

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ESTUDO EXPERIMENTAL DE MAGMATISMO GRANÍTICO POTÁSSICO

Marcos Roberto Farias Soares

Orientador

Dr. Léo Afrâneo Hartmann

com a colaboração do Dr. Robert C. Newton

Comissão examinadora

Dr. Roberto Dal'Agnol (Universidade Federal do Pará, PA)

Dr. Lauro V. S. Nardi (Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS)

Dr. Ian M. Steele (The University of Chicago, IL, USA)

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em  
Ciências.

Setembro de 1998.

## AGRADECIMENTO

Ao empenho dedicado por Léo Hartmann, Marcos 'Fraquinho' Vasconcellos, Ian Steele e Robert 'Bob' Newton. Sem o apoio destas pessoas, este projeto não teria sido possível.

**Para**

**Laura & Isabel**

## RESUMO

Esta tese de Petrologia Experimental aborda simultaneamente os aspectos petroquímicos e experimentais da geração de magmas graníticos potássicos, a partir do estudo da fusão por desidratação de uma rocha tonalítica em condições equivalentes aquelas de uma crosta espessa (0.8, 1.0, 1.3, 1.5 e 1.9 GPa), sujeita a um gradiente geotérmico elevado ( $800 \leq T < 1100^\circ\text{C}$ ). Os produtos da fusão foram analisados em microsonda eletrônica, utilizando procedimentos especialmente desenvolvidos para otimizar sua caracterização. A estabilidade do vidro (líquido da fusão) durante a análise é determinada pela taxa de contagens do sódio, que é notadamente sensível à razão  $I/2r$  entre a corrente e o diâmetro do feixe de elétrons. Análises com duração de 30 s à 15 kV com  $I/2r \leq 0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  mostraram-se apropriadas para evitar tal efeito. Dentro de certos limites, os efeitos da análise conduzida fora desta condição ideal podem ser corrigidos *a posteriori* enquanto que condições ainda mais severas requerem o resfriamento da amostra durante a análise, a fim de obter uma estimativa adequada da composição destes vidros (líquidos). A determinação da fração modal das fases sintetizadas foi feita pelo cálculo de balanço de massa, aferido pela análise modal via imagens de BSE.

As fases encontradas no resíduo da fusão mostram uma mineralogia compatível com aquela de terrenos granulíticos, sendo dominada pelo par plagioclásio-ortopiroxênio à pressão de 0.8 GPa e por quartzo-granada à 1.9 GPa. O líquido inicial da fusão (teores de líquido <50%) mostra-se granítico, peraluminoso e alto potássio. O aumento do grau de fusão torna os líquidos granodioríticos, menos peraluminosos além de reduzir seus teores de potássio. A comparação entre a composição destes líquidos e algumas das litologias Neoproterozóicas encontradas no Cinturão Dom Feliciano - RS é fortemente correlacionada, especialmente no caso dos leucogranitos desta região. Esta correlação também sugere uma origem comum entre estes leucogranitos e outros corpos associados, de tendência cálcio-alcálica. Tais observações indicam que a fusão de uma crosta tonalítica é um processo viável para a geração dos granitos alto potássio brasileiros encontrados no sul do Brasil.

## ABSTRACT

This Experimental Petrology thesis investigates both aspects - petrochemical and experimental, involved in the generation of K-rich granitic magmas by dehydration melting of a tonalitic rock, when it is subjected to conditions of a thickened crust (0.8, 1.0, 1.3, 1.5 and 1.9 GPa) and a higher geothermal gradient ( $800 \leq T < 1000^\circ\text{C}$ ). Melt products were analyzed by electron microprobe using routines specially developed to accomplish this task. Glass (melted liquid) stability during analysis is dependent on the sodium count rates which is very sensitive to the ratio  $I/2r$  between the electron current and the size of the beam. Counting times up to 30 s at 15 kV and  $I/2r \leq 0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  were enough to avoid this effect. For some conditions beyond this limit these effects can be corrected *a posteriori* while for some more extreme conditions it is necessary to freeze the sample during the analysis in order to evaluate the real composition of these glasses (liquids). The modal fraction of phases present in these experiments was determined by mass balance calculations and checked by modal analysis using *BSE* images.

The mineralogy of the restite is compatible with the one found in terrains subjected to granulite facies metamorphism. It is dominated by plagioclase-orthopyroxene at 0.8 GPa and by quartz-garnet at 1.9 GPa. First liquids (at melt fraction  $< 50\%$ ) are granitic, peraluminous and K-enriched. At higher melt fractions these liquids change to granodioritic with a less evident peraluminous and potassic character. The comparison of the composition of liquids experimentally produced with some Early Proterozoic lithologies found in the Dom Feliciano Belt - RS shows a strong correlation, especially with the leucogranites of this region. The same correlation also suggests a common origin to these leucogranites and other bodies from the same area with a calco-alkaline affinity. These observations show that partial melting of a tonalitic crust is a possible explanation to the generation of the high-K granites of brasiliano age found in southern Brazil.

## CONTEÚDO DESCRITIVO

|  |        |
|--|--------|
| INTRODUÇÃO .....                                       | I.1    |
| I.1 Apresentação dos Objetivos                         | I.1    |
| I.2 Contextos desta Tese                               | I.2    |
| I.2.1 Contexto geológico                               | I.3    |
| I.2.2 Experimentos de fusão por desidratação           | I.8    |
| I.3 Organização do Conteúdo                            | I.10   |
| <br>   |        |
| EXPERIMENTOS DE FUSÃO .....                            | II.1   |
| II.1 O Arranjo Experimental                            | II.1   |
| II.1.1 Altas pressões em laboratório                   | II.2   |
| II.1.2 O desenho pistão-cilindro                       | II.5   |
| II.1.2.2 Parâmetros intensivos                         | II.10  |
| II.2 Procedimentos de Trabalho                         | II.13  |
| II.2.1 O processamento das amostras                    | II.13  |
| II.2.2 A duração dos experimentos                      | II.14  |
| II.2.2.3 Indicadores de equilíbrio                     | II.17  |
| <br>   |        |
| MICROANÁLISE ELETRÔNICA .....                          | III.1  |
| III.1 Quantificação dos Vidros de Fusão                | III.1  |
| III.1.1 Condições analíticas                           | III.4  |
| III.1.1.3 Resultados à temperatura ambiente            | III.8  |
| III.1.1.4 Resultados variando a temperatura da amostra | III.11 |

|   |             |
|---|-------------|
| III.1.2 Condições analíticas não ideais                                     | III.16      |
| III.1.3 Análise quantitativa  | III.18      |
| III.1.4 Conclusões  | III.21      |
| III.2 Análise Modal dos Produtos de Fusão                                   | III.24      |
| III.2.1 Identificação de fases em amostras de fusão                         | III.25      |
| III.2.1.2 Características individuais das imagens de <i>BSE</i> e <i>CL</i> | III.25      |
| III.2.1.3 O uso conjunto das imagens de <i>BSE</i> e <i>CL</i>              | III.28      |
| III.2.2 Contagem de fases em amostras de fusão                              | III.30      |
| III.2.2.1 Procedimentos   | III.31      |
| III.2.2.2 Resultados  | III.32      |
| III.2.2.2.1 Análise de imagens  | III.32      |
| III.2.2.2.2 Balanço de massa  | III.35      |
| III.2.3 Conclusões  | III.37      |
| <b>RESULTADOS</b> .....   | <b>IV.1</b> |
| IV.1 As Condições Experimentais Testadas                                    | IV.1        |
| IV.2 Características das Fases Obtidas                                      | IV.10       |
| IV.3 Análises Químicas  | IV.24       |
| <b>DISCUSSÃO E CONCLUSÕES</b> .....   | <b>V.1</b>  |
| V.1 O Resíduo da Fusão  | V.1         |
| V.1.1 Os minerais do resíduo  | V.3         |
| V.1.2 Equilíbrio químico  | V.14        |
| V.1.2.1 Particionamento de elementos maiores                                | V.14        |
| V.1.2.2 Diagramas químicos  | V.20        |

|  |        |
|--|--------|
| V.2 O Líquido da Fusão                                   | V.23   |
| V.2.1 Composição   | V.24   |
| V.2.2 Diagramas químicos                                 | V.27   |
| V.2.3 Comparação com a geologia local                    | V.30   |
| V.3 Comentários Finais e Conclusões                      | V.33   |
| V.3.1 Os resultados experimentais e o contexto geológico | V.33   |
| V.3.2 Fração de Fusão Crítica                            | V.34   |
| V.3.3 Conclusões gerais                                  | V.35   |
| V.3.4 Sugestões para continuidade                        | V.39   |
| REFERÊNCIAS .....  | VI.1   |
| APÊNDICES  |        |
| Caracterização do Equipamento Pistão-Cilindro .....      | Ap.I   |
| O Balanço de Massa nas Amostras de Fusão .....           | Ap.II  |
| Símbolos e Abreviações Utilizadas .....                  | Ap.III |

# I. INTRODUÇÃO

Petrologia Experimental é o ramo da petrologia dedicado ao estudo de reações e processos geológicos em condições controladas de pressão, temperatura, estado de oxidação e composição do sistema. O controle adequado destes parâmetros permite reproduzir em laboratório algumas das condições geológicas que devem ser encontradas desde o manto inferior até a crosta terrestre. Neste capítulo é introduzido o tema do estudo da geração de magmas graníticos alto potássio e a sua abordagem via petrologia experimental. Com este fim, tal capítulo encontra-se estruturado da seguinte maneira

- Apresentação dos objetivos;

- Os contextos abordados

Ambientação do problema geológico;

Alguns estudos experimentais relevantes ao problema proposto;

- Organização desta tese.

## I.1 Apresentação dos Objetivos

O presente estudo de petrologia experimental está inserido na investigação das condições de formação de rochas graníticas a partir de gnaisses biotíticos, e especificamente dos granitos Neoproterozóicos alto potássio encontrados na porção oriental do estado do Rio Grande do Sul. Com este objetivo, foram realizados experimentos de fusão parcial nos quais uma rocha metatonalítica/granodiorítica foi submetida controladamente a condições de pressão e temperatura comparáveis àquelas de uma crosta espessa, sujeita a um gradiente geotérmico elevado. Os dados obtidos nesta investigação experimental são

comparados com as litologias que correspondem aos possíveis líquidos desta fusão, encontradas intrusivas nos terrenos Paleoproterozóicos do sul do Brasil.

Também é objetivo deste estudo realizar a aprendizagem e o domínio das técnicas experimentais utilizadas em petrologia experimental. Este objetivo específico foi desenvolvido simultaneamente à investigação geológica mais abrangente acima descrita e envolveu o domínio das técnicas de produção e caracterização das amostras de fusão. Procedimentos de aferição e calibração do equipamento de alta pressão bem como o desenvolvimento de metodologias de análise foram realizados. Tal ênfase analítica justifica-se no interesse recente dos pesquisadores do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em desenvolver esta linha de estudos, ainda inédita no Brasil.

## **I.2 Contextos desta Tese**

Dadas as características particulares deste estudo, faz-se necessário introduzir os dois contextos onde ele está inserido. Inicialmente o leitor é situado no contexto geológico mais abrangente, onde é colocada a extensão dos terrenos que podem ser associados ao estudo realizado. A seguir, são apresentadas as características lito-estratigráficas específicas da região onde este estudo se concentra. A revisão das feições já descritas anteriormente ao longo de quase 40 anos de trabalhos realizados limita-se aos aspectos pertinentes aos objetivos desta tese. Assim, para cumprir com o objetivo acima, foi adotada a compartimentação estratigráfica e tectônica proposta por Chemale e outros (1995). Tal escolha deve-se ao fato de que esta compartimentação mostra-se suficientemente abrangente para a introdução do problema geológico abordado neste estudo.

O segundo contexto cuja introdução é necessária diz respeito aos trabalhos anteriores nos quais é tratado o tema da fusão por desidratação de rochas quartzo-feldspáticas. Deste modo, é apresentada uma breve coletânea dos estudos recentes encontrados na literatura especializada. Características como tipo

de protólito, sua composição mineralógica e química, detalhes da confecção e caracterização dos experimentos bem como os principais resultados obtidos são apresentados. Tal revisão não pretende ser completa, tendo em vista o número elevado de publicações efetuadas nos últimos 5 anos neste tema. O objetivo desta revisão é situar o leitor no contexto dos estudos de petrologia experimental, ao mesmo tempo em que é traçado um panorama geral dos resultados até então obtidos no tema de interesse à presente tese.

### I.2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO

De acordo com o arranjo tectônico de Chemale e outros (1995), os terrenos ígneo-metamórficos encontrados no sul do Brasil e parte do Uruguai representam o setor sul da Província Mantiqueira, situada ao longo da costa atlântica destes dois países (Figura I.1.A). Os terrenos desta província são formados por complexas associações de rochas Pré-Cambrianas, principalmente Paleoproterozóicas, e que no Neoproterozóico foram sujeitos a um retrabalhamento intenso durante o Ciclo Brasileiro, apresentando múltiplas fases de intrusões graníticas.

A feição dominante deste magmatismo brasileiro é representada por granitóides meta a peraluminosos com teores elevados de potássio (Figueiredo e outros, 1990; Nardi e Frantz, 1995) e pequeno volume de granitos alcalinos sódicos (Philipp e outros, 1991). A Figura I.1.B mostra a compartimentação tectônica sugerida por Chemale e outros (1995) para o setor sul da Província Mantiqueira. Neste setor está situado o Cinturão Dom Feliciano, que se estende do Uruguai a Santa Catarina e onde predominam terrenos graníticos-gnáissicos-migmatíticos com idades que abrangem desde o Paleoproterozóico até o Neoproterozóico.

As principais unidades litológicas encontradas no Cinturão Dom Feliciano, no Estado do Rio Grande do Sul, estão individualizadas na Figura I.2. Nesta figura, as unidades do embasamento pré-brasiliano estão representadas pelos Gnaisses Chanã e pelo Anortosito Capivarita. Eventos de deformação tangencial transcorrente marcam o magmatismo brasileiro nesta região, atuando

sobre o posicionamento de alguns dos corpos aflorantes. As unidades brasileiras nesta região estão agrupadas no Complexo Pinheiro Machado (CPM); Sienito Piquiri; granitos associados a deformação transcorrente; granitos tardi a pós-transcorrentes (Suite Encruzilhada do Sul); além das unidades pós-tectônicas Gabros Passo da Fabiana e Riolitos Asperezas, não identificadas na figura.

Descrições dos aspectos petrológicos, estratigráficos, geoquímicos e deformacionais das unidades brasileiras desta região podem ser encontradas em Gomes (1990), Philipp (1990), Mesquita (1991), Fragoso-Cesar (1991), Koester (1995), Vasquez (1997) entre outros. Os trabalhos destes autores apresentam descrições detalhadas das características geológicas encontradas em várias das litologias presentes na região de interesse, referindo o leitor interessado à extensa base de dados disponível na literatura específica.

### **1.2.1.1 O protólito escolhido**

A rocha utilizada nesta investigação experimental foi coletada em um afloramento de corte de estrada na rodovia BR-293 localizado a 9.3 km na direção leste da entrada da cidade de Pinheiro Machado (Figura 1.2, amostra PM-1). Chemale e outros (1995 - afloramento Parada 9) descrevem tal afloramento como representante do Complexo Pinheiro Machado, onde encontram-se gnaisses bandados polideformados com algumas camadas de um metagranitóide cinza foliado. Neste local foi selecionada uma rocha que apresentava-se na forma de um *boudin* subhorizontal, com bordas bem definidas e dimensões aproximadas de 0.5 por 1.5 metro, encaixada em um granito porfirítico. Foram coletadas diversas amostras de mão nas quais se observa uma textura granular fina, fortemente foliada e de cor cinza. Petrograficamente classifica-se como um tonalito, pois sua mineralogia é formada essencialmente de quartzo, plagioclásio e biotita, incluindo de modo subordinado epidoto, apatita, zircão e alguma titanita. No diagrama de Barker (1979) esta rocha classifica-se como granodiorito, de acordo com a análise química apresentada no Capítulo IV.

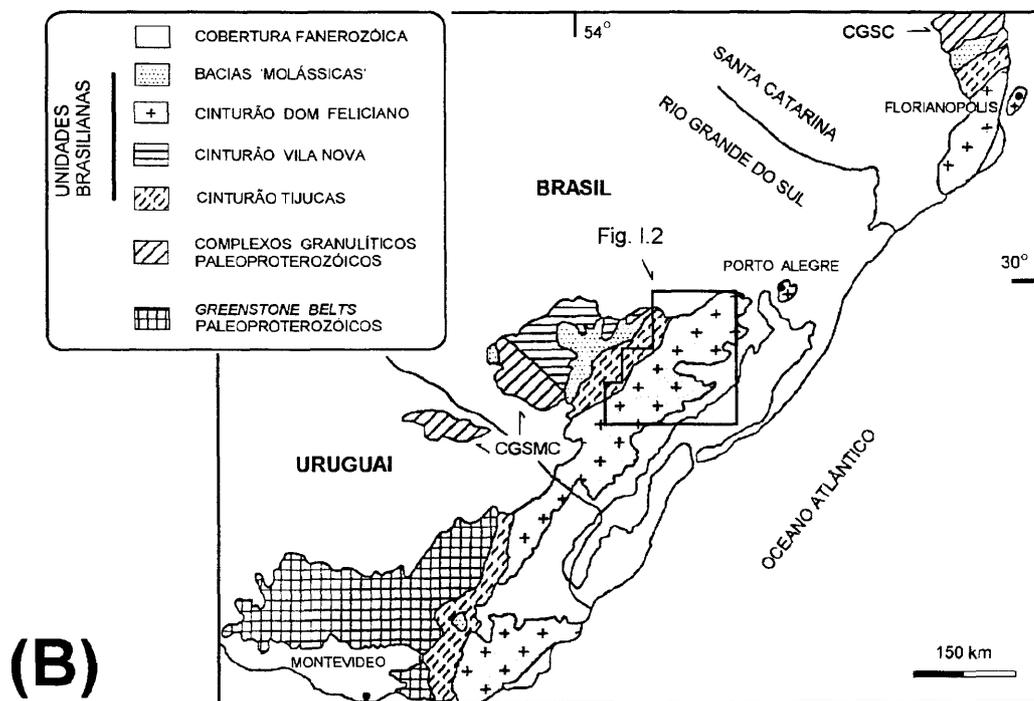
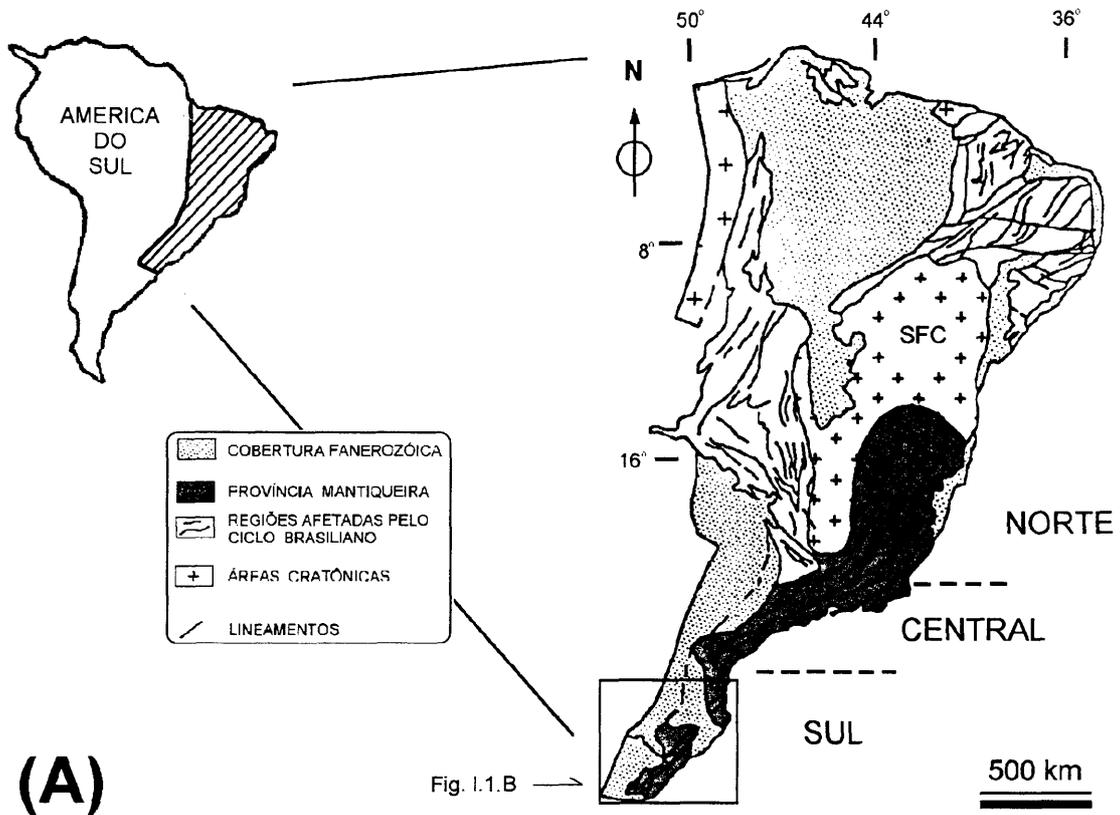


Figura 1.1 - Esboço geológico representando a localização do Cinturão Dom Feliciano. Mapas reproduzindo Chemale e outros (1995).

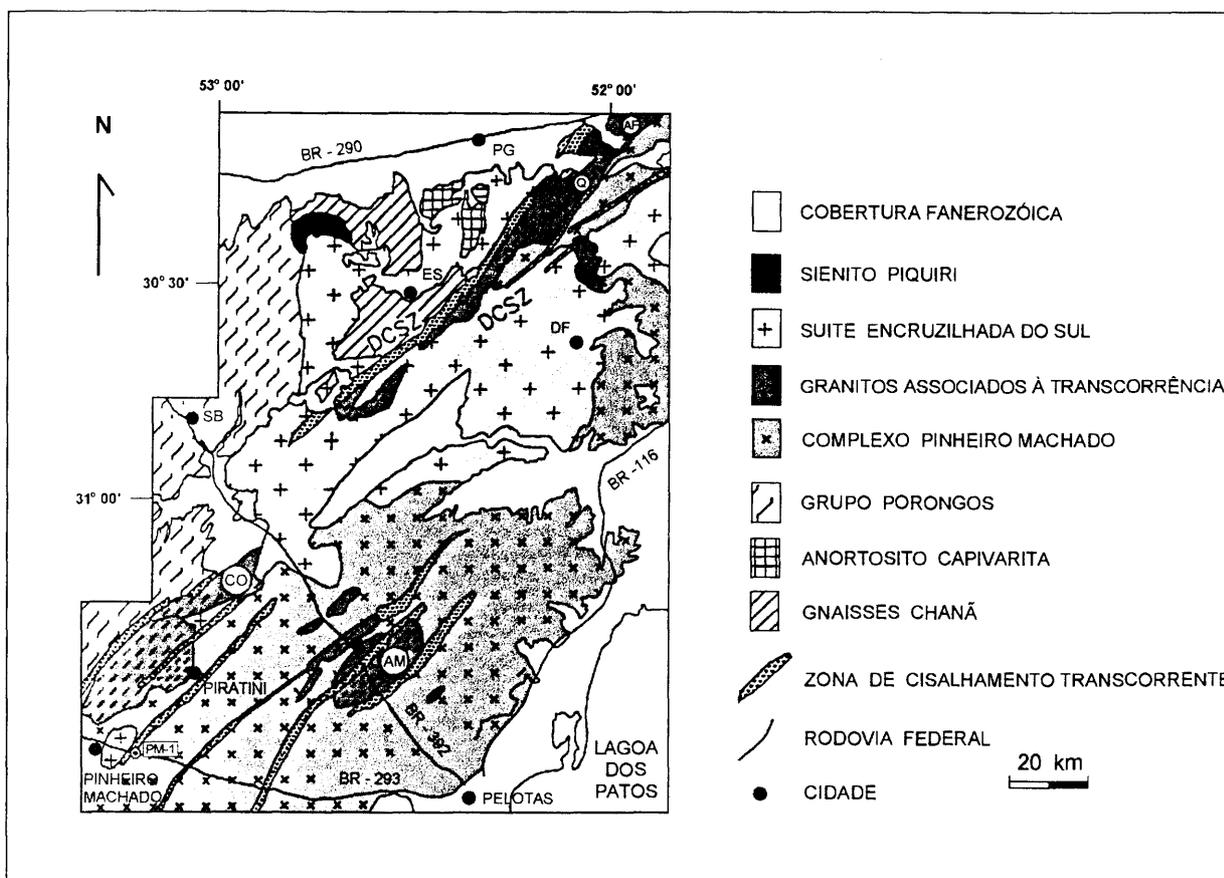


Figura 1.2 - Mapa geológico com as principais unidades do Cinturão Dom Feliciano, RS (após Chemale e outros, 1995). **PM-1** indica o local de amostragem do protólito utilizado.

A forma de colocação, a mineralogia e a composição química desta rocha são correlacionáveis aquelas dos gnaisses quartzo-feldspáticos descritos por Philipp (1990). Segundo este autor, tais gnaisses agrupam-se dentro da unidade descrita por Fragoso-Cesar e outros (1982) como Gnaisses Piratini. Chemale e outros (1995) por sua vez, incluem esta unidade na definição do Complexo Pinheiro Machado por eles adotada. Ainda de acordo com a observação petrológica de Philipp (1990), os Gnaisses Piratini representam a unidade mais antiga encontrada na 'porção oriental do escudo sul-riograndense' estudada por este autor. Outra evidência neste sentido é a idade magmática de  $781 \pm 5$  Ma mostrada pelos zircões do protólito escolhido, os quais possuem núcleos indicando uma idade de formação da rocha em torno de 2.6 Ga. Tais valores foram determinados por Silva e outros (1997) utilizando a técnica de datação *SHRIMP* pelo método U-Pb em zircão. Estas características também concordam com a interpretação de Babinski e outros (1997) para a formação de uma rocha similar, coletada no mesmo afloramento (amostra

RS-9A de Babinski e outros, *op. cit.*), a qual mostrou uma idade modelo pelo método Sm-Nd em rocha total de  $T_{DM}=2.09$  Ga e um valor de  $\epsilon_{Nd}$  (600 Ma) próximo a -10. É importante notar que o granito encaixante do protólito apresenta zircões com idade magmática de 609 Ma e núcleos com idade herdada que se concentra em torno de 781 Ma (*cf.* Silva e outros, 1997).

Os resultados acima indicam que a rocha escolhida como protólito para esta investigação é anterior aos granitos brasileiros do Cinturão Dom Feliciano, sendo que sua origem está associada ao retrabalhamento de uma crosta Transamazônica. Isto significa que este protólito pode vir a ser uma das fontes geradoras dos granitos Neoproterozóicos do sul do Brasil.

### **1.2.1.2 Os possíveis líquidos**

As litologias que podem vir a representar líquidos gerados pela fusão do protólito escolhido devem satisfazer pelo menos dois critérios fundamentais: (1) Idade de formação compatível com aquela do protólito; (2) Composição química coerente com a observada nos líquidos de fusão. Como visto na seção anterior, o critério da idade de formação é satisfeito por todas as unidades brasileiras. Enquanto isto, a geoquímica apresentada pelas litologias de interesse deve ser tal que apresente uma composição granítica a granodiorítica, possivelmente com um caráter peraluminoso moderado. Estas restrições genéricas baseiam-se nas características apresentadas pela grande maioria dos líquidos obtidos em estudos de fusão por desidratação, a partir de protólitos quartzofeldspáticos (Tabela 1.1).

Deste modo, foram selecionadas algumas das descrições detalhadas destas unidades, tomando como base a proposta estratigráfica de Chemale e outros (1995). Tais descrições são assumidas como representativas das litologias que podem representar os líquidos da fusão do metatonalito investigado nesta tese. Enfatiza-se que a escolha destas litologias baseou-se exclusivamente nos dois critérios acima apresentados.

- Granitóides porfiríticos do Complexo Pinheiro Machado. Representam a única unidade descrita do CPM com características químicas compatíveis as acima sugeridas. Esta unidade corresponde aos granitos porfiríticos Dom Feliciano, de Figueiredo e outros (1990);
- Granitos associados a deformação transcorrente. Agrupam-se nesta unidade os metagranitos Monte Bonito e Arroio Moinho, descritos em Philipp e outros (1993); a Suite Cordilheira, de Philipp e outros (1993); a Suite Intrusiva Cordilheira, de Nardi e Frantz (1995); e a Suite Intrusiva Cordilheira - metagranitos Arroio Francisquinho e Cordilheira, e o metagranito Quitéria, de Koester (1995);
- Granitos tardi a pós-transcorrentes. Inclui as fácies porfirítica e equigranular do Granito Encruzilhada e o Granito Pitangueiras, de Vasquez (1997).

### 1.2.2 EXPERIMENTOS DE FUSÃO POR DESIDRATAÇÃO

Experimentos de fusão induzida por desidratação em rochas quartzo-feldspáticas - compostas predominantemente por qz, pl e bt, são um tema recente. De um modo geral, estes estudos tentam avaliar em laboratório a hipótese de que o aquecimento das rochas presentes na base da crosta pode gerar uma fração significativa de líquidos com composição granítica. Porém, ao contrário dos primeiros estudos de fusão realizados por Peter Wyllie e colaboradores, nestes experimentos não é acrescentada H<sub>2</sub>O à rocha inicial. Nestas condições, o processo de fusão sofrido pelo protólito é induzido apenas pela reação de desidratação dos minerais hidratados - bt e/ou anf, presentes. Tais estudos são relevantes pois estima-se que a produção de magmas a partir da fusão da crosta deve ocorrer na ausência de uma fase fluida livre (Clemens e Vielzeuf, 1987).

Vários trabalhos seguiram a observação inicial feita por Rutter e Wyllie (1988) de que a produção de volumes expressivos de líquidos graníticos, a partir da fusão anidra de um tonalito, requer temperaturas tão altas quanto 950°C, a uma pressão de 1.0 GPa. Nesta linha, Skjerlie e Johnston (1993) mostram que a fração de líquido gerado sofre um aumento significativo entre 950 e 975°C, à pressão de 1.0 GPa, sendo que este intervalo coincide com aquele no qual ocorre o

desaparecimento da biotita em seus experimentos. A mineralogia do resíduo mostrou-se dependente das condições de P e T aplicadas. Em outro estudo realizado com um protólito natural, Vielzeuf e Montel (1994) investigam as relações entre as fases envolvidas no processo de fusão e sua dependência com a pressão e temperatura. Estes autores mostram que a coexistência de bt, qz, pl, opx, grt e líquido pode ocorrer ao longo de um intervalo de 50 a 100°C, sendo resultado da superposição de pelo menos quatro reações químicas diferentes.

A variação da assembléia mineral de protólitos naturais associada a complexidade química destas fases minerais fez com que composições-modelo mais simples fossem empregadas em investigações posteriores. Tal procedimento visa a redução do número de variáveis envolvidas, de maneira a obter um controle maior dos resultados obtidos. Assim, Gardien e outros (1995) investigaram o comportamento de fusão de uma mistura qz-bt-pl e o efeito provocado pela introdução da muscovita nesta rocha-modelo. Estes autores confirmam a observação de Skjerlie e Johnston (1993) sobre a estabilidade da biotita e indicam que a fração modal dos minerais presentes na rocha inicial - qz em especial, é tão importante quanto o teor de H<sub>2</sub>O no controle da fração de líquido gerado na fusão. Em ambas as misturas a temperatura do início da fusão é de 750°C, a 1.0 GPa. Por sua vez, Patiño e Beard (1995) estudaram a fusão de duas rochas-modelo, com fases minerais hidratadas distintas. Eles observam que ambas as rochas (bt-qz-pl-ilm e hbl-qz-pl-ilm) fundem em temperaturas semelhantes, porém a produtividade de líquido é da ordem de 2-3 vezes maior no bt-gnaïsse do que no qz-anfibolito. Nos dois casos o líquido da fusão é fortemente peraluminoso, variando de granítico a granodiorítico em função da rocha-modelo.

Estudos mais recentes concentram-se em investigar o efeito provocado pela composição da biotita no comportamento da fusão de rochas quartzo-feldspáticas modelo. Patiño e Beard (1996) relatam a produção de um amplo intervalo de frações de líquido, composições e mineralogia do resíduo a partir da fusão de duas rochas-modelo idênticas, que diferem apenas na razão  $X_{Fe}$  da biotita presente. A diversidade dos produtos de fusão é associada a variação da P, razão Fe/Mg e  $fO_2$  aplicadas. Estes autores observam que a cristalização da

granada é o principal fator na definição do comportamento da fusão, influenciando diretamente o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  e a proporção dos líquidos obtidos. Também Singh e Johannes (1996b) notam um controle da composição da biotita, assim como da T e P, na composição dos líquidos gerados em experimentos similares aos de Patiño e Beard (*op. cit.*). Eles observam que o início da fusão ocorre para temperaturas em torno de  $750^\circ\text{C}$  e que o aumento da razão  $X_{\text{Fe}}$  na biotita reduz seu intervalo de estabilidade, confirmando resultados anteriores. Finalmente, Stevens e outros (1997) também relatam comportamentos similares para a fusão gerada em seus experimentos com diferentes razões  $X_{\text{Fe}}$  na biotita inicial. Estes autores também observam um aumento da estabilidade da biotita em função do seu conteúdo de titânio. A fusão de metagrauvas modelo a partir de biotitas contendo  $\text{TiO}_2$  apresentam um aumento em torno de  $80^\circ\text{C}$  no limite de estabilidade desta fase, em relação a experimentos equivalentes onde são utilizadas biotitas sem  $\text{TiO}_2$ .

A tabela a seguir compara as principais características dos estudos de fusão por desidratação acima descritos.

### **1.3 Organização do Conteúdo**

O texto desta tese encontra-se dividido em duas partes principais e autoconsistentes. A primeira parte trata das características experimentais do estudo realizado. Ela consiste na discussão dos aspectos laboratoriais envolvidos na produção das amostras (Capítulo II) e em sua caracterização (Capítulo III). Os dois capítulos podem ser lidos de maneira independente. A segunda parte do texto aborda os resultados do estudo de fusão experimental realizado. Assim, o Capítulo IV apresenta e caracteriza os resultados obtidos enquanto estes são discutidos no Capítulo V, juntamente com as conclusões alcançadas. Estes dois capítulos podem ser lidos separadamente, embora no Capítulo V encontrem-se inúmeras referências a caracterização das amostras feita no capítulo anterior.

|                         | <b>Sk.J.93</b>               | <b>V.M.94</b>                   | <b>G.et al.95</b>      | <b>P.B.95</b>                 | <b>P.B.96</b>               | <b>Sh.J.96b</b>            | <b>S.et al.97</b>                  |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| <i>Protólito</i>        |                              |                                 |                        |                               |                             |                            |                                    |
| Denominação             | Gnaiss tonalítico            | Grauvaca natural                | Bt-gnaiss modelo       | Bt-gnaiss modelo              | Bt-gnaisses modelo          | Tonalitos modelo           | Grauvacas modelo                   |
| C.Mineral               | pl-qz-bt-anf-TR <sup>*</sup> | qz-pl-bt-TR <sup>*</sup>        | qz-bt-pl               | bt-qz-pl-ilm                  | bt-qz-pl-ilm                | pl-qz-bt                   | bt-qz-pl                           |
| Moda (wt.%)             | 30-48-19-2 (vol.)            | 41-32-25                        | 40-30-30               | 37-34-27-2                    | 37-34-27-2                  | 50-30-20                   | 39-39-21                           |
| Fe/(Fe+Mg) <sup>+</sup> | 60                           | 52                              | 58                     | 48                            | 99 e 77                     | 1 e 51                     | 22, 39, 42 e 51                    |
| Al <sup>+</sup>         | 1.00                         | 1.29                            | 1.15                   | 1.12                          | 1.37 e 1.27                 | 0.99                       | 1.44 a 1.60                        |
| An no pl                | 24                           | 22                              | 27                     | 38                            | 38                          | 45                         | 35                                 |
| X <sub>Fe</sub> na bt   | 56                           | 56                              | 58                     | 45                            | 99 e 78                     | 0 e 50                     | 19, 38, 42 e 51                    |
| <i>Experimentos</i>     |                              |                                 |                        |                               |                             |                            |                                    |
| Equipamento             | PC                           | CS, IHPV, PC                    | PC                     | IHPV, PC                      | IHPV, PC                    | CS, IHPV, PC               | IHPV, PC                           |
| P (GPa)                 | 0.6 a 1.4                    | 0.1 a 2.0                       | 1.0                    | 0.3 a 1.5                     | 0.3 a 1.5                   | 0.2 a 1.5                  | 0.5 e 1.0                          |
| T (°C)                  | 875 a 1075                   | 780 a 1040                      | 750 a 950              | 840 a 1000                    | 810 a 950                   | 750 a 900                  | 800 a 1000                         |
| Amostra (mg)            | 15 - 20                      | 10                              | 15-20                  | 10 (IHPV), 3 (PC)             | 10 (IHPV), 3 (PC)           |                            | 100 - 200 (?)                      |
| T. Grão (µm)            | <20                          | <5                              |                        | <10                           | <10                         | variável, pl <10           | 5                                  |
| A. Modal                | Fotos + B.Massa              |                                 | Imagem BSE             | B.Massa                       | B.Massa                     | Imagem BSE                 | BSE + B.Massa                      |
| <i>Líquido</i>          |                              |                                 |                        |                               |                             |                            |                                    |
| Composição              | Granítica                    |                                 | Granítica metaluminosa | Granítica peraluminosa        | Granítica peraluminosa      | Granítica a Granodiorítica | Granítica peraluminosa             |
| <i>Resíduo</i>          |                              |                                 |                        |                               |                             |                            |                                    |
| C.Mineral               | opx-grt-bt-Fe/Ti ox-qz-pl    | opx-grt(crd/spl)-Fe/Ti ox-qz-pl | grt-bt-opx-pl-qz       | opx-grt-bt-kfs-Fe/Ti ox-qz-pl | (opx)-grt-bt-Fe/Ti ox-qz-pl | opx-cpx-kfs-grt-bt-qz-pl   | opx-grt(crd)-bt-kfs-Fe/Ti ox-qz-pl |

Tabela I.1 - Quadro resumo dos estudos de petrologia experimental nos quais é investigada a fusão por desidratação de rochas quartzo-feldspáticas. Referências: **Sk.J.93** - Skjerlie e Johnston (1993); **V.M.94** - Vielzeuf e Montel (1994); **G.et al.95** - Gardien e outros (1995); **P.B.95/96** - Patiño e Beard (1995, 1996); **Sh.J.96b** - Singh e Johannes (1996b); **S.et al.97** - Stevens e outros (1997). (<sup>\*</sup>) Valores molares; (<sup>†</sup>) TR - demais componentes em fração subordinada. Notação no Apêndice III.

## II. EXPERIMENTOS DE FUSÃO

Todo estudo de fusão experimental baseia-se na hipótese de que é possível reproduzir em laboratório as condições geradoras de magmas encontradas em diferentes ambientes geológicos. Para tanto é necessário reproduzir controladamente a pressão litostática, a temperatura e o estado de oxidação que se supõem atuantes em fenômenos de fusão e cristalização que ocorrem na natureza. Além de reproduzir estes parâmetros físicos, um experimento de fusão tem de simular adequadamente a escala de tempo de um evento geológico. Este capítulo aborda tais questões na seguinte ordem.

### 1. O arranjo experimental

- Escolha do equipamento de alta pressão. Tal escolha é feita em função do fenômeno geológico que se pretende simular e do limite operacional dos dispositivos de pressão disponíveis;
- Descrição do equipamento pistão-cilindro. Características da configuração experimental utilizada e determinação da precisão dos parâmetros experimentais aplicados.

### 2. Procedimentos de trabalho

- O processamento das amostras;
- A duração dos experimentos.

## II.1 O Arranjo Experimental

Nesta seção é apresentada uma comparação entre os dispositivos de pressão utilizados em estudos de petrologia experimental. O objetivo é

caracterizar as condições de pressão e temperatura atingidas nestes dispositivos para justificar a escolha do equipamento utilizado. Em seguida é apresentada uma descrição resumida do arranjo experimental escolhido, juntamente com a determinação da precisão dos parâmetros intensivos aplicados pelo dispositivo pistão-cilindro utilizado. Tal caracterização delimita a incerteza nos valores de pressão, temperatura e estado de oxidação utilizados nos experimentos realizados neste estudo.

### II.1.1 ALTAS PRESSÕES EM LABORATÓRIO

No contexto deste estudo as pressões de interesse restringem-se aquelas atingidas no interior da crosta terrestre, sob condições de temperatura tais que permitam a presença de magmas com composição granítica. Nestes ambientes a pressão pode variar entre 0.1 e 2.0 GPa enquanto a temperatura pode exceder os 1000°C. Em laboratório estas condições podem ser simuladas por diferentes equipamentos de alta pressão, cada qual com características e limitações próprias.

Investigações experimentais nesta faixa de pressão e temperatura tiveram início na década de 50, com o desenvolvimento de construções tipo<sup>1</sup> Tanque de pressão com selo a frio (*Cold Seal Pressure Vessel - CSPV*), Tanque de pressão com aquecimento interno (*Internally Heated Pressure Vessel - IHPV*) e equipamento do tipo pistão-cilindro (*Piston-Cylinder Apparatus - PC*). Os intervalos típicos de operação destes equipamentos são ilustrados na Figura II.1 abaixo, juntamente com condições de pressão e temperatura características de fenômenos ígneos e metamórficos envolvendo rochas graníticas na crosta terrestre.

---

<sup>1</sup> Construções como a de bigornas múltiplas (*Multi-Anvil Apparatus*) e a do tipo bigornas de diamante (*Diamond Anvil Apparatus*) são empregadas em condições de pressão tipicamente mantélicas, de até 30 e 100 GPa respectivamente, excedendo portanto as condições de interesse a este estudo.

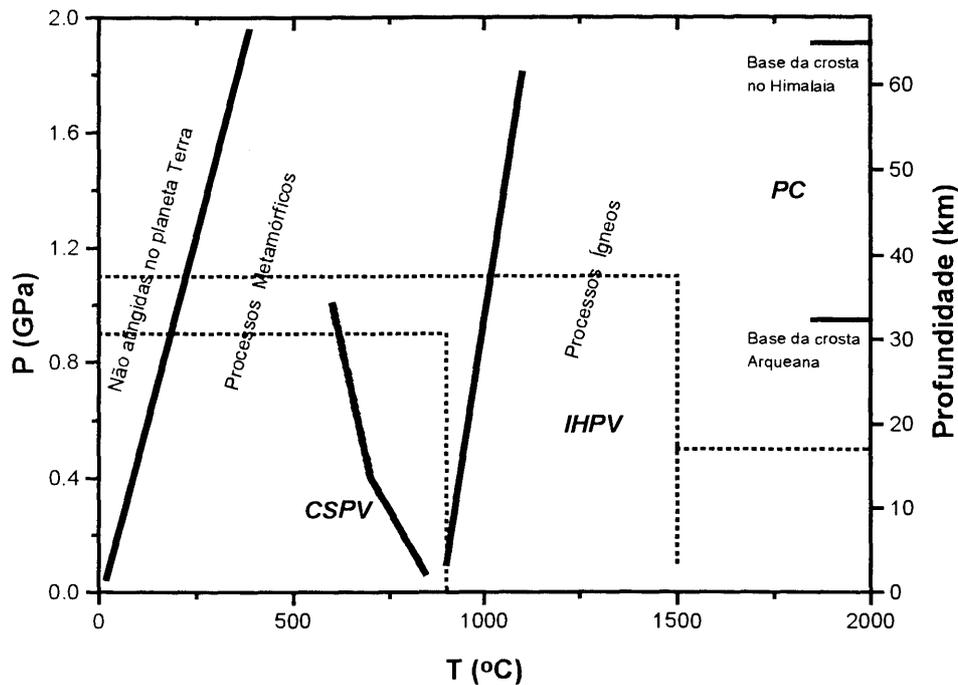


Figura II.1 - Comparação entre os intervalos de operação dos diferentes equipamentos de alta pressão que são utilizados em condições de pressão e temperatura equivalentes aquelas da crosta terrestre. *CSPV* - Tanque de pressão com selo a frio; *IHPV* - Tanque de pressão com aquecimento interno e *PC* - Equipamento tipo pistão-cilindro.

