas fonte para a formação de magmas graníticos com conteúdos variáveis de H₂O tem sido reconhecida desde os trabalhos de Lambert *et al.* (1969) Brown e Fyfe (1970) e Lambert e Wyllie (1970), que iniciaram as investigações das condições de pressão e temperatura necessárias para a fusão de rochas contendo pelo menos um mineral hidratado.

A fusão das rochas naturais contendo moscovita, biotita ou hornblenda sem adição de H₂O tem sido chamada alternativamente como fusão com “fluido ausente” ou “vapor ausente”, ou ainda “fusão por desidratação”, esses termos implicam em

processos similares: a quebra de minerais hidratados direta ou por reação com outros minerais não-hidratados presentes no sistema. Os produtos da reação são vidro (em geral insaturado em H₂O) e minerais anidros constituídos principalmente por feldspatos ($\pm$ quartzo), piroxênio e granada, que formariam um resíduo reequilibrado de composição granulítica félsica ou máfica (Johannes e Holtz, 1996). Esse processo resulta em desidratação dos reagentes, mas muitos dos experimentos não são estritamente “fluido-ausente” ou “vapor-ausente”, portanto, como destacado por estes autores, o termo fusão-desidratação ou fusão por desidratação é usado nesta investigação para descrever os processos de fusão que não envolvem adição de H₂O às amostras de partida.

A formação de magmas graníticos pela combinação de fusões com fluido presente sob baixas temperaturas e com fluido ausente a temperaturas mais elevadas, pela fusão por desidratação de micas e anfibólios, na crosta terrestre depende da composição da rocha fonte, particularmente dos componentes de fusão de mínimo granítico (K₂O, Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, H₂O), da pressão em que a fusão ocorre, da temperatura, do tipo e quantidade dos minerais hidratados existentes, e da presença ou ausência de H₂O livre (*e.g.*, Lambert e Wyllie, 1970). A água pode ser gerada mais ou menos continuamente durante os processos de metamorfismo regional que envolvem reações de desidratação e pode ou não permanecer do sistema dependendo da porosidade da rocha hospedeira, que por sua vez depende da pressão litostática. Se a porosidade da rocha é baixa, quase toda a água gerada pode permanecer. Ângulos diedrais de fluidos hidratados em contato com silicatos sugerem que seja difícil de remover completamente a fase fluida de uma rocha que sofre desidratação progressiva no metamorfismo (Watson e Brenan, 1987; Laporte *et al.*, 1997) e, embora a deformação favoreça o escape de fluidos, parece possível que no final do evento de desidratação, algum fluido permaneça na rocha mãe ao longo dos contatos intergrãos, ao longo das bordas dos grãos ou ainda como inclusões fluidas (Cheng e Grapes, 2007).

Assim, todos os magmas graníticos contêm potencialmente alguma água dissolvida, a qual é derivada, segundo Johannes e Holts (1996), de

- Água livre distribuída ao longo de bordas dos grãos, poros, fraturas ou inclusões fluidas em minerais;
- Íons OH estruturalmente ligados em filossilicatos como a clorita (*ca.* 10-12 % H₂O⁺), moscovita (*ca.* 4%), biotita (*ca.* 3-4%) e inossilicatos como anfibólios (*ca.* 2%), além de outros minerais menos como epídoto (*ca.* 1,5-2%), estauroлита (*ca.* 1%) e cordierita (*ca.* 1%).

Ainda, de acordo com os autores, estas duas fontes de água podem dar origem a dois tipos de reação de fusão:

- Fusão com fluido/vapor presente, sob saturação em H_2O ($a_{H_2O} = 1$), ou ainda “fusão húmida”, onde água livre está disponível. As reações típicas de fusão seriam do tipo: minerais anidros + fluido/vapor aquoso = mineral hidratado + fusão + vapor/fluído.
- Fusão com fluido/vapor ausente, insaturado em H_2O ($a_{H_2O} < 1$), ou fusão por desidratação, onde a água livre não está disponível. Neste caso, uma reação típica poderia ser escrita na forma: minerais anidros + mineral hidratado = fusão + minerais anidros.

As reações de fusão por desidratação são reações independentes geradas na interseção dos *solidus* com vapor presente e da reação de desidratação dos *subsolidus*. Isso indica que o início da fusão insaturada em H_2O é devido a uma reação que envolve a quebra do mineral hidratado. Este processo não pode gerar uma fase fluída rica em H_2O porque a H_2O liberada nas reações de quebra será incorporada diretamente ao fundido, que é insaturado em H_2O Johannes e Holts (1996).

Para ilustrar o processo de fusão por desidratação, as relações entre a curva de solidus, reação de desidratação de subsolidus e a reação de fusão por desidratação são representadas em diagramas P-T nas Figura 3.1 e Figura 3.2, extraídas de Clemens e Vielzeuf (1987). Na Figura 3.1, a curva *m* representa a reação de desidratação de subsolidus, em que a fase cristalina hidratada reage para formar uma assembléia mineral anidra + vapor de H_2O . As curvas H e A representam os solidus da rocha saturados em H_2O , em que para as temperaturas maiores o fundido saturado em H_2O é formado. Sob pressões superiores ao ponto invariante (*I*), a curva V representa a fusão por desidratação da rocha. A a_{H_2O} da curva de fusão por desidratação é máxima (= 1.0) somente na interseção da curva de solidus e da reação de desidratação dos subsolidus, e decresce com o incremento de P e T. A linha P_1 intersecta o ponto invariante (*I*) e representa a pressão mínima para a qual a fase cristalina hidratada possa coexistir com a fusão. Nos casos mais comuns, onde a rocha tem dois ou mais minerais hidratados, estes minerais reagem juntos com a fusão por desidratação ocorrendo ao longo de um intervalo P-T multivariante (Cheng e Grapes, 2007).

A curva de fusão por desidratação como uma função da a_{H_2O} é representada, por sua vez, na Figura 3.2, construída a partir das interseções das curvas de fusão com

vapor presente com a reação de desidratação dos subsolidus para $a_{\text{H}_2\text{O}}$ de 1.0, 0.8, 0.6 e 0.5. A curva que conecta as interseções pode ser considerada como a curva de solidus pela fusão por desidratação. Esta curva indica as temperaturas mais baixas para uma determinada pressão em que pode haver fusão sem a necessidade de adicionar água no sistema; importante destacar que esta curva também indica os valores de P-T nos quais a reação de desidratação dos subsolidus torna-se metaestável (Johannes e Holts, 1996).

3.3. Algumas implicações petrogenéticas da fusão por desidratação

A comparação de resultados experimentais obtidos sob condições de saturação de água com observações geológicas e petrográficas das rochas graníticas naturais sugere que os produtos normais da fusão parcial de muitas rochas da crosta continental sejam magmas insaturados em água. Desta forma, as evidências naturais incentivaram a realização de experimentos com quantidades reduzidas de água livre ou com apenas minerais hidratados como fonte de água (fusão por desidratação).

Assim, Brown e Fyfe (1970) sugeriram, com base em argumentos similares e experimentos, que as condições P-T de formação dos magmas graníticos estariam bem acima das condições mínimas do fundido saturado em H_2O encontrados nos trabalhos pioneiros de (Tuttle e Bowen, 1958) e argumentaram que os magmas graníticos não são saturados H_2O , e indicaram, por exemplo, que as temperaturas naturais esperadas são várias centenas de graus superiores quando comparadas às temperaturas de solidus saturados. Estes autores afirmaram, adicionalmente, que não existem evidências que suportem capacidade de dissolver sólidos em quantidades expressivas durante a ascensão dos magmas graníticos.

Figura 3.1. Diagrama P-T que ilustra a relação entre a curva dos solidus saturados em H_2O (A e H), a reação de desidratação dos subsolidus (m) e a reação de fusão por desidratação (V). H: fase hidratada; A: fase anidra; V: vapor de H_2O ; m: fundido e I: ponto invariante. A letra em cada círculo indica a fase que não participa da reação (extraído de Clemens e Vielzeuf, 1987).

Figura 3.2. Diagrama P-T descrevendo a relação de fases no sistema A-H- H_2O (H: fase hidratada; A: fase anidra). A curva de desidratação dos subsolidus e a curva de solidus são desenhadas para a_{H_2O} de 1.0, 0.8, 0.6 e 0.5. Nas interseções destas curvas ocorre a reação de fusão por desidratação ($H = A + m$) (extraído de Clemens e Vielzeuf, 1987).

Os mesmos autores estudaram experimentalmente a produção de magmas graníticos durante ultrametamorfismo com misturas de fases naturais constituídas por quartzo e feldspatos combinadas com 10 ou 50% em peso de moscovita, biotita ou hornblenda. Para cada mistura obtida, foram determinadas as curvas de fusão sob condições de saturação em H_2O e também as condições P-T para o início de fusão

quando H_2O está presente somente nos minerais hidratados. Parte dos resultados dos autores é sumarizada do diagrama P-T representado na Figura 3.3. Observou-se que as composições dos fundidos parciais obtidas são muito parecidas com as composições de mínimo determinadas por Tuttle e Bowen (1958). Os solidi determinados são destacados na Figura, em que a área cinza - delimitada pelos gradientes geotérmicos 20 e 30 °C/km e pelos solidi de fusão por desidratação em rochas quartzo-feldspáticas com biotita - é a região mais provável de produção de grandes quantidades de líquidos graníticos, fato que estaria de acordo com as características naturais de áreas migmatíticas bem conhecidas. Considerando-se a curva de fusão por desidratação para o biotita granito, a fusão começaria em um intervalo de pressão entre 500 e 1000 MPa (5 a 10 kbar) e de temperatura entre 760 e 800 °C.

Figura 3.3. Diagrama Pressão vs Temperatura mostrando as curvas de início de fusão e a zona de maior produção de magmas graníticos. *Linhas grossas*: composições graníticas; *Linhas finas*: composições dioríticas; *linhas contínuas*: curvas P-T para $a_{H_2O} = 1$; *linhas pontilhadas*: limites superiores de estabilidade térmica de moscovita e biotita em rochas quartzo-feldspáticas; *linhas tracejadas* – início de fusão por desidratação de composições iniciais com moscovita, biotita e hornblenda; *linhas ponto/traço* – geotermas de 20 e 30 °C/km. A zona colorida é a área com maior probabilidade para produção de magmas graníticos. (segundo Brown e Fyfe, 1970 e modificado por Johhane e Holtz, 1996).

As relações de fase estabelecidas foram revistas por Wyllie (1977) para a série granito-granodiorito-tonalito-gabro sob condições saturadas e insaturadas em H_2O . O autor, baseado em significativa base de dados experimentais, concluiu que: (1) o produto mais comum de metamorfismo regional é um magma granítico insaturado em

H₂O; (2) magmas saturados em H₂O devem existir somente em intervalos restritos de temperatura; (3) considerando-se ca. 2 % em peso de H₂O no sistema, os fundidos passam de composições graníticas para granodioríticas com o incremento de temperatura e/ou pressão; por outro lado, composições tonalíticas somente seriam alcançadas para temperaturas que se aproximem de 1100 °C. Assim, de acordo com o autor, os plutons tonalíticos poderiam representar massas de fundidos graníticos com significativa fração residual sólida ou, alternativamente, massas residuais recristalizadas a partir de um “mush” do qual fusões graníticas teriam se desprendido (ver também Johannes e Holtz, 1996 e o modelo restítico de Chappell *et al*, 1999).

Como exposto no diagrama (ver também Patiño Douce, 1999), em presença de quartzo, plagioclásio ± Al-silicato, a biotita quebra sob temperaturas maiores que a moscovita. O modelo clássico de reação da quebra da biotita envolve a formação de um ou mais minerais máficos peritéticos + fusão. Dependendo da composição do protólito e da pressão, podem ser destacadas as reações:

Em que Bt = biotita, AIS = aluminossilicato, Kfs = fedspato potássico e Cd = cordierita.

Tipicamente, a fusão por desidratação de biotita ocorre em um intervalo de temperatura significativamente maior quando comparado ao observado para moscovita, e menor, quando comparado com o da hornblenda. Por outro lado, o intervalo em que ocorre a reação de quebra da biotita é significativamente maior do que o da hornblenda (690-820° C frente a 920-970° C, respetivamente, em 500 MPa) devido a sua maior variação composicional (Cheng e Grapes, 2007).

No caso de rochas anfibolíticas, de acordo com Yoder e Tilley (1962), a primeira fase que será consumida completamente com o incremento de temperatura sob 1,5 kbar será o plagioclásio. Após o seu desaparecimento, anfibólio + titanita + magnetita + mica coexistem com a fusão. Em geral, o plagioclásio em anfibolitos é oligoclásio ou andesina, e o anortosito resultante da fusão parcial teria presumivelmente conteúdo similar de An. As reações que envolvem hornblenda (Hbl), quartzo (Qtz), plagioclásio (Pl), granada (Grt) e ortopiroxênio (Opx) de reagentes e produtos foram escritas na forma:

$$\text{Hbl} + \text{Pl} + \text{Qtz} = \text{Grt} + \text{Cpx} + \text{fusão} \quad (P > 1000 \text{ MPa}) \quad \text{Eq. 3.4}$$

Ilmenita (Ilm), titanita (Ttn) e espinélio (Sp) seriam fases adicionais possíveis nas situações em que o quartzo está ausente no protólito anfibolítico, como ilustrado na reação:

$$\text{Hbl} + \text{Pl} = \text{Cpx} + \text{Opx} + \text{Pl} + \text{Ilm} + \text{Ttn} + \text{Sp} + \text{fusão} \quad \text{Eq. 3.5}$$

em que Pl é um plagioclásio mais cálcico e a hornblenda seria estável sob temperaturas mais altas (Rushmer, 1991). Como demonstrado por Gilbert *et al.* (1982), conteúdos mais elevados de TiO_2 , F e Cl também estabilizam o anfibólio em temperaturas mais altas.

Outros silicatos hidratados, menos abundantes, mas que podem ser importantes na geração de líquidos graníticos são clorita, estaurolita e epídoto. O epídoto, por exemplo, é o primeiro mineral responsável pela fusão por desidratação acima de 1000 MPa em protólitos com composições basálticas e andesíticas (Vielzeuf e Schmidt, 2001). Entretanto, no intervalo de 5-15 % em peso de epídoto em rochas metabásicas, a quantidade de fundido produzido é pequena (tipicamente < 10 % vol.) em comparação com a quantidade produzida pela quebra da hornblenda (Schmidt e Poli, 2004).

3.4. Diferenciação da crosta continental pela fusão-desidratação de anfibolitos e tonalitos.

A gênese, migração e colocação de magmas graníticos está intimamente relacionada com a evolução da crosta continental. A crosta arqueana inferior possivelmente seja constituída principalmente por uma suíte bimodal com basaltos toleíticos por um lado e tonalíticos ou rochas graníticas e/ou trondhjemíticas pelo outro (Barker e Peterman, 1974; Arth e Hanson, 1975; Barker e Arth, 1976). Estes magmas básicos, gerados pela fusão de peridotitos do manto poderiam gerar grandes domos vulcânicos que poderiam ser empilhados e, se afundados por densidade, poderiam produzir anfibolitos máficos, granada-granulitos ou mesmo eclogitos (Taylor e McLennan, 1985). Tais processos definiriam o primeiro episódio importante de construção de crosta continental, a qual seria modificada por eventos de magmatismo intracrustal gerando uma parte superior de composição granodiorítica e uma parte inferior mais máfica. Esses processos podem ser representados com auxílio do modelo proposto por (Wedepohl, 1991), posteriormente modificado por Johannes e Holtz (1996), tal como representado na Figura 3.4 e sumarizado a seguir.

O primeiro episódio magmático intracrustal é a geração de líquidos tonalíticos pela fusão parcial de protólitos máficos. Este processo requer energia (que pode ser adicionada por *underplating* de magmas quentes) e água. Anfibolitos são as rochas máficas-mãe mais adequadas, que têm a massa máfica apropriada bem como contém água na estrutura do anfibólio. Os resultados experimentais - que serão discutidos em maior detalhe na próxima seção - demonstram que a fusão por desidratação de anfibolitos pode produzir fundidos parciais tonalíticos sob temperaturas relativamente baixas. De fato, os dados mais recentes de Wyllie e Wolf (1993) e Johannes e Wolke (1994) favorecem uma formação intracrustal de magmas tonalíticos durante metamorfismo de alto grau, e diferem de resultados anteriores de Wyllie (1977), que sugerem que “líquidos de composições tonalíticas não podem ser gerados por anatexia crustal sob condições de metamorfismo regional normal”.

É interessante observar que uma das fases críticas em protólitos anfibolíticos, a granada, é estável em um intervalo de temperatura bem amplo sob condições de 1000 MPa (ca. 35 km de profundidade, e.g., Wyllie e Wolf, 1993, ver também (Figura 3.6) ao contrário do indicado por alguns autores prévios como Jahn e Sun (1979), que previam a formação de granada apenas em condições de pressão compatíveis com o manto. De fato, mais recentemente, a partir de experimentos de fusão por desidratação efetuados com assembléias secas de hornblenda e plagioclásio - conduzidos por Johannes e Wolke (1994) sob condições de 1000 MPa e 900°C - obteve-se granada, clinopiroxênio, hornblenda (mais ricas em Al que a original), plagioclásio (mais rico na molécula anortítica que o original) e vidro, como ilustrado na Figura 3.5. As composições do vidro obtido são apresentadas na Tabela 3.1 (No 31) e nas Figura 3.12 e Figura 3.13, respectivamente, e são muito similares às composições observadas em tonalitos naturais.

Assim, o primeiro episódio intracrustal de fusão parcial resulta em incremento de SiO_2 , Na_2O , e K_2O na fusão parcial e FeO , MgO e CaO no resíduo. Os tipos de rochas resultantes geradas através da separação de líquido e sua cristalização e dos sólidos (re-equilibrados) são respectivamente tonalitos (ou trondhjemitos) e granulitos máficos. Os tonalitos assim gerados são naturalmente rochas-mãe adequadas para a geração de fusões graníticas em eventos posteriores de fusão parcial, os quais podem ocorrer sob pressões relativamente mais baixas e temperaturas da ordem de 800 °C. Isso implica aumento adicional de Na_2O e K_2O nos líquidos gerados e de FeO , MgO e CaO no resíduo. O incremento de SiO_2 no fundido pode ser menos pronunciado. As rochas resultantes desta segunda etapa seriam granulitos félsicos e granodioritos e/ou granitos de “tipo-I”.

Neste panorama, uma estimativa global é que um volume de magma granítico (25%) e três volumes de restante granulítico (75%) são o resultado da fusão de quatro volumes de composições anfibolíticas (Wedepohl, 1991).

Figura 3.4. Diagrama ilustrando a importância dos episódios crustais modificadores da crosta continental. (1) Formação de magmas tonalíticos pela fusão parcial de anfibolitos, eclogitos, etc. (2) Subducção, cavalgamento, etc. de tonalitos e seus respectivos equivalentes sedimentares e metamórficos. (3) Formação de magmas graníticos “tipo-I” e “tipo-S” pela fusão por desidratação de tonalitos, metagrauvacas, etc. Segundo Wedepohl (1991), modificado por Johannes e Holtz (1996).

Figura 3.5. Imagem de elétrons retro-espalhados (BEI) do produto experimental obtido por Johannes e Wolke (1994), observando-se cristais de plagioclásio (original e neoformado) envolvido por hornblenda (Hbl). Granada (Grt) e vidro (m) são formados nos limites entre hornblenda e plagioclásio.

Naturalmente, granitos e granodioritos também podem ser formados pela fusão parcial de meta-grauvacas. A maioria das grauvacas apresentam, de fato, composições tonalíticas (Wedepohl, 1995) e os produtos da fusão parcial destes materiais podem ser quase idênticos aos produtos gerados a partir de fontes tonalíticas. A composição total da crosta é principalmente o resultado da fusão parcial de materiais do manto, mas isto pode ser alterado pela perda de resíduo máfico para o manto superior (Wedepohl, 1991). De qualquer forma, o magmatismo granítico (*s.l.*) tem o papel mais importante entre os processos de diferenciação e evolução da crosta continental do planeta.

3.5. Fusão por desidratação de anfibolitos

Como destacado acima, a fusão por desidratação de associações minerais com hornblenda é um passo importante no desenvolvimento da crosta continental. O material adicionado à crosta continental desde o Arqueano é de composição basáltica ou andesítica (e.g., Taylor e McLennan, 1985), e esse material pode ser transformado em anfibolitos na crosta média a inferior, cuja fusão resulta em geral em magmas tonalíticos que ascendem para as porções algo mais elevadas da crosta e formam intrusões e, naturalmente, a fusão destas intrusões em eventos geodinâmicos posteriores pode gerar magmas graníticos que ascenderiam para níveis ainda superiores. De forma simplista, seriam geradas uma crosta superior granítica e uma crosta inferior granulítica desidratada, empobrecida em componentes graníticos (Wedepohl, 1991).

3.5.1. Solidus da fusão por desidratação de anfibolitos

Embora o processo de fusão por desidratação seja fundamental no contexto discutido, poucos trabalhos se dedicaram ao tema antes da década de 1990 (e.g., Brown e Fyfe, 1970; Lambert e Wyllie, 1972; Ellis e Thompson, 1986) e parte dos resultados diferem de resultados mais recentes, como os apresentados por Johannes e Holt (1996) em parte já comentado anteriormente. Adicionalmente, Ellis e Thompson (1986) estimaram as condições de fusão por desidratação de associações minerais com hornblenda em condições subsolidus e reações de fusão parcial em sistemas $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{H}_2\text{O}$ com excesso de quartzo sob ambas as condições de excesso e deficiência em água.

A partir das primeiras tentativas de determinação das condições da curva de solidus para a fusão por desidratação de anfibolitos, Burnham (1979) apresenta um tratamento termodinâmico inicial considerando a fusão de biotita e hornblenda gnaisses. Entretanto, estudos experimentais mais detalhados foram publicados alguns anos depois, com destaque para Beard e Logfren (1989, 1991), Hacker (1990), Rapp *et al.* (1991), Rushmer (1991), Winther e Newton (1991), Wolf e Wyllie (1991, 1994, 1995), Wyllie e Wolf (1993), Sen e Dunn (1994), Rapp e Watson (1995), Winther (1996) e Zhou *et al.* (2005). Estes autores adicionaram significativa quantidade de dados, os quais são sumarizados na Figura 3.6 e discutidos a seguir.

Beard e Logfren (1989) com base em anfibolitos coletados em terrenos *greenstones* e anfibolitos basálticos e andesíticos do Complexo Norte da Califórnia sob pressões de 100 a 300 MPa e temperaturas entre 900 e 1000°C, com e sem adição de água, obtiveram composições semelhantes aos tonalitos de margens ativas; entretanto, sob condições saturadas em água, sob 300 MPa, obtiveram líquidos fortemente peraluminosos, relativamente ricos em Ca e pobres em Fe, Mg, Ti e K; composições julgadas improváveis para rochas naturais. A associação mineral residual estava constituída por hornblenda em experimentos saturados em água e por plagioclásio e piroxênio nos experimentos de fusão-desidratação. Após, Beard e Logfren (1991) investigaram a fusão por desidratação e as relações de fusão das mesmas amostras saturadas em água, entre 850-900 °C e pressões entre 100-700 MPa e mostraram que os resultados para altas temperaturas estão perto do equilíbrio composicional, concluindo que granulitos ricos em piroxênio e plagioclásio devem resultar de processos de fusão por desidratação em terrenos de arco.

Figura 3.6. Diagrama Pressão-Temperatura apresentando os valores de solidus pela fusão por desidratação de anfibolitos. Legenda: B: Burnham (1979); BL: Beard e Logfren (1991); RWM: Rapp et al., (1991); R: Rushmer (1991); WN: Winther e Newton (1991); WW: Wolf e Wyllie (1991); SD: Sen e Dunn (1994); RW: Rapp e Watson (1995); W: Winther (1996); ZW: Zhou et al. (2005). As linhas pontilhadas representam o gradiente geotermal cratônico (1), do Tibete (2), do arqueano superior (3) do Orogênio Norte de Qinling (4) e Orogênio Sul de Qinling (5).

Rapp et al. (1991) realizaram experimentos com quatro amostras de olivina-anfibolitos sob 800, 1600, 2200 e 3200 MPa para avaliar modelos da granito-gênese arqueana. As composições dos líquidos obtidos por fusão (no intervalo entre 10-40 % vol de fusão) foram tonalíticas-trondhjêmíticas para todas as pressões testadas. As associações residuais foram anfibólio + Plg ± (Opx, óxidos de Fe-Ti) a 800 MPa, Grt + Opx ± (Anfibólio, Plg, Opx, Óxidos de Fe-Ti) a 1600 MPa e Grt + Cpx ± Rt (rutilo) para pressões maiores. Os padrões de REE estimados para os fundidos foram semelhantes aos observados em gnaisses tonalítico-trondhjêmíticos dos terrenos arqueanos. O modelo clássico, de que as rochas básicas são a fonte dos trondhjemitos e tonalitos que contribuíram para o crescimento de crosta continental jovem, foi suportado também pelos resultados obtidos adicionalmente por Rapp e Watson (1995). Nestes trabalhos, o início do solidus pela fusão por desidratação dos anfibolitos foi encontrado entre 950-1000 °C, 800 MPa de pressão e um excesso de água entre 1-2 % em peso (*cf.* Figura 3.6).

Rushmer (1991), por sua vez, investigou a fusão por desidratação sob 800 MPa de um metabasalto alcalino e de um metatoleito de arco de ilha. As fases residuais re-

equilibradas foram clinopiroxênio e ortopiroxênio, no primeiro e segundo caso, respectivamente; observando-se o desaparecimento da hornblenda Hbl a 1000 e 950 °C respectivamente. Os solidus pela fusão por desidratação foram determinados aproximadamente a 925 °C para o Qtz-anfibolito (metabasalto), e 800 °C para o Bt-anfibolito rico em quartzo (metatoleito). Winther e Newton (1991) examinaram a fusão de basaltos naturais com alto conteúdo em Al e rochas sintéticas de composições similares aos toleitos arqueanos, sob 750-1100 °C e 500-3000 MPa, com diferentes quantidades de água (1,2,5 e 15 % em peso). A fugacidade de oxigênio foi fixada no *buffer* quartzo-faialita-magnetita. Os autores observaram que a geração de fusões tonalíticas foi favorecida pelas temperaturas mais altas, pressões mais baixas e conteúdos superiores de H₂O na fonte. Fusões trondhjemíticas foram favorecidas por temperaturas relativamente mais baixas, pressões mais altas e conteúdo mais baixo de H₂O. O início de fusão foi determinado com a composição toleítica sintética à qual foi adicionado 2 % em peso de água. Os solidus estabelecidos é uma linha quase vertical entre 300 e 2000 MPa para 850 °C (cf. Figura 3.6).

Outros trabalhos se concentraram nos efeitos da textura e do tempo na relação fusão-desidratação, com destaque para Wolf e Wyllie (1991), que fundiram um cilindro sólido de anfibolito para explorar a evolução textural, a interconectividade das fusões produzidas e a segregação de magmas. Os experimentos foram feitos a 1000 MPa e 850-1000 °C. Observaram que as formas da maioria dos bolsões fundidos são controladas pela morfologia dos cristais. A interconectividade é atingida a 875 °C, com só 2 % em volume de fusão, fato que indica que os ângulos diédricos menores de 60° podem não ser necessários para se interconectar fusões em rochas metamórficas parcialmente fundidas. Segundo estes autores, as superfícies entre grãos alongados em rochas anisotrópicas podem ser vias para migração dos fluidos ou a para a difusão dos componentes do fundido. Sob 850 °C a hornblenda começa a se desidratar, gerando uma textura de anéis de hornblenda com núcleos de clinopiroxênio.

Os mesmos autores observaram que nas fusões sob temperaturas mais baixas (800-900 °C), o espaço entre os cristais de hornblenda e plagioclásio são relativamente ricos em H₂O e com baixas viscosidades. Esses fundidos foram considerados potencialmente capazes de se segregar da matriz, enquanto sob temperaturas mais elevadas, a proporção e a viscosidade da fusão aumentam, dificultando a sua segregação. Adicionalmente, argumentam que a segregação da fusão hidratada inicial pode contribuir para a desidratação de anfibolitos com baixo K e remover efetivamente elementos traços incompatíveis durante a transição de facie anfibolito para facie granulito. Sugeriram também que a segregação de pequenos cristais de magmas

hidratados é possível, em acordo com resultados prévios obtidos por Dell'Angelo e Tullis (1988) e Laporte e Provost (1993). Os solidus foram determinados por baixo de 750 °C.

Em uma tentativa de explicar as variações significativas encontradas para os solidus obtidos em experimentos de fusão por desidratação de anfibolitos, Wyllie e Wolf (1993) revisaram os trabalhos anteriores e construíram um diagrama de fase partindo de um anfibolito simples (Hbl+Pl) totalmente hidratado, delineando o solidus e o intervalo de fusão para hornblenda, como representado na Figura 3.7; é interessante observar que este diagrama expande o campo de geração de fusões para temperaturas e pressões bem menores que as definidas anteriormente.

Figura 3.7. Diagrama Pressão-Temperatura-Profundidade Wyllie e Wolf (1993) exibindo a curva de solidus pela fusão por desidratação de anfibolitos (linha grossa) e curva de saída da Hbl (linha fina), curva geotermal de O'Reilly e Griffin (1985).

Em trabalho consequente, Wolf e Wyllie (1994) simularam a fusão por desidratação de um anfibolito natural com baixo potássio (67,4% Hbl e 32,5% An) a 1000 MPa e temperaturas no intervalo 750-1000 °C, durante de 1 a 9 dias e compararam os resultados com o diagrama de fase previamente proposto. Os resultados foram consistentes e, no campo granada ausente, o solidus está em temperatura mais alta (900-1000 °C), mas com uma queda entre 700-900 MPa, coincidente com o limite de entrada da Grt. Observaram que, em geral, a reação que domina em todas as temperaturas estudadas é do tipo:

Eq. 3.6

O clinopiroxênio é produto sempre presente, granada aparece cima de 850 °C e dois novos anfibólios (hornblenda rica em Ca e rica em Al) são observados na maioria dos experimentos, sugerindo que a desidratação da hornblenda resulta na formação de granada e disponibiliza água, favorecendo a diminuição da temperatura do solidus.

Johannes e Wolke (1994) estudaram as relações de fase em fusões de de asembléias hornblenda+plagioclásio para examinar as condições de início de fusão, com métodos de cristal único. Para condições de 850 °C e 500 MPa, por exemplo, observaram que, comparativamente aos dados de Wyllie e Wolf (1993), as primeiras fusões aparecem 70 °C abaixo da entrada de clinopiroxênio e aproximadamente 100 MPa abaixo da entrada do Grt no sistema.

Simulações de processos de fusão sob condições geotermiais similares a um *slab* quente foram desenvolvidas por Sen e Sunn (1994), a partir de anfibolito (76,3 % em peso de hornblenda pargasítica, 20,5 % em peso de plagioclásio An₅₅ e quantidades diminutas de quartzo e granada) sob 1500 e 2000 MPa e temperaturas entre temperatura de 850-1150 °C. O solidus efetivo determinado foi aproximadamente 900 °C para 1500 MPa, sugerindo-se ainda que o solidus está entre 800-850 °C para 2000 MPa. Obtiveram resíduo re-equilibrado contendo clinopiroxênio onfacítico e granada em coexistência com fusões de composições variáveis, desde andesíticas até riolíticas. Vale a pena destacar que, em comparação com o modelo de *slab* quente, os fundidos experimentais normalmente obtidos são relativamente mais pobres em MgO e CaO. Wolf e Wyllie (1994), por sua vez, reafirmaram que o solidus de um anfibolito cálcico [68% Mg-Hbl, 32% Plg (An₉₀)] está em temperatura menor, entre 650 e 750 °C sob 1000 MPa. Eles concluíram que a quebra da hornblenda e consequente formação de granada sob pressões ≥1000 MPa podem diminuir bem a temperatura do solidus, até condições similares ao solidus saturado em água ou um pouco maior no caso que o anfibólio não seja totalmente hidratado (*i.e.*, se o anfibólio contém menos do máximo da quantidade permitida de OH na estrutura, ou F e/ou Cl estão presentes, ou ainda se outros minerais máficos não hidratados estiverem presentes). Uma discussão interessante levantada por esses autores e ainda não bem esclarecida diz respeito na influência das mudanças composicionais (Fe, Mg, Ca ou Ti) experimentados pela rocha durante o metamorfismo por substituições catiônicas sobre o conteúdo de OH no anfibólio e, portanto, na quantidade de água gerada pela quebra do anfibólio.

Patiño e Beard (1994) estudaram a fusão por desidratação de biotita-gnaiss {37% Bt (mg# = $[100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}_{\text{tot}})] = 55$), 34% Qtz, 27% Plg (An₃₈), 2% Ilm} e de quartzo-anfibolito {54% Hbl (Numero-Mg: 60), 24% Qtz, 20% Plg (An₃₈), 2% Ilm} sob

pressões no intervalo entre 300 e 3500 MPa e temperaturas próximas das temperaturas de desaparecimento da fase mineral hidratada, observando que biotita e hornblenda desaparecem em temperaturas quase 50 °C acima dos respectivos solidus e que as temperaturas de solidus para as duas composições são parecidas, para 300 MPa de pressão ca. de 850°C para 300 MPa e 930°C para 1500 MPa. Entretanto, Zhou *et al.* (2005) obtiveram temperaturas da ordem de 850° para o solidus sob 2000 MPa a a partir de anfibolito natural com 66% Anfibólio, 34% Plg e quantidades traços de epídoto, magnetita e rutilo em aparato *multi-anvil*; as diferenças foram atribuídas as diferenças composicionais dos materiais de partida.

No estudo mais recente Zhang *et al.* (2013) reafirmam a forma de “S” da curva de solidus gerada pela fusão por desidratação de anfibolitos, como sugerida por Wyllie e Wolf (1993). Merece ser destacado que a análise teórica da questão, tal como apresentada por Vielzeuf e Schmidt (2001) também é favorável. Os primeiros autores se utilizaram de anfibolitos sintéticos com proporção 1:2 de plagioclásio ($An_{57}Ab_{41}Or_2$) e anfibólio ferromagnesiano com Mg# de 54. Na Figura 3.8 apresenta-se o diagrama de fases obtido e a curva de fusão por desidratação que conduz à formação de granada acima de 10 Kbar, com inclinação P/T negativa restrita ao intervalo de temperaturas entre 740 e 780 °C no intervalo de pressões entre 1000 e 1500 MPa. A posição da curva abaixo 900 MPa é relacionada à formação de Cpx e é quase independente da pressão sob 880 °C.

Figura 3.8. Diagrama pressão-temperatura (Zhang *et al.*, 2013). A curva grossa cinza é a curva de solidus da fusão por desidratação. A curva de aparição da granada (Grt) acima de 800 °C foi desenhada com uma leve inclinação negativa dP/dT que é consistente com a entropia considerada nesta reação incongruente (Vielzeuf e Schmidt, 2001).

3.5.2. *Volume e composição das fusões geradas pela fusão por desidratação de anfibolitos.*

Além da determinação da curva de solidus, também é importante determinar quantitativamente as características e quantidades das fusões produzidas. Clemens e Vielzeuf (1987) elaboraram um modelo bem completo a partir da fusão por desidratação de rochas pelíticas, quartzo-feldspáticas, intermediárias e máficas, com base nas pressões e temperaturas em que ocorre fusão e o mineral hidratado presente, encontrando quantidades de fusão entre 10 e 50 % em volume. De acordo com os resultados, fontes intermediárias a máficas, mais ricas em hornblenda, com ou sem biotita, são fontes mais férteis para a geração de magmas (tonalitos, dioritos, dacitos, andesitos e ortoanfibolitos derivados de basaltos e/ou gabros). O modelo foi desenvolvido para pressões de 500 e 1000 MPa, nas proximidades da temperatura em que se teria o máximo possível de fusão gerada pela quebra das fases minerais hidratadas. A estimativa de fusão obtida é baseada na quantidade de H₂O que está presente na rocha fonte e as temperaturas aproximadas de quebra das fases hidratadas, considerando-se a quebra da hornblenda em 920 °C sob 1000 MPa.

Nos experimentos de Rushmer (1991) a 1000 MPa, a porcentagem gerada de fusão variou de 5 % vol. na temperatura de solidus (925 °C) a 20-25 % vol, em temperatura 10 °C acima do solidus. Entre 935 °C e 1000 °C, o volume de fundido continuou aumentando até a saída da hornblenda do sistema, perto de 1000 °C, com um volume máximo de fusão de 45-48 %. Com os resultados e aplicando o formalismo de Clemens e Vielseuf (1987) desenvolveram o modelo similar ao destes autores, que permite estimar para a pressão considerada o volume de fusão possível em função do teor em água da rocha fonte. Na Figura 3.9 apresenta-se um deste modelos.

A tendência geral observada na maioria dos experimentos é que, com o aumento da temperatura, diminui a quantidade de Hbl e Plg e aumenta a proporção de fundido e Cpx; mas quando se analisa em detalhe, o volume de líquido incrementa no intervalo de temperatura de 800-875 °C acima de 15 vol%, diminuindo entre 875 e 900 °C, e incrementando de novo a quase 50 vol% entre 900 e 1000 °C. A 1000 °C a fusão tonalítica coexiste com a assembleia de facies granulito, contendo Grt, Opx e Plg.

Figura 3.9. Diagrama com modelo teórico relacionando a % em volume de fusão em função da temperatura e da quantidade de água (% em peso) na rocha mãe Clemens e Vielseuf (1987).

Devido ao alto conteúdo de An da Plg no material inicial, os fundidos são algo mais cálcicos e aluminosos que os tonalitos naturais. A quantidade de líquido incrementa de traço a 16% de 750 °C a 875 °C, cai para 13% a 900 °C, e depois aumenta de forma mais brusca a 24% a 925 °C. O grande incremento na quantidade de líquido entre 900 e 925 °C envolve a quebra total da hornblenda liberando água para gerar mais fundido e seu desaparecimento definitivo justo acima de 975 °C onde o líquido incrementa a 47% a 1000 °C. Além de inferir o volume de líquido em função da temperatura, os autores determinaram também a dependência da fusão por desidratação em relação ao tempo de duração de cada corrida (Figura 3.10). Em geral as corridas mais longas contêm mais líquido do que as corridas curtas sob a mesma temperatura.

Nos experimentos de Patiño e Beard (1994), antes referidos, para as mesmas condições P-T, a produção inicial de fusão a partir do quartzo-anfibolito varia entre 16-25 %vol. e é sempre duas a três vezes menor que a produzida na fusão do biotita-gnaiss (50-60 wt%). Os autores argumentam com base nestes resultados que a maior ou menor fertilidade é controlada por três fatores concorrentes 1) a inclinação positiva dP/dT do respectivo solidus, 2) diminuição da atividade de água com o incremento da pressão para conteúdos totais de água constantes e 3) a atividade de Na_2O , que incrementa com a pressão e simultaneamente com a quebra do Plg. Deduziram também que incrementos de pressão fazem com que mais Ca seja liberado pela quebra do

anfibólio para entrar na estrutura do clinopiroxênio ao invés da do plagioclásio, e assim deixar mais Na disponível para a geração de líquido. A máxima produtividade de fusão (20%vol.) sob pressões intermediárias (ca. 700 MPa) ocorreria sob temperaturas entre 920-950 °C, que no caso do quartzo-anfibolito geraria uma fusão granodiorítica fortemente peraluminosa ($\text{SiO}_2 > 70\%$ em peso) em coexistência com Cpx + Opx + Plg + Qtz $\pm$ Grt (≥ 1000 MPa) e básicos que os gerados pelo biotita-gnaiss com respeito às concentrações absolutas de MgO+FeO. Invariavelmente os líquidos produzidos abaixo de 1000 °C são félsicos e peraluminosos, devido a que as relações fusão por desidratação em rochas metamórficas não precisam que líquidos ricos em sílica sejam o fundido de mínima temperatura.

Pertford e Gallagher (2001) compilaram todos os trabalhos prévios com informações relativas ao volume de fusão produzido por fusão por desidratação de anfibolitos e obtiveram uma boa correlação polinomial entre as taxas de fusão e as temperaturas (Figura 3.11). Alguns dados mais novos (e.g., Zhang et al., 2013) foram adicionados ao diagrama original dos autores.

Figura 3.10. Diagrama temperatura-tempo mostrando associações de fases e limite de reação tempo-dependente a 10 Kbar. Números maiores em negrito são a porcentagem de fundido gerado (tr: traço). Extraído de (Wolf & Wyllie, 1994).

Figura 3.11. Diagrama ilustrando a variação da fração de fundido vs temperatura, compilado a partir de resultados experimentais obtidos da fusão por desidratação de anfíbolitos (Pertford e Gallagher, 2001).

Composições químicas das fusões geradas pela fusão parcial por desidratação de anfíbolitos ou misturas com associações de hornblenda de composições apropriadas são reportadas por diversos autores, com destaque para Hacker (1990); Beard e Logfren (1991); Rapp *et al.* (1991); Rushmer (1991); Johannes e Wolke (1994); Sen e Dunn (1994); Wolf e Wyllie (1994); Patiño e Beard (1994); Zhou *et al.* (2005) e Zhang *et al.* (2013). Na Tabela 3.2 são sumarizados dados representativos de experimentos de duração mais longa (≥ 6 dias) obtidos por esses autores nos intervalos de pressão entre 500 e 2000 MPA e temperaturas superiores a 850 °C. Incluem-se resultados de experimentos efetuados a partir de amostra de partida anidras, exceto as corridas 14 e 19 nas quais foram adicionados 1-2 % em peso de H₂O. Os valores normativos normalizados para os triângulos normativos Ab-An-Or e Qtz-Ab-An são representados nas Figura 3.12 e Figura 3.13.

As composições químicas dos materiais de partida usados pelos autores constam da Tabela 3.2, para efeitos de comparação. Deve ser destacado que, entre estes, os materiais iniciais de Hacker (1990) foram cilindros circulares da rocha natural

com ca. por 53%vol. hornblenda, 43% plagioclásio (An_{30}), 2% Ilm, 2% Qtz e traços de rutilo, titanita e apatita, uma vez que o objetivo dos experimentos foi investigar o desenvolvimento de texturas durante metamorfismo progressivo de anfibolitos antes que alcançar qualquer equilíbrio químico. O material inicial de Johannes e Wolke (1994) foi um único cristal de Plg (An_{58}) cercado por anfibólio cálcico finamente moído (Plg:Hbl razão 1:2). O anfibólio foi uma hornblenda normal nos casos 31 e 33, e no caso 34 uma rica relativamente em Al (14,1 % em peso de Al_2O_3) e K_2O (0,89 % de K_2O). O material inicial No 30 (Rushmer, 1991) foi uma mistura de 54 wt% Hbl, 36% Plg e 10% de Qtz.

No diagrama da Figura 3.12 são representadas todas as composições, exceto 6, 10, 14, 21, 23, 35 e 42 por plotar sobre ou muito próximo a outro ponto do mesmo autor. Este diagrama Ab-An-Or com campos das rochas graníticas definidos por O'Connor (1965) tem sido frequentemente usado para discriminar entre os membros típicos das suítes de rochas cálcio-alcálicas: trondhjemito, tonalito, granodiorito, adamellito (quartzo monzonito) e granito. Todos os líquidos experimentais, exceto 20, 38, 47-49 e 52 plotam no campo de tonalitos, trondhjemitos e granodioritos. Um olhar mais atento aos materiais iniciais e às condições das corridas, não oferece uma explicação para os conteúdos relativamente altos de Or das fusões parciais. De fato, existe alguma consistência deste fato com os resultados determinados por Beard e Logfren (1991). Destaca-se que somente o material de partida No 4 é mais rico em K_2O e este, por sua vez, produz líquidos com conteúdos relativamente baixos deste óxido.

É interessante observar que os dados plotados não mostram variações sistemáticas de composições dos vidros com variações nas condições das respectivas corridas experimentais. Existe, sem dúvida, uma relação entre as razões Ab/An das fusões e as composições do plagioclásio presente dos materiais iniciais correspondentes. Plagioclásio originalmente mais rico na molécula anortítica dá origem a líquidos relativamente mais ricos em Ca, como se mostra em todos os produtos das corridas de Wolf e Wyllie (1994), pontos diferenciados na Figura). Alguns líquidos apresentam razões maiores de An/Ab que as suas composições originais (ver 27-29 e 33). Isto pode ser devido a dificuldades na análise de Na_2O em microsonda eletrônica (e.g., Johannes e Holtz, 1996).

Tabela 3.1. Condições P-T-t, composição do fundido gerado e fases residuais presentes nos experimentos reportados na literatura.

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
T (°C)	950	1000	900	1000	950	1000	900	950	1000	1000	850	900	950	900	1000	1000	1025	900	1000
P (Kbar)	10	10	10	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	8	8	16	16	8	8
T (h)	36	795	20	98	94	98	100	100	94	98	100	100	94	144-672					
Ref. ^a	H	H	H	BL	BL	BL	BL	BL	BL	BL	BL	BL	BL	RWM	RWM	RWM	RWM	RWM	RWM
SiO ₂	77,49	64,26	76,29	69,11	71,94	67,68	72,31	71,01	65,84	66,28	74,74	73,03	70,40	64,40	71,14	69,76	63,96	69,55	63,46
TiO ₂	0,22	0,63	0,09	0,93	0,68	0,92	0,59	0,64	0,88	1,13	0,12	0,41	0,64	0,47	0,18	0,85	1,48	0,57	0,36
Al ₂ O ₃	13,62	17,48	15,08	16,33	15,89	16,17	15,30	15,63	15,14	16,94	14,66	15,58	17,34	19,58	17,67	15,59	18,04	17,46	19,71
FeO	2,11	6,14	1,01	4,20	3,36	5,57	3,81	3,81	6,95	5,25	1,96	2,30	2,18	4,44	2,05	3,57	4,56	5,07	3,69
MnO	0,08	0,08	0,10	0,04	0,07	0,08	0,06	0,06	0,13	0,13	0,08	0,07	0,09	-	0,08	0,03	0,04	-	0,15
MgO	1,15	2,07	0,18	0,50	0,43	0,85	0,47	0,47	1,70	0,56	0,38	0,72	0,30	1,24	0,48	0,71	1,19	0,54	0,56
CaO	2,46	5,37	2,64	3,80	2,62	2,96	3,63	3,63	5,31	5,13	2,42	3,20	2,67	3,14	1,24	3,16	3,37	1,55	2,61
Na ₂ O	2,18	2,71	3,51	3,36	4,51	4,76	3,50	3,50	2,79	2,81	3,10	2,58	3,63	5,34	5,04	4,50	5,68	4,51	7,38
K ₂ O	0,70	1,26	1,09	1,48	0,23	0,19	1,02	1,02	0,80	1,15	2,49	1,98	2,33	1,20	2,12	1,81	1,31	0,75	2,25
Total ^b	88,16	91,88	88,81	99,75	99,73	99,38	99,82	99,77	99,54	99,38	99,95	99,87	99,58	93,78	92,87	94,06	94,14	98,18	85,38
CIPW norms																			
Q	53,49	24,37	44,95	32,28	36,36	28,05	39,58	35,63	27,53	30,28	39,86	40,91	32,95	16,89	28,74	26,50	14,28	32,56	2,59
Or	4,14	7,45	6,45	8,78	1,36	1,13	5,69	6,05	4,75	6,84	14,74	11,73	13,84	7,11	12,54	10,71	7,78	4,44	13,29
Ab	18,42	22,90	29,67	28,47	38,22	40,48	25,82	29,65	23,69	23,90	26,21	21,83	30,81	45,22	42,60	38,04	48,18	48,18	62,28
An	12,21	26,66	13,11	18,91	13,04	14,79	18,70	18,06	26,48	25,63	12,02	15,91	13,31	15,62	6,16	15,69	16,79	16,79	12,94
C	4,79	1,87	3,31	2,28	3,46	2,76	2,40	2,16	0,01	1,74	2,45	3,36	3,99	3,78	4,82	0,47	1,14	1,14	0,37
Di	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
Hy	6,52	15,54	2,34	7,51	6,26	11,04	6,70	7,23	15,85	9,46	4,50	5,48	3,87	10,49	4,81	6,98	9,00	9,70	7,84
Il	0,42	1,20	0,17	1,77	1,30	1,76	1,12	1,22	1,68	2,16	0,23	0,78	1,22	0,89	0,34	1,62	2,82	1,08	0,68
Fases				-	-	-	-	-	-	-	Hbl	-	-	Hbl	Hbl	-	-	Hbl	Hbl
Residuais				Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg
				Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	-	Cpx	Cpx	-	Cpx	Cpx	Cpx	-	-
				Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	-	Opx	Opx	Opx	Opx	-	Opx	Opx	Opx
				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Grt	Grt	-	-
				Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	-	-	-	Ilm	Ilm
				Mag	Mag	Mag	Mag	Mag	Mag	Mag	Mag	Mag	Mag	-	-	Rt	-	-	-

Continuação Tabela 3.1

No	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
T (°C)	1000	1000	1000	1030	1000	1050	1025	950	1000	950	975	900	1000	850	850	950	975	1025	950
P (Kbar)	16	8	16	16	8	8	16	8	8	8	8	10	8	8	8	15	15	15	20
T (h)	144-672					72	24	72	72	144	144	144	144	216	216	120	192		
Ref. ^a	RWM	RWM	RWM	RWM	RWM	RWM	RWM	R	R	R	R	JW	JW	JW	JW	SD	SD	SD	SD
SiO ₂	77,31	75,06	72,77	65,44	73,86	57,95	67,20	54,62	53,47	54,76	71,80	61,00	64,40	60,70	58,50	67,56	65,29	62,81	67,66
TiO ₂	0,03	0,09	0,65	0,25	0,12	1,45	0,99	0,85	1,33	1,11	1,02	0,70	0,30	0,70	0,20	0,63	0,76	1,06	0,61
Al ₂ O ₃	13,62	14,34	14,50	17,57	14,04	17,42	16,32	16,57	17,73	15,86	12,78	19,20	17,60	18,20	21,90	17,64	18,53	18,36	17,45
FeO	0,90	2,26	2,81	6,43	2,63	9,51	4,05	6,63	7,30	7,01	2,58	5,50	5,00	5,50	4,10	2,37	2,85	4,81	1,89
MnO	0,02	0,06	0,04	-	0,08	0,24	0,13	0,09	0,17	0,14	0,06	0,10	0,10	0,20	0,10	-	-	-	-
MgO	0,09	0,52	0,47	0,60	0,48	2,14	0,95	1,20	3,27	3,98	0,58	1,50	1,10	2,80	1,00	0,74	0,72	1,29	0,62
CaO	1,28	3,57	1,73	4,39	3,43	5,97	4,81	4,11	5,64	5,08	1,86	6,30	5,40	7,20	6,50	2,35	2,63	3,52	1,61
Na ₂ O	3,66	3,50	5,15	4,65	4,10	4,52	4,88	1,20	2,27	2,11	1,41	3,40	3,20	2,40	4,80	5,63	6,49	5,53	4,89
K ₂ O	3,08	0,55	1,88	0,67	0,94	0,78	0,61	0,88	1,21	0,89	0,79	1,30	1,80	1,30	2,00	3,09	2,73	2,61	5,29
Total ^b	90,87	89,63	96,74	88,9	91,59	92,73	94,35	86,14	92,39	90,94	92,88	91,3	90,3	90,1	90,5	91,68	92,17	93,09	92,08
CIPW norms																			
Q	40,64	42,34	29,37	20,40	36,33	6,65	22,73	33,30	14,53	18,82	58,45	16,60	21,90	18,30	4,20	15,39	8,63	8,01	13,51
Or	18,22	3,25	11,12	3,96	5,58	4,61	3,61	6,04	7,74	5,58	5,03	7,80	10,80	7,80	11,90	18,28	16,15	15,44	31,28
Ab	30,94	29,59	43,53	39,30	34,76	38,20	41,27	11,79	20,79	19,63	12,85	29,00	27,40	20,50	40,90	47,28	54,85	46,74	41,32
An	6,35	17,73	8,59	21,79	17,08	24,90	20,81	23,67	30,28	27,71	9,93	31,60	27,10	35,40	32,50	11,66	13,06	17,48	7,99
C	1,93	1,51	0,84	1,20	0,03	-	-	7,16	2,63	2,41	6,70	0,70	0,60	-	-	0,74	0,10	0,02	0,73
Di	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,05	2,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hy	1,87	5,41	5,32	12,88	5,99	18,84	7,07	16,07	21,29	23,32	4,97	13,00	11,80	16,10	9,90	5,16	5,77	10,30	4,01
Il	0,06	0,17	1,23	0,47	0,23	2,75	1,88	1,87	2,73	2,32	2,09	1,30	0,60	1,30	0,40	1,20	1,44	2,01	1,16
Fases	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	-	Hbl	-	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	-
Residuais	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	-	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	-
	Cpx	-	Cpx	Cpx	-	-	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	-	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx
	Opx	Opx	Opx	-	Opx	Opx	-	Opx	Opx	Opx	Opx	-	Opx	Opx	Opx	-	-	-	-
	Srt	-	Grt	Grt	-	-	Grt	-	-	-	-	Grt	-	-	-	Grt	Grt	Grt	Grt
	-	Mag	-	-	Mag	Mag	-	Ilm	Ilm	Ilm	Ilm	-	-	Mag	-	-	-	-	-
	Qtz	Qtz	Qtz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Continuação Tabela 3.1

No	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57
T (°C)	1025	850	875	900	925	950	975	1000	950	925	960	950	850	850	850	900	950	1000	1000
P (Kbar)	20	10	10	10	10	10	10	10	7	10	12,5	15	20	20	20	12	12	12	12
T (h)	96	192	192	216	192	48	96	96	312	336	288	336	50	100	200	576	192	192	384
Ref. ^a	SD	WW	WW	WW	WW	WW	WW	WW	PB	PB	PB	PB	ZW	ZW	ZW	ZC	ZC	ZC	ZC
SiO ₂	62,00	64,79	65,09	66,34	63,64	62,76	57,54	51,77	71,30	72,50	72,90	73,70	69,08	67,75	70,20	68,63	65,21	65,51	61,97
TiO ₂	1,46	0,43	0,30	0,33	0,40	0,38	0,47	0,51	0,68	0,41	0,58	0,33	0,09	0,10	0,15	0,41	0,64	0,72	0,94
Al ₂ O ₃	18,34	19,07	19,27	18,95	20,33	20,56	20,93	20,95	14,40	15,30	15,00	15,50	14,69	15,17	15,03	18,33	19,42	20,57	20,23
FeO	4,39	4,51	3,69	3,99	3,27	3,62	5,99	7,09	2,95	2,65	2,16	1,36	1,86	2,41	1,56	3,11	3,20	3,09	4,43
MnO	-	0,18	-	0,05	0,14	0,00	-	0,23	0,10	0,08	0,05	0,04	0,07	0,01	0,04	0,06	0,04	0,04	0,10
MgO	1,18	1,51	1,99	1,36	2,11	2,68	3,48	6,36	1,05	0,64	0,54	0,44	0,70	1,02	0,52	0,69	0,90	0,75	1,17
CaO	2,81	7,95	7,91	7,50	7,93	7,50	9,24	11,50	3,63	3,29	2,29	1,65	3,24	2,86	2,37	4,52	4,44	4,56	4,82
Na ₂ O	6,08	1,25	1,36	1,13	2,00	2,20	2,07	1,40	2,08	2,17	2,87	3,92	1,62	1,55	2,01	2,72	4,65	3,27	5,04
K ₂ O	3,74	0,29	0,38	0,40	0,31	0,36	0,28	0,17	3,53	2,65	3,32	2,91	1,93	2,47	2,09	1,55	1,48	1,50	1,29
Total b	100,00	99,98	99,99	100,05	100,13	100,06	100	99,98	97,6	99,8	100,5	100	93,3	93,34	93,99	100	100	100	100
Q	2,51	33,54	32,96	37,00	28,10	25,77	14,79	4,55	34,38	39,86	36,46	34,70	45,81	42,52	46,23	33,81	19,42	27,77	12,57
Or	22,12	1,72	2,25	2,36	1,83	2,13	1,66	1,01	20,92	15,72	19,68	17,20	12,23	15,66	13,12	9,16	8,75	8,86	7,62
Ab	51,39	10,57	11,50	9,55	16,88	18,58	17,49	11,83	17,69	18,45	24,37	33,25	14,72	14,05	18,11	23,02	39,35	27,67	42,65
An	11,66	39,47	39,27	37,21	39,31	37,21	45,87	50,33	18,06	16,37	11,41	8,19	17,22	15,18	12,50	22,42	22,03	22,62	23,91
C	-	2,22	2,21	2,99	2,26	2,89	0,39	-	0,55	2,88	2,52	2,90	4,34	5,09	5,48	3,96	2,10	5,28	1,78
Di	1,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hy	7,61	11,67	11,25	10,26	10,86	12,71	18,91	25,76	7,11	5,95	4,47	3,12	5,51	7,29	4,23	6,86	7,14	6,43	9,68
Il	2,77	0,82	0,57	0,63	0,76	0,72	0,89	0,97	1,29	0,78	1,10	0,63	0,19	0,21	0,30	0,78	1,22	1,37	1,79
Fases	-	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	-	-	Hbl	-	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl	Hbl
Residuais	-	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg	Plg
	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	-	-	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx	Cpx
	-	Opx	Opx	Opx	-	-	-	Opx	Opx	Opx	Opx	Opx	-	-	-	-	-	-	-
	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	-	-	-	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt	Grt
	-	-	-	-	-	-	-	-	Ilm+	Ilm+	Ilm+	Ilm+	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	Qtz	Qtz	Qtz	Qtz	-	-	-	-	-	-	-

^a H: (Hacker, 1990), BL: (Beard e Logfren, 1991), RWM: (Rapp, *et al.*, 1991), R: (Rushmer, 1991), JW: (Johannes e Wolke, 1994), SD: (Sen e Dunn, 1994), WW: (Wolfe e Wyllie, 1994), PB: (Patino e Beard, 1994), ZW: (Zhou, *et al.*, 2005), ZC: (Zhang, *et al.*, 2013); ^b Dado por autores.

Tabela 3.2. Composição litogeoquímica e normativa dos materiais iniciais.

Ref. ^a No. Ligado à tabela 2.1	BL 4	BL 5--6	BL 7--9	BL 10	BL 11--13	RWM 14-17	RWM 18-20	RWM 21-23	RWM 24-26	R 27-28	R 29	JW 31-33	JW 34	SD 35-39	WW 40-46	PB 47-50	ZW 51-53	ZC 54-57
SiO ₂	57,02	55,11	52,47	49,48	51,39	51,19	48,60	48,30	47,60	49,04	51,69	47,54	43,44	46,68	48,40	60,70	48,41	47,48
TiO ₂	0,60	1,66	1,74	1,18	1,55	1,18	2,06	0,72	1,19	1,27	1,00	1,11	1,08	1,22	0,40	2,10	1,29	1,11
Al ₂ O ₃	15,39	14,94	15,29	17,76	15,82	16,62	17,03	15,30	14,18	16,37	16,31	16,40	19,00	15,00	14,60	9,50	15,05	16,38
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,92	1,20	1,94	4,08	4,88	-	-	-	-
FeO	8,01	11,28	11,28	12,49	12,49	11,32	10,69	10,70	13,77	7,45	7,62	9,39	9,61	8,70	8,40	9,10	11,07	11,16
MnO	0,17	0,21	0,21	0,26	0,26	0,23	0,21	0,19	0,19	0,18	0,11	0,18	1,17	0,26	2,00	0,30	0,2	0,18
MgO	5,52	4,01	4,01	4,74	4,74	6,59	6,07	8,40	6,86	7,45	7,51	7,33	5,45	8,25	10,70	6,90	7,5	7,33
CaO	9,20	6,07	6,07	10,90	10,90	5,49	9,66	12,60	10,99	10,81	8,90	11,79	10,71	11,28	14,30	7,80	11,4	11,77
Na ₂ O	2,54	4,29	4,29	1,96	1,96	4,33	3,30	2,27	2,56	3,42	3,09	2,47	3,30	2,51	1,00	2,10	2,28	2,46
K ₂ O	0,44	0,03	0,03	0,15	0,15	0,82	0,21	0,08	0,19	0,44	0,26	0,42	0,71	0,80	0,10	0,40	0,73	0,41
LOI	1,56	0,47	0,47	0,21	0,21	1,53	0,70	0,98	1,65	0,77	1,36	-	-	1,50	-	1,10	0,76	-
Total	100,45	98,07	99,21	99,13	98,98	99,3	98,53	99,54	99,18	99,12	99,05	98,57	97,55	99,78	98,1	100	98,69	98,48
Q	9,88	4,73	4,17	0,54	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	18,95	-	-
Or	2,63	0,18	0,96	0,90	2,23	4,96	1,27	0,48	1,15	2,64	1,57	2,52	4,30	4,74	0,60	2,36	4,43	2,48
Ab	21,71	37,15	21,83	16,75	28,37	37,43	28,51	19,46	22,18	26,98	26,72	21,18	14,24	20,43	8,62	17,94	19,72	19,80
An	29,58	21,92	30,15	39,60	27,70	23,99	31,68	31,74	27,28	28,43	30,53	32,85	35,76	27,32	35,69	15,52	29,26	33,02
Ne	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,29	-	-	7,78	0,45	-	-	-	0,73
Di	13,74	7,56	13,52	12,74	14,77	3,23	14,37	26,12	23,95	20,38	11,38	21,74	15,46	23,30	29,76	19,40	23,56	21,88
Hy	21,32	25,23	26,01	27,21	22,33	8,78	5,63	2,36	3,81	0,00	26,26	1,67	-	-	14,86	21,80	4,24	-
Ol	-	-	-	-	1,60	19,32	14,54	18,44	19,31	16,00	-	15,06	14,29	14,35	9,70	-	16,29	19,95
mt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,23	1,17	2,85	6,06	7,09	-	-	-	-
Il	1,15	3,23	3,35	2,27	3,00	2,29	4,00	1,39	2,32	2,45	1,94	2,14	2,10	2,32	0,77	4,03	2,51	2,15
	Green-shist	Green-shist	Green-shist	Hbl-Hornfels	Green-shist	Amphi-bolite	Amphi-bolite	Amphi-bolite	Amphi-bolite	Amphi-bolite	Amphi-bolite	Hbl+Pl	hbl(Al-r) +PI	Amphi-bolite	Amphi-bolite	Qtz-Amphi	Hbl+Pl	Amphi-bolite
Plag-compos.	An ₅₈ b	An ₃₇ b	An ₅₈ b	An ₇₀ b	An ₄₉ b	An ₃₉	An ₅₂	An ₆₂	An ₅₅	An ₄₀₋₄₂	An ₄₀₋₄₅	An ₅₈	An ₅₈	An ₅₅	An ₉₀	An ₃₈	An ₄₄	An ₅₇

^a H: (Hacker, 1990), BL: (Beard e Logfren, 1991), RWM: (Rapp, *et al.*, 1991), R: (Rushmer, 1991), JW: (Johannes e Wolke, 1994), SD: (Sen e Dunn, 1994), WW: (Wolfe e Wyllie, 1994), PB: (Patino e Beard, 1994), ZW: (Zhou, *et al.*, 2005), ZC: (Zhang, *et al.*, 2013).

Para comparações entre rochas de composições tonalíticas, o diagrama Qtz-Ab-An pode ser mais útil, já que Qtz e Pl são os principais componentes e os únicos minerais félsicos essenciais em tonalitos e trondhjemitos. Este diagrama é apresentado na Figura 3.13; nesta mesma figura representa-se o campo que abrange 14 variedades de tonalitos naturais apresentados na Figura 6.7 de (e.g., Johannes e Holtz, 1996), que definem uma área elipsoidal próxima à região central do diagrama, para efeitos de comparação. Esta figura amostra que existe um espalhamento considerável das composições dos vidros experimentais e, de fato, poucos são os resultados que plotam dentro do campo definido pelos tonalitos naturais. Este espalhamento possivelmente reflete algumas das diferenças composicionais dos materiais de partida, das condições dos experimentos, bem como as questões de equilíbrio e problemas analíticos, particularmente de análise de álcalis em vidros com microsonda eletrônica, mas, mesmo assim, exibem algumas tendências que parecem sistemáticas. Por exemplos os dados de Wolf e Wyllie (1994) mostram caracteristicamente decréscimo de quartzo normativo com o incremento de temperatura, o que se deve, provavelmente, à aproximação da composição do fundido para a composição do material de partida com o incremento da taxa de fusão. Altos graus de fusão são também explicações para os valores relativamente baixos de quartzo normativo nos experimentos 19 e 39 (com 1-2 wt% de água adicionada no caso da amostra 19), *cf.* Johannes e Holtz (1996).

Ambas as Figura 3.12 e Figura 3.13 não são exatamente apropriadas para distinguir tonalitos de trondhjemitos, uma vez que não incluem componentes máficos. Trondhjemitos podem ser considerados “variedades leucocráticas”, com M entre 0 e 10, de tonalitos, constituídos principalmente por plagioclásio sódico (oligoclásio/andesina), quartzo e alguma biotita” (Streckeisen, 1974; Le Maitre, 1989). Assim, para uma avaliação preliminar de dados, se uma rocha com 10 % em peso de Bt_{Ann50} é assumida para representar a composição trondhjemitica mais máfica possível, esta rocha conteria aproximadamente 2.1 % em peso de FeO e de 1.5 % MgO; com algo adicional de 0,4% FeO presente em óxidos e em minerais em traços faria um total de 4.0 % em peso de MgO+FeO (Johannes e Holtz, 1994).

Figura 3.12. Diagrama normativo ternário Ab-An-Or com os dados compilados na Tabela 3.1. Os campos são indicados para rochas cálcio-alcalinas por O'Connor (1965). Referências na Tabela mencionada.

Naturalmente (*cf.* Tabela 3.1), o conteúdo de SiO_2 das fusões parciais é em todos os casos mais alto quando comparado ao material de origem. Os conteúdos de FeO , MgO e CaO são relativamente mais baixos, e Na_2O e K_2O são (com poucas exceções) são mais altos. É interessante observar, por outro lado, que o conteúdo médio de K_2O das fusões é mais baixo do que a observada em tonalitos naturais. Esta discrepância é por vezes explicada pelo metassomatismo ativado durante a geração de fusões tonalíticas naturais ou quando de metamorfismo e formação de anfibolitos, como destacado por Johannes e Holtz (1994); adicionalmente, merece ser destacado que as fusões experimentais são, com poucas exceções, peraluminosas (fraca a fortemente), enquanto os materiais de partida são tipicamente metaluminosos, com diopsídio normativo.

Figura 3.13. Diagrama normativo ternário Ab-Qtz-An com os dados compilados na Tabela 3.1. A área elíptica central em pontilhado representa composições de típicos tonalitos naturais. A curva marcada com 5 Kbar (500 MPa) é a curva cotética do sistema tonalítico.

Os diversos autores que trataram do tema e o próprio levantamento bibliográfico aqui apresentado recomendam que os resultados até agora obtidos ainda precisam ser examinados com a devida cautela e permitem apenas conclusões mais gerais e, isto é especialmente verdade para os dados que plotam acima da curva cotética para 500 MPa, ou seja, no campo do quartzo na Figura 3.13, que refletem composições silícicas que parecem exageradas. Fica também claro que, em todos os experimentos, que a pressão exerce o principal controle na composição seja das fusões produzidas, seja das fases residuais e, como apresentado, em função do intervalo de pressão, plagioclásio e ortopiroxênio ou clinopiroxênio e granada se apresentam como fases dominantes. Assim, são ainda necessários dados de maior detalhe para interpretações mais sistemáticas dos resultados experimentais disponíveis.

3.5.3. Equilíbrio de associações minerais e sinópse dos resultados experimentais.

A reprodução experimental de quaisquer processos crustais tem uma limitação marcante dada pela escala de tempo em que acontecem esses eventos. No caso de experimentos de fusão, um dos aspectos mais importantes que pode comprometer os resultados é o grau de certeza de que foram alcançadas condições reais de equilíbrio entre fases cristalina neoformadas e a fusão. Beard e Logfren (1991) inverteram experimentos de fusão parcial por desidratação de anfibolitos para estimar as condições de equilíbrio do sistema e mostraram que, sob condições normais, corridas isotermais com 96 horas de duração são suficientes para obter uma razoável aproximação ao equilíbrio entre a fusão e as fases residuais re-equilibradas, sob temperaturas inferiores a 900 °C; por outro lado, verificaram também que as composições das fusões geradas pela reação inversa e as composições das fusões normais obtidas em condições de temperaturas altas são significativamente diferentes.

Zhang *et al.* (2013) estimaram o tempo mínimo para qual é atingido o equilíbrio em experimento de fusão por desidratação de uma mistura em pó (plagioclásio e magnésio-hornblenda). Os autores conduziram experimentos com durações entre 2 e 24 dias, sob condições P-T constantes de 1200 MPa e 900 °C e avaliaram quantitativamente as mudanças das proporções em peso de cada fase em função dos tempos dos experimentos, como representado na Figura 3.14, que demonstra que um quasi-equilíbrio é alcançado para experimentos com durações ≥ 8 dias.

Figura 3.14. Evolução das proporções (% em peso) de fases em função da duração para experimentos desenvolvidos a 12 Kbar (1200 MPa) e 900 °C. Condições de quasi-equilíbrio são atingidas para corridas com durações ≥ 8 dias Zhang *et al.* (2013).

Uma sinópsese dos resultados experimentais disponíveis revela alguns denominadores comuns que merecem ser destacados e considerados, conforme ressaltado por Johannes e Holtz (1994):

I. a fusão por desidratação de anfibolitos começa em pressões baixas (<10 Kbar) e temperaturas relativamente altas (850 °C). Pressões mais elevadas (>10 Kbar) podem propiciar o início de fusão em temperaturas mais baixas 650 °C. Entretanto, a quantidade de fundido gerado em temperaturas mais baixas é muito pequena e a composição dos primeiros líquidos pode apresentar teores muito baixos em FeO, MgO e CaO em relação às composições reais de tonalitos;

II. o resíduo do processo é um granulito ou anfibolito granulítico com granada sob pressões altas (acima de 1000 MPa) e um granulito ou anfibolito granulítico relativamente rico em piroxênio sob pressões mais baixas;

III. os teores de SiO₂, Na₂O e K₂O nos fundidos experimentais são mais altos do que nos seus protólitos. FeO, MgO e CaO são concentrados nos minerais neoformados ou residuais re-equilibrados. A maioria deste fundidos é fraca a fortemente peraluminosos, enquanto todos os materiais iniciais são metaluminosos;

IV. a composição média dos fundidos experimentais é trondhjemítica a tonalítica e os dados experimentais suportam a idéia que magmas tonalíticos podem perfeitamente ser gerados pela fusão por desidratação de anfibolitos.

3.6. Comportamento dos elementos traço na fusão por desidratação de anfibolitos

Os vestígios mais antigos da crosta continental são as suítes TTG do arqueano inferior (Arth *et al.*, 1978; Jahn *et al.*, 1981), que são caracterizados por conteúdos relativamente altos de Al₂O₃ e Na₂O, valores de mg# baixos, fracionamento forte de elementos de terras raras (REE), razões Sr/Y e La/Yb relativamente altas e anomalias negativas de Nb e Ta (Condie, 2005; Bédard, 2006), características recentemente corroboradas por Xiong *et al.* (2006) e Zhang *et al.* (2013), entre outros. As composições geradas pela fusão por desidratação de anfibolitos, como destacado nos itens precedentes, são em geral do tipo TTG (tonalito – trondhjemito - granodiorito), os equivalentes naturais dos quais tipicamente mostram padrões de ETR (elementos terras raras) fracionados e com teores em ETRP (elementos terras raras pesados)

relativamente baixos (Jahn et al., 1984; Jahn e Sun, 1979; Wedepohl, 1991). Os baixos teores em HREE, bem como as razões altas Sr/Y e $(La/Yb)_N$ não podem ser explicados somente por processos de cristalização fraccionada normal a partir de magmas básicos, o que sugere que reflitam aprisionamento em alguma estrutura cristalina da rocha-fonte e, entre as possibilidades e minerais que concentram os ETRP, a granada é a mais típica, o que sugere que esta seja uma assinatura de uma origem a partir de fusão parcial de rochas básicas (meta-básicas) sob pressões que permitem a presença de granada como fase residual estável (Schnetzer e Philpotts, 1970; Jahn e Sun, 1979; Gromet e Silver, 1983; Taylor e McLennan, 1985).

Infelizmente, devido às limitações analíticas existentes antes da década de 2010 e/ou às dificuldades de se obter dados quantitativos para elementos traços em vidros experimentais, devido as suas áreas de ocorrência nas cápsulas experimentais serem em geral muito diminutas, particularmente para taxas de fusão inferiores a ca. 30-40 % em volume, poucos são os trabalhos experimentais que apresentam dados deste tipo.

Xiong *et al.* (2006) discutem características de elementos traço em fusões parciais de rochas meta-básicas sob 1000-2500 MPa e 900-1100 °C, em experimentos de 43 a 123 horas. Os autores analisaram um total de 27 elementos traço por LA-ICP-MS nos materiais de partida e na fusão produzida, obtendo razões os padrões e as razões entre elementos traços mais relevantes. Observaram, entre outros, que as ambas as razões Sr/Y e Zr/Hf das fusões que coexistem com anfibólio residual re-equilibrado são maiores que as encontradas na amostra original; por outro lado, as razões Zr/Hf nos fundidos parciais que coexistem com outras associações minerais não apresentaram mudanças significativas com respeito ao material de partida, mostrando que o anfibólio é a única fase que tem a habilidade de fracionar Zr em relação ao Hf sob condições experimentais. Adicionalmente verificaram que as razões Nb/Ta permaneceram praticamente inalteradas em diversos experimentos, mostrando que anfibólio, granada e clinopiroxênio não fracionam significativamente estas razões durante os processos de fusão. Anomalias Nb-Ta negativas nos fundidos parciais que coexistem com anfibólio, junto a um leve enriquecimento de elementos de raios iônicos grandes (LILEs) e um leve empobrecimento em ETRP, nos fundidos com anfibólio residual, as duas primeiras características similares as observadas em fundidos em equilíbrio com anfibólio + granada + clinopiroxênio, mas estes últimos apresentam, contrariamente uma forte empobrecimento em ETRP, atribuído a presença de granada residual.

Zhang *et al.* (2013) por sua vez determinaram as razões Sr/Y e (La/Yb)_N e encontraram tendências sistemáticas bem marcadas de partição desses elementos com o aumento/diminuição da temperatura; compararam também as razões obtidas nos vidros pela fusão por desidratação de um anfibolito a 12 Kbar com as razões equivalentes de suítes TTG do arqueano inferior. Concluíram que os resultados experimentais obtidos sob 900 °C são mais consistentes com a média composicional dos TTG mais ricos em Al do início do arqueano, tal como reportada por (Condie, 2005) e representada na Figura 3.15.

Figura 3.15. Razões entre elementos traços modelados a partir da função parcial de um anfibolito a 12 Kbar (1200 MPa) e várias temperaturas. (a) Sr vs Sr/Y. (b) Yb_N vs (La/Yb)_N. (c) Sr/Y vs (La/Yb)_N. Notar que os dados representativos de fusões sob 900 °C são mais consistente com TTGs ricos em Al do Arqueano inferior.

Embora tenham sido tiradas boas conclusões desses trabalhos, a verificação do comportamento dos ETR abordada a partir de trabalhos experimentais ainda é pobre e merece atenção especial por serem especialmente carregados nas fases minerais acessórias das rochas naturais.

CAPÍTULO IV

4. CARACTERIZAÇÃO PETROGRÁFICA E GEOQUÍMICA DA AMOSTRA DE PARTIDA: O ANFIBOLITO PIRACAIA

As características geológicas, petrográficas e geoquímicas principais da amostra natural de anfibolito utilizada nos experimentos são descritas e exploradas a seguir. Embora os constituintes essenciais de anfibolitos como o coletado sejam tipicamente plagioclásio e anfibólio cálcico (hornblenda), detalhes mineralógicos adicionais, assim como dados geoquímicos adequados, são necessários para substanciar os experimentos e os resultados obtidos. Os resultados obtidos permitiram, além de caracterizar em detalhe a mineralogia, petrografia, deduzir sua origem ortoderivada e estimar as condições P-T do pico metamórfico, utilizando-se dos métodos discutidos no Capítulo II.

4.1. Petrografia e determinações modais

A rocha estudada (BPs-06, Figura 4.1) é relativamente densa e apresenta algum bandamento composicional variado, com bandas de espessuras milimétricas a centimétricas, caracterizadas pelo predomínio de plagioclásio. Os contatos entre as bandas são em geral difusos em detalhe e o bandamento, de forma geral, imprime certo aspecto migmatítico à rocha (ver Capítulo II), compatível com a natureza migmatítica dos gnaisses predominantes na área de coleta.