A diferença essencial entre estes equipamentos reside no meio transmissor de pressão utilizado, o qual contribui significativamente para definir o limite superior de pressão atingido em cada construção. Enquanto desenhos tipo *CSPV* e *IHPV* utilizam líquidos e/ou gases, aparatos tipo *PC* empregam um arranjo sólido como transmissor de pressão. Por outro lado, os equipamentos hidrostáticos - *CSPV* e *IHPV*, diferenciam-se na forma como é feito o aquecimento da amostra. Na construção *Cold Seal* o aquecimento é externo à câmara de pressão, enquanto que nos tanques *IHPV* o elemento aquecedor é pressurizado juntamente com a amostra, no interior da câmara.

Desenhos *CSPV* aquecem o tanque de pressão, mantendo-se apenas a região do selo de pressão a temperatura ambiente. Isto faz com que a pressão máxima alcançada neste equipamento seja dependente da temperatura de trabalho. Operando abaixo de 900°C é possível atingir pressões de até 1.0 GPa

enquanto que para temperaturas superiores a 1000°C atinge-se no máximo 0.4 GPa. Outra consequência deste arranjo é a existência de um gradiente de temperatura ao longo do eixo da câmara, favorecido pela convecção do meio transmissor de pressão - água usualmente. Este efeito reduz o tamanho da região de temperatura uniforme e portanto limita o volume de amostra que pode ser utilizado. Experimentos realizados com o arranjo *CSPV* empregam tipicamente alguns miligramas de material.

Por outro lado, na configuração *IHPV* apenas a amostra é aquecida, de modo que a pressão máxima suportada pelo tanque de pressão é independente da temperatura de trabalho. Estes equipamentos operam rotineiramente a 1.0 GPa e podem atingir temperaturas de até 1500°C. O meio transmissor de pressão mais empregado é o argônio, que é pressurizado via intensificadores de pressão dispostos em série entre o reservatório do gás e a câmara. O confinamento e vedação de gases, bem como a condensação do Ar a temperatura ambiente - que ocorre a 1.2 GPa, são fatores limitantes à pressão máxima obtida nesta construção. Entretanto, câmaras *IHPV* possuem um grande volume útil no qual a uniformidade da temperatura é satisfatória. É possível utilizar vários miligramas de material em experimentos com a configuração *IHPV*.

A medida da pressão nos equipamentos hidrostáticos é direta, feita por sensores do tipo Bourdon, para pressões até 1.0 GPa, ou sensores do tipo célula de Manganin para pressões mais elevadas. A precisão típica destes medidores é de 0.1% do fundo de escala, com reprodutibilidade satisfatória. A temperatura por sua vez é medida via termopares, cujo posicionamento é dependente do arranjo utilizado. Na configuração *CSPV* a temperatura é registrada por um termopar colocado na parede externa da câmara, o que introduz uma incerteza de aproximadamente 5°C no valor da temperatura da amostra<sup>2</sup>. Já no desenho *IHPV* o termopar é colocado em contato com a amostra, apresentando uma variação máxima de 2°C em seu valor.

Equipamentos do tipo pistão-cilindro estendem o limite de trabalho das investigações experimentais até condições encontradas no interior do manto superior da Terra. Câmaras tipo *PC* operam entre 0.5 e 3.0 GPa rotineiramente, ao mesmo tempo em que podem atingir temperaturas superiores a 1500°C. Neste aparato, uma prensa hidráulica produz um esforço de compressão uniaxial sobre a câmara de pressão que, por sua vez, o transmite para a amostra via um agente sólido. A resistência ao esforço imposta aos materiais empregados na construção da câmara limita a pressão máxima alcançada. Nesta construção a pressão real sobre a amostra é obtida indiretamente, apresentando uma precisão que pode chegar a  $\pm 0.02$  GPa, enquanto a temperatura é registrada por um termopar inserido próximo a amostra, com uma incerteza típica de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Amostras com vários miligramas de material podem ser processadas em arranjos tipo *PC*.

Os experimentos conduzidos nesta investigação foram realizados utilizando um equipamento *PC*, em função do amplo intervalo de condições crustais que podem ser simuladas em tal dispositivo.

### II.1.2 O DESENHO PISTÃO-CILINDRO

Como descrito acima, no desenho pistão-cilindro uma prensa hidráulica produz um esforço de compressão uniaxial sobre a câmara de pressão. Esta, por sua vez, nada mais é do que uma cavidade cilíndrica onde insere-se um pistão e sobre o qual atua o esforço gerado pelo sistema hidráulico (Figura II.2). É o conjunto pistão-e-cilindro que caracteriza o funcionamento deste equipamento, cedendo-lhe o nome. A compressão aplicada é transmitida à amostra pelo meio sólido que preenche a cavidade da câmara, e que recebe o nome de célula de pressão.

---

<sup>2</sup> Embora a diferença entre a temperatura medida e àquela da amostra possa chegar a 40°C nas configurações utilizadas nos primeiros trabalhos com este arranjo (Boettcher e Kerrick, 1971).

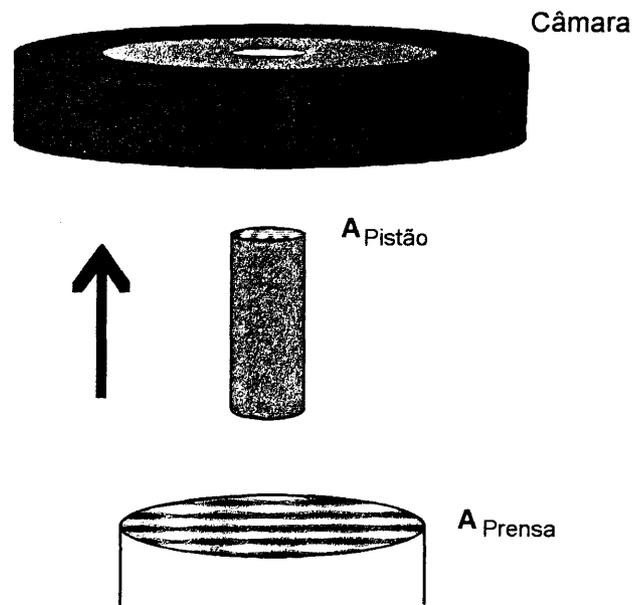


Figura II.2 - Diagrama ilustrando uma câmara de pressão do tipo pistão-cilindro. A flecha indica o sentido de ação do esforço uniaxial aplicado.

A pressão máxima atingida nesta construção está limitada pela resistência à tração imposta aos materiais empregados na câmara de pressão, a qual possui um desenho bastante simples. Ela é formada por um arranjo de anéis de aço, concêntricos, unidos sob pressão e dispostos em ordem decrescente de dureza. O anel interno - que possui a cavidade onde é inserido o pistão, possui a maior dureza do conjunto enquanto que os demais anéis do arranjo são responsáveis por seu suporte lateral. Câmaras assim construídas suportam uma pressão máxima de 2.0 GPa, embora em uma variante - onde é fornecido suporte adicional à câmara, a pressão de trabalho pode atingir 5.0 GPa.

Em equipamentos de meio sólido a medida da pressão aplicada sobre a amostra é feita de maneira indireta. No entanto, como o arranjo *PC* possui uma geometria simples é possível estimar a pressão nominal entregue à amostra a partir da pressão hidráulica aplicada pela prensa. A relação abaixo mostra que a pressão aplicada sobre a amostra é proporcional a pressão hidráulica aplicada, amplificada pela razão entre as áreas da prensa e do pistão.

$$P_{\text{nominal}} = P_{\text{hidráulica}} \left( \frac{A_{\text{prensa}}}{A_{\text{pistao}}} \right)$$

Equação 11.1 - Relação entre a pressão hidráulica aplicada por uma prensa de área  $A_{\text{prensa}}$  e a pressão nominal transmitida à amostra por um pistão cilíndrico de área  $A_{\text{pistao}}$ , supondo um meio transmissor hidrostático.

Esta relação é válida sempre que o meio transmissor for ideal - i.e. hidrostático. No entanto a pressão efetiva transferida para a amostra pode diferir significativamente da  $P_{\text{nominal}}$  esperada. Isto se deve ao fato de que os sólidos que compõem o meio transmissor de pressão possuem uma compressibilidade finita, de forma que parte do esforço imprimido pelo pistão atua sobre o material da própria célula. Além disto, perdas de pressão no sistema hidráulico e o atrito do pistão na parede do cilindro também contribuem para este efeito. Genericamente referere-se ao conjunto destes fatores como "perdas por atrito" do sistema. A magnitude destas perdas pode ser avaliada pela calibração do arranjo utilizado. Os valores tomados como referência são obtidos normalmente em condições próximas das ideais<sup>3</sup>.

Outra função da célula de pressão é a de realizar o aquecimento da amostra. Para o cumprimento desta função torna-se necessário o uso simultâneo de diferentes materiais na confecção da célula de pressão, o que favorece a presença de esforços não hidrostáticos atuando sobre a amostra. Tais esforços são provocados pela não uniformidade no arranjo espacial do meio transmissor. Este pode ser quantificado com base na densidade de deslocações da olivina (Kohlstedt e Weathers, 1980).

Deve-se enfatizar a importância de uma descrição adequada do equipamento utilizado, de forma a permitir uma comparação segura com os resultados encontrados no grande número de experimentos da literatura. Especialmente em função dos efeitos que podem ser introduzidos pelo desenho da célula de pressão e de seus diferentes materiais. Deste modo, nas seções

---

<sup>3</sup> Obtidas em equipamentos hidrostáticos. Quando a pressão de interesse excede àquela alcançada nestes equipamentos, emprega-se valores obtidos em estudos que utilizam células de pressão tais que "o efeito de 'atrito' é desprezível". Neste caso os erros associados a esta hipótese inicial são também incorporados na calibração do novo arranjo.

seguintes é apresentada uma descrição da célula de pressão que foi utilizada nesta investigação, juntamente com os procedimentos empregados em sua caracterização.

### **II.1.2.1 A célula de pressão**

Uma célula de pressão tipo pistão-cilindro contém tipicamente, além do agente transmissor de pressão, um aquecedor resistivo e um termopar para permitir o controle da temperatura aplicada sobre a amostra. Estes elementos aparecem ilustrados na Figura II.3 abaixo, que apresenta esquematicamente a célula de pressão utilizada neste estudo. O desenho escolhido permite que o material empregado como meio transmissor possa variar entre cloreto de sódio - NaCl, e carbonato de bário - BaCO<sub>3</sub>, de acordo com a temperatura de trabalho. Tipicamente, abaixo de 900°C emprega-se NaCl enquanto que para temperaturas mais elevadas utiliza-se BaCO<sub>3</sub> como elemento transmissor de pressão.

Todavia, para todas as temperaturas testadas nos experimentos deste estudo optou-se pelo uso de uma configuração única, à base de BaCO<sub>3</sub>. Esta escolha foi feita com o objetivo de manter a uniformidade das condições experimentais - p. ex. fugacidade, ainda que isto represente a introdução de desvios na pressão efetiva aplicada sobre a amostra. A contribuição deste fator não foi avaliada, mas estima-se que seu efeito seja menos eficaz do que aquele introduzido pela variação da fugacidade no intervalo de temperaturas utilizado. Os demais materiais que formam a célula de pressão independem da escolha do meio transmissor, sendo eles: grafite no aquecedor e nos contatos elétricos inferiores; latão no contato elétrico superior; aço 316 no suporte do selo de pressão; pirofilita como lacre de pressão e alumina tanto no espagueti como em seu suporte. Para diminuir o atrito entre a parede da câmara e o BaCO<sub>3</sub> da célula, este último é envolto em uma folha delgada de chumbo enquanto que a parede da câmara é lubrificada com um pó fino de disulfeto de molibidênio - MoS<sub>2</sub>.

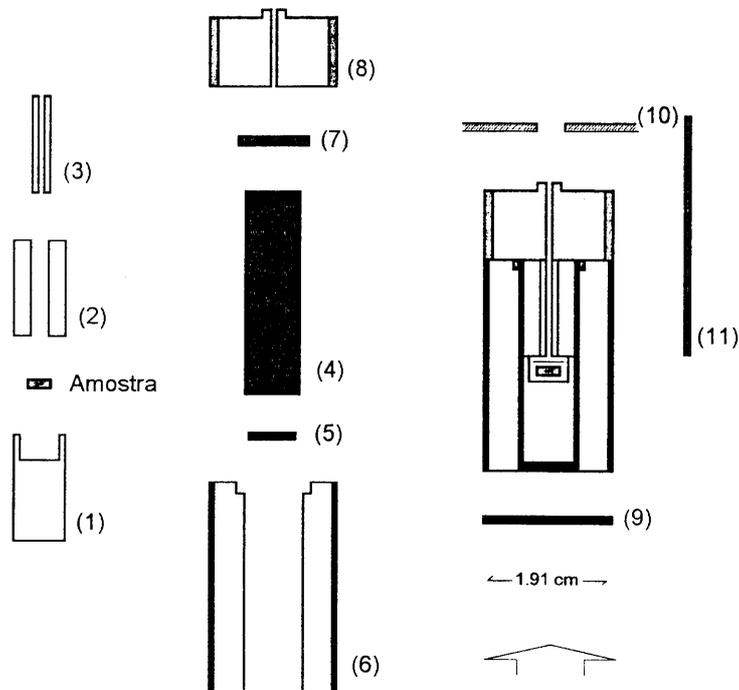


Figura II.3 - Diagrama ilustrando os componentes principais da célula de pressão utilizada em um equipamento pistão-cilindro. Linhas tracejadas foram omitidas para melhorar a clareza. Todos os componentes têm simetria cilíndrica e estão representados segundo um corte ao longo do eixo do cilindro. Cada componente isolado aparece numerado, segundo sua ordem de montagem. À direita, a célula é representada montada, imediatamente antes de ser inserida na câmara. Notação: (1) e (2) Meio transmissor de pressão interior ao aquecedor; (3) Suporte do conjunto espaguetei + termopar; (4) Aquecedor; (5) Contato elétrico inferior; (6) Meio transmissor de pressão exterior ao aquecedor; (7) Contato elétrico superior; (8) Selo de pressão; (9) Contato elétrico; (10) Isolador elétrico e (11) Conjunto espaguetei + termopar. Os materiais empregados encontram-se discutidos ao longo do texto.

A amostra, após devidamente encapsulada, é montada no suporte interno (1) onde é acondicionada em meio a um pó fino, seco e compacto, normalmente do mesmo material utilizado como meio transmissor de pressão. A montagem dos demais elementos é feita seguindo a ordem indicada na Figura II.3, de tal forma que cada componente é inserido - ou justaposto, no elemento imediatamente seguinte. O último elemento da montagem é o termopar (11) que é posicionado após a célula de pressão ter sido colocada no interior da câmara.

Neste desenho, o aquecimento da amostra é feito pela passagem de uma corrente elétrica através do aquecedor de grafite. Esta corrente é aplicada entre as extremidades da prensa hidráulica, que encontram-se isoladas

eletricamente pelo isolador (10), exceto na região no topo do suporte (8) da célula de pressão. O controle da potência aplicada é feito com base na medida da temperatura da amostra indicada pelo termopar.

#### *II.1.2.1.1 A cápsula*

Todos os experimentos realizados nesta investigação empregaram cápsulas de ouro para o acondicionamento da amostra. As dimensões aproximadas eram as seguintes: diâmetro interno de 3.2 mm, parede 0.15 mm e comprimento 10 mm. Dentre os materiais normalmente utilizados para este fim, o ouro mostra-se bastante susceptível a difusão de H<sub>2</sub> enquanto que pouco reage com o ferro da amostra (Winther, 1990). Este material funde a uma temperatura em torno de 1063°C à pressão atmosférica, mostrando um acréscimo de 5°C a cada 0.1 GPa de pressão aplicada.

#### **II.1.2.2 Parâmetros intensivos**

Equipamentos pistão-cilindro permitem o controle independente tanto da pressão confinante como da temperatura aplicada. Também é possível controlar o estado de oxidação imposto à amostra, pela escolha de um 'reservatório de oxigênio'<sup>4</sup> adequado. Nos experimentos conduzidos neste estudo foram variadas apenas a pressão e a temperatura aplicadas na amostra. O estado de oxidação imposto sobre esta ficou sujeito aquele intrínseco ao arranjo escolhido.

A seguir são discutidas as características de precisão e reprodutibilidade destes parâmetros, para a célula de pressão utilizada. A avaliação de tais características envolveu a realização de dois conjuntos de experimentos, detalhados no Apêndice I. No primeiro conjunto a pressão efetiva aplicada sobre a amostra foi aferida, enquanto que no segundo conjunto de experimentos foi determinado o estado de oxidação intrínseco do arranjo experimental. As propriedades térmicas deste arranjo já haviam sido investigadas anteriormente.

---

<sup>4</sup> Conceito introduzido experimentalmente por Eugster (1957) no qual o estado de oxidação da amostra é fixo por meio de uma reação química univariante adequada.

#### II.1.2.2.1 Temperatura

A medida da temperatura é feita por meio de um termopar W-3%Re vs. W-25%Re, inserido próximo a cápsula da amostra, e monitorada por um controlador eletrônico com precisão nominal de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Estima-se que a reprodutibilidade dos valores de temperatura medidos com a montagem experimental utilizada é de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  (Winther e Chacko, 1988). Estes autores mostraram que, devido a proximidade do pistão, o gradiente de temperatura na célula de pressão é significativamente maior abaixo do centro do aquecedor. Mostraram também que tal gradiente aumenta para temperaturas de trabalho mais elevadas, apresentando uma região de máxima temperatura pouco acima do centro do aquecedor e em torno da qual existe uma região vertical com aproximadamente 2.5 mm na qual o gradiente de temperatura é inferior a  $10^{\circ}\text{C}$ .

Os valores de temperatura aqui citados não foram corrigidos para compensar o efeito da pressão aplicada sobre a diferença de potencial gerada no termopar.

#### II.1.2.2.2 Pressão

A pressão efetiva transmitida para a amostra foi determinada calibrando a pressão hidráulica aplicada sobre o pistão em função da curva de fusão do NaCl. Foram usados como referência os valores obtidos por Clark (1959) em um equipamento *IHPV*. Os resultados obtidos nesta calibração são apresentados no Apêndice I. A partir dela foi possível avaliar a precisão dos valores de pressão aqui citados em  $\pm 0.07$  GPa.

Estima-se uma reprodutibilidade satisfatória destes valores pois o procedimento de pressurização utilizado nas calibrações foi repetido durante a realização dos experimentos. Além disto, todos os parâmetros de construção da célula de pressão foram mantidos constantes ao longo de toda a investigação. A maior fonte de erro é devida a perda de pressão hidráulica do equipamento durante o processamento das amostras. Nos experimentos mais longos a pressão foi

mantida constante dentro de  $\pm 0.1$  GPa, uma vez que o controle da pressão foi feito manualmente.

### II.1.2.2.3 Estado de oxidação

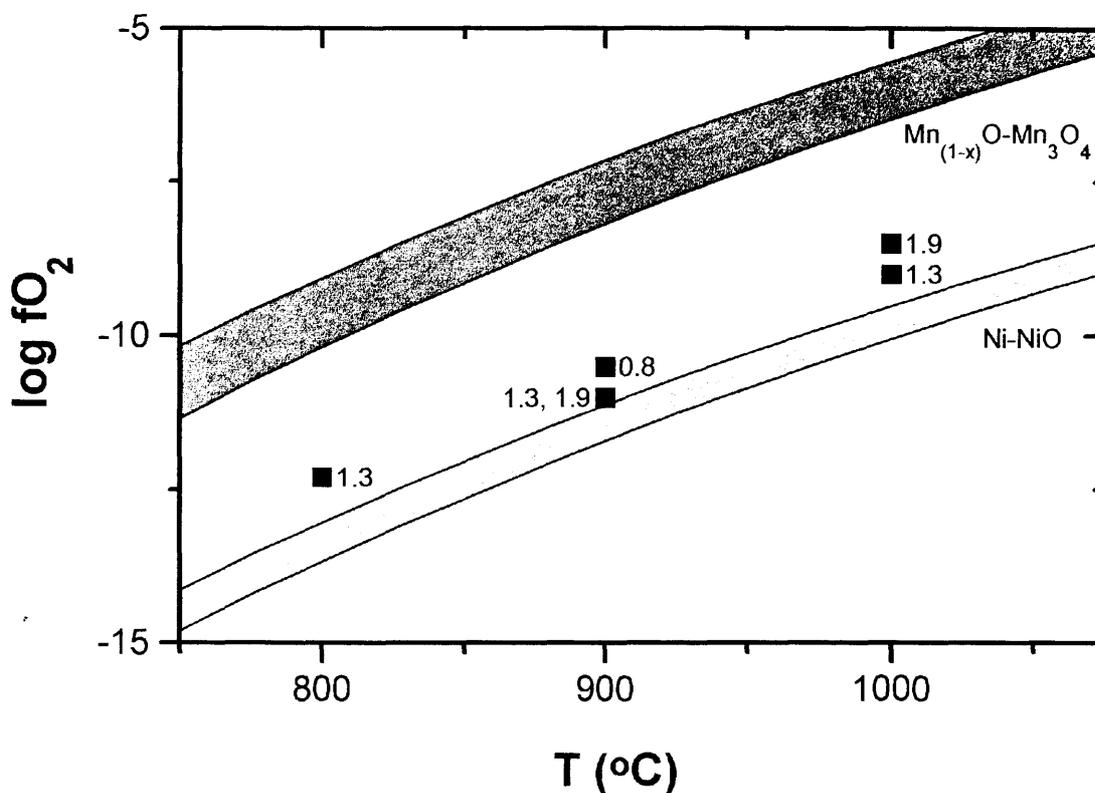


Figura II.4 - Fugacidade de oxigênio da célula de pressão utilizada. As curvas dos reservatórios Ni-NiO e  $Mn_{(1-x)}O-Mn_3O_4$  são representadas no intervalo de 0.5 a 2.0 GPa (Huebner, 1971), enquanto que os números que acompanham os dados experimentais referem-se a pressão efetiva utilizada. Detalhes desta determinação são apresentados no Apêndice I.

O estado de oxidação do sistema é calibrado usualmente em termos de sua fugacidade de oxigênio -  $f_{O_2}$ , de maneira que ele seja relacionado com a fugacidade de um dado reservatório de oxigênio. No arranjo experimental escolhido o estado de oxidação é definido pela reação que ocorre entre o  $BaCO_3$  do meio transmissor de pressão e o grafite do forno. Tal fugacidade foi determinada a partir do estudo de reações do sistema Fe-Ti-O, conforme apresentado no Apêndice I. A  $f_{O_2}$  do arranjo experimental utilizado mostrou um comportamento semelhante àquele

do reservatório Ni-NiO, com valores situando-se entre as curvas definidas pelo Ni-NiO e  $Mn_{(1-x)}O-Mn_3O_4$  (Huebner, 1971) no intervalo de temperatura entre 800 e 1000°C. Não foi observada nenhuma dependência significativa com a pressão como ilustrado na Figura II.4.

## II.2 Procedimentos de trabalho

### II.2.1 O PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

Cada experimento empregou em torno de 20 mg do protólito selecionado, que foi moído e acondicionado em uma cápsula de ouro. O conjunto foi mantido a 100°C por um período mínimo de 12h para secagem e após a cápsula é imediatamente lacrada. Todas as etapas de montagem foram acompanhadas pela pesagem do conjunto formado pelo material inicial e a cápsula, para determinar possíveis perdas do material utilizado. Uma vez lacrada a cápsula é pesada, montada na célula de pressão e então acondicionada na câmara para ser processada.

O conjunto foi pressurizado seguindo um procedimento *hot-piston-out*. Deste modo atinge-se as condições de operação com a amostra aquecida na temperatura final, onde o excesso de pressão gerado é liberado de forma a manter o valor aplicado constante. A potência aplicada sobre o aquecedor de grafite foi monitorada constantemente para verificar uma possível contaminação do termopar. Atingidas as condições de trabalho o controlador digital manteve a temperatura constante enquanto que a pressão foi mantida estável manualmente.

Ao término do processamento a potência aplicada sobre o aquecedor é desligada. A amostra alcança temperaturas inferiores a 600°C em aproximadamente 30 segundos e atinge a temperatura ambiente em 5 minutos. Sempre que possível, o resfriamento do conjunto foi feito com a pressão de trabalho mantida constante. Uma vez recuperada, a cápsula é inspecionada visualmente para detectar sua integridade e tem seu peso aferido em relação ao valor inicial. A

cápsula é então aberta e seu conteúdo recuperado para análise. Após inspecionado ao microscópio óptico o material obtido foi preparado para análise em microsonda eletrônica.

## II.2.2 A DURAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Dentre os parâmetros experimentais controláveis o tempo de processamento é aquele que impõe as maiores restrições à comparação dos resultados obtidos em laboratório com aqueles observados em condições naturais. Johannes (1978) salienta que esta comparação só é possível quando as fases obtidas nos experimentos encontram-se em equilíbrio termodinâmico. Isto se deve ao fato de que esta é a hipótese consagrada nas descrições de fenômenos naturais de fusão e cristalização que ocorrem em uma escala de tempo geológico. Por outro lado, a duração de experimentos de fusão é limitada pela reação entre componentes da amostra e o material da cápsula que a envolve (Stern e Wyllie, 1975). Assim, definir o tempo de processamento adequado significa estabelecer um compromisso entre a necessidade de se utilizar tempos longos - para garantir uma aproximação satisfatória da condição de equilíbrio, e a limitação imposta pela reação entre a amostra e a cápsula (Merrill e Wyllie, 1973).

Para avaliar o tempo de processamento adequado às condições experimentais testadas neste estudo foi realizado um ensaio preliminar. Nele foi observado o comportamento de amostras sintetizadas nas mesmas condições de pressão e temperatura, porém em tempos de processamento diferentes. Também foi avaliada a influência do tamanho de grão do pó utilizado em amostras sintetizadas em condições experimentais similares.

### II.2.2.1 Efeito do tamanho de grão

Johannes (1978) ao estudar o sistema Qz-Ab-An-H<sub>2</sub>O mostrou que nos tempos disponíveis em laboratório não é possível equilibrar a composição do plagioclásio formado à pressão de 0.5 GPa em temperaturas abaixo de 800°C. Este autor também segere que experimentos realizados a partir de rochas ricas em

plagioclásio podem apresentar o mesmo comportamento observado no sistema modelo. Neste caso a taxa de reação do plagioclásio determinaria a evolução temporal das fases que compõem a amostra. Para minimizar tal efeito segere-se o uso de misturas iniciais com o menor tamanho de grão possível. A diminuição do tamanho de grão facilita a reação entre as fases, permitindo atingir condições de equilíbrio em tempos de processamento razoáveis.

O efeito do tamanho de grão na duração dos experimentos foi testado em três amostras com granulometrias distintas. A primeira utilizou o pó assim como obtido após a moagem inicial, em um moinho de martelos<sup>5</sup>. As demais granulometrias utilizadas foram obtidas a partir de uma segunda moagem do pó inicial - em um mortár de ágata, sendo peneiradas a 75 e 45  $\mu\text{m}$ . Todas as amostras foram acondicionadas em cápsulas de ouro e processadas a 1.3 GPa e 1100°C, segundo o procedimento descrito anteriormente. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela II.1, que apresenta a distribuição modal das fases identificadas nestas amostras. São observados teores decrescentes de plagioclásio e crescentes de líquido em função da diminuição do tamanho de grão, embora a amostra com tamanho de grão de 45  $\mu\text{m}$  tenha sido processada em um tempo pouco superior ao das demais. Ainda assim este comportamento é concordante com aquele esperado para rochas compostas por plagioclásios enriquecidos no componente An (Johannes, 1978; Johannes e Holtz, 1996). Deste modo os demais experimentos conduzidos neste estudo utilizaram o mesmo material inicial, com tamanho de grão nominal de 45  $\mu\text{m}$ .

### **II.2.2.2 Efeitos da duração do experimento**

Para definir a duração dos experimentos é necessário avaliar a taxa de reações químicas que ocorrem (1) entre as fases da amostra e (2) entre os componentes da amostra e a cápsula que a envolve. Ambas reações dependem da temperatura aplicada. A primeira impõe um limite mínimo a duração dos

---

<sup>5</sup> É provável que o pó obtido tenha sido contaminado com tungstênio, do moinho utilizado. A extensão desta contaminação não foi avaliada, mas não deve superar os 250 ppm medidos na análise de rocha total, por Fluorescência de Raios-X.

experimentos, devido a necessidade de que as fases processadas representem uma configuração de equilíbrio. Enquanto isto, a segunda reação limita o tempo máximo que pode ser empregado, devido a abertura do sistema termodinâmico provocado pela reação da amostra com a cápsula.

Esta avaliação foi realizada a partir de amostras produzidas a 1.3 GPa na temperatura de 1100°C em diferentes tempos de processamento. A Tabela II.1 sintetiza os resultados obtidos. Observa-se que a duração do experimento afeta a fração das fases sintetizadas, chegando a eliminar por completo a presença de granadas na amostra processada por 336 horas. Infere-se que tal comportamento é devido a perda de ferro para a cápsula. Tal interpretação é coerente com a observação de Carroll e Wyllie (1990) a respeito do campo de estabilidade da granada e a perda de ferro em cápsulas de AgPd. Ainda assim, todas as amostras sintetizadas mostraram feições indicativas de equilíbrio entre as fases presentes. Baseado neste resultado foram adotados tempos de processamento em torno de 3 dias para amostras sintetizadas a temperaturas acima dos 1000°C.

O efeito da duração dos experimentos em temperaturas inferiores a 1100°C não foi objeto de estudo sistemático. A única estimativa deste efeito foi feita a partir de duas amostras sintetizadas a 1.3 GPa na temperatura de 900°C, por 72 e 340 horas respectivamente. A inspeção preliminar destas amostras indicou uma boa similaridade entre ambas. Assim, com base nesta comparação as amostras sintetizadas em temperaturas inferiores a 1000°C foram confeccionadas em experimentos com uma duração média de 7 dias. Uma nova caracterização destas amostras, realizada após a confecção das demais, mostrou a existência de diferenças significativas entre ambas. A mais importante diz respeito as fases máficas encontradas em cada uma delas. Enquanto que na amostra produzida em 72 horas é observada a presença de piroxênios, naquela obtida em 340 horas este mineral aparece substituído por anfibólios. As demais fases presentes em ambas as amostras mostram-se as mesmas. Desta forma a comparação realizada mostrou-se de fato inconclusiva.

Apesar disto, estima-se que a duração das demais amostras obtidas em temperaturas inferiores a 1000°C seja apropriada. Tal inferência baseia-se na comparação com os tempos de processamento empregados em estudos de fusão por desidratação realizados a partir de materiais e condições semelhantes (Skjerlie e Johnston, 1993; Vielzeuf e Montel, 1994; Singh e Johannes, 1996b). A única exceção é a amostra sintetizada a 1.3 GPa e 950°C, que foi processada por apenas 72 horas. É provável que a composição das fases nesta amostra não represente uma configuração de equilíbrio.

| #              | t<br>(horas) | Grão<br>( $\mu\text{m}$ ) |    |     |    |    |    |
|----------------|--------------|---------------------------|----|-----|----|----|----|
|                |              |                           | L  | Grt | Px | Pl | Qz |
| 1              | 48           | N.A                       | 65 | 8   | 6  | 10 | 11 |
| 2              | 48           | 75                        | 72 | 11  | 3  | 4  | 10 |
| 3              | 72           | 45                        | 82 | 5   | 6  | 2  | 5  |
| 4 <sup>+</sup> | 336          | 45                        | 87 | --  | 5  | 3  | 3  |

Tabela II.1 - Análise modal por balanço de massa em amostras processadas a 1.3 GPa e 1100°C para delimitar a duração dos experimentos de fusão. Dispersão absoluta de  $\pm 1\%$  nas frações modais apresentadas (cf. Apêndice II). Coluna: [t] - tempo de processamento; [Grão] - tamanho de grão do pó inicial utilizado. N.A. - pó não peneirado. (\*) Frações modais obtidas retirando o FeO do equacionamento. Notação definida no Capítulo III.

### II.2.2.3 Indicadores de equilíbrio

As amostras produzidas neste estudo foram obtidas em experimentos de síntese, a partir do pó da rocha inicial. Não foram realizados experimentos para demonstrar a reversibilidade das transformações observadas. Deste modo as fases geradas não representam necessariamente configurações de equilíbrio, uma vez que este não foi demonstrado. Por outro lado, estas amostras apresentam algumas evidências que são amplamente aceitas como indicadoras de que as fases sintetizadas representam uma configuração de equilíbrio. São elas:

- A invariância das fases e de sua composição com o tempo de processamento, como observado à temperatura de 1100°C. Para temperaturas inferiores este comportamento não foi demonstrado;
- A evolução coerente na composição da biotita, granada e piroxênios em função da pressão e temperatura aplicadas;
- A presença de pequenos cristais (< 10 μm) euédricos e uniformes de plagioclásio dispersos nas amostras. Entretanto o zonamento de cristais maiores, com bordas euédricas a subédricas, indica que o núcleo destes grãos não se encontra em equilíbrio com as demais fases;
- A semelhança entre a composição das fases sintetizadas em um experimento de cristalização e aquela obtida em uma amostra de síntese processada na mesma condição a 1.5 GPa e 800°C;
- A ausência de cristais formados durante o resfriamento rápido realizado ao final do processamento das amostras.

Finalmente, a reprodutibilidade destes resultados foi checada em apenas uma condição experimental. Para tanto foram confeccionadas duas amostras, nas quais foram duplicadas as condições de processamento utilizadas. Ambas foram sintetizadas individualmente à pressão de 1.9 GPa e temperatura de 950°C, durante 170 horas. A comparação das amostras assim obtidas mostrou-se satisfatória, como demonstram as análises químicas apresentadas ao longo do Capítulo IV. Além das fases sintetizadas terem sido reproduzidas, suas composições mostraram-se equivalentes, dentro da dispersão estatística dos resultados.

### III. MICROANÁLISE ELETRÔNICA

As amostras de fusão experimental produzidas nesta investigação foram caracterizadas via microanálise por sonda eletrônica (*Electron Probe Microanalysis - EPMA*). Tais dispositivos utilizam um feixe eletrônico focalizado e de intensidade constante para excitar a amostra, provocando a emissão de raios-x característicos dos elementos que a compõem. Através da análise adequada destes raios-x é possível identificar e quantificar os elementos presentes com uma precisão relativa em torno de  $\pm 2\%$  em regiões que possuem dimensões da ordem de alguns micrometros. Tais propriedades fazem da microsonda eletrônica a ferramenta ideal para a caracterização dos materiais produzidos em estudos de petrologia experimental. Entretanto, o estudo destes materiais apresenta algumas dificuldades analíticas bem conhecidas, dentre as quais destacam-se a análise quantitativa de vidros<sup>1</sup>, a identificação precisa e eficiente das fases presentes nas amostras de fusão experimental e a determinação da fração relativa das fases sintetizadas.

Neste capítulo é apresentado o desenvolvimento de metodologias de análise aplicadas aos seguintes temas:

- Quantificação dos Vidros de Fusão;
- Análise Modal dos Produtos de Fusão.

#### III.1 Quantificação dos Vidros de Fusão

A análise quantitativa de vidros cuja composição apresenta teores significativos de metais alcalinos é limitada pela variação na intensidade dos raios-x

---

<sup>1</sup> No contexto deste trabalho o termo vidro é empregado no sentido de um material sem arranjo cristalino de longo alcance, formado pelo resfriamento rápido de um líquido silicatado.

característicos emitidos por estes elementos ao longo de sua análise. Tal fenômeno é conhecido desde os primórdios das investigações realizadas com microsonda eletrônica (Varshneya e outros, 1966; Bizouard, 1978; Nielsen e Sigurdsson, 1981). Este tema foi objeto de uma revisão recentemente por parte de Spray e Rae (1995) que discute suas origens e apresenta algumas propostas analíticas de como minimizar seus efeitos. É consenso geral de que tal variação se deve à migração dos álcalis entre a região abrangida pelo volume de ionização e sua vizinhança, tendo origem no aquecimento provocado pela transferência de energia do feixe de elétrons para o material analisado. O aumento local de temperatura pode ser estimado a partir da Equação III.1 (Spray e Rae, 1995), que relaciona o acréscimo de temperatura  $\Delta T$  [°C] provocado em um material de condutividade térmica  $k$  [ $\text{W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ ] com a energia entregue por um feixe de elétrons (dada pelo produto  $V$  [kV] .  $I$  [nA]) de raio  $r$  [ $\mu\text{m}$ ].

$$\Delta T \propto \frac{V.I}{2\pi.k.r}$$

Equação III.1 - Expressão para o acréscimo de temperatura em um material de condutividade térmica  $k$  [ $\text{W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ ] provocado pela incidência de um feixe de elétrons de raio  $r$  [ $\mu\text{m}$ ] com energia determinada pelo produto entre sua tensão de aceleração ( $V$  [kV]) e a corrente do feixe ( $I$  [nA]).

Investigações realizadas em diferentes materiais têm mostrado resultados consistentes com esta descrição genérica. Nelas observa-se que o elemento sódio apresenta taxas de contagem que decrescem tanto com o aumento da corrente como com a diminuição do diâmetro do feixe de elétrons. Por outro lado, Bizouard (1978) salienta a importância de avaliar as modificações induzidas em materiais que contêm metais alcalinos,  $\text{H}_2\text{O}$  ou OH. Seu estudo mostra que a intensidade deste efeito varia com o material analisado, apresentando-se mais severo em vidros sintéticos hidratados. Este autor ainda sugere que cada material seja testado antes de ser analisado, de forma a definir a melhor condição analítica de cada material individualmente. Já Morgan e London (1996), além de confirmarem esta característica dos vidros hidratados, recomendam o uso de uma corrente de 2 nA, diâmetro do feixe de 20  $\mu\text{m}$  e um tempo de aquisição entre 20 e 40 segundos

para a contagem de Na, Al e Si nestes materiais, enquanto sugerem correntes maiores para a análise dos demais elementos.

Observa-se que esta questão é abordada de diferentes maneiras, quando inserida no contexto de estudos de petrologia experimental, especialmente nos trabalhos recentes realizados em rochas quartzo-feldspáticas. Enquanto que em algumas das investigações realizadas apenas a presença do líquido silicatado é detectada (Rutter e Wyllie, 1988; Vielzeuf e Montel, 1994), outros estudos quantificam sua composição. Por exemplo, a análise dos vidros produzidos por Skjerlie e Johnston (1993) foi realizada a 15 kV, 10 nA e diâmetro do feixe de 5  $\mu\text{m}$ . Neste estudo é relatada uma diferença em torno de 50% no teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  quando o diâmetro do feixe foi aumentado para 10  $\mu\text{m}$ . Nenhum efeito no  $\text{K}_2\text{O}$  pôde ser observado, enquanto que não foi mencionado o efeito sobre os teores de silício e alumínio. Já Patiño Douce e Beard (1995) analisaram seus vidros de fusão à 15 kV, 5 nA com o feixe varrendo uma região de 4x4  $\mu\text{m}$ . O tempo de contagem do Na foi de 10 s e os teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  das análises foram corrigidos em 20%, com base na investigação prévia da sua estabilidade. Novamente o potássio mostrou-se estável enquanto o comportamento do silício e alumínio não foi mencionado. Mais recentemente, Singh e Johannes (1996b) empregaram 15 kV, 18 nA e 20  $\mu\text{m}$  durante 5 s para analisar o sódio e o potássio de seus vidros sintéticos.

Considerando os aspectos acima, fica clara a necessidade de se desenvolver uma metodologia analítica específica para a análise quantitativa dos vidros de fusão sintetizados neste estudo experimental. Isto foi feito com a amostra mantida a temperatura ambiente, buscando determinar condições de tensão de aceleração, diâmetro e corrente do feixe que minimizem as alterações discutidas acima. Adicionalmente foram realizados experimentos onde estes vidros foram resfriados em diferentes temperaturas. Neste caso procura-se minimizar os efeitos do aquecimento provocado pela energia entregue à amostra pelo feixe de elétrons através de seu resfriamento durante a análise. As condições analíticas assim definidas foram aplicadas na quantificação de vidros (líquidos) obtidos pela fusão por desidratação à 0.8 GPa em diferentes temperaturas de síntese. Ao final desta

investigação discute-se a validade da aplicação de fatores de correção às análises obtidas em condições analíticas não ideais.

### III.1.1 CONDIÇÕES ANALÍTICAS

O procedimento adotado nesta investigação segue as mesmas linhas gerais de trabalhos anteriores (Bizouard, 1978; Nielsen e Sigurdsson, 1981; Morgan e London, 1996). Ele consiste em determinar a variação da intensidade do sinal de raios-x característicos de elementos como Na, K, Si e Al em função do tempo total de análise. Diferentes combinações entre a intensidade de corrente e o diâmetro do feixe de elétrons foram testadas a fim de definir as condições ideais à análise dos vidros hidratados investigados. Este estudo foi dividido em duas etapas, de acordo com a temperatura da amostra. Na primeira parte determinou-se a resposta dos vidros em função de diferentes condições de análise, com as amostras mantidas a temperatura ambiente. A seguir foi utilizado um porta-amostras com controle de temperatura para avaliar como o comportamento observado à temperatura ambiente é alterado em função da redução da temperatura da amostra.

#### III.1.1.1 O porta-amostras com controle de temperatura

O porta-amostras utilizado permite o controle da temperatura entre -200°C e +200°C. Ele foi desenvolvido pela Princeton Instruments e adaptado para operação na sonda CAMECA SX50 do Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Chicago. Comporta duas lâminas circulares -  $\phi = 25$  mm, simultaneamente ou então uma única lâmina retangular durante cada seção de análise. O sistema opera com fluxo de gás, resfriado em uma serpentina mantida à temperatura de nitrogênio líquido. O gás assim resfriado circula pelo interior do corpo metálico do porta-amostras, como ilustrado na Figura III.1. O conjunto conta também com um termopar em contato com a base metálica e um aquecedor resistivo de baixa potência. No equipamento utilizado o controle da temperatura é manual, feito através da pressão do gás que circula no sistema e da corrente aplicada no aquecedor. É possível manter a temperatura estável dentro de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Um aspecto importante neste sistema é o fato de que a temperatura controlada é a do porta-amostras. A geometria da análise em microsonda torna virtualmente impossível monitorar a temperatura real da amostra durante seu bombardeamento. Além disto, as montagens utilizadas em análises de rotina empregam materiais com baixa condutividade térmica em sua confecção. Deste modo, é muito provável que exista uma diferença entre a temperatura monitorada pelo sistema e aquela em que se encontra a superfície da amostra. Especialmente se esta não foi preparada especialmente para a análise neste tipo de porta-amostras.

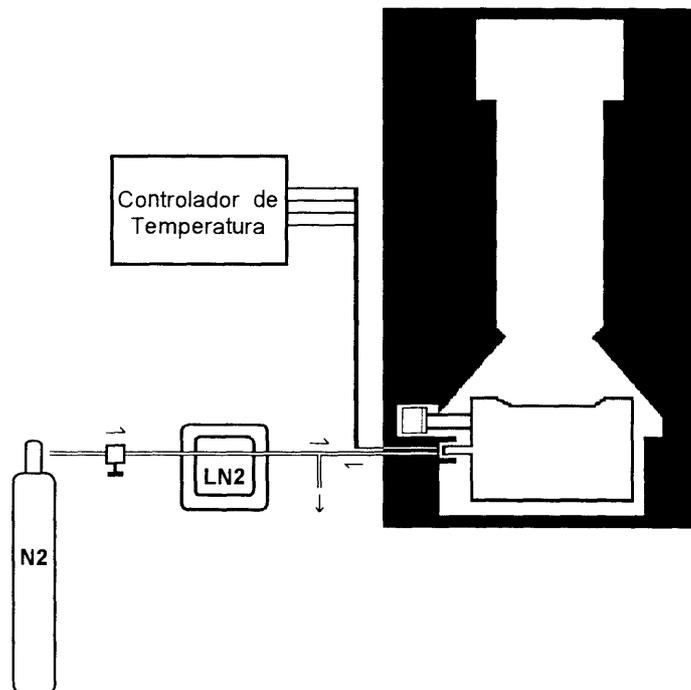


Figura III.1 - Diagrama ilustrando os componentes principais do porta-amostras com controle de temperatura do Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Chicago. N2 - gás nitrogênio; LN2 - reservatório de nitrogênio líquido.

Assim, o desempenho do conjunto foi avaliado em termos de sua eficiência em resfriar uma lâmina de vidro e um embutimento à base de epoxi, ambos com a mesma espessura. Estes materiais foram submetidos a testes onde a temperatura do porta-amostras foi variada entre  $T_{amb} \rightarrow T_{testes} \rightarrow T_{amb}$  e medida diretamente nas superfícies das amostras, por meio de termopares de Cu vs. Cu-Ni.

Foi observado que tanto o vidro quanto o epoxi levam de 20 a 30 minutos para estabilizar sua temperatura, após ter sido ajustada a pressão de  $N_2$ . Não foi observada uma diferença significativa na temperatura final atingida pelas duas amostras. Porém, foram medidas diferenças de até 30% entre o valor da temperatura na superfície da amostra e aquela medida no porta-amostras. Esta diferença foi associada a um provável contato térmico deficiente, seja entre o termopar e a amostra ou então entre esta e o porta-amostras.

Outro aspecto observado diz respeito ao consumo de gás e de nitrogênio líquido pelo sistema. Por exemplo, para atingir a temperatura mais baixa registrada ( $-165^\circ\text{C}$ ) e mantê-la por 45 minutos foram utilizados aproximadamente 4 litros de gás. Além disto, o sistema exige frequentes recargas de nitrogênio líquido - tipicamente 1 litro a cada hora, a fim de manter estável a temperatura do conjunto. Finalmente, todas as vezes em que a temperatura do porta-amostras ultrapassou os  $-130^\circ\text{C}$ , independente da taxa de resfriamento adotada, as montagens em lâmina de vidro se partiram.

### **III.1.1.2 Metodologia**

Os materiais empregados nesta investigação foram dois vidros experimentais, obtidos pela fusão total do material inicial segundo o procedimentos descritos no Capítulo II. O primeiro em condições anidras e outro com 5 wt% de água adicionada. Ambos foram montados em lâmina delgada e preparados para análise em microsonda eletrônica. Para servir de referência na determinação da estabilidade dos vidros de fusão, foi empregada uma amostras de albita sintética produzida por D. Lindsley que faz parte do conjunto de padrões analíticos dos Laboratórios de Microsonda Eletrônica da Universidade de Chicago e do IG-UFRGS.

Os elementos selecionados para análise de estabilidade foram o sódio, potássio, silício e alumínio. As aquisições realizadas seguiram duas sistemáticas diferentes, considerando a inclusão ou não do alumínio na análise. Quando este elemento não foi considerado as aquisições foram feitas em uma

etapa única, medindo simultaneamente os sinais de Na, Si e K. Naquelas condições onde o sinal do alumínio foi incluído foram realizadas duas aquisições sucessivas, uma contando os respectivos sinais de Na, Si e K e uma outra com os sinais de Na, Al e K. Neste caso, as contagens de sódio e potássio foram somadas a fim de aumentar sua estatística. Todas as aquisições foram realizadas em regiões que não haviam sido analisadas anteriormente. Isto foi verificado observando a superfície da amostra no microscópio eletrônico através do sinal de elétrons secundários, usando para isto uma corrente  $\leq 5$  nA e magnificação nunca superior a 400x.

O procedimento de contagem dos sinais foi automatizado, tendo sido repetido sistematicamente em cada uma das aquisições. O procedimento tem início com o ajuste dos espectrômetros WDS na posição do máximo de intensidade de raios-x característicos emitidos de cada elemento analisado. Para isto foram utilizados um padrão sintético de anortita, para o Si e Al, e padrões naturais de albita e ortoclásio para o Na e K respectivamente. Em seguida é selecionada uma região na amostra e então são ajustados os parâmetros de aquisição. O processo de contagem tem início quando o copo de faraday é removido, sendo que os valores contados são armazenados em um vetor temporário a cada 5 segundos. Decorrido o tempo total de 150 segundos o copo de faraday é reinserido e os dados acumulados são transferidos para um arquivo, juntamente com os demais parâmetros da aquisição.

A tensão de aceleração foi mantida em 15 kV. O critério de escolha dos valores de corrente e diâmetro do feixe foi baseado na Equação III.1. Na investigação realizada com o porta-amostras mantido à temperatura ambiente foram realizados dois conjuntos de testes. O primeiro consistiu em variar tanto a corrente aplicada, entre 1 e 100 nA, como o diâmetro de feixe, entre 9 e 90<sup>2</sup>  $\mu\text{m}$ , de tal modo que a razão entre ambos manteve-se em  $0.4 \times 10^{-3}$  A/m em cada uma das condições escolhidas. No segundo conjunto a corrente das análises foi fixada em 10 nA enquanto o diâmetro do feixe variou entre 2 e 60<sup>2</sup>  $\mu\text{m}$ , de modo a produzir razões de

---

<sup>2</sup> Feixes com diâmetro muito acima de 20  $\mu\text{m}$  estão sujeitos a um efeito de desfocalização que reduz a intensidade do sinal de raios-x detectados. Porém, como a investigação realizada foi feita com base no comportamento relativo dos sinais observados este efeito não afeta os resultados obtidos.

5.0, 1.7, 0.5, 0.4 e  $0.2 \times 10^{-3}$  A/m entre ambos. Na investigação realizada com as amostras resfriadas utilizou-se as mesmas condições do segundo conjunto de testes à temperatura ambiente. Nestes testes a temperatura do porta-amostras foi variada entre -12 e -165°C.

### **III.1.1.3 Resultados à temperatura ambiente**

A seguir são apresentados os resultados dos testes realizados com as amostras dos vidros experimentais mantidos à temperatura ambiente, nos quais foi avaliado o efeito da razão  $I/2r$  entre a corrente e diâmetro do feixe, na estabilidade do sódio e silício presentes.

#### *III.1.1.3.1 Variando a corrente de elétrons e mantendo $I/2r$ cte*

A Figura III.2 mostra os sinais do Si e Na no vidro anidro em função do tempo total de aquisição. É mantida a razão  $I/2r$  em  $0.4 \times 10^{-3}$  A/m enquanto a corrente do feixe varia entre 1 e 100 nA. Esta figura mostra que tanto o sódio como o silício mantêm-se estáveis ao longo do tempo de duração do teste, em todas as combinações de corrente e diâmetro do feixe testadas. Na mesma figura também é possível observar que o erro estatístico diminui com o aumento da corrente utilizada, quando mantém-se o tempo de contagem fixo. Para a corrente de 1 nA o desvio estatístico nas contagens do silício é de 1.1% e do sódio 5.3%, em relação as suas respectivas médias. Já para uma corrente de 10 nA estes valores se reduzem a 0.5 % e 3.5% respectivamente.

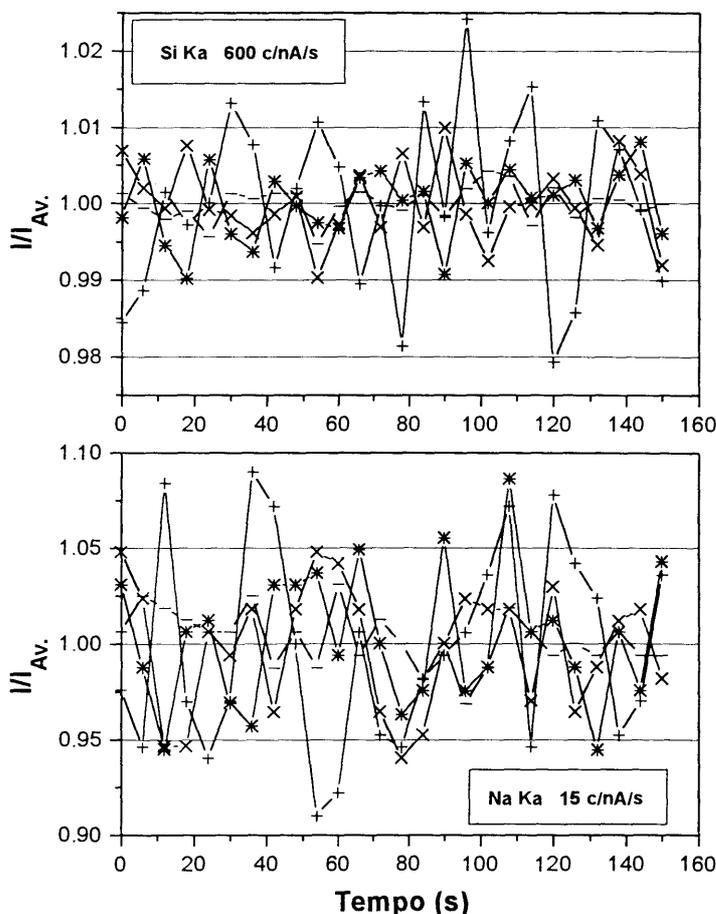


Figura III.2 - Comportamento do Si Ka e do Na Ka na amostra de fusão anidra em função do tempo total de aquisição. As contagens individuais aparecem normalizadas por suas respectivas médias. Dados obtidos com uma tensão de aceleração de 15 kV, tempo de contagem por ponto de 5 s. Corrente e diâmetro do feixe de elétrons variados de tal modo a manter sua razão em  $0.4 \times 10^{-3}$  A/m. (+) 1 nA; (x) 5 nA; (\*) 10 nA e (-) 100 nA. Valores médios obtidos de 600 c/nA/s para o Si e 15 c/nA/s para o Na.

O resultado acima comprova o comportamento esperado a partir da descrição feita na Equação III.1.

### III.1.1.3.2 Variando a razão $I/2r$ e mantendo $I$ cte

O efeito das diferentes razões  $I/2r$  aplicadas sobre o vidro hidratado está resumido na Figura III.3. Esta figura ilustra a variação nos sinais de Si e Na em função do tempo total de aquisição, para uma corrente de 10 nA e diferentes diâmetros do feixe. Nela é possível notar que as variações mais significativas na taxa de contagens do sódio ocorrem para valores crescentes da razão  $I/2r$ . Por

outro lado a taxa de contagens do silício, ainda que indique uma tendência oposta à do sódio, mostra uma dispersão máxima em relação a sua média de 0.8%. Este valor é comparável ao desvio estatístico esperado para estas condições de análise (Figura III.2). Também é possível determinar que as condições ideais de aquisição para o sódio nesta amostra são alcançadas somente nos 30 segundos iniciais da análise, desde que  $I/2r \leq 0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ .

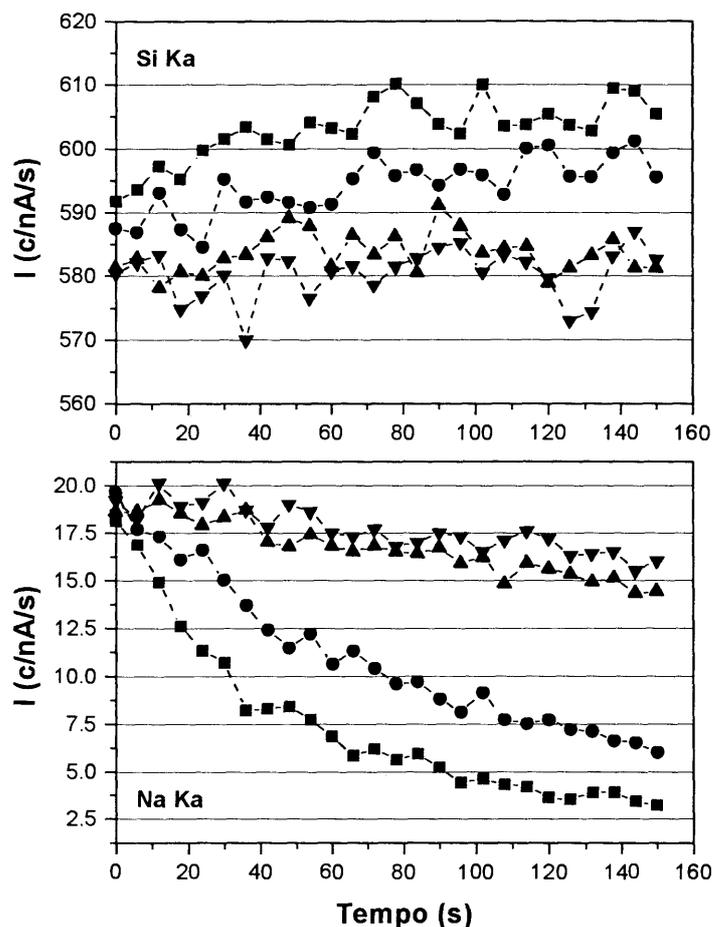


Figura III.3 - Variação dos sinais do Si Ka e Na Ka para a amostra de fusão hidratada em função do tempo total de aquisição. Diâmetro do feixe variando entre: (■)  $2 \mu\text{m}$ ,  $I/2r = 5.0 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ ; (●)  $6 \mu\text{m}$ ,  $I/2r = 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ ; (▲)  $20 \mu\text{m}$ ,  $I/2r = 0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  e (▼)  $28 \mu\text{m}$ ,  $I/2r = 0.4 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ . As demais condições analíticas foram: tensão de aceleração de 15 kV, tempo de contagem por ponto de 5 s e corrente de 10 nA. Porta-amostras matido à temperatura ambiente.

Embora não ilustrado, observou-se que o comportamento do potássio segue uma tendência semelhante àquela do sódio, porém menos intensa. Por sua vez o sinal do alumínio apresentou as mesmas características que as do

silício. Novamente o resultado obtido comprova o comportamento esperado da descrição feita pela Equação III.1.

#### III.1.1.4 Resultados variando a temperatura da amostra

O conjunto de figuras a seguir apresenta os resultados da investigação do efeito da temperatura do porta-amostras na estabilidade do sódio, silício, potássio e alumínio presentes no vidro hidratado e na albita sintética, quando sujeitos as mesmas condições de análise anteriores.

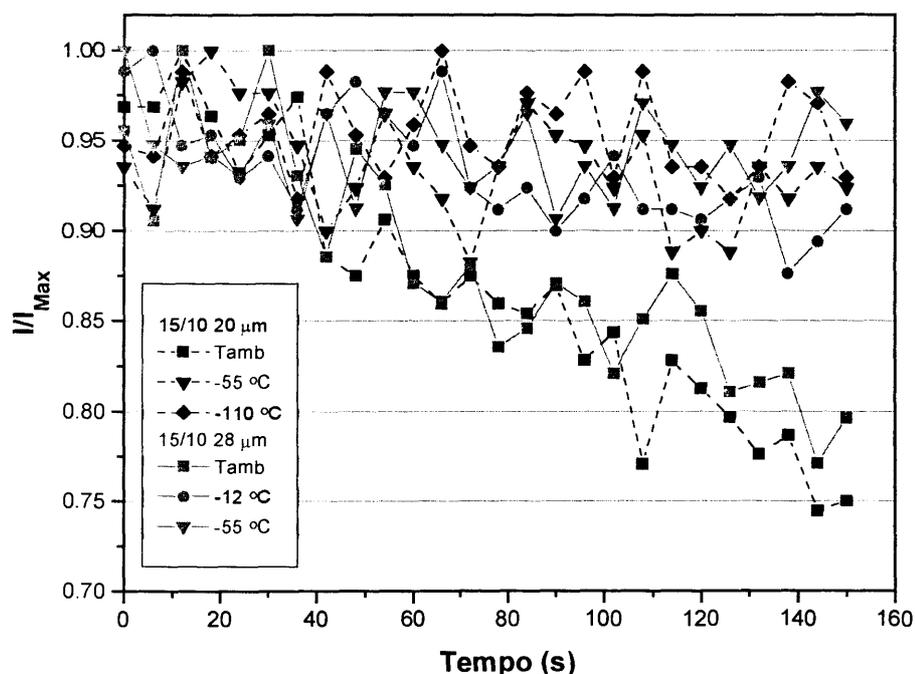


Figura III.4 - Comportamento do sinal de Na Ka na amostra de fusão hidratada em função da temperatura do porta-amostras. Estão representadas duas condições analíticas distintas:  $\phi = 20 \mu\text{m}$ ,  $I/2r = 0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  (símbolos em preto) e  $\phi = 28 \mu\text{m}$ ,  $I/2r = 0.4 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  (símbolos em cinza). Demais condições mantidas em 15 kV, 10 nA e tempo de contagem por ponto de 5 s. (■)  $T_{\text{amb}}$ ; (●) -12°C; (▼) -55°C e (◆) -110°C.

A Figura III.4 apresenta o efeito da temperatura do porta-amostras sobre o vidro hidratado quando este é submetido a uma corrente de 10 nA e diâmetros do feixe de 20 e 28  $\mu\text{m}$ . Nesta figura também é apresentado o comportamento do padrão sintético de albita, sujeito as mesmas condições analíticas

do vidro hidratado. Para reforçar a comparação foram reproduzidas as curvas obtidas à temperatura ambiente nos mesmos valores da razão  $l/2r$  (Figura III.3). Observa-se que, para  $l/2r \leq 0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ , a duração da análise deste vidro pode se estender até 60 segundos, desde que a temperatura do porta-amostras seja de pelo menos  $-55^{\circ}\text{C}$ . A esta mesma temperatura, com  $l/2r = 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ , as condições ideais de aquisição do sódio são alcançadas durante os 40 segundos iniciais de contagem (Figura III.5.A). Enquanto isto, na condição  $l/2r = 5.0 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  mesmo tendo atingindo temperaturas de até  $-165^{\circ}\text{C}$  no porta-amostras, não foi possível estabilizar tanto o vidro hidratado como o padrão sintético (Figura III.5.B).

O comportamento dos demais elementos é ilustrado na Figura III.6 e 7. Para tempos de até 30 segundos o potássio mostra-se estável no intervalo de temperatura entre  $-12$  e  $-165^{\circ}\text{C}$ , para razões  $l/2r \leq 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ . Razões  $l/2r$  acima deste valor não apresentaram um comportamento estável para este elemento (Figura III.6). Tanto silício como alumínio apresentaram uma tendência oposta à do sódio, na qual a instabilidade relativa do alumínio mostrou-se pouco maior que àquela do silício (Figura III.7). Tais comportamentos indicam que o intervalo de estabilidade do K, Si e Al coincide com o aquele definido a partir do sinal do sódio (Figura III.5).

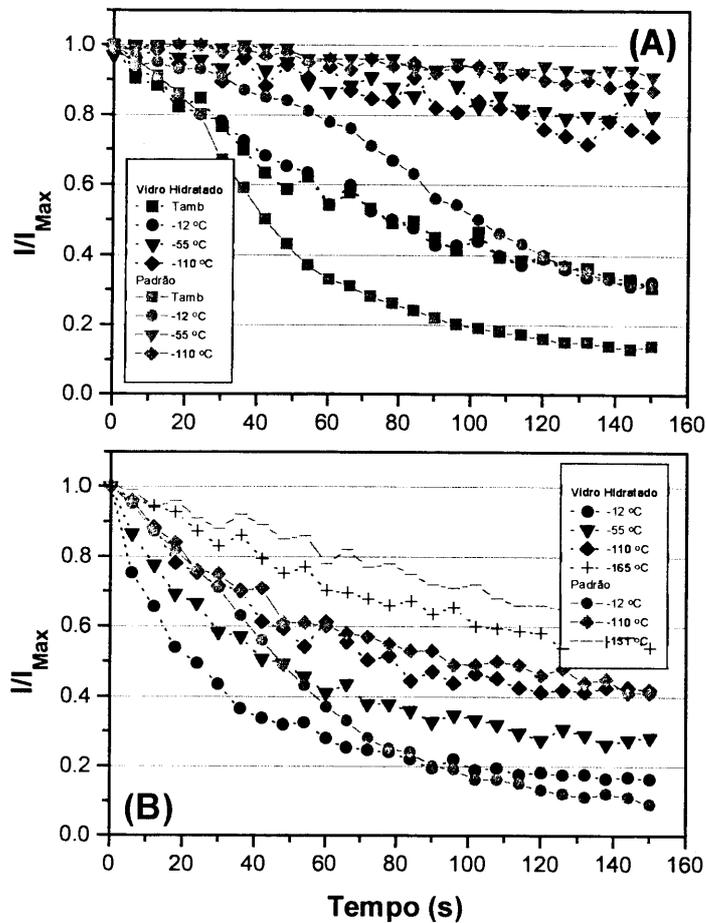


Figura III.5 - Efeito da temperatura do porta-amostras na variação relativa do Na Ka no vidro hidratado (em preto) e no padrão de albita (em cinza). (A)  $\phi = 6 \mu\text{m}$ ,  $l/2r = 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ . (B)  $\phi = 2 \mu\text{m}$ ,  $l/2r = 5.0 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ . Símbolos iguais referem-se ao mesmo valor da temperatura: ( $\blacksquare$ )  $T_{\text{amb}}$ ; ( $\bullet$ )  $-12^\circ\text{C}$ ; ( $\blacktriangledown$ )  $-55^\circ\text{C}$  e ( $\blacklozenge$ )  $-110^\circ\text{C}$ . Na figura (B) também está representada a temperatura extrema de  $-165^\circ\text{C}$  ( $+$ ) no vidro e de  $-131^\circ\text{C}$  ( $-$ ) no padrão. Demais condições analíticas: 15 kV, 10 nA e tempo de contagem por ponto de 5 s.

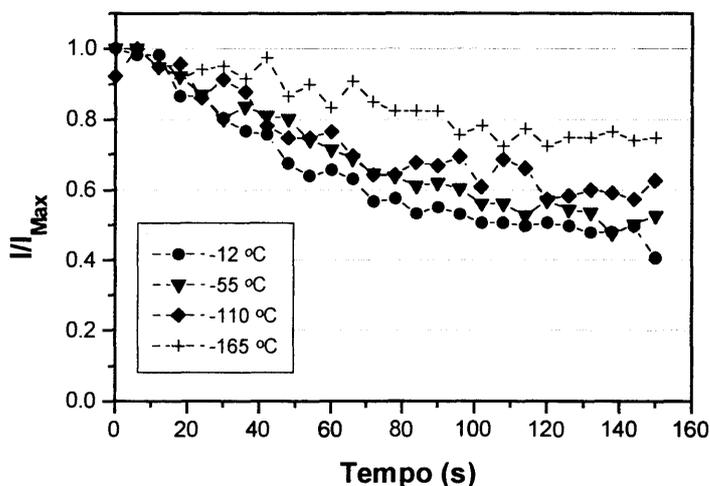


Figura III.6 - Comportamento do K Ka para a amostra de fusão hidratada para diferentes temperaturas do porta-amostras. Temperatura variando entre -12 e -165°C. Notação: conforme Figura III.5.B. Condições: 15 kV, 10 nA, tempo de contagem de 5 s. Diâmetro do feixe  $\phi = 2 \mu\text{m}$ ,  $l/2r = 5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ .

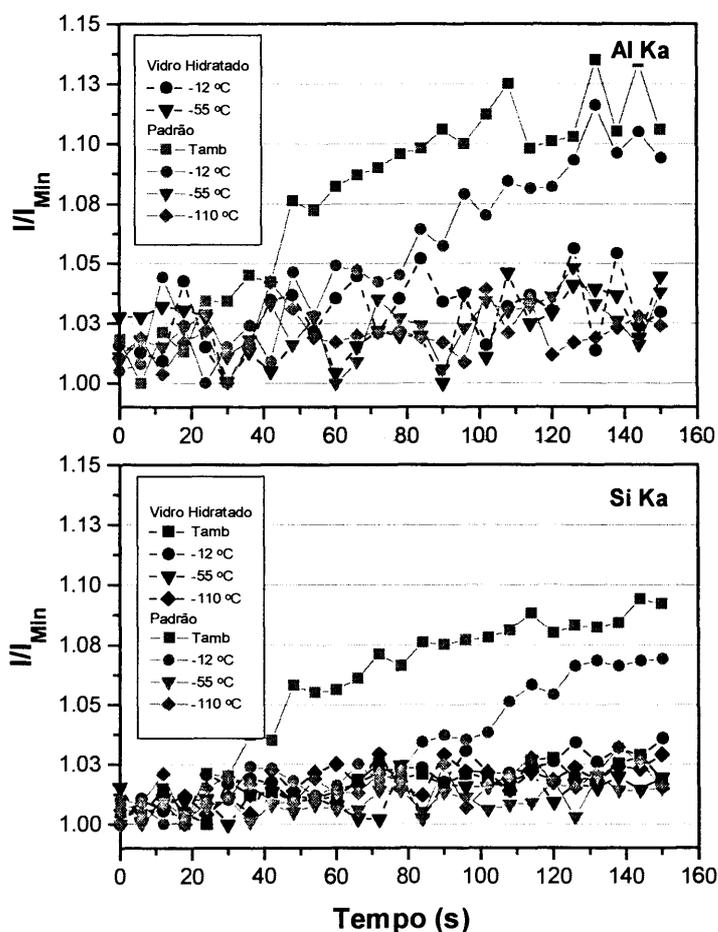


Figura III.7 - Efeito da temperatura do porta-amostras na variação relativa nos sinais do Al Ka e do Si Ka para o vidro hidratado (em preto) e para o padrão de albita (em cinza). A temperatura foi variada entre  $T_{\text{amb}}$  e -110°C. Notação: descrita na legenda da Figura III.5. Condições analíticas: 15 kV, 10 nA, tempo de contagem por ponto de 5 s para um feixe com diâmetro de  $6 \mu\text{m}$ ,  $l/2r = 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ .

### III.1.1.5 Discussão

Os resultados obtidos à temperatura ambiente com os vidros de fusão estudados mostram que a instabilidade de elementos como o sódio pode ser controlada através da combinação adequada da razão entre a corrente e o diâmetro do feixe. Tal observação mostra-se perfeitamente de acordo com a previsão expressa na Equação III.1. Este comportamento permite uma certa flexibilidade na escolha das condições de análise utilizadas. Desta forma, as condições de análise podem ser selecionadas adequadamente levando em conta o compromisso definido pelo tamanho da região analisada e pela estatística das contagens, que é favorecida por correntes e tempos de aquisição crescentes.

Outro comportamento observado nos vidros hidratados refere-se à tendência de crescimento nas taxas de contagens do silício e do alumínio no decorrer da análise, ao mesmo tempo em que sódio e potássio apresentam taxas decrescentes. Esta observação concorda com os resultados encontrados por Morgan e London (1996). Além disto notou-se que, em todas as condições investigadas, o sódio é o elemento mais suscetível à ação do feixe de elétrons sendo responsável pela definição do intervalo de estabilidade destes materiais. Assim, as condições ideais para análise quantitativa à temperatura ambiente são alcançadas durante os 30 segundos iniciais do bombardeamento com um feixe de 15 kV e razão  $I/2r$  de no máximo  $0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ . Tal condição corresponde por exemplo a uma corrente de 10 nA com um diâmetro de feixe de 20  $\mu\text{m}$ . Este resultado é concordante com aquele obtido por Morgan e London (1996) em vidros com um teor de água similar, ainda que mais ricos em sódio do que os aqui testados.

A investigação com o vidro hidratado demonstrou que temperaturas da ordem de  $-55^\circ\text{C}$  já são suficientes para estender a duração de análises com  $I/2r \leq 0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  por períodos superiores a 60 segundos (Figura III.4). O resfriamento da amostra a esta temperatura também torna possível o emprego de uma razão  $I/2r = 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  em análises de até 40 segundos (Figura III.5.A). Entretanto, condições extremas de análise com  $I/2r \geq 5.0 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  mostraram-se tão severas

que nem mesmo o resfriamento da amostra a uma temperatura extrema de  $-165^{\circ}\text{C}$  mostrou-se suficiente para eliminar a instabilidade de todos os elementos investigados (Figura III.5.B e Figura III.6).

#### III.1.1.6 Conclusões

- A análise de vidros hidratados por microsonda eletrônica mostrou-se sensível à razão  $I/2r$  entre a corrente e o diâmetro do feixe de elétrons;
- A estabilidade destes materiais é caracterizada pelo comportamento da taxa de contagens do sódio em função do tempo de aquisição;
- Condições de análise de no máximo 30 segundos à 15 kV com  $I/2r \leq 0.5 \times 10^{-3}$  A/m são recomendadas para a análise dos vidros experimentais à temperatura ambiente;
- O porta-amostras com controle de temperatura operando à  $-55^{\circ}\text{C}$  é suficiente para dobrar o tempo de análise destes vidros em relação as mesmas condições ideais à temperatura ambiente;
- O uso do porta-amostras com controle de temperatura permite a análise dos vidros investigados à 15 kV e  $I/2r = 1.7 \times 10^{-3}$  A/m por até até 40 segundos;
- Apenas condições extremas de análise para os vidros investigados - *i.e.* tais que  $I/2r \geq 5.0 \times 10^{-3}$  A/m, não puderam ser estabilizadas nas temperaturas testadas.

#### III.1.2 CONDIÇÕES ANALÍTICAS NÃO IDEAIS

Nem sempre é possível realizar a quantificação dos vidros de fusão em condições analíticas favoráveis. Por exemplo, para a análise de amostras onde o teor de vidro é reduzido são empregadas condições onde a razão  $I/2r$  pode chegar a  $5.0 \times 10^{-3}$  A/m. Neste caso os efeitos provocados pelo feixe durante a análise podem ser compensados *a posteriori*, através de um fator de correção aplicado sobre os teores de alguns dos elementos quantificados. Este fator de correção é obtido a partir do comportamento do sinal de cada elemento em função do seu

respectivo tempo de contagem durante a análise, como sugerido por Morgan e London (1996).

### III.1.2.1 Fator de Correção

A Figura III.8 ilustra o comportamento à temperatura ambiente do sódio, potássio e silício presentes na amostra de fusão hidratada em função de diferentes combinações da razão  $l/2r$ . As contagens aparecem normalizadas ao valor extrapolado para o tempo de contagem  $TC = 0$ , obtido a partir do ajuste das curvas  $l/2r = 0.4$  e/ou  $0.2 \times 10^{-3}$  A/m de cada um dos elementos. Os diferentes tempos de aquisição foram obtidos ao integrar os valores 'instantâneos' - com  $TC = 5$  s, que compõem a Figura III.3<sup>3</sup>. Observa-se que os resultados obtidos desta maneira são comparáveis àqueles descritos por Morgan e London (1996). O comportamento do tempo integrado mostra-se menos sensível à instabilidade no sinal dos elementos durante a aquisição do que o comportamento 'instantâneo' observado. A partir dos resultados apresentados na Figura III.8 foram estimados os fatores de correção expressos na Tabela III.1. Uma vez que o comportamento do alumínio não foi determinado diretamente, assume-se que seu fator de correção reproduz àqueles valores estimados para o silício.

| Elemento | TC (s) | $l/2r$ ( $\times 10^{-3}$ A/m) |       |
|----------|--------|--------------------------------|-------|
|          |        | 5.0                            | 1.7   |
| Na Ka    | 10     | +0.10                          | +0.05 |
| K Ka     | 15     | +0.08                          | +0.02 |
| Si Ka    | 10     | -0.01                          | -0.01 |

Tabela III.1 - Fator de correção para os teores de sódio, potássio e silício a ser aplicado nas análises quantitativas dos vidros de fusão. TC - tempo de contagem de cada elemento durante a análise. Ver Figura III.8.

É importante notar que uma parcela significativa dos fatores acima são da mesma ordem de grandeza da precisão relativa na medida destes

<sup>3</sup> Espera-se um erro máximo de 10% no valor do tempo de contagem obtido desta maneira. O erro correspondente introduzido no valor da integral da taxa de contagens não foi avaliado.

elementos. Por este motivo, espera-se que os efeitos destas condições analíticas extremas para os vidros estudados seja mais evidente nos teores de sódio e potássio do que nos demais elementos, dada a grandeza dos fatores de correção obtidos.

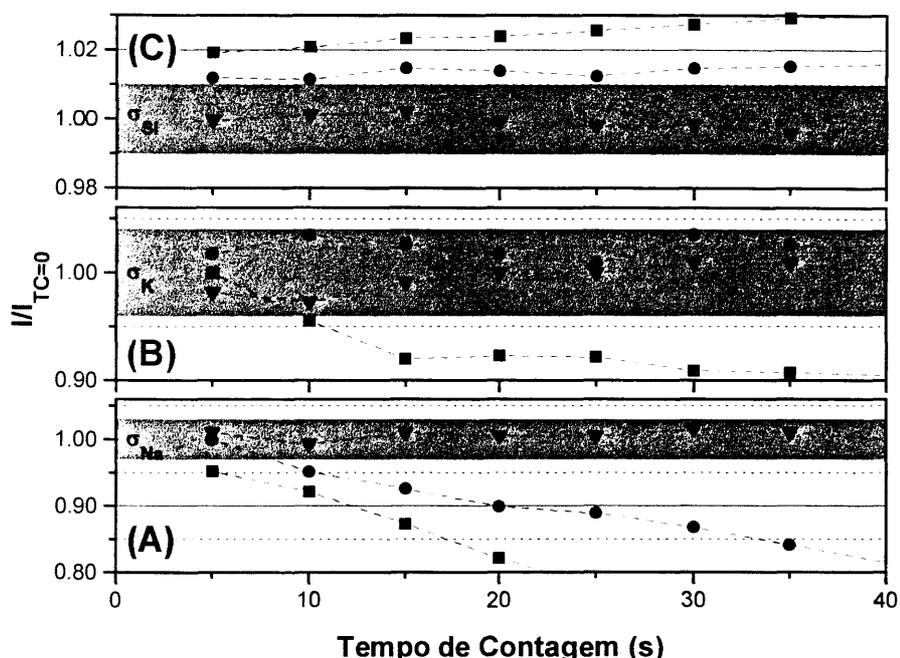


Figura III.8 - Intensidade normalizada em função do tempo de contagem para os componentes da amostra de fusão hidratada. Mesmas condições da Figura III.3, com (■)  $I/2r = 5.0 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ ; (●)  $I/2r = 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ ; (▼)  $I/2r = 0.4 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ . (A) Na Ka,  $I_{\text{Na}}(\text{TC}=0) = 19.0 \text{ c/nA/s}$ ; (B) K Ka,  $I_{\text{K}}(\text{TC}=0) = 11.2 \text{ c/nA/s}$ ; (C) Si Ka,  $I_{\text{Si}}(\text{TC}=0) = 580.5 \text{ c/nA/s}$ .  $I_{\text{TC}=0}$  - valor instantâneo das intensidades, extrapolado a partir das curvas  $I/2r = 0.4$  e/ou  $0.2 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ . As barras representam o máximo erro estatístico relativo esperado.

### III.1.3 ANÁLISE QUANTITATIVA

Para avaliar as condições analíticas desenvolvidas foram quantificadas as amostras de fusão anidra e hidratada utilizadas na investigação da estabilidade dos vidros experimentais. Também foram quantificados os vidros (líquidos) encontrados nas amostras obtidas pela fusão por desidratação da rocha inicial à pressão de 0.8 GPa. O teste dos fatores de correção foi feito a partir da quantificação das amostras acima em condições de análise não ideais.

As análises foram realizadas seguindo uma rotina analítica única, com tensão de aceleração de 15 kV e diferentes combinações da razão  $I/2r$  entre corrente e diâmetro do feixe de elétrons. Para reforçar os resultados obtidos as amostras também foram quantificadas com o porta-amostras mantido à temperatura de  $-60^{\circ}\text{C}$ . As quantificações obtidas são apresentados na Tabela III.2. Os valores indicados estão listados juntamente com sua dispersão estatística relativa, medida pela razão entre o desvio padrão da amostragem e a sua respectiva média. Cada condição testada foi medida em 4 a 10 pontos de regiões diferentes, distribuídas aleatoriamente na superfície da amostra. Teores dos elementos menores (Mn e Ti) caracterizam-se por uma dispersão relativa elevada, enquanto que a análise dos demais elementos é caracterizada por uma dispersão geralmente abaixo dos 10%.

A quantificação da amostra de fusão anidra indica a estabilidade deste material frente a interação com o feixe de elétrons. Observa-se que os teores de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  medidos em diferentes condições analíticas mostraram-se constantes, dentro das respectivas dispersões estatísticas. Além disto, os valores obtidos também mostraram-se concordantes com os teores medidos pela análise por Fluorescência de Raios-X (Tabela III.2, linha *XRF*) no pó inicial utilizado para a síntese dos vidros de fusão experimental.

Já a amostra de fusão hidratada mostrou-se mais susceptível à interação com o feixe de elétrons. Isto pode ser evidenciado pela diferença significativa entre os teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  obtidos com o porta-amostras a temperatura ambiente e a  $-60^{\circ}\text{C}$ , para a mesma condição analítica. Estes teores deixam de ser estatisticamente diferentes quando é aplicado sobre o valor obtido à temperatura ambiente o fator de correção de +0.05 estimado na Tabela III.1. Por outro lado, os teores de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  mostraram-se constantes, dentro das respectivas dispersões estatísticas. Esta observação confirma a expectativa de que para condições analíticas moderadamente severas ( $I/2r \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ ) o erro introduzido pela instabilidade no sinal destes elementos durante a análise é indistinguível da dispersão estatística de seus teores ao longo da amostra. Tal comportamento também foi observado nas análises quantitativas em uma amostra natural de obsidiana. No entanto, o fator de correção para o  $\text{Na}_2\text{O}$  neste caso

subestima o efeito observado, fornecendo um valor corrigido inferior ao esperado (c.f. Tabela III.2). Este resultado é tomado como mais uma evidência da necessidade de se desenvolver metodologias analíticas específicas para a análise quantitativa dos materiais investigados.

A quantificação do vidro (líquido) da amostra procesada à pressão de 0.8 GPa e 1050°C mostrou um comportamento concordante com o da amostra de fusão hidratada usada como referência, na condição  $l/2r = 1.0 \times 10^{-3}$  A/m. Novamente a correção aplicada no teor de Na<sub>2</sub>O - de +0.05 neste caso, mostrou-se adequada para compensar os efeitos provocados pelo feixe de elétrons durante a análise. Variações nos valores de K<sub>2</sub>O e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram-se da mesma ordem de sua dispersão ao longo da amostra. Apesar da variação no teor de SiO<sub>2</sub> também ser equivalente a sua dispersão estatística, neste caso o fator de correção de -0.01 mostrou-se significativo. Como esperado, a análise desta amostra na condição  $l/2r = 5.0 \times 10^{-3}$  A/m mostrou que os efeitos acima apresentam-se mais acentuados. Neste caso entretanto, o fator de correção estimado para o Na<sub>2</sub>O (+0.10) mostrou-se insuficiente para compensar sua instabilidade durante a análise.

Outro resultado mostrado pelas análises da Tabela III.2 é o efeito da temperatura do porta-amostras na quantificação dos vidros hidratados. Confirmando a previsão das Figura III.4 a 7, a temperatura de -60°C foi suficiente para reduzir por completo os efeitos do bombardeamento de elétrons em condições com  $l/2r \leq 1.7 \times 10^{-3}$  A/m. Este comportamento também pode ser observado nos valores obtidos na amostra sintetizada a 0.8 GPa e 1050°C. Já as quantificações realizadas nas demais amostras de fusão só puderam ser feitas em condições analíticas mais severas, devido ao tamanho reduzido das regiões ocupadas pelo vidro (líquido). Baseado nos resultados da Figura III.5 estima-se que os teores medidos em tais condições não correspondem àqueles obtidos em condições ideais de análise. Ainda assim, tais valores representam a melhor estimativa que pode ser feita da composição real dos vidros de fusão experimental produzidos nestas condições de pressão e temperatura.

### III.1.4 CONCLUSÕES

- As condições analíticas determinadas para os vidros de fusão experimental mostraram-se apropriadas. Análises com duração em torno de 30 segundos à 15 kV com  $I/2r \leq 0.5 \times 10^{-3} \text{ A/m}$  são empregadas para a quantificação dos vidros experimentais à temperatura ambiente;
- Análises conduzidas fora das condições ideais determinadas podem ser corrigidas *a posteriori*;
  - Condições analíticas moderadamente severas - *i.e.*  $I/2r \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ , provocam uma diminuição significativa apenas nos teores de  $\text{Na}_2\text{O}$ , que podem ser corrigidos em +5% após quantificados;
  - Quando são utilizadas condições de análise mais severas - *i.e.*  $I/2r \geq 5.0 \times 10^{-3} \text{ A/m}$ , este procedimento não mostrou-se adequado. Neste caso os fatores de correção estimados mostraram-se insuficientes para corrigir os teores de  $\text{Na}_2\text{O}$  medidos;
- A melhor estimativa da composição dos vidros investigados em condições analíticas extremas é obtida das análises com o porta-amostras refrigerado.