Em geral, as amostras coletadas apresentam coloração cinza escura a verde escura dominante e granulação média. Bandas mais espessas com texturas nematoblásticas dadas pela orientação de cristais de anfibólio se intercalam com bandas mais finas, de granulação fina a média, neossomáticas, com texturas granoblásticas em que predominam minerais félsicos. A amostra BPs-06 corresponde a mais homogênea obtida e, neste trabalho, foi dada especial atenção às frações mais máficas desta rocha. Visualmente, a moda da rocha é constituída por 42 % (vol.) de anfibólio, 40% de plagioclásio, 8% de biotita, 5% de quartzo, 4% de epídoto e 1% de sulfetos.

Figura 4.1. Imagem de superfície serrada da amostra de mão do anfibolito do Complexo Piracaiá. Observar leitos irregulares claros, neossomáticos, pouco espessos constituídos essencialmente por minerais félsicos, provavelmente originados por fusão parcial.

Ao microscópio, a rocha é equigranular, com granulação média. A textura granoblástica é dominante, acompanhada pela textura nematoblástica dada pela orientação de cristais de hornblenda prismáticos. Uma característica comum observada, é a ocorrência de venulações submilimétricas que cortam a rocha e são preenchidas por minerais de alteração como epídoto, filossilicatos e quartzo recristalizado.

Os minerais máficos essenciais são anfibólio cálcico, do grupo da hornblenda, dominante e biotita; entre os félsicos, o plagioclásio é dominante, seguido por quartzo e feldspato potássico (microclínio), este último em quantidades mais diminutas. Apatita, titanita, allanita e zircão são os minerais acessórios, enquanto epídoto e clorita são os minerais de alteração típicos. Os dados modais obtidos através de contagem de pontos são apresentados na Tabela 4.1 e a rocha é classificada como quartzo-biotita-anfibolito.

Tabela 4.1. Proporções modais (% em volume) do anfibólito do Complexo Piracaia (M: conteúdo em minerais máficos).

	1 ^a contagem	2 ^a contagem	3 ^a contagem	4 ^a contagem	Média	Desvio padrão
Anfibólio	37,6	43,0	46,0	44,8	43,9	2,6
Plagioclásio	46,8	43,8	42,3	43,3	43,6	1,4
Biotita	6,8	6,4	5,5	5,9	6,2	0,5
Quartzo	7,6	5,0	4,1	3,9	4,6	1,2
Microclínio	tr	tr	tr	tr	tr	-
Titanita	0,4	0,6	0,9	0,8	0,7	0,2
Opacos	0,0	0,4	0,5	0,5	0,5	0,2
Epídoto	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	0,1
Apatita	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1
Clorita	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
M	45,6	51,2	53,6	52,8	52,0	2,6

Em geral os contatos entre as fases minerais podem ser retilíneos, mas prevalecem os contatos mais irregulares ou curvilineares. É interessante observar que em todas as porções da rocha com hornblenda bem desenvolvida, observam-se cristais de plagioclásio e quartzo associados nos contatos entre os cristais de hornblenda. Nestes, observam-se porções alongadas e filetes de quartzo e plagioclásio intersticiais, eventualmente sugerindo alguma fusão parcial local. Alguns aspectos mineralógicos e texturais típicos do anfibólito são documentados nas fotomicrografias reunidas na Figura 4.2 e descritos brevemente a seguir.

A anfibólio apresenta-se desde xeno- a idioblástico com hábitos prismáticos que imprimem uma certa orientação à rocha. Os cristais têm granulação fina a média e encontram-se regularmente distribuídos nas porções mais máficas. Correspondem opticamente a uma hornblenda, com ângulos de extinção entre 17-23° e forte pleocroísmo em tonalidades verde parda (γ), verde oliva (β) e amarelo amarronzado (α); alguns apresentam leve zoneamento de cores. As inclusões mais comuns são de quartzo, plagioclásio, titanita e allanita. A alteração mais comum é para clorita.

A biotita é bem subordinada em relação ao anfibólio (Tabela 4.1) e ocorre em duas gerações texturais bem distintas. A primeira, tipicamente metamórfica, é constituída por cristais mais abundantes e melhor desenvolvidos, subidioblásticos a idioblásticos, com granulação média (ca. 1 mm); que ocorrem isolados ou em agregados de diversos cristais maiores e, por vezes, como palhetas menores, na borda ou preenchendo planos de clivagem de cristais e hornblenda. Em geral os cristais maiores estão orientados concordantemente com a orientação geral da rocha e podem localmente imprimir um aspecto mais granolepidoblástico à textura. O pleocroísmo, forte, é marcado por cores amarelo claro (γ), amarelo amarronzado (β) e marrom esverdeado escuro (α). Inclusões são relativamente raras. Halos pleocróicos aparecem

no entorno de inclusões de zircão e allanita. A segunda geração de biotita está relacionada aos veios de alteração e será descrita adiante.

O plagioclásio apresenta granulação mais variável, observando-se desde cristais bem desenvolvidos, maiores (1-4 mm) até cristais mais diminutos, intersticiais, associados à quartzo, que são sub- a idioblásticos e xenoblásticos, respectivamente. Os ângulos de extinção medidos na zona [010] indicam teores da molécula anortítica entre 20 e 25%, correspondentes ao oligoclásio. Quando geminado, segundo a Lei da Albita, observa-se que a extinção é algo ondulante e as lamelas de geminação encontram-se algo encurvadas, indicando deformação em estado mais plástico. Contem inclusões de apatita, allanita e zircão. Alteração é apenas incipiente e dominada por sericitização; saussuritização é relativamente rara.

O quartzo também aparece na forma de duas gerações: a primeira mais tipicamente metamórfica, é constituída por cristais com dimensões próximas a 0,5 mm, regularmente distribuídos na rocha, em geral intersticiais a hornblenda e/ou plagioclásio. Os cristais mais desenvolvidos mostram extinção ondulante. Cristais mais diminutos aparecem associados a plagioclásio, intersticialmente ao anfibólio. A segunda geração está associada aos veios de alteração hidrotermal e será descrita adiante. Feldspato potássico, microclínio, ocorre em pequenas quantidades, em dimensões inferiores a 0,2 mm. São xenoblásticos, intersticiais e exibem a típica geminação em grade. Lamelas de exsolução são diminutas e relativamente raras.

Entre os minerais acessórios, a titanita ocorre esparçamente como cristais idioblásticos de hábitos tendendo a prismáticos e dimensões em geral inferiores a 0,15 mm. Aparece como cristais isolados, por vezes entre os contatos ou no entorno de cristais de hornblenda; localmente aparece como grupos de poucos cristais. O pleocroísmo é leve, com tonalidades de amarelo a rosa pálidos. Allanita ocorre em cristais sub- a idioblásticos com dimensões inferiores a 0,1 mm; apresenta-se em geral metamítica e com colorações que variam desde o amarelo-amarronzado até amarelo pálido, quase incolor, com leve pleocroísmo. É interessante observar que em geral os cristais maiores, isolados, apresentam evidências menos acentuadas de metamictização, quando comparados com os cristais que aparecem como inclusões. Apatita (0,05 – 0,10 mm) aparece como cristais idioblásticos, prismáticos a aciculares, regularmente distribuídos. Zircão, idioblástico, aparece como cristais diminutos regularmente distribuídos e em geral inclusos nas fases essenciais.

Minerais opacos são relativamente raros a aparecem regularmente distribuídos, com dimensões de ca. 0,25 mm, ou menores (< 0,10 mm) quando na forma de inclusões

nas fases mais abundantes; quando inclusos em biotita geram um halo de oxidação laranja-amarronzado. Sob luz refletida, observa-se que o mineral opaco mais abundante é a pirita, mais tipicamente associada à biotita e anfibólio, na forma de cristais idióblásticos e também como massas cristalinas xenoblásticas. Apresenta cor branca amarelada e forte reflectância. Calcopirita ocorre em menor frequência, como agregados de cristais xenoblásticos micrométricos. Apresenta-se com coloração amarelo-latão, média reflectância e é fracamente anisotrópica. Vale a pena destacar a ausência de óxidos de Fe-Ti, magnetita e ilmenita, relativamente incomum neste tipo de rocha.

Venulações mais tardias, geradas em ambientes mais rúpteis, cortam o anfibolito e evidenciam eventos pós-metamórficos de alteração hidrotermal. O mineral mais típico encontrado é o epídoto que aparece com granulação fina, com cristais poucas vezes maiores de 0,5 mm. Aparece em agregados de cristais que conferem uma textura localmente de aspecto granoblástico, como cristais melhor formados associados à biotita de segunda geração. Nas regiões da rocha principal próximas aos veios são observados, por vezes, agregados bem desenvolvidos de epídoto fino no entorno das fases minerais primárias. Cristais de clinozoisita, distintos pela sua menor birrefringência, são encontrados ocasionalmente. A biotita de segunda geração está associada ao epídoto e a quartzo. Apresenta dimensões médias de 0,4-0,5 mm e os grãos em geral aparecem com formas mais irregulares, orientados de acordo com a direção dos veios hospedeiros e o pleocroísmo é bem distinto, com tonalidades de marrom esverdeado (γ), amarelo amarronzado (β) e marrom amarelado escuro (α). Nestes veios, o quartzo apresenta dimensões inferiores a 0,35 mm, extinção em geral normal e aparece como cristais isolados, associados à epídoto e biotita ou formando grupos de vários cristais com contatos interlobados.

Além de sericita, que altera plagioclásio, clorita aparece como cristais (<0,1 mm) com formas irregulares normalmente como alteração direta, particularmente nas bordas, de hornblenda, mas localmente associada a algum epídoto. Apresenta-se pleocróica em tonalidades de verde oliva a incoloro, e cor de birrefringência anômala cinza-azulada.

4.2. Quantificação de fases minerais pelo Método de Rietveld e comparações

A quantificação modal através do método de Rietveld foi efetuada para aferir os resultados obtidos por contagem normal ao microscópio petrográfico, particularmente porque rochas com estruturas orientadas como a analisada podem apresentar problemas nas modas computadas ao microscópio em dependência do corte representado pela seção delgada-polida.

O difratograma de raios X coletado para a amostra é apresentado na Figura 4.4, no qual destacam-se também os picos de difração das fases minerais formadoras da rocha. Os dados de química mineral foram utilizados para selecionar os melhores padrões nos bancos de dados difratométricos de referência. Na análise de difratogramas deste tipo, os procedimentos para refinamentos quantitativos envolvem alguns fatores limitantes e os principais problemas decorrem de interferências espectrais e do grau de superposição entre os picos interferentes que, em menor ou maior grau, refletem os resultados das análises tanto qualitativa quanto quantitativa das fases (e.g., Young, 1993).

Em rochas como a examinada, as principais interferências ocorrem entre quartzo e biotita, envolvendo os picos correspondentes aos planos com índices de Miller (110), que representam uma intensidade relativa de 100% e (003) com intensidade relativa de 20%. Dificuldades adicionais aparecem na série dos plagioclásios, devido as respostas espectrais similares para alguns dos planos cristalinos na série de solução sólida. Adicionalmente, fases amorfizadas, como alguns acessórios portadores de U e/ou Th, caso mais importante de allanita, não podem ser quantificadas pois os processos metamórficos acarretam destruição progressiva da estrutura cristalina.

Após o processo de refinamento dos dados difratométricos, efetuado de acordo com os procedimentos detalhados no Capítulo II, obteve-se um valor de 6,81 para o parâmetro estatístico GOF (*Goodness Of Fit*), valor que indica que o resultado do refinamento pode ser considerado muito bom (Young, 1993).

Figura 4.2. Imagens fotomicrográficas do anfibolito do Complexo Piracai (Amostra BPs-06). Imagens sob luz plano polarizada transmitida, exceto onde indicado **d)**; abreviações: Hbl = hornblenda; Pl = plagioclásio; Bt = biotita; Qtz = quartzo; Ep = epídoto; Ap = apatita; Aln = allanita; Op = mineral opaco; py = pirita. **a)** Hornblenda idioblástica com inclusões de plagioclásio próximas às bordas do cristal e biotita associada com epídoto na zona central do cristal; **b)** Cristal de hornblenda com inclusão irregular de plagioclásio; observar zonamento do anfibólio próximo à inclusão, sugerindo uma reação; **c)** Cristal de biotita subidioblástico, com halo de alteração ao redor de inclusão de mineral opaco e inclusão de allanita zonada, com núcleo metamórfico; **d)** fino agregado de pirita xenoblástica associado à biotita sob luz refletida **e)** cristal subidioblástico de plagioclásio com geminação da Lei de Albita com lamelas levemente encurvadas; **f)** Cristal sub-idioblástico de plagioclásio com sericitização levemente cortado por veio de epídoto tardio.

Figura 4.3. Cont. Abreviações adicionais: Tit = titanita; Chl = clorita; Kfs = feldspato potássico; Cpy = calcopirita. a) Cristais idioblásticos de titanita em agregados associados à hornblenda; b) Cristal idioblástico de titanita bem desenvolvido, com geminação lamelar; c) Allanita idioblástica, zonada e metamítica, intersticial a cristais bem desenvolvidos, idioblásticos, de hornblenda; d) Cristal xenoblástico de microclínio intersticial à anfíbólio e plagioclásio. Polarizadores cruzados; e) venulação tardia, com principalmente epidoto, fisossilicatos e quartzo; f) Pirita hipidioblástica em contato com hornblenda (cinza claro) e plagioclásio (cinza escuro) e calcopirita de idioblástica inclusa em plagioclásio e hornblenda. Luz refletida.

Os resultados finais obtidos, expressos em ambas as proporções em peso e volumétrica, são apresentados na Tabela 4.2 Merece ser destacado que, conforme descrito no Capítulo II, o limite de detecção da difratometria de raios X é da ordem de 1 %vol.; valores abaixo deste valor podem acarretar em superestimação ou subestimação das quantidades reais de uma fase mineral na amostra. Na mesma tabela os dados modais obtidos, após conversão de % em peso para % em volume são comparados com os dados convencionais obtidos, mostrando em geral concordância muito boa para plagioclásio, anfibólio e quartzo e algo inferior para flogopita.

Os minerais acessórios, por outro lado, mostram problemas já que se encontram em quantidades próximas ou abaixo do limite de detecção da técnica; a clorita, mineral de alteração tardia, pode ser computada porque apresenta pico característico em ca. 12,5 (2 θ), livre de interferências; entretanto, o erro percentual de 50% entre os estimados pelas duas técnicas é muito alto.

Tabela 4.2. Resultados da análise modal quantitativa pelo método de Rietveld e erros percentuais em relação à quantificação modal convencional ao microscópio.

Fase Mineral	Contagem modal	Quantificação DRX	
	%Vol	%Vol ¹	% Erro
Félsicos			
Andesina	43,3	44,45	2,656
Quartzo	3,9	3,87	0,769
Máficos			
Flogopita	5,9	4,84	17,966
Pargasita	44,8	46,54	3,884
Acessórios			
Titanita	0,8	-	-
Pirita	0,5	-	-
Apatita	0,3	-	-
Epídoto	0,3	-	-
Clorita	0,2	0,30	50
Total	100	100	

¹ Cálculo considerando as densidades de Deer et al. (1992)

Figura 4.4. Difratomogramas observado e calculado (superior) da amostra BPs-06 e diagrama de subtração resultante (inferior). A janela no diagrama superior apresenta um detalha do intervalo A do difratograma, em que se ressaltam os perfis de picos difratométricos que contribuem na curva calculada e os picos com maior intensidade (100%) das fases minerais mais importantes.

4.3. Geoquímica de rocha total

Os dados geoquímicos (elementos maiores, menores e traços, incluindo elementos terras raras) são apresentados e discutidos a seguir. Para facilitar e encorpar a discussão, são reunidos também diversos dados relativos à geoquímica de anfibolitos apresentados previamente por outros autores para regiões vizinhas, com destaque para os trabalhos de Oliveira *et al.* (1987, 2004), Souza (2001), Lazarini (2008) e Sauerbronn *et al.* (2013). É importante lembrar que alguns dos dados mais antigos podem apresentar algumas discrepâncias com os mais modernos, devido principalmente às dificuldades laboratoriais da época para quantificação química de rochas.

Além da caracterização geral da amostra estudada, são apresentadas e discutidas evidências geoquímicas que permitem inferir tipos de protólitos e ambientes de formação já que anfibolitos são rochas relativamente comuns, que podem ser originadas alternativamente de protólitos ígneos (rochas básico-intermediárias) como de protólitos sedimentares com contribuições pelíticas e químicas. Assim, conhecer a sua fonte é passo importante fundamental para interpretações regionais

4.3.1. Elementos maiores e menores

Dados para elementos maiores e a respectiva norma CIPW do quartzo-biotita-anfibolito estudado são apresentados na Tabela 4.3.

Comparações simples entre a amostra BPs-06 e os dados disponibilizados pelos autores acima referidos expressos em teores em óxidos dos principais elementos e Lol são representados na forma de diagramas de barras na Figura 4.5 Esta figura mostra que a amostra examinada, comparativamente as demais, é mais rica em Na₂O e apresenta valores entre os mais altos de Al₂O₃ e baixos de Fe₂O₃^T, MnO, MgO e CaO; as diferenças nos demais óxidos são relativamente pequenas e estes encontram-se nos intervalos definidos para todo o conjunto de dados. Por outro lado, é importante notar que o conteúdo normativo da molécula anortítica do plagioclásio na amostra BPs-06 é significativamente inferior ao reportado para as amostras comparadas e que estas apresentam conteúdos significativos óxidos de Fe-Ti, particularmente ilmenita, o que não ocorre na amostra estudada. Naturalmente, o teor de anortita de plagioclásio guarda correlação com o grau metamórfico (*e.g.*, Engel e Engel, 1962; Moody *et al.*, 1983) o que poderia sugerir que a amostra BPS-06 é representativa de condições metamórficas algo mais brandas.

Tabela 4.3. Análises químicas (elementos maiores e menores)* e norma CIPW do anfibolito BPs-06

SiO₂	53,19
TiO₂	0,78
Al₂O₃	15,63
Fe₂O₃	9,26
MnO	0,15
MgO	5,70
CaO	7,87
Na₂O	4,05
K₂O	1,28
P₂O₅	0,10
Lol	1,30
Total	99,31
Minerais normativos	
Qtz	2,65
Or	7,74
Ab	35,12
An	21,21
Di	14,25
Hy	9,88
Ap	0,25
Ilm	1,52
Mag	7,38

*Concentrações dos óxidos e minerais normativos são em % em peso; Lol = perda ao fogo.

Evidências geológicas e petrográficas apresentadas, entre outros, por Oliveira et al. (1987) permitiram aos autores sugerir uma origem ígnea para o protólito das rochas anfibolíticas regionais. Além destas evidências, alguns parâmetros geoquímicos têm sido usados sistematicamente com sucesso para contrastar anfibolitos cujos protólitos foram de origem ígnea dos equivalentes de origem sedimentar (*e.g.*, Winchester et al., 1980; Peloggia e Figueiredo, 1991). Na Figura 4.6 são apresentados os diagramas propostos por estes autores, os quais consideram como parâmetros relevantes as relações entre FeO^T e TiO₂ e entre Zr/TiO₂ e Ni, respectivamente.

Figura 4.5. Diagramas de barras ilustrando os intervalos dos teores dos principais óxidos em (% peso) de anfibolitos regionais em comparação com a amostra BPs-06.

Figura 4.6. Representação da amostra BPs-06 e de anfibolitos regionais nos diagramas FeO vs TiO_2 (% em peso, Peloggia e Figueiredo, 1991) e Zr/TiO_2 (em ppm, Winchester et al., 1980). Notar a afinidade ortoderivada da amostra estudada, bem como de praticamente todas as amostras do conjunto considerado.

Do ponto de vista normativo, a amostra BPs-06 é supersaturada, apresentando hiperstênio e quartzo normativos e uma das que apresenta maior índice de saturação em alumina, com um valor $A/CNK = 0,695$, em um intervalo entre ca. 0,5 e 0,8.

A afinidade geoquímica do protólito ígneo inferido com as séries magmáticas básico-intermediárias típicas pode ser inferida, grosso modo, a partir de diagramas específicos. Assim, de acordo com os parâmetros propostos por Irvine e Baragar (1971) e Jensen (1976) a amostra BPs-06 apresenta caráter cálcio-alcálico (ou de “alto Al”, cf. Figura 4.7 e, neste particular, contrasta com as demais amostras, as quais apresentam assinaturas toleíticas mais típicas. Isto se deve, em grande parte, aos teores mais elevados de Al_2O_3 e menores de $Fe_2O_3^T$, embora, no primeiro caso, o conteúdo determinado encontra-se bem próximo aos valores limites entre as duas séries (aprox. 16 % em peso de óxido).

Em ambos os diagramas TAS (Na_2O+K_2O vs SiO_2 , em % em peso, (Le BAS *et al*, 1986) e $R1$ vs $R2$ [$R1 = 6Ca + 2Mg + Al$, $R2 = 4Si - 11(Na+K) - 2(Fe+Ti)$, em milications, De La Roche *et al.*, 1980], não representados neste trabalho, a amostra BPs-06 corresponde a um basalto andesítico, enquanto as amostras regionais correspondem em parte a basaltos andesíticos, em parte a basaltos no primeiro diagrama e em parte a basaltos andesíticos e em parte a toleitos típicos no segundo.

Figura 4.7. Diagramas de classificação geoquímica para rochas básicas e ultrabásicas com representação da amostra BPs-06 e dos anfibolitos regionais. A: diagrama AFM de Irvine e Baragar (1971); B: diagrama Al-(Fe+Ti)-Mg de Jensen (1976). Notar caráter mais tipicamente cálcio-alcálico da amostra selecionada em comparação com os anfibolitos regionais compilados.

4.3.2. Elementos traços e elementos terras raras (ETRs)

Os elementos traços quantificados para a amostra BPs-06 são reportados na Tabela 4.4 Estes dados são importantes para caracterizar a amostra problema, bem como para permitir comparações com dados disponíveis para as ocorrências regionais similares. Na literatura convencional, elementos traços e parâmetros geoquímicos deles extraídos têm sido referências para a identificação de ambientes de formação dos protólitos básico-intermediários - assumindo-se que alguns elementos tenham comportamento imóvel em escala de rocha total durante os processos metamórficos - por meio dos denominados diagramas discriminantes (e.g., Rollinson, 1993). Entretanto, estas inferências devem ser consideradas com alguma cautela e apenas como uma primeira aproximação e, de fato, a maior utilidade deste tipo de diagramas está na análise comparativa de conjuntos de dados.

Tabela 4.4. Teores de elementos traços da amostra BPs-06 (teores em $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Li	44,2	La	14,2	F	944
Be	1,38	Ce	35,1	Cl	< 500
Sc	27,6	Pr	4,59	S	< 550
V	131	Nd	20,4		
Cr	115	Sm	4,77		
Co	36,4	Eu	1,21		
Ni	74,2	Gd	4,63		
Cu	69,2	Tb	0,81		
Zn	105	Dy	4,90		
Ga	19,8	Ho	0,95		
Rb	29,7	Er	2,78		
Sr	390	Tm	0,38		
Y	27,2	Yb	2,68		
Zr	78,2	Lu	0,38		
Nb	4,81	Hf	2,57		
Mo	0,93	Ta	0,51		
Cd	0,14	W	0,83		
Sn	2,28	Pb	15,7		
Sb	0,05	Bi	0,14		
Cs	0,86	Th	1,11		
Ba	203	U	0,79		

Dois destes diagramas são apresentados na Figura 4.8. O primeiro deles (Figura 4.8A) foi proposto originalmente por Pearce (1975) para diferenciar rochas basálticas relacionadas a processos de subducção em arcos de ilha das típicas das dorsais meso-oceânicas (MORB), por meio das concentrações de Ti (HFSE) e Cr (elemento traço de transição compatível), com base no fato de que basaltos típicos de dorsais oceânicas (MORB) são comparativamente mais ricos nestes elementos. Observa-se no diagrama que, a execução de duas amostras do conjunto regional, elas e a amostra BPs-02, apresentam concentrações de ambos elementos mais compatíveis com as observadas

em ambientes MORB. No diagrama seguinte (Figura 4.8B), apresenta-se o diagrama ternário relacionando os parâmetros Zr, Ti/100 e Y*3, conforme proposto por Pearce e Cann (1973). O espalhamento dos dados regionais é notável, mas novamente a amostra BPs-06 plota no campo mais típico dos ambientes MORB.

Figura 4.8. Diagramas de classificação de ambientes tectônicos para anfíbolitos. A de Pearce (1975) e B Pearce e Cann (1973). A: basaltos toleitos de arco de ilha; B: basaltos de dorsais oceânicas; C: basaltos cálcio-alcálinos de margens ativas e D: basaltos intraplaca.

Diagramas multielementares não são apresentados por não haver dados de diversos elementos traços para os anfibolitos regionais. Na Figura 4.9 são apresentados os padrões para os elementos terras raras para algumas amostras com dados disponíveis e para a amostra BPs-06, bem como os padrões médios típicos para basaltos de diversos ambientes tectônicos e para o manto primitivo normalizados ao condrito de McDonough e Sun (1995). A média de enriquecimento em ETRs para as amostras regionais consideradas é perto de 10 vezes superior ao padrão condritico, tanto para as terras raras leves quanto para as pesadas, o que segundo Nicholls e Harris (1980) é normal para rochas de afinidade toleítica, mas no caso da amostra BPs-06 é até 60 vezes o padrão condritico para as terras raras leves, o que caracterizaria um padrão relativamente enriquecido; adicionalmente observa-se uma leve anomalia negativa de Eu. Uma possível explicação estaria na presença de allanita, mineral que concentra ETRLs na amostra estudada e não nas demais.

A comparação dos padrões médios para os ambientes de ilhas oceânicas (OIB), dorsais oceânicas (MORB) e manto primitivo, destaca que as amostras regionais guardam similaridades como os traçados semi-horizontais típicos dos MORBs, enquanto a amostra BPs-06, apresenta assinatura mais próxima de uma variedade relativamente enriquecida em incompatíveis, um E-MORB; tais assinaturas, embora menos frequentes, não são incomuns na crosta. Tal enriquecimento não é necessariamente associado diretamente às características de uma pluma do manto, já que poderia alternativamente representar fenômenos de enriquecimento metassomático na fonte (Donnelly *et al.*, 2014), ou posterior por efeito de metamorfismo regional e migmatização local.

Figura 4.9. Superior: Padrões dos elementos terras raras para amostras regionais e para a amostra BPs-06. Inferior: médias para basaltos de Ilhas oceânicas, dorsais oceânicas e tipos enriquecidos de dorsais oceânicas. Normalização segundo McDonough e Sun (1995).

4.4. Química mineral

Dados pontuais quantitativos foram obtidos para anfibólio, plagioclásio, biotita e epidoto. Os resultados obtidos, expressos em % em peso de óxidos, fórmulas estruturais e componentes moleculares quando pertinentes, são apresentados na Tabela 4.6, Tabela 4.7, Tabela 4.8 e Tabela 4.9., respectivamente. Os minerais acessórios foram caracterizados apenas com espectros de dispersão de energia (EDS). Estes dados são discutidos a seguir.

4.4.1. Anfibólios

Os anfibólios da amostra BPs-06 são cálcicos, com valores ^BNa e $^B(\text{Ca}+\text{Na})$ inferiores a 0,2 cpfu (cations por fórmula unitária) e superiores a 1,75 cpfu, respectivamente (Leake, 1978). A sua natureza cálcica aparece também claramente na

obediência das inequações ${}^B(\text{Ca} + \Sigma \text{M}^{2+}) / \Sigma \text{B} \geq 0,75$ e ${}^B\text{Ca} / \Sigma \text{B} \geq {}^B\Sigma \text{M}^{2+} / \Sigma \text{B}$ (cf. Hawthorne *et al.*, 2012), que permitem classificá-los no diagrama da Figura 4.10 por eles sugerida e recomendada pela IMA.

Utilizando-se desta nomenclatura, os anfibólios constituem dois grupos principais, caracterizados por cinco membros finais distintos, como segue (ver também Figura 4.10):

- Pargasita, $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- Pargasita potássica, $\text{KCa}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- Magnésio-hastingsita, $\text{NaCa}_2(\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+})(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- Magnésio-hornblenda, $\square\text{Ca}_2(\text{Mg}_4\text{Al})(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- Magnésio-ferri-hornblenda, $\square\text{Ca}_2(\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+})(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

entre os quais a pargasita e a magnésio-ferri-hornblenda são os mais típicos. Apenas um ponto analítico corresponde à pargasita potássica, com teor em K_2O superior a 2 % em peso, o qual corresponde a um cristal diminuto em contato com biotita. Na Tabela 4.6 observa-se, entretanto, que o fechamento analítico é relativamente baixo, sugerindo possível problema analítico ou de contaminação pela biotita adjacente.

Figura 4.10. Classificação dos anfibólios cálcicos primários no diagrama ${}^C(\text{Al}+\text{Fe}^{3+}+2\text{Ti})$ vs ${}^A(\text{Na}+\text{K}+2\text{Ca})$ de Hawthorne *et al.*, 2012

Os anfibólios apresentam valores $X_{Mg} [=Mg/(Fe+Mg)]$ entre 0,509 e 0,618, observando-se que as bordas dos cristais são levemente mais ricas em Fe^{3+} , o que leva a ocorrência da denominada magnésio-ferri-hornblenda, especialmente nas bordas de pargasita, mas também presente sobre cristais de magnésio-hornblenda e sobre cristais de magnésio-hastingsita, este último caso exemplificado na Figura 4.11.

Figura 4.11. Imagem de elétrons retroespalhados (BSE), destacando zonamento de anfibólio na amostra BPs-06, com núcleos mais claros de magnésio-hastingsita (1) e bordas mais escuras de magnésio-ferri-hornblenda (2).

Na Figura 4.12, evidencia-se uma tendência quase que perfeitamente linear e, como esperado, inversamente proporcional entre os conteúdos catiônicos de Al^T e Si na fórmula estrutural, muito próxima à unidade, indicando que nestes anfibólios o Al está inserido essencialmente nos sítios tetraédricos (*cf.* Tabela 4.5).

Figura 4.12. Diagrama ilustrando a correlação entre Al^T e Si na fórmula estrutural dos anfibólios da amostra BPs-06. Notar excelente correlação negativa, próxima à unidade.

4.4.2. Plagioclásio

O plagioclásio presente na amostra BPs-06 (Tabela 4.7) é composicionalmente bem homogêneo e corresponde ao oligoclásio intermediário a cálcico ($An_{20}-An_{25}$). Os conteúdos na molécula de ortoclásio situam-se no intervalo entre 0,6 e 3,8 e os teores em SrO e BaO são baixos, frequentemente próximos ou abaixo do limite de detecção ($< 0,17$ e $< 0,09$, respectivamente).

As composições obtidas são representadas no diagrama ternário Ab-An-Or na Figura 4.13.

Figura 4.13. Classificação do plagioclásio primário no diagrama Ab-An-Or (proporções moleculares).

4.4.3. Biotita

As biotitas analisadas são classificadas como flogopita (Figura 4.14), com valores de X_{Mg} no intervalo entre 0,53 e 0,60, intervalo muito similar ao encontrado para os anfibólios (*cf.* item anterior). Na fórmula estrutural da mica, o Al aparece preferencialmente concentrado no sítio tetraédrico (*cf.* Tabela 4.6).

Merece ser destacado que os cristais associados aos veios tardios com epídoto (Figura 4.15) apresentam valores de Al^{VI} sutilmente maiores em relação aos da flogopita da rocha, como destacado na Figura 4.14B.

Figura 4.14. Classificação de micas da amostra BPs-06 em diagramas $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ vs Al^{VI} (Deer et al., 2008). Em B, detalhe ilustrando os valores mais elevados de ^{VI}Al dos cristais associados aos veios de epídoto.

No diagrama ternário sugerido por Nachit *et al.* (2005), não apresentado neste trabalho, as composições dos cristais da geração dominante na rocha plotam no campo das micas re-equilibradas.

Figura 4.15. Imagem de elétrons retro-espalhados de cristais de biotita neoformados presentes nos veios de alteração hidrotermal (cristais idiomórficos algo mais claros de epídoto, quartzo em preto e sulfetos mais claros).

4.4.4. Epídoto

Composições pontuais representativas obtidas para o epídoto presente nos veios tardios que cortam a rocha principal são apresentadas na Tabela 4.9. O aspecto mais relevante dos dados obtidos é o conteúdo de Al nos sítios M, superior a 75%, indicando o amplo predomínio da molécula aluminosa em detrimento da molécula férrica (pistacita), fato perfeitamente compatível com uma origem hidrotermal.

4.4.5. Minerais acessórios

As fases acessórias foram identificadas em parte ao microscópio petrográfico e, em parte, através de análise qualitativa de espectros de dispersão de energia (EDS) obtidos durante o imageamento eletrônico da amostra.

Parte dos resultados obtidos, para os minerais relativamente mais abundantes, é representada na Figura 4.16.

Figura 4.16. Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI), destacando os minerais acessórios para os quais foram obtidos espectros EDS, apresentados à direita. A: pirita; B: calcopirita e C: titanita.

4.5. Termobarometria

A determinação das condições de pressão e temperatura em rochas anfibolíticas com a devida precisão não é muito simples, particularmente em condições de metamorfismo de baixo a médio grau, já que são baseadas essencialmente no par plagioclásio-anfibólio. Em graus metamórficos mais elevados, a estabilização de minerais como granada, orto- e clinopiroxênio podem facilitar a tarefa.

Assim, embora haja uma gama de minerais em rochas anfibolíticas em diferentes graus metamórficos, os mais sensíveis indicadores das condições de metamorfismo são os anfibólios, plagioclásios e as fases ricas em titânio (*e.g.*, Laird, 1980; Laird e Albee, 1981). Nos anfibólios os elementos mais susceptíveis a trocas iônicas são Al, Si, Na e Ti (*e.g.*, Leake, 1971) e o teor de Si diminui paralelamente ao aumento dos teores de Al e Ti com o grau metamórfico (*e.g.*, Raase, 1974); paralelamente, aumenta também o componente anortítico no plagioclásio coexistente (*e.g.*, Engel e Engel, 1962; Moody *et al.*, 1983).

Apesar de que mesmo as composições de plagioclásio e hornblenda consideradas individualmente podem dar indicações do grau metamórfico de rochas anfibolíticas em primeira aproximação, o par plagioclásio-hornblenda é mais adequado e tem sido utilizado devido ao fato de que a composição do plagioclásio tende a acompanhar as mudanças no quimismo do anfibólio em condições de equilíbrio, particularmente em relação aos conteúdos em Al. Assim, baseados em calibrações experimentais para as reações:

e

Blundy e Holland (1990) desenvolveram um geotermobarômetro associando o conteúdo de Al^{IV} do anfibólio e a fração molar da albita coexistente em rochas saturadas em sílica, representado pela seguinte equação:

$$T = \frac{0,677P - 48,98 + Y}{-0,0429 - 0,008314 \ln K} \quad \text{Eq. 4.3}$$

em que

$$K = \left(\frac{Si-4}{8-Si} \right) X_{Ab}^{Pl}$$

e P é a pressão (kbar), T é a temperatura (°K), $Y = 0$ ou $Y = 8,06+25,5(1-X_{Ab})^2$, quando $X_{Ab}>0,5$ ou $X_{Ab}<0,5$, respectivamente e Si é o número de átomos na fórmula estrutural do anfibólio.

Este modelo foi em seguida refinado pelos mesmos autores (Holland e Blundy, 1994), considerando a constante de equilíbrio ideal da reação:

na forma

$$T = \frac{78,44 + Y_{Ab-An} - 33,6X_{Na}^{M4} - (66,8 - 2,92P)X_{Al}^{M2} + 78,5X_{Al}^{T1} + 9,4X_{Na}^A}{0,0721 - R \ln \left(\frac{27X_{Na}^{M4}X_{Si}^{T1}X_{An}^{Pl}}{64X_{Ca}^{M4}X_{Al}^{T1}X_{Ab}^{Pl}} \right)} \quad \text{Eq. 4.5}$$

Em que o termo Y_{Ab-An} é dado pela condição de X_{Ab} , assim: se $X_{Ab} > 0,5$ o termo $Y_{Ab-An} = 3$ kJ se não $Y_{Ab-An} = 12(2X_{Ab} - 1) + 3$ kJ, T e P são dados em °K e kbar, respectivamente, e o termo X_i^ϕ denota a fracção molar da espécie ou componente i na fase ou sítio cristaloquímico ϕ . Este modelo tem a vantagem, em relação ao anterior, de poder ser utilizado em paragêneses minerais com quartzo presente ou quartzo ausente.

Em ambos os casos, P e T são variáveis e, naturalmente, quanto melhor forem conhecidas as condições de pressão do equilíbrio entre plagioclásio e anfibólio, melhor serão as determinações de temperatura e vice-versa.

Assim com base no conteúdo de Al^T no anfibólio (cf. Tabela 4.6), estimativas para pressões em uma primeira aproximação, seguindo a formulação de Schmidt (1992), resultam em valores médios próximos a 6 ($\pm 0,6$) kbar, compatíveis com condições metamórficas de pressões médias. A seguir, considerando-se as distintas composições obtidas para anfibólio, foram selecionados cinco pares anfibólio-plagioclásio (seguindo os critérios indicados por Blundy e Holland, 1990) e calculadas as respectivas temperaturas para valores de pressão de 5, 6 e 7 kbar. Os resultados são sumarizados na Tabela 4.5.

Nesta tabela, observa-se que as temperaturas obtidas considerando potássio-pargasita são significativamente inferiores as demais e diferem em valores superiores

aos erros estimados para o método; fato que parece confirmar as suspeitas já destacadas referentes a possíveis problemas analíticos. Nos demais casos, as temperaturas variam no intervalo entre 650 a 715 °C. Considerando-se valores médios de pressão de 6 ($\pm 0,6$) kbar obtidos, as temperaturas esperadas se situam no intervalo entre ca. 660 e 710 (± 25)°C.

Tabela 4.5. Estimativas de temperatura de equilíbrio de metamorfismo para pares anfibólio-plagioclásio do anfibolito BPs-06, de acordo com o modelo de Holland e Blundy (1994).

Pares minerais		Pressão de referência	Temperatura calculada
Anfibólio	Plagioclásio	P (Kbar)	T (°C)
Amp2-1 (Pargasita)	Pl4-2	5	689
		6	696
		7	702
Amp8-2 (Magnésio-hornblenda)	Pl3-2	5	654
		6	658
		7	662
Amp11-3 (Magnésio-ferri-hornblenda)	Pl1-3	5	694
		6	699
		7	704
Amp5-1 (Magnésio-hastingsita)	Pl5-1	5	705
		6	710
		7	716
Amp12-7 (Potássio-pargasita)	Pl2-2	5	627
		6	634
		7	641

Tabela 4.6. Análises químicas pontuais (WDS) representativas de anfibólios e respectivas fórmulas estruturais.

Análises										
Óxido/Ponto	Amp1-1	Amp3-3	Amp6-2	Amp2-2	Ampl8-4	Amp10-4	Amp8-2	Amp11-2	Amp5-1	Amp12-7
SiO₂	42,85	48,57	44,32	43,55	44,06	43,14	47,10	43,96	43,01	43,92
TiO₂	1,48	0,19	1,11	1,49	1,35	1,34	0,98	1,49	1,18	1,14
Cr₂O₃	0,04	0,03	0,02	0,03	-	0,03	0,06	0,01	0,03	0,02
Al₂O₃	11,62	6,92	10,38	11,22	10,90	11,66	8,33	11,34	11,58	10,51
FeO_T	17,10	15,20	16,93	16,35	16,22	17,03	14,32	16,84	17,13	15,99
MnO	0,35	0,33	0,38	0,32	0,34	0,31	0,32	0,34	0,34	0,32
MgO	10,41	13,22	10,94	10,78	11,25	10,46	13,02	10,62	10,65	12,09
NiO	0,03	-	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01
ZnO	0,05	0,04	0,02	-	0,02	0,04	0,02	0,07	0,01	0,05
CaO	11,37	11,93	11,14	11,48	11,48	11,47	11,68	11,54	11,32	9,13
Na₂O	1,40	0,72	1,17	1,31	1,46	1,45	1,05	1,14	1,45	0,64
K₂O	1,31	0,45	1,17	1,20	1,18	1,35	0,73	1,30	1,33	2,48
F	0,03	0,01	0,04	0,04	0,03	0,05	0,03	0,07	0,05	0,07
Cl	0,08	-	0,10	0,05	0,06	0,08	0,03	0,09	0,07	0,07
Total	98,11	97,62	97,75	97,84	98,37	98,44	97,67	98,84	98,16	96,44
O=F,Cl	-0,03	-	-0,04	-0,03	-0,03	-0,04	-0,02	-0,05	-0,04	-0,04
FeO	12,19	11,39	13,34	13,78	13,48	14,20	11,87	13,99	13,45	14,92
Fe₂O₃	5,45	4,24	3,99	2,85	3,05	3,14	2,72	3,16	4,09	1,19
H₂O⁺	1,98	2,05	1,97	1,99	1,99	1,96	2,03	1,96	1,97	1,97
Total	100,61	100,09	100,08	100,08	100,64	100,67	99,96	101,06	100,50	98,49

Continuação Tabela 4.6

Fórmula estrutural

Si	6,35	7,08	6,58	6,48	6,51	6,41	6,89	6,48	6,39	6,63
Al ^{IV}	1,65	0,92	1,42	1,52	1,49	1,59	1,11	1,52	1,61	1,37
Sítio T	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Ti	0,17	0,02	0,12	0,17	0,15	0,15	0,11	0,17	0,13	0,13
Al ^{VI}	0,38	0,27	0,40	0,44	0,41	0,45	0,33	0,45	0,42	0,50
Fe ³⁺	0,61	0,47	0,45	0,32	0,34	0,35	0,30	0,35	0,46	0,14
Mn	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ²⁺	1,51	1,37	1,60	1,67	1,62	1,72	1,41	1,69	1,62	1,50
Mg	2,30	2,87	2,42	2,39	2,48	2,32	2,84	2,33	2,36	2,72
Sítio C	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Mn	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Fe ²⁺	-	0,02	0,06	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,38
Ca	1,81	1,86	1,77	1,83	1,82	1,83	1,83	1,82	1,80	1,48
Na	0,17	0,07	0,12	0,09	0,10	0,09	0,09	0,09	0,11	0,10
Sítio B	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Na	0,24	0,13	0,22	0,29	0,32	0,33	0,21	0,23	0,31	0,09
K	0,25	0,09	0,22	0,23	0,22	0,26	0,14	0,25	0,25	0,48
Sítio A	0,48	0,22	0,44	0,51	0,54	0,58	0,35	0,48	0,57	0,57
O	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
OH	1,97	2,00	1,96	1,97	1,97	1,96	1,98	1,95	1,96	1,95
F	0,01	-	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03
Cl	0,02	-	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
W	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Σ Cations	15,48	15,22	15,44	15,51	15,54	15,58	15,35	15,48	15,56	15,57
Espécie	Mg-ferri-hornblenda	Mg-ferri-hornblenda	Mg-ferri-hornblenda	Pargasita	Pargasita	Pargasita	Magnésio-hornblenda	Magnésio-hornblenda	Magnésio-hastingsita	Pargasita-potássica
#mg	0,520	0,608	0,535	0,540	0,553	0,523	0,618	0,529	0,526	0,574

Tabela 4.7. Análises químicas pontuais (WDS) representativas de plagioclásio e respectivas fórmulas estruturais.

Óxido/Ponto	1-1	1-2	1-3	2-1	2-2	3-1	3-2	3-4	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	5-1	5-2	5-3	5-4	6-1	6-2	6-3
SiO ₂	62,91	62,17	61,51	62,85	62,56	62,91	62,67	63,16	62,25	61,98	62,44	61,68	62,48	61,99	62,64	62,35	62,15	61,81	62,79	61,86
TiO ₂	-	-	-	0,01	0,04	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,01	0,02	-	0,06	0,05	0,02	0,04
Al ₂ O ₃	23,88	23,70	24,65	24,03	24,00	24,15	24,25	23,97	24,19	24,43	24,11	24,67	24,32	24,28	24,34	24,40	24,47	24,54	24,29	24,47
FeO _T	0,28	0,12	0,06	0,12	0,10	0,15	0,07	0,05	0,11	0,12	0,11	0,07	0,04	0,12	0,12	0,10	0,11	0,09	0,03	0,08
MnO	-	0,02	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	0,01	0,01	-	0,01	-	-	0,01	-
MgO	0,07	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO	0,10	0,16	0,15	0,13	0,13	0,09	0,17	0,08	0,07	0,10	0,09	0,12	0,04	0,10	0,08	0,13	0,14	0,08	0,12	0,04
CaO	3,84	4,31	5,24	4,64	4,73	4,62	4,87	4,19	4,83	5,05	4,87	5,41	4,79	4,97	4,84	4,95	4,93	5,20	4,68	5,01
BaO	0,04	0,04	-	0,01	-	-	-	-	0,02	-	-	0,02	0,09	0,06	0,02	0,05	0,04	-	-	0,03
Na ₂ O	8,76	8,78	8,23	8,66	8,48	8,65	8,56	8,91	8,55	8,23	8,27	8,28	8,66	8,04	8,35	8,44	8,23	8,27	8,65	8,38
K ₂ O	0,48	0,15	0,06	0,26	0,18	0,10	0,05	0,07	0,16	0,32	0,39	0,07	0,10	0,65	0,44	0,19	0,40	0,11	0,07	0,15
Total	100,35	99,49	99,91	100,70	100,23	100,67	100,64	100,44	100,18	100,24	100,28	100,34	100,52	100,20	100,87	100,61	100,54	100,16	100,65	100,06
Fórmula estrutural																				
Si	11,094	11,065	10,911	11,054	11,048	11,052	11,023	11,106	11,005	10,960	11,029	10,904	11,006	10,980	11,007	10,983	10,963	10,934	11,034	10,951
Ti	-	-	-	0,001	0,005	-	-	-	-	0,001	-	-	0,001	0,001	0,003	-	0,008	0,007	0,002	0,006
Al	4,963	4,972	5,154	4,981	4,995	5,000	5,027	4,968	5,040	5,092	5,019	5,140	5,049	5,068	5,041	5,066	5,087	5,116	5,031	5,105
Fe ³⁺	0,039	0,017	0,008	0,017	0,014	0,021	0,010	0,007	0,015	0,017	0,015	0,010	0,006	0,017	0,017	0,014	0,015	0,013	0,004	0,011
Sítio T	16,096	16,054	16,073	16,053	16,062	16,074	16,059	16,081	16,060	16,070	16,063	16,054	16,061	16,066	16,067	16,063	16,075	16,070	16,071	16,074
Mn	0,001	0,003	-	-	-	-	-	0,002	-	-	-	0,002	0,001	-	0,002	-	0,001	0,001	0,001	-
Mg	0,018	0,011	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0,010	0,016	0,016	0,013	0,013	0,009	0,017	0,008	0,008	0,011	0,009	0,012	0,004	0,010	0,009	0,013	0,015	0,008	0,012	0,004
Ca	0,726	0,822	0,996	0,874	0,895	0,870	0,918	0,789	0,915	0,957	0,922	1,025	0,904	0,943	0,911	0,934	0,932	0,986	0,881	0,950
Ba	0,003	0,003	-	-	-	-	-	-	0,001	-	-	0,001	0,006	0,004	0,001	0,003	0,003	-	-	0,002
Na	2,995	3,030	2,831	2,953	2,903	2,946	2,919	3,038	2,931	2,822	2,832	2,838	2,958	2,761	2,845	2,883	2,815	2,836	2,947	2,876
K	0,108	0,033	0,015	0,058	0,041	0,023	0,011	0,015	0,036	0,072	0,087	0,016	0,023	0,147	0,098	0,044	0,089	0,024	0,016	0,033
Sítio M	3,860	3,918	3,857	3,899	3,853	3,848	3,865	3,852	3,890	3,862	3,850	3,895	3,896	3,865	3,865	3,877	3,854	3,855	3,857	3,866
Σ Cation	19,956	19,972	19,930	19,952	19,915	19,922	19,924	19,933	19,950	19,931	19,913	19,948	19,957	19,931	19,933	19,940	19,929	19,925	19,928	19,940
Proporções moleculares																				
An	18,95	21,15	25,93	22,50	23,31	22,65	23,85	20,54	23,57	24,85	24,00	26,42	23,27	24,49	23,64	24,20	24,29	25,62	22,92	24,62
Ab	78,23	77,98	73,69	76,00	75,61	76,76	75,87	79,05	75,51	73,27	73,74	73,17	76,14	71,69	73,82	74,67	73,38	73,75	76,66	74,52
Or	2,82	0,86	0,38	1,50	1,08	0,59	0,28	0,40	0,92	1,88	2,26	0,41	0,59	3,82	2,54	1,13	2,33	0,63	0,42	0,86

Tabela 4.8. Análises químicas pontuais (WDS) representativas de biotita e respectivas proporções aniônicas.

Óxido	1-1	1-2	2-1	2-2	2-3	3-1	4-1	5-1	6-1	7-1	7-2	9-1	9-2	9-3	9-4	10-1	10-2	10-3	10-4	10-5	10-6	11-1	11-2	11-3	11-4
SiO ₂	36,37	36,52	36,79	36,63	36,42	36,56	35,57	36,51	36,73	36,40	36,32	36,91	35,52	36,13	35,70	36,66	37,25	37,03	36,51	36,70	36,84	36,51	36,75	36,73	36,98
TiO ₂	3,30	1,50	1,54	1,34	1,62	2,25	2,32	2,18	2,31	2,34	3,01	1,43	0,91	0,90	1,04	1,88	1,67	1,52	2,17	0,13	1,10	1,46	2,05	1,58	1,78
Al ₂ O ₃	9,75	11,02	10,42	10,82	10,51	10,50	11,30	10,11	9,94	10,06	9,95	10,84	11,04	10,95	11,30	10,14	10,69	10,41	10,40	10,49	10,87	10,58	10,26	10,92	10,30
FeO	18,11	17,15	17,65	17,15	17,78	17,79	17,59	17,89	18,47	18,42	18,53	16,91	16,96	16,47	16,74	17,37	16,67	17,05	17,20	16,76	16,03	17,50	17,35	16,35	17,04
MnO	0,24	0,23	0,21	0,23	0,24	0,24	0,21	0,19	0,23	0,22	0,24	0,24	0,20	0,21	0,22	0,24	0,23	0,24	0,25	0,25	0,25	0,26	0,27	0,20	0,21
MgO	12,06	13,18	12,55	12,72	12,30	12,23	12,37	12,57	12,23	11,83	11,78	13,59	14,40	13,88	13,82	13,32	13,62	13,22	13,01	13,04	13,25	13,08	12,99	13,76	13,12
ZnO	0,07	0,09	0,01	0,05	0,02	0,04	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,08	0,07	0,01	0,07	0,04	0,04	0,01	0,05	0,05	0,06	0,01	0,07
BaO	0,25	0,10	0,18	0,15	0,16	0,20	0,22	0,21	0,21	0,14	0,09	0,00	0,05	0,13	0,08	0,10	0,08	0,10	0,14	0,13	0,08	0,15	0,06	0,02	0,07
CaO	0,05	0,09	0,01	0,05	0,06	0,06	0,06	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,13	0,06	0,07	0,05	-	-	0,01	0,04	0,06	0,04	0,05	0,06	0,01
Na ₂ O	0,11	0,08	0,07	0,08	0,10	0,10	0,10	0,11	0,13	0,10	0,04	0,09	0,07	0,11	0,11	0,10	0,07	0,09	0,10	0,09	0,14	0,10	0,08	0,12	0,08
K ₂ O	9,66	9,36	9,63	9,48	9,37	9,54	9,56	9,81	9,76	9,51	9,56	9,66	8,78	9,77	9,64	9,62	9,60	9,57	9,52	9,68	9,34	9,33	9,68	9,18	9,78
F	0,12	0,09	0,09	0,12	0,12	0,09	0,11	0,12	0,08	0,08	0,10	0,12	0,08	0,11	0,11	0,07	0,12	0,11	0,08	0,09	0,10	0,09	0,09	0,12	0,11
Cl	0,04	0,04	0,03	0,06	0,01	0,08	0,08	0,05	0,07	0,05	0,03	0,07	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	-	0,01	-	0,06	0,05	0,05	0,01	-
O=F-Cl	-0,06	-0,05	-0,04	-0,06	-0,05	-0,06	-0,06	-0,06	-0,05	-0,04	-0,05	-0,07	-0,04	-0,05	-0,05	-0,04	-0,06	-0,05	-0,03	-0,04	-0,06	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05
Total	90,07	89,39	89,14	88,81	88,66	89,63	89,45	89,70	90,16	89,15	89,63	89,82	88,15	88,77	88,87	89,55	90,05	89,32	89,40	87,37	88,10	89,15	89,68	89,01	89,50
Proporções aniônicas																									
Si	2,959	2,963	3,007	2,993	2,992	2,975	2,903	2,976	2,988	2,990	2,969	2,974	2,918	2,955	2,919	2,981	2,989	3,005	2,971	3,048	3,011	2,979	2,982	2,972	3,000
Ti	0,202	0,092	0,095	0,082	0,100	0,138	0,142	0,134	0,141	0,145	0,185	0,087	0,056	0,056	0,064	0,115	0,101	0,093	0,133	0,008	0,068	0,089	0,125	0,096	0,109
Al	0,935	1,054	1,004	1,042	1,018	1,007	1,087	0,971	0,953	0,974	0,959	1,029	1,069	1,055	1,089	0,972	1,011	0,996	0,997	1,027	1,047	1,017	0,981	1,041	0,985
Fe ²⁺	1,232	1,164	1,206	1,172	1,222	1,211	1,201	1,220	1,256	1,265	1,267	1,139	1,165	1,126	1,145	1,181	1,119	1,157	1,170	1,164	1,096	1,194	1,177	1,106	1,156
Mn	0,016	0,016	0,015	0,016	0,016	0,017	0,015	0,013	0,016	0,015	0,016	0,016	0,014	0,015	0,015	0,017	0,016	0,016	0,017	0,017	0,017	0,018	0,019	0,014	0,015
Mg	1,463	1,594	1,529	1,549	1,507	1,484	1,505	1,527	1,483	1,449	1,435	1,632	1,764	1,692	1,685	1,615	1,629	1,600	1,578	1,614	1,615	1,591	1,571	1,660	1,587
Zn	0,004	0,005	0,001	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,005	0,004	-	0,004	0,002	0,002	-	0,003	0,003	0,003	-	0,004
Ba	0,008	0,003	0,006	0,005	0,005	0,006	0,007	0,007	0,007	0,004	0,003	-	0,001	0,004	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,002	0,005	0,002	0,001	0,002
Ca	0,005	0,008	0,001	0,005	0,005	0,006	0,006	-	-	0,002	0,001	0,001	0,011	0,006	0,006	0,005	-	-	0,001	0,004	0,005	0,004	0,005	0,005	0,001
Na	0,018	0,013	0,011	0,012	0,016	0,016	0,015	0,017	0,021	0,016	0,006	0,014	0,012	0,018	0,018	0,015	0,012	0,014	0,015	0,014	0,022	0,016	0,012	0,019	0,012
K	1,003	0,969	1,004	0,988	0,982	0,990	0,995	1,020	1,013	0,997	0,997	0,993	0,920	1,019	1,006	0,998	0,983	0,991	0,988	1,026	0,974	0,971	1,002	0,948	1,012
F	0,061	0,045	0,046	0,060	0,062	0,047	0,054	0,060	0,041	0,039	0,050	0,063	0,042	0,058	0,056	0,036	0,063	0,059	0,039	0,048	0,053	0,046	0,045	0,063	0,057
Cl	0,012	0,012	0,007	0,017	0,004	0,022	0,023	0,013	0,020	0,014	0,008	0,018	0,008	0,004	0,008	0,008	0,008	0,001	0,004	-	0,016	0,014	0,014	0,002	-
Σ Cat.	7,918	7,937	7,931	7,943	7,930	7,921	7,955	7,960	7,942	7,912	7,898	7,969	7,982	8,012	8,016	7,946	7,937	7,936	7,921	7,974	7,930	7,947	7,939	7,927	7,940
#mg	0,543	0,578	0,559	0,569	0,552	0,551	0,556	0,556	0,541	0,534	0,531	0,589	0,602	0,600	0,595	0,578	0,593	0,580	0,574	0,581	0,596	0,571	0,572	0,600	0,579
Componentes moleculares																									
Ann	45,72	42,20	44,10	43,06	44,78	44,93	44,37	44,40	45,86	46,62	46,88	41,11	39,79	39,96	40,46	42,25	40,71	41,98	42,58	41,90	40,43	42,88	42,83	40,00	42,15
Phl	54,28	57,80	55,90	56,94	55,22	55,07	55,63	55,60	54,14	53,38	53,12	58,89	60,21	60,04	59,54	57,75	59,29	58,02	57,42	58,10	59,57	57,12	57,17	60,00	57,85

Tabela 4.9. Análises químicas pontuais (WDS) representativas de epídoto e respectivas fórmulas estruturais.

Óxido/Ponto	Ep5-1	Ep5-3	Ep6-1	Ep7-1	Ep8-1
SiO ₂	37,97	37,52	37,86	39,15	37,79
TiO ₂	0,12	0,09	0,21	0,17	0,13
Cr ₂ O ₃	0,04	0,01	0,05	0,06	0,02
Al ₂ O ₃	25,56	25,59	26,07	26,42	25,25
FeO ^T	12,54	12,45	12,06	10,67	12,98
MnO	0,14	0,20	0,19	0,31	0,18
NiO	-	0,01	-	0,01	-
ZnO	0,02	0,04	-	-	-
CaO	22,66	22,42	22,83	21,51	22,76
Na ₂ O	-	-	0,03	0,57	0,01
K ₂ O	-	0,02	-	0,05	-
F	-	0,02	-	-	-
Cl	-	-	0,01	0,01	-
Total	99,05	98,37	99,31	98,92	99,12
Fórmula estrutural					
Si	2,939	2,925	2,922	3,009	2,929
Al	0,061	0,075	0,078	-	0,071
Sítio Z	3,000	3,000	3,000	3,009	3,000
Al	2,271	2,276	2,293	2,393	2,236
Fe ³⁺	0,754	0,775	0,753	0,636	0,808
Ti	0,007	0,005	0,012	0,010	0,008
Cr	0,002	0,001	0,003	0,004	0,001
Sítio M	3,034	3,057	3,061	3,043	3,053
Fe ²⁺	0,059	0,039	0,026	0,051	0,034
Mn	0,009	0,013	0,013	0,020	0,012
Zn	0,001	0,003	-	-	-
Ca	1,879	1,873	1,888	1,772	1,890
Na	-	-	0,002	0,042	-
K	-	0,001	-	0,003	-
F	-	0,004	-	-	-
Cl	-	-	0,001	0,001	-
Sítio A	1,949	1,933	1,930	1,888	1,937
Σ Cátions	7,982	7,990	7,991	7,940	7,989

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos pela análise textural e química dos produtos experimentais deste trabalho a partir da fusão por desidratação da amostra de anfibolito BPs-06. Por simplicidade, os resultados analíticos dos dois experimentos (900 MPa, 950° e 1100 MPa, 950°) são tratados conjuntamente. Estas pressões correspondem a profundidades estimadas de 27 e 33 km, respectivamente, compatíveis com crosta continental inferior.

5.1. Aspectos gerais dos produtos experimentais

A análise dos mosaicos BSE montados demonstra que não houve nenhum tipo de vazamento de material e que os experimentos se mantiveram como um sistema perfeitamente fechado, a menos de eventual difusão de H_2 através da cápsula de $Au_{75}Pd_{25}$, a qual pode alterar as condições de fugacidade de O_2 e de H_2O (cf. Salazar-Naranjo, 2016 entre outras referências já citadas). Análises semi-quantitativas por dispersão de energia (EDS) das cápsulas também mostram que, se houve alguma captura de Fe da amostra original por parte da liga constituinte das cápsulas, ela deve ter sido mínima. Imagens eletrônicas com magnificações baixas sugerem que os produtos experimentais obtidos são relativamente homogêneos; entretanto, em maior detalhe, variações texturais e nas proporções de fases cristalinas e dos vidros sugerem algum gradiente de temperatura nas cápsulas experimentais, como será mais detalhado a seguir.

Uma característica típica dos produtos experimentais - observada nas zonas imediatamente adjacentes às paredes internas das cápsulas - é a ocorrência de diminutas gotas de $Au_{75}Pd_{25}$ ($< 5 \mu m$) distribuídas ao longo de todas as paredes, por uma zona com espessuras micrométricas, indicando alguma perda de material da cápsula para a amostra. Espectros de dispersão de energia mostram que os mesmos são idênticos aos das cápsulas e, portanto, não houve trocas químicas significativas com a amostra.

Outra característica marcante, mas de natureza mecânica, dos produtos dos experimentos é o forte fraturamento perpendicular ao eixo maior (vertical) da cápsula devido ao resfriamento e consequente descompressão ao final do experimento, que provoca distensão perpendicular ao eixo de maior esforço (Figura 5.1). Na Figura 5.2,

apresenta-se um cristal neoformado de clinopiroxênio que exibe fratura extencional, onde as duas partes quebradas do mesmo cristal são separadas uma da outra em sentidos opostos.

Figura 5.1. A) Diagrama esquemático ilustrando os esforços principais que atuam nos últimos instantes de extração dos experimentos, pelo resfriamento e consequente descompressão rápida do sistema ($\sigma_3 < \sigma_1 = \sigma_2$); B) fraturamento extencional experimentado pelas cápsulas de amostra.

Figura 5.2. Detalhe de fraturamento distensivo. A) Imagem de elétrons retroespalhados (BEI) ilustrando fraturamento típico do produto experimental B) Esquema em detalhe de cristal de clinopiroxênio neoformado idiomórfico fraturado; A-A' é o plano de fratura.

Imagens gerais e de detalhe dos experimentos são apresentadas nas Figura 5.3 (1100 MPa) e Figura 5.4 (900 MPa). A observação em detalhe das diferentes regiões das cápsulas em ambos os casos indica um gradiente térmico (principalmente vertical, mas também horizontal) que favorecem e/ou restringem a formação de algumas fases em setores preferencias da cápsula. Neste trabalho, para fins de obtenção de dados químicos e das interpretações principais foram consideradas especialmente as zonas centrais das cápsulas, as quais têm maior probabilidade de ter alcançado condições de equilíbrio, como detalhado a seguir.

5.2. Relações texturais, distribuição de fases e modas

A análise de ambas as cápsulas (Figura 5.3 e Figura 5.4) mostra que, de forma geral, as zonas mais próximas às paredes apresentam quantidades menores de vidro intersticial e maior quantidade de cristais preservados (mas re-equilibrados parcial ou totalmente, *cf.* itens seguintes) das fases originais presentes na amostra de partida. Assim, algum quartzo aparece na base das cápsulas, possivelmente originado por reações incompletas e os cristais de plagioclásio apresentam dimensões maiores em relação às outras fases. Nestas regiões, cristais ou zonas cristalinas residuais re-equilibrados de anfibólio e biotita são também mais comuns, indicando que as reações de desidratação não foram complementadas, mesmo considerando o longo tempo dos experimentos.

Entre as fases neoformadas destacam-se particularmente clinopiroxênio (cpx) e ortopiroxênio (opx) e óxidos de Fe-Ti.

Os cristais de cpx são tipicamente mais idiomórficos quando imersos em fusão e subidiomórficos quando aparecem sobre bordas de cristais de anfibólio como resultado da reação deste com plagioclásio. O opx, invariavelmente em volumes menores, apresenta-se associado ao cpx, especialmente nas bordas deste e, em geral, nestas áreas apresenta-se algo mais idiomórfico.

Os óxidos de Fe-Ti compreendem ambos os minerais ulvoespínélio e ilmenita e parece que a sua nucleação não teve controle mais sistemático; entretanto, cristais mais diminutos aparecem quando o anfibólio original começa a se desestabilizar. É interessante observar que no experimento sob 900 MPa, o único óxido de Fe-Ti presente é a magnetita; neste mesmo experimento, por outro lado, observam-se ainda vestígios

de minerais hidratados: biotita e epidoto, além de anfibólio, os quais desenvolvem texturas específicas detalhadas adiante.

Os minerais acessórios foram preservados durante a experiência, mas a titanita encontra-se sempre manteada por minerais óxidos de Fe-Ti neoformados. Entre os sulfetos somente foi encontrada a pirita após as fusões.

A quantificação modal das fases presentes nas cápsulas, bem como dos vazios (“buracos” e fraturas), foi feita a partir da segmentação de mosaicos de imagens BEI conforme descrito no Capítulo II. Nas Figura 5.5 e Figura 5.6, apresentam-se os resultados do processo de segmentação destes mosaicos para as áreas centrais indicadas nas Figura 5.3 e Figura 5.4, em que são atribuídas cores específicas para cada fase mineral e para o vidro.

Figura 5.3. Mosaico de imagens de elétrons retroespalhados (BEI) global da cápsula da experiência sob 1100 MPa, ressaltando as áreas relevantes analisadas em maior detalhe dos pontos de vista textural, composicional e modal. Cada uma das imagens menores foi obtida na parte indicada da cápsula na imagem maior. **T**: topo, **B**: base da cápsula. O quadro central na imagem maior corresponde à área delimitada para efeitos de quantificação volumétrica e interpretação petrológica. **Amp**: Anfibólio, **Ap**: Apatita, **Ox Fe-Ti**: Ilmenita ou titanomagnetita **Pl**: Plagioclásio, **Px**: Piroxênio, **Qtz**: Quartzo e **V**: Vidro.

Figura 5.4. Mosaico de imagens de elétrons retroespalhados (BEI) global da cápsula da experiência sob 900 MPa, ressaltando as áreas relevantes analisadas em maior detalhe dos pontos de vista textural, composicional e modal. Cada uma das imagens menores foi obtida na parte indicada da cápsula na imagem maior. **T**: topo, **B**: base da cápsula. O quadro central na imagem maior corresponde à área delimitada para efeitos de quantificação volumétrica e interpretação petrológica. **Amp**: Anfibólio, **Ap**: Apatita, **Pl**: Plagioclásio, **Px**: Piroxênio, **Qtz**: Quartzo, **Usp**: Ulvoespinélio e **V**: Vidro.

Figura 5.5. Área central da cápsula do experimento sob 1100 MPa. A: mosaico de 48 imagens BEI. B: segmentação por fases minerais do mosaico A, em que verde: plagioclásio; azul: piroxênio (opx e cpx); amarelo: anfibólio; vermelho: óxidos de Fe-Ti; rosa: vidro; roxo: vazios ("buracos" e fraturas).

Figura 5.6. Área central da cápsula do experimento sob 900 MPa. A: mosaico de 48 imagens BEI. B: segmentação por fases minerais do mosaico A, em que verde: plagioclásio; azul: piroxênio (opx e cpx); amarelo: anfibólio; vermelho: óxidos de Fe-Ti e roxo: vazios (“buracos” e fraturas).

Os resultados obtidos, expressos em porcentagens em volume e excluindo-se os volumes devidos aos vazios, são sumarizados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Conteúdos (% em volume) das fases minerais dos experimentos realizados.

Fase Mineral	Experiência 1100 MPa	Experiência 900 MPa
Plagioclásio	49,56	48,95
Opx+Cpx	19,22	23,93
Anfibólio	8,44	9,68
Vidro	20,76	15,30
Óxidos Fe-Ti	2,02	2,13

Nesta tabela, orto-e clinopiroxênio aparecem computados juntos devido a algumas dificuldades de separá-los adequadamente face aos tons de cinza semelhantes somados aos zonamentos núcleo-borda observados nos cristais, não se conseguindo uma diferenciação adequada com o *software* utilizado. Em etapa futura deverão ser obtidos mapas composicionais de detalhe para contornar este problema; entretanto, uma avaliação preliminar com os dados disponíveis indica que (1) em ambas as cápsulas, as proporções entre estes minerais não são muito contrastadas e (2) o cpx é sempre muito dominante em relação ao opx, numa proporção aproximada da 10:1.

5.3. Caracterização química das fases experimentais e parâmetros físicos do vidro

A continuar serão apresentadas as composições químicas obtidas para cada fase mineral (neoformadas, residual-reequilibrada) e o cálculos de parâmetros físicos do vidro como são a densidade e viscosidade.

5.3.1. Vidro (*fusão*)

Análises pontuais quantitativas (WDS) dos vidros obtidos e as respectivas normas CIPW dos experimentos sob 1100 MPa (17 análises) e 900 MPa (16 análises) são apresentadas nas Tabela 5.6 e Tabela 5.7, respectivamente. Algumas poucas análises, entre as obtidas, foram descartadas porque não se mostraram adequadas devido às dificuldades para análises quantitativas destes materiais, conforme destacado no Capítulo II. As características químicas mais relevantes dos vidros, representativos das fusões obtidas, são destacadas a seguir.

Em termos dos elementos maiores e menores analisados (cf. Tabela 5.6 e Tabela 5.7), as composições dos vidros são bem semelhantes nos dois experimentos. As maiores diferenças são observadas para a sílica (em média ca. 1% em peso) e para os álcalis (Na+K), todos em geral com teores mais elevados no caso da experiência sob pressão mais alta (1100 MPa).

O conteúdo de H₂O (% em peso) nas análises pode ser estimado por diferença simples em relação ao fechamento analítico ideal de 100% esperado. Para este cálculo considerou-se valores de Fe₂O₃ compatíveis para condições de fugacidade de O₂ próximas a NNO+2 (unidades logarítmicas), avaliadas com o *software* rhyolite-MELTS (Gualda e Ghiorso, 2015). No caso da experiência sob 1100 MPa, os conteúdos de H₂O variam no intervalo entre 2,48 e 4,19 %, com uma média de 17 análises próxima a 3,4 %; para 900 MPa, estes valores variam entre 3,11e 4,95, com uma média para 16 análises próxima a 3,9 %, portanto um pouco superiores.

A saturação de Al em relação a Ca, Na e K, representada pelo Índices de Saturação em Alumina de Shand (1943) [$A/CNK = Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$ e $A/NK = Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$, em proporções moleculares] indica que os vidros obtidos são metaluminosos ($A/CNK < 1$, $A/NK > 1$) a marginalmente peraluminosos ($A/CNK > 1$); os resultados mostram, por outro lado, que os vidros resultantes do experimento sob pressão menor são predominantemente peraluminosos, enquanto que os vidros obtidos no experimento de pressão mais alta apresentam variação maior - que engloba todo o campo de variação dos anteriores - e que, em média e a exceção de uma amostra, são mais peraluminosos. Estas variações são representadas no diagrama de Maniar e Piccoli (1989) apresentado na Figura 5.7, o qual mostra adicionalmente que o índice A/NK permanece relativamente constante para todas as análises obtidas nos dois experimentos, no intervalo entre 0,77 e 0,82.

As normas CIPW (Tabela 5.6 e Tabela 5.7) reafirmam o caráter algo mais rico em sílica do experimento sob pressão mais alta pelos conteúdos em quartzo normativo. As demais características, comuns a ambos os experimentos, incluem a preponderância de magnetita sobre a ilmenita e razões albita/anortita próximas a 3,5 e albita/ortoclásio próximas a 1. Como decorrência dos valores obtidos para os índices A/CNK e A/NK , observam-se também, em ambos os casos, normas contendo ora corindon (entre 0,05 a 0,79 e entre 0,25 e 0,41 para os experimentos de 1100 MPa e 900 MPa), ora diopsídio (entre 1,12 e 6,52 e entre 0,13 e 2,11, respectivamente) normativos, mas é interessante observar que predominam resultados com corindon e diopsídio normativos nas análises representativas de pressões mais altas e baixas, respectivamente.

Figura 5.7. Discriminação das composições dos vidros obtidos nos experimentos realizados em dependência do grau de saturação em Al em relação à Ca, Na e K. Diagrama de Maniar e Piccoli (1989)

Um dos parâmetros normativos úteis para avaliar o grau de evolução de fusões em relação ao diagrama de fases residual da petrogênese (Ab-Or-Qz, para rochas saturadas em SiO_2) é o Índice de Diferenciação ($\text{ID} = \text{Qz} + \text{Or} + \text{Ab}$) de Thorton e Tuttle (1960). Os valores para este índice se situam entre intervalos similares de ca. 80 e 85 para os vidros obtidos sob 1100 MPa e entre ca. 78 e 84 para sob 900 MPa (Figura 5.8), com uma tendência geral dos vidros obtidos sob pressão maior serem mais evoluídos, em acordo com as variações em SiO_2 acima comentadas.

Figura 5.8. Correlação entre o Índice de Diferenciação e o conteúdo em SiO_2 (% em peso) dos vidros obtidos nos experimentos realizados. Linha contínua: melhor reta de ajuste para os vidros a 1100 MPa; Linha pontilhada: idem para 900 MPa.

Os teores dos feldspatos normativos foram utilizados para uma primeira classificação das composições dos vidros obtidos nos dois experimentos de acordo com o diagrama de O' Connor (1965), na Figura 5.9. Todas as análises, exceto uma, plotam em um campo relativamente restrito no diagrama, correspondente ao dos granitos. Na média dos dados existe uma tendência dos vidros obtidos no experimento sob 1100 MPa serem algo mais ricos na molécula de ortoclásio e mais pobre em anortita; assim, considerando também os conteúdos algo mais elevados em quartzo normativo, estes vidros são algo mais evoluídos e, portanto, mais próximos aos granitos de mínimo, e, na média, algo mais saturados em Al em relação a Ca, Na e K.

Figura 5.9. Diagrama de classificação de rochas graníticas de acordo com o diagrama normativo Ab-Or-An. Limites de acordo com (O'CONNOR, 1965).

Nos diagramas convencionais de classificação das séries magmáticas TAS e AFM (Irvine e Baragar, 1971) representados na Figura 5.10, as composições obtidas correspondem de rochas sub-alcalinas, cálcio-alcalinas. Os valores $Fe\#$ [$= FeO^T / (FeO^T + MgO, \% \text{ em peso de óxidos})$] são em geral inferiores a 0,75 para o intervalo de SiO_2 obtido e característicos das denominadas séries magnesianas (e.g., Frost e Frost, 2011).

Figura 5.10. Acima: diagrama álcalis vs sílica (% em peso); abaixo: diagrama AFM (álcalis-FeOT-MgO, % em peso), ilustrando o posicionamento das composições obtidas nos experimentos efetuados.

Densidades e viscosidades estimadas de líquidos equivalentes aos vidros

A densidade e a viscosidade são provavelmente as propriedades físicas que mais influenciam o comportamento de magmas. Neste item são apresentados e comparados os valores obtidos para estes parâmetros, a partir dos dados composicionais e das estimativas efetuadas de H_2O , assumindo-se que este é o volátil essencial do sistema, para a temperatura definida (950°C) dos experimentos de acordo com os formalismos indicados em (Mc Birney, 1993). Os resultados são representados

na Figura 5.11, que ressalta uma boa correlação entre estes parâmetros, bem como o fato de que os vidros obtidos no experimento sob maior pressão, sugerem valores menores para a densidade e maiores para a viscosidade das fusões equivalentes na temperatura de referência. Algumas relações adicionais entre estas propriedades e parâmetros químicos serão discutidos no capítulo seguinte.

Figura 5.11. Diagrama ilustrando as relações entre densidade e viscosidade para fusões puras (100 % fusão) composicionalmente equivalentes aos vidros obtidos nos experimentos de fusão sob 1100 e 900 MPa.

5.3.2. Fases cristalinas neoformadas

Descrevem-se a seguir aspectos texturais e as variações composicionais das fases cristalinas neoformadas encontradas nos resultados dos experimentos.

5.3.2.1. Grupo dos piroxênios

Os piroxênios neoformados nos experimentos de fusão parcial compõem volumes inferiores a 20 % (experimento sob 1100 MPa) e da ordem de 24 (900 MPa) % em volume dos produtos experimentais; em ambos os casos os cristais são idiomórficos a subidiomórficos, em geral com hábitos prismáticos e apresentam dimensões inferiores a 10 µm nos cortes basais e até 30 µm nos cortes prismáticos. O clinopiroxênio, além de ser amplamente dominante dos produtos, é também a fase que se apresenta melhor desenvolvida e são sistematicamente bem maiores.

Análises químicas pontuais (WDS) para cristais representativos de clinopiroxênio e ortopiroxênio de ambos os experimentos são apresentadas nas Tabela.5.8 e Tabela.5.9.

Os clinopiroxênios correspondem a augita na classificação clássica de Poldevaart e Hess (1951) e na classificação de Morimoto (1988), como ilustrado no diagrama En-Wo-Fs, representado na Figura 5.12. As composições obtidas para os cristais do experimento de maior pressão ($\text{En}_{40-44}\text{Fs}_{13-18}\text{Wo}_{35-40}\text{Ac}_{2-5}$) são mais ricas em Mg ($0,70 \leq X_{\text{Mg}} \leq 0,77$) quando comparadas com as obtidas ($\text{En}_{36-40}\text{Fs}_{17-22}\text{Wo}_{32-38}\text{Ac}_{4-6}$) para o experimento sob pressão menor, com $0,64 \leq X_{\text{Mg}} \leq 0,68$. As composições do ortopiroxênio (Figura 5.12) correspondem, por sua vez, a enstatita e, de modo análogo ao caso anterior, são mais ricas em Mg no caso do experimento de mais alta pressão, com valores nos intervalos entre $0,85 \leq X_{\text{Mg}} \leq 0,75$ e $0,67 \leq X_{\text{Mg}} \leq 0,72$, respectivamente.