## Amostras de Referência

| C. Análise                  | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO         | MnO         | MgO         | CaO         | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total   |
|-----------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------|------------------|---------|
| <i>A) Fusão anidra</i>      |                  |                  |                                |             |             |             |             |                   |                  |         |
| 15/5 5 Ta (8)               | 64.6(6) 0.01     | 0.8(1) 0.14      | 15.8(4) 0.02                   | 4.5(7) 0.15 | 0.2(1) 0.35 | 3.0(1) 0.04 | 3.4(1) 0.03 | 2.8(1) 0.04       | 3.0(1) 0.03      | 98.1(5) |
| 15/5 20 Ta (4)              | 64.5(4) 0.01     | 0.7(1) 0.18      | 15.8(3) 0.02                   | 5.0(4) 0.08 | 0.2(0) 0.19 | 2.9(1) 0.03 | 3.4(1) 0.03 | 2.8(1) 0.02       | 3.0(1) 0.02      | 98.4(3) |
| 15/5 5 -60°C (5)            | 64.3(9) 0.02     | 0.8(1) 0.15      | 15.6(2) 0.01                   | 4.4(3) 0.08 | 0.1(0) 0.25 | 2.9(1) 0.04 | 3.4(1) 0.03 | 2.8(1) 0.03       | 3.0(2) 0.05      | 97.4(7) |
| XRF (pó)                    | 64.24            | 0.67             | 14.32                          | 6.05        | 0.13        | 2.47        | 3.51        | 2.61              | 2.49             | 96.59   |
| <i>B) Fusão hidratada</i>   |                  |                  |                                |             |             |             |             |                   |                  |         |
| 15/5 5 Ta (5)               | 65(0) 0.00       | 0.6(1) 0.09      | 13.8(1) 0.01                   | 4.6(4) 0.08 | 0.1(0) 0.38 | 2.1(1) 0.03 | 3.3(1) 0.02 | 2.9(2) 0.04       | 2.2(1) 0.04      | 95(1)   |
| 15/5 5 -60°C (6)            | 64(1) 0.02       | 0.5(1) 0.15      | 13.6(2) 0.01                   | 4.7(1) 0.02 | 0.1(0) 0.25 | 2.0(0) 0.02 | 3.4(0) 0.01 | 3.2(1) 0.02       | 2.2(1) 0.04      | 94(1)   |
| <i>C) Obsidiana natural</i> |                  |                  |                                |             |             |             |             |                   |                  |         |
| 15/5 5 Ta (6)               | 74.3(7) 0.01     | 0.2(1) 0.32      | 13.7(2) 0.01                   | 2.0(2) 0.10 | 0.1(0) 0.45 | 0.2(0) 0.09 | 0.8(0) 0.04 | 4.7(2) 0.03       | 4.1(0) 0.01      | 100(1)  |
| 15/5 20 Ta (6)              | 73.3(7) 0.01     | 0.2(1) 0.33      | 13.8(1) 0.01                   | 2.0(2) 0.08 | 0.1(0) 0.33 | 0.1(0) 0.15 | 0.8(1) 0.09 | 5.4(1) 0.02       | 4.1(1) 0.03      | 100(1)  |
| 15/5 5 -60°C (6)            | 73.9(7) 0.01     | 0.2(1) 0.45      | 13.8(1) 0.01                   | 2.1(1) 0.05 | 0.1(0) 0.29 | 0.1(0) 0.18 | 0.8(0) 0.04 | 5.3(1) 0.01       | 4.1(1) 0.03      | 100(1)  |

Tabela III.2 - Análise quantitativa de vidros de fusão. Juntamente com os teores medidos é indicado entre parêntesis o desvio padrão da amostragem. Também é indicada a dispersão relativa (s.d./média) de cada um dos componentes quantificados. Condições analíticas: Tensão[kV]/Corrente[nA] Diâmetro do feixe [µm] Temperatura do porta-amostras [°C] e o número de pontos analíticos medidos.

*Vidro (líquido) das Amostras de Fusão por Desidratação*

| <b>C. Análise</b>         | <b>SiO<sub>2</sub></b> | <b>TiO<sub>2</sub></b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | <b>FeO</b> | <b>MnO</b> | <b>MgO</b> | <b>CaO</b> | <b>Na<sub>2</sub>O</b> | <b>K<sub>2</sub>O</b> | <b>Total</b> |        |      |        |      |        |      |        |      |       |
|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|--------------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|-------|
| <i>A) 0.8 GPa/1050 °C</i> |                        |                        |                                    |            |            |            |            |                        |                       |              |        |      |        |      |        |      |        |      |       |
| 15/5 1 Ta (4)             | 68.2(2)                | 0.00                   | 0.8(2)                             | 0.18       | 14.6(2)    | 0.01       | 4.1(1)     | 0.03                   | 0.1(0)                | 0.15         | 1.0(1) | 0.05 | 2.8(1) | 0.04 | 1.9(0) | 0.02 | 3.1(1) | 0.03 | 97(1) |
| 15/5 5 Ta (5)             | 67.2(6)                | 0.01                   | 0.8(1)                             | 0.14       | 14.5(3)    | 0.02       | 4.2(3)     | 0.07                   | 0.1(1)                | 0.45         | 1.1(1) | 0.10 | 2.9(1) | 0.04 | 2.7(2) | 0.07 | 3.2(1) | 0.04 | 96(0) |
| 15/5 20 Ta (4)            | 66.4(1)                | 0.00                   | 0.8(1)                             | 0.13       | 14.3(1)    | 0.01       | 4.2(3)     | 0.07                   | 0.1(1)                | 0.41         | 1.1(1) | 0.11 | 2.8(1) | 0.02 | 2.9(0) | 0.02 | 3.2(2) | 0.06 | 96(0) |
| 15/5 5 -60°C (8)          | 65.2(7)                | 0.01                   | 0.8(1)                             | 0.12       | 14.1(2)    | 0.02       | 3.8(1)     | 0.03                   | 0.1(1)                | 0.73         | 1.0(1) | 0.06 | 2.7(1) | 0.02 | 2.9(1) | 0.04 | 3.0(1) | 0.03 | 94(1) |
| <i>B) 0.8 GPa/950 °C</i>  |                        |                        |                                    |            |            |            |            |                        |                       |              |        |      |        |      |        |      |        |      |       |
| 15/5 5 Ta (7)             | 70(1)                  | 0.02                   | 0.6(4)                             | 0.61       | 14.6(5)    | 0.03       | 2.8(4)     | 0.15                   | 0.0(0)                | 0.58         | 0.5(1) | 0.19 | 1.9(2) | 0.11 | 2.5(1) | 0.05 | 4.5(1) | 0.03 | 98(1) |
| 15/5 2 -60°C (4)          | 67(1)                  | 0.01                   | 0.3(1)                             | 0.33       | 13.7(2)    | 0.01       | 2.5(1)     | 0.03                   | 0.0(0)                | 1.22         | 0.5(0) | 0.03 | 1.7(0) | 0.01 | 2.6(2) | 0.06 | 4.2(2) | 0.04 | 93(0) |
| <i>C) 0.8 GPa/850 °C</i>  |                        |                        |                                    |            |            |            |            |                        |                       |              |        |      |        |      |        |      |        |      |       |
| 15/5 1 Ta (4)             | 70(2)                  | 0.03                   | 0.2(1)                             | 0.53       | 14(1)      | 0.08       | 2.1(5)     | 0.25                   | 0.1(0)                | 0.40         | 0.5(3) | 0.65 | 1.4(2) | 0.10 | 1.8(1) | 0.07 | 4.0(2) | 0.05 | 94(2) |
| 15/5 1 -60°C (4)          | 69(1)                  | 0.02                   | 0.1(0)                             | 0.37       | 14(0)      | 0.01       | 1.7(1)     | 0.04                   | 0.0(1)                | 1.20         | 0.3(1) | 0.09 | 1.7(1) | 0.07 | 2.7(1) | 0.04 | 4.1(2) | 0.05 | 93(1) |

Tabela III.2 - continuação.

## III.2 Análise Modal dos Produtos de Fusão

O estudo modal aplicado aos produtos de fusão por desidratação permite determinar o teor de vidro (líquido silicatado) gerado nos experimentos. A determinação da fração modal das demais fases sintetizadas também fornece elementos para avaliar os modelos propostos para explicar processos de geração de magmas crustais (Clemens e Vielzeuf, 1987). Por outro lado, deve-se salientar que toda análise modal é realizada em duas etapas fundamentais: (1) identificação e (2) contagem das fases presentes no material investigado. Desta forma estes dois aspectos da análise dos produtos de fusão experimental serão discutidos em conjunto ao longo desta seção.

No que se refere à contagem de fases esta pode ser feita seguindo dois procedimentos distintos. Tanto através da determinação da fração em área que cada uma das fases ocupa na amostra, como também pela determinação da fração com que cada uma contribui para a massa total do material. Os resultados obtidos através destes dois procedimentos são comparáveis entre si, desde que conhecida a densidade de cada uma das fases presentes. Tradicionalmente a produção de líquido silicatado em experimentos de fusão por desidratação vem sendo abordada utilizando ambos procedimentos. Tanto pela contagem de fases em imagens eletrônicas (Rutter e Wyllie, 1988; Singh e Johannes, 1996b) como pela aplicação conjunta de imagens eletrônicas e equacionamento via balanço de massa das fases quantificadas (Skjerlie e Johnston, 1993; Patiño Douce e Beard, 1995).

Portanto a discussão que segue foi dividida em termos destes dois aspectos principais da análise modal. Primeiro as fases que compõem as amostras de fusão experimental são identificadas e caracterizadas morfológicamente. Em seguida são avaliados os dois procedimentos de contagem modal expostos acima, tendo em vista delimitar a aplicabilidade de cada um deles às diferentes texturas investigadas.

### III.2.1 IDENTIFICAÇÃO DE FASES EM AMOSTRAS DE FUSÃO

As fases identificadas neste estudo foram individualizadas com base em critérios morfológicos e composicionais. Nesta seção são discutidas apenas as características texturais do conjunto de amostras. As características composicionais de cada fase individual serão discutidas em função das condições de pressão e temperatura de formação, no capítulo seguinte.

Para observar as amostras de fusão experimental foram empregadas imagens de elétrons retroespalhados (*BSE*) e de catodoluminescência (*CL*). Nestas imagens as fases observadas são representadas em 256 tons de cinza, que dependem da eficiência com que os respectivos sinais de *BSE* e *CL* são emitidos e detectados. A variedade de texturas e fases foi obtida pela utilização de amostras de fusão sintetizadas em diferentes condições de pressão e temperatura.

#### III.2.1.1 Nomenclatura adotada

A denominação das fases identificadas ao longo deste trabalho adota a simbologia apresentada no Apêndice III. Apenas o plagioclásio observado em um grande número de amostras apresentou uma textura zonada, que pôde ser individualizada tanto em imagens de *BSE* e *CL* como quimicamente. Deste modo esta fase é representada, sempre que possível, em termos de dois componentes distintos: Núcleo (pl-N) e Borda (pl-B).

#### III.2.1.2 Características individuais das imagens de *BSE* e *CL*

Em uma imagem de *BSE* como a da Figura III.9 as principais fases minerais identificadas são o qz, o pl além dos minerais máficos, que aparecem agrupados em um tom de cinza único<sup>4</sup>. Apenas ocasionalmente é possível a distinção entre núcleo e borda do pl. Enquanto isto, o líquido também aparece em um tom de cinza próximo àquele do pl, permeando as fases minerais. A principal

---

<sup>4</sup> De fato é possível realizar a separação das fases máficas nas imagens de *BSE* em diferentes tons de cinza. Tal ajuste no entanto elimina completamente a possibilidade de distinguir simultaneamente as demais fases félsicas presentes. Esta condição foi evitada nesta investigação.

diferenciação entre as fases máficas é feita com base na morfologia encontrada e com o auxílio da análise qualitativa por *EDS*. Somente o sinal de *BSE* não garante uma identificação precisa da presença do líquido, principalmente em amostras onde a fração deste é reduzida como mostra a Figura III.12.

Por sua vez, uma imagem típica de *CL* (Figura III.10) além de diferenciar *qz* e *pl* também permite identificar núcleo e borda do *pl*. A borda do plagioclásio mostra um sinal de *CL* intermediário àquele de seu núcleo e o do *qz* (Figura III.10 a 13). Observa-se também a presença de pequenos grãos de *pl* (<10  $\mu\text{m}$ ) dispersos no meio que envolve as demais fases minerais (Figura III.12). Este último apresenta-se mais frequente em amostras onde o teor de líquido é menor. A borda do *pl* é caracterizada composicionalmente por teores de potássio geralmente superiores àqueles do núcleo e abaixo daqueles do líquido, o que foi verificado pela inspeção via *EDS* e pela análise quantitativa *WDS* (Capítulo IV). Tal característica está ilustrada na Figura III.11, onde apresenta-se a variação na intensidade dos raios-x característicos das linhas *Ka* do *Ca*, *Na*, *K*, *Mg*, *Si* e *Al* ao longo da linha indicada entre um cristal de *pl* e outro de *grt* mostrados na mesma figura.

Outro aspecto revelado nas imagens de *CL* é a distinção entre duas gerações de grãos de quartzo. Nas amostras de fusão este mineral aparece na forma de regiões com a mesma composição -  $\text{SiO}_2$ , que apresentam tons de cinza distintos. Via de regra, o *qz* associado ao tom de cinza mais escuro é encontrado tanto na forma de grãos individuais como no núcleo de grãos zonados. Por sua vez o *qz* com um tom de cinza mais claro aparece como bordas crescidas em torno dos grãos de *qz* 'escuro' (Figura III.10) ou então na forma de glóbulos. Esta última forma é mais frequente nas amostras onde a fração de líquido é elevada.

Assim como nas imagens de *BSE*, apenas o sinal de *CL* também não possibilita uma identificação precisa da presença do líquido, uma vez que nestas imagens vidro (líquido) e máficos apresentam tons de cinza muito próximos, normalmente não individualizáveis. A *CL* não permite a individualização das fases máficas presentes nas amostras de fusão.

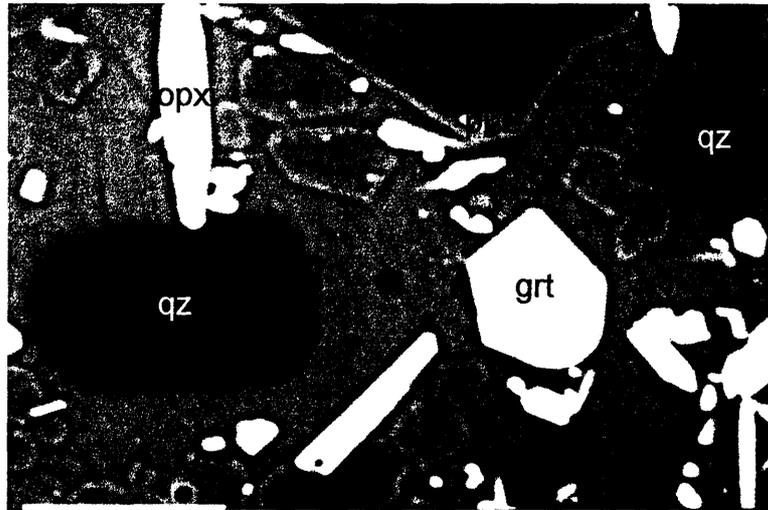


Figura III.9 - Imagem de elétrons retoespalhados de uma amostra de fusão processada à 0.8 GPa e 950°C, onde se observam: qz - quartzo; pl - plagioclásio, N - núcleo e B - borda; grt - granada; px - piroxênio; ox - óxidos e L - vidro (líquido) silicatado. Escala: 20  $\mu\text{m}$ .

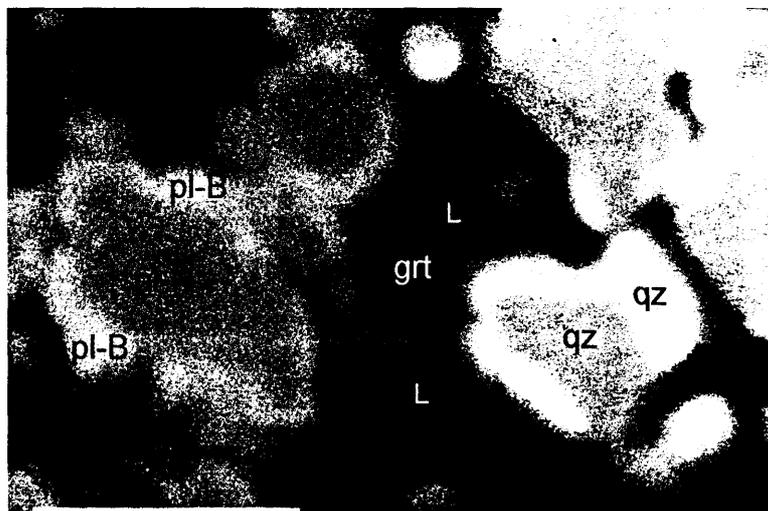


Figura III.10 - Imagem de catodoluminescência de uma amostra processada à pressão de 1.3 GPa e temperatura de 950°C. A notação é a mesma da Figura III.9. Escala: 20  $\mu\text{m}$ .

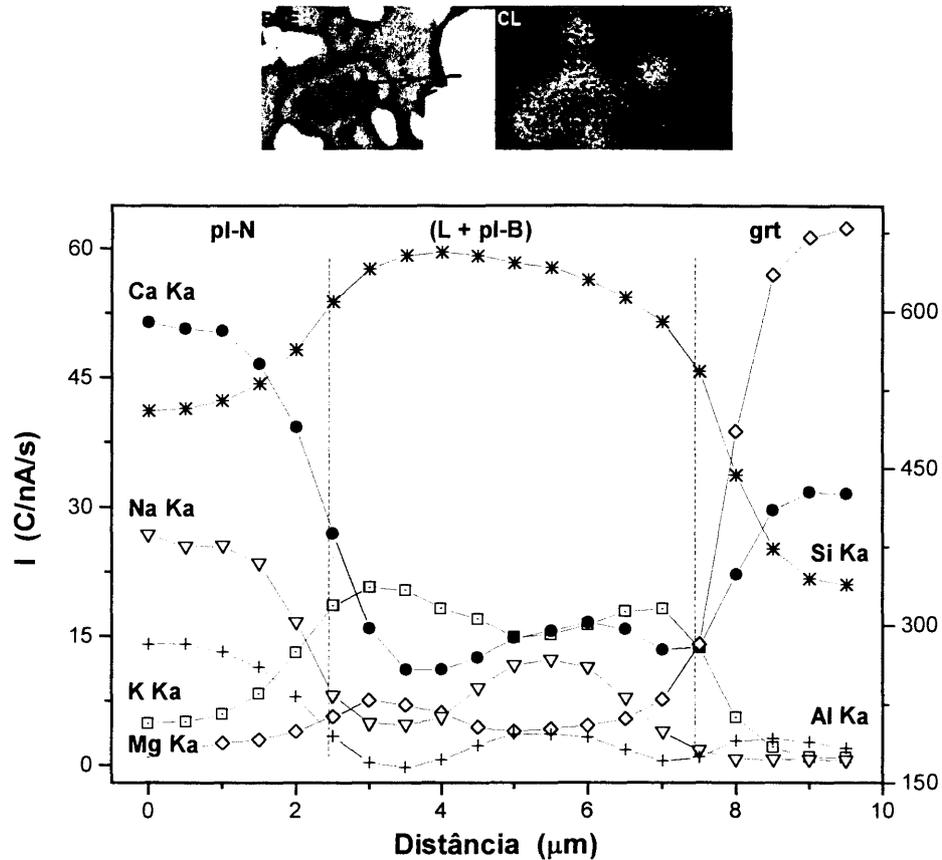


Figura III.11 - Variação relativa dos principais elementos químicos ao longo da linha indicada, entre um grão de plagioclásio e uma granada. As imagens de *BSE* e *CL* representam a mesma região da amostra. Extensão da linha: 10 μm. A escala à esquerda aplica-se aos elementos Ca, Na, K e Mg e aquela a direita refere-se apenas ao Si e Al.

### III.2.1.3 O uso conjunto das imagens de *BSE* e *CL*

Quando utilizadas simultaneamente as imagens de *BSE* e *CL* permitem uma identificação rápida e precisa, tanto das fases félicas bem como do vidro (líquido) presente nas amostras de fusão experimental (Figura III.12). O comportamento diferenciado do líquido nestas imagens permite sua localização com boa precisão e de modo eficiente, o que simplifica o procedimento rotineiro de identificação e análise química desta fase. A combinação destes dois sinais também permite diferenciar as principais características composicionais das fases observadas (Figura III.13).

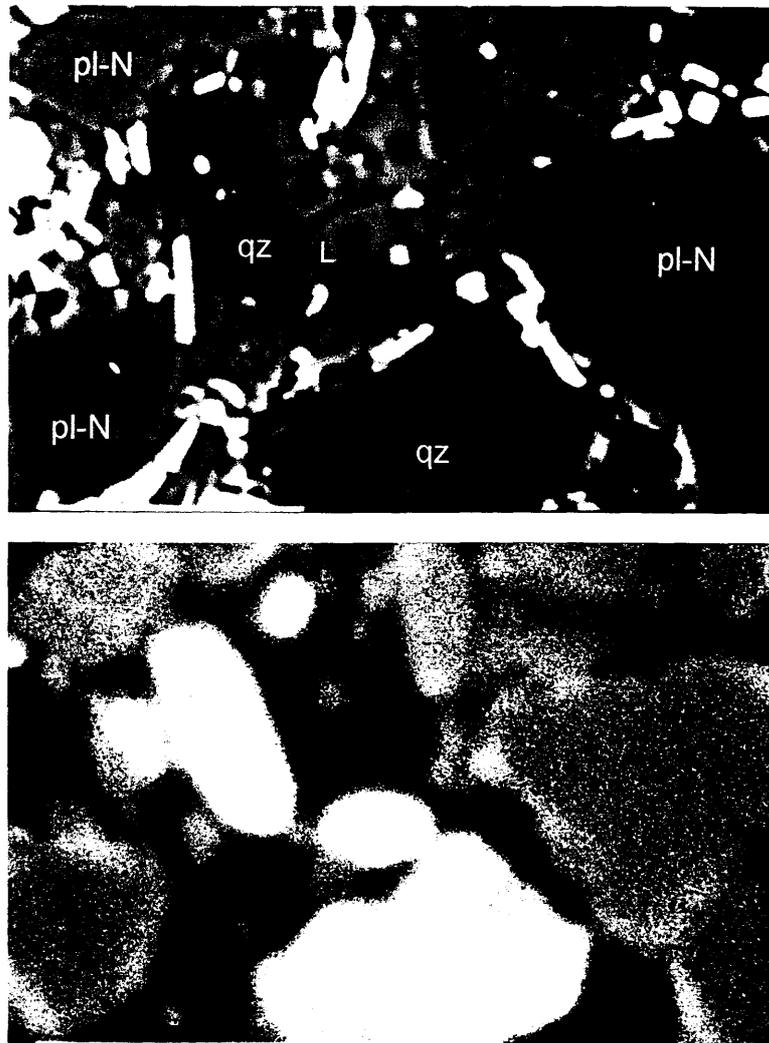


Figura III.12 - Imagens *BSE* e *CL* mostrando uma mesma região da amostras sintetizada a uma pressão de 0.8 GPa e temperatura de 850°C. A região do vidro (líquido), no centro à esquerda, aparece marcada pelo dano provocado pelo feixe, na imagem de *BSE*. Escala: 20  $\mu\text{m}$ .

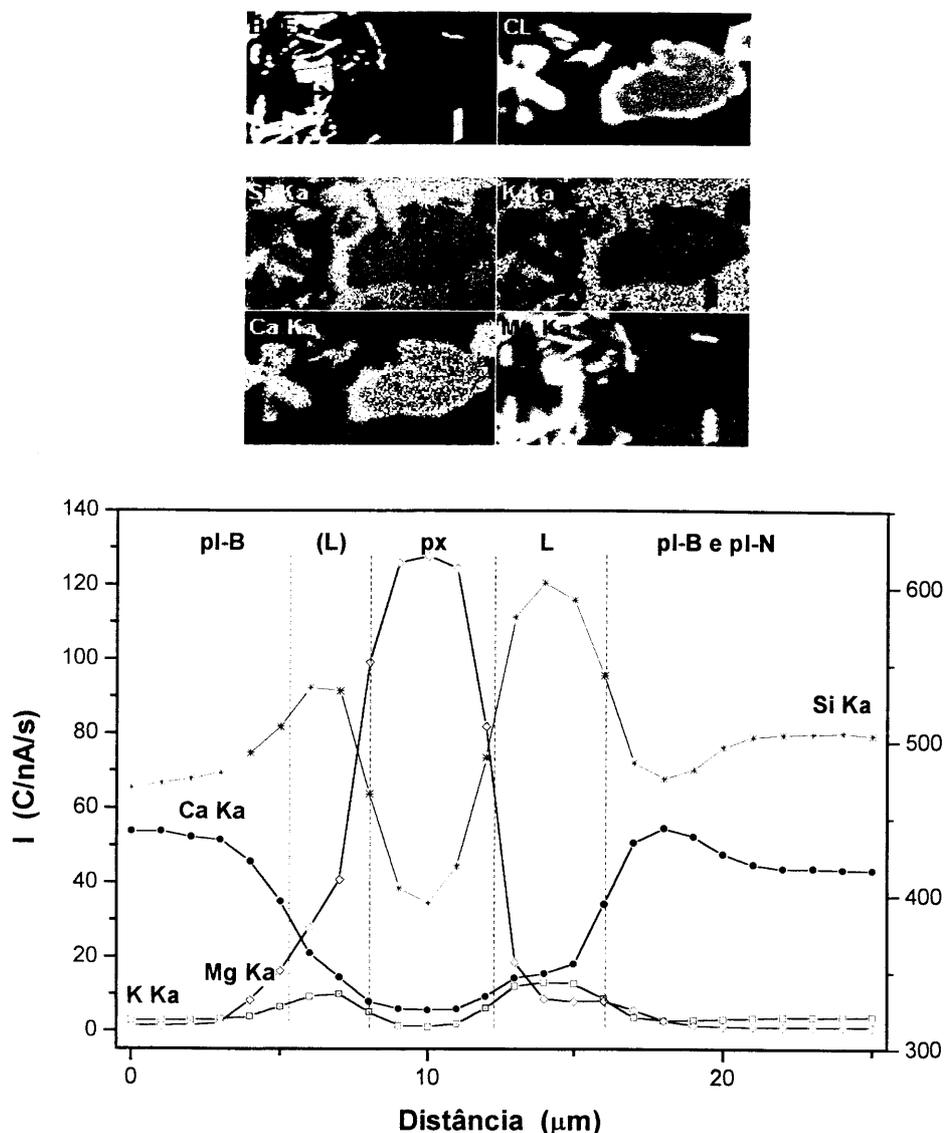


Figura III.13 - Comparação entre imagens de *BSE* e *CL* com mapas de raios-x característicos do Si Ka, K Ka, Ca Ka e Mg Ka de uma mesma região da amostra processada a 0.8 GPa e 1050°C. O gráfico apresenta a variação destes elementos ao longo da linha indicada na imagem de *BSE*. Extensão da linha: 25 μm. A escala à esquerda aplica-se aos elementos Ca, Mg e K e aquela a direita refere-se apenas ao Si.

### III.2.2 CONTAGEM DE FASES EM AMOSTRAS DE FUSÃO

A contagem modal dos produtos de fusão foi testada segundo dois procedimentos distintos. O primeiro a partir do processamento de imagens obtidas em diferentes regiões das amostras. O outro método testado foi o equacionamento de balanço de massa entre as fases quantificadas via *EPMA*. O objetivo de realizar

tal comparação é avaliar as limitações e restrições de cada um destes métodos quando aplicados à caracterização das diferentes amostras de fusão produzidas. Por exemplo, espera-se que a contagem modal pelo método de balanço de massa seja sensível à análise quantitativa do vidro (líquido), devendo mostrar-se mais acentuado nas amostras onde sua fração é reduzida. Por outro lado, nas amostras onde o teor de vidro (líquido) é elevado a uniformidade na distribuição das fases minerais deve afetar a representatividade das imagens coletadas, e portanto afetar as frações modais obtidas.

A comparação entre estes dois métodos de contagem de fases foi feita nas amostras de fusão obtidas à 0.8 GPa. Cada uma delas apresenta texturas diferenciadas, de tal forma que o seu conjunto abrange de maneira representativa as texturas encontradas nas demais amostras sintetizadas neste estudo.

#### **III.2.2.1 Procedimentos**

A contagem modal via processamento de imagens foi feita a partir de um mosaico formado por imagens digitais de *BSE* (Figura III.14), onde cada imagem individual abrange uma área de 256 x 256  $\mu\text{m}$ . A fração modal é obtida a partir da determinação da área sob a curva definida pelo histograma, em cada mosaico analisado. Este processamento foi realizado em um IBM-PC ambientado no sistema operacional Win95 e utilizando o programa de domínio público NIH-Image V.1.61 (desenvolvido pelo *U.S. National Institutes of Health* e disponível na internet no endereço <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>) e o programa Image Tool V.1.28 (desenvolvido na *University of Texas Health Science Center at San Antonio, Texas* e disponível na internet por FTP anônimo no endereço [maxrad6.uthscsa.edu](mailto:maxrad6.uthscsa.edu)).

Por sua vez, na contagem via balanço de massa foram utilizados os teores em peso por cento dos componentes maiores  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$  e  $\text{TiO}_2$  determinados na rocha total e em cada fase

individualmente<sup>5</sup>. O procedimento de cálculo utilizado é de conhecimento geral e pode ser encontrado em Le Maitre (1982). Resumidamente, ele consiste em obter a fração modal de cada fase minimizando a soma do quadrado dos desvios (SS) definida na Equação III.2. Este parâmetro mede o desvio entre o teor do óxido 'i' na rocha total ( $ox_{RT}^i$ ) e o respectivo valor da soma dos teores obtidos nas fases individuais ( $ox_j^i$ ) ponderados pela fração modal ( $fm_j$ ). Este processamento foi realizado no programa DOS LSFIT V.0.28, desenvolvido nesta tese unicamente para esta finalidade.

$$SS = \sum_i \left[ ox_{RT}^i - \sum_j fm_j \cdot ox_j^i \right]^2$$

Equação III.2 - Soma dos quadrados dos desvios, sobre a qual aplica-se o método dos mínimos quadrados para obter a fração modal das fases ( $fm_j$ ) identificadas na amostra.  $ox_{RT}^i$  é o teor do  $i$ -ésimo óxido da análise de rocha total, enquanto  $ox_j^i$  representa o teor da análise química WDS do  $i$ -ésimo óxido na  $j$ -ésima fase presente (Le Maitre, 1982).

Este procedimento de contagem modal não permite a aplicação do tratamento estatístico convencional para obter o erro nos valores obtidos. Diferentes abordagens são utilizadas (Wright e Doherty, 1970; Le Maitre, 1982), ainda que sem um consenso geral sobre o assunto. No Apêndice II é apresentada uma breve avaliação da dispersão dos valores das frações modais em função de eventuais erros na quantificação das fases analisadas.

### III.2.2.2 Resultados

#### III.2.2.2.1 Análise de imagens

O mosaico com nove imagens BSE da amostra sintetizada à 0.8 GPa e 850°C é ilustrado na Figura III.14. Seu histograma médio mostra a presença de três picos principais, com tons de cinza em torno das posições 31, 66 e 217 (Figura III.14.A). Estes tons de cinza estão associados respectivamente ao qz, L+pl

---

<sup>5</sup> A análise de rocha total foi feita por Fluorescência de Raios-X, enquanto que as fases individuais foram quantificadas via análise WDS em microsonda eletrônica. Excluindo o quartzo, para o qual foi adotada a composição ideal de 100 wt.% SiO<sub>2</sub>.

e minerais máficos identificados nas imagens *BSE* da amostra. Já a evolução do tom de cinza associado ao quartzo nas amostras processadas à 0.8 GPa em diferentes temperaturas é mostrada na Figura III.15.A. Observa-se que a área sob o pico do qz diminui com o aumento da temperatura de síntese da amostra.

Como indicador do grau de uniformidade da distribuição das fases na amostra é utilizada a dispersão relativa do histograma médio. Valores de dispersão próximos à unidade indicam uma distribuição pouco uniforme do respectivo tom de cinza, na escala de amostragem escolhida. Segundo este critério o qz da amostra 0.8 GPa/850°C apresenta uma distribuição mais uniforme do que seus minerais máficos, na mesma escala de observação de 256 x 256  $\mu\text{m}$  (Figura III.14.B). Enquanto isto, o quartzo presente nas diferentes amostras sintetizadas à 0.8 GPa distribui-se pouco menos uniformemente na amostra processada à 1050°C do que nas demais amostras (Figura III.15.B). Os valores da dispersão relativa mostrados nesta figura indicam que a escala de observação escolhida mostrou-se adequada à caracterização desta fase, em todas as amostras investigadas.

Os valores das frações modais obtidas encontram-se listados na Tabela III.3. Cada imagem utilizada abrange uma região diferente da superfície das amostras e mede 256 x 256  $\mu\text{m}$ . Foram utilizados mosaicos com 9, 15 e 18 imagens, na análise das amostras sintetizadas a 850, 950 e 1050°C respectivamente. Os erros apresentados referem-se à dispersão da média das frações modais encontradas após o processamento de cada uma imagem individualmente.

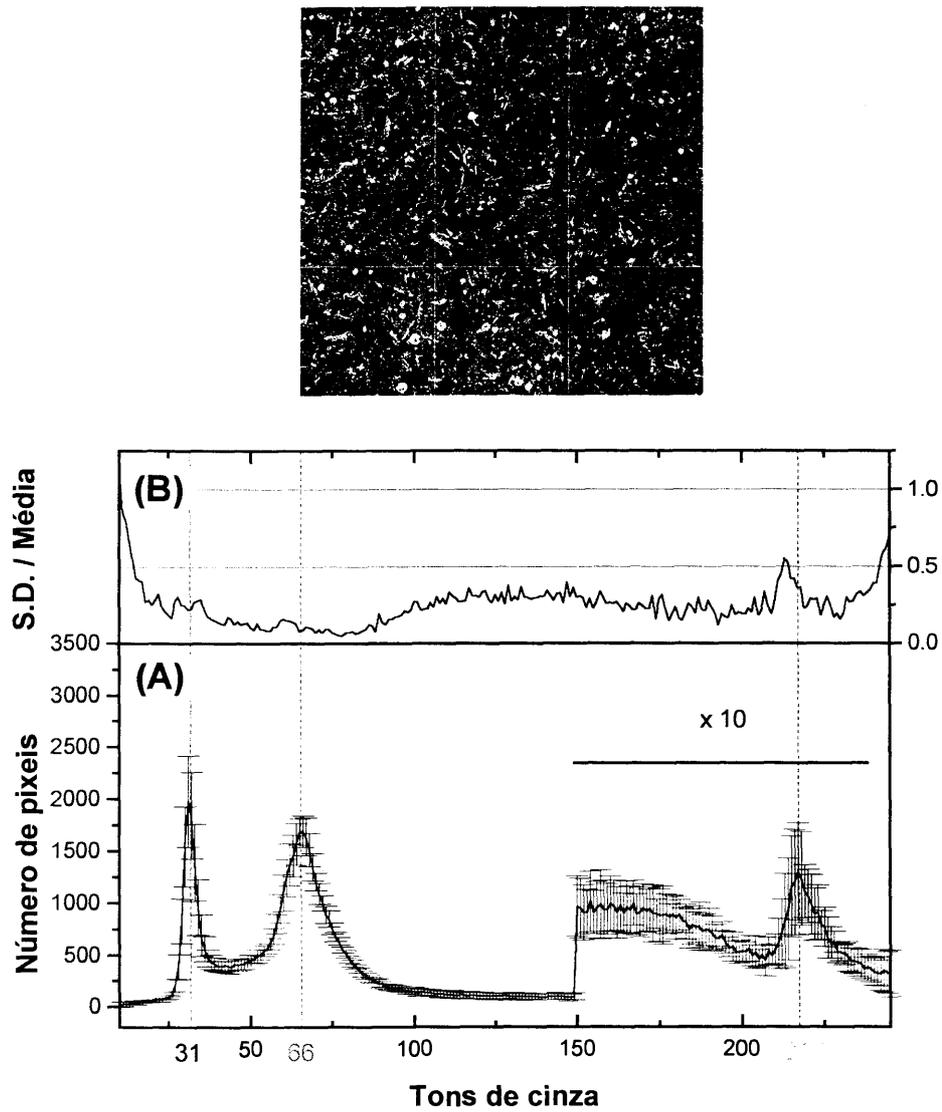


Figura III.14 - Mosaico *BSE* da amostra processada à 0.8 GPa e 850°C. Cada uma das nove imagens mede 256 x 256  $\mu\text{m}$ . **A)** Histograma médio, onde as barras de erro representam o desvio padrão absoluto para cada tom de cinza das imagens. **B)** Dispersão relativa do histograma, obtida pela razão entre os valores absolutos do desvio padrão e da média para cada um dos tons de cinza do histograma.

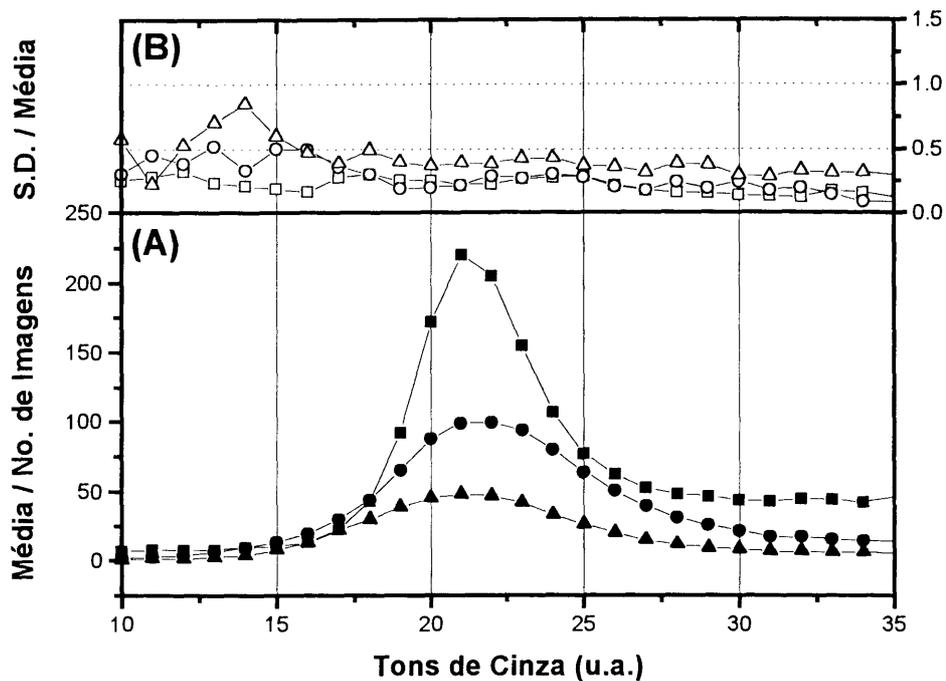


Figura III.15 - Comportamento do quartzo em imagens de *BSE* para as amostras sintetizadas à 0.8 GPa. **A)** Histograma médio. **B)** Dispersão relativa do histograma na escala de observação de 256 x 256  $\mu\text{m}$ .

#### III.2.2.2.2 Balanço de massa

Os resultados do cálculo das frações modais pelo método de balanço de massa encontram-se na Tabela III.3. Estes valores estão sujeitos a uma dispersão absoluta estimada em  $\pm 1\%$ , de acordo com a discussão apresentada no Apêndice II.

#### III.2.2.3 Discussão

Os resultados obtidos nos dois procedimentos de contagem modal são comparados na Tabela III.3.

| Análise de Imagens <i>BSE</i> |                 | Cálculo de Balanço de Massa |                |                 |
|-------------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------|-----------------|
| Fase                          | Moda<br>(vol.%) | Fase                        | Moda<br>(wt.%) | Moda<br>(vol.%) |
| <i>A) 0.8 GPa/850°C</i>       |                 |                             |                |                 |
| qz                            | 28 ± 5          | qz                          | 20             | 21              |
| L+pl                          | 53 ± 4          | L                           | 24             |                 |
|                               |                 | pl                          | 31             | L+pl = 57       |
| máficos                       | 18 ± 4          | grt                         | 3              |                 |
|                               |                 | px                          | 8              |                 |
|                               |                 | bt                          | 14             | grt+px+bt = 21  |
| <i>B) 0.8 GPa/950°C</i>       |                 |                             |                |                 |
| qz                            | 10 ± 3          | qz                          | 10             | 11              |
| L+pl                          | 75 ± 2          | L                           | 50             |                 |
|                               |                 | pl                          | 23             | L+pl = 76       |
| máficos                       | 15 ± 1          | grt                         | 2              |                 |
|                               |                 | px                          | 14             |                 |
|                               |                 | ox                          | 1              | grt+px+ox = 13  |
| <i>C) 0.8 GPa/1050°C</i>      |                 |                             |                |                 |
| qz                            | 4 ± 2           | qz                          | 2              | 2               |
| L+pl                          | 87 ± 2          | L                           | 77             |                 |
|                               |                 | pl                          | 10             | L+pl = 89       |
| máficos                       | 9 ± 1           | px                          | 11             | 9               |

Tabela III.3 - Fração modal das amostras de fusão experimental sintetizadas à 0.8 GPa. Comparação entre os resultados obtidos pelos métodos de análise de imagens e de balanço de massa.

Nesta comparação os valores utilizados para a densidade das fases minerais foram os seguintes: qz = 2.60; pl = 2.70; grt = 3.95; px = 3.50 e bt = 3.00 g/cm<sup>3</sup> (Deer e outros, 1992). Enquanto que para o líquido foi utilizado o valor de L = 2.65 g/cm<sup>3</sup>, encontrado em líquidos similares aos estudados (Clemens e Vielzeuf, 1987). A comparação entre os resultados obtidos a partir de ambos os procedimentos mostrou-se satisfatória.

Os resultados da contagem modal via análise de imagens *BSE* têm aplicação restrita, dada a dificuldade de separar a contribuição de fases com tons de cinza semelhantes nestas imagens. Tanto líquido e plagioclásio (núcleo e borda) bem como os minerais máficos presentes nas amostras de fusão não puderam ser diferenciados. Por sua vez, a escala de observação utilizada nestas imagens mostrou-se adequada à investigação das texturas observadas. A contagem modal realizada por balanço de massa mostrou-se mais eficiente na determinação da fração relativa de todas as fases identificadas.

### III.2.3 CONCLUSÕES

- Imagens de *BSE* mostraram-se restritas na diferenciação tanto das fases félsicas (plagioclásio e líquido) como das fases máficas presentes;
- As imagens de *CL* possibilitam a diferenciação entre líquido, quartzo e plagioclásio (núcleo e borda). Não é possível diferenciar fases máficas;
- Os dois procedimentos de contagem modal testados apresentaram resultados compatíveis.

A contagem modal empregada na caracterização das demais amostras de fusão foi feita pelo método de balanço de massa, dada a sua superioridade em definir a contribuição individual de todas as fases identificadas.

## IV. RESULTADOS

Experimentos de fusão realizados a partir de rochas naturais podem fornecer dados para delinear as condições de pressão, temperatura, estado de oxidação e conteúdo de água que prevaleceram durante a formação de uma rocha. O intervalo de estabilidade de minerais, bem como as curvas *solidus* e *liquidus*, podem ser mapeados. A partir destes experimentos também é possível determinar a composição tanto de líquidos de fusão parcial como dos minerais que com ele coexistem (*cf.* Johannes e Holtz, 1996). Assim, dentro deste contexto, neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos de fusão conduzidos com um metatonalito natural do Complexo Pinheiro Machado, RS.

A apresentação dos resultados obedece a seguinte ordem:

- Definição das condições experimentais testadas;
- Descrição das fases encontradas;
- Tabelas com a análise química de cada fase.

### IV.1 As Condições Experimentais Testadas

Para simular condições de pressão e temperatura que correspondem àquelas da base de uma crosta espessa, sob ação de um gradiente geotérmico elevado, foram escolhidas as pressões experimentais de 0.8, 1.3 e 1.9 GPa sujeitas a temperaturas variando entre 850 e 1100°C. Tais valores de temperatura foram escolhidos tendo como base estudos anteriores realizados em rochas quartzo-feldspáticas similares àquela utilizada nesta investigação. Nestes estudos foram observadas temperaturas para o início da fusão anidra ocorrendo abaixo de 875°C (Skjerlie e Johnston, 1993), em torno de 825°C (Rutter e Wyllie,

1988). Apenas recentemente Singh e Johannes (1996a) mostraram que o início da fusão por desidratação em uma rocha sintética formada por biotita ( $\text{Ann}_{50}$ ), plagioclásio ( $\text{An}_{45}$ ) e quartzo tem início em temperaturas tão baixas quanto  $700^\circ\text{C}$ , para pressões acima de 0.8 GPa.