Estas variações podem sugerir, pelo menos em parte, condições diferentes de f_{O_2} dos experimentos: como as composições do experimento de 900 MPa apresentam teores mais elevados de Na, que indicam conteúdos maiores da molécula acmita e, portanto, maiores quantidades de Fe^{3+} , talvez este experimento seja representativo de algo mais oxidantes, como será discutido em maior detalhe nos itens seguintes.

Em geral, ambos os piroxênios apresentam leve zonamento em imagens BEI, destacado principalmente por apresentar núcleos mais magnesianos e bordas mais ricas em Fe. A Figura 5.12 destaca também que os cristais de ortopiroxênio em conjunto apresentam uma variação composicional muito significativa mais ampla, desde $\text{En}_{86}\text{Fs}_{14}$ até $\text{En}_{63}\text{Fs}_{33}$ e que em geral os pontos analíticos que resultaram em composições mais ferroanas representam cristais que envolvem parcialmente ou que estão em contato direto com óxidos de Fe-Ti e que, as análises relativamente mais magnesianas são representativas dos cristais que se encontram majoritariamente imersos na fusão.

Figura 5.12. Classificação dos piroxênios neoformados no diagrama En-Wo-Fs. Os quadrados cheios representam as composições de piroxênios neoformados no experimento sob 1100 MPa e os vazios composições de piroxênios sob 900 MPa.

Figura 5.13. Diagrama quadrilateral En-Di-Hd-Fs dos piroxênios com isotermas representativas de equilíbrio para uma pressão de 1000 MPa (Lindsley, 1983). Quadrados cheios: composições obtidas para pressão de 1100 MPa; quadrados vazios, composições obtidas para pressão de 900 MPa.

No quadrilateral En-Di-Hd-Fs da Figura 5.13, são indicadas linhas isotermas entre 800 e 1100 °C (Lindsley, 1983) representativas das composições em equilíbrio de orto e clinopiroxênios para uma pressão de referência de 10 Kbar. A disposição dos dados obtidos situa-se predominantemente entre as isotermas de 900 e 1000 °C (azul e verde respectivamente) e é perfeitamente compatível com as condições de temperatura (950 °C) dos experimentos efetuados. Vale a pena destacar que a dispersão En-Fs

observada nos ortopiroxênios acompanha as linhas isotermais, sugerindo equilíbrio térmico na zona central das cápsulas selecionadas para a obtenção e interpretação de dados.

5.3.2.2. Óxidos de Fe-Ti

Óxidos de Fe-Ti neoformados foram observados nos dois experimentos e resultam da reação entre hornblenda e plagioclásio durante a fusão por desidratação (cf. Capítulo III). As diferenças em volume de óxidos de Fe-Ti são muito pequenas nos dois casos, menor que 0,2 %, algo maior no experimento sob 900 MPa. Como destacado anteriormente, no experimento de 900 MPa somente foi observada magnetita, enquanto que no outro, ambos magnetita e ilmenita estão presentes, sugerindo que a f_{O_2} tenha sido algo maior no primeiro caso. Os cristais de magnetita (Figura 5.14) são idiomórficos a subidiomórficos, por vezes com alguns contornos arredondados e apresentam dimensões entre 15 e 30 μm . Cristais de ilmenita do experimento de maior pressão (Figura 5.14) são mais diminutos e em geral arredondados; por vezes os cristais apresentam-se com núcleos ou bordas incompletas, com algum aspecto esponjoso ou mesmo esquelético.

Imagens representativas de cristais de magnetita e ilmenita analisados são ilustradas na Figura 5.14 e composições químicas representativas de análises pontuais quantitativas (WDS) são sumarizadas na Tabela 5.10.

Figura 5.14. Imagens de elétrons retroespalhados (BEI) destacando óxidos de Fe-Ti (mais claros nas imagens). Imagem superior: ponto 2 da experiência sob 1100 MPa com magnetita (1) e ilmenita (2); inferior: cristal de magnetita do experimento sob 900 MPa. Números indicam pontos analisados com WDS.

As composições obtidas para os óxidos de Fe-Ti são representadas no diagrama triangular R^{2+} - T^{4+} - M^{3+} , em que $R^{2+} = \text{FeO} + \text{MnO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{ZnO}$, $T^{4+} = \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ e $M^{3+} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, todos estes componentes expressos em proporções

moleculares, na Figura 5.15. As composições da ilmenita plotam perfeitamente ao longo linha ilmenita-hematita, com valores inferiores a 20% da molécula hematita; no caso da magnetita, as composições mostram predomínio da molécula de magnetita sobre o ulvoespínélio, mas afastam-se em direção ao vértice T^{4+} , face aos conteúdos maiores deste componente, em relação ao esperado na solução sólida ideal cúbica, uma característica comum deste grupo mineral.

De acordo com (Furnham *et al.*, 1988), a aparição de ilmenita no experimento sob maior pressão poderia ser explicada pela oxidação de titanomagnetita/ulvoespínélio primários, de acordo com uma reação do tipo:

que indicaria, naturalmente, condições relativamente mais oxidantes para este experimento.

Figura 5.15. Representação das composições químicas obtidas para os óxidos de Fe-Ti neoformados nas experiências de fusão por desidratação no diagrama $(\text{FeO}+\text{MnO}+\text{MgO}+\text{CaO}+\text{ZnO}) - (\text{SiO}_2+\text{TiO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5) - (\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$. Destacam-se com linhas tracejadas as soluções sólidas ideais ilmenita-hematita e ulvoespínélio-magnetita.

5.3.3. Fases residuais-reequilibradas

A reação incompleta entre os minerais hidratados e o plagioclásio originais presentes na amostra de partida e a existência de gradiente térmico nas cápsulas, são as duas principais causas que deixam fases residuais.

A principal fase residual em abundância observada em experimentos de fusão parcial por desidratação de anfibolitos como o estudado é o plagioclásio, que aparece em volume similar ao volume presente na amostra de partida. De fato, o plagioclásio somente desaparece em temperaturas próximas a 1200° C. Em geral, os minerais hidratados (anfibólio, biotita e epidoto) quebram quase que totalmente devido a que os solidus levantados para este tipo de rochas variam entre 850-950 °C, sob condições similares de pressão (*cf.* Capítulo III). Por outro lado, as fases residuais tendem a se reequilibrar sob as novas condições P - T - f_{fluidos} e alguns entre os zonamentos composicionais observados podem refletir reações incompletas, seja por questões cinéticas, seja por questões físicas, como pela ausência de contatos entre fusão e fases residuais por manteamentos cristalinos que impedem a continuidade da reação em curso.

5.3.3.1. Anfibólio

O anfibólio residual/re-equilibrado da fusão por desidratação do anfibolito BPs-06 ocorre nas duas experiências como cristais de dimensões significativas, que variam entre os 20-50 μm . No experimento de maior pressão, alcança ca. 1,3 % em volume da moda dos produtos, valor que chega a 10% sob condições de maior pressão. Os cristais aparecem com duas morfologias claramente diferentes, uma formada por cristais prismáticos mais idiomórficos e maiores, sem inclusões, outra formada por cristais xenomórficos, de aspecto poiquilitico e relativamente ricos em inclusões de óxidos de Fe-Ti (magnetita predominante) e com porções de vidro no interior dos grãos (Figura 5.16).

Os cristais mais transformados são mais comuns nas zonas centrais das cápsulas, enquanto os mais idiomórficos aparecem essencialmente nas zonas de borda das mesmas, indicando que a sua maior preservação está associada com os gradientes termais, já que nas bordas das mesmas as temperaturas são algo inferiores à temperatura de referência de 950° C.

Análises químicas pontuais (WDS) representativas são apresentadas na Tabela 5.11. Os dados obtidos indicam que o anfibólio é mais homogêneo quando comparado

ao presente na amostra de partida, classificando-se como pargasita e Mg-hastingsita, de acordo com o formalismo de Hawthorne, et al. (2012), como representado na Figura 5.16. A comparação das composições com as obtidas para os anfibólios da amostra de partida mostra que, em linhas gerais, os valores mg# dos primeiros (0,52 – 0,61) situam-se no mesmo intervalo do medido para os cristais originais, mas estes são algo mais ricos em F; adicionalmente o anfibólio presente no experimento sob menor pressão (900 MPa) apresenta conteúdos catiônicos superiores no sítio A, associados principalmente por teores relativamente maiores de Na₂O na sua composição.

É interessante observar que, sob as mesmas condições analíticas, os cristais mais xenomórficos apresentam fechamentos analíticos próximos de 100% (*cf.* Tabela 5.11), indicando desidratação. Estes apresentam também um zonamento mais evidente, com bordas mais pobres em Al e K, sugerindo uma etapa intermediária representativa da reação de substituição do anfibólio por piroxênio.

Figura 5.16. Imagens de eletrons retro-espalhados (BEI) ilustrando as diferentes morfologias de cristais residuais/re-equilibrados de anfibólio observados nos resultados dos experimentos sob pressão de 1100 MPa. Imagem superior: cristal mais preservado, com algumas evidências de interação nas bordas; Imagem inferior: cristal mais transformado, com inclusões de óxidos de Fe-Ti e zonas internas com vidro.

Figura 5.17. Diagrama $C/(Al+Fe^{3+}+2Ti)$ vs $A/(Na+K+2Ca)$ (Hawthorne *et al.*, 2012) para a classificação dos anfibólios residuais/re-equilibrados observados nos experimentos. Triângulos: pargasite; quadrados: Mg-hastingsita. Símbolos cheios para o experimento sob 1100 MPa, vazios para o experimento sob 900 MPa.

5.3.3.2. Plagioclásio

O plagioclásio ocorre principalmente como cristais de dimensões relativamente grandes (50-100 μm) que variam desde mais idiomórficos a xenomórficos e, a exemplo do que ocorre com o anfibólio, os cristais melhor formados são mais comuns nas zonas centrais das cápsulas experimentais. Em ambos os experimentos, as porcentagens em volume de plagioclásio são similares às determinadas para a amostra de partida e não excedem 50 %. Isto está de acordo com o fato, já discutido, de que plagioclásio não é consumido significativamente durante o processo de fusão por desidratação na condição termal de referência dos experimentos.

Análises pontuais (WDS) representativas de plagioclásio são apresentadas na Tabela 5.12 e a sua classificação no diagrama ternário Ab-An-Or é representada na Figura 5.18. De forma geral, predominam as composições de oligoclásio como no caso do plagioclásio presente na amostra de partida e observa-se que as composições do experimento sob 900 MPa são relativamente mais sódicas e mais próximas às composições do plagioclásio original, embora, de forma geral todas as composições

obtidas para os cristais dos experimentos sejam algo mais ricas nos componentes anortítico e de ortoclásio, evidenciando re-equilíbrio químico parcial (*cf.* Capítulo IV).

Uma característica típica, presente em ambos os experimentos, é o zonamento observado em cristais nas zonas em que estes encontram-se em contato direto com o vidro, representativo da fusão. Estas zonas, mais claras em imagens BEI (Figura 5.19) são mais homogêneas e mais rica no componente anortítico e correspondem a andesina, An_{38} , enquanto nos núcleos observam-se composições no intervalo An_{24-27} . Naturalmente, as composições de borda devem se encontrar em perfeito equilíbrio químico com as composições das fusões.

Figura 5.18. Composições dos minerais da série dos plagioclásios no diagrama Ab-An-Or. Círculos cheios: 1100 MPa, vazios: 900 MPa. Composições de andesina representam zonas externas de cristais em contato com vidro (fusão), *cf.* texto.

Figura 5.19. Imagem de elétrons retro-espalhados (BEI) ilustrando zonamento composicional típico de cristal residual/re-equilibrado de plagioclásio no contato com vidro (fusão), com núcleo mais sódico (oligoclásio) e borda (mais clara) mais cálcica (andesina), indicando re-equilíbrio químico.

Na Figura 5.20 apresenta-se um perfil composicional simples obtido para um destes cristais de plagioclásio, o qual evidencia perfeitamente o aumento da relação Ca/Na nas bordas dos cristais em contato com vidro, bem como um certo aumento de K seguido por diminuição, esta última sugerindo alguma migração de K para a fase fusão nas zonas mais externas dos cristais.

O diagrama ternário dos feldspatos é reproduzido também na Figura 5.21 com isotermas no intervalo entre 800 e 1000°C, para uma pressão de referência de 1000 MPa, baseadas no trabalho de Benisek *et al.* (2004). Observa-se que - mesmo as zonas cristalinas de borda, em contato com vidro e certamente em equilíbrio - apresentam composições compatíveis com temperaturas mais baixas, da ordem de 800° C, portanto cerca de 150° inferior as temperaturas reais dos experimentos. Esta discrepância deve estar associada às condições contrastadas de f_{H_2O} , já que as isotermas avaliadas pelos autores são representativas de condições anidras e o aumento da f_{H_2O} traz como consequência a deslocamento das isotermas em direção à borda An-Ab do diagrama.

Figura 5.20. Perfil composicional de cristal de plagioclásio do experimento sob 900 MPa. Superior: Imagem BEI com a localização dos pontos analíticos; B: perfil composicional para CaO, Na2O e K2O (% em peso) correspondente.

Figura 5.21. Diagrama Ab-An-Or com isotermas de 800, 900 e 1000 °C, para uma pressão de 1000 MPa (BENISEK et al., 2004). Círculos fechados: composições obtidas no experimento sob 1100 MPa; abertos, experimento de 900 MPa. Ver texto para discussão.

5.3.3.3. Biotita

Biotita residual/re-equilibrada, aparece em baixa proporção e somente nas zonas de topo e base da cápsula representativa do experimento sob 900 MPa. Dois cristais deste tipo são apresentados na imagem BEI da Figura 5.22. Observa-se que os cristais se apresentam muito transformados e mesmo com aspecto intercrescido com as fases neoformadas, com destaque para magnetita e material vítreo.

Não foi possível obter composições químicas para estas micas, dada a impossibilidade de se posicionar o feixe eletrônico da microsonda em alguma zona homogênea e mais límpida dos cristais.

Figura 5.22. Imagem de elétrons retro-espalhados (BEI), representativa da base da cápsula do experimento sob 900 MPa, ilustrando cristais de biotita intensamente transformados e intercrescidos com material vítreo e cristais de magnetita, estes últimos mais abundantes nas bordas da mica.

5.3.3.4. Minerais acessórios

Entre os minerais acessórios, os observados nos produtos dos experimentos são os mesmos dos presentes na amostra de partida. Alguns exemplos típicos são reproduzidos nas imagens BEI e espectros EDS apresentados na Figura 5.23. Aspectos texturais e volumes modais sugerem que pelo menos no caso de apatita, e, eventualmente, pirita e mesmo calcopirita, não interagiram significativamente com a fusão, entretanto não foram obtidas análises pontuais quantitativas para estas fases. No caso da titanita, como destacado na Figura 5.23A se desenvolve uma coroa de óxidos de Fe-Ti ao redor dos cristais e estes apresentam morfologias externas mais arredondadas, sugerindo reação com a fusão.

Já no caso do epídoto, foram obtidas algumas análises quantitativas (WDS) apresentadas na Tabela 5.13. Esta fase permanece apenas no experimento sob 900 MPa, em que cristais residuais encontram-se tipicamente envoltos por um manto de intercrescimento simplectítico constituído por epídoto, anfibólio, piroxênio, ulvoespinélio e fundido. A permanência de epídoto no experimento não é esperada, merecendo alguma discussão adicional que será apresentada no capítulo seguinte.

Figura 5.23. Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI) e espectros composicionais (EDS) obtidos para alguns minerais acessórios presentes nos produtos experimentais. A: titanita; B: apatita; C: allanita; D: pirita; E e F: epídoto.

5.4. Parâmetros intensivos dos experimentos

Neste item as composições das fases obtidas nos experimentos realizados são exploradas para a estimativa de alguns parâmetros intensivos.

5.4.1. Estimativas para as atividades (fugacidades) de H_2O

Para análise das condições de atividade de H_2O ($a_{H_2O} \approx f_{H_2O}$) e as variações composicionais dos vidros, representativos das fusões, dos experimentos efetuados, são utilizadas as informações experimentais para as composições mínimas de fusões para uma pressão de referência de $P_{H_2O} = 1000$ MPa, para diferentes a_{H_2O} , obtidas por Ebadi e Johannes (1991) para o sistema granítico Qz-Ab-Or, com as linhas cotéticas estabelecidas por Blundy e Cashman (2001), tal como representadas na Figura 5.24.

Neste diagrama, as composições obtidas para os vidros não variam muito com a pressão, os pontos representativos definindo uma área no entorno da linha cotética de 1000 MPa, mas significativamente longe das composições mínimas esperadas para este sistema. Entretanto, os resultados parecem, em uma primeira análise, algo discrepantes, já que o resultado do experimento efetuado sob 900 MPa apresenta conteúdos menores de quartzo e maiores de albita, em relação aos experimentos efetuados sob 1100 MPa, e que com o aumento de pressão resulta em esperados aumentos do volume de quartzo e diminuição do volume de albita neste diagrama, fato que somente pode ser explicado por diferenças significativas na a_{H_2O} .

De fato, observa-se que, no caso do experimento sob maior pressão, os resultados - a exceção do ponto com composição "anômala", já evidenciado em diagramas anteriores - com uma composição média $Qz_{28}Ab_{37}Or_{35}$, situam-se mais próximos da cotética representativa de valores de a_{H_2O} mais próximos da unidade, portanto sob condições de maior saturação, enquanto a diminuição e o aumento sensíveis de quartzo e albita normativos, respectivamente, observados nos resultados sob pressão menor, apontam para valores de a_{H_2O} algo menores, entre ca. 0,5 e 1,0. De forma geral, estes resultados estão de acordo com o fato de que no experimento sob menor pressão o percentual de minerais hidratados residuais re-equilibrados é menor, observando-se inclusive a presença de alguma biotita.

Figura 5.24. Diagrama normativo ternário Qz-Ab-Or com linhas cotéticas representativas das pressões indicadas (Blundy e Cashman, 2001) e, abaixo, variação dos pontos de mínimo em função da a_{H_2O} para uma pressão de referência de 1000 MPa (10 kbar) de acordo com Ebadi e Johannes (1991).

5.4.2. Estimativas para as condições redox dos experimentos

A estimativa das condições f_{O_2} dos experimentos pode ser a partir de dados composicionais para minerais relacionados através de reações de equilíbrio envolvendo óxidos de Fe-Ti, olivina e piroxênios. No caso dos experimentos realizados, o equilíbrio entre magnetita e ilmenita pode ser explorado para estimar as condições para o experimento de 1100 MPa, já que no experimento de 900 MPa somente magnetita foi observada.

Para estimativas termo-oxibarmétricas foram selecionados dois pares magnetita-ilmenita com contatos mútuos ou de ocorrência próxima no produto experimental (Figura 5.25), que representam as situações mais próximas ao equilíbrio ideal, e aplicados os métodos indicados por O'Neill e Pownceby (1993) e Sauerzapf *et al.* (2008).

Figura 5.25. Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI) ilustrando os pares (1) Ilmenita-(2) magnetita utilizados para as estimativas do geotermômetro e as condições redox na capsula da experiência a 11 Kbar.

Os resultados obtidos para o experimento de 1100 MPa são sumarizados na *Tabela 5.13* e representados no diagrama f_{O_2} vs T na Figura 5.26. Ambos os pares selecionados resultam em temperaturas bem próximas às reais do experimento (939 e 979° C, respectivamente, contra 950° medidos com termopar, portanto – 11 e + 29 de diferença) o que pode ser considerado excelente já que os erros máximos previstos para o método empregado alcançam $\pm 70^\circ$ C e $\pm 0,4$ unidades log para a temperatura e a f_{O_2} , respectivamente (Sauerzapf *et al.*, 2008). As condições redox expressas na forma de $\log f_{O_2}$ diferem em menos de 0,06, as quais, expressas em notação ΔNNO , diferem de 0,7 unidades, como reflexo da diferença entre as temperaturas estimadas. Assumindo-se um valor médio de 950° C, o valor de ΔNNO aproxima-se de + 0,5, o que reflete

condições relativamente oxidantes para a geração de fusões por desidratação sob 1100 MPa.

Embora os dados não permitam estimar valores para o experimento de pressões mais baixas, os demais dados apresentados anteriormente sugerem que neste último caso, as condições *redox* tenham sido algo mais oxidantes.

Tabela 5.2. Resultados termo-oxibarmétricos da experiência a 1100MPa para o par ilmenita-magnetita.

Fase/ Ponto Analítico	Par um		Par dois	
	Ilmenita	Magnetita	Ilmenita	Magnetita
	2-2	8-1	5-3	6-2
T (°C)	939		979	
ΔNNO	+0,74		+0,05	
$\log f_{\text{O}_2}$	-10,14		-10,19

Figura 5.26. Diagrama f_{O_2} vs T e pontos representativos dos dois pares analisados ilmenita-magnetita dos produtos experimentais sob 1100 MPa. Buffers (reações-tampão): IW: Fe(met)-Wüstita; MW: magnetita-wüstita, MI: Fe(met)-magnetita; QFM: quartzo-faialita-magnetita; NNO: Ni(met)-NiO; MNO: $6\text{MnO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Mn}_3\text{O}_4$; MH: magnetita-hematita; MMO: $4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 6\text{Mn}_2\text{O}_3$. Discussão no texto.

5.4.3. Estimativas termobarométricas envolvendo piroxênios e vidro

Com apoio dos dados composicionais obtidos foram também estimadas condições de temperatura e pressão para os experimentos de 1100 e 900 MPa utilizando-se dos equilíbrios entre ortopiroxênio e fusão, entre orto- e clinopiroxênio e entre clinopiroxênio e fundido. Com os mesmos dados foram também efetuados alguns testes para aferir se as condições de equilíbrio foram alcançadas nestes experimentos, utilizando particularmente a partição de Fe e Mg.

5.4.3.1. Equilíbrio ortopiroxênio-fusão (vidro)

O equilíbrio entre ortopiroxênio e fusão pode ser utilizado para estimar temperatura de acordo com a equação proposta pôr (Putirka, 2008) na forma:

Eq. 5.2

$$\frac{10^4}{T(^{\circ}\text{C})} = 4,07 - 0,329[P(\text{GPa})] + 0,12[H_2O^{\text{liq}}] + 0,567 \left[\frac{X_{\text{FmSi}_2\text{O}_6}^{\text{Opx}}}{(X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^2 (X_{\text{FeO}}^{\text{liq}} + X_{\text{MnO}}^{\text{liq}} + X_{\text{MgO}}^{\text{liq}})^2} \right] - 3,06[X_{\text{MgO}}^{\text{liq}}] - 6,17[X_{\text{K}_{0,5}}^{\text{liq}}] + (\text{Mg}^{\# \text{liq}}) + 2,57[X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}}]$$

em que o termo $X_{\text{FmSi}_2\text{O}_6}^{\text{Opx}}$ é a fração molar de $\text{Fm}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (ou enstatita + ferrosilita, EnFs), onde $\text{Fm}=\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}$ e os termos como $X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}}$ correspondem ao número de cátions do elemento indicado (ferro neste caso) na fórmula estrutural do ortopiroxênio.

As estimativas de temperatura foram feitas para as pressões de 1100 e 900 MPa, utilizando-se das composições obtidas para o ortopiroxênio neoformado e para o vidro, representativo de fusão, coexistente. Os resultados, incluindo os valores de $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Liq}}$ calculados, são apresentados na Tabela 5.3.

Os valores médios de temperatura calculados para os experimentos são $975,8^{\circ}\text{C} \pm 2,9$ para 1100 MPa e $953,6^{\circ}\text{C} \pm 4,4$ para 900 MPa. Estes últimos, considerado o intervalo de erro são praticamente idênticos ao valor esperado (950°C , determinado com termopar), mas os valores calculados para o experimento de 1100 MPa são da ordem de 25°C superiores. Ainda assim, estes últimos valores podem ser considerados perfeitamente adequados, uma vez que este termômetro apresenta um erro estimado de $\pm 39^{\circ}\text{C}$.

Os dados experimentais obtidos por Rhodes *et al.* (1979) indicam um valor de $0,29 \pm 0,06$ como valor do $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Liq}}$ e $\pm 0,06$ para os limites de erro, os quais são

retratados no denominado diagrama de Rhodes na Figura 5.27, juntamente com os valores $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Liq}}$ calculados neste trabalho. Os resultados sugerem que os dados obtidos para o experimento de 900 MPa têm em geral um desvio padrão menor e são mais similares aos estabelecidos na literatura, quando comparados aos obtidos para o experimento de 1100 MPa. Embora o valor de $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Liq}}$ não dependa significativamente da pressão ou da temperatura, segundo os autores, ele diminui ligeiramente com o aumento da atividade de sílica, fato que poderia explicar a diferença observada no caso do experimento de maior pressão.

Tabela 5.3. Temperaturas e valores de $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Liq}}$ calculados para o equilíbrio ortopiroxênio-fusão

	Par Mineral		T (°C)	$K_D(\text{Fe-Mg})$
11 Kbar	Opx6-1	V17	974,2	0,222
	Opx8-1	V7	976,1	0,160
	Opx8-2	V20	977,3	0,178
	Opx9-2	V2	972,9	0,192
	Opx11-2	V5	978,3	0,205
9 Kbar	Opx3-1	V2-5	953,3	0,237
	Opx4-1	V2-3	949,3	0,288
	Opx5-1	V1-10	954,1	0,269
	Opx5-2	V1-1	953,8	0,252
	Opx9-1	V3-6	957,5	0,416

Figura 5.27. Diagrama de Rhodes (Rhodes *et al.*, 1979) para o termômetro ortopiroxênio-fusão. São plotadas a curva calculada pelos autores (contínua) e a envoltória representativa dos erros admitidos. Discussão no texto.

5.4.3.2. Equilíbrio ortopiroxênio-clinopiroxênio

Equilíbrios entre orto- e clinopiroxênio podem ser utilizados para estimar as condições de temperatura e pressão, conforme amplamente discutido em literatura. Avaliações de caráter mais qualitativo já foram apresentadas no item que discute as variações composicionais representadas no quadrilateral En-Di-He-Fs, de acordo com os dados experimentais sumarizados por Lindsley (1983), as quais foram muito adequadas. Neste item são apresentadas estimativas numéricas específicas, de acordo com modelos mais recentes. Para estas determinações foram selecionados três pares Opx-Cpx de cada experimento, procurando sempre cristais mais idiomórficos em contato ou muito próximos entre si nos produtos experimentais obtidos.

Para os pares obtidos no experimento de 1100 MPa foi utilizado o formalismo proposto por Putirka (2008), próprio para situações em que os valores de mg# do clinopiroxênio são inferiores a 0,75, escrito na forma:

$$\text{Eq.5.3} \quad \frac{10^4}{T(^{\circ}\text{C})} = 13,4 - 3,4 \ln \left[\frac{X_{\text{EnFs}}^{\text{Cpx}}}{X_{\text{EnFs}}^{\text{Opx}}} \right] + 5,59 \left(X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}} \right) - 8,8(\text{Mg}\#^{\text{Cpx}}) + 23,85(X_{\text{Mn}}^{\text{Opx}}) + 6,48 \left(X_{\text{FmAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{Opx}} \right) - 2,38(X_{\text{Di}}^{\text{Opx}}) - 0,044P(\text{Kbar})$$

Já para os pares selecionados do experimento sob 900 MPa, por razões relacionadas em parte à qualidade dos dados analíticos (*cf.* apresentação dos dados), os cálculos foram efetuados utilizando o modelo proposto por Brey e Köhler (1990), como segue:

$$\text{Eq. 5.4} \quad T_{BKN} = \frac{23664 + (24,9 + 126,3 X_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}})P}{13,38 + (\ln K_D^*)^2 + 11,59 X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}}}$$

em que , $K_D^* = \frac{(1-Ca^*)^{\text{Cpx}}}{(1-Ca^*)^{\text{Opx}}}$, $Ca = \frac{Ca^{M2}}{(1-Na^{M2})}$, $X_{\text{Fe}}^{\text{Cpx}} = \frac{\text{Fe}}{(\text{Fe}+\text{Mg})}$ e T_{BKN} é dada em °K e a pressão em kbar.

As pressões no caso dos dois experimentos foram calculadas também de acordo com Putirka (2008).

Os resultados obtidos, incluindo os valores calculados para o coeficiente de partição $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Cpx}}$ e condições P e T são sumarizados na Tabela 5.4. Os resultados apontam para temperatura e pressão médias de 977 ± 3 °C e ca. 1100 ± 63 MPa, para o experimento de 1100 MPa e 952 ± 3 °C e ca. 900 ± 12 MPa para o

experimento de 900 MPa, os quais podem ser considerados excelentes. É interessante observar que, como no caso das estimativas anteriores, as temperaturas obtidas para o experimento de maior pressão são superiores em cerca de 25° C em relação às temperaturas medidas com termopar.

Assim, a qualidade dos dados é reafirmada como muito boa, fato que pode ser também confirmado com o teste para o equilíbrio da partição $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Cpx}}$, que segundo a literatura deve ser $\approx 1,09 \pm 0,14$, e que nos casos estudados está sempre dentro deste limite.

Estimativas para temperatura e pressão e valores $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Opx-Cpx}}$ para piroxênios neoformados nos experimentos realizados

Tabela 5.4. Termobarômetro Opx-Cpx e coeficiente de partição Fe-Mg

	Par Mineral		T (°C)	P (Kbar)	KD(Fe-Mg)
11 Kbar	Opx6-1	Cpx3-3	975,36	11,62	0,91
	Opx9-1	Cpx6-2	977,52	11,44	1,18
	Opx11-2	Cpx10-1	980,38	10,58	1,02
9 Kbar	Opx3-1	Cpx1-1	953,33	8,92	1,09
	Opx8-3	Cpx6-3	949,25	9,07	1,13
	Opx9-1	Cpx7-2	954,12	9,14	1,16

5.4.3.3. Equilíbrio clinopiroxênio-fusão

Utilizando-se das equações de equilíbrio de Putirka (2008) e de Neave e Putirka (2017) foram avaliadas temperaturas e pressões do equilíbrio entre clinopiroxênio e fusão (vidro). A equação do primeiro autor é escrita na forma:

Eq 5.5

$$\frac{10^4}{T(K)} = 7,53 - 0,14 \ln \left(\frac{X_{\text{Jd}}^{\text{Cpx}} X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} X_{\text{Fm}}^{\text{liq}}}{X_{\text{DiHd}}^{\text{Cpx}} X_{\text{Na}}^{\text{liq}} X_{\text{Al}}^{\text{liq}}} \right) + 0,07 (H_2O^{\text{liq}}) - 14,9 (X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}) - 0,08 \ln (X_{\text{TiO}_2}^{\text{liq}}) \\ - 3,62 (X_{\text{NaO}_{0,5}}^{\text{liq}} + X_{\text{KO}_{0,5}}^{\text{liq}}) - 1,1 (Mg^{\# \text{liq}}) - 0,18 \ln (X_{\text{EnFs}}^{\text{Cpx}}) - 0,027 P(\text{Kbar})$$

que a dos últimos autores é dada por:

$$\text{Eq 5.6} \quad P(\text{Kbar}) = -26,27 + 39,16 \frac{T(K)}{10^4} \ln \left[\frac{X_{\text{Jd}}^{\text{Cpx}}}{X_{\text{NaO}_{0,5}}^{\text{liq}} X_{\text{Al}_{1,5}}^{\text{liq}} (X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}})^2} \right] - 4,22 \ln (X_{\text{DiHd}}^{\text{Cpx}}) + \\ 78,43 X_{\text{AlO}_{1,5}}^{\text{liq}} + 393,81 (X_{\text{NaO}_{0,5}}^{\text{liq}} X_{\text{KO}_{0,5}}^{\text{liq}})^2$$

Os parâmetros estimados, coeficientes $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Cpx-liq}}$ e componentes moleculares do clinopiroxênio calculados segundo Putirka *et al.* (1996) e inferidos segundo Putirka (1999), são sumarizados na Tabela 5.14. As temperaturas e pressões médias obtidas são $977,9 \pm 2,7$ °C e 1000 ± 101 MPa para o experimento de 1100 MPa e $973,2 \pm 2$ °C e 923 ± 58 MPa para a condição de 900 MPa. Estes valores de temperatura são bem bons, já que os modelos empregados preveem um desvio de ± 46 °C para o caso de sistemas anidros. Já no caso da pressão, as estimativas para o experimento de maior pressão, apesar de serem concordantes com a pressão exercida de 1100 MPa dentro do intervalo esperado de erro, estão próximas ao limite inferior deste.

Tabela 5.5. Temperaturas, pressões, coeficientes $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Cpx-liq}}$ e componentes moleculares de clinopiroxênio calculados de acordo com os modelos indicados no texto.

	Par Mineral	T (°C)	P (Kbar)	KD (Fe-Mg)	Componentes inferidos do Cpx			Componentes calculados do Cpx		
					DiHd	EnFs	CaTs	DiHd	EnFs	CaTs
11 Kbar	V16 Cpx1-1	976,73	9,74	0,25	0,526	0,085	0,005	0,634	0,226	0,013
	V20 Cpx3-3	976,32	10,99	0,18	0,525	0,115	0,007	0,574	0,201	0,093
	V7 Cpx5-2	980,61	9,22	0,27	0,484	0,107	0,008	0,588	0,295	0,007
9 Kbar	V3-4 Cpx1-1	973,60	8,86	0,26	0,573	0,077	0,005	0,674	0,201	0,021
	V3-1 Cpx6-3	971,16	9,81	0,31	0,534	0,112	0,006	0,625	0,233	0,024
	V1-3 Cpx8-2	974,71	9,01	0,28	0,562	0,096	0,005	0,686	0,190	0,005

Como parte dos testes de equilíbrio são considerados em geral três parâmetros: desvios padrões próximos da unidade para os valores escolhidos; valores para $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Cpx-liq}}$ dentro dos limites estabelecidos em literatura e similaridade adequada entre os componentes moleculares inferidos e calculados do ortopiroxênio; os dados obtidos satisfazem muito bem estes quesitos, como complementado a seguir.

No diagrama de Rhodes apresentado na Figura 5.28, com o valor estabelecido para o coeficiente $K_D(\text{Fe-Mg})^{\text{Cpx-liq}} \approx 0,27 \pm 0,03$, valor pouco dependente da temperatura. É notável neste caso - com exceção de um par do experimento de 1100 MPa (o segundo na Tabela 5.5) – que os resultados são perfeitamente compatíveis com o previsto, situando-se sempre muito próximos ao valor mencionado e sempre dentro das envoltórias de erros.

A comparação dos componentes moleculares DiHd, EnFs e CaTs inferidos e calculados do clinopiroxênio é efetuada no diagrama apresentado na Figura 5.29. Observa-se que os pontos representativos as análises obtidas indicam que os

componentes inferidos são algo (ca. 0,1 unidades) subestimados em relação aos calculados, o que pode ser considerado perfeitamente aceitável considerando-se os erros envolvidos. Por outro lado, todos os dados se situam sobre uma reta com coeficiente linear igual a unidade.

Figura 5.28. Diagrama de Rhodes (Rhodes *et al.*, 1979) para o equilíbrio clinopiroxênio-fusão. Curvas como na Figura 5.26.

Figura 5.29. Diagrama comparativo ilustrando as relações entre os componentes inferidos e calculados para clinopiroxênio neoformado nos experimentos efetuados. Símbolos cheios: experimento sob 1100 MPa, vazios sob 900 MPa.

Tabela 5.6. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do fundido gerado na experiência a 1100 Mpa e cálculo da norma CIPW.