O estado de oxidação imposto às amostras é pouco superior ao do reservatório Ni-NiO (*cf.* Apêndice I). Estudos similares realizados com o mesmo tipo de equipamento de pressão relatam valores variados para a  $f\text{O}_2$  aplicada, embora em nenhum deles este parâmetro tenha sido determinado diretamente. Por exemplo, a fugacidade estimada por Skjerlie e Johnston (1993) para seus experimentos realizados com uma célula de pressão a base de  $\text{BaCO}_3$  é equivalente àquela determinada no Apêndice I. Por outro lado Patiño e Beard (1995) relatam uma fugacidade próxima àquela do reservatório QFM em seus experimentos realizados acima de 0.7 GPa. Finalmente, Singh e Johannes (1996a,b) estimam que suas amostras ficaram sujeitas a uma fugacidade equivalente àquela do reservatório Co-CoO, nos experimentos acima de 1.0 GPa.

Apenas uma composição de protólito foi testada. Este é constituído essencialmente de quartzo, plagioclásio e biotita e apresenta epidoto, apatita, zircão e titanita como minerais acessórios. Sua composição total apresenta um teor de  $\text{SiO}_2$  em torno de 64 wt.%, mostrando-se ligeiramente peraluminosa (Tabela IV.1). No diagrama de Barker (1979) qualifica-se como um granodiorito. A análise modal por balanço de massa indica uma composição de 37% pl, 34% qz e 26% bt. A composição média do plagioclásio é andesítica enquanto que a biotita apresenta uma razão  $X_{\text{Fe}}$  de 0.55. O teor de água na rocha inicial é de 1 a 2 wt.%, estimado a partir da análise química da biotita.

|   | <i>XRF</i> | Plagioclásio  | Quartzo    | Biotita      | Epidoto      | Titanita     |
|---|------------|---------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>                          | 64.2       | 59(1)         | 100        | 36(0)        | 37(0)        | 30(1)        |
| TiO <sub>2</sub>                          | 0.7        | N.A           |            | 2.3(2)       | 0.2(1)       | 35(2)        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | 14.3       | 26(1)         |            | 16.3(4)      | 23(1)        | 5(1)         |
| FeO                                       | 6.1        | 0.1(1)        |            | 21(1)        | 13(1)        | 1.1(4)       |
| MnO                                       | 0.1        | N.A           |            | 0.4(1)       | 0.4(1)       | 0.1(1)       |
| MgO                                       | 2.5        | N.A           |            | 9.4(3)       | 0.0(0)       | 0.1(1)       |
| CaO                                       | 3.5        | 8(1)          |            | 0(0)         | 23(0)        | 27(2)        |
| Na <sub>2</sub> O                         | 2.6        | 6.3(4)        |            | 0.0(0)       | 0.0(0)       | 0.2(3)       |
| K <sub>2</sub> O                          | 2.5        | 0.1(1)        |            | 9.7(2)       | 0.0(0)       | 0.2(1)       |
| <b>Total</b>                              | <b>98</b>  | <b>100(1)</b> | <b>100</b> | <b>95(1)</b> | <b>96(1)</b> | <b>98(1)</b> |
| <b>Moda (wt.%)</b>                        | --         | <b>37</b>     | <b>34</b>  | <b>26</b>    | <b>2</b>     | <b>&lt;1</b> |
| <b>Al (molar)<sup>*</sup></b>             | 1.07       | 1.04          | --         | --           | 0.55         | 0.23         |
| <b>X<sub>Fe</sub> (molar)<sup>+</sup></b> | 0.58       | --            | --         | 0.55         | 1.00         | --           |

Tabela IV.1 - Composição química do protólito inicial. [*XRF*] Rocha total por Fluorescência de Raios-X.

(<sup>\*</sup>) Al = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O). (<sup>+</sup>) X<sub>Fe</sub> = FeO/(FeO+MgO).

Foram realizadas duas séries principais de experimentos. Uma a partir do material inicial somente e outra onde foram adicionados teores de água que variaram entre 1 e 3 wt.% da massa de rocha utilizada. As amostras desta primeira série são identificadas como experimentos de fusão por desidratação enquanto que aquelas da segunda séries são denominadas de experimentos de fusão hidratada.

Também foram realizados dois experimentos de cristalização. Nestes experimentos o material inicial consiste de um vidro, obtido a partir fusão anidra total da rocha inicial. Neste caso não estão presentes fases cristalinas no material inicial. Todas as fases identificadas nestas amostras cristalizaram nas respectivas condições experimentais testadas. Tais experimentos foram conduzidos com o objetivo de verificar tanto a estabilidade como a composição das fases obtidas nos experimentos de síntese, realizados a partir do pó do protólito empregado. As amostras confeccionadas desta maneira não utilizaram água

adicionada ao material inicial. Por este motivo são incluídas juntamente com as amostras de fusão por desidratação, onde aparecem identificadas pelas letras 'cr'.

#### IV.1.1 RESULTADOS - DESCRIÇÃO GERAL

As amostras sintetizadas são formadas por plagioclásio, quartzo, granada, piroxênios, biotita e pelo líquido. Estas fases estão presentes em proporções que variam com a pressão, temperatura e teor de H<sub>2</sub>O, como ilustrado nas figuras a seguir e resumido na Tabela IV.2. Além destas fases essenciais, ocasionalmente também foi identificada a presença de óxidos de Fe-Ti e feldspato alcalino. Em apenas duas amostras foram observados cristais de anfibólio. Na Tabela IV.2 é apresentado um resumo dos experimentos realizados, juntamente com a caracterização modal<sup>1</sup> das fases presentes. Nesta tabela encontram-se listados apenas os experimentos que não apresentaram problemas durante o processamento. Detalhes dos procedimentos de identificação, quantificação e determinação das frações relativas das fases indicadas são apresentados no Capítulo III. Os teores listados nesta tabela mostraram-se concordantes com a inspeção visual das amostras, realizada tanto em microsonda eletrônica como em montagens de grãos em óleos de imersão, no microscópio óptico.

Observa-se nos experimentos de fusão por desidratação que tanto o plagioclásio como o quartzo estão presentes em todas as condições testadas. A proporção relativa de ambos decresce com o aumento da temperatura, mostrando um comportamento diverso com a pressão (Figura IV.1). Por sua vez, nestas amostras tanto a granada, os piroxênios como a biotita são encontrados em todo o intervalo de pressão investigado (Figura IV.2). Enquanto que a biotita ocorre a temperaturas mais baixas, granada e piroxênios são as últimas fases máficas a serem desestabilizadas com o aumento da temperatura. Observa-se a presença de líquido em todas as amostras de fusão por desidratação sintetizadas acima de 800°C, em teores que aumentam com a temperatura (Figura IV.1).

---

<sup>1</sup> Os parâmetros da determinação da fração modal para as amostras listadas na Tabela IV.2 podem ser encontrados no Apêndice II.

Os experimentos de fusão hidratada por sua vez mostraram que plagioclásio e quartzo fazem parte de apenas algumas das amostras sintetizadas. Enquanto o primeiro aparece em pressões inferiores à 1.3 GPa o segundo é encontrado apenas em pressões acima deste valor. A introdução de água nos experimentos também parece alterar a estabilidade das fases máficas presentes (Figura IV.2). A granada deixa de ser estável à 0.8 GPa e 950°C. Não são encontradas biotitas nas amostras hidratadas. Apenas os piroxênios estão presentes nas mesmas condições de P e T das amostras de fusão por desidratação. O líquido é a fase dominante nestes experimentos, apresentando teores decrescentes com o aumento da pressão aplicada.

Os experimentos de cristalização produziram resultados concordantes. Em especial aquele conduzido simultaneamente com um experimento de síntese à pressão de 1.5 GPa e temperatura de 800°C.

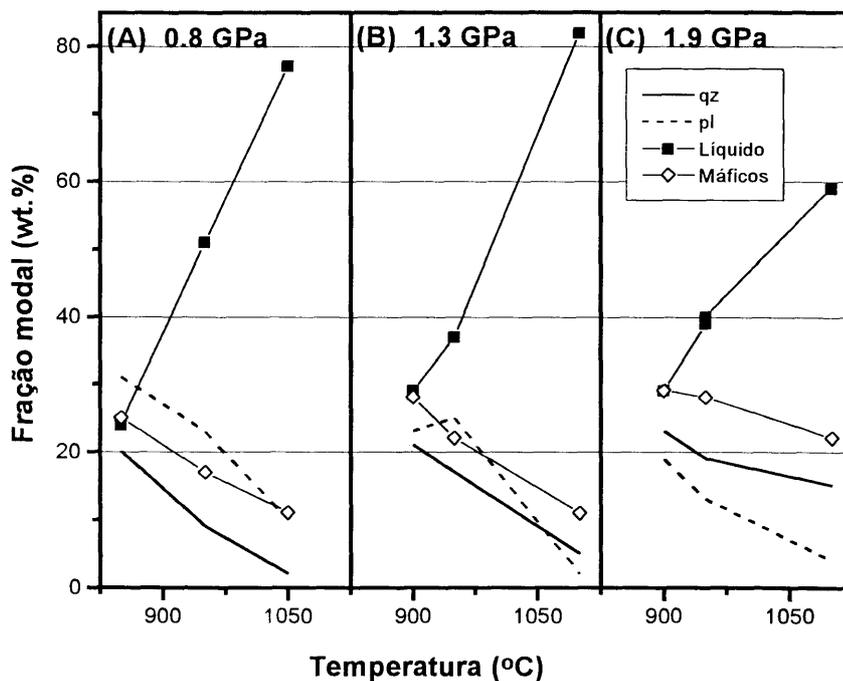


Figura IV.1 - Diagrama ilustrando a evolução da fração modal com a temperatura das principais fases observadas nos experimentos de fusão por desidratação.

| P<br>(GPa)                    | T<br>(°C)        | t<br>(horas)       | H <sub>2</sub> O<br>(wt.%) | Qz | Pl | L  | Grt | Px             | Bt | Ox |
|-------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------|----|----|----|-----|----------------|----|----|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                    |                            |    |    |    |     |                |    |    |
| 0.8                           | 850              | 170                |                            | 20 | 31 | 24 | 3   | 8              | 14 | TR |
| 0.8                           | 950              | 170                |                            | 9  | 23 | 50 | 2   | 14             | -- | 1  |
| 0.8                           | 1050             | 72                 |                            | 2  | 10 | 77 | --  | 11             | -- | -- |
| 1.0                           | 800              | 288                |                            | 30 | 32 | 11 | 1   | 4 <sup>+</sup> | 23 | -- |
| 1.0                           | 900              | 597 cr.            |                            | 21 | 30 | 25 | 9   | 7              | 8  | 1  |
| 1.3                           | 900 <sup>a</sup> | 72                 |                            | 14 | 27 | 37 | 6   | 12             | 4  | TR |
| 1.3                           | 900 <sup>b</sup> | 340                |                            | 21 | 23 | 29 | 14  | 7 <sup>+</sup> | 7  | TR |
| 1.3                           | 950              | 72                 |                            | 17 | 25 | 37 | 9   | 9              | 3  | 1  |
| 1.3                           | 1100             | 72                 |                            | 5  | 2  | 82 | 5   | 6              | -- | -- |
| 1.5                           | 800              | 666                |                            | 32 | 31 | 4  | 11  | --             | 21 | -- |
| 1.5                           | 800              | 666 cr.            |                            | 32 | 35 | ?  | 13  | --             | 20 | -- |
| 1.9                           | 900              | 336                |                            | 23 | 19 | 29 | 20  | 1              | 8  | 0  |
| 1.9                           | 950 <sup>c</sup> | 170 <sup>(*)</sup> |                            | 19 | 13 | 39 | 20  | 4              | 4  | 0  |
| 1.9                           | 950 <sup>d</sup> | 170 <sup>(*)</sup> |                            | 19 | 13 | 40 | 21  | 4              | 3  | 0  |
| 1.9                           | 1100             | 72                 |                            | 15 | 4  | 59 | 22  | --             | -- | -- |
| <i>Fusão Hidratada</i>        |                  |                    |                            |    |    |    |     |                |    |    |
| 0.8                           | 950              | 121                | 2.7                        | -- | 4  | 85 | --  | 10             |    | 1  |
| 0.8                           | 1050             | 94                 | 2.8                        | -- | -- | 96 | --  | 2              |    | 1  |
| 1.3                           | 950              | 120                | 2.5                        | 1  | 2  | 79 | 8   | 10             |    | -- |
| 1.3                           | 1050             | 92                 | 2.5                        | -- | -- | 93 | --  | 7              |    | -- |
| 1.3                           | 1100             | 96                 | 2.8                        | -- | -- | 95 | --  | 4              |    | -- |
| 1.9                           | 950              | 120                | 2.2                        | 11 | -- | 62 | 24  | 2              |    | -- |
| 1.9                           | 1050             | 94                 | 2.4                        | 5  | -- | 75 | 19  | --             |    | -- |
| 1.9                           | 1100             | 66                 | 2.6                        | 3  | -- | 82 | 14  | --             |    | -- |

Tabela IV.2 - Resultados da fusão experimental de um metatonalito do Complexo Pinheiro Machado - RS. Frações modais obtidas por balanço de massa expressas percentualmente. (\*) Presença de cristais de feldspato alcalino (ver texto). Notação utilizada nas demais tabelas: 'cr' - experimentos de cristalização; (a) - duração: 72h; (b) - duração: 340h; (c,d) - amostras em duplicata, mesmas condições de síntese.

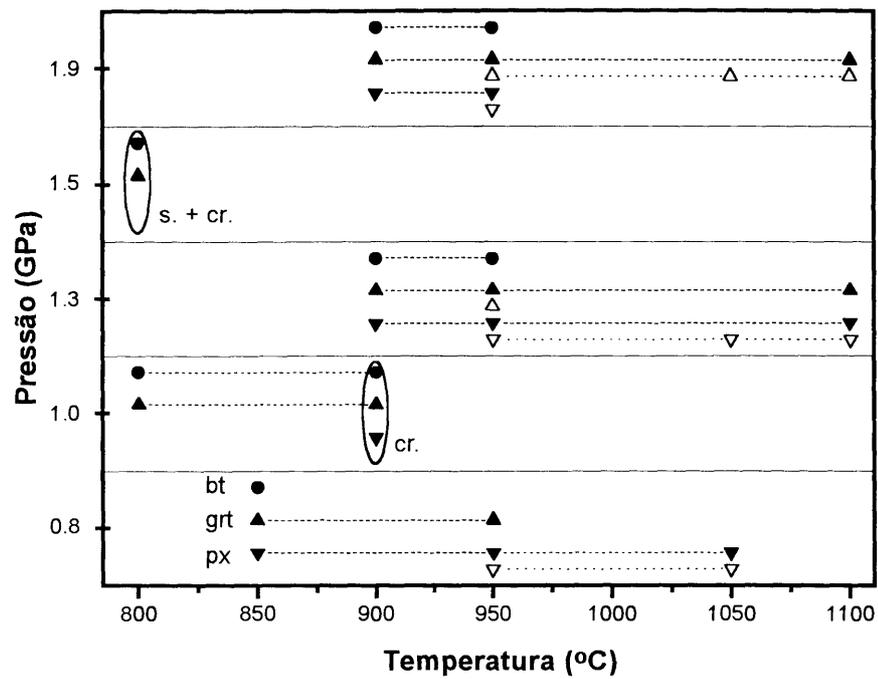
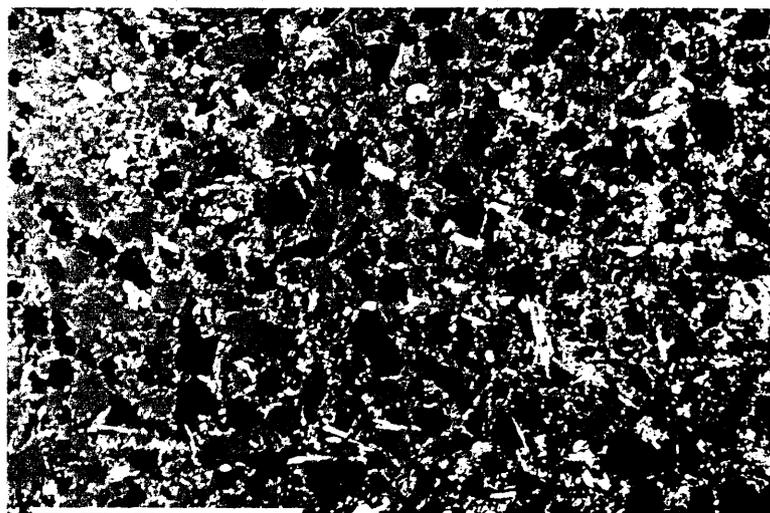
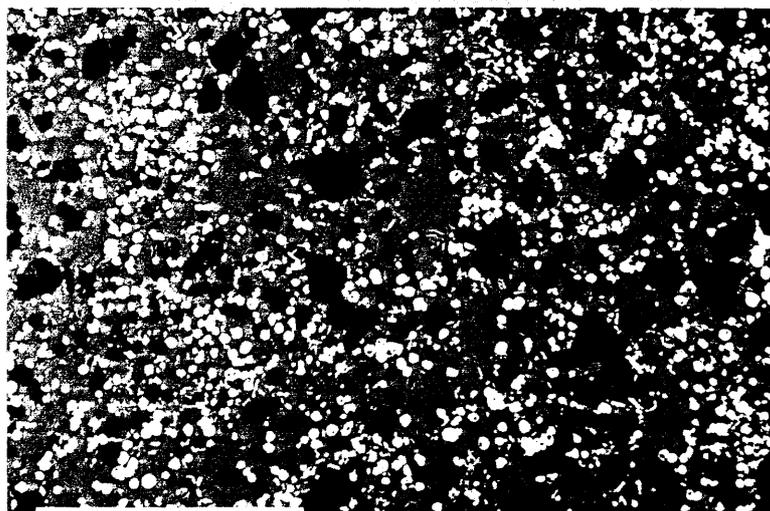


Figura IV.2 - Diagrama ilustrando as condições de pressão e temperatura nas quais as fases máficas estão presentes. Símbolos cheios representam experimentos de fusão por desidratação. Símbolos abertos representam experimentos de fusão hidratada.



200  $\mu\text{m}$

A) 0.8 GPa / 850°C



200  $\mu\text{m}$

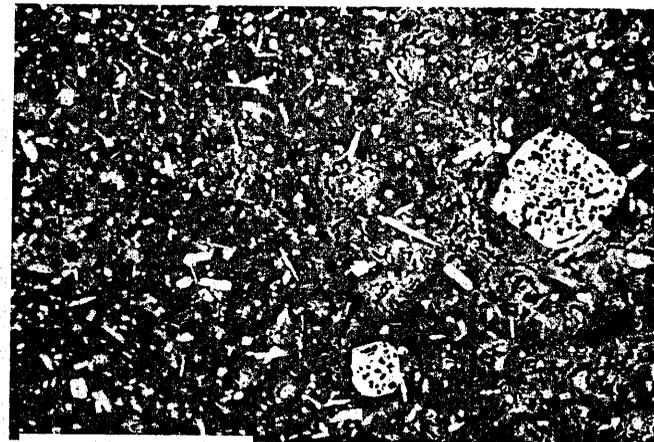
B) 1.9 GPa / 950°C

Figura IV.3 - Fotos *BSE* ilustrando a textura encontradas em amostras de fusão por desidratação. (A) Amostra processada à 0.8 GPa e 850°C. (B) Amostra sintetizada à 1.9 GPa e 950°C.



200  $\mu\text{m}$

1.0 GPa / 900°C cr. (A)



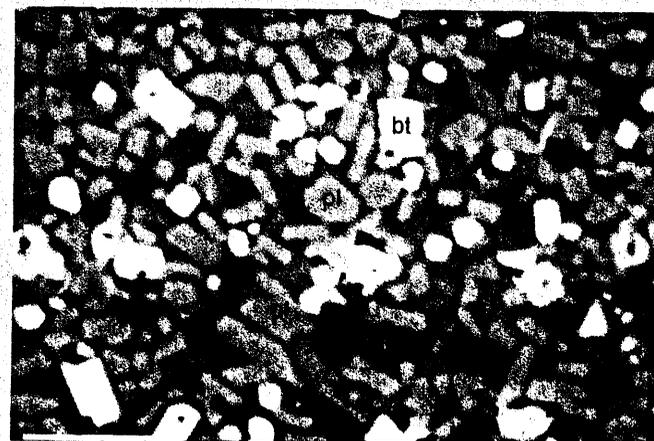
100  $\mu\text{m}$

1.0 GPa / 900°C cr. (B)



20  $\mu\text{m}$

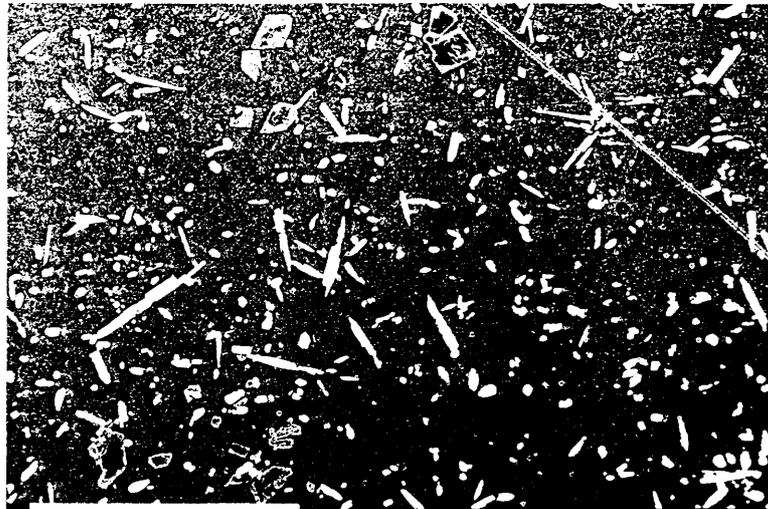
1.0 GPa / 900°C cr. (C)



10  $\mu\text{m}$

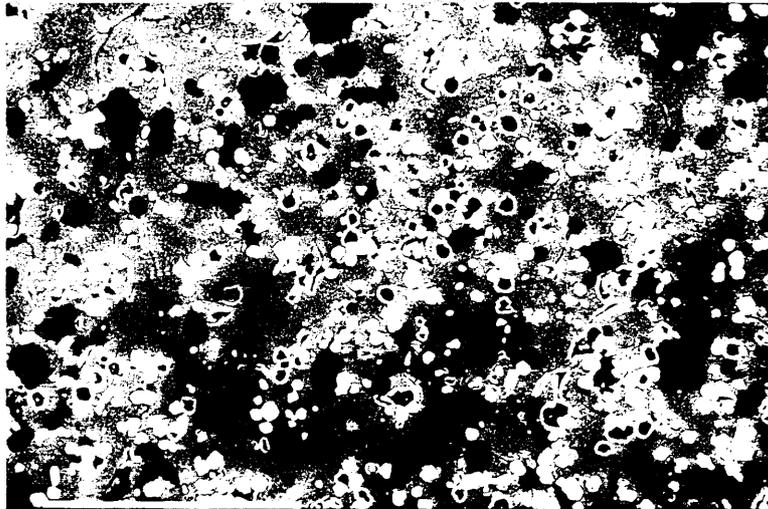
1.0 GPa / 900°C cr. (D)

Figura IV.4 - Fotos BSE da amostra obtida no experimento de cristalização à 1.0 GPa e 900°C. A escala de observação utilizada é de (A) 200x; (B) 400x; (C) 1000x e (D) 2500x.



200  $\mu\text{m}$

A) 0.8 GPa / 950°C 2.8 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$



200  $\mu\text{m}$

B) 1.9 GPa / 950°C 2.2 wt.%  $\text{H}_2\text{O}$

Figura IV.5 - Fotos BSE ilustrando a textura encontradas em amostras de fusão hidratada. (A) Amostra obtida à 0.8 GPa, 950°C e 2.8 wt.% de água adicionada. (B) Amostra sintetizada à 1.9 GPa, 950°C e 2.2 wt.% de água adicionada.

## IV.2 Características das Fases Obtidas

Nesta seção apresenta-se uma descrição individual das fases sintetizadas tanto nos experimentos de fusão por desidratação como nos

experimentos de fusão hidratada. A listagem com as análises químicas das fases é apresentada ao final deste capítulo.

Uma ressalva. As análises químicas das amostras processadas à 1.0 e 1.5 GPa, assim como da amostra sintetizada à 1.9 GPa/900°C, foram conduzidas com o auxílio de imagens de *BSE* apenas. Tal restrição limitou o número de pontos quantificados nas fases félsicas encontradas - plagioclásio e líquido, nestas amostras.

#### IV.2.1 QUARTZO

O quartzo é encontrado em todas as amostras de fusão por desidratação. Em algumas destas amostras a imagem de *CL* mostra o aparecimento de cristais de quartzo homogêneos, pequenos ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ), com forma globular e contornos difusos. Estes grãos apresentam o mesmo sinal característico daquele quartzo encontrado nas bordas de cristais maiores (Figura IV.7). Nos experimentos de cristalização o quartzo encontra-se na matriz, em cristais com tamanho máximo de  $10\mu\text{m}$ . Enquanto isto, nos experimentos de fusão hidratada ele aparece como uma das fases majoritárias somente nos experimentos conduzidos à 1.9 GPa.

#### IV.2.2 PLAGIOCLÁSIO

Nos experimentos de fusão por desidratação o plagioclásio está presente em todas as condições de pressão e temperatura testadas. Cristais com dimensões em torno de  $20 \mu\text{m}$ , e por vezes maiores, são observados nestas amostras. Em sua maioria estes cristais apresentam núcleos arredondados, envoltos por bordas euédricas a subédricas (Figura 9 do Capítulo III) e nem sempre contínuas (Figuras 10 e 12 do Capítulo III). Em algumas destas amostras é possível notar a presença de pequenos cristais ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ), euédricos e homogêneos que mostram características semelhantes àquelas das bordas dos cristais zonados (Figura IV.7.A). Em apenas 3 das amostras de fusão por desidratação esta diferenciação entre borda e núcleo não pôde ser confirmada. Enquanto isto, em ambos experimentos de cristalização tal diferenciação não foi observada. Nestas

amostras o plagioclásio é encontrado na matriz, na forma de cristais uniformes e com tamanhos em torno de  $5 \mu\text{m}$  (Figura IV.4.D).

Além desta diferenciação textural, os plagioclásios das amostras de fusão por desidratação distinguem-se quimicamente (Tabela IV.4 e Tabela IV.3). As análises químicas no núcleo dos cristais mostram a estabilidade da composição desta fase em todas as amostras sintetizadas (Tabela IV.3, Figura IV.6), enquanto que apresentam uma razão molar  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  superior àquela do plagioclásio original (Figura IV.6). Nos plagioclásios encontrados nos experimentos de cristalização também observa-se uma composição próxima à inicial. Apenas um ligeiro enriquecimento em  $\text{K}_2\text{O}$  nestes cristais pode ser verificado.

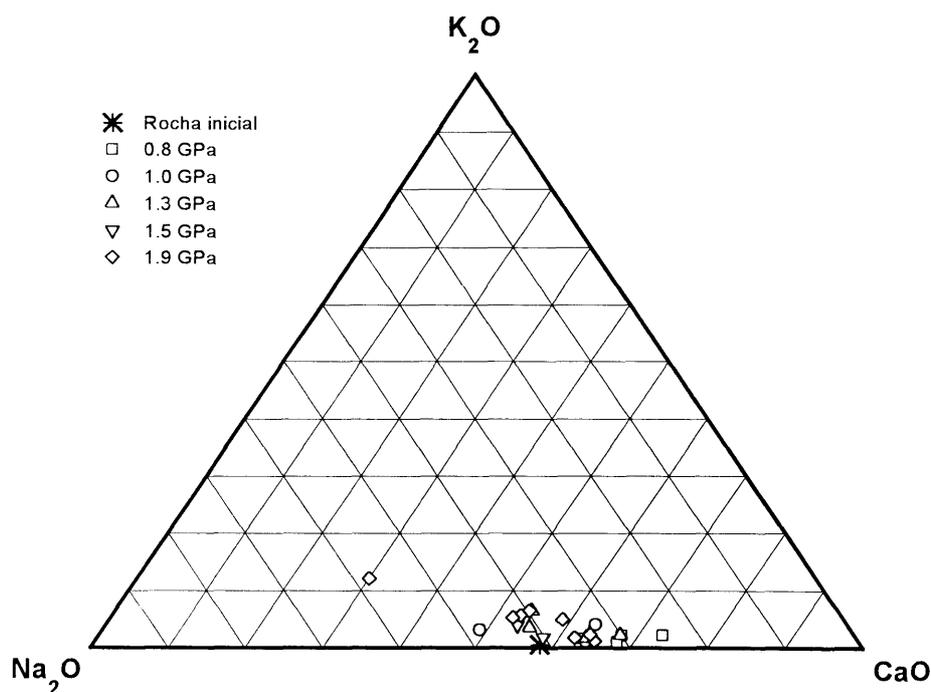
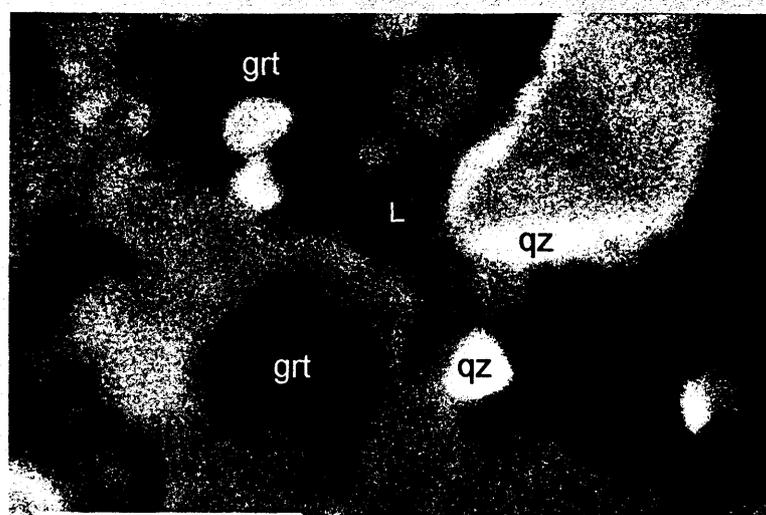
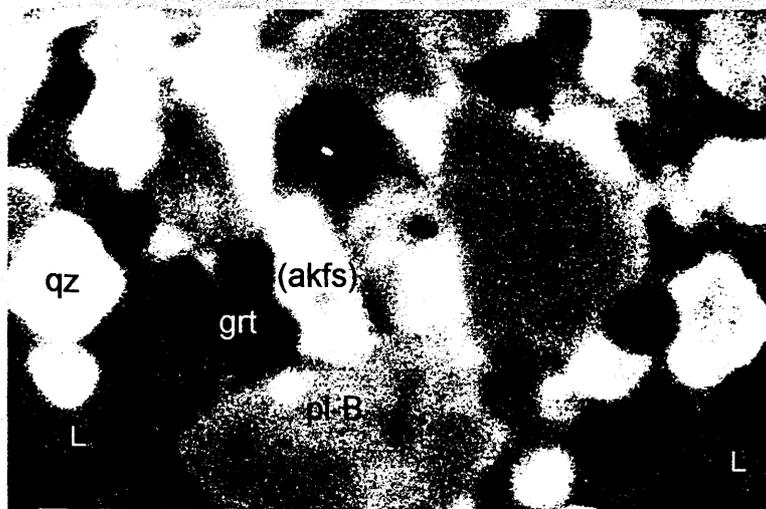


Figura IV.6 - Diagrama molar  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$  ilustrando a variação composicional dos plagioclásios (Núcleo e Borda) encontrados nos experimentos de fusão por desidratação. O asterisco representa a composição do plagioclásio inicial.



20 μm

A) 1.3 GPa / 900 °C



20 μm

B) 1.9 GPa / 950 °C

Figura IV.7 - Fotos de CL ilustrando o comportamento dos plagioclásios encontrados nas amostras de fusão por desidratação. (A) Amostra sintetizada à 1.3 GPa e 900°C; (B) Amostra processada à 1.9 GPa e 950°C.

#### IV.2.2.1 As bordas do plagioclásio

As imagens de *BSE* e *CL* mostram que tanto as bordas de cristais de plagioclásio como alguns cristais euédricos pequenos (<10 μm) dispersos na amostra possuem as mesmas características frente a estes dois sinais (Figuras 9 a 11 do Capítulo III, Figura IV.7.A). Estes cristais são plagioclásios que, em

temperaturas inferiores à 900°C, aparecem permeando cristais maiores de qz e pl enquanto que à 950°C já encontram-se completamente envoltos pelo líquido silicatado. Em temperaturas mais elevadas mostram-se exclusivamente como bordas em cristais de plagioclásio. Não foi possível detectar nenhuma diferenciação química entre estas feições observadas nas imagens de *BSE* e *CL*. Por este motivo ambas são referidas genericamente como 'bordas de plagioclásio' (pl-B) nesta apresentação.

A principal característica composicional desta fase é um enriquecimento em  $K_2O$  em relação à composição do plagioclásio inicial (Tabela IV.1). Encontram-se grãos com teor de  $K_2O$  variando entre 0.5 a 2.5 wt.%, ao mesmo tempo em que os teores de  $CaO$  variam entre 10.8 a 3.4 wt.%. Observa-se que os teores mais elevados de potássio nesta fase ocorrem à pressão de 1.9 GPa (Tabela IV.4, Figura IV.6). Nesta pressão o aumento da temperatura provoca a diminuição do conteúdo de  $K_2O$  nos plagioclásios (Tabela IV.4). Os poucos pontos analisados nesta fase devem-se a dificuldade de localização e ao seu tamanho reduzido. Em algumas amostras estes plagioclásios não puderam ser analisados, apesar de terem sido identificados em imagens de *CL*.

Nos experimentos de fusão hidratada observa-se a presença de cristais de plagioclásio zonado tanto a 0.8 como a 1.3 GPa, na temperatura de 950°C. Porém, na amostra obtida à 1.3 GPa o tamanho desta fase impediu sua quantificação. Enquanto isto, o plagioclásio sintetizado à 0.8 GPa mostrou um padrão de zonação diferente do observado nas demais amostras (Figura IV.8). As bordas retas características (Figura IV.8.A) aparecem envolvendo um núcleo irregular e descontínuo (Figura IV.8.C), contendo inclusões de líquido (Figura IV.8.B).

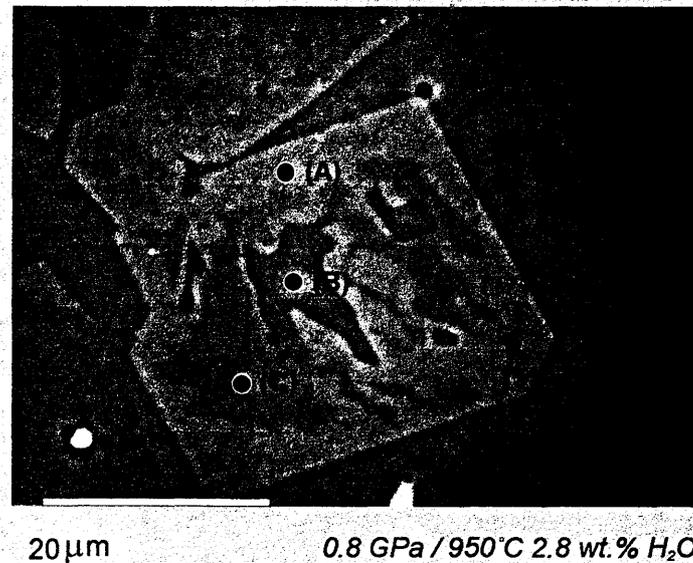


Figura IV.8 - Plagioclásio sintetizado à 0.8 GPa, 950°C com 2.8 wt.% de água adicionada à rocha inicial. (A) Borda; (B) Líquido; (C) Núcleo.

#### IV.2.2.2 Feldspato Alcalino (akfs)

Apenas nos experimentos de fusão por desidratação realizados à 1.9 GPa e 950°C é possível encontrar a presença de cristais de feldspato alcalino. Nas duas amostras sintetizadas nesta condição eles são encontrados na forma de grãos isolados, com dimensões de até 20μm. Esta fase caracteriza-se nas imagens de *CL* por apresentar um sinal mais intenso que o mostrado pelos cristais de plagioclásio, semelhante àquele do qz (Figura IV.7.B). Sua composição apresenta teores de K<sub>2</sub>O superiores aos do líquido com o qual encontra-se em equilíbrio. Tais feldspatos mostram teores de Na<sub>2</sub>O comparáveis aos do plagioclásio enquanto são menos cálcicos que este (Figura IV.9). As análises químicas desta fase indicam uma composição do tipo Or<sub>35</sub>Ab<sub>53</sub>An<sub>12</sub> para os feldspatos encontrados em uma amostra e Or<sub>35</sub>Ab<sub>54</sub>An<sub>11</sub> em sua duplicata.



Figura IV.9 - Detalhe ilustrando a presença de cristais de feldspato alcalino (akfs) na amostra de fusão por desidratação sintetizada à 1.9 GPa e 950°C. As linhas indicadas mostram o sentido da varredura apresentada na Figura IV.10.

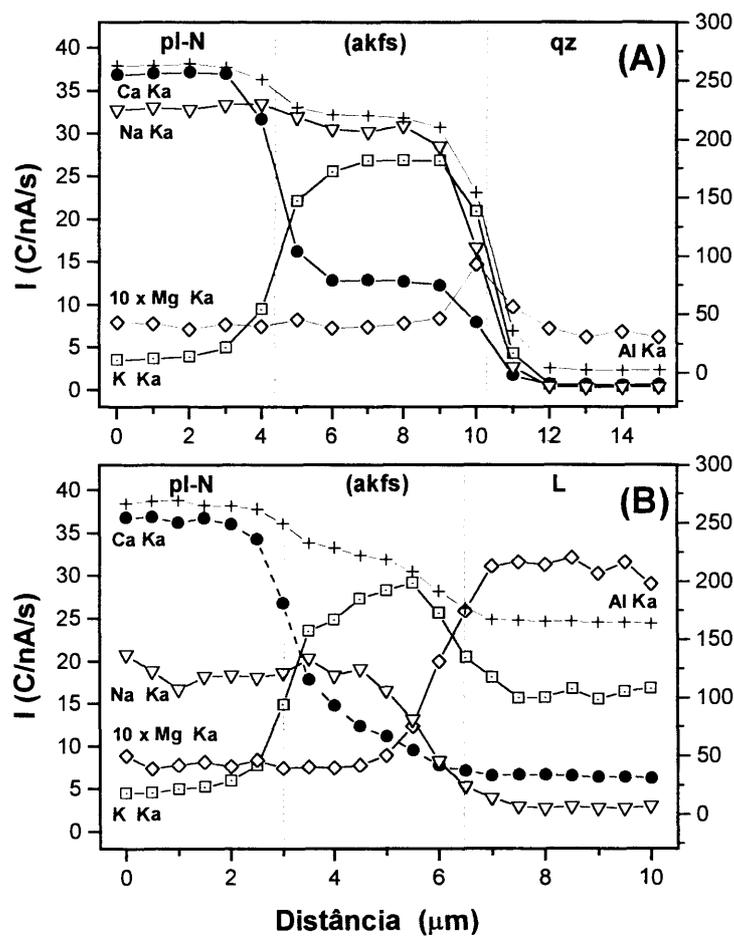


Figura IV.10 - Variação do sinal de raios-x característicos de Ca Ka, Na Ka, Mg Ka e K Ka ao longo das linhas indicadas na Figura IV.9. (A) Entre um cristal de plagioclásio e outro de quartzo (15  $\mu\text{m}$ ). (B) Entre o cristal de plagioclásio e o líquido (10 $\mu\text{m}$ ).

### IV.2.3 LÍQUIDO

Esta fase está presente em todas as amostras processadas. Nos experimentos de fusão por desidratação realizados em temperaturas abaixo de 950°C o líquido encontra-se permeando cristais de qz e pl, dividindo com fases máficas regiões de dimensões reduzidas (~5µm). Quando gerado em temperaturas mais elevadas, o líquido passa a ser a fase dominante nestas amostras. Estas feições são observadas independente da pressão aplicada.

Nos experimentos de cristalização, o líquido encontra-se permeando os cristais presentes na matriz. Na amostra cristalizada à 1.5 GPa e 800°C sua identificação precisa não foi possível. O teor de líquido estimado a partir da amostra sintetizada nas mesmas condições segere a presença de 5% de líquido nestas condições (Tabela IV.2). Por sua vez, o líquido presente nas amostras de fusão hidratada mostra-se como a fase dominante, em todas as condições testadas - *i.e.*  $T \geq 950^\circ\text{C}$ . Em uma das amostras processadas a esta temperatura as imagens de *BSE* segerem uma distribuição não homogênea desta fase (Figura IV.5). As análises químicas desta amostra não reproduziram tal indicação.

A composição do líquido varia em função da temperatura como mostra a Tabela IV.6. Nesta tabela, algumas das análises realizadas foram corrigidos em seus teores de Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, segundo os fatores de correção determinados no Capítulo III. Após corrigidas, as análises foram normalizadas à 100% em uma base anidra. Observa-se nas amostras de fusão por desidratação que seus teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MgO, CaO e Na<sub>2</sub>O aumentam com a temperatura, enquanto que apenas o SiO<sub>2</sub> apresentou uma tendência oposta. Nestas amostras o K<sub>2</sub>O mostrou um comportamento diferenciado, passando de estável à decrescente com o aumento da temperatura de processamento. A variação da composição com a pressão aplicada não apresentou um comportamento definido. Apenas o teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou uma tendência decrescente com o aumento da pressão. Estas tendências mostram-se melhor definidas nas amostras de fusão hidratada (Tabela IV.6).

Nota-se que a dispersão nos teores dos componentes majoritários do líquido tende a diminuir com o aumento da temperatura (Tabela IV.6). Por sua vez as análises químicas do líquido nas amostras de fusão hidratada mostraram a menor dispersão dentre as amostras sintetizadas (Tabela IV.6). Este resultado indica que o comportamento ilustrado na Figura IV.5 não possui uma contrapartida química, pelo menos em termos de seus componentes majoritários.

#### IV.2.4 GRANADA

Esta fase está presente em todas as pressões testadas nos experimentos de fusão por desidratação. Apresenta uma morfologia que varia tanto com a pressão como com a temperatura. As granadas produzidas à 1.9 GPa são mais abundantes e menores ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) que aquelas geradas à pressões mais baixas ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ). Nestas amostras elas encontram-se distribuídas na forma de aglomerados, dispersos em sua superfície (Figura IV.3.B). Nas demais pressões e para temperaturas inferiores a  $950^\circ\text{C}$ , encontram-se com uma textura blástica além de apresentarem inclusões félsicas, de qz normalmente. Estas feições contrastam com aquelas observadas nas granadas geradas em temperaturas mais elevadas, que têm formas euédricas e que geralmente são livres de inclusões. Não foram detectadas zonações químicas nas granadas sintetizadas.

As granadas obtidas têm composição dominante tipo Almandina-Piropo, com grossulária  $< 25\%$ . Sua componente espessartina mostrou-se subordinada, não excedendo os  $5\%$ . A única exceção é a amostra sintetizada à 1.0 GPa e  $800^\circ\text{C}$ , que alcança os  $10\%$  desta molécula ( $\text{Al}_{58}\text{Py}_{14}\text{Gr}_{18}\text{Sp}_{10}$ ). O aumento da temperatura manifesta-se na composição da granada através do enriquecimento em MgO, ao mesmo tempo em que provoca a correspondente diminuição nos teores de FeO e CaO (Tabela IV.7, Figura IV.11). Nos experimentos de cristalização são encontradas granadas na forma de megacristais ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) com contornos euédricos e que apresentam inúmeras inclusões, geralmente qz (Figura IV.4.A e B). A composição destas granadas mostrou-se concordante com àquela dos estudos de

síntese normal, como pode ser observado na composição das granadas geradas à 1.5 GPa e 800°C.