Óxido	V2	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	V16	V17	V19	V20	V21	V22
SiO ₂	68,04	68,81	68,53	68,37	67,84	69,66	67,61	69,42	66,18	69,15	69,29	69,42	68,89	69,50	68,72	68,62	68,66
TiO ₂	0,18	0,20	0,18	0,02	0,17	0,29	0,24	0,05	0,19	0,15	0,13	0,20	0,27	0,30	0,11	0,24	0,10
Al ₂ O ₃	14,50	14,62	14,42	14,36	14,55	13,90	14,55	14,30	15,40	13,80	14,18	14,30	14,52	14,07	14,50	14,27	14,29
FeO ^T	1,86	1,71	2,08	2,26	1,72	2,15	1,78	1,78	1,64	2,32	1,78	1,70	1,76	1,84	1,72	1,85	1,83
MnO	0,08	0,05	0,10	0,08	0,06	0,06	0,04	0,08	0,05	0,11	0,05	0,07	0,10	0,09	0,05	0,08	0,05
MgO	0,62	0,63	0,63	0,88	0,63	1,01	0,55	0,57	0,49	0,79	0,57	0,58	0,68	0,64	0,61	0,69	0,63
CaO	2,07	1,67	1,76	1,86	1,93	1,62	2,49	1,54	3,66	1,99	1,50	1,51	1,64	1,65	1,56	1,69	1,60
Na ₂ O	3,44	3,56	3,58	3,50	3,49	3,59	3,66	3,70	4,50	3,65	3,70	3,60	3,67	3,71	3,70	3,60	3,60
K ₂ O	5,06	5,00	5,18	4,91	5,05	4,82	4,86	4,73	4,52	4,78	4,95	5,05	5,02	5,04	5,11	4,92	5,08
P ₂ O ₅	0,19	0,26	0,19	0,37	0,17	0,23	0,14	0,02	0,03	0,21	0,22	0,16	0,09	0,18	0,15	0,10	0,09
Total	96,04	96,50	96,65	96,60	95,61	97,32	95,92	96,20	96,66	96,95	96,37	96,59	96,64	97,02	96,23	96,06	95,93
H ₂ O	3,96	3,50	3,35	3,40	4,39	2,68	4,08	3,80	3,34	3,05	3,63	3,41	3,36	2,98	3,77	3,94	4,07
Norma CIPW																	
Quartzo	22,72	24,20	22,42	23,48	22,59	24,80	21,52	24,54	15,32	23,61	24,31	24,50	23,05	23,66	22,76	23,42	23,04
Corindom	0,05	0,93	0,17	0,79	0,24	0,38	-	0,34	-	-	0,53	0,54	0,28	-	0,40	0,19	0,18
Ortoclásio	29,90	29,55	30,61	29,02	29,84	28,48	28,72	27,95	26,71	28,25	29,25	29,84	29,67	29,78	30,20	29,08	30,02
Albita	29,11	30,12	30,29	29,62	29,53	30,38	30,97	31,31	38,08	30,89	31,31	30,46	31,05	31,39	31,31	30,46	30,46
Anortita	9,05	6,61	7,51	6,81	8,47	6,54	8,92	7,50	8,47	7,15	6,01	6,47	7,57	6,85	6,77	7,73	7,34
Diopsídio ^T	-	-	-	-	-	-	2,13	-	6,52	1,12	-	-	-	0,14	-	-	-
Diopsídio (Wo)	-	-	-	-	-	-	1,06	-	3,23	0,55	-	-	-	0,07	-	-	-
Diopsídio (En)	-	-	-	-	-	-	0,42	-	1,22	0,21	-	-	-	0,03	-	-	-
Diopsídio (Fs)	-	-	-	-	-	-	0,66	-	2,07	0,35	-	-	-	0,04	-	-	-
Hiperstênio ^T	3,98	3,71	4,37	5,46	3,81	5,15	2,46	3,98	-	4,61	3,77	3,62	3,89	3,77	3,83	4,05	4,04
Hiperstênio (En)	1,54	1,56	1,58	2,19	1,57	2,51	0,95	1,43	-	1,75	1,41	1,45	1,69	1,57	1,52	1,72	1,57
Hiperstênio (Fs)	2,45	2,15	2,79	3,28	2,24	2,64	1,50	2,55	-	2,85	2,36	2,17	2,20	2,21	2,31	2,33	2,48
Magnetita	0,51	0,47	0,57	0,62	0,47	0,59	0,49	0,49	0,45	0,64	0,49	0,47	0,48	0,51	0,47	0,51	0,50
Ilmenita	0,35	0,38	0,35	0,03	0,31	0,54	0,46	0,10	0,36	0,28	0,25	0,38	0,51	0,56	0,22	0,46	0,20
Apatita	0,43	0,59	0,43	0,86	0,39	0,53	0,32	0,05	0,06	0,49	0,51	0,36	0,20	0,41	0,35	0,23	0,21
ISA	0,981	0,976	0,947	0,968	0,981	0,945	0,983	0,984	0,984	0,937	0,939	0,952	0,966	0,924	0,948	0,968	0,953
Índice de diferenciação	81,73	83,87	83,33	82,11	81,97	83,67	81,21	83,80	80,11	82,75	84,87	84,81	83,77	84,83	84,26	82,96	83,53
Índice de peralcalinidade	0,768	0,771	0,797	0,771	0,770	0,800	0,775	0,784	0,798	0,810	0,807	0,796	0,790	0,822	0,801	0,788	0,799
#Mg ^A	39,96	42,39	37,93	43,78	42,38	48,41	38,26	39,23	37,47	40,58	38,93	40,68	43,66	41,13	41,59	42,82	40,79
Densidade, g/cc	2,665	2,669	2,668	2,681	2,664	2,677	2,668	2,663	2,676	2,677	2,664	2,663	2,664	2,663	2,661	2,666	2,662
Viscosidade, Pa*s ^B	0,875	0,897	0,870	0,864	0,880	0,888	0,857	0,928	0,767	0,877	0,915	0,916	0,888	0,897	0,895	0,893	0,899

Tabela 5.7. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do fundido gerado na experiência a 900 Mpa e cálculo da norma CIPW

Óxido	V1-1	V1-3	V1-10	V1-12	V2-1	V2-3	V2-5	V2-6	V2-7	V2-8	V3-1	V3-2	V3-3	V3-4	V3-5	V3-6
SiO ₂	68,28	68,35	67,74	66,55	66,70	66,79	68,09	68,21	67,75	69,15	67,18	67,40	66,80	68,82	67,52	66,92
TiO ₂	0,17	0,11	0,17	0,19	0,12	0,30	0,21	0,21	0,10	0,10	0,14	0,13	0,13	0,22	0,27	0,10
Al ₂ O ₃	14,28	14,21	14,46	13,85	14,62	14,85	14,51	14,27	14,35	14,05	14,35	14,06	14,70	14,47	15,09	14,58
FeO ^T	2,27	2,39	2,12	2,85	2,24	2,14	1,94	1,98	2,05	1,82	2,14	1,89	2,09	1,89	1,71	2,44
MnO	0,07	0,10	0,07	0,10	0,08	0,04	0,06	0,08	0,10	0,06	0,10	0,07	0,07	0,05	0,04	0,10
MgO	0,65	0,79	0,79	1,23	0,64	0,78	0,68	0,57	0,58	0,63	0,68	0,65	0,69	0,66	0,65	1,19
CaO	2,13	2,00	1,99	1,97	1,77	2,36	1,79	1,86	1,85	1,95	1,84	1,80	2,13	1,63	2,04	1,94
Na ₂ O	3,59	3,65	3,82	3,65	3,62	3,83	3,60	3,57	3,88	3,69	3,82	3,79	3,99	3,80	4,04	3,84
K ₂ O	4,82	4,72	4,75	4,61	5,04	4,81	4,95	4,89	5,01	4,99	4,95	4,82	4,87	4,99	4,87	4,83
P ₂ O ₅	0,10	0,04	0,06	0,14	0,11	0,16	0,18	0,09	0,09	0,02	0,19	0,24	0,09	0,16	0,17	0,09
Total	96,37	96,36	95,97	95,14	94,94	96,05	96,01	95,73	95,76	96,46	95,39	94,85	95,56	96,69	96,40	96,03
H ₂ O	3,63	3,64	4,03	4,86	5,06	3,95	3,99	4,27	4,24	3,54	4,61	5,15	4,44	3,31	3,60	3,97
Norma CIPW																
Quartzo	22,62	22,45	20,97	20,49	20,51	19,49	22,74	23,02	20,47	22,94	20,36	21,64	18,66	22,52	19,68	19,03
Corindom	-	-	-	-	0,25	-	0,41	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-
Ortoclásio	28,48	27,89	28,07	27,24	29,78	28,43	29,25	28,90	29,61	29,49	29,25	28,48	28,78	29,49	28,78	28,54
Albita	30,38	30,89	32,32	30,89	30,63	32,41	30,46	30,21	32,83	31,22	32,32	32,07	33,76	32,15	34,19	32,49
Anortita	8,61	8,45	8,28	7,79	8,07	9,12	7,71	8,47	6,94	7,03	7,39	7,12	7,82	7,02	8,66	8,28
Diopsídio ^T	1,07	1,02	1,34	0,90	-	1,31	-	0,13	1,42	2,11	0,42	0,23	2,32	-	0,30	0,63
Diopsídio (Wo)	0,53	0,51	0,67	0,45	-	0,65	-	0,07	0,70	1,05	0,21	0,12	1,15	-	0,15	0,32
Diopsídio (En)	0,19	0,19	0,28	0,20	-	0,28	-	0,02	0,24	0,41	0,08	0,05	0,44	-	0,07	0,15
Diopsídio (Fs)	0,35	0,32	0,39	0,25	-	0,37	-	0,04	0,48	0,65	0,13	0,07	0,73	-	0,08	0,17
Hiperstênio ^T	4,09	4,79	4,10	6,47	4,67	3,87	4,17	3,92	3,60	2,99	4,43	4,06	3,39	4,02	3,49	6,06
Hiperstênio (En)	1,43	1,78	1,69	2,86	1,60	1,66	1,69	1,40	1,20	1,16	1,62	1,58	1,28	1,64	1,55	2,81
Hiperstênio (Fs)	2,66	3,01	2,41	3,60	3,08	2,20	2,48	2,53	2,40	1,83	2,81	2,48	2,11	2,37	1,94	3,25
Magnetita	0,63	0,66	0,58	0,79	0,62	0,59	0,53	0,55	0,56	0,50	0,59	0,52	0,58	0,52	0,47	0,67
Ilmenita	0,33	0,21	0,33	0,36	0,23	0,56	0,40	0,40	0,20	0,20	0,26	0,25	0,25	0,41	0,51	0,20
Apatita	0,24	0,09	0,14	0,32	0,25	0,36	0,42	0,21	0,20	0,04	0,44	0,55	0,21	0,38	0,39	0,21
ISA	0,980	0,984	0,975	0,964	0,975	0,987	0,975	0,975	0,933	0,941	0,938	0,933	0,957	0,946	0,971	0,970
Índice de diferenciação	81,48	81,23	81,36	78,62	80,93	80,32	82,45	82,12	82,91	83,65	81,93	82,19	81,21	84,17	82,64	80,06
Índice de peralcalinidade	0,779	0,782	0,790	0,794	0,780	0,775	0,777	0,782	0,823	0,816	0,811	0,815	0,805	0,805	0,790	0,792
#Mg	36,48	39,87	42,78	46,40	36,47	42,23	41,28	36,61	36,16	40,98	39,02	40,93	39,84	41,19	43,26	49,40
Densidade, g/cc	2,674	2,677	2,672	2,692	2,672	2,675	2,669	2,666	2,666	2,664	2,669	2,665	2,671	2,665	2,662	2,681
Viscosidade, Pa*s	0,866	0,863	0,850	0,808	0,844	0,812	0,874	0,887	0,857	0,897	0,844	0,872	0,822	0,881	0,837	0,804

Tabela.5.8. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do piroxênio da experiência a 1100 Mpa e cálculo da formula química.

Óxido	Clinopiroxênio											Ortopiroxênio										
	1-1	2-2	3-3	5-1	5-2	6-2	7-1	8-3	8-4	10-1	11-1	2-1	3-1	3-2	6-1	8-1	8-2	9-1	9-2	11-2		
SiO ₂	50,13	51,01	52,82	49,77	49,51	50,20	51,97	49,96	50,38	49,96	50,75	53,40	55,70	54,28	52,37	53,42	51,79	51,10	51,58	51,17		
TiO ₂	0,77	0,27	0,16	0,88	0,68	0,36	0,08	0,67	0,50	0,35	0,36	0,11	-	0,03	0,09	0,07	0,22	0,05	0,32	0,30		
Al ₂ O ₃	5,13	3,66	6,05	4,55	4,71	4,07	1,21	4,67	3,83	4,17	3,66	3,46	1,70	3,56	3,30	2,33	3,87	4,31	4,17	4,02		
Cr ₂ O ₃	-	0,01	-	0,11	0,26	0,04	0,02	0,11	0,08	-	0,11	0,06	-	0,01	0,13	-	-	-	0,22	-		
FeO [†]	9,95	8,32	7,18	10,06	10,79	9,46	9,81	11,43	13,22	9,67	9,12	11,05	9,07	9,79	15,11	12,69	13,61	15,17	15,28	16,98		
MnO	0,33	0,45	0,41	0,43	0,35	0,36	0,45	0,54	0,51	0,39	0,40	0,70	0,72	0,82	0,54	0,73	0,57	0,57	0,60	0,60		
MgO	13,78	15,22	13,80	14,86	14,80	13,99	12,35	13,45	15,34	14,14	14,60	30,21	32,18	30,81	26,31	29,01	27,09	26,52	26,34	25,28		
CaO	17,31	17,95	16,94	17,10	16,22	19,16	22,29	17,25	14,24	18,93	19,08	0,99	0,81	0,88	1,34	0,81	1,04	1,39	1,45	1,29		
Na ₂ O	1,37	1,56	1,55	0,91	1,06	0,95	0,73	0,85	0,71	0,96	0,98	0,04	0,15	0,10	0,08	0,03	0,09	0,12	0,12	0,08		
K ₂ O	0,05	0,01	0,16	0,08	-	0,02	0,01	0,03	0,06	-	0,05	0,02	0,02	0,06	0,04	0,01	0,01	0,03	-	0,03		
F	0,03	0,03	0,10	0,01	0,05	-	-	0,01	-	-	-	0,01	-	0,04	0,02	-	-	-	0,02	-		
Cl	-	-	0,08	-	-	-	-	0,01	0,02	-	-	-	0,01	-	0,02	-	-	-	-	-		
Total	98,86	98,49	99,25	98,77	98,43	98,60	98,93	98,98	98,89	98,58	99,12	100,08	100,35	100,39	99,34	99,10	98,28	99,25	100,10	99,74		
ATRIBUIÇÕES FORMULA																						
Si	1,871	1,892	1,950	1,860	1,858	1,881	1,965	1,880	1,894	1,871	1,887	1,879	1,937	1,896	1,898	1,914	1,882	1,847	1,855	1,859		
Ti	0,022	0,007	0,004	0,025	0,019	0,010	0,002	0,019	0,014	0,010	0,010	0,003	0,000	0,001	0,002	0,002	0,006	0,001	0,009	0,008		
Al	0,107	0,100	0,046	0,115	0,123	0,109	0,033	0,101	0,092	0,119	0,103	0,118	0,063	0,104	0,100	0,084	0,112	0,152	0,137	0,133		
ΣT (2 apfu)	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	2,000	2,000	2,000		
Al	0,118	0,060	0,217	0,086	0,085	0,071	0,021	0,106	0,078	0,066	0,058	0,026	0,006	0,043	0,041	0,014	0,054	0,032	0,040	0,039		
Fe ³⁺	0,091	0,153	-	0,095	0,106	0,107	0,064	0,055	0,067	0,123	0,115	0,094	0,068	0,070	0,062	0,072	0,064	0,129	0,099	0,100		
Fe ²⁺	0,220	0,105	0,222	0,219	0,232	0,189	0,246	0,304	0,349	0,180	0,168	0,231	0,196	0,216	0,396	0,308	0,350	0,329	0,361	0,416		
Cr	-	-	-	0,003	0,008	0,001	0,001	0,003	0,002	-	0,003	0,002	-	-	0,004	-	-	-	0,006	-		
Mn	0,011	0,014	0,013	0,014	0,011	0,011	0,014	0,017	0,016	0,012	0,013	0,021	0,021	0,024	0,017	0,022	0,018	0,017	0,018	0,018		
Mg	0,561	0,668	0,548	0,583	0,557	0,620	0,653	0,514	0,488	0,619	0,643	0,626	0,709	0,647	0,481	0,583	0,515	0,492	0,476	0,426		
ΣM ₁ (1 apfu)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		
Mg	0,206	0,174	0,212	0,245	0,271	0,161	0,043	0,241	0,372	0,170	0,166	0,959	0,959	0,957	0,941	0,967	0,953	0,937	0,936	0,943		
Ca	0,692	0,713	0,670	0,685	0,652	0,769	0,903	0,696	0,574	0,760	0,760	0,037	0,030	0,033	0,052	0,031	0,040	0,054	0,056	0,050		
Na	0,099	0,112	0,111	0,066	0,077	0,069	0,053	0,062	0,052	0,070	0,071	0,003	0,010	0,007	0,005	0,002	0,006	0,008	0,008	0,006		
K	0,003	0,001	0,007	0,004	-	0,001	-	0,002	0,003	-	0,002	0,001	0,001	0,003	0,002	-	-	0,001	-	0,001		
ΣM ₂ (1 apfu)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000		
Wo	36,84	36,78	37,75	35,91	34,20	39,91	45,67	36,82	29,92	39,28	39,25	1,90	1,51	1,69	2,66	1,56	2,08	2,73	2,86	2,55		
En	40,80	43,39	42,79	43,42	43,42	40,55	35,21	39,94	44,84	40,82	41,79	80,39	83,69	82,08	72,77	78,07	75,44	72,65	72,27	69,89		
Fs	17,09	14,04	13,22	17,21	18,34	15,97	16,42	19,95	22,52	16,30	15,29	17,56	14,30	15,87	24,29	20,27	22,17	24,20	24,45	27,28		
Ac	5,28	5,78	6,25	3,45	4,03	3,58	2,70	3,29	2,72	3,61	3,66	0,15	0,50	0,36	0,28	0,10	0,31	0,42	0,42	0,28		
#Mg*	0,712	0,765	0,774	0,725	0,710	0,725	0,692	0,677	0,674	0,723	0,741	0,830	0,863	0,849	0,756	0,803	0,780	0,757	0,754	0,726		

Tabela.5.9. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do piroxênio da experiência a 900 Mpa e cálculo da fórmula química.

Óxido	Clinopiroxênio												Ortopiroxênio							
	1-1	4-2	4-3	6-2	6-3	7-1	7-2	8-1	8-2	9-2	9-3	10-2	3-1	4-1	5-1	5-2	8-3	9-1	10-1	
SiO ₂	49,98	50,20	50,05	49,49	48,89	50,25	49,09	50,89	50,01	49,50	50,23	49,24	52,47	50,02	52,46	50,23	50,61	50,74	50,30	
TiO ₂	0,34	0,29	0,44	0,46	0,48	0,62	0,37	0,46	0,36	0,51	0,54	0,62	0,27	0,22	0,17	0,19	0,26	0,09	0,17	
Al ₂ O ₃	5,15	4,44	5,36	6,41	5,75	4,41	6,26	4,71	5,13	5,39	5,03	5,29	2,68	4,60	2,70	4,23	4,50	4,26	4,79	
Cr ₂ O ₃	0,05	0,14	-	0,09	0,11	0,04	0,24	-	0,18	0,02	0,11	0,02	-	0,04	0,05	0,03	-	0,09	0,03	
FeO ^T	10,03	12,84	10,91	11,89	12,11	13,61	12,34	13,67	10,85	12,83	11,69	13,06	17,30	18,59	17,98	19,77	19,93	19,77	19,66	
MnO	0,48	0,37	0,42	0,36	0,47	0,37	0,35	0,45	0,34	0,45	0,43	0,40	0,57	0,55	0,61	0,55	0,58	0,56	0,56	
MgO	13,57	13,31	13,41	12,45	12,46	13,27	12,48	13,96	12,98	15,05	13,36	12,71	25,58	23,56	24,96	22,47	23,13	23,11	22,96	
CaO	18,53	16,60	17,27	17,39	17,39	15,86	17,62	14,97	18,74	14,08	16,96	16,42	1,60	1,49	1,07	1,68	1,27	1,18	1,44	
Na ₂ O	1,17	1,46	1,60	1,30	1,26	1,26	1,37	1,19	1,34	1,21	1,55	1,39	0,06	0,18	0,13	0,08	0,09	0,10	0,14	
K ₂ O	0,03	0,06	0,03	-	0,04	0,08	0,06	0,03	0,04	0,04	0,06	0,10	0,05	0,02	0,02	0,05	-	-	0,04	
F	-	-	-	0,04	0,03	0,02	0,01	-	-	0,02	0,01	-	0,01	-	-	-	-	-	0,02	
Cl	0,06	-	-	0,05	0,05	-	-	-	0,02	-	0,02	-	-	-	-	-	0,02	-	0,01	
Total	99,40	99,70	99,49	99,93	99,04	99,78	100,20	100,33	99,99	99,10	99,99	99,25	100,60	99,27	100,15	99,28	100,38	99,91	100,12	
ATRIBUIÇÕES FORMULA																				
Si	1,859	1,871	1,857	1,843	1,839	1,879	1,822	1,888	1,854	1,846	1,861	1,848	1,894	1,840	1,908	1,862	1,852	1,865	1,844	
Ti	0,010	0,008	0,012	0,013	0,013	0,017	0,010	0,013	0,010	0,014	0,015	0,017	0,007	0,006	0,005	0,005	0,007	0,003	0,005	
Al	0,131	0,121	0,131	0,144	0,148	0,103	0,168	0,099	0,136	0,140	0,124	0,135	0,099	0,154	0,088	0,132	0,140	0,132	0,151	
ΣT (2 apfu)	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	2,000	2,000	
Al	0,095	0,074	0,104	0,137	0,107	0,091	0,106	0,107	0,088	0,097	0,096	0,099	0,015	0,045	0,028	0,052	0,054	0,052	0,056	
Fe ³⁺	0,121	0,152	0,143	0,098	0,132	0,106	0,156	0,079	0,142	0,132	0,139	0,140	0,090	0,122	0,069	0,087	0,093	0,085	0,107	
Fe ²⁺	0,191	0,248	0,195	0,272	0,249	0,320	0,227	0,345	0,195	0,268	0,223	0,270	0,432	0,450	0,478	0,526	0,517	0,523	0,496	
Cr	0,001	0,004	-	0,003	0,003	0,001	0,007	0,000	0,005	0,001	0,003	0,001	-	0,001	0,001	0,001	-	0,003	0,001	
Mn	0,015	0,012	0,013	0,011	0,015	0,012	0,011	0,014	0,011	0,014	0,013	0,013	0,017	0,017	0,019	0,017	0,018	0,018	0,017	
Mg	0,577	0,510	0,545	0,479	0,494	0,470	0,493	0,455	0,560	0,488	0,525	0,477	0,445	0,365	0,405	0,317	0,318	0,320	0,323	
ΣM ₁ (1 apfu)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
Mg	0,176	0,229	0,197	0,212	0,205	0,269	0,198	0,318	0,157	0,348	0,212	0,234	0,931	0,927	0,948	0,925	0,944	0,946	0,932	
Ca	0,739	0,663	0,687	0,694	0,701	0,636	0,701	0,595	0,744	0,562	0,673	0,660	0,062	0,059	0,042	0,067	0,050	0,047	0,057	
Na	0,084	0,105	0,115	0,094	0,092	0,091	0,099	0,086	0,097	0,087	0,111	0,101	0,004	0,013	0,009	0,006	0,006	0,007	0,010	
K	0,001	0,003	0,001	-	0,002	0,004	0,003	0,001	0,002	0,002	0,003	0,005	0,002	0,001	0,001	0,003	-	-	0,002	
ΣM ₂ (1 apfu)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
Wo	38,82	34,53	36,23	37,30	37,13	33,38	37,19	31,46	39,07	29,60	35,47	34,84	3,12	3,01	2,11	3,43	2,55	2,40	2,91	
En	39,55	38,52	39,14	37,16	37,01	38,86	36,65	40,82	37,65	44,02	38,87	37,52	69,43	66,16	68,70	63,87	64,85	65,10	64,63	
Fs	17,20	21,46	18,56	20,51	20,98	22,97	20,92	23,18	18,22	21,79	19,79	22,30	27,22	30,16	28,72	32,41	32,26	32,14	31,95	
Ac	4,43	5,50	6,07	5,03	4,88	4,79	5,23	4,54	5,07	4,59	5,87	5,34	0,23	0,67	0,47	0,29	0,33	0,36	0,51	
#Mg*	0,707	0,649	0,687	0,651	0,647	0,635	0,643	0,645	0,681	0,676	0,671	0,634	0,725	0,693	0,712	0,670	0,674	0,676	0,676	

Tabela 5.10. Análises químicas pontoais (WDS) representativas dos óxidos de Fe-Ti das experiências e cálculo da formula química.

Óxido	Experiência 1100 Mpa							Experiência 900 Mpa						
	2-2	5-3	9-1	6-2	7-1	8-1	10-1	1-1	2-2	3-1	4-1	5-1	6-1	8-1
SiO ₂	0,13	0,95	0,42	0,04	0,09	0,13	0,05	0,12	0,07	0,23	0,07	0,02	0,09	0,09
TiO ₂	42,98	45,08	46,44	18,84	13,85	13,95	17,54	16,36	19,16	15,53	20,92	19,05	17,97	15,78
Al ₂ O ₃	2,26	2,43	2,05	1,38	1,35	1,28	1,07	1,43	1,43	1,39	1,34	1,26	1,38	1,40
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,04	-	0,01	0,03	0,11
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	82,24	79,55	82,79	78,59	78,94	79,83	82,25
FeO ^T	45,87	41,73	41,19	68,81	74,39	75,30	71,59	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-	0,04	0,06	0,03	0,01	-
MnO	0,15	0,15	0,10	0,27	0,15	0,17	0,17	0,07	0,08	0,09	0,18	0,15	0,12	0,06
MgO	3,98	4,10	3,87	2,95	1,51	1,64	1,93	1,06	1,15	0,95	1,19	1,18	1,36	0,96
ZnO	-	-	0,02	0,19	0,06	-	0,13	0,06	-	-	-	0,04	-	0,11
Nb ₂ O ₅	0,09	0,09	-	0,03	-	-	0,07	-	-	-	-	0,01	0,02	-
CaO	0,05	0,19	0,29	0,10	0,15	0,15	0,17	0,19	0,20	0,25	0,21	0,13	0,15	0,18
Total	95,51	94,72	94,37	92,61	91,56	92,61	92,72	101,54	101,67	101,31	102,55	100,81	100,95	100,95
Fe ₂ O ₃	15,85	8,50	7,00	29,35	38,07	38,73	31,84	33,75	28,38	34,93	25,63	28,37	28,77	34,44
FeO	31,61	34,08	34,89	42,40	40,13	40,45	42,94	43,63	46,04	43,06	47,65	45,50	45,94	43,02
Total	97,10	95,57	95,07	95,55	95,37	96,49	95,91	96,68	96,54	96,51	97,24	95,74	95,83	96,15
ATRIBUIÇÕES FORMULA														
Si	0,003	0,024	0,011	0,013	0,030	0,039	0,016	0,036	0,023	0,071	0,021	0,005	0,027	0,028
Ti	0,812	0,857	0,891	4,345	3,251	3,235	4,074	3,791	4,431	3,609	4,797	4,447	4,203	3,682
Al	0,067	0,072	0,062	0,497	0,497	0,464	0,388	0,518	0,518	0,505	0,480	0,462	0,507	0,512
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-	0,007	0,011	-	0,003	0,008	0,026
Fe ⁺³	0,300	0,162	0,134	6,774	8,942	8,988	7,400	7,826	6,567	8,123	5,881	6,626	6,733	8,041
Fe ⁺²	0,664	0,721	0,745	10,872	10,475	10,430	11,092	11,242	11,841	11,128	12,152	11,813	11,950	11,164
Mn	0,003	0,003	0,002	0,070	0,039	0,045	0,044	0,017	0,021	0,023	0,046	0,040	0,031	0,017
Mg	0,149	0,155	0,147	1,349	0,704	0,752	0,889	0,489	0,529	0,438	0,539	0,545	0,628	0,445
Zn	-	-	-	0,044	0,013	-	0,030	0,015	-	-	-	0,009	-	0,026
Nb	0,001	0,001	-	0,004	-	-	0,010	-	-	-	-	0,001	0,003	-
Ca	0,001	0,005	0,008	0,033	0,051	0,049	0,057	0,064	0,065	0,082	0,068	0,042	0,049	0,060
Σ Cation	2,000	2,000	2,000	24,001	24,000	24,000	24,001	24,001	24,001	24,001	24,001	24,001	24,142	24,001
Σ Oxigênio	3	3	3	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
Nome	Ilmenita	Ilmenita	Ilmenita	Usp	Usp	Usp	Usp	Usp	Usp	Usp	Usp	Usp	Usp	Usp

Tabela 5.11. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do anfibólio das experiências e cálculo da fórmula química.

Óxido	Experiência 1100 Mpa					Experiência 900 Mpa				
	Amp3-1	Amp4-1	Amp7-1	Amp9-1	Amp10-1	Amp1-1	Amp2-1	Amp3-2	Amp5-1	Amp5-2
SiO ₂	43,02	42,57	43,80	41,81	43,18	42,28	42,92	43,29	43,26	43,12
TiO ₂	1,26	1,05	1,05	1,32	0,90	1,70	1,22	1,18	1,50	0,98
Cr ₂ O ₃	0,06	-	0,01	0,01	0,05	-	-	0,02	0,07	0,03
Al ₂ O ₃	11,38	12,45	11,02	12,02	11,18	11,56	13,13	11,83	11,41	11,35
FeO _(T)	15,64	16,88	15,87	16,80	16,71	17,40	13,96	16,20	16,30	17,46
MnO	0,39	0,31	0,29	0,35	0,31	0,36	0,23	0,30	0,33	0,29
MgO	12,07	11,02	11,83	10,38	10,92	10,86	12,47	11,24	11,16	10,83
NiO	0,02	0,01	0,03	-	0,03	-	0,07	0,01	0,05	-
ZnO	0,12	0,08	0,11	-	-	-	-	0,16	-	0,16
CaO	11,40	11,61	11,15	11,36	11,23	11,35	10,57	11,25	11,62	11,06
Na ₂ O	1,68	1,62	1,65	1,52	1,52	1,93	2,32	1,69	1,89	1,84
K ₂ O	1,39	1,55	1,28	1,41	1,40	1,48	1,50	1,34	1,33	1,33
F	0,58	0,59	0,59	0,15	0,13	0,45	0,52	0,42	0,40	0,31
Cl	0,02	0,05	0,13	0,05	0,06	0,05	0,18	0,10	0,09	0,12
Total	99,03	99,80	98,81	97,19	97,61	99,42	99,09	99,03	99,40	98,90
O=F,Cl	-0,25	-0,26	-0,28	-0,07	-0,07	-0,20	-0,26	-0,20	-0,19	-0,16
FeO	11,21	12,71	12,14	13,41	13,34	13,97	11,60	12,91	14,88	13,65
Fe ₂ O ₃	4,92	4,63	4,15	3,77	3,75	3,81	2,62	3,66	1,58	4,23
H ₂ O	1,74	1,72	1,71	1,92	1,93	1,77	1,74	1,79	1,79	1,82
Total	101,01	101,72	100,66	99,41	99,85	101,37	100,83	100,98	101,16	100,98

Continuação Tabela 5.11.

ATRIBUIÇÕES FORMULA										
Si	6,334	6,262	6,464	6,299	6,454	6,274	6,291	6,387	6,406	6,398
Al	1,666	1,738	1,536	1,701	1,546	1,726	1,709	1,613	1,594	1,602
T (idealmente 8 apfu)	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Ti	0,140	0,116	0,117	0,150	0,101	0,190	0,135	0,131	0,167	0,110
Al	0,309	0,420	0,380	0,433	0,424	0,295	0,559	0,443	0,397	0,383
Cr	0,007	-	0,001	0,002	0,005	-	-	0,002	0,008	0,004
Fe³⁺	0,544	0,513	0,461	0,428	0,422	0,424	0,289	0,406	0,176	0,471
Ni	0,003	0,001	0,004	-	0,003	-	0,008	0,002	0,006	-
Zn	0,013	0,009	0,012	-	-	-	-	0,017	-	0,018
Fe²⁺	1,336	1,523	1,424	1,656	1,611	1,688	1,285	1,526	1,784	1,619
Mg	2,649	2,417	2,603	2,331	2,433	2,402	2,725	2,472	2,463	2,396
C (idealmente 5 apfu)	5,001	4,999	5,002	5,000	4,999	4,999	5,001	4,999	5,001	5,001
Mn	0,049	0,039	0,037	0,044	0,039	0,045	0,029	0,038	0,041	0,037
Fe²⁺	0,046	0,040	0,074	0,033	0,055	0,047	0,138	0,066	0,059	0,076
Ca	1,798	1,830	1,763	1,834	1,799	1,804	1,660	1,778	1,844	1,758
Na	0,107	0,091	0,126	0,089	0,107	0,104	0,174	0,118	0,057	0,128
B (idealmente 2 apfu)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,001	2,000	2,001	1,999
Na	0,372	0,371	0,346	0,355	0,333	0,451	0,486	0,366	0,486	0,401
K	0,261	0,291	0,241	0,271	0,267	0,280	0,280	0,252	0,251	0,252
A (de 0 a 1 apfu)	0,633	0,662	0,587	0,626	0,600	0,731	0,766	0,618	0,737	0,653
O (não-W)	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000	22,000
OH	1,725	1,716	1,691	1,916	1,921	1,778	1,716	1,780	1,790	1,822
F	0,270	0,273	0,277	0,072	0,063	0,210	0,240	0,196	0,189	0,147
Cl	0,005	0,011	0,032	0,013	0,016	0,012	0,044	0,024	0,022	0,031
W (idealmente 2 apfu)	2,000	2,000	2,000	2,001	2,000	2,000	2,000	2,000	2,001	2,000
Σ T,C,B,A	15,634	15,661	15,589	15,626	15,599	15,730	15,768	15,617	15,739	15,653
Espécie	Magnesio-hastingsita	Magnesio-hastingsita	Magnesio-hastingsita	Pargasita	Pargasita	Magnesio-hastingsita	Pargasita	Pargasita	Pargasita	Magnesio-hastingsita
#Mg	0,58	0,54	0,57	0,52	0,54	0,53	0,61	0,55	0,55	0,53

Tabela 5.12. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do plagioclásio das experiências e cálculo da formula química.

Óxido	Experiência 1100 Mpa					Experiência 900 Mpa				
	PI2 Centro	PI4 Centro	PI7 Centro	10-1 Borda	10-2 Centro	PI1-1 Centro	PI1-2 Centro	PI2-1 Centro	3-2 Borda	3-3 Centro
SiO ₂	62,96	62,15	61,83	58,58	61,31	64,37	61,11	65,02	56,34	61,36
TiO ₂	0,11	-	0,08	0,15	-	-	0,11	0,04	-	-
Al ₂ O ₃	23,74	24,21	24,02	25,48	23,46	22,26	23,62	22,32	26,90	23,98
FeO _(T)	-	0,34	0,07	0,90	0,19	0,21	0,14	0,04	1,10	0,45
MnO	0,02	0,01	0,02	-	0,06	0,01	-	0,03	-	-
MgO	-	-	-	-	-	-	0,04	0,02	-	0,01
SrO	1,33	1,56	0,49	1,35	1,14	0,38	0,84	0,16	0,09	0,15
CaO	4,28	5,17	5,02	7,62	4,88	3,47	4,79	2,91	8,26	4,96
BaO	-	0,02	0,14	-	0,07	0,07	-	-	0,03	-
Na ₂ O	7,25	6,92	7,47	6,09	7,05	8,70	8,15	8,67	6,87	7,73
K ₂ O	0,30	0,49	0,33	0,79	0,76	0,75	0,36	0,87	0,75	1,40
Total	99,99	100,87	99,47	100,96	98,92	100,22	99,16	100,09	100,34	100,03
ATRIBUIÇÕES FORMULA										
Si	11,361	10,989	11,022	10,481	11,047	11,366	10,979	11,442	10,152	10,942
Ti	0,015	-	0,011	0,021	-	-	0,015	0,005	-	-
Al	5,049	5,045	5,046	5,373	4,982	4,632	5,001	4,629	5,712	5,040
Fe ³⁺	-	0,048	0,010	0,127	0,027	0,029	0,020	0,006	0,157	0,063
T (ideal 16 apfu)	16,424	16,081	16,089	16,002	16,056	16,027	16,015	16,082	16,021	16,045
Mn	0,003	0,002	0,003	-	0,009	0,002	-	0,005	-	-
Mg	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	-	0,010	0,006	-	0,003
Sr	0,139	0,160	0,051	0,140	0,119	0,039	0,088	0,016	0,010	0,015
Ca	0,827	0,979	0,959	1,461	0,942	0,656	0,922	0,549	1,595	0,948
Ba	-	0,002	0,009	-	0,005	0,005	-	-	0,002	-
Na	2,536	2,372	2,582	2,113	2,463	2,978	2,839	2,958	2,400	2,673
K	0,069	0,110	0,074	0,180	0,174	0,169	0,083	0,195	0,173	0,318
M (ideal 4 apfu)	3,579	3,628	3,681	3,897	3,715	3,850	3,941	3,729	4,180	3,957
Σ Cátions	20,000	19,706	19,767	19,895	19,767	19,877	19,957	19,812	20,201	20,002
An	24,101	28,296	26,524	38,918	26,324	17,257	23,986	14,821	38,257	24,060
Ab	73,879	68,538	71,425	56,287	68,820	78,299	73,854	79,910	57,581	67,854
Or	2,020	3,166	2,051	4,795	4,856	4,444	2,160	5,269	4,162	8,086

Tabela 5.13. Análises químicas pontoais (WDS) representativas do epidoto da experiência a 900 Mpa e cálculo da fórmula química.

Óxido	Experiência 2		
	Ep1-1	Ep1-2	Ep2-1
SiO₂	36,81	36,71	36,65
TiO₂	-	0,34	0,19
Cr₂O₃	0,03	0,02	0,08
Al₂O₃	25,97	25,72	25,82
FeO^T	12,16	11,45	11,25
MnO	0,17	0,15	0,15
NiO	-	0,03	0,02
ZnO	-	-	0,13
CaO	22,02	22,09	21,84
Na₂O	-	0,01	-
K₂O	0,03	0,02	0,02
F	-	-	0,06
Cl	-	0,02	-
Total	97,19	96,56	96,19
ATRIBUIÇÕES FORMULA			
Si	2,902	2,910	2,913
Al	0,098	0,090	0,087
ΣZ (ideal 3 apfu)	3,000	3,000	3,000
Al	2,314	2,314	2,332
Fe ³⁺	0,777	0,723	0,705
Ti	-	0,020	0,011
Cr	0,002	0,002	0,005
ΣM (ideal 3 apfu)	3,093	3,059	3,053
Fe ²⁺	0,026	0,037	0,045
Mn	0,011	0,010	0,010
Zn	-	-	0,007
Ca	1,860	1,876	1,860
K	0,001	0,001	0,001
F	-	-	0,015
ΣA (ideal 2 apfu)	1,898	1,924	1,938
Σ Cátions	7,991	7,983	7,991

CAPÍTULO VI

6. DISCUSSÃO

Os resultados experimentais mais importantes obtidos no trabalho são discutidos com um pouco mais de detalhe neste capítulo considerando a amostra de partida utilizada e enfatizando comparações entre os experimentos obtidos sob condições de pressão de 900 e 1100 MPa e similares apresentados em literatura especializada. Merece ser salientado que a discussão apresentada, quando não destacado, se refere aos produtos obtidos nas zonas centrais das cápsulas experimentais, mais homogêneos e representativos das condições experimentais.

6.1. Comparação de experimentos e amostras de partida

Em termos modais, as experiências realizadas sob condições P-T de 900 MPa-950° e 1100 MPa-950° guardam algumas diferenças significativas. Estas variações são representadas na Figura 6.1, que mostra por um lado que as fases residuais-reequilibradas e neoformadas são as mesmas; são exceções entre os óxidos de Fe-Ti a não formação de ilmenita e a permanência de biotita e epídoto em quantidades diminutas no experimento sob menor pressão. As porcentagens de plagioclásio e dos óxidos de Fe-Ti são praticamente as mesmas nos dois experimentos; no caso particular de plagioclásio, isto parece sugerir que as reações desta fase com os minerais hidratados biotita e anfibólio foram mais restritas.

Entre os minerais residuais-reequilibrados, o anfibólio constitui 8,5 % vol. no experimento sob 1100 MPa, valor que corresponde aproximadamente a 1% menor que o valor obtido para o experimento de pressão menor. Esta constatação está de acordo com o princípio geral de que a temperatura de fusão em ambiente não anidro, mas já com alguma disponibilidade de H₂O proveniente da quebra mais precoce da biotita, tende a aumentar com a pressão litostática e consequentemente de voláteis no sistema. Naturalmente, nestes experimentos, a maior liberação dos íons H²⁺ e O²⁻ resulta em maior quantidade de fusão no sistema, como indicado no campo verde oliva da Figura 6.1

Figura 6.1. Diagrama ilustrando as variações de volume das fases cristalinas residuais-reequilibradas, neoformadas e da fusão coexistente nos experimentos sob 1100 e 900 MPa e 950°C.