Nas amostras de fusão hidratada as granadas presentes mostraram feições similares às aquelas observadas nos experimentos sem água adicionada. Porém, não foram encontradas granadas na amostra processada à 0.8 GPa e 950°C com 2.8 wt.% de água adicional. Além disto nota-se que o campo de estabilidade das granadas sintetizadas à 1.3 GPa ficou limitado entre 950 e 1050°C. A esta pressão elas apresentaram-se euédricas e essencialmente livres de inclusões, mostrando-se pouco mais ricas em CaO e pobres em FeO do que aquelas encontradas na amostra anidra. Enquanto isto, nas granadas sintetizadas à pressão de 1.9 GPa observa-se com melhor definição o efeito da temperatura nos teores de MgO, FeO e CaO apresentados pelas amostras de fusão por desidratação (Tabela IV.7, Figura IV.11).

A Figura IV.11 ilustra o comportamento químico de todas as granadas sintetizadas neste estudo. Nela observa-se o enriquecimento de seu componente piropro com o aumento da temperatura. Também nota-se um ligeiro enriquecimento do componente grossulária nas granadas em função do aumento da pressão aplicada.

#### IV.2.5 PIROXÊNIOS

Piroxênios estão presentes em todas as pressões investigadas, na maior parte das amostras produzidas. Estes ocorrem na forma de cristais retangulares, por vezes asciculares, e que raramente são maiores que 20  $\mu\text{m}$ . Nas amostras de fusão por desidratação processadas nas temperaturas mais baixas ( $\leq 950^\circ\text{C}$ ) aparecem junto com a biotita ocupando os espaços entre cristais de qz e pl. Nas demais condições testadas encontram-se dispersos nas amostras, independente da temperatura e pressão. Apesar do tamanho reduzido é possível notar a presença ocasional de inclusões ( $< 5\mu\text{m}$ ) nos cristais formados e que não apresentam uma relação definida com as condições de processamento.

A composição dos piroxênios mostra uma variação bem definida tanto em função da pressão como da temperatura (Tabela IV.8, Figura IV.11). Observa-se que o aumento da pressão enriquece-os em CaO. Isto ocorre de tal forma que nas pressões de 0.8 e 1.3 GPa eles aparecem como piroxênios ferro-magnesianos, enquanto que na pressão de 1.9 GPa eles apresentam uma composição cálcica bem evidenciada. Para efeito de nomenclatura adota-se ao longo deste trabalho que os piroxênios pobres em CaO - produzidos nas pressões de 0.8 e 1.3 GPa, são ortopiroxênios (opx); enquanto que aqueles ricos em CaO são clinopiroxênios (cpx). Ressalta-se que tal designação é feita meramente em termos da composição química desta fase. Ela não corresponde a uma medida direta de sua estrutura cristalina, via Difração de Raios-X. Em nenhum dos experimentos realizados foi observada a presença simultânea destas duas fases.

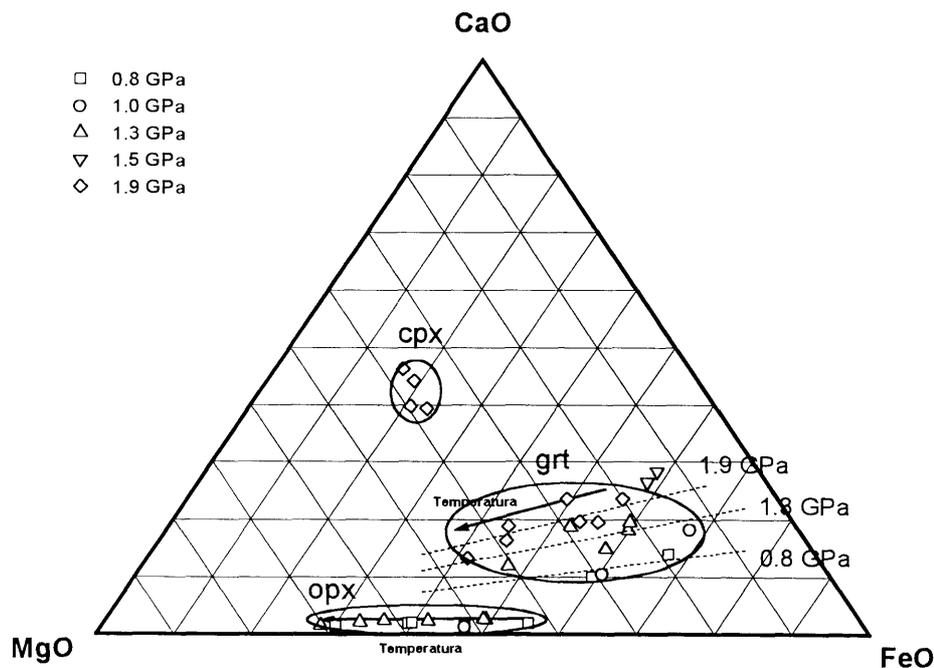


Figura IV.11 - Diagrama molar CaO-MgO-FeO ilustrando a variação da composição das granadas e piroxênios produzidos nos experimentos de fusão por desidratação.

#### Ortopiroxênios (0.8, 1.0, 1.3 GPa)

Os ortopiroxênios formados nas temperaturas mais baixas apresentam uma razão molecular Fe/Mg em torno 0.5 (Figura IV.11). Esta razão

evolui para composições mais ricas na molécula enstatita com o aumento da temperatura. O teor de Ca nos ortopiroxênios não é superior à 3 mol.%. Nos experimentos de cristalização são encontrados apenas à 1.0 GPa e 900°C. Nesta amostra apresentam-se tanto na forma de 'fenocristais', *i.e.* cristais retangulares bem formados com tamanho de grão maior que o da matriz (~20µm, Figura IV.4.B e C), como na forma cristais menores ( $\leq 10\mu\text{m}$ ) retangulares a aciculares presentes na matriz. A composição destes piroxênios é semelhante àquela observada nos cristais sintetizados nas demais condições testadas. Não foi possível diferenciar quimicamente os cristais destas duas texturas observadas.

#### Clinopiroxênios (1.9 GPa)

Os clinopiroxênios apresentam uma composição semelhante àquela da Augita. O teor de sua componente jadeítica é estável, em torno de 5%. Nenhuma variação composicional com a temperatura pôde ser observada, apenas que os clinopiroxênios desestabilizam-se entre 950 e 1050°C à pressão de 1.9 GPa. Nas amostras produzidas à pressão de 1.5 GPa não foram encontrados piroxênios.

#### IV.2.6 BIOTITA

Biotitas são encontradas apenas nas amostras de fusão por desidratação. Elas ocorrem em temperaturas abaixo de 950°C em quantidades que parecem aumentar com a pressão aplicada. Por exemplo, na temperatura de 950°C observa-se a presença crescente desta fase com o aumento da pressão (Tabela IV.2). As biotitas observadas apresentam-se tanto na forma de minerais em avançado estado de decomposição como também na forma de cristais euédricos bem formados e muito pequenos (~5 µm). Cristais em decomposição são caracterizados por seus contornos difusos em imagens *BSE*. Estes cristais encontram-se sempre associados a fases máficas bem desenvolvidas, geralmente grt. Por sua vez, os cristais euédricos são encontrados tanto dispersos no contorno de cristais de qz e pl maiores como formando associações com outras fases máficas menores, densamente concentrados em algumas regiões da amostra (Figura IV.3). Ambas morfologias não apresentaram-se diferenciadas quimicamente.

O reduzido número de experimentos realizados impede uma definição do comportamento da composição da biotita com a temperatura. As únicas tendências composicionais observadas mostram um ligeiro aumento do teor de  $K_2O$  bem como a diminuição da razão  $FeO/MgO$  com o aumento da pressão de síntese (Tabela IV.5). As biotitas presentes nas amostras de fusão por desidratação mostraram-se mais ricas em  $MgO$  e  $TiO_2$  enquanto empobrecidas em  $FeO$  do que a média das biotitas do protólito (Tabela IV.1). As biotitas obtidas são caracterizadas quimicamente por uma razão  $X_{Fe}$  em torno de 0.4 que não apresenta uma correlação definida com o teor de Al em sua fórmula iônica (Figura IV.12).

Em ambos os experimentos de cristalização a biotita é encontrada na forma de cristais euédricos ( $<10 \mu m$ ) dispersos na matriz (Figura IV.4.C e D). Nestes cristais é comum a presença de pequenas inclusões, com tamanho inferior a  $5 \mu m$ . A composição da biotita cristalizada à 1.5 GPa e  $800^\circ C$  mostrou-se concordante com àquela observada nas biotitas geradas nos demais experimentos de síntese (Tabela IV.5).

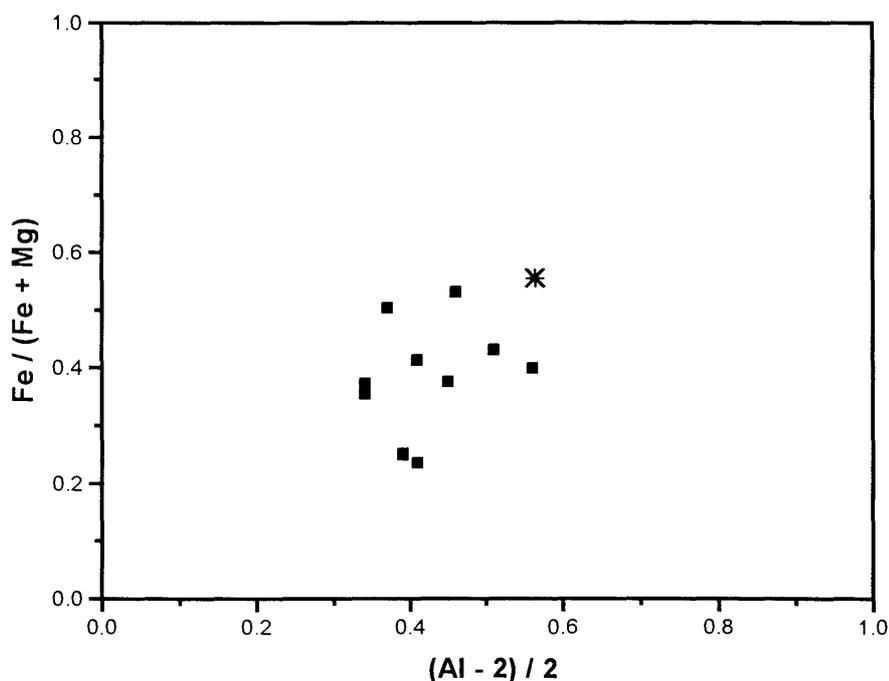


Figura IV.12 - Diagrama  $Fe/(Fe+Mg)$  vs. Al utilizado para classificação de biotitas (Patiño e Beard, 1996). Valores expressos em número de átomos na fórmula química, base 22O.

### IV.2.7 ÓXIDOS

Óxidos de Fe-Ti puderam ser quantificados ocasionalmente em algumas das amostras processadas. Em experimentos de fusão por desidratação a temperatura abaixo de 950°C eles são observados permeando cristais de granada e piroxênio, normalmente associados a restos de biotita. O tamanho de grão destes óxidos é inferior a 5  $\mu\text{m}$ . Nestas amostras a identificação por *EDS* confirma uma composição dominante de Fe-Ti. Os poucos cristais bem desenvolvidos que puderam ser quantificados confirmam a presença dominante de Fe-Ti em sua composição. Nas amostras de fusão por desidratação sua presença não foi detectada acima de 950°C. Já no experimento de cristalização realizado à pressão de 1.0 GPa e a 900°C assim como como naqueles de fusão hidratada à 0.8 GPa, os óxidos observados encontram-se dispersos na amostra, apresentando-se como cristais regulares, alguns com dimensões em torno de 5  $\mu\text{m}$ .

O tamanho reduzido dos óxidos encontrados impediu uma caracterização química precisa. Os teores apresentados na Tabela IV.9 devem ser utilizados apenas como uma aproximação da composição destes óxidos. Os valores nela apresentados foram normalizados à 100 wt.% para incluir apenas os componentes cuja dispersão analítica em relação a sua média é inferior a 20%. Este critério empírico foi utilizado para definir os elementos que efetivamente compõem os óxidos analisados, eliminando eventuais contribuições provenientes das demais fases circunvizinhas.

### IV.2.8 ANFIBÓLIOS

Anfibólios estão presentes em apenas duas amostras de fusão por desidratação. Em ambas ele apresenta as mesmas feições texturais que o piroxênio das demais amostras. A Tabela IV.10 apresenta sua composição química média.

### **IV.3 Análises Químicas**

A série de tabelas apresentadas a seguir resume a composição média das fases identificadas nas amostras de fusão experimental deste estudo. As condições nas quais a fase indicada foi produzida são apresentadas em função da Pressão/Temperatura de síntese. Juntamente com estes parâmetros é indicado entre parêntesis o número de pontos analisados em cada uma das amostras. Detalhes das condições de processamento e da notação utilizada podem ser encontrados na Tabela IV.2. Cada teor médio medido é apresentado junto com o seu respectivo desvio padrão, entre parênteses.

| PI-Núcleo                     | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO    | MnO    | MgO    | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total  |
|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------------------|------------------|--------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                  |                                |        |        |        |       |                   |                  |        |
| 0.8/850 (7)                   | 58(1)            | 0.0(0)           | 27(0)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 9(1)  | 5.6(6)            | 0.4(2)           | 100(1) |
| 0.8/950 (6)                   | 57(1)            | 0.0(0)           | 28(1)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 10(0) | 4.9(3)            | 0.6(2)           | 101(1) |
| 0.8/1050 (4)                  | 57(1)            | N.A.             | 27(1)                          | 0.3(1) | N.A.   | 0.0(0) | 10(1) | 5(1)              | 0.3(2)           | 100(1) |
| 1.0/800 (9)                   | 57(1)            | 0.1(1)           | 27(1)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 9(1)  | 5.5(4)            | 0.3(1)           | 100(1) |
| 1.0/900cr* (8)                | 59(0)            | 0.1(0)           | 27(0)                          | 0.5(0) | 0.0(0) | 0.1(1) | 9(0)  | 5.1(1)            | 1.0(1)           | 101(1) |
| 1.3/900a* (12)                | 59(2)            | 0.1(1)           | 27(1)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(1) | 9(1)  | 5.3(4)            | 0.5(4)           | 101(1) |
| 1.3/900b* (5)                 | 60(2)            | 0.0(0)           | 26(1)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 8(1)  | 6.6(4)            | 0.9(2)           | 101(0) |
| 1.3/950 (7)                   | 58(1)            | 0.0(1)           | 27(1)                          | 0.4(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 9(1)  | 5.4(6)            | 0.4(3)           | 101(1) |
| 1.3/1100 (4)                  | 58(2)            | 0.0(0)           | 27(1)                          | 0.4(0) | 0.0(0) | 0.0(0) | 10(1) | 4.9(2)            | 0.6(1)           | 100(0) |
| 1.5/800* (10)                 | 59(1)            | 0.0(1)           | 27(1)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 8(1)  | 6.1(4)            | 0.4(2)           | 101(1) |
| 1.5/800cr* (2)                | 61(0)            | 0.0(0)           | 25(0)                          | 0.4(1) | 0.0(0) | 0.1(1) | 7(0)  | 6.1(1)            | 0.9(0)           | 101(0) |
| 1.9/900 (8)                   | 59(1)            | 0.1(1)           | 26(1)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 8(1)  | 5.4(3)            | 1.1(5)           | 101(1) |
| 1.9/950 <sup>c</sup> (4)      | 58(0)            | 0.1(1)           | 28(0)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 9(0)  | 5.2(1)            | 0.3(2)           | 101(0) |
| 1.9/950 <sup>d</sup> (9)      | 58(2)            | 0.0(0)           | 27(1)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 9(1)  | 5.8(6)            | 0.4(2)           | 100(1) |
| 1.9/1100 (4)                  | 57(0)            | N.A.             | 27(1)                          | 0.3(1) | N.A.   | 0.0(0) | 9(0)  | 5.3(1)            | 0.5(1)           | 100(1) |
| <i>Fusão Hidratada</i>        |                  |                  |                                |        |        |        |       |                   |                  |        |
| 0.8/950 (4)                   | 55(3)            | 0.1(1)           | 29(2)                          | 0.4(2) | 0.0(0) | 0.0(0) | 12(2) | 4.0(9)            | 0.3(1)           | 100(1) |
| 1.3/950 (9)                   | 58(2)            | 0.0(0)           | 27(1)                          | 0.2(0) | 0.0(0) | 0.0(0) | 9(1)  | 5.7(7)            | 0.3(1)           | 101(1) |

Tabela IV.3 - Análises químicas WDS do núcleo dos plagioclásios encontrados nas amostras de fusão experimental (ver texto). Amostras listadas em termos da pressão e temperatura de síntese, juntamente com o número de pontos analíticos medidos. Ao lado de cada teor é apresentado o desvio padrão dos teores amostrados. Notação descrita na Tabela IV.2. (\*) - Não foi possível a diferenciação visual entre Borda e Núcleo nos grãos analisados; N.A. - não analisado.

| PI-Borda                      | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO    | MnO    | MgO    | CaO     | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total  |
|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|---------|-------------------|------------------|--------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                  |                                |        |        |        |         |                   |                  |        |
| 0.8/1050 (2)                  | 56(0)            | N.A.             | 27(1)                          | 0.7(4) | N.A.   | 0.3(4) | 10.8(6) | 4.0(3)            | 0.5(1)           | 100(2) |
| 1.0/800 (4)                   | 61(2)            | 0.1(1)           | 25(1)                          | 0.4(3) | 0.0(0) | 0.1(3) | 6.3(9)  | 6.8(8)            | 0.7(4)           | 100(1) |
| 1.3/950 (3)                   | 60(3)            | 0.1(1)           | 25(1)                          | 0.6(2) | 0.0(0) | 0.0(0) | 7(1)    | 5.6(7)            | 1.4(4)           | 100(1) |
| 1.9/900 (4)                   | 65(0)            | 0.1(1)           | 22(0)                          | 0.2(1) | 0.0(0) | 0.1(1) | 3.4(2)  | 7.2(1)            | 2.3(2)           | 101(1) |
| 1.9/950 <sup>c</sup> (2)      | 60(1)            | 0.1(1)           | 26(2)                          | 0.3(0) | 0.0(0) | 0.1(1) | 7.0(6)  | 5.7(2)            | 1.4(5)           | 101(1) |
| 1.9/950 <sup>d</sup> (8)      | 60(1)            | 0.0(1)           | 25(1)                          | 0.3(1) | 0.0(0) | 0.0(0) | 7.1(8)  | 6.1(4)            | 1.2(4)           | 100(1) |
| 1.9/1100 (2)                  | 61(0)            | N.A.             | 25(1)                          | 0.3(1) | N.A.   | 0.0(0) | 6.7(0)  | 6.0(1)            | 1.1(0)           | 100(0) |

Tabela IV.4 - Análises químicas WDS das bordas dos plagioclásios gerados por fusão experimental (ver texto). Amostras listadas em termos da pressão e temperatura de síntese, juntamente com o número de pontos analíticos medidos. Ao lado de cada teor é apresentado o desvio padrão dos teores amostrados. Notação descrita na Tabela IV.2. N.A. - não analisado.

| Biotita                       | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO     | MnO    | MgO     | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total | X <sub>Mg</sub> |
|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|---------|--------|---------|--------|-------------------|------------------|-------|-----------------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                  |                                |         |        |         |        |                   |                  |       |                 |
| 0.8/850 (2)                   | 39(0)            | 3.8(0)           | 14.6(7)                        | 17.4(3) | 0.1(0) | 9.6(0)  | 0.1(0) | 0.6(1)            | 8.4(5)           | 94(1) | 0.50            |
| 1.0/800 (7)                   | 38(2)            | 2.4(5)           | 15.7(8)                        | 20.2(6) | 0.1(0) | 10(1)   | 0.1(1) | 0.4(1)            | 8.8(4)           | 96(2) | 0.47            |
| 1.0/900cr (6)                 | 38(1)            | 4.9(1)           | 15.4(1)                        | 15.4(1) | 0.1(0) | 12.3(1) | 0.1(0) | 0.4(0)            | 9.2(1)           | 96(1) | 0.59            |
| 1.3/900 <sup>a</sup> (4)      | 39(2)            | 4(1)             | 16.0(3)                        | 14(1)   | 0.0(0) | 13(1)   | 0.1(1) | 0.3(1)            | 9.5(5)           | 96(2) | 0.62            |
| 1.3/900 <sup>b</sup> (4)      | 40(2)            | 4.4(3)           | 14.9(5)                        | 14.1(8) | 0.0(0) | 13.3(3) | 0.1(1) | 0.5(1)            | 9.3(3)           | 96(1) | 0.63            |
| 1.3/950 (3)                   | 38(0)            | 6(1)             | 14.8(4)                        | 13.3(3) | 0.0(0) | 13.6(6) | 0.2(2) | 0.4(1)            | 9.3(2)           | 95(0) | 0.64            |
| 1.5/800 (3)                   | 42(1)            | 3.0(2)           | 17(1)                          | 14.5(5) | 0.0(0) | 10.7(6) | 0.3(3) | 0.4(2)            | 8.8(7)           | 96(0) | 0.57            |
| 1.5/800cr (6)                 | 41(2)            | 3.1(1)           | 17.7(6)                        | 13.9(5) | 0.0(0) | 11.7(6) | 0.2(1) | 0.4(2)            | 9.4(4)           | 98(1) | 0.60            |
| 1.9/900 (9)                   | 41(1)            | 4.5(3)           | 15.9(4)                        | 9.3(4)  | 0.0(0) | 15.6(5) | 0.0(0) | 0.4(1)            | 9.7(2)           | 96(1) | 0.75            |
| 1.9/950 <sup>c</sup> (5)      | 39(0)            | 4.9(0)           | 15.3(6)                        | 9.1(3)  | 0.0(0) | 15.1(2) | 0.1(0) | 0.4(1)            | 9.9(2)           | 94(1) | 0.75            |
| 1.9/950 <sup>d</sup> (7)      | 39(1)            | 4.8(3)           | 15.7(7)                        | 8.8(2)  | 0.0(0) | 15.9(3) | 0.1(0) | 0.4(1)            | 9.8(2)           | 95(1) | 0.76            |

Tabela IV.5 - Análises químicas WDS das biotitas geradas por fusão experimental. Amostras listadas em termos da pressão e temperatura de síntese, juntamente com o número de pontos analíticos medidos. Ao lado de cada teor é apresentado o desvio padrão dos teores amostrados. Notação descrita na Tabela IV.2.

| Líquido                       | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO    | MnO    | MgO    | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total |
|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------------------|------------------|-------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                  |                                |        |        |        |        |                   |                  |       |
| 0.8/850 <sup>cs</sup> (4)     | 74(1)            | 0.1(0)           | 15.0(2)                        | 1.8(1) | 0.0(0) | 0.3(0) | 1.8(1) | 2.9(1)            | 4.4(2)           | 93(1) |
| 0.8/950 <sup>cs</sup> (2)     | 72.5(5)          | 0.4(1)           | 14.7(2)                        | 2.7(1) | 0.0(0) | 0.5(0) | 1.8(0) | 2.8(2)            | 4.6(2)           | 93(0) |
| 0.8/1050 (4)                  | 69.4(1)          | 0.8(1)           | 15.0(1)                        | 4.4(3) | 0.1(0) | 1.1(1) | 2.9(0) | 3.0(0)            | 3.4(2)           | 96(0) |
| 1.0/800 <sup>*</sup> (2)      | 72(3)            | 0.2(1)           | 18(2)                          | 1.5(4) | 0.0(0) | 0.3(2) | 4(1)   | 2.5(8)            | 2.5(5)           | 91(0) |
| 1.0/900 <sup>cr</sup> (4)     | 74.9(6)          | 0.4(1)           | 14.8(2)                        | 2.1(1) | 0.1(0) | 0.4(1) | 1.5(1) | 1.5(1)            | 4.5(2)           | 96(1) |
| 1.3/900 <sup>a*</sup> (2)     | 74(1)            | 0.2(0)           | 15.0(2)                        | 1.6(4) | 0.0(0) | 0.2(0) | 1.5(2) | 2.1(0)            | 5.2(8)           | 97(1) |
| 1.3/900 <sup>b*</sup> (3)     | 74.2(4)          | 0.2(0)           | 14.6(3)                        | 1.3(1) | 0.0(0) | 0.3(1) | 1.2(1) | 2.7(1)            | 5.5(2)           | 98(0) |
| 1.3/950 <sup>*</sup> (5)      | 72(1)            | 0.5(1)           | 14.8(3)                        | 2.0(2) | 0.0(0) | 0.5(2) | 1.7(1) | 2.5(1)            | 5.6(2)           | 96(1) |
| 1.3/1100 (5)                  | 68.2(5)          | 0.8(0)           | 15.8(3)                        | 4.7(1) | 0.1(0) | 1.3(0) | 3.4(1) | 2.7(4)            | 3.0(1)           | 96(1) |
| 1.5/800 <sup>*</sup> (3)      | 74(2)            | 0.3(2)           | 16.1(5)                        | 1.4(4) | 0.0(0) | 0.6(5) | 1.4(2) | 1.7(2)            | 4.2(5)           | 91(1) |
| 1.5/800 <sup>cr</sup>         |                  |                  |                                |        |        |        |        |                   |                  |       |
| 1.9/900 <sup>*</sup> (8)      | 73(1)            | 0.3(1)           | 15.3(2)                        | 0.9(2) | 0.0(0) | 0.4(2) | 1.3(2) | 2.6(2)            | 5.6(2)           | 96(1) |
| 1.9/950 <sup>c*</sup> (5)     | 72.4(5)          | 0.3(2)           | 15.5(3)                        | 1.0(2) | 0.0(0) | 0.4(2) | 1.5(3) | 2.9(1)            | 5.9(2)           | 97(1) |
| 1.9/950 <sup>d#</sup> (6)     | 72.3(4)          | 0.4(1)           | 15.6(4)                        | 1.1(1) | 0.0(0) | 0.3(0) | 1.3(1) | 3.1(1)            | 5.8(1)           | 98(1) |
| 1.9/1100 (4)                  | 69.2(4)          | 0.6(1)           | 16.2(1)                        | 2.7(1) | 0.0(0) | 0.7(0) | 2.9(0) | 3.5(1)            | 4.2(1)           | 97(0) |
| <i>Fusão Hidratada</i>        |                  |                  |                                |        |        |        |        |                   |                  |       |
| 0.8/950 (9)                   | 70.0(3)          | 0.4(2)           | 15.5(2)                        | 3.8(3) | 0.1(1) | 1.0(1) | 3.5(1) | 3.0(1)            | 2.7(1)           | 95(1) |
| 0.8/1050 (9)                  | 68.3(3)          | 0.7(3)           | 15.0(2)                        | 5.0(2) | 0.1(1) | 2.1(0) | 3.5(1) | 2.8(1)            | 2.5(1)           | 96(1) |
| 1.3/950 (8)                   | 71.7(2)          | 0.6(1)           | 15.2(1)                        | 2.1(1) | 0.0(0) | 0.7(0) | 3.2(1) | 3.4(1)            | 3.0(1)           | 94(0) |
| 1.3/1050 (8)                  | 68.7(5)          | 0.6(3)           | 15.3(1)                        | 4.8(2) | 0.1(0) | 1.6(1) | 3.6(1) | 2.9(1)            | 2.4(1)           | 97(1) |
| 1.3/1100 (7)                  | 68.4(4)          | 0.6(3)           | 14.9(3)                        | 5.1(2) | 0.1(0) | 2.1(0) | 3.5(1) | 2.9(1)            | 2.3(1)           | 97(1) |
| 1.9/950 (8)                   | 72.6(5)          | 0.3(3)           | 15.6(1)                        | 1.0(1) | 0.0(0) | 0.4(0) | 2.2(1) | 4.4(2)            | 3.5(2)           | 96(1) |
| 1.9/1050 (9)                  | 71.6(3)          | 0.6(2)           | 14.6(2)                        | 2.7(1) | 0.0(0) | 0.9(1) | 3.0(1) | 3.5(1)            | 3.0(1)           | 98(0) |
| 1.9/1100 (9)                  | 70.4(4)          | 0.8(3)           | 14.4(2)                        | 3.8(2) | 0.1(0) | 1.4(0) | 3.3(1) | 3.3(1)            | 2.6(1)           | 97(1) |

Tabela IV.6 - Análises químicas WDS corrigidas dos vidros (líquidos) gerados por fusão experimental. Mesma notação das tabelas anteriores. Os valores apresentados foram normalizadas à 100 wt.% em uma base anidra, após corrigidos. A coluna [Total] indica o fechamento da análise antes da normalização. (cs) - Análise química realizada com o porta-amostras mantido à -60°C, não corrigida; (\*) - Fatores de correção: Na<sub>2</sub>O x 1.10, K<sub>2</sub>O x 1.08, SiO<sub>2</sub> x 0.99 e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> x 0.99; (#) - Fator de correção: Na<sub>2</sub>O x 1.05.

| Granada                       | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO     | MnO    | MgO     | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total  |
|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|---------|--------|---------|--------|-------------------|------------------|--------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                  |                                |         |        |         |        |                   |                  |        |
| 0.8/850 (6)                   | 38.6(9)          | 0.8(3)           | 19.8(5)                        | 28(1)   | 3(1)   | 4.9(3)  | 5.0(3) | N.A.              | N.A.             | 100(1) |
| 0.8/950 (9)                   | 38.3(9)          | 1(1)             | 20.9(4)                        | 26.1(5) | 1.5(1) | 8.0(3)  | 3.6(2) | N.A.              | N.A.             | 99(1)  |
| 1.0/800 (11)                  | 37.8(6)          | 0.5(2)           | 20.1(4)                        | 26.5(8) | 4.5(7) | 3.6(2)  | 6.5(6) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.0/900cr (5)                 | 38.7(6)          | 0.6(1)           | 21.1(4)                        | 26.3(4) | 2.0(1) | 7.7(2)  | 3.8(1) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.3/900 <sup>a</sup> (11)     | 38.8(7)          | 1.1(2)           | 20.3(6)                        | 26.2(7) | 1.4(6) | 5.7(5)  | 6.5(2) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.3/900 <sup>b</sup> (9)      | 38.5(4)          | 0.9(3)           | 20.8(6)                        | 26.7(5) | 1.1(4) | 5.5(4)  | 7.1(3) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.3/950 (12)                  | 38.6(6)          | 1.5(4)           | 20.1(3)                        | 26.3(5) | 1.3(1) | 7.0(3)  | 5.4(3) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.3/1100 (3)                  | 38.8(9)          | 0.9(3)           | 21.5(2)                        | 22.0(3) | 1.1(0) | 11.1(2) | 4.5(2) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.5/800 (5)                   | 38.3(5)          | 0.6(0)           | 20.5(4)                        | 24(1)   | 2(1)   | 3.3(2)  | 9.8(5) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 99(1)  |
| 1.5/800cr (5)                 | 38.5(6)          | 0.7(2)           | 21.0(3)                        | 24(1)   | 2(1)   | 3.9(3)  | 9.2(4) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.9/900 (9)                   | 38.4(4)          | 0.8(2)           | 20.8(3)                        | 25.0(6) | 1.2(5) | 5.2(6)  | 8.5(4) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(0) |
| 1.9/950 <sup>c</sup> (6)      | 38.0(5)          | 1.1(1)           | 20.6(4)                        | 25.1(8) | 1.1(2) | 6.7(5)  | 7.2(4) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.9/950 <sup>d</sup> (11)     | 38.2(6)          | 1.3(4)           | 20.1(5)                        | 23.9(3) | 1.0(3) | 7.2(5)  | 7.2(5) | 0.1(0)            | 0.1(0)           | 99(1)  |
| 1.9/1100 (10)                 | 38.4(9)          | 1.9(4)           | 20.7(6)                        | 21(1)   | 0.6(1) | 10.4(8) | 6.1(9) | 0.1(0)            | N.A.             | 99(1)  |
| <i>Fusão Hidratada</i>        |                  |                  |                                |         |        |         |        |                   |                  |        |
| 1.3/950 (6)                   | 38.2(2)          | 1.6(2)           | 20.5(3)                        | 23.6(8) | 1.0(2) | 7.7(6)  | 6.9(3) | 0.0(0)            | N.A.             | 100(0) |
| 1.9/950 (3)                   | 38.1(5)          | 1.7(1)           | 20.7(4)                        | 22.5(1) | 1.0(1) | 7.2(1)  | 8.7(3) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(0) |
| 1.9/1050 (3)                  | 38.9(3)          | 1.5(4)           | 20.5(5)                        | 21(1)   | 0.8(0) | 10.3(1) | 7.2(9) | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(0) |
| 1.9/1100 (5)                  | 39.9(5)          | 0.8(7)           | 22.0(9)                        | 19.7(6) | 0.7(1) | 12.4(2) | 5.0(4) | 0.1(1)            | 0.0(0)           | 101(1) |

Tabela IV.7 - Análises químicas WDS das granadas geradas por fusão experimental. Amostras listadas em termos da pressão e temperatura de síntese, juntamente com o número de pontos analíticos medidos. Ao lado de cada teor é apresentado o desvio padrão dos teores amostrados. Notação descrita na Tabela IV.2. N.A. - não analisado.

| Piroxênios                    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO     | MnO    | MgO     | CaO     | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total  |
|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|---------|--------|---------|---------|-------------------|------------------|--------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                  |                                |         |        |         |         |                   |                  |        |
| 0.8/850 (6)                   | 49(1)            | 0.2(2)           | 5(1)                           | 30.7(4) | 1.0(1) | 13.4(4) | 0.8(1)  | 0.0(0)            | N.d.             | 99(1)  |
| 0.8/950 (8)                   | 50(1)            | 0.5(2)           | 5(1)                           | 26.9(4) | 0.6(0) | 16.5(3) | 0.7(1)  | 0.0(0)            | N.d.             | 100(1) |
| 0.8/1050 (6)                  | 50(1)            | 0.3(2)           | 6(1)                           | 22.9(6) | 0.5(0) | 19.1(7) | 0.9(1)  | 0.0(0)            | N.A.             | 99(1)  |
| 1.0/900 <sub>cr</sub> (10)    | 49(1)            | 0.3(1)           | 6(1)                           | 26.4(4) | 0.9(1) | 16.2(5) | 0.6(1)  | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 99(0)  |
| 1.3/900 <sup>a</sup> (6)      | 50(1)            | 0.3(1)           | 4(1)                           | 28(1)   | 0.4(1) | 15.4(8) | 1.1(1)  | 0.1(0)            | N.d.             | 99(1)  |
| 1.3/950 (8)                   | 49(1)            | 0.5(3)           | 7(1)                           | 27(2)   | 0.5(1) | 15(2)   | 1.1(2)  | 0.1(1)            | N.d.             | 100(1) |
| 1.3/1100 (3)                  | 49(1)            | 0.4(1)           | 8(1)                           | 20.5(4) | 0.4(0) | 19.7(5) | 1.0(1)  | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 99(0)  |
| 1.9/900 (7)                   | 53(1)            | 0.6(2)           | 8(2)                           | 8(1)    | 0.0(0) | 10.1(7) | 17.5(8) | 2.7(4)            | 0.1(0)           | 100(1) |
| 1.9/950 <sup>c</sup> (5)      | 53(1)            | 0.7(3)           | 8(0)                           | 10(1)   | 0.1(0) | 10.6(6) | 14.9(8) | 2.3(1)            | 0.2(1)           | 100(0) |
| 1.9/950 <sup>d</sup> (9)      | 52(1)            | 0.8(4)           | 9(1)                           | 11(1)   | 0.1(0) | 10.0(3) | 14.6(3) | 2.6(1)            | 0.1(0)           | 99(1)  |
| <i>Fusão Hidratada</i>        |                  |                  |                                |         |        |         |         |                   |                  |        |
| 0.8/950 (4)                   | 50(1)            | 0.2(2)           | 4(0)                           | 23.6(8) | 0.6(1) | 19.3(9) | 1.0(1)  | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 99(0)  |
| 0.8/1050 (3)                  | 51(1)            | 0.2(0)           | 6(3)                           | 18.5(3) | 0.4(0) | 23.5(8) | 0.7(1)  | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.3/950 (3)                   | 49(1)            | 0.2(1)           | 6(0)                           | 24.6(5) | 0.5(1) | 18.5(3) | 1.1(2)  | 0.0(0)            | 0.1(0)           | 100(1) |
| 1.3/1050 (3)                  | 49(3)            | 0.3(3)           | 7(4)                           | 19.9(4) | 0.4(0) | 22(1)   | 1.0(1)  | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 100(1) |
| 1.3/1100 (6)                  | 52(1)            | 0.2(1)           | 5(1)                           | 17.3(4) | 0.4(1) | 24.2(2) | 0.7(1)  | 0.0(0)            | 0.0(0)           | 99(1)  |
| 1.9/950 (5)                   | 50(1)            | 1.0(1)           | 10(3)                          | 9.2(7)  | 0.1(0) | 10(2)   | 16.7(9) | 1.8(3)            | 0.1(1)           | 99(0)  |

Tabela IV.8 - Análises químicas WDS dos piroxênios gerados por fusão experimental. Amostras listadas em termos da pressão e temperatura de síntese, juntamente com o número de pontos analíticos medidos. Ao lado de cada teor é apresentado o desvio padrão dos teores amostrados. Notação descrita na Tabela IV.2. N.A. - não analisado; N.d. - não detectado.

| Óxidos                        | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO | MnO | MgO | CaO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total |
|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|-------------------|------------------|-------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                  |                                |     |     |     |     |                   |                  |       |
| 0.8/950 (3)                   |                  | 49               |                                | 49  |     | 2   |     |                   |                  | 100   |
| 1.0/900 cr                    |                  | 35               |                                | 65  |     |     |     |                   |                  | 100   |
| 1.9/900 (3)                   |                  | 98               |                                | 2   |     |     |     |                   |                  | 100   |
| 1.9/950 <sup>c</sup> (3)      |                  | 98               |                                | 2   |     |     |     |                   |                  | 100   |
| 1.9/950 <sup>d</sup> (6)      |                  | 97               |                                | 3   |     |     |     |                   |                  | 100   |
| <i>Fusão Hidratada</i>        |                  |                  |                                |     |     |     |     |                   |                  |       |
| 0.8/950 (3)                   |                  | 49               |                                | 48  |     | 3   |     |                   |                  | 100   |
| 0.8/1050 (5)                  |                  | 3                | 8                              | 85  |     | 4   |     |                   |                  | 100   |

Tabela IV.9 - Quantificação via WDS dos óxidos analisados nas amostras de fusão experimental. Teores normalizados à 100 wt.% incluindo apenas os componentes significativos (ver texto).

| Anfibólios                    | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO     | MnO    | MgO     | CaO    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Total |
|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|---------|--------|---------|--------|-------------------|------------------|-------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                  |                                |         |        |         |        |                   |                  |       |
| 1.0/800 (5)                   | 42(1)            | 1.0(6)           | 14(1)                          | 21.1(7) | 1.1(1) | 8.0(1)  | 7.2(4) | 1.8(2)            | 0.8(4)           | 97(1) |
| 1.3/900 <sup>b</sup> (12)     | 44(1)            | 1.7(1)           | 13(1)                          | 15(1)   | 0.2(1) | 11.1(5) | 9(1)   | 2.2(2)            | 1.3(2)           | 98(1) |

Tabela IV.10 - Análises químicas WDS dos anfibólios encontrados nos experimentos de fusão por desidratação. Amostras listadas em termos da pressão e temperatura de síntese, juntamente com o número de pontos analíticos medidos. Ao lado de cada teor é apresentado o desvio padrão dos teores amostrados. Notação descrita na Tabela IV.2.

# V. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Neste capítulo os resultados do estudo de petrologia experimental apresentado no Capítulo IV são discutidos. A ênfase desta discussão concentra-se principalmente em avaliar a auto-consistência e a representatividade destes resultados, visando delinear sua aplicação no contexto geológico no qual estão inseridos. Uma vez que o modelo de geração de magmas via fusão parcial envolve a produção de líquidos silicatados e de resíduos da fusão, a estrutura deste capítulo acompanha esta divisão conceitual. Portanto, estes dois componentes essenciais do modelo são tratados individualmente, com destaque às seguintes características.

## 1. O resíduo da fusão

- Características das fases presentes;
- Equilíbrio termodinâmico e o comportamento das fases em diagramas químicos;
- Comparação com a geologia local.

## 2. O líquido da fusão

- Sua composição química;
- Evolução, caracterizada em diagramas de equilíbrio;
- Comparação com a geologia local.

## 3. Comentários finais e conclusões

### V.1 O Resíduo da Fusão

A mineralogia do resíduo nos experimentos de fusão por desidratação mostrou-se sensível tanto à temperatura quanto à pressão aplicadas (Figura V.1). Além dos minerais inicialmente presentes no protólito, são produzidos

granada e piroxênios. A presença destas novas fases no resíduo passa a ser mais significativa em temperaturas superiores àquelas nas quais a biotita é completamente consumida (*cf.* Tabela 2 do Capítulo IV e Figura V.1). Observa-se que a pressão aplicada altera a mineralogia do resíduo de modo diferenciado. Na pressão de 0.8 GPa predomina a presença de plagioclásio e ortopiroxênio no resíduo, enquanto que a 1.9 GPa este passa a ser composto predominantemente por quartzo e granada. Por sua vez, na pressão intermediária de 1.3 GPa o resíduo não apresenta uma mineralogia majoritária, sendo encontrados teores semelhantes de quartzo, plagioclásio, granada e ortopiroxênio (Figura V.1). O comportamento observado nos experimentos de fusão hidratada reforça tais características. Nestas amostras nota-se uma maior estabilidade do plagioclásio e do ortopiroxênio a 0.8 GPa, enquanto que quartzo e granada dominam o resíduo produzido na pressão de 1.9 GPa (*cf.* Tabela 2 do Capítulo IV).

A mineralogia do resíduo produzido experimentalmente é compatível com aquela encontrada em terrenos granulíticos (Yardley, 1994; Winkler, 1979), o que era esperado em função das pressões e temperaturas utilizadas nos experimentos. A diferenciação mineralógica observada em termos da pressão aplicada é coerente com a divisão do fácies granulito proposta por Green e Ringwood (1967), com base em assembléias presentes em metabasitos (*cf.* Yardley, 1994). De acordo com esta divisão os granulitos de 'baixa pressão' registram a presença de piroxênios e plagioclásio; os de 'média pressão' já incluem a presença de granada e quartzo; e aqueles de 'alta pressão' tem sua mineralogia dominada pela presença de quartzo, granada e clinopiroxênio. Tais características podem ser observadas na Figura V.1, exceto pela coexistência de clino e ortopiroxênios.

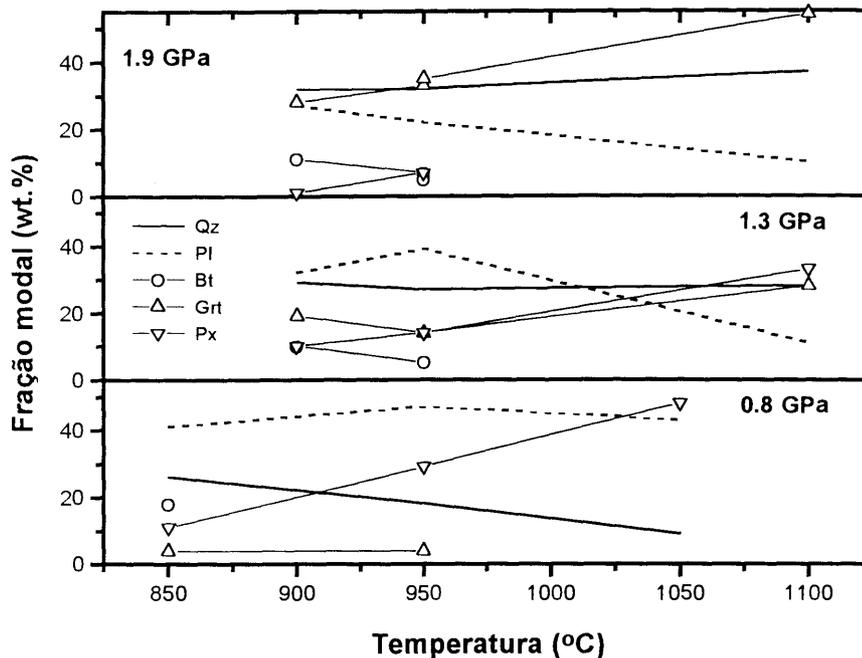


Figura V.1 - Fração modal do resíduo encontrado nos experimentos de fusão por desidratação.

## V.1.1 OS MINERAIS DO RESÍDUO

### V.1.1.1 Quartzo

As feições observadas em *CL* e o comportamento de sua fração modal (Figura V.1) indicam que o quartzo participa tanto na forma de reagente como de produto nas reações entre as fases sintetizadas. Mesmo com o número reduzido de experimentos ilustrados, a tendência indicada na Figura V.1 é de que o teor de quartzo deve aumentar com a pressão, no intervalo de temperaturas testado.

Dentre os estudos experimentais recentes apenas em Patiño e Beard (1996) nota-se a ocorrência de um efeito semelhante. Em seus experimentos com um biotita-gnaissé modelo enriquecido em FeO estes autores relatam um acréscimo na fração modal do quartzo (de 20 para 45%) com o aumento da pressão de 0.5 para 1.5 GPa, a T acima de 900°C. Os demais estudos de fusão experimental não demonstram diretamente a participação de quartzo como um produto de fusão, nem sua variação com a pressão. Também Vielzeuf e Montel (1994), ao estudar as

relações entre as fases obtidas a partir da fusão parcial de uma metagrauvaca natural entre 0.5 e 2.0 GPa, não conseguiram definir o comportamento da fração modal do quartzo com a pressão aplicada. Entretanto, ao interpretar a mineralogia encontrada em seus experimentos estes autores sugerem que uma das reações envolvidas no processo de fusão é tal que  $opx + pl \rightarrow grt + qz$ , com  $dP/dT > 0$ . A ocorrência de tal reação poderia explicar o comportamento do quartzo nas amostras sintetizadas neste estudo, além de estar perfeitamente de acordo com a evolução apresentada pela mineralogia do resíduo com a pressão (Figura V.1).

#### V.1.1.2 Plagioclásio

A presença do plagioclásio entre os resíduos de fusão é algo comum, sendo observado em todos os estudos de fusão por desidratação de rochas quartzo-feldspáticas recentes. (Skjerlie e Johnston, 1993; Vielzeuf e Montel, 1994; Gardien e outros, 1995; Patiño e Beard, 1995, 1996; Singh e Johannes, 1996b, Stevens e outros, 1997). Nos experimentos desta investigação, o plagioclásio é encontrado em teores que tendem a decrescer com o aumento da temperatura e da pressão (*cf.* Figura 2 do Capítulo IV e Figura V.1), especialmente nas amostras de fusão por desidratação. A composição do plagioclásio mostra certas características bem definidas, tais como

1. Um certo enriquecimento da razão  $CaO/Na_2O$  em seu núcleo, relativo ao valor do plagioclásio inicial (*cf.* Figura 7 do Capítulo IV), especialmente nas pressões mais baixas. Tal observação coincide com as de Gardien e outros (1995), Patiño e Beard (1996), Singh e Johannes (1996b) a respeito da composição dos plagioclásios em seus respectivos experimentos de fusão;

2. A presença incipiente de bordas recristalizadas a baixa pressão - 0.8 GPa, e geralmente enriquecidas em CaO (*cf.* Figura 13 do Capítulo III e Tabela 3 do Capítulo IV). Singh e Johannes (1996b) observam um comportamento semelhante em suas amostras processadas a  $T \geq 780^\circ C$  e abaixo de 1.0 GPa. Também Stevens e outros (1997) notam tal característica e indicam que este comportamento persiste até  $900^\circ C$ , em seus experimentos a 0.5 e 1.0 GPa;

3. No limite de alta pressão - 1.9 GPa, são encontradas bordas bem definidas (*cf.* Figura 6.B do Capítulo IV), com teores de  $K_2O$  ligeiramente superiores aos do núcleo e que tendem a diminuir com o aumento da temperatura (*cf.* Tabela 4 do Capítulo IV). É nesta pressão em que foram identificados os únicos cristais de feldspato alcalino desta investigação (*cf.* Figuras 6.B, 9 e 10 do Capítulo IV). Tais resultados concordam com a observação de Singh e Johannes (1996b) de que o aumento da pressão provoca um aumento no campo de estabilidade do akfs. Patiño e Beard (1996) reforçam tal indicação, embora assinalem que a presença de feldspato alcalino em seus experimentos é subordinada.

Dentre estas características, o comportamento químico do núcleo do plagioclásio merece atenção especial, uma vez que observa-se frequentemente na literatura que o núcleo dos cristais maiores apresenta uma composição química mais preservada, principalmente em condições de baixa temperatura (Skjerlie e Johnston, 1993; Gardien e outros, 1995; Patiño e Beard, 1995, 1996). A partir desta característica é inferida a participação incompleta do pl nas reações de fusão.

A participação do plagioclásio nas reações de fusão é essencial e, devido as suas propriedades cinéticas de reação, esta fase é determinante na obtenção de condições de equilíbrio nestes experimentos (Johannes, 1978; Baschek e Johannes, 1995; Johannes e Holtz, 1996). Assim, tendo em vista que o equilíbrio termodinâmico nas amostras deste estudo não foi demonstrado diretamente, são apresentadas a seguir algumas indicações de que o núcleo dos plagioclásios encontrados nos experimentos de fusão apresenta um grau de equilíbrio químico compatível com as condições experimentais testadas.

Quanto ao efeito do tamanho de grão

É tomada como base a determinação de Singh e Johannes (1996b) para o comportamento da reação de um cristal de plagioclásio ( $An_{45}$ ) envolto em uma mistura pulverizada de quartzo e biotita, a  $770^\circ C$  na pressão de 0.5 GPa durante 96 horas. Nota-se que o plagioclásio desenvolve um aumento progressivo em seu teor de An, na direção do núcleo para a borda do cristal, em resposta a

reação com esta mistura. De acordo com o resultado destes autores, observa-se uma variação máxima de 6% no teor de An (de An<sub>71</sub> para An<sub>75</sub>) ao longo da borda externa do cristal, numa extensão aproximada de 100 μm (cf. Figura 1.c de Singh e Johannes *op. cit.*). Isto sugere que até mesmo cristais de plagioclásio com um tamanho de grão de 45 μm (valor máximo do tamanho de grão utilizado neste estudo) devem ter reagido em toda sua extensão. Além disto, uma variação da ordem de 10% no teor de CaO em cristais com tamanho em torno de 20 μm representaria uma variação relativa de 0.5% no teor de CaO por micrômetro, ao longo do cristal. Isto também explica a uniformidade composicional mostrada pelos núcleos dos plagioclásios analisados, uma vez que as análises químicas desta fase não foram otimizadas para detectar tal variação.

Quanto a composição do plagioclásio inicial

É sabido que o diagrama de equilíbrio Ab-An prediz o enriquecimento na molécula An com o aumento da temperatura em plagioclásios. Além disto, a introdução de outros componentes neste sistema - p. ex. H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, reduz os valores da temperatura na qual a reação se processa, sem que tal propriedade se altere (Deer e outros, 1992; Johannes e Holtz, 1996). Assim, espera-se que pl ricos em sua componente Ab tornem-se progressivamente mais cálcicos com o aumento da temperatura a qual são submetidos. Entretanto, como demonstra a investigação de Johannes (1978) no sistema (Qz-)Ab-An-H<sub>2</sub>O à pressão de 0.5 GPa, em temperaturas abaixo de 800°C o tempo necessário para que tal reação se complete em laboratório pode ser impraticavelmente longo, dependendo da composição do pl inicial. Por exemplo, este autor observa que a 900°C plagioclásios com composição inicial An<sub>≥40</sub> se aproximam de sua composição de equilíbrio em experimentos com 180 horas de duração, enquanto que experimentos com a mesma duração não são suficientes para equilibrar composições iniciais com An<sub>≤30</sub> (cf. Figura 2 de Johannes *op.cit.*). Estes resultados sugerem que o teor moderadamente elevado de CaO no plagioclásio inicial deste estudo (An<sub>41</sub>) atua no sentido de favorecer seu equilíbrio químico, especialmente nas condições em que foram processadas as amostras de fusão. Apenas no experimento realizado a 1.3 GPa e 900°C por apenas 72 horas é provável que tal condição não se verifique.

### A composição dos plagioclásios nos experimentos de cristalização

A composição do plagioclásio presente nos experimentos de cristalização é próxima daquela encontrada no núcleo de cristais sintetizados em condições de pressão e temperatura semelhantes. Isto pode ser verificado pela composição obtida nos experimentos de fusão ( $\text{Or}_2\text{Ab}_{56}\text{An}_{41}$ ) e cristalização ( $\text{Or}_6\text{Ab}_{58}\text{An}_{37}$ ) à pressão de 1.5 GPa e 800°C (cf. Tabela 3 do Capítulo IV). Esta característica reforça a indicação de que os plagioclásios produzidos nos experimentos de fusão encontram-se satisfatoriamente equilibrados.

Ainda que não demonstrem o equilíbrio do pl, as indicações acima sugerem que nas condições testadas o núcleo do plagioclásio encontra-se satisfatoriamente equilibrado com as demais fases observadas, principalmente nos experimentos a  $T \geq 900^\circ\text{C}$ . O enriquecimento em CaO (item 1) é compatível com o comportamento esperado para esta fase. Entretanto, é provável que a duração de alguns experimentos não tenha sido suficiente para equilibrar completamente o pl. Neste caso, o equilíbrio incompleto do pl deve produzir líquidos com teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  inferior ao que seria produzido caso esta fase tivesse equilibrado adequadamente.

Por outro lado, o comportamento descrito nos itens 2 a 3 acima é coerente com o mecanismo de formação do feldspato alcalino proposto por Carrington e Watt (1995). Segundo estes autores, o feldspato alcalino pode participar como reagente ou produto das reações de fusão, dependendo dos valores da razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  do líquido e da biotita coexistentes. O akfs participa como reagente quando o líquido apresenta uma razão  $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  menor que aquela da biotita, caso contrário ele será um dos produtos destas reações. Com base nas estimativas apresentadas na Tabela V.1, nota-se que na pressão de 0.8 GPa a produção de akfs não é esperada, enquanto que esta fase deve ser formada nas pressões de 1.3 e 1.9 GPa. Os teores de  $\text{H}_2\text{O}$  no líquido da fusão listados na Tabela V.1 foram obtidos a partir dos dados experimentais de Johannes e Holtz (1996), para o teor mínimo de  $\text{H}_2\text{O}$  em fusões no sistema haplogranítico - Qz-Ab-Or. Para a biotita foi estimado um intervalo de teores de  $\text{H}_2\text{O}$  a partir do valor esperado de íons

OH em sua fórmula química (4OH na base 24O) e pela diferença de sua análise química, em peso. As razões H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O assim obtidas foram

| P<br>(GPa)       | Líquido                                 |                            |                                   | Biotita                                 |   |                            |                                   |
|------------------|---|----------------------------|-----------------------------------|---|---|----------------------------|-----------------------------------|
|                  | H <sub>2</sub> O <sup>*</sup><br>(wt.%) | K <sub>2</sub> O<br>(wt.%) | H <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O <sup>a</sup><br>(wt.%) | H <sub>2</sub> O <sup>b</sup><br>(wt.%) | K <sub>2</sub> O<br>(wt.%) | H <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O |
| 0.8 <sup>†</sup> | 1.5                                     | 4.6                        | 0.33                              | 3.9                                     | 6                                       | 8.4                        | 0.47-0.71                         |
| 1.3              | 3.5                                     | 5.6                        | 0.63                              | 4.1                                     | 5                                       | 9.3                        | 0.44-0.54                         |
| 1.9              | 4.0                                     | 5.9                        | 0.68                              | 4.1                                     | 5                                       | 9.9                        | 0.41-0.51                         |

Tabela V.1 - Estimativa da razão H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O para o líquido e biotita coexistentes à temperatura de 950°C, em função da pressão aplicada. (†) T = 850°C. (ˆ) Valores extrapolados de Johannes e Holtz (1996b); (ª) Impondo 4 íons OH na fórmula química, base 24O; (º) Estimado por diferença, dos teores dos óxidos em peso.

Portanto, as feições observadas nas bordas do plagioclásio são coerentes com o comportamento esperado para a formação do akfs. No limite de baixa pressão (item 2) o enriquecimento de CaO das bordas do pl deve refletir o efeito provocado pelo aumento da temperatura. Por outro lado, nas pressões mais elevadas a produção de akfs é favorecida. Entretanto, é provável que a presença restrita de grãos isolados de akfs deva-se a acomodação da molécula de Or na estrutura do plagioclásio. Neste sentido, as bordas de pl enriquecidas em K<sub>2</sub>O (item 3) seriam a única indicação da formação desta fase na maioria das amostras produzidas a 1.3 e 1.9 GPa. A presença de cristais de akfs isolados observados à pressão de 1.9 GPa indica que nesta condição o teor de Or na estrutura do plagioclásio deve ter saturado, possibilitando a cristalização de grãos individuais. Esta interpretação concorda com a observação de Litvinovsky e outros (1997) sobre a formação de 'feldspatos ternários' - plagioclásios com Or em torno de 10 a 20%, em seus experimentos nas pressões de 1.5, 2.0 e 2.5 GPa.

### V.1.1.3 Granada

A granada é encontrada em todo o intervalo de pressão testado, sendo formada em frações que aumentam com a pressão aplicada (Figura V.1). De acordo com os resultados de Singh e Johannes (1996b) o limite inferior de pressão no qual a granada é formada depende da composição do protólito utilizado. Estes autores, ao aumentar a razão FeO/MgO de um tonalito modelo, observam que a granada forma-se progressivamente a pressões mais baixas, tendo sido encontrada na pressão de 0.8 GPa nos experimentos realizados a partir da composição inicial mais enriquecida em FeO. A presença de granadas em experimentos de fusão de rochas quartzo-feldspáticas já foi observada ocorrendo a uma pressão tão baixa quanto 0.5 GPa (Vielzeuf e Montel, 1994; Patiño e Beard, 1996).

O aumento na fração de granada com a pressão também mostra-se de acordo com a reação  $opx + pl \rightarrow grt + qz$ , associada a formação do quartzo. Assim como sua fração modal, o teor de CaO das granadas também tende a aumentar com a pressão aplicada (cf. Figura 11 do Capítulo IV). Novamente esta feição mostra-se de acordo com a reação acima que, de acordo com Vielzeuf e Montel (1994), produz granadas ricas na componente grossulária com o aumento da pressão. Este resultado também concorda com a observação de Patiño e Beard (1996) de que as *'granadas que coexistem com opx são menos cálcicas do que aquelas formadas a mais alta pressão e/ou mais baixa temperatura e que não coexistem com opx'*, como é o caso das granadas presentes a 1.5 GPa e 800°C.

Por sua vez, o aumento da temperatura faz com que a granada apresente uma razão FeO/MgO decrescente, em todas as pressões testadas (cf. Figura 11 do Capítulo IV). Além disto, nos experimentos de fusão por desidratação à pressão de 1.9 GPa observa-se que a granada é encontrada em frações crescentes com o aumento da temperatura (Figura V.1). Nestas condições a granada coexiste com teores de líquido próximos a 60% (em peso) na temperatura de 1100°C, como mostra a Tabela 2 do Capítulo IV. Os experimentos de fusão hidratada, a esta mesma pressão, indicam que acima deste teor de líquido a fração de granada tende a diminuir com o aumento da temperatura (cf. Tabela 2 do Capítulo IV).

Os resultados obtidos mostram que a granada é um dos produtos de fusão que pode coexistir com teores de líquido da ordem de 60% (em peso), sendo formada a uma pressão tão baixa quanto 0.8 GPa. A participação da granada no resíduo aumenta com a pressão aplicada. O aumento da pressão tende a favorecer o incremento de sua componente Grossulária, enquanto que o aumento da temperatura a enriquece em seu componente Piropo.

#### **V.1.1.4 Piroxênios**

Os piroxênios produzidos apresentam teores distintos de CaO em função da pressão aplicada. Aqueles encontrados a 0.8, 1.0 e 1.3 GPa apresentam teores subordinados de CaO, sendo denominados genericamente de ortopiroxênios. Na pressão de 1.9 GPa os piroxênios apresentam-se enriquecidos em CaO, de tal modo que são referidos como clinopiroxênios (ver Figura 11 do Capítulo IV). Em nenhum dos experimentos realizados estas duas fases foram observadas coexistindo.

A ocorrência de ortopiroxênios em experimentos de fusão de rochas quartzo-feldspáticas é comum. Esta fase se forma nas pressões mais baixas, sendo observados a partir de 0.2 GPa em temperaturas acima de 800°C (Vielzeuf e Montel, 1994; Patiño e Beard, 1995; Singh e Johannes, 1996b). Entretanto, a dispersão dos resultados encontrados na literatura sugere que a composição do protólito desempenha um papel importante na pressão em que ocorre a transição opx-cpx. De um modo geral, a fração dos piroxênios produzidos diminui com a pressão aplicada (Figura V.1). O aumento da temperatura diminui a razão FeO/MgO dos ortopiroxênios, nas pressões de 0.8 e 1.3 GPa. Outra característica apresentada pelos ortopiroxênios sintetizados é o seu elevado teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf. Tabela 7 do Capítulo IV), o que também é verificado em várias investigações experimentais (Skjerlie e Johnston, 1993; Gardien e outros, 1995; Patiño e Beard, 1995, 1996). Tal característica é coerente com os teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elevados observados em ortopiroxênios de rochas da fácies granulito (Winkler, 1979).

### V.1.1.5 Biotita

O intervalo composicional das biotitas presentes nos experimentos de fusão por desidratação é semelhante àquele observado em estudos similares e está de acordo com a composição encontrada em biotitas naturais (Deer e outros, 1992). Além disto, observa-se que as biotitas deste estudo coexistem com frações significativas de líquido (de 20 a 30% em peso, *cf.* Tabela 2 do Capítulo IV), em temperaturas progressivamente crescentes com o aumento da pressão.

Investigações realizadas a partir de protólitos similares mostram que o aumento da estabilidade da biotita pode ser associado a certas características químicas, tais como o aumento da razão  $X_{Mg}$  e do teor de Ti na biotita com a temperatura (Patiño e Beard, 1995, 1996; Singh e Johannes, 1996; Steven e outros, 1997). Em alguns casos também é observado o aumento do teor de F da biotita nestas condições (Skjerlie e Johnston, 1993; Patiño e Beard, *op. cit.*). Recentemente, Steven e outros (*op. cit.*) mostraram que o  $TiO_2$  presente na biotita de uma metagrauvaca modelo pode estender sua presença na fusão em até 80°C, comparado ao intervalo de fusão obtido a partir de biotitas sem  $TiO_2$ . Estes autores sugerem que o aumento da concentração de Ti na biotita é o responsável por sua estabilização e propõem que isto ocorra por meio de uma reação de troca direta, induzida por vacâncias, entre Al e Ti presentes nos sítios octaédricos da biotita. Dymek (1983), estudando biotitas encontradas em terrenos gnáissicos de alto grau, também indica que um mecanismo de substituição envolvendo vacâncias é o que melhor explica as características químicas apresentadas pelos minerais estudados.

As biotitas sintetizadas neste estudo apresentam pelo menos duas das características acima, uma vez que o teor de F nestas biotitas não foi analisado<sup>1</sup>. Uma é o enriquecimento da razão  $X_{Mg}$ , tanto em função de P como de T (Figura V.2.A e B) e outra é a correlação entre os teores de  $Al(vi) + Ti^2$  contra  $Fe + Mg$  (Figura V.2.C). Nestas figuras os valores são apresentados em termos do

---

<sup>1</sup> Estima-se que seu teor seja comparável ao encontrado na biotita da rocha inicial, da ordem de 0.3 wt. %.

<sup>2</sup> Assumindo que todo o Ti presente ocupa posições octaédricas, enquanto que o teor de alumínio com coordenação octaédrica -  $Al(vi)$ , é dado pela diferença  $Al(vi) = Al - (8 - Si)$ .

número de íons na fórmula química da biotita, base 22O. É importante ressaltar que na Figura V.2.C encontram-se representadas todas as biotitas sintetizadas neste estudo, independente das condições de temperatura e pressão utilizadas. A inclinação da reta nesta figura depende do procedimento de normalização utilizado no cálculo da fórmula química, porém a linearidade observada entre  $Al(vi) + Ti$  contra  $Fe + Mg$  é sempre mantida.

Desta forma, as biotitas obtidas a partir do protólito utilizado apresentam uma evolução química compatível com aquela associada ao aumento de sua estabilidade térmica, em condições de P e T semelhantes. Este fato justifica a presença da biotita na mineralogia do resíduo em um amplo intervalo de pressão e temperatura. Tal fase pode coexistir com frações consideráveis do líquido gerado, que pode chegar a valores de até 30% (em peso).

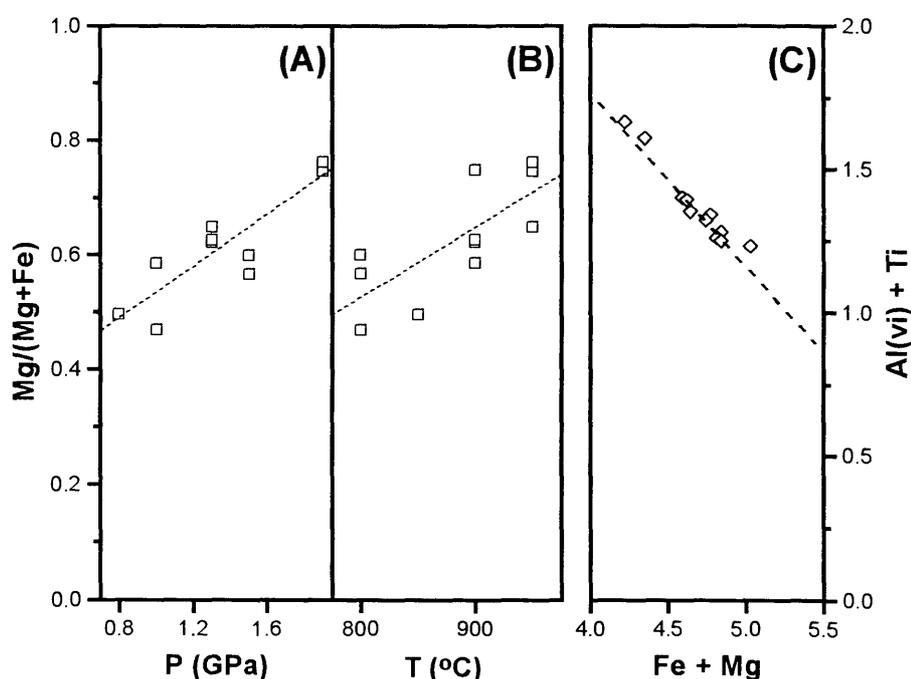


Figura V.2 - Características químicas das biotitas presentes nas amostras de fusão por desidratação. Valores calculados a partir do número de íons na fórmula química da biotita, base 22O. (A) Amostras agrupadas por pressão aplicada; (B) Amostras agrupadas por T; (C) Todas as amostras produzidas.

#### **V.1.1.6 Óxidos**

O tamanho reduzido desta fase impediu sua caracterização adequada em todas as amostras. Ainda assim, sempre que analisados, os óxidos encontrados nas amostras de fusão mostraram uma composição a base de Fe-Ti. Nos óxidos formados à pressão de 1.9 GPa o teor de  $\text{TiO}_2$  tende a ser dominante (cf. Tabela 9 do Capítulo IV). Esta composição dos óxidos formados está de acordo com a indicação de Stevens e outros (1997) de que a fusão de uma assembléia como a utilizada neste estudo, contendo biotitas titaníferas, provoca a formação de uma nova fase rica em Ti, além da biotita.

#### **V.1.1.7 Anfibólios**

A participação do anfibólio nos experimentos de fusão não pôde ser definida, uma vez que este foi encontrado em apenas 2 experimentos de fusão por desidratação. Em ambos ele aparece substituindo o piroxênio, em teores inferiores a 10% (em peso). Apenas Singh e Johannes (1996b) relatam a '*presença esporádica em ocorrência e em número reduzido*' de anfibólios em seus experimentos de fusão. Nas demais investigações experimentais a sua identificação pode ser associada ao fato deste mineral estar presente na rocha inicial (Rutter e Wyllie, 1988; Skjerlie e Johnston, 1993; Patiño e Beard, 1995).

#### **V.1.1.8 Conclusões**

- O quartzo participa como reagente e produto durante a fusão por desidratação do protólito testado;
- Os plagioclásios encontrados mostram-se satisfatoriamente equilibrados, para as condições experimentais empregadas. O aumento da pressão favorece a formação de akfs;
- A granada está presente no resíduo da fusão, de modo subordinado à pressão de 0.8 GPa e com sua participação aumentando com a pressão aplicada. O aumento da pressão produz granadas ricas no componente Grossulária, enquanto que temperaturas crescentes a enriquecem em seu componente Piropo;

- Ortopiroxênios dominam a composição do resíduo na pressão de 0.8 GPa. Clinopiroxênios são encontrados de maneira subordinada apenas na pressão de 1.9 GPa e  $T \leq 950^\circ\text{C}$ . Estas duas fases não foram observadas coexistindo em uma única amostra. Os dois piroxênios apresentam teores consideráveis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- As biotitas apresentam uma evolução química compatível com aquela associada ao aumento de sua estabilidade térmica. Esta fase pode coexistir com teores elevados de líquido.
- Óxidos de Fe-Ti compõem a mineralogia acessória observada.

## V.1.2 EQUILÍBRIO QUÍMICO

### V.1.2.1 Particionamento de elementos maiores

O cálculo do particionamento de elementos entre minerais coexistentes é aplicado em geotermobarometria com o objetivo de estabelecer uma relação entre a composição química destes minerais e a P e/ou T de formação da rocha onde eles se encontram. No contexto deste estudo tal ordem é invertida, de forma que o particionamento de elementos maiores entre minerais é usado como uma ferramenta auxiliar, na tentativa de demonstrar que os experimentos realizados a uma dada P e T reproduzem satisfatoriamente condições de equilíbrio entre as fases formadas. Assim, é discutido a seguir o particionamento de Fe-Mg entre as fases presentes nas amostras de fusão deste estudo. Justifica-se tal escolha considerando que: (1) Tanto Fe como Mg participam da composição da maioria das fases encontradas nos experimentos de fusão; (2) O particionamento de Fe-Mg entre fases máficas está bem documentado, tanto a partir de estudos com assembléias naturais (Saxena, 1968a,b; Thompson, 1976) como de experimentos em laboratório (Green, 1977; Ferry e Spear, 1978; Saxena, 1979); (3) Há a possibilidade da perda de Fe no arranjo experimental, provocada pela reação com o material da cápsula (ver Capítulo II e Apêndice II).

## Granada-Biotita

O particionamento de Fe-Mg entre o par grt-bt nas amostras de fusão por desidratação é ilustrado na Figura V.3. Nesta mesma figura são ilustradas as extrapolações dos geotermômetros de Ferry e Spear (1978) e de Indares e Martignole (1985). O primeiro leva em conta apenas o efeito da troca ideal entre Fe-Mg e sua dependência com T, enquanto que o segundo propõe dois procedimentos distintos para incluir a contribuição de elementos como Ca na granada e Al e Ti na biotita. A região assinalada na figura representa o intervalo dos valores de Kd previstos pelos dois modelos de Indares e Martignole (*op. cit.*) extrapolados para as pressões e temperaturas em questão. Na Figura V.3 nota-se que o coeficiente de partição  $Kd_{Fe/Mg}$  entre granada-biotita no limite de baixa temperatura, calculado levando em conta a contribuição do Ca, Al e  $Ti^3$  nestas fases, aproxima-se dos valores esperados. Apenas no experimento conduzido a 1.0 GPa e 800°C esta comparação difere de forma acentuada. Tal comportamento é associado ao fato de que somente nesta condição experimental a granada sintetizada apresenta teores de Espessartina que chegam a 10%. Nas temperaturas mais elevadas,  $T \geq 900^\circ C$ , o desvio entre os resultados obtidos e aqueles previstos é maior, na medida em que a pressão aplicada aumenta. Esta diferença pode estar associada a incerteza na extrapolação dos resultados de ambos os modelos, tendo em vista o uso de condições de temperatura e pressão muito acima daquelas nas quais ambos foram desenvolvidos. Portanto, em função dos resultados obtidos para os pares grt-bt sintetizados a  $T < 900^\circ C$ , conclui-se que o particionamento mostrado por estas fases concorda adequadamente com a previsão dos geobarômetros de Ferry e Spear (*op. cit.*) e Indares e Martignole (*op. cit.*). Sugere-se que a diferença entre os valores obtidos para  $T \geq 900^\circ C$  e  $P \geq 1.3$  GPa deve-se a extrapolação indevida dos valores de T e P destes modelos.

---

<sup>3</sup> A variação do coeficiente de partição introduzida pelo procedimento de cálculo dos teores de Al(vi) na biotita não é o suficiente para alterar o comportamento ilustrado na Figura V.3.

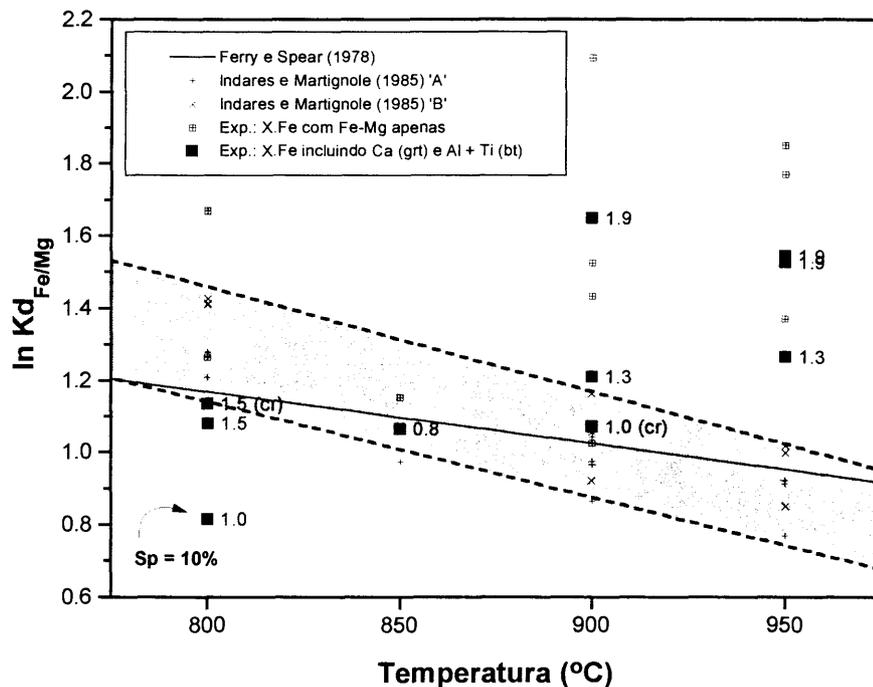


Figura V.3 - Coeficiente de partição Fe-Mg ( $Kd_{Fe/Mg}$ ) entre pares granada-biotita presentes nos experimentos de fusão por desidratação. Os números ao lado dos dados experimentais indicam a pressão de trabalho, em GPa.

### Granada-Ortopiroxênio

Os valores de  $Kd_{Fe/Mg}$  entre os cristais de grt-opx sintetizados em diferentes condições de P e T nesta investigação apresentam um valor médio de  $2.2 \pm 0.2$ . Os resultados encontrados na literatura mostram uma certa divergência no comportamento do coeficiente de partição Fe-Mg entre granadas enriquecidas em FeO e ortopiroxênios, de acordo com a descrição feita por Deer e outros (1982). Porém, estes autores indicam que o coeficiente de partição Fe-Mg entre estes minerais é próximo a 2.2 - 2.6, citando os valores obtidos por Saxena (1968a) a partir de pares granada-ortopiroxênio encontrados em terrenos granulíticos. Deste modo, os valores de Kd obtidos mostram-se concordantes com aqueles observados em terrenos naturais que foram sujeitos a condições de P e T equivalentes as de tais experimentos.

### Granada-Clinopiroxênio

Também o coeficiente de partição de Fe-Mg entre pares grt-cpx foi avaliado. Tais minerais coexistem em apenas 4 condições experimentais à pressão de 1.9 GPa, para as quais obteve-se  $Kd_{Fe/Mg} = 4.7 \pm 1.0$ . A média dos valores do coeficiente de partição granada-clinopiroxênio encontrados em terrenos de fácies granulito é de  $6.9 \pm 2.1$ , de acordo com os dados da Tabela 1 de Saxena (1968b). Enquanto isto, o coeficiente de partição médio obtido a partir do geotermômetro de Saxena (1979) é de  $4.2 \pm 0.7$ , quando utilizados os valores de P e T e as composições das fases produzidas nestes experimentos. A concordância entre os valores obtidos sugere mais uma vez que os valores obtidos nos experimentos de fusão são compatíveis com aqueles previstos a partir de assembléias naturais.

### Granada-Líquido

Por último, o fracionamento Fe-Mg entre a granada e o líquido. Tal avaliação é necessária pois o líquido representa uma parcela significativa do teor de Fe e Mg do sistema, ainda que não faça parte do resíduo. A Figura V.4.B resume os resultados obtidos a partir dos experimentos de fusão por desidratação. Os dados à pressão de 1.9 GPa mostram claramente que o valor de  $\ln(Kd)$  tende a mudar de sinal com o aumento da temperatura. Tal efeito deve-se a mudança nos valores relativos da razão  $X_{Fe}$  na granada e no líquido, como mostra a Figura V.4.A. A esta pressão observa-se que na temperatura mais baixa há uma tendência de que  $X_{Fe}^{Grt} > X_{Fe}^L$  e que o aumento da temperatura provoca a inversão destes valores. Green (1977) observa um comportamento semelhante ao estudar o particionamento de Fe-Mg entre granada e líquido, em um sistema pelítico modelo. Este autor nota que o coeficiente de partição grt-L '*depende principalmente da temperatura, com uma fraca dependência com a pressão*'. Além disto, ele nota que  $Kd > 1$  para  $T < 950^\circ\text{C}$ , enquanto que tais valores tornam-se progressivamente menores que 1 com o aumento da temperatura acima de  $950^\circ\text{C}$ . Por outro lado, Le Breton e Thompson (1988) ao estudar a fusão por desidratação de biotitas em um metapelito modelo, à pressão de 1.0 GPa e  $T \leq 850^\circ\text{C}$ , notam que  $X_{Fe}^{Grt} > X_{Fe}^L > X_{Fe}^{Bt}$ . Considerando o intervalo de temperatura investigado por estes autores e também a

observação feita por Green (*op. cit.*), salienta-se que os comportamentos ilustrados na Figura V.4 concordam satisfatoriamente com os resultados destes dois trabalhos.

O número reduzido de pontos experimentais dificulta a confirmação desta tendência nas pressões mais baixas. Especialmente à pressão de 1.3 GPa, na qual a contribuição da amostra processada a 900°C deve ser considerada com cautela, devido a sua duração reduzida (*cf.* discussão no Capítulo II). Apesar disto, é possível notar que em todas as pressões testadas a temperatura na qual ocorre a inversão nos valores de  $X_{Fe}$  entre granada e líquido coincide com aquela na qual a biotita deixa de ser estável. Salienta-se também que nos experimentos de Green (1977) os protólitos por ele utilizados encontravam-se na forma de vidro, enquanto que em todo o intervalo de temperatura testado por Le Breton e Thompson (1988) estes autores relatam a coexistência de biotita e granada. Desta maneira a observação feita a respeito da condição na qual ocorre a inversão nos valores de  $X_{Fe}$  também concorda com os resultados de ambos experimentos da literatura, levando em conta suas características individuais.

#### A presença da cápsula

Para finalizar, é necessário avaliar o efeito da perda de Fe nos comportamentos acima descritos. Em primeiro lugar, nota-se que o parâmetro de referência utilizado para medir a variação percentual do ferro (ver Apêndice II), quando aplicado às amostras de fusão por desidratação, ficou restrito a valores inferiores a 3%. A única exceção é a amostra processada a 0.8 GPa e 1050°C que apresentou uma perda de 5% (*cf.* valores da Tabela 2 do Apêndice II). Tal diferença não deve ser suficiente para provocar a ausência da granada nesta amostra, uma vez que esta fase também não foi observada nos experimentos de fusão hidratada realizados a esta mesma pressão e que apresentaram valores igualmente reduzidos para a perda de Fe, como mostra a Tabela 2 do Apêndice II. Outrossim, é possível notar nesta tabela que existe uma tendência crescente para a perda de ferro com o aumento da temperatura, em todas as pressões testadas. Porém, de acordo com Stern e Wyllie (1975) o efeito da perda de ferro deveria provocar um efeito oposto ao ilustrado na Figura V.4.A. Estes autores mostram que o aumento da duração de

seus experimentos provoca um ligeiro aumento da razão  $X_{Fe}$  na granada e uma diminuição desta razão no clinopiroxênio, quando ambas coexistem com teores de 70% de líquido, a 1000°C. Nesta condição a razão  $X_{Fe}$  do líquido também diminui. Já a uma temperatura mais elevada, o teor de líquido é maior e a variação da razão  $X_{Fe}$  mais acentuada. Exceto para a granada, na qual esta razão pouco varia. Portanto, mesmo que nos experimentos deste estudo tenha ocorrido uma perda de ferro para a cápsula, estima-se que tal efeito não deve ter sido o bastante para modificar o particionamento de Fe-Mg entre as fases presentes.

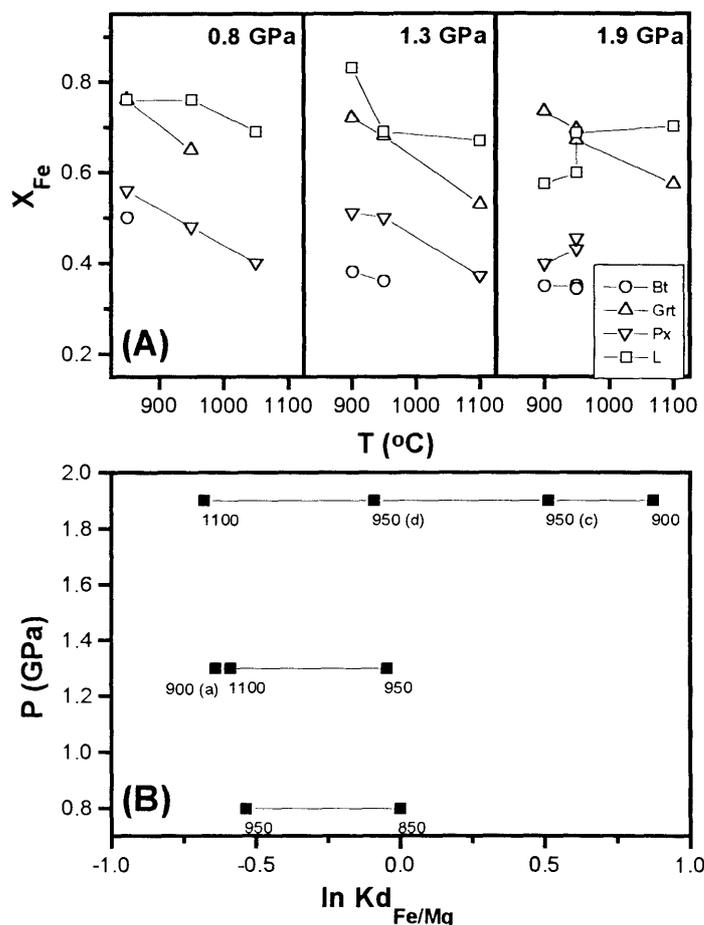


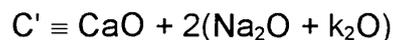
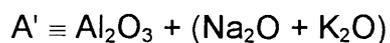
Figura V.4 - Particionamento Fe-Mg em função da temperatura e pressão, nos experimentos de fusão por desidratação. **(A)** Variação da razão molar  $X_{Fe} = FeO/(FeO + MgO)$  em função da temperatura para as fases máficas e o líquido. **(B)** Diagrama Pressão vs. Coeficiente de partição Fe-Mg entre granada e líquido. Os números junto aos dados experimentais indicam a temperatura aplicada, em °C.

### V.1.2.2 Diagramas químicos

O uso de diagramas químicos de equilíbrio nesta discussão é conveniente para sintetizar o comportamento químico das fases sintetizadas nos experimentos de fusão, em termos da pressão e/ou temperatura aplicadas. Além disto, o emprego de diagramas bem estabelecidos facilita a comparação com resultados observados em assembléias naturais.

#### V.1.2.2.1 ACF

O diagrama ACF empregado adota uma correção de cálculo para poder incluir a biotita, o feldspato potássico (e a muscovita) em sua representação (cf. Le Breton e Thompson, 1988). Esta correção é feita de tal forma que a posição ocupada pelos demais minerais de interesse não é alterada. Os parâmetros de cálculo adotado foram



A Figura V.5 abaixo ilustra o campo ocupado pelos minerais sintetizados nos experimentos de fusão. Como pode ser observado, a variação composicional das fases não provoca uma dispersão elevada nas posições ocupadas. Apenas o enriquecimento em CaO das granadas obtidas a 1.9 GPa pode ser verificado pela extensão do seu campo ao longo da composição  $A' = 0.24$ . Os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  encontrados nos piroxênios são os responsáveis pela modificação do campo normalmente ocupado por estes minerais. No caso dos clinopiroxênios o seu teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  também contribui para este efeito.

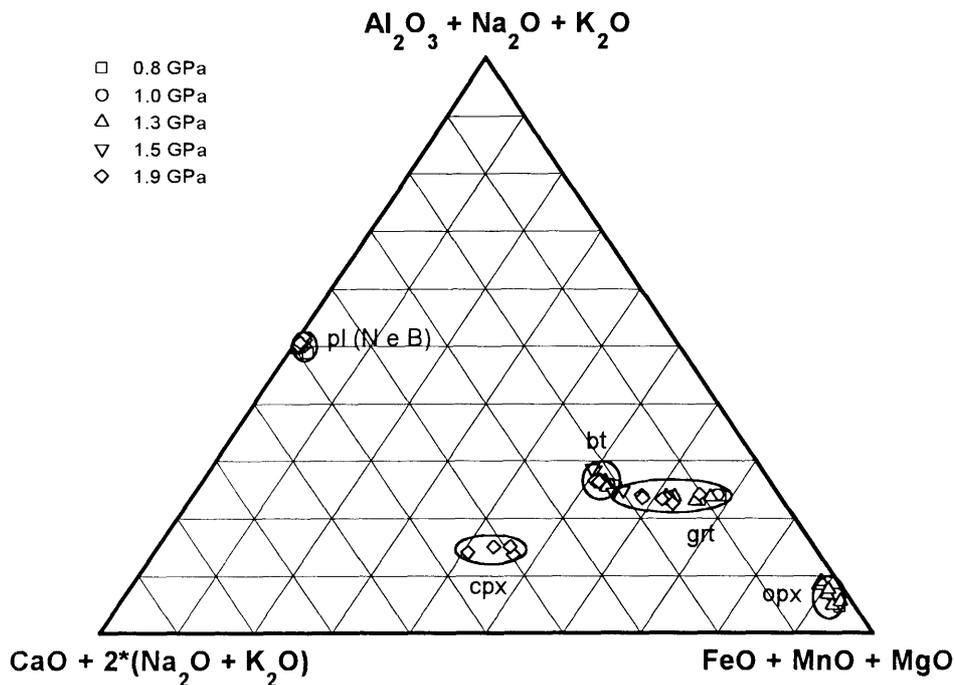


Figura V.5 - Diagrama ACF modificado, ilustrando a posição dos minerais coexistentes com os líquidos de fusão. Assume-se qz em excesso.