Assim, as diferenças mais significativas entre os experimentos estão nas quantidades modais de fusão e de piroxênios. Na experiência sob 900 MPa, as proporções de fusão e de piroxênios são inferiores (ca. 5 % vol.) no caso da fusão e superiores (ca. 4 % vol.) no caso dos piroxênios quando comparados aos equivalentes obtidos no experimento de maior pressão; entretanto as proporções entre orto- e clinopiroxênios não são significativamente diferentes.

É importante destacar que sistemas com composições e sob temperaturas similares e pressões superiores a 1000 MPa tendem a estabilizar um aluminossilicato (granada), enquanto que em pressões mais baixas, ortopiroxênio é normalmente a fase mais estável (e.g., Rushmer, 1991). No nosso caso, como discutido adiante, não houve formação de granada mesmo sob 1100 MPa mas, em contrapartida, os piroxênios neoformados são relativamente ricos em Al (Al_2O_3 até 5,1 e 4,3 % em peso em clino- e ortopiroxênio, respectivamente, cf. Capítulo V).

6.2. Composições das fases cristalinas re-equilibradas nos experimentos

Os anfibólios são sempre do grupo cálcico. As composições obtidas são comparadas através dos parâmetros $^A(\text{Na}+\text{K}+2\text{Ca})$ e $^C(\text{Al}+\text{Fe}^{3+}+2\text{Ti})$ [apfu], tal como recomendados para a sua classificação pelo IMA (Hawthorne *et al.*, 2012), na Figura

6.2. Em ambos os experimentos o anfibólio re-equilibrado apresenta composições relativamente homogêneas quando comparadas às da amostra de partida, as quais correspondem à pargasita/Mg-edenita; entretanto, as composições do experimento sob 900 MPa apresentam, em média valores $A_{(Na+K+2Ca)}$ algo mais elevados, quando comparados ao equivalentes cristalizados sob 1100 MPa, fato particularmente devido aos teores mais elevados em Na no primeiro caso. Já os anfibólios do anfibolito BPs-06 de partida apresentam intervalo composicional bem mais amplo, que inclui desde a Mg-hornblenda até a pargasita. Neste mesmo diagrama observa-se também que os produtos dos experimentos apresentam valores $A_{(Na+K+2Ca)}$ superiores.

Figura 6.2. Diagrama $C(Al+Fe^{3+}+2Ti)$ vs $A(Na+K+2Ca)$ para classificação dos anfibólios cálcicos (Hawthorne *et al.*, 2012), comparando as composições de anfibólios da amostra de partida e dos produtos experimentais.

As relações entre Si e Al^T apfu apresentadas na Figura 6.3 ressaltam, além da esperada correlação negativa quase perfeita entre estes parâmetros, que eles são em média similares em ambos os experimentos e tipicamente mais elevados nos produtos experimentais, quando comparados à amostra de partida. As relações entre Si e o parâmetro Mg# (Figura 6.4) reafirmam, por um lado, o caráter mais pobre em Si do anfibólio residual/re-equilibrado, mas mostram que os valores mg#, com média próxima a 0,55, são muito similares em todas estas variedades.

Figura 6.3. Diagrama ilustrando as variações de Al^T e Si na formula estrutural para os anfibólios naturais e residuais/re-equilibrados

Figura 6.4. Diagrama de variação SiO_2 vs. mg# para dos anfibólios naturais e re-equilibrados.

No caso da biotita residual re-equilibrada presente no experimento de menor pressão, além das questões relacionadas aos gradientes termais na cápsula, merece ser lembrado também que diversas análises de biotita da amostra de partida apresentam teores superiores a 3 (% em peso) de TiO_2 , fato que amplia significativamente o seu campo de estabilidade, assim como o do anfibólio (e.g. Gilbert

et al., 1982). O caso do epidoto, dadas as suas particularidades, será examinado especificamente ao final deste capítulo.

Em geral as composições do plagioclásio (Figura 6.5) presente nas duas experiências, com características texturais muito similares (*e.g.*, zonamento núcleo-borda, zonas internas com fusão, *cf.* Capítulo V), são muito similares, a exceção das bordas mais cálcicas de andesina sobre oligoclásio observadas no experimento sob pressão maior. Em ambos os experimentos, os produtos são algo mais ricos na molécula de ortoclásio, indicativas, ao lado dos teores maiores em An, de re-equilíbrio sob condições de temperatura mais elevada para uma mesma pressão de H₂O. Assim, neste diagrama, as composições de borda (círculo vermelho na Figura 6.5) são as que se encontram em equilíbrio com a fusão.

Figura 6.5. Diagrama ternário Ab-An-Or para comparação das composições de plagioclásio original e residual/re-equilibrado no diagrama molecular Ab-An-Or.

6.3. Quimismo da amostra de partida, dos produtos e comparações

Neste item são comparados os resultados obtidos com os resultados apresentados em literatura para experimentos similares de fusão por desidratação. Inicialmente, com relação as composições químicas dos materiais de partida, é

necessário ressaltar que a maioria (ca. 90 %) dos dados disponíveis em literatura resultam da experimentação de anfibólitos mais típicos e homogêneos, constituídos basicamente por anfibólio cálcico e plagioclásio e, em diversas situações, com plagioclásio relativamente mais cálcico (andesina), portanto representativas de condições metamórficas de temperaturas algo superiores. Por outro lado, algumas comparações são dificultadas pela ausência das composições das fases minerais na amostra de partida em diversos destes experimentos, particularmente no caso dos mais antigos.

Uma comparação entre as composições de partida utilizadas nos trabalhos consultados com a composição da amostra BPs-06 para os óxidos de elementos maiores e menores principais é apresentada na Figura 6.6. Apesar da mesma tendência geral observada no diagrama, notam-se algumas diferenças substanciais que certamente influenciam os resultados experimentais. Assim, comparados aos dados de referência da literatura, a amostra BPs-06 apresenta teores significativamente menores de Fe_2O_3 , MgO e CaO e maiores de SiO_2 , Na_2O e K_2O . Neste sentido, a amostra utilizada é relativamente mais diferenciada ou ainda “enriquecida”. A amostra da literatura que mais se aproxima da amostra BPs-06 foi a utilizada por Patiño e Beard (1994), que difere principalmente por apresentar teores em alumina inferiores.

Figura 6.6. Diagrama multi-óxido para comparação das composições de amostras de partida de variedades de anfibólito utilizadas por outros autores em experimentos de fusão por desidratação com a amostra utilizada. H: (Hacker, 1990), BL: (Beard e Logfren, 1991), RWM: (Rapp, *et al.*,

1991), R: (Rushmer, 1991), JW: (Johannes e Wolke, 1994), SD: (Sen e Dunn, 1994), WW: (Wolfe e Wyllie, 1994), PB: (Patino e Beard, 1994), ZW: (Zhou, *et al.*, 2005), ZC: (Zhang, *et al.*, 2013) e BPs-06: Este trabalho.

Admitindo-se que todos os experimentos comparados alcançaram condições próximas e/ou de equilíbrio, as composições representativas das fusões obtidas neste tipo de experimentos dependem da composição inicial da amostra, das condições P-T de fusão, dos sólidos formados/re-equilibrados e dos volumes modais envolvidos.

Na Figura 6.7 apresenta-se um diagrama que ilustra a variação da taxa de fusão com a temperatura para diversas pressões no intervalo entre 700 e 1500 MPa. Na temperatura de referência dos experimentos conduzidos, observam-se algumas variações significativas na taxa de fusão para condições similares, as quais devem refletir fatores composicionais; os resultados obtidos são, de qualquer forma, compatíveis com os valores médios disponibilizados em literatura, já que ficam bem próximos à regressão polinomial definida com os resultados dos demais autores.

Figura 6.7. Diagrama ilustrando a variação da taxa de fusão (% em volume de fundido) com a temperatura para diversos valores de pressão, comparando os resultados obtidos com equivalentes disponíveis em literatura.

Quando são comparadas as composições das fusões obtidas em todos estes experimentos, destacam-se contrastes bem marcados, como descrito a seguir, e

representado no diagrama da Figura 6.8. Em geral (cf. Capítulo III), as composições das fusões obtidas nos experimentos de fusão por desidratação de anfibolitos são predominantemente tonalíticas/trondjemíticas ou granodioríticas e raros são os experimentos que resultaram em composições riódacíticas (monzograníticas) como as obtidas nos experimentos efetuados.

Assim os dados obtidos se aproximam apenas dos resultados apresentados por Rapp *et al.* (1991) e Sen e Dunn (1994) que também obtiveram composições monzograníticas mas, ainda assim, relativamente mais pobres em álcalis. Estas discrepâncias devem refletir por um lado, a presença em quantidades mais significativas de biotita na amostra BPs-06, que acaba por fornecer quantidades significativas de K para a fusão, bem como resultar em valores superiores para a a_{H_2O} , as quais também influenciam as condições de f_{O_2} do sistema experimental.

Figura 6.8. Classificação dos vidros gerados em experimentos de fusão por desidratação de anfibolitos no Ab-An-Or. Legenda: BL: (Beard e Logfren, 1991), RWM: (Rapp, *et al.*, 1991), R: (Rushmer, 1991), JW: (Johannes e Wolke, 1994), SD: (Sen e Dunn, 1994), WW: (Wolfe e Wyllie, 1994), PB: (Patino e Beard, 1994), ZW: (Zhou, *et al.*, 2005), ZC: (Zhang, *et al.*, 2013) e este trabalho.

6.4. Parâmetros físicos dos produtos experimentais

A densidade e a viscosidade dos produtos experimentais obtidos foram calculadas de acordo com McBirney (1993), (ver também Williams e McBirney, 1979); estas propriedades controlam o comportamento físico e são relevantes em processos de mobilidade, evolução e diferenciação magmática. A viscosidade em particular controla os processos que separam os magmas das fases residuais que restam na fonte (a), na ascensão e posicionamento dos magmas (b), bem como nos processos de diferenciação e difusão magmáticos (e.g., Williams e McBirney, 1979).

As densidades obtidas para as fases sólida, fusão e densidade total dos produtos experimentais, bem como a densidade do anfibolito BPs-06 natural são apresentadas na Figura 6.9; observa-se particularmente que as densidades totais são equivalentes, o que reafirma a preservação de massa nas cápsulas experimentais.

Figura 6.9. Comparação entre as densidades das fases sólidas, fusões e total para os resultados das experiências com anfibolito natural BPs-06, utilizado como amostra de partida.

Na Figura 6.10 são representadas as variações da densidade e da viscosidade calculadas com o Índice de Diferenciação (ID) para os produtos vítreos; como esperado, existem correlações muito boas entre estes parâmetros. No caso da densidade, a correlação é melhor e de tipo inversa, com um valor médio próximo de 2,4 g/cm³; no caso da viscosidade a correlação é direta. Naturalmente, estas variações são compatíveis com a evolução das fusões, já que os conteúdos em componentes sílicos são progressivamente superiores em direção às composições mais evoluídas, e estes, ao contrário dos componentes fêmicos, contribuem para um maior grau de polimerização e diminuição da densidade, enquanto os componentes fêmicos atuam no

sentido inverso (e.g., Murase, 1962), como ilustrado nos diagramas de variação de viscosidade em função de alguns óxidos de elementos apresentados na Figura 6.11.

Figura 6.10. Diagramas ilustrando as correlações de propriedades físicas dos vidros obtidos nos experimentos com o Índice de Diferenciação (ID) de Thorthon e Tuttle (1960). Superior: densidade; inferior, viscosidade.

Figura 6.11. Diagramas de variação viscosidade vs óxidos (% em peso) para os vidros obtidos nos experimentos realizados.

6.5. Processos de fusão e fertilidade do anfibolito do Complexo Piracaia

Neste item são discutidas reações que melhor descrevem o processo experimental de fusão por desidratação em cada uma das experiências, incluindo um balanço estequiométrico simples, envolvendo as fases reagentes e produtos. A composição (com valores de SiO₂ entre 65 e 71 % em peso, *cf.* Capítulo V) da fusão gerada é classificada e discutida no contexto da fertilidade da amostra de partida para a geração de magmas graníticos.

As reações clássicas consideradas para a neoformação de orto- e clinopiroxênio envolvem a quebra de biotita e anfibólio cálcico, respectivamente, e podem ser escritas na forma (*e.g.*, Patiño-Douce e Beard, 1994):

e

Ambas as reações envolvem os dois minerais hidratados presentes no material de partida e liberam a H₂O contida nas suas estruturas cristalinas para o sistema, propiciando o aumento da quantidade relativa de fusão devido ao consequente abaixamento do ponto de fusão. A influência da pressão sobre os mecanismos de fusão por desidratação de anfibolitos típicos, com a paragênese Hbl+Pl, reflete-se nas paragêneses associadas, como escrito, entre outros, por Rushmer (1991):

e

Em uma situação ideal, estas equações deveriam descrever adequadamente as experiências conduzidas a 900 MPa e 1100 MPa; entretanto, a não formação de granada no caso estudado a 1100 MPa requer outras explicações. O mesmo autor considera que ilmenita, titanita e espinélio seriam possíveis fases neoformadas adicionais nas situações em que quartzo não está presente no protólito anfibolítico, de acordo com uma reação do tipo:

Neste aspecto, é interessante notar que amostra de partida BPs-06 é supersaturada, mas com valores relativamente baixos de Qtz normativo, significativamente menor que o quartzo modal; adicionalmente, devemos considerar que as condições de f_{O_2} de formação desta rocha não estão bem controladas e que se adotarmos razões Fe^{2+}/Fe^{3+} superiores as consideradas no cálculo normativo efetuado, os valores de Qtz normativos serão ainda menores.

Desta forma, acredita-se que a amostra estudada possivelmente possa ser enquadrada em uma situação similar ou, pelo menos, muito próxima a de saturação em SiO_2 , explicando a neoformação de ilmenita e espinélio nos produtos experimentais por uma reação análoga à reação 6.3, em que a componente titanita seria diluído entre os componentes plagioclásio e óxidos de Fe-Ti. A formação destes componentes entre os produtos, por outro lado, implica em maior quantidade de SiO_2 livre na fusão, quando comparada a situações em que os componentes destas fases constituem essencialmente fases silicáticas.

Assim, de forma tentativa, uma possível reação que descreve os processos de fusão por desidratação nos experimentos realizados, considerando fases neoformadas e residuais-re-equilibradas, poderia ser sumariada na forma:

Vale a pena destacar que, no experimento sob 900 MPa, nem a biotita nem o epidoto reagem completamente e que os minerais acessórios titanita, zircão e apatita permanecem possivelmente como fases *quasi*-estáveis (*cf.* Capítulo V); já que a ausência de dados pontuais quantitativos não permite definir claramente se foram re-equilibrados e em que grau.

A estequiometria da reação incongruente de fusão por desidratação do Qtz-Bt-anfibolito foi determinada para os experimentos efetuados, considerando o princípio de balanço de massa entre as composições e proporções em peso das fases presentes no protólito e as das fases quantificadas nas cápsulas depois da fusão parcial. Os resultados são sumarizados na Tabela 6.1 apresentada a seguir em que, por facilidade de comparação as proporções das fases são apresentadas em volume.

Tabela 6.1. Estequiometria da reação de fusão por desidratação (% em volume; valores recalculados se referem a uma unidade de volume).

		Amp	Qtz	Bt		Pl	Cpx	Opx	Sp	Ilm	Fusão
11	% determinada	37,32	3,98	6,03	=	5,33	16,34	2,88	1,82	0,2	20,76
			47,33		=				47,33		
	% recalculada	0,79	0,08	0,13	=	0,11	0,35	0,06	0,04	0,004	0,44
9	% determinada	36,08	3,98	6,03	=	4,72	21,54	2,39	2,13	-	15,30
			46,09		=				46,08		
	% recalculada	0,78	0,09	0,13	=	0,10	0,47	0,05	0,05	-	0,33

O balanço realizado demonstra que não houve qualquer vazamento dos materiais originais introduzidos nas cápsulas, como indicado pela igualdade numérica entre os reagentes e produtos da reação, previamente a normalização para uma unidade de volume. Merece ser destacado nesta tabela que, a caracterização das fases como reagentes ou produtos, pode ser efetuada considerando-se a diferença modal entre o protólito e os resultados experimentais, assim, se a diferença for positiva, indica que é uma fase que reagiu e, se for negativa, que é uma fase neoformada ou residual-reequilibrada.

A produção de fusão varia significativamente entre 900 e 1100 MPa, o que corrobora o fato de que a solubilidade aumenta nas fusões com a pressão (e.g., Burnham, 1979). Como sugerido por Patiño-Douce e Beard (1994), abaixo de 1000 MPa, anfibólio e quartzo são consumidos na produção de plagioclásio, orto- e clinopiroxênio, óxidos de Fe-Ti e fusão. No caso estudado sob 1100 MPa, entretanto, uma reação similar ocorre e não há formação de granada, o que é explicado pela presença significativa de biotita e da composição mais evoluída na amostra de partida. Isto impõe limites menos restritivos para que sejam originadas fusões graníticas (s.l.) a partir de protólitos anfibolíticos, quando estes contêm biotita. De acordo com os mesmos autores, o incremento de pressão faz também com que o Ca liberado pela quebra do anfibólio entre preferencialmente na estrutura do Cpx ao invés da do Pl, fazendo com que o Na disponível facilite a fusão e aumente a taxa de fusão de 900 para 1100 MPa.

Em termo geoquímicos, as fusões graníticas obtidas apresentam características mais afins com as denominadas suítes graníticas de tipo I (e.g., Chappell e White, 1974; Pitcher, 1993) para as quais em geral áreas fonte ígneas e/ou meta-ígneas são normalmente indicadas. São fusões ácidas com SiO_2 entre 66 e 70 % em peso, valores mg# moderados, entre 33 e 50 e metaluminosos a marginalmente peraluminosos, com razões $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ superiores, mas próximas a unidade.

6.6. Parâmetros intensivos das fusões obtidas

Dados normativos Ab-Or-Qz dos vidros obtidos, comparados aos resultados experimentais de Ebadi e Johannes (1991) indicam que a fusão sob 1100 MPa apresenta $a_{\text{H}_2\text{O}}$ próximas à unidade (condição de saturação), algo mais elevadas que as atividades (0,5-1,0) do experimento sob 900 Mpa. Baseados na composição dos óxidos de Ti-Fe e seu equilíbrio, calculou-se $f\text{O}_2$ equivalentes a $\Delta\text{NNO} +0,74$ e temperatura de 939 °C, segundo o modelo de (Sauerzapf *et al.*, 2008), que resultam em temperaturas médias bem similares as impostas ao experimento (950° C).

Com a finalidade de reforçar as temperaturas obtidas pelos pares minerais Ilmenita-titano-magnetita, foi calculado o termômetro Opx-fundido e os termobarômetros Opx-Cpx e Cpx-fundido, além foram feitos testes para determinar o equilíbrio. Em todos os termômetros usados: os três inferem a temperatura às quais foram submetidas as capsulas de modo preciso, mas os melhores dados calculados de pressão são obtidos usando o barômetro clino-ortopiroxênio, tal vez seja devido a que se tem composições variáveis de fundidos, nenhuma das composições do vidro satisfaz o modelo e/ou simplesmente são erros ocasionados por deficiências do modelo. Testes de equilíbrio como desvio padrão, coeficiente de partição e diagrama de Rhodes permitem uma avaliação mais certa dos parâmetros PT e assim determinar se modelos são ou não aplicáveis.

6.7. O resíduo granulítico

Rochas granulíticas constituem uma parte substancial tanto da crosta arqueana quanto juvenil. Muitos autores propõem que parte significativa destas rochas representem resíduos re-equilibrados gerados a partir da separação de líquidos

variavelmente hidratados a partir da fusão parcial de anfibolitos e outras rochas crustais (e.g., Wolf e Wyllie, 1991). Os resultados obtidos são compatíveis com estas interpretações e, de fato, o resíduo sólido produzido nos experimentos pode ser classificado como um hornblenda-clinopiroxênio granulito máfico, de condições P intermediárias, compatíveis com a estabilidade de plagioclásio e (e.g., Moraes, 2013). Como a participação de quartzo é significativamente menor que a da hornblenda na reação incongruente de fusão, ele é rapidamente consumido, gerando-se condições adequadas para a preservação e re-equilíbrio de anfibólio cálcico nas fácies granulito e sua coexistência com orto- e clinopiroxênio (e.g., Hartel e Pattinson, 1996; Moraes, 1997). Este fato também impede a formação da assembléia diopsídio + granada + quartzo na transição entre as fácies metamórficas anfibolito-granulito-eclogito em muitas rochas crustais (Pattinson, 2003). Em outras palavras, as composições iniciais supersaturadas em sílica aumentam o campo de estabilidade e favorecem o aparecimento de granada, enquanto teores mais baixos em SiO₂ estabilizam o anfibólio cálcico no facies granulito (subfacies hornblenda granulito, cf. Sen e Ray, 1971).

A pressão mínima para a cristalização de granada depende da composição do protólito, sendo mais baixa em composições insaturadas em sílica e mais elevada em rochas saturadas, variando entre 960 e 1520 MPa para uma temperatura de referência de 1100 °C (Ringwood, 1975).

No diagrama P-T, apresentado por Pattinson (2003) e representado na Figura 6.12, é definida uma faixa de entrada de granada nos produtos experimentais, que varia entre 1070 a 1200 MPa para a temperatura de referência de 950 °C, utilizada nos experimentos efetuados. As condições destes, as condições P-T da amostra de partida BPs-06, estimadas a partir do par hornblenda-plagioclásio e uma possível trajetória durante o processo de fusão por desidratação são plotadas neste diagrama para ilustração e comparação. No caso crítico de 1100 MPa, nota-se que ficam dentro da faixa de formação/não formação de granada, com plagioclásio presente; assim, uma pressão pouco mais elevada, em crosta continental mais profunda, formaria granada a partir da quebra de plagioclásio, mesmo para a composição experimentada.

Figura 6.12. Diagrama P-T das trajetórias experimentadas pelo anfíbolito natural BPs-06 nas duas experiências de fusão por desidratação. Ponto preto: anfíbolito natural, ponto verde claro: experiência a 11 Kbar, ponto verde escuro: experiência a 9 Kbar e área reticulada: faixa esperada de entrada de granada no sistema Pattinson (2003).

6.8. Processos de disequilíbrio e texturas simplectíticas

O equilíbrio químico em processos naturais de fusão parcial é assumido em geral como consequência das temperaturas e intervalos de tempo relativamente elevados. Entretanto, mesmo em rochas naturais, diversas manifestações de disequilíbrio têm sido reportadas (*e.g.*, Wolf e Wyllie, 1995). Uma questão crucial levantada por estes autores, entre outros, diz respeito qual tipo de equilíbrio em rochas é alcançado primeiro: o equilíbrio químico ou o equilíbrio textural? Os dados por eles obtidos em diversos experimentos sugerem que, na maioria dos casos, o equilíbrio químico é alcançado antes.

Duas características encontradas neste trabalho reafirmam o fato acima destacado: a obtenção de fusões com composições similares a partir da mesma amostra de partida para condições P ligeiramente diferentes mas sob as mesmas condições de temperatura, as quais têm influência maior sobre o processo de fusão (I) e as diferenças texturais observadas nos produtos (II), particularmente as texturas simplectíticas em epídoto e resíduos re-equilibrados com texturas de sobrecrecimento no experimento de menor pressão, as quais evidenciam desequilíbrios texturais; por outro lado, em ambos os experimentos as texturas associadas à formação de fusão nos interstícios de plagioclásio e anfibólio são muito similares.

A textura simplectítica desenvolvida a partir da quebra parcial de epídoto, pelas suas particularidades e grau de desenvolvimento, é discutida em maior detalhe a seguir.

Imagens de elétrons retro-espalhados e imagens composicionais qualitativas típicas para os simplectitos produzidos no experimento de 900 MPa são apresentadas nas Figura 6.13 e Figura 6.14. Naturalmente esta textura é uma evidência mais marcante de desequilíbrio textural na experiência sob 900 MPa. O epídoto, como fase meta-estável no experimento, reage parcialmente para formar óxidos de Fe-Ti, clinopiroxênio e fusão; os primeiros correspondem a fases peritéticas que cristalizam simultaneamente a partir de uma reação metamórfica de estado sólido, porém fluidos estão envolvidos no transporte de componentes químicos. Texturalmente é observado que os intercrescimentos simplectíticos ocorrem como lóbulos, projetando-se com uma borda (coroa) que envolve e substitui parcialmente os cristais do epídoto original. De fato, como ressaltado por Smith (1953), simplectitos nucleiam nos limites de grãos existentes, lugares de alta desordem atômica que facilita a difusão de componentes químicos para formar novos minerais.

As reações que de formação de intercrescimentos simplectíticos são geralmente incompletas, devido ao fato de que no crescimento simplectítico dentro de um grão cristalino as taxas de difusão são relativamente lentas. Embora a reação química envolvida possa não ser simples e envolver componentes introduzidos e/ou retirados do grão hospedeiro, presume-se que a reação peritética que melhor descreve reagentes e produtos associados à formação dos simplectitos observados é do tipo:

O clinopiroxênio augítico decorre da quebra dos minerais hidratados; quartzo contribui para a fusão e para a formação de granada sob pressões mais elevadas.

Hornblenda contribui com Ti e Al e o epídoto com Fe^{3+} na formação de espinélio e/ou Ti-magnetita e ilmenita, cujas proporções relativas dependem também da f_{O_2} .

No caso estudado, a preservação do epídoto indica que a reação não foi completada, seja por questões cinéticas, seja pelo fato de que o intercrescimento manteve totalmente os cristais impedido fisicamente que a reação progredisse.

Intercrescimentos deste tipo se desenvolvem em zonas de baixa tensão como é evidenciado pelas suas formas aleatórias. Assim, a medida que aumenta o volume de uma fase, os componentes necessários para outra fase são expulsos do meio, de modo que fases como piroxênios e espinélios cristalizam simultaneamente, sem a formação de novos núcleos cristalinos e estabelecendo gradientes de difusão lateral em estado estacionário. Assim, se a concentração de componentes não desejados aumenta em demasia na zona adjacente a uma das fases, o desenvolvimento da outra fase é estimulado (*e.g.*, Vernon, 1983).

Figura 6.13. Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI) e mapas composicionais do intercrescimento simplectítico observado no experimento sob 900 MPa, em que um cristal alongado de epídoto é substituído por piroxênio, óxidos de Fe-Ti e fusão. Imagem BEI (A); distribuição de elementos mapeados em porcentagem peso B) Si, C) Al, D) Ca, E) Fe e F) Na.

Ainda de acordo com este autor (Vernon, 2004), a razão pela qual um intercrescimento se forma, em detrimento a cristais separados das fases nele envolvida, é devida, provavelmente, a 1) taxa de nucleação muito baixa, pelo menos para uma das fases envolvidas e 2) taxa de difusão baixa relativamente à taxa de crescimento, de modo que cristais com formas alongadas, ou mesmo dendríticas, tendem a ser favorecidos quando comparados aos cristais mais equidimensionais.

A estabilidade do epídoto em condições P-T mais altas de metamorfismo pode decorrer do fato de que na cápsula foi gerado um ambiente mais fortemente oxidante que favorece a presença de Fe férrico e que amplia o seu campo de estabilidade; entretanto faltam ainda informações teórico-experimentais para definir modelos de ampliação destes campos. Infelizmente, na literatura especializada (e.g., Deer *et al.*, 1992) diversos trabalhos mencionam a quebra de epídoto em condições de excesso de vapor, mas são quase inexistentes dados relacionando a quebra de epídoto em sistemas anidros ou mesmo insaturados, que seriam mais próximos das condições dos experimentos efetuados.

Em suma, os dados obtidos permitem inferir que o experimento de 1100 MPa deve ter alcançado condições mais próximas dos equilíbrios químico e textural em comparação com o experimento sob 900 MPa. As texturas simplectíticas, bem como a preservação de cristais residuais/re-equilibrados, indicam desequilíbrio textural mais marcante neste último experimento, mas, por outro lado, a morfologia e as composições dos cristais neoformados e vidros representativos da fusão indicam condições de ou, pelo menos, muito próximas ao equilíbrio químico em ambos os casos.

CAPÍTULO VII

7. SUMÁRIO E CONCLUSÕES

A presente dissertação é a segunda que aborda temas de petrologia experimental desenvolvida totalmente no Laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimental do Núcleo de Apoio à Pesquisa (NAP) GeoAnalítica USP. Este trabalho, ao lado de alguns outros que vem sendo desenvolvidos nestes quatro últimos anos, permitiu aos pesquisadores envolvidos a devida familiarização com os métodos preparação de amostras, instrumentais e analíticos específicos e o desenvolvimento *in situ* de técnicas afins que garantem avanços significativos nos próximos anos.

Neste Capítulo apresenta-se um sumário dos resultados e conclusões alcançadas, bem como algumas das implicações mais imediatas, obtidos a partir de dois experimentos de fusão por desidratação de uma amostra de quartzo-biotita anfibolito natural do Complexo Piracaia, Estado de São Paulo, conduzidos sob condições de temperatura de 950 °C e pressões *quasi*-hidrostáticas de 900 e 1100 MPa com aparato pistão-cilindro com tempos de duração de 167h, cápsula de Au₇₅Pd₂₅ e assembleias experimentais constituídas por NaCl - vidro *pyrex* – grafita – MgO. Estes experimentos simulam condições que correspondem a *ca.* 27-35 km de profundidade, compatíveis com a crosta continental inferior.

7.1. Contribuições à petrologia e condições de cristalização e das rochas anfibolíticas regionais

A amostra de partida escolhida (BPs-06), corresponde a um quartzo-biotita-anfibolito, coletado nas proximidades da cidade de Campinas em que aflora como bandas irregulares e/ou bolsões encaixados nos gnaisses migmatíticos regionais do Complexo Piracaia. No afloramento visitado, o anfibolito apresenta algum aspecto migmatítico, dado por finas bandas félsicas, mas a amostra selecionada é representativa da fração mais homogênea, mesossomática do pacote, sem leucossoma significativo. A estrutura é foliada e a textura equigranular granonematobásítica; a rocha apresenta um Índice de Cor próximo a 50, com *ca.* 5 e 4 % em volume modal de biotita e quartzo, respectivamente; os minerais acessórios são titanita, allanita, zircão, apatita, pirita e calcopirita. Veios tardios de epidoto, com algum quartzo e biotita são ocasionais.

Entre os minerais máficos, os anfibólios predominantes são pargasita e Mg-hornblenda e a mica primária é uma flogopita (Ann₄₅-Phl₅₅); o parâmetro *mg#* nestes minerais situa-se em geral entre 0,55 e 0,57 respectivamente, sendo ligeiramente mais

alto para a mica. Uma geração mais tardia de flogopita, formada por cristais menores e tipicamente mais rica em Al, associa-se as zonas afetadas pelos veios hidrotermais. O plagioclásio aparece como cristais xenoblásticos a idioblásticos e corresponde ao oligoclásio (An_{20-25}). De forma geral, as composições dos minerais primários do anfibolito são relativamente homogêneas e os zonamentos minerais pouco marcados.

As condições P-T de cristalização da amostra estudada, avaliadas pelo conteúdo de Al^T em hornblenda e pelo equilíbrio hornblenda-plagioclásio em diversos pares minerais resultam em valores de 600 ± 60 MPa e $660 \pm 50^\circ C$, valores compatíveis com o fácies anfibolito sob pressões intermediárias, sugerindo que o metamorfismo e a migmatização ocorreram em profundidades crustais moderadas (ca. 18-20 km). A ausência de óxidos de Fe-Ti na amostra de partida sugere que as condições de f_{O_2} possam ter sido relativamente redutoras.

Os dados geoquímicos da amostra, quando comparados a diversos anfibolitos que afloram regionalmente e a amostras de anfibolitos utilizadas por diversos autores em experimentos similares, indicam conteúdos mais elevados de SiO_2 , Na_2O e K_2O , bem como de ETRs, particularmente ETRLs. Neste sentido, a assinatura geoquímica da amostra BPs-06 mostra um caráter relativamente “enriquecido” e guarda similaridades com os denominados E-MORBs.

7.2. Resultados experimentais e principais implicações

Os produtos obtidos nos dois experimentos foram muito similares e correspondem a orto- a clinopiroxênio e óxidos de Fe-Ti como fases neoformadas e plagioclásio, hornblenda, biotita e epídoto como fases residuais re-equilibradas. Biotita e epídoto, com coronas simplectíticas constituídas por óxidos de Fe-Ti, clinopiroxênio e fusão, aparecem apenas no experimento de 900 MPa, enquanto que ilmenita aparece apenas no experimento de 1100 MPa. Nas duas capsulas experimentais foram encontrados os mesmos produtos maiores, mas epídoto e biotita estão unicamente presentes no experimento a 9 Kbar e Ilmenita só no experimento a 11 Kbar. Em ambos os casos não foram observadas estruturas vesiculares nos vidros produzidos, sugerindo que condições de saturação em H_2O não foram alcançadas.

Os piroxênios são as principais fases máficas neoformadas e em geral apresentam leve zonamento com valores Fe/Mg levemente decrescentes dos núcleos para as bordas cristalinas. O clinopiroxênio, notavelmente como cristais maiores e mais

idiomórficos, corresponde à augita e tipicamente a augita observada no experimento de pressão maior é mais magnesiânica ($0,70 \leq X_{Mg} \leq 0,77$) em relação à obtida no experimento de pressão menor ($0,64 \leq X_{Mg} \leq 0,68$). O ortopiroxênio corresponde à enstatita e, como no caso anterior, os cristais obtidos no experimento de maior pressão são tipicamente mais magnesianos (X_{Mg} entre 0,75 e 0,85 e entre 0,67 e 0,72, respectivamente).

Os óxidos de ferro-titânio correspondem a Ti-magnetita e ilmenita no experimento de 1100 MPa e Ti-magnetita no experimento de 900 MPa. A ocorrência de ilmenita no primeiro caso, em geral como cristais mais irregulares e sempre associados à Ti-magnetita, é explicada a partir de uma reação de oxidação da Ti-magnetita, não efetivada no caso do experimento de pressão menor, que parece sugerir condições *oxired* relativamente mais oxidantes.

O plagioclásio residual/re-equilibrado constitui cerca de 50 % em volume dos produtos experimentais, um volume similar ao volume observado na amostra original de partida, em consonância com o esperado para as condições dos experimentos realizados, já que o consumo mais efetivo desta fase somente ocorre em temperaturas mais elevadas. Correspondem principalmente a oligoclásio (An_{24-27}), mas com teores pouco mais elevados de anortita e ortoclásio quando comparados aos cristais da amostra de partida; as composições do experimento de menor pressão tendem a ser mais sódicas. Uma característica comum nos produtos é o zonamento bem marcado destes cristais quando em contato com o vidro (fusão). Nestes casos, as bordas são constituídas por andesina (An_{38}) e infere-se que estas composições correspondem as de equilíbrio cristal-fusão. Estas composições apontam para temperaturas entre 800 e 900 °C em sistemas anidros, as quais devem ser algo mais elevadas nos sistemas com H_2O como os estudados.

Os anfibólios residuais/re-equilibrados são composicionalmente mais homogêneos (pargasita/Mg-hastingsita), mas apresentam algum zonamento com bordas relativamente mais ricas em Al e K. Os valores mg# são similares aos encontrados nos cristais da amostra original, mas os conteúdos de Ca+Na+K nos sítios A são notadamente superiores e, comparando entre os experimentos, os cristais do experimento sob pressão menor apresentam sítios A com as maiores quantidades de Ca, K e, principalmente, Na. Os cristais que aparecem nas zonas mais centrais das cápsulas são mais intensamente re-equilibrados do ponto de vista textural quando comparados com os cristais que aparecem nas bordas das cápsulas.

7.2.1. Características e composições dos vidros

Os vidros obtidos representam ca. 15 e 20 % vol. nos experimentos sob pressões menor e maior, respectivamente e são sempre mais abundantes nas zonas centrais das cápsulas. Composicionalmente são muito similares, mas os teores em sílica e em metais alcalinos (Na+K) são sistematicamente algo superiores no experimento de maior pressão. Os conteúdos médios de H₂O variam entre ca. 3,4 a 3,9, o maior valor representativo do experimento de pressão menor. Em termos gerais, os vidros apresentam composições cálcio-alcalinas magnesianas, com valores mg# entre 0,35 e 0,45, metaluminosas (predominantes) a levemente peraluminosas e correspondem à composições graníticas. O vidro resultante do experimento de maior pressão apresenta em média um caráter relativamente mais saturado em Al.

Um aspecto contrastante dos resultados é a formação de fusões com composições tipicamente monzograníticas ao invés de tonalíticas/trondjemíticas ou granodioríticas, como inicialmente esperado, uma decorrência da composição relativamente mais “enriquecida” do anfibolito utilizado como amostra de partida, quando comparado com anfibolitos mais típicos, constituídos essencialmente por plagioclásio + anfibólio cálcico. Parâmetros físicos das fusões, estimados a partir das composições dos vidros obtidos, são similares, com densidades e viscosidades médias da ordem de 2,4 g/cm³ e 0,865 Pa·S, respectivamente.

7.2.2. Parâmetros intensivos de fusão

Dados normativos Ab-Or-Qz dos vidros obtidos, comparados aos resultados experimentais de Ebadi e Johannes (1991) indicam que a fusão sob 1100 MPa apresenta a_{H_2O} próximas à unidade (condição de saturação), algo mais elevadas que as atividades (0,5-1,0) do experimento sob 900 MPa. O equilíbrio Ti-magnetita-ilmenita permite estimar as condições T- f_{O_2} de fusão, as quais, aplicando o modelo de Sauerzapf *et al.* (2008) resultam em temperaturas médias bem similares as impostas ao experimento (950° C) e condições *redox* pouco superiores ao tampão NNO para o experimento sob 1100 MPa; no caso do outro experimento deduz-se condições pouco mais oxidantes, mas a ausência de ilmenita impede cálculos mais precisos.

Testes para estimar a concordância entre P e T avaliados a partir das composições dos produtos em equilíbrio, bem como para avaliar se o equilíbrio foi

alcançado foram efetuados com auxílio do termômetro ortopiroxênio-fusão e dos termobarômetros ortopiroxênio-clinopiroxênio e clinopiroxênio-fusão, bem como das partições Mg-Fe entre piroxênios e fusões (Putirka *et al.*, 1996, Putirka, 1999 e Neave e Putirka, 2017). Os resultados obtidos indicam em geral concordância excelente, particularmente para as estimativas de temperatura; os resultados mais consistentes para as pressões foram obtidos através do equilíbrio entre orto e clinopiroxênio.

7.2.3. O resíduo sólido re-equilibrado

A assembléia de fases cristalinas neoformadas e residuais/re-equilibradas corresponde a um hornblenda-clinopiroxênio granulito máfico. Rochas granulíticas similares compreendem parte significativa da crosta continental e notadamente podem representar os produtos de fusão parcial de rochas anfibolíticas originadas por metamorfismo de sequências basálticas prévias na crosta (Wolf e Wyllie, 1991), como reafirmado no presente trabalho. Entretanto, sob pressões superiores a ca. 1000 MPa, a granada é um produto esperado da reação peritética de fusão (Sem e Ray, 1971; Wyllie e Wolf, 1993), fato não observado no experimento sob 1100 MPa. Está aparente discrepância pode ser explicada devido ao fato de que aparição da granada depende da composição do protólito, sendo favorecida no caso de insaturação em sílica a partir de 960 MPa e em rochas saturadas em sílica somente a partir de ca. 1520 MPa (Ringwood, 1975). Por outro lado, Pattinson (2003) define uma faixa, antes que uma linha, para a entrada da granada, que varia entre 1070 e 1200 MPa para uma temperatura fixa de 950 °C o que explicaria a ausência deste mineral no experimento efetuado sob 1100 MPa.

7.2.4. Considerações sobre os equilíbrios químico e textural

De forma geral, os resultados obtidos sugerem que os experimentos alcançaram condições próximas ou de equilíbrio químico entre fases em volumes específicos das zonas centrais das cápsulas. A semelhança das composições químicas das fases vítreas, sob condições P distintas reforça este ponto, bem como as composições das fases minerais neoformadas e os resultados termobarométricos. Por outro lado, zonamentos composicionais e particularmente a permanência de cristais residuais re-equilibrados texturas de desequilíbrio em anfibólio, biotita e epídoto, bem como presença de fusão em interstícios entre plagioclásio e anfibólio e dentre de algumas fases cristalinas, refletem o não alcance de condições de equilíbrio textural, o que fica

mais evidente nas zonas de borda das cápsulas, por efeito de gradientes termais, e no experimento de menor pressão. Em geral os produtos obtidos na experiência sob 1100 MPa indicam que nestas condições alcançou-se condições mais próximas dos equilíbrios químico e textural e, adicionalmente, ficam evidências que suportam a ideia de que, em geral, o equilíbrio químico é alcançado antes do equilíbrio textural em experimentos deste tipo (e.g., Wolf e Wyllie, 1995).

7.3. Considerações finais

Os dados experimentais aqui obtidos, comparativamente aos similares disponíveis na literatura, exibem maiores conteúdo K, demonstrando que a fusão por desidratação sob 950 °C e pressões correspondentes à crosta inferior de protólitos similares relativamente “enriquecidos” é suficientemente fértil para originar líquidos mataluminosos ricos em álcalis em boa proporção (15-20 % vol.). Assim, pode-se hipotetizar que protólitos similares (e.g., metabásicas da crosta inferior “metassomatizadas”) podem gerar magmas de composições graníticas (em volumes relativamente pequenos), que guardam algumas similaridades com as séries cálcio-alcalinas de “tipo I”, geradas pela anatexia de rochas ígneas ou meta-ígneas assentadas na crosta inferior, “enriquecidas” e posteriormente parcialmente fundidas devido ao aporte de material jovem do manto, desde que os líquidos consigam escapar da fonte e coletar-se em quantidades maiores que facilitem a sua ascensão.

Regionalmente, fusões de fontes similares, embora de forma menos expressiva, podem hipoteticamente ter contribuído na geração do magmatismo granítico de caráter mais magnesiano e metaluminoso neoproterozóico distribuído nesta região do estado de São Paulo.

As reações peritéticas de fusão de hornblenda e as tendências composicionais dos resíduos anidros (granulitos) observados nas experiências feitas, são semelhantes às observadas na crosta inferior exumada onde as transições entre as fases anfíbolitos para granulitos estão expostas. De fato, se as fusões insaturadas em H₂O geradas conseguem se mobilizar e escapar da fonte, contribuem para a desidratação desta última, formação de resíduos granulíticos (e.g., Wolf e Wyllie, 1991). e consequentemente são fatores do mais relevantes para a diferenciação crustal, desde os tempos arqueanos até os mais recentes.

Futuros trabalhos a serem efetuados sob condições distintas de P e T e particularmente, que permitam análises quantitativas pontuais de elementos traços das fases cristalinas neoformadas, vidro e fases residuais/re-equilibradas, podem trazer ainda contribuições significativas para o tema.

CAPITULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARMBRUSTER, T., BONAZZI, P., AKASAKA, M., BERMANEC, V., CHOPIN, C., GIERÉ, R., . . . PASERO, M. (2006). Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *Eur. J. Mineral*, 18, 551-567.
- ARTH, J. G., & HANSON, G. N. (1975). Geochemistry and Origin of the Early Precambrian Crust of Northeastern Minnesota. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 325.
- ARTH, J. G., BARKER, F., PETERMAN, Z. E., & FRIEDMAN, I. (1978). Geochemistry of the gabbro–diorite–tonalite–trondhjemite suite of southwest Finland and its implications for the origin of tonalitic and trondhjemitic magmas. *Journal of Petrology*, 19, 289-316.
- 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.
- BALI, E. (2008). *High pressure and temperature generation*. Acesso em 2016, disponível em Enikő Bali: <http://enikobali.hu/pont.hu/6/high-pressure-and-temperature-experiments-pressure#ixzz4Ou9eyA9l>
- BARKER, F., & ARTH, J. (1976). Generation of trondhjemitic-Tonalitic Liquids and Archean Bimodal Trondhjemite-Basalt Suites. *Geology*, 4, 596.
- BARKER, F., & PETERMAN, Z. E. (1974). Bimodal Tholeiitic-Dacitic Magmatism and the Early Precambrian Crust. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1:1.
- BEARD, J. S., & LOGFREN, G. E. (1989). Effect of water on the composition of Partial Melts of Greenstone and Amphibolite. *Science*, 244, 195-197.
- BEARD, J. S., & LOGFREN, G. E. (1991). Dehydration Melting and Water-Saturated Melting of Basaltic and Andesitic Greenstones and Amphibolites at 1, 2, and 6,9 Kb. *Journal of Petrology*, 32, 365-401.
- BECKER, J. S., ZORIY, M., BECKER, J. S., DOBROWOLSKA, J., & MATUSCH, A. (2007). Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, 736-744.
- BÉDARD, J. H. (2006). A catalytic delamination-driven model for coupled genesis of Archean crust and sub-continental lithospheric mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1188-1214.
- BENISEK, A., KROLL, H., & CEMIC, L. (2004). New developments in two-feldspar thermometry. *American Mineralogist*, 89, 1496-1504.
- BENNETT, H., & OLIVER, G. J. (1992). *XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Allied Materials*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
- BLUNDY, J. D., & HOLLAND, T. J. (1990). Calcic amphibole equilibria and a new amphibole plagioclase geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 104, 208-224.
- 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.

- 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, 741-748.
- BREY, G. P., & KÖHLER, T. (1990). Geothermobarometry in Four-phase Lherzolites II. New Thermobarometers, and Practical Assessment of Existing Thermobarometers. *Journal of Petrology*, 31(6), 1353-1378.
- BROWN, G. C., & FYFE, W. S. (1970). The Production of Granitic Melts during Ultrametamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 28, 310-318.
- BURNHAM, C. W. (1979). *Magmas and Hydrothermal Fluids*. In: Barnes HL (ed) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edn. New York: Wiley Interscience.
- CAMPOS NETO, M. d., CIOFFI, C. R., MORAES, R., DA MOTA, R. G., SIGA, O., & BASEI, M. A. (2010). Structural and metamorphic control on the exhumation of high-P Granulites: The carvalhos, Klippe example, from the oriental Andrelandia Nappe system, southern portion of the Brazilian orogen, Brazil. *Precambrian research*, 180, 125-142.
- CHAPELL, B. J., & WHITE, A. J. (1974). Two Contrasting Granite Types. *Pac. Geol*, 8, 173-174.
- CHENG, G.-N., & GRAPES, R. (2007). *Granite Genesis: In Situ Melting and Crustal Evolution*. Dordrecht, Netherlands: Springer.
- CLEMENS, J. D., & VIELZEUF, D. (1987). Constraints on Melting and Magma Production in the Crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 86, 287-306.
- COES JR, L. L. (1962). *Synthesis of Minerals at High Pressures. Modern Very High Pressure Techniques*. London: Butterworths.
- COES, L. (1955). High pressure minerals. *Journal of the American Ceramic Society*, 38, 298.
- CONDIE, K. C. (2005). TTGs and adakites: are they both slab melts? *Lithos*, 80, 33–44.
- COTTA, A. J., & ENZWEILER, J. (2012). Classical and New Procedures of Whole Rock Dissolution for Trace Element Determination by ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 36, 27-50.
- CULLITY, B. D. (1978). *Elements of X-ray Diffraction* (2 ed.). Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publication Company.
- DE BARROS, G. C. (2015). *A Microsonda Eletrônica Na Geologia*. São Paulo, Brasil: Edusp.
- De La ROCHE, H., LETERRIER, P., GRADCLAUDE, P., & MARCHAL, M. (1980). A classification of volcanic and plutonic rocks using R1R2-diagram and major-element analyses - Its relationships with current nomenclature. *Chemical geology*, 29, 183-210.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A., & J, Z. (1992). *Introduction to the Rock-Forming Minerals* (Second Edition ed.). Mineralogical Society of Great Britain and Ireland.
- DELL'ANGELO, L. N., & TULLIS, J. (1988). Experimental Deformation of Partially Melted Granitic Aggregates. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 495-515.
- DONNELLYA, K. E., GOLDSTEINA, S. L., LANGMUIRB, C. H., & SPIEGELMANA, M. (October de 2004). Origin of enriched ocean ridge basalts and implications for mantle dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 226, Issues 3–4, 347–366.

- DROOP, G. T. (1987). A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, 51, 431-435.
- DUNN, T. (1993). The piston-cylinder apparatus. In R.W. Luth, Ed., Experiments at high pressure and applications to the Earth's mantle. *Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook*, 21, 39-94.
- EBADI, A., & JOHANNES, W. (1991). Beginning of melting and composition of first melts in the system Qz-Ab-Or-H₂O-CO₂. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106(Issue 3), 286–295.
- EL-HINNAWI, E. (2016). A new method for the adjustment of Fe₂O₃/FeO ratio in volcanic rocks for the calculation of CIPW norm. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 193(1), 87–93.
- ELLIS, D. J., & THOMPSON, A. B. (1986). Subsolidus and Partial Melting Reactions in the Quartz-excess CaO+MgO+Al₂O₃+SiO₂+H₂O System under Water-excess and Water-deficient Conditions to 10 Kb: Some Implications for the Origin of Peraluminous Melts from Mafic Rocks. *Journal of Petrology*, 27 Part 1, 91-121.
- ENGEL, A. E., & ENGEL, C. G. (1962). Hornblendes Formed During Progressive Metamorphism Of Amphibolites, Northwest Adirondack Mountains, New York. *Geological Society of America Bulletin*, 73, 1499-1514.
- ESKOLA, P. (1952). On the Granulites of Lapland. *American Journal of Science, Bowen Volume*, 133-171.
- FROST, C. D., & FROST, R. B. (2011). On Ferroan (A type) granitoids: their compositional variability and modes of origin. *Journal of petrology*, 52, 39-53.
- GILBERT, M. C., HELTZ, R. T., POPP, R. K., & SPEAR, F. S. (1982). Experimental Studies of Amphibole Stability. In: Velben DR, Ribbe PH. Amphiboles: Petrology and Experimental Phase Relations. *Mineralogical Society of America*, 9B, 229-346.
- GILL, J. B. (1981). *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Berlin: Springer-Verlag.
- GINÉ, R. M. (1999). *Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma*. Piracicaba, São Paulo, Brasil: CENA-USP.
- GOBBO, L. A. (2003). *Aplicação da Difração de Raios-X e Método de Rietveld No Estudo de Cimento Portland*. (Tese Doutorado). São Paulo: Universidade de São Paulo.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1916). *Geologisch-petrographische studien im Hochgebirge des südlichen Norwegiens. IV. übersicht der Eruptivgesteine im kaledonischen Gebirge zwischen Stavanger und Trondhejm. Skrifter udgit av Videnskabsselskabet i Kristinia I. Math-Nat Klasse*. Oslo: Jacob Dybwad.
- GRAY, A. L. (1975). Plasma Sampling Mass Spectrometry For Trace Analysis of Solutions. *Analytical Chemistry*, 47, 600-601.
- GROMET, L. P., & SILVER, L. T. (1983). Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 925-939.

- GUALDA, G. A. (2015). MELTS_Excel: A Microsoft Excel-based MELTS interface for research and teaching of magma properties and evolution. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16, 315-324.
- GUALDA, G. A., & VLACH, S. R. (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(3), 521-534.
- GUALDA, G. A., GUIORSO, M. S., LEMONS, R. V., & CARLEY, T. L. (2012). Rhyolite-MELTS: A modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems,. *Journal Petrology*, 53(5), 875-890.
- GUIDOTTI, C. V. (1984). Micas in metamorphic rocks. *Mineralogical society of America Reviews in Mineralogy*, 13, 357-468.
- HACKER, B. R. (1990). Amphibolite-facies to Granulite-facies Reactions in Experimentally Deformed, Unpowered Amphibolite. *American Mineralogist*, 75, 1349-1361.
- HARTEL, T. H., & PATTINSON, D. R. (1996). Genesis of the Kapuskasing (Ontario) migmatitic mafic granulites by dehydration melting of amphibolite: the importance of quartz to reaction progress. *Journal of Metamorphic Geology*, 14, 591-612.
- 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.
- HERD, C. D., 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 on calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116, 433-447.
- HOLLOWAY, J. R., & WOOD, B. J. (1991). *Simulating The Earth: Experimental Geochemistry*. London: Harper Collins.
- HOUK, R. S., FASSEL, V. A., FLESCHE, G. D., SVEC, H. J., GRAY, A. L., & TAYLOR, C. E. (1980). Inductively Coupled Argon Plasma As And Iron Source For Mass Spectrometric Determination of Trace Elements. *Analytical Chemistry*, 52, 2283-2289.
- IRVINE, T. B., & BARAGAR, W. R. (1971). A Guide to the Chemical Classification of the Common Volcanic Rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 8(5), 523-548.
- JAHN, B. M., & SUN, S. S. (1979). Trace Elements Distributions and Isotopic composition of Archean Greenstones. *Physics and Chemistry of the Earth*, 11, 597.
- JAHN, B. M., GLIKSON, A. Y., PECAUT, J. J., & HICKMAN, A. H. (1981). REE geochemistry and isotopic data of Archean silicic volcanics and granitoids from the Pilbara Block. Western Australia: implications for the early crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 1633-1652.
- JAHN, B. M., VIDAL, P., & KRONER, A. (1984). Multichronometric ages and origin of Archean tonalitic gneisses in Finnish Lapland: A case for long crustal residence time. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86, 398-408.

- JENKINS, R. (1989). Instrumentation. In: BISH, D.L.; POST, J.E. *Reviews in Mineralogy*, 20(Modern Powder Diffraction), 19-43.
- JENKINS, R., & SNYDER, R. (1996). *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. New York: Wiley.
- JENKINS, R; GOULD, R W; GEDCKE, D. (1995). *Quantitative X-Ray Spectrometry* (Second Ed. ed.). New York: M. Dekker.
- JENSEN, L. S. (1976). *A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks* (Vol. MP 66). Ontario: Division of mines.
- JOHANNES, W., & HOLTZ, F. (1996). *Petrogenesis and Experimental Petrology of Granitic Rocks*. Berlin, Germany: Springer-Verlag.
- JOHANNES, W., & WOLKE, C. (1994). Bildung von tonalitischen Schmelzen, ein Schritt in der Entwicklung der Kontinentalen Kruste. *Beih Eur J Mineral*, 6, 129.
- JOHANNES, W., BELL, P. M., MAO, H. K., BOETTCHER, A. L., CHIPMAN, D. W., HAYS, J. F., . . . SEIFERT, F. (1971). An Interlaboratory Comparison of Piston-Cylinder Pressure Calibration Using the Albite-Breakdown Reaction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 32, 24-38.
- KLUG, H. P., & ALEXANDER, L. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials* (Second Ed. ed.). New York: John Wiley.
- LAIRD, J. (1980). Phase Equilibria in Mafic Schist from Vermont. *Journal of petrology*, 21(1), 1-37.
- LAIRD, J., & ALBEE, A. L. (1981). High-pressure metamorphism in mafic schist from northern Vermont. *American Journal of Science*, 281(2), 97-126.
- LAMBERT, I. B., & WYLLIE, P. J. (1970). Low-Velocity Zone of the Earth's Mantle; Incipient Melting caused by Water. *Science*, 169, 764-766.
- LAMBERT, I. B., & WYLLIE, P. J. (1972). Melting of Gabbro (Quartz Eclogite) with excess Water to 35 Kilobars, with Geological applications. *Journal of Geology*, 80, 693-708.
- LAMBERT, I. B., ROBERTSON, J. K., & WYLLIE, P. J. (1969). Melting Reactions in the System KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O to 30 Kilobars. *American Journal of Science*, 267, 609-626.
- LAPORTE, D., & PROVOST, A. (1993). Grain-scale distribution of Melts in partially molten Crustal Sources: The importance of Anisotropy of Solid/Liquid Interfacial Energies on Wetting Angles. *Terra Abstracts*, 5, 519.
- LAPORTE, D., RAPAILLE, C., & PROVOST, A. (1997). Wetting Angles, Equilibrium Melt Geometry, and the Permeability threshold of Partially Molten Crustal Protoliths, In: Bouchez JL, Hutton D, Stephens WE Granite: From Melt Segregation to Emplacement Fabrics. *Kluwer Academic Publishers, the Netherlands*, 31-54.
- LARSON, A. C., & VON DREELE, R. B. (1988). *GSAS, General Structure Analysis System Manual*. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos, Natural Laboratory.
- LAZARINI, A. P. (2008). *Evolução tectono-metamórfica das rochas máficas e ultramáficas da região de Águas de Lindóia e Arcadas, estado de São Paulo*. (Vol. Tese de Doutorado). Rio Claro: Universidade estadual paulista "Julio de mesquita Filho".

- Le BAS, M. J., Le MAITRE, R. W., STRECKEISEN, A., & ZANETTIN, B. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *Journal of petrology*, 27, 745-750.
- LE MAITRE, R. W. (1976). The Chemical Variability of some Common Igneous Rocks. *Journal of Petrology*, 17 (4), 589-598.
- Le MAITRE, R. W. (1989). A Classification of Igneous Rocks and glossary of terms. *Blackwell Scientific Publications*, 193.
- LE MAITRE, R. W. (1989). *A classification of the igneous rocks and glossary of terms*. Blackwell: Oxford.
- LEAKE, B. E. (1971). On Aluminous and Edenitic hornblendes. *Mineralogical Magazine*, 38, 389-407.
- LEAKE, B. E. (1978). Nomenclature of Amphiboles. *Canadian Mineralogist*, 16, 501-520.
- LIEBERMANN, R. C., & SONDERGELD, C. H. (1994). *Experimental Techniques in Mineral and Rock Physics: The Schreiber Volume*. Birkhäuser Basel.
- LINDSLEY, D. H. (1983). Pyroxene Thermometry. *American Mineralogist*, 68, 477-493.
- LINGE, K. L., & JARVIS, K. E. (2009). Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33, 445-467.
- MANIAR, P. D., & PICCOLI, P. M. (May de 1989). Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of America Bulletin*, 101, 635-643.
- MASOTTA, M., FREDI, C., & GAETA, M. (2011). Origin of Crystal-Poor, Differentiated Magmas: Insights From Thermal Gradient Experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 163, 49-65.
- MASOTTA, M., FREDI, C., PAUL, T. A., MOORE, G. D., GAETA, M., SCARLATO, P., & TROLL, V. R. (2012). Low pressure experiments in piston cylinder apparatus: Calibration of newly designed 25 mm furnace assemblies to P=150 MPa. *Chemical Geology*, 312-313, 74-79.
- Mc BIRNEY, A. R. (1993). *Igneous Petrology* (Second Edition ed.). Boston: Jones and Bartlett Publishers.
- McCUSKER, L. B., VON DREELE, R. B., COX, D. E., LOUERD, D., & SCARDIE, P. (1999). Rietveld Refinement Guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 36-50.
- MCDONOUGH, W. F., & SUN, S. -S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 228.
- McGUIRE, A., FRANCIS, C., & DIAR, M. (1992). Mineral standards of electron microprobe analysis of oxygen. *American Mineralogist*, 1087-1091.
- MILETICH, R. (2004). *Mineral behaviour at extreme conditions* (Vol. 7). Mineralogical society of Great Britain and Ireland.
- MOODY, J. B., MEYER, D., & JENKINS, J. E. (1983). Experimental characterization of the greenschist/amphibolite boundary in mafic systems. *American Journal of Science*, 283(1), 48-92.

- MOORE, G., ROGGENSACK, K., & KLONOWSKI, S. (2008). A Low-Pressure-High-Temperature Technique For The Piston-Cylinder. *American Mineralogist*, 93, 48-52.
- MOORE, G., VENNEMANN, T., & CARMICHAEL, I. S. (1998). An Empirical Model For The Solubility of H₂O in Magmas to 3 Kilobars. *American Mineralogist*, 83, 26-42.
- MORAES, R. (1997). *Condições e evolução do emtamorfismo no Complexo Barro Alto e litogeoquímica do vulcanismo bimodal da sequência Juscelândia, Goianésia, Goiás*. (Tese de doutorado ed.). Instituto de Geociências - UNB.
- MORAES, R. (2013). *Estudo sobre a geração e evolução e migmatitos, usando como exemplos as rochas da Faixa Araçuaí, BA, e do COMplexo Anápolis-Itauçu, GO*. Tese de Livre Docência: Departamento de Mineralogia e Geotectônica, Instituto de Geociências-USP.
- MORI, P. E., REEVES, S., TEIXEIRA, C. C., & HAUKKA, M. (1999). Development Of A Fued Glass Disc Xrf Facility And Comparison With The Pressed Powder Pellet Technique At Instituto De Geociencias, Sao Paulo University. *Brazilian Journal of Geology*, 29, 441-446.
- MORI, P. E., REEVES, S., TEIXEIRA, C., & HAUKKA, M. (1999). Development of Fused Glass Disc XRF Facility And Comparison With The Pressed Powder Pellet Technique at Instituto of Geociencias, São Paulo University. *Revista Brasileira de Geociencias*, 441-446.
- MORIMOTO, N. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogy and Petrology*, 39, 55-76.
- MOSELEY, H. (1913). The High-frequency Spectra of the Elements I. *Philosophy Magazine*, 26, 1024-1034.
- MOSELEY, H. (1914). The High-frequency Spectra of the Elements II. *Philosophy Magazine*, 27, 703-714.
- MULLEN, E. D. (1983). Mn/TiO₂/P₂O₅: A minor element discriminant for basaltic rocks of oceanic environments and its implications for petrogenesis. *Earth Planet Science lett*, 62, 53-62.
- MURASE, T. (1962). Viscosity and related properties of volcanic rocks at 800° to 1400 °C. *Journal Fac. sciences Hokkaido University Series*, 7(1), 487-584.
- NACHIT, H., IBHI, A., ABIA, E. H., & OHOUD, M. B. (2005). Discrimination between primary magmatic biotites, reequilibrated biotites and neoformed biotites. *C. R. Geoscience*, 337, 1415-1420.
- NAGATA, N., BUENO, M. I., & PERALTA, Z. P. (2001). Métodos Matemáticos Para Correção De Interferências Espectrais E Efeitos Interelementos Na Análise Quantitativa Por Fluorescência De Raios-X. *Quimica Nova*, 24, 531-539.
- NAVARRO, M. S., ANDRADE, S., ULBRICH, H., GOMES, C. B., & GIRARDI, V. A. (2008). The Direct Determination of Rare Earth Elements in Basaltic and Related Rocks using ICP-MS: Testing the Efficiency of Microwave Oven Sample Decomposition Procedures. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32, 167-180.
- NEAVE, D. A., & PUTIRKA, K. D. (2017). A new clinopyroxene-liquid barometer, and implications for magma storage pressures under Icelandic rift zones. *American Mineralogist*, 102, 777-794.

- NELMS, S. M. (2005). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Winsford, Cheshire: Blackwell Publishing Ltd.
- NEUMANN, R., SCHENEIDER, C. L., & ALCOVER, N. A. (2004). *Caracterização Tecnológica de Mineérios Cap. 3*. Rio de Janeiro, Brasil: CETEM.
- NICHOLLS, I. A., & HARRIS, K. L. (February de 1980). Experimental rare earth element partition coefficients for garnet, clinopyroxene and amphibole coexisting with andesitic and basaltic liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, Issue 2, 287-308.
- O' NEILL, H. C., & POWNCEBY, M. I. (1993). Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114(3), 296-314.
- O'CONNOR, J. T. (1965). A Classification of quartz-rich igneous rock based on feldspar ratios. *US. Geol. Surv. Prof. Paper*, 525B, B79-B84.
- OLIVEIRA, M. A., BATISTA, J. J., & MORALES, N. (1987). Caracterização geoquímica de rochas anfibolíticas do grupo Itapira nas folhas de Atibaia e Jundiá. *VI simpósio regional de geologia*. 1, pp. 23-32. Rio Claro: SBG/SP.
- OLIVEIRA, M. A., ZANARDO, A., LAZARINI, A. P., SILVA, A. H., & NARDY, A. J. (2004). Caracterização petrográfica e geoquímica de rochas anfibolíticas e metamáficas associadas às Faixas Metamórficas Amparo e Itapira na região nordeste de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 34 (3), 393-400.
- O'REILLY, S. Y., & GRIFFIN, W. L. (1985). A xenolith-derived geotherm for southeastern Australia and its geophysical implications. *Tectonophysics*, 111, 41-63.
- PARSONS, C. A. (1880). *Proc. Roy. Soc.*, 44, p. 320. London.
- PATÍÑO DOUCE, A. E. (1999). What do experiments tell us about the relative contribution of crust and mantle to the origin of granitic magmas? *Geological Society, London, Special publications*, 168, 55-75.
- PATÍÑO, D. A., & BEARD, J. S. (1994). Dehydration-melting of Biotite Gneiss and Quartz Amphibolite from 3 to 15 kbar. *Journal of Petrology*, 36 issue 3, 707-738.
- PATTINSON, D. R. (2003). Petrogenetic significance of orthopyroxene-free garnet+clinopyroxene+plagioclase+quartz-bearing metabasites with respect to the amphibolite and granulites facies. *Journal of Metamorphic Geology*, 21, 21-34.
- PATTISON, D. R. (2003). Petrogenetic significance of orthopyroxene-free garnet + clinopyroxene + plagioclase + quartz-bearing metabasites with respect to the amphibolite and granulite facies. *Journal of Metamorphic Geology*, 21, 21-34.
- PEARCE, J. A. (1975). Basalt geochemistry used to investigate past tectonic environments on Cyprus. *Tectonophysics*, 25, 41-67.
- PEARCE, J. A., & CANN, J. R. (1973). Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, 19 issue 2, 290-300.
- PEARCE, T. H., GORMAN, B. E., & BIRKETT, T. C. (1975). The TiO₂-K₂O-P₂O₅ diagram: A method of discriminating between oceanic and non-oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 24 issue 3, 419-426.

- PELOGGIA, A. U., & FIGUEIREDO, M. C. (1991). Utilização de diagrama ferro-titanio na distinção química entre orto- e para-anfibolitos. *Boletim IG-USP. Série Científica*, 22, 51-60.
- PERTFORD, N., & GALLAGHER, K. (2001). Partial melting of mafic (amphibolitic) lower crust by periodic influx of basaltic magma. *Earth and planetary science letters*, 193, 483-499.
- PITCHER, W. S. (1983). Granite type and tectonic environment. Mountain building processes. *Academic Press London*, 19, 40.
- POLDEVAART, A., & HESS, H. H. (1951). Pyroxenes in the crystallization of basaltic magma. *The journal of geology, JSTOR*, 472-489.
- POST, J. E., & BISH, D. L. (1989). Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-Ray Diffraction Data. *Reviews in Mineralogy*(Modern Powder Diffraction), 277-308.
- PUTIRKA, K. (1999). Clinopyroxene + liquid equilibria to 100 kbar and 2450 K. *Contribution to Mineralogy and petrology*, 135, 151-163.
- PUTIRKA, K. (2008). Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 69(In: Putirka, K., Tepley, F. (Eds.), Minerals, Inclusions and Volcanic Processes), 61-120.
- PUTIRKA, K., JOHNSON, M., KINZLER, R., LONGHI, J., & WALKER, D. (1996). Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0-30 Kbar. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 123, 92-108.
- RAASE, P. (1974). Al and Ti contents of hornblende, indicators of pressure and temperature of regional metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* , 45, 231-236.
- RAPP, R. P., & WATSON, E. B. (1995). Dehydration melting of metabasalt at 8~32 kbar: Implications for continental growth and crust-mantle. *Journal of Petrology*, 36(4), 891-931.
- RAPP, R. P., WATSON, E. B., & MILLER, C. F. (1991). Partial Melting of Amphibolite/Eclogite and the origin of Archean Trondhjemites and Tonalites. *Precambrian Research*, 51, 1-25.
- REYNOLDS JR, R. C. (1989). Principles of Powder Diffraction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*(Modern Powder Diffraction), 1-17.
- RHODES, J. M., DUNGAN, M. A., BLANCHARD, D. P., & LONG, P. E. (1979). Magma mixing at mid-ocean ridges: Evidence from basalts drilled near 22° N on the Mid-Atlantic Ridge. *Tectonophysics*, 55(Issues 1-2), 35-61.
- RIETVELD, H. M. (1967). Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallographica*, 22, 151-152.
- RIETVELD, H. M. (1969). A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- RINGWOOD, A. E. (1975). *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*. McGraw Hill.
- ROEDER, P. L., & EMSLIE, R. F. (1970). Olivine-Liquid Equilibrium. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 29, 275-289.
- ROLLINSON, H. R. (1993). *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Harlow, England: Longman Group UK.

- RUSHMER, T. (1991). Partial Melting of Two Amphibolites: Constrating Experimental Results Under Fluid-Absent Conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107, 41-59.
- SALAZAR-NARANJO. (2016). Experimentos de fusão-desidratação (400 Mpa, 950 oC) de granitos cálcio alcalinos de alto K (Bragança Paulista, SP) e implicações para a geração de garnitos ferroanos peraluminosos. *Dissertação de mestrado*, 243.
- SAUERBRONN, W. M., CAETANO-CHANG, M. R., CHANG, H. K., & GASTMANS, D. (2013). Potencial Mineral de Rochas Metamórficas e Metaultramáficas da Faixa Itapira-Amparo para Uso em Processo de Carbonatação Mineral no Sequestro de CO₂. *Geociências UNESP*, 32 (1), 101-117.
- SAUERZAPF, U., LATTARD, D., BURCHARD, M., & ENGELMANN, R. (2008). The Titanomagnetite-Ilmenite Equilibrium: New Experimental Data and Thermooxybarometric 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*, 110, 304-10.
- SCHMIDT, M. W., & POLI, S. (2004). Magmatic Epidote. In: Liebscher A, Franz G (eds) Epidotes. Rev. Mineral. *Geochemistry*, 56, 399-430.
- SCHNETZLER, C. C., & PHILPOTTS, J. A. (1970). Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 331-340.
- SCHOUTEN, C. (1962). *Determination Tables for Ore Microscopy*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company.
- SCHUMACHER, J C In LEAKE. (1997). APPENDIX 2. THE ESTIMATION OF THE PROPORTION OF FERRIC IRON IN THE ELECTRON-MICROPROBE ANALYSIS OF AMPHIBOLES. *Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical association commission on new minerals and mineral names*, 35, pp. 219-246.
- SEN, C., & DUNN, T. (1994). Dehydration melting of a basaltic composition amphibolite at 1.5 and 2.0 GPa: implications for the origin of adakites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 117, 394-409.
- SEN, S. K., & RAY, S. (1971). Breakdown reactions for natural hornblendes in granulite facies. *Neues Jahrb Min., Abhdl*, 114, 301-319.
- SHAND, S. J. (1943). *Eruptive Rocks. Their Genesis, Composition, Classification, and Their Relation to Ore-Deposits with a Chapter on Meteorite*. New York: John Wiley & Sons.
- SINGH, J., & JOHANNES, W. (1996). Dehydration melting of tonalites Part II. Compositions 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 and mid-crustal pressures: implication for the generation of anorogenic granites. *Journal of Petrology*, 34, 785-815.
- SMITH, C. S. (1953). Microstructure. *Transactions of the American Society for Metals*, 45, 533-575.

- SOUZA, S. C. (1997). *Anfibolitos ortoderivados do Complexo Itapira e do Grupo São Roque nas Folhas: Cabreúva, Sorocaba, Itu e São Roque (SP). Petrografia, Litoquímica, química mineral e termobarometria* (Vol. Dissertação de Mestrado). Rio Claro: Universidade estadual paulista, UNESP.
- SOUZA, S. C. (2001). *Estudo dos corpos anfibolíticos de Hermida, Alumínio e Pirapora do Bom Jesus (SP)* (Vol. Tese de doutorado). Rio Claro: Universidade estadual paulista, UNESP.
- STEPHEN, T. N., & MONTANA, A. (1992). Sieve-Textured Plagioclase in Volcanic Rocks Produced by Rapid Decompression. *American Mineralogist*, 77, 1242-1249.
- STRECKEISEN, A. L. (1974). Classification and nomenclature of plutonic rocks. *Geol. Rundschau*, 63, 773-786.
- TAYLOR, H. E. (2001). *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*. San Diego, California: Academic Press.
- TAYLOR, S. R., & McLENNAN, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell.
- THORNTON, C. P., & TUTTLE, O. F. (1960). Chemistry of igneous rocks I. Differentiation Index. *American Journal of Science*, 258, 664-684.
- 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 Memoir*, 74, 153.
- VERNON, R. H. (1983). Restite, xenoliths and microgranitoid enclaves in granites. *Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales*, 116(Clarke Memorial Lecture), 77-103.
- VERNON, R. H. (2004). *A Practical Guide to Rock Microstructure*. London: Cambridge University Press.
- VIELZEUF, D., & SCHMIDT, M. W. (2001). Melting Relations in Hydrous Systems Revisited: Applications to Metapelites, Metagreywackes and Metabasalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141, 251-267.
- WATSON, E. B., & BRENAN, J. M. (1987). Fluids in the Lithosphere, 1. Experimentally-determining Wetting characteristics of CO₂-H₂O Fluids and their implications for Fluid Transport, Host-Rock Physical properties, and Fluid Inclusion formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 85, 497-515.
- WEDEPOHL, K. H. (1991). Chemical Composition and Fractionation of the Continental Crust. *Geologische Rundschau*, 80, 207-223.
- WEDEPOHL, K. H. (1995). The Composition of the Continental Crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- WHITE, A. J. (1992). Granite handbook: description, genesis, some associated ore deposits. 37 *Congresso Brasileiro de geologia, Short Course*, 109.
- WILES, D. B., & YOUNG, R. A. (1981). A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 14, 149-151.
- WILLIAMS, H., & MCBIRNEY, A. R. (1979). *Vulcanology*. California: Freeman, Cooper.

- WINCHESTER, J. A., & FLOYD, P. A. (1977). Geochemical discrimination of different malpa8 series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical geology*, 20, 325-343.
- WINCHESTER, J. A., PARK, R. G., & HOLLAND, J. G. (1980). The geochemistry of Lewisian semipelitic schists from the Gairloch District, Wester Ross. *Scottish Journal of Geology*, 16, 165-179.
- WINTHER, K. T. (1996). An experimental based model for the origin of tonalitic and trondhjemitic melts. *Chemical Geology*, 127, 43-59.
- WINTHER, K. T., & NEWTON, R. C. (1991). Experimental Melting of Hydrous Low-K Tholeiite: Evidence on the Origin of Archean Cratons. *Bulletin of the Geological Society of Denmark*, 39, 213-228.
- WOLF, M. B., & WYLLIE, P. J. (1991). Dehydraton-Melting of Solid Amphibolite at 10 Kbar: Texture development, Liquid Interconnectivity and applications to the Segregation of Magmas. *Mineralogy and Petrology*, 44, 151-179.
- WOLF, M. B., & WYLLIE, P. J. (1994). Dehydration-melting of amphibolite at 10 kbar: the effects of emperature and time. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115, 369-383.
- WOLF, M. B., & WYLLIE, P. J. (1995). Liquid segregationp arametersf rom amphibolite Dehydration melting experiments. *Journal of Geophysical Research*, 100 No B8, 15611-15621.
- WYLLIE, P. J. (1977). Crustal Anatexis: An Experimental review. *Tectonophysics*, 43, 41-71.
- WYLLIE, P. J., & WOLF, M. B. (1993). Amphibole Dehydration-Melting: Sorting Out the Solidus. In: Prichard HM, Alabaster T, Harris NBW, Neary CR (eds) Magmatic Processes and Plate Tectonics. *Geological Society Special Publication*, 76, 405-416.
- XIONG, X., ADAM, J., GREEN, T. H., NIU, H., WU, J., & CAI, Z. (2006). Trace element characteristics of partial melts produced by melting of metabasalts at high pressures: Constraints on the formation condition of adakitic melts. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 49 No 9, 915—925.
- YODER, H. S., & TILLEY, C. E. (1962). Origin of Basalt Magmas: An Experimental Study of Natural and Synthetic Rock Systems. *Journal of Petrology*, 3 Part 3, 342-532.
- YOUNG, R. A. (1995). *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press.
- YOUNG, R. A. (2002). *The Rietveld Method*. Oxford, Oxford University: International Union of Crystallography.
- ZHANG, C., HOLTZ, F., KOEPKE, J., WOLFF, P. E., CHANGQIAN, M., & BÉDARD, J. H. (2013). Constraints from experimental melting of amphibolite on the depth of formation of garnet-rich restites, and implications for models of Early Archean crustal growth. *Precambrian Research*, 231, 206– 217.
- ZHOU, W., XIE, H., LIU, Y., ZHENG, X., ZHAO, Z., & ZHOU, H. (2005). Dehydration melting of solid amphibolite at 2.0 GPa: Effects of time and temperature. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 48 No 8, 1120-1133.