#### V.1.2.2.2 AFM

O diagrama AFM utilizado é aquele sugerido por Winkler (1979). Ele é adequado para representar as fases encontradas em rochas metamórficas de alto grau que apresentam um intervalo composicional mais amplo que o de metapelitos. Tal diagrama é especialmente útil na representação de granulitos, podendo ser usado quando plagioclásio, quartzo, feldspato potássico e magnetita/ilmenita são comuns às rochas representadas. Os parâmetros de cálculo são os seguintes

$$A' \equiv Al_2O_3 - (CaO + Na_2O + K_2O)$$

$$F' \equiv FeO - TiO_2$$

$$M \equiv MgO$$

As posições ocupadas pela granada, ortopiroxênio e biotita neste diagrama estão representadas na Figura V.6. Como esperado, os efeitos da pressão e temperatura sobre a razão Fe/Mg nestes minerais estão bem caracterizados por este diagrama. O campo ocupado pelo ortopiroxênio mostra-se alongado, ao longo

do valor  $A'= 0.05$ , em resposta ao efeito da temperatura apenas. Já no campo ocupado pela biotita, ao longo da composição  $A'= 0.10$ , não é possível definir nenhum efeito da temperatura. O alongamento deste campo resulta apenas da variação na pressão aplicada. Em ambos os casos, o aumento do respectivo parâmetro intensivo reflete-se na evolução das composições na direção do vértice M, ao longo da linha  $A'=$  constante. A granada por sua vez apresenta um comportamento diferenciado, devido ao aumento de seu teor de CaO com a pressão e de sua razão MgO/FeO com a temperatura. O resultado final é que a composição das granadas evolui com o aumento da temperatura ao longo de uma direção  $A'/M \sim$  constante, tenuamente diferenciável em termos da pressão aplicada.

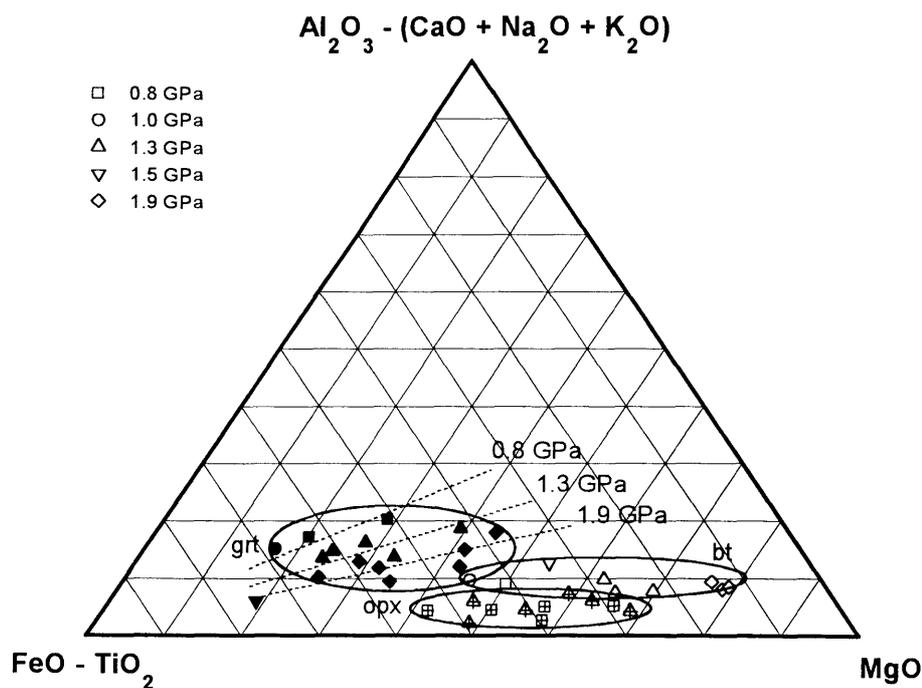


Figura V.6 - Diagrama AFM modificado, ilustrando o campo ocupado pelos minerais máficos coexistentes com o líquido de fusão. Assume-se a presença em excesso de qz e pl (cf. Winkler, 1979).

### V.1.2.3 Conclusões

- O particionamento Fe-Mg nas amostras de fusão por desidratação é compatível com o observado a partir de assembléias naturais, indicando um equilíbrio satisfatório destes elementos entre as fases máficas produzidas;

- Em todo o intervalo de pressão e temperatura testado nos experimentos de fusão por desidratação, vale a relação  $X_{Fe}^{Grt} > X_{Fe}^{Px} > X_{Fe}^{Bt}$  entre as fases máficas presentes no resíduo (Figura V.4.A);
- A temperatura na qual ocorre a inversão entre os valores de  $X_{Fe}$  da granada e do líquido coincide com aquela na qual a biotita é desestabilizada;
- A composição dos minerais presentes nas amostras de fusão define regiões que são compatíveis com aquelas observada no diagrama ACF. Apenas os teores de  $Al_2O_3$  nos piroxênios modificam a posição esperada para estas fases;
- No diagrama AFM é possível identificar o efeito da pressão e temperatura na composição das fases máficas presentes no resíduo.

### V.1.3 COMPARAÇÃO COM A GEOLOGIA LOCAL

A comparação direta da química dos resíduos da fusão experimental não é possível, uma vez que granulitos não fazem parte dos terrenos expostos na região compreendida pelo Cinturão Dom Feliciano (*cf.* Figura 2 do Capítulo I). O único terreno granulítico exposto da Província Mantiqueira, no Estado do RS, é o Complexo Granulítico Santa Maria Chico (CGSMC, Figura 1.B do Capítulo I), que apresenta idade anterior aquela de formação do protólito utilizado. De acordo com Hartmann (1987), o evento metamórfico de fácies granulito mais importante na região do CGSMC ocorreu há 2.1 Ga, enquanto que a idade magmática do tonalito que serviu de protólito neste estudo é de apenas 780 Ma (*cf.* Silva e outros, 1997). Entretanto, cabe ressaltar novamente que a mineralogia do resíduo produzido experimentalmente é compatível com aquela encontrada neste complexo granulítico, bem como em outros terrenos de fácies granulito (Yardley, 1994; Winkler, 1979).

## V.2 O Líquido da Fusão

A fração de líquido gerada nos experimentos de fusão por desidratação apresenta um volume crescente com a temperatura, em todas as pressões testadas (Figura 2 do Capítulo IV). Tal resposta é comparável com aquela

relatada em outras investigações similares, à pressão de 1.0 GPa (Figura V.7.A). É possível notar que a fusão de diferentes protólitos quartzo-feldspáticos gera ~20% de líquido a uma temperatura em torno de 900°C. Apenas Skjerlie e Johnston (1993) relatam uma produtividade de líquido inferior nesta condição. Estes autores atribuem tal comportamento a estabilidade térmica da biotita empregada, aumentada em função do teor de F nela contido (0.47 wt.%). Por outro lado, os valores da fração de líquido obtido indicam uma produtividade inferior à prevista por Clemens e Vielzeuf (1987), para a fusão de protólitos quartzo-feldspáticos com 1-2 wt.% de água à pressão de 1.0 GPa (Figura V.7.B).

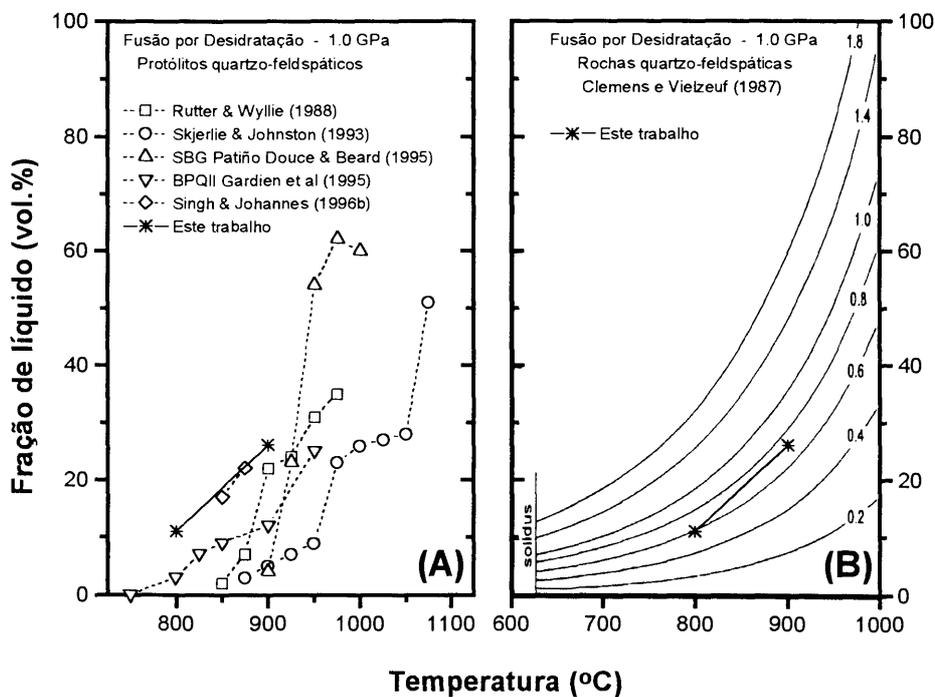


Figura V.7 - Comparação da evolução da fração de líquido gerada a 1.0 GPa nos experimentos de fusão por desidratação (amostra a T=900°C corresponde a um experimento de cristalização). **(A)** Com investigações experimentais similares. **(B)** Com a previsão do modelo de Clemens e Vielzeuf (1987).

### V.2.1 COMPOSIÇÃO

Quimicamente os líquidos obtidos mostram uma composição riolítica-dacítica, quando representados no diagrama TAS (Le Maitre, 1989), como mostra a Figura V.8.A. Em todas as pressões testadas observa-se que os líquidos

gerados em teores inferiores a 50% (em peso) apresentam uma composição riolítica dominante (Figura V.8.A). Além disto, tais líquidos são enriquecidos em  $K_2O$  (Figura V.8.B), qualificando-se como 'alto potássio' de acordo com o diagrama  $K_2O \times SiO_2$  de Le Maitre (1989). Do mesmo modo, observa-se que os líquidos iniciais são peraluminosos com um índice Al ligeiramente decrescente à medida que o grau de fusão aumenta, como ilustrado na Figura V.9. Infere-se que o comportamento errático apresentado pela composição dos líquidos produzidos a 1.0 e 1.5 GPa é devido ao número reduzido de pontos quantificados, provocado pela impossibilidade de uso de imagens de CL durante a análise. Os resultados apresentados por estas amostras devem ser interpretados com base nesta limitação analítica.

Líquidos iniciais com as mesmas características descritas acima foram obtidos por Skjerlie e Johnston (1993), Patiño e Beard (1995), Singh e Johannes (1996b) e Stevens e outros (1997). Apenas Gardien e outros (1995) relatam a formação de líquidos graníticos subaluminosos a metaluminosos (Al entre 0.85 - 1.04), a partir da fusão de um biotita-gnaiss modelo a 1.0 GPa. Os líquidos subaluminosos sintetizados por estes autores foram obtidos a  $T \leq 850^\circ C$  e correspondem a frações parciais inferiores a 10 vol.%, determinadas por análise modal em imagens de BSE destas amostras. Tais autores observam que '*a heterogeneidade na composição do líquido a baixas temperaturas (750-850°C) reflete a falta de equilíbrio químico entre bolsões de líquido que não estão interconectados*' (Gardien e outros, *op. cit.*), sugerindo que a composição destes líquidos representam uma média de valores heterogeneamente distribuídos. Deste modo, a composição de tais líquidos não é diretamente comparável aos líquidos aqui discutidos.

O aumento da fração de fusão faz com que a composição do líquido gerado aproxime-se daquela da rocha inicial utilizada. Assim os líquidos tornam-se progressivamente dacíticos (Figura V.8.A), 'médio-potássio' (Figura V.8.B) e moderadamente peraluminosos (Figura V.9). Nestas figuras a composição da rocha inicial é apresentada como parâmetro de referência, uma vez que ela representa os valores esperados no limite de 100% de fusão. Também é importante ressaltar que nestas figuras encontram-se representadas as amostras obtidas nos experimentos

de fusão hidratada. A concordância entre as composições de ambos conjuntos de experimentos sugere que, para teores de fusão elevados, a presença de até ~3 wt.% de H<sub>2</sub>O não altera significativamente a composição dos líquidos obtidos.

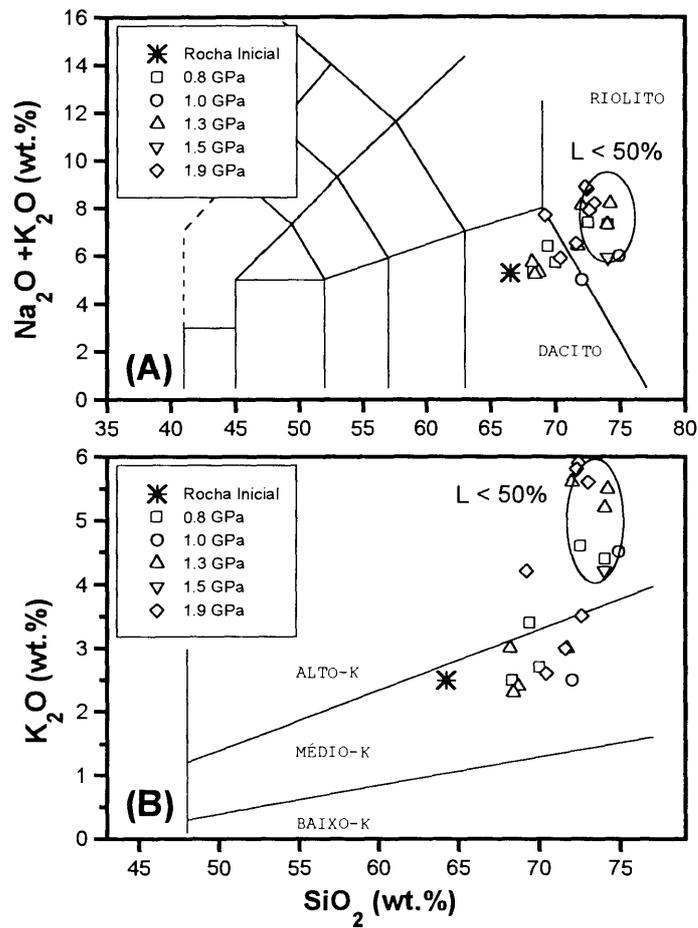


Figura V.8 - Representação da composição dos líquidos de fusão nos diagrama químicos definidos segundo Le Maitre (1989). (A) Diagrama TAS (B) Diagrama K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>.

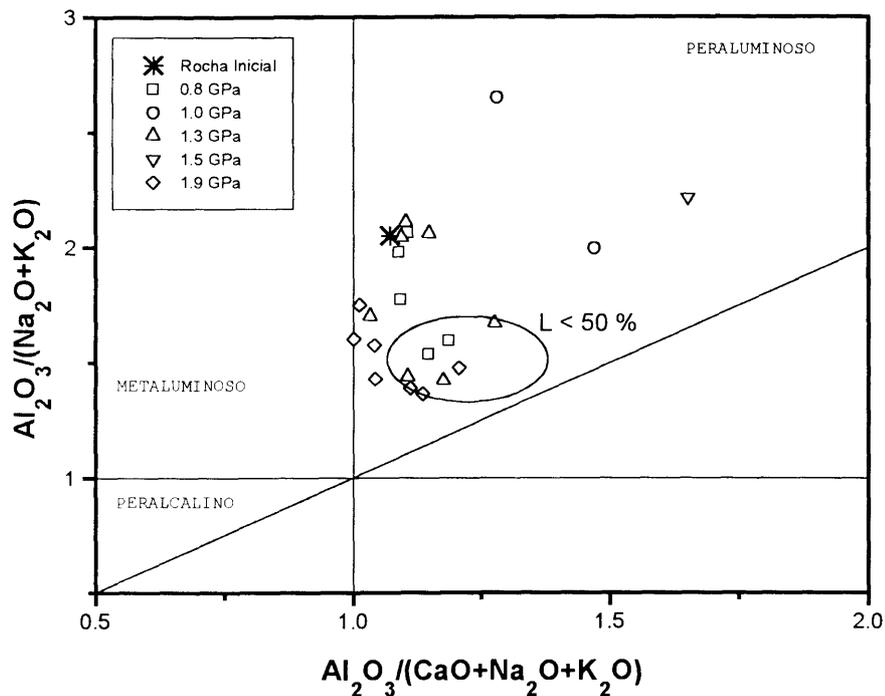


Figura V.9 - Índice de Shand para os líquidos de fusão. Valores indicados em razões molares. Os campos na figura seguem a definição de Maniar e Piccoli (1989).

### V.2.1.1 Conclusões

De acordo com a exposição acima os resultados encontrados mostram-se concordantes com aqueles observados em estudos similares. As diferenças observadas estão de acordo com as variações composicionais dos protólitos utilizados, o que reforça a validade dos resultados apresentados.

- Os líquidos iniciais da fusão (<50% em peso) são graníticos, fortemente peraluminosos e alto potássio;
- A medida que o grau de fusão aumenta (>50% em peso) sua composição torna-se granodiorítica, ligeiramente peraluminosa com teores de potássio moderados.

### V.2.2 DIAGRAMAS QUÍMICOS

Os diagramas químicos definidos anteriormente são utilizados nesta seção para resumir o comportamento dos líquidos sintetizados nesta investigação,

em função da P e T aplicadas. As amostras de fusão hidratada foram incluídas nestes diagramas com o objetivo de caracterizar os líquidos gerados em condições de fusão mais avançada, acima de 60% (em peso). A regra de cálculo dos componentes nos diagramas utilizados é a mesma definida na seção V.1.

### V.2.2.1 ACF

No diagrama A'C'F observa-se que a composição dos líquidos gerados evolui ao longo da linha definida pelo plagioclásio e pela biotita, como mostra a Figura V.10. Tal comportamento já era esperado, uma vez que a biotita é a fase máfica dominante na rocha inicial. Na medida em que a fração de líquido produzido aumenta, sua composição desloca-se em direção do vértice F, independente da pressão aplicada.

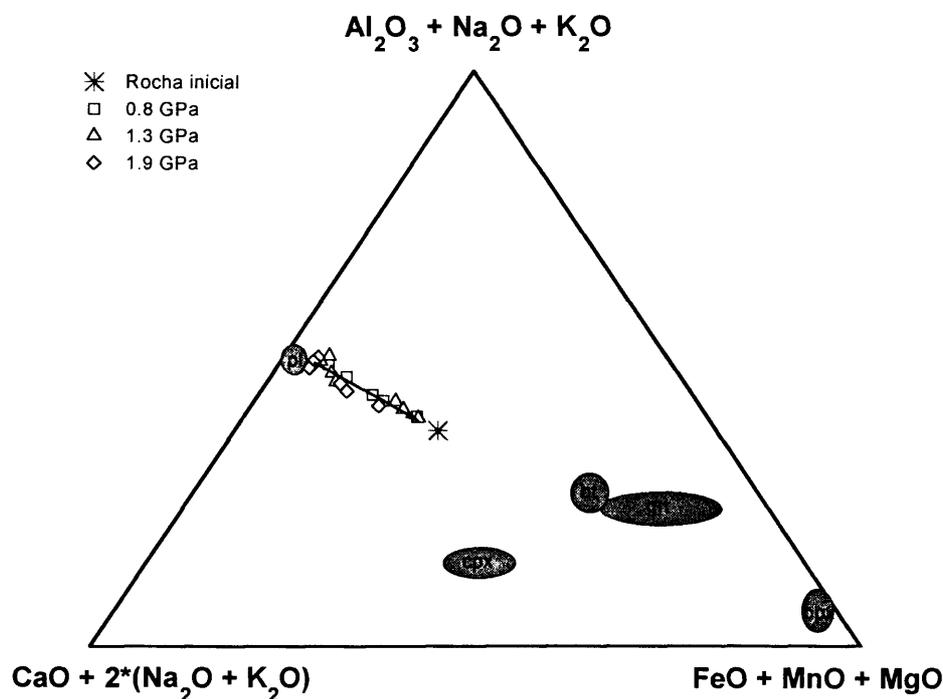


Figura V.10 - Diagrama ACF modificado ilustrando a evolução da composição dos líquidos de fusão. A direção da seta indica o sentido da fração de líquido crescente, a uma mesma pressão. O asterisco representa a composição do protólito.

### V.2.2.2 AFM

A composição dos líquidos de fusão apresenta um comportamento peculiar no diagrama A'F'M. Estes líquidos mostram uma razão F'/M diferenciada com a variação da pressão, como indicado na Figura V.11. Nota-se que o aumento da fração de líquido afasta progressivamente sua composição do vértice A', em direção à composição da rocha inicial, para todas as pressões testadas. Le Breton e Thompson (1988) relatam um comportamento similar, em líquidos gerados via fusão por desidratação de metapelitos modelo a 1.0 GPa. O sentido da evolução destes líquidos reproduz o comportamento da razão Al, que diminui com o aumento do grau de fusão (Figura V.11)

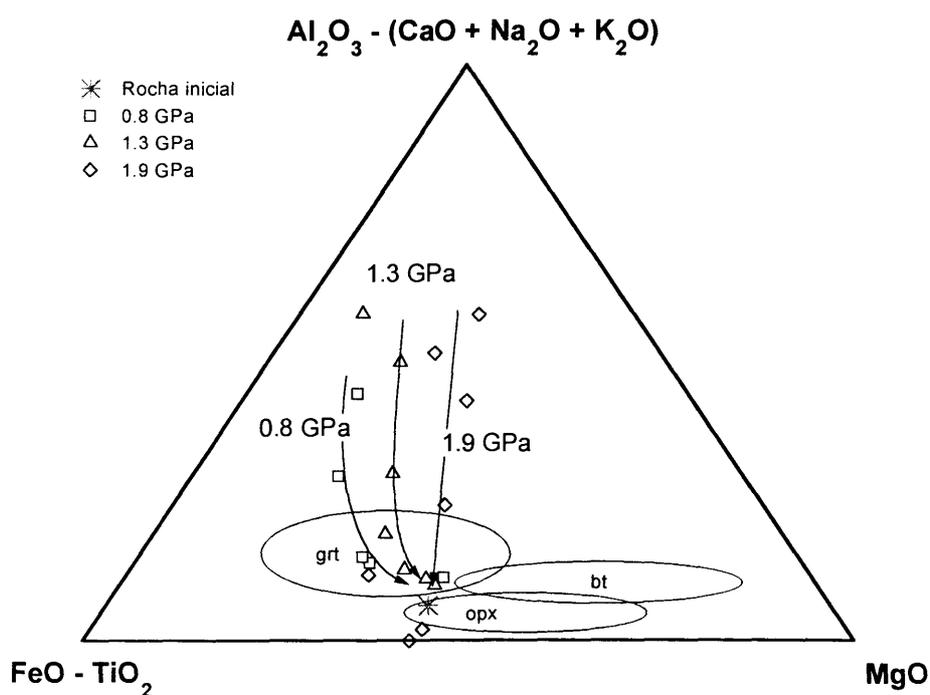


Figura V.11 - Diagrama AFM modificado representando a evolução dos líquidos de fusão. A direção da seta indica o sentido da fração de líquido crescente, a uma mesma pressão. O asterisco representa a composição do protólito.

### V.2.2.3 Conclusões

- Do mesmo modo que nas fases do resíduo, os teores de Fe-Mg do líquido mostram-se sensíveis a P e T aplicadas;

- O aumento dos teores de Fe-Mg do líquido com o aumento do grau de fusão definem no diagrama A'C'F uma linha evolutiva para os líquidos formados que independe da pressão;
- A representação dos líquidos de fusão no diagrama A'F'M permite a diferenciação de seu comportamento tanto em termos da temperatura como da pressão.

### V.2.3 COMPARAÇÃO COM A GEOLOGIA LOCAL

A comparação entre os líquidos produzidos nos experimentos de fusão e as litologias que podem representá-los na região do Cinturão Dom Feliciano, RS, é feita com base nas características químicas acima descritas. Dentre as unidades brasileiras identificadas no Capítulo I como possíveis produtos da fusão do protólito utilizado, deve-se selecionar aquelas que mostram composições graníticas a granodioríticas, claramente peraluminosas e com teores elevados de potássio. Estas características desqualificam para esta comparação os granitos tardi a pós-transcorrentes, representados pela Suíte Intrusiva Encruzilhada do Sul, de Vasquez (1997). De acordo com este autor, os corpos da SIES por ele descritos exibem um predomínio de termos metaluminosos, referindo-se aos granitos desta suíte como metaluminosos da série alcalina. Entre as demais litologias, nota-se que os metagranitos Arroio Moinho, Monte Bonito (Philipp e outros, 1993) e os granitos porfiríticos Dom Feliciano (Figueiredo e outros, 1990) são descritos como metaluminosos, porém apresentam corpos com um caráter que varia entre meta e peraluminoso, sem que haja uma predominância clara dentro das respectivas unidades. Este comportamento não é suficiente para justificar a exclusão destes corpos da comparação proposta.

No diagrama de Barker (1979) mostrado na Figura V.12 a evolução dos líquidos de fusão é representada pelos campos sombreados. Como mostrado anteriormente, os líquidos iniciais mostram uma composição granítica que evolui para granodiorítica com o progresso do grau de fusão. As litologias representadas nesta figura ilustram o comportamento da média dos termos de cada corpo indicado.

É possível notar a afinidade entre os metagranitos Monte Bonito e Quitéria - e seus enclaves, com o campo definido pelas frações de líquido acima de 50% (em peso). Do mesmo modo, as demais unidades graníticas mostram uma afinidade com a composição dos líquidos iniciais da fusão. Tais características se mantêm quando estas mesmas litologias são representadas no diagrama A'C'F (Figura V.13.A). Observa-se que os termos graníticos agrupam-se próximos ao campo definido pelo plagioclásio enquanto que os termos com afinidade granodiorítica alinham-se em direção ao vértice F, ao longo da linha definida pela evolução dos líquidos de fusão. A coincidência entre a composição do protólito utilizado e os enclaves do metagranito Quitéria não é fortuita, uma vez que ambos apresentam a mesma mineralogia essencial.

Finalmente, a representação destas litologias graníticas brasileiras no diagrama A'F'M definido anteriormente mostra algumas feições interessantes. Em primeiro lugar, observa-se que os metagranitos Cordilheira, Arroio Francisquinho e Quitéria - juntamente com seus enclaves, continuam a apresentar uma tendência semelhante aquela observada nos líquidos de fusão (Figura V.13.B). Neste diagrama, também encontram-se ilustradas as composições dos termos individuais (em símbolos menores) de alguns dos corpos representados. Note que, no caso dos metagranitos acima, a composição dos termos individuais é concordante com a tendência registrada pelas suas respectivas médias. Outras características podem ser evidenciadas nesta figura, tais como o enriquecimento na razão F'/M dos corpos da 'Suite Cordilheira' de Nardi e Frantz (1995) e de Philipp e outros (1993) em relação a suíte homônima descrita por Koester (1995). Esta diferenciação deve-se em grande parte ao teor de MgO nas unidades amostradas. Apesar disto, o comportamento daqueles corpos concorda razoavelmente com as linhas definidas pela evolução dos líquidos de fusão. Apenas o metagranito Arroio Moinho e os granitos porfiríticos Dom Feliciano diferem de maneira apreciável desta tendência.

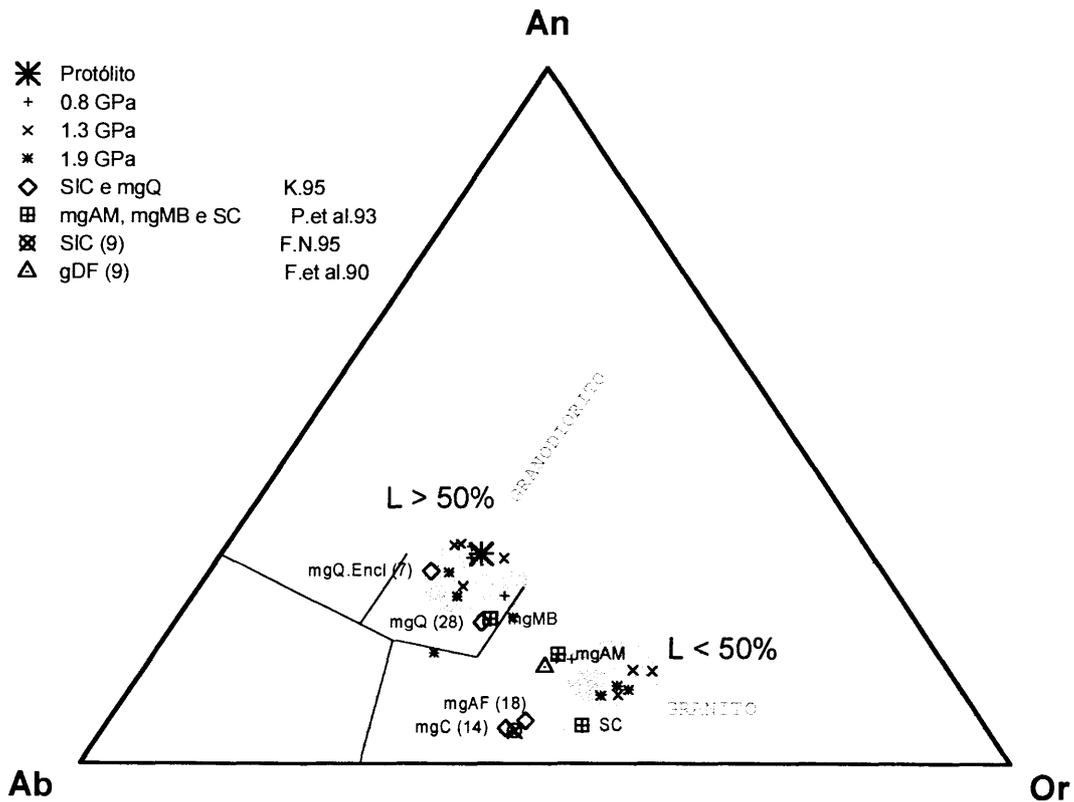


Figura V.12 - Diagrama An-Ab-Or comparando a composição dos líquidos de fusão com algumas litologias brasileiras encontradas no Cinturão Dom Feliciano, RS. Os campos foram definidos de acordo com Barker (1979). K.95 - Koester (1995); P.et al.93 - Philipp e outros (1993); N.F.95 - Nardi e Frantz (1995); F.et al.90 - Figueiredo e outros (1990). Demais símbolos definidos no Apêndice III.

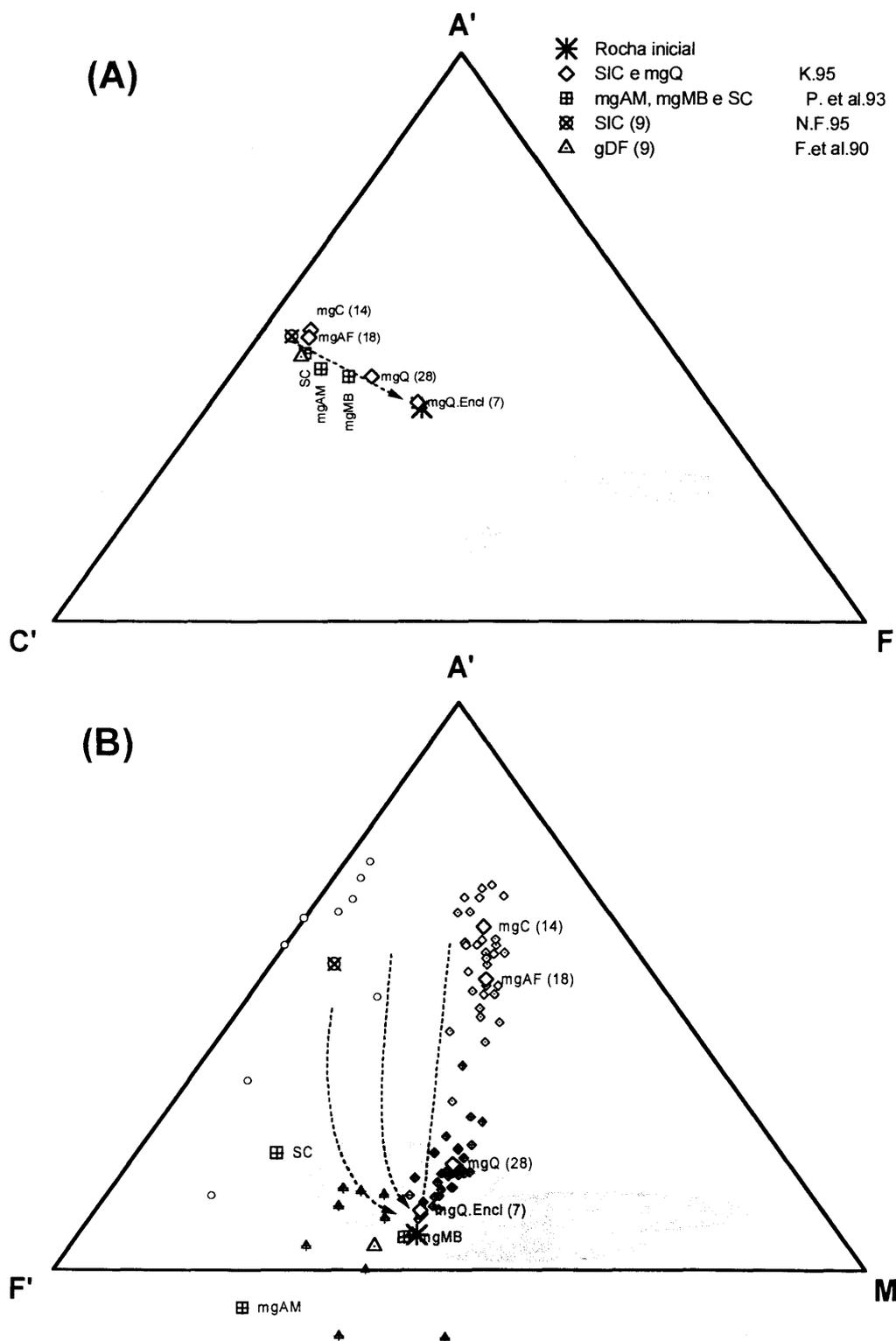


Figura V.13 - Comparação entre algumas litologias brasileiras do Cinturão Dom Feliciano, RS, e os comportamentos definidos pelos líquidos de fusão. **(A)** No diagrama A'C'F; **(B)** No diagrama A'F'M. Mesma notação da Figura V.12. Na Figura (B) os símbolos menores representam a composição dos termos que definem o corpo ao qual estão associados.

## V.3 Comentários Finais e Conclusões

### V.3.1 OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E O CONTEXTO GEOLÓGICO

A comparação favorável entre os líquidos de fusão e os granitos associados a deformação transcorrente, em especial os leucogranitos da 'Suite Cordilheira', vem ao encontro das descrições petrológicas destes granitos, que associam sua geração a processos de fusão crustal (Koester, 1995; Nardi e Frantz, 1995). Neste sentido, os resultados obtidos mostram que a fusão parcial em níveis crustais variados de uma rocha tonalítica pode vir a representar respectivamente o processo e o protólito responsáveis pela geração de tal litologia.

Além de demonstrar a viabilidade deste processo na geração dos leucogranitos da 'Suite Cordilheira', a forte correlação apresentada entre os metagranitos da Suíte Intrusiva Cordilheira - Arroio Francisquinho e Cordilheira (cf. Koester, 1995) sugere que o metagranito Quitéria também pode ter sido gerado a partir do mesmo protólito. Nesta hipótese, a diferenciação entre estes corpos seria devida apenas a diferentes produtividades de líquido durante o processo de fusão parcial. Isto implicaria que condições de T e/ou conteúdo de H<sub>2</sub>O mais elevados deveriam ter predominado durante a geração do metagranito Quitéria, enquanto a pressão total manteria-se estável. Tal cenário concorda com as linhas gerais do processo de geração de magmas crustais pelo aquecimento da crosta, seja através da injeção de magmas basálticos em sua base ou por anomalias térmicas induzidas pelo manto.

### V.3.2 FRAÇÃO DE FUSÃO CRÍTICA

O conceito de fração de fusão reológica crítica (*Rheological Critical Melt Percentage - RCMP*) foi introduzido por Arzi (1978). Segundo este autor, existe um valor crítico da fração de líquido presente em um magma em torno do qual sua viscosidade sofre uma transição abrupta. Uma vez atingida esta fração crítica, o comportamento do magma passa daquele de uma rocha sólida para outro,

equivalente ao de uma rocha completamente fundida. Estima-se que esta transição ocorra para frações de líquido entre  $20\pm 10$  vol.% (Arzi, 1978) ou entre 30 e 35 vol.% (van der Molen e Paterson, 1979). Resultados experimentais mais recentes indicam que esta transição reológica pode ser mais complexa, ocorrendo ao longo de um intervalo de fusão ou então através de dois ou mais estágios, como salientam Barboza e Bergantz (1998). Independente do processo pelo qual o líquido pode vir a separar-se do resíduo da fusão, o conceito acima introduz um parâmetro adicional a ser considerado na utilização dos resultados obtidos experimentalmente. Deste modo o conceito de fração crítica de fusão implica em que é necessária a geração de uma fração mínima de líquido antes que este possa ter mobilidade suficiente para deixar o local onde é gerado e ascenda na crosta. Neste contexto, enfatiza-se que todos os experimentos conduzidos a 0.8, 1.3 e 1.9 produziram frações de líquido superiores a 20% (em peso), como mostram a Figura 1 e a Tabela 2 do Capítulo IV. Tal fato viabiliza a utilização destes resultados em comparações e inferências feitas com base em modelos do tipo líquido+resíduo para a geração de magmas em processos de fusão crustal.

### V.3.3 CONCLUSÕES GERAIS

Para encerrar, nesta seção são recapitulados os principais resultados obtidos neste estudo e que foram discutidos ao longo desta tese.

Quanto às técnicas experimentais utilizadas, salienta-se que

- A fugacidade de oxigênio do dispositivo pistão-cilindro na configuração empregada apresenta valores ligeiramente mais oxidantes que aqueles associados à crosta terrestre, i.e. Ni-NiO vs. QMF;
- Espera-se uma variação máxima nos valores da pressão aplicada de 0.1 GPa, naqueles experimentos de maior duração, e uma incerteza máxima nos valores da temperatura da ordem de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Tais valores mostram-se apropriados para individualizar todas as condições experimentais testadas;

- As condições analíticas dos vidros (líquidos) de fusão mostraram-se sensíveis à razão  $l/2r$  entre a corrente e o diâmetro do feixe de elétrons. Este comportamento é melhor demonstrado pela variação da taxa de contagens do sódio;
- Análises com duração de 30 s. à 15 kV com  $l/2r \leq 0.5 \times 10^{-3}$  A/m são adequadas para a quantificação destes vidros à temperatura ambiente. Apenas algumas condições analíticas que excedem este limite podem ter seus efeitos corrigidos *a posteriori*, caso contrário o fator de correção aplicado tende a sub-avaliar os efeitos da instabilidade destes vidros. A aplicação destes procedimentos analíticos minimizaram a incerteza na quantificação dos vidros (líquidos) obtidos, ainda que em alguns casos subestimem seus teores de  $\text{Na}_2\text{O}$ ;
- O uso de um porta-amostras com controle de temperatura permite estender os tempos de análise destes materiais. Além disto, este recurso permite obter a melhor estimativa da composição dos vidros (líquidos) de fusão quantificados em condições analíticas extremas;
- O uso conjunto de imagens de *BSE* e *CL* permite uma diferenciação adequada entre líquido, plagioclásio e quartzo, mostrando-se limitadas na separação das fases máficas presentes nas amostras de fusão;
- A comparação entre a análise modal por balanço de massa e via análise de imagens de *BSE* mostrou resultados concordantes. A dispersão absoluta máxima dos valores das frações modais utilizados é de 1%. Tal incerteza é suficiente para individualizar a contribuição das fases obtidas nas condições testadas;

Os resultados acima mostram que o objetivo de aprender e dominar as técnicas de preparação e análise dos materiais envolvidos em estudos de petrologia experimental foi cumprido a contento. Outrossim, enfatiza-se que tal técnica produção de amostras ainda é inédita em laboratórios brasileiros e pode vir a ser utilizada para reproduzir condições geológicas encontradas no interior da crosta e do manto terrestre. Além disto, os resultados do desenvolvimento de metodologia para a análise em microsonda eletrônica destes materiais podem ser diretamente aplicados e/ou adaptados às rotinas de trabalho dos laboratórios que dispõem desta ferramenta analítica.

Quanto ao estudo da fusão por desidratação do protólito tonalítico, ressalta-se que

- O resíduo da fusão apresenta mineralogia compatível com aquela encontrada em terrenos metamórficos de fácies granulito. Além disto, esta mineralogia varia significativamente com a pressão, no intervalo de temperatura testado. Enquanto que à pressão de 0.8 GPa o par plagioclásio-ortopiroxênio é dominante, na pressão de 1.9 GPa o resíduo é composto predominantemente por quartzo-granada. Nestas condições, uma reação do tipo  $\text{opx} + \text{pl} \rightarrow \text{grt} + \text{qz}$  com  $dP/dT > 0$ , explica satisfatoriamente o comportamento observado;
- A composição destes minerais mostra-se sensível as condições de pressão e temperatura. A granada torna-se enriquecida em CaO com o aumento da P e em MgO com o aumento da temperatura. Os piroxênios possuem teores elevados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e também são enriquecidos em MgO com o aumento da temperatura. Enquanto isto, a formação de feldspato alcalino é favorecida pelo aumento da pressão aplicada. A biotita mostra uma estabilidade acentuada, podendo coexistir com teores de líquido de até 30%. Tal comportamento é correlacionável aos teores de  $\text{TiO}_2$  e MgO observados em sua estrutura. O conjunto destas feições efetua diretamente a composição do líquido que coexiste com estas fases;
- As fases presentes nas amostras de fusão mostram-se satisfatoriamente equilibradas. Em especial, o equilíbrio Fe-Mg entre fases coexistentes mostrou resultados comparáveis aos obtidos a partir de determinações em sistemas naturais. A perda de ferro para a cápsula não afetou este particionamento;
- Algumas propriedades observadas para este particionamento, nas condições testadas, foram: (1) Em todo o intervalo de P e T vale a relação  $X_{\text{Fe}}^{\text{Grt}} > X_{\text{Fe}}^{\text{Px}} > X_{\text{Fe}}^{\text{Bt}}$ .  
(2) A variação da relação  $X_{\text{Fe}}^{\text{Grt}} > X_{\text{Fe}}^{\text{Liq}}$  com a temperatura está associada ao intervalo de estabilidade da biotita;
- A composição dos minerais do resíduo é adequadamente representada nos diagramas ACF e AFM definidos neste estudo. É possível observar no diagrama AFM a variação da composição das fases máficas tanto com T como com P;

- Os líquidos iniciais (fração de líquido <50%) da fusão apresentam uma composição granítica, peraluminosa e alto-potássio. A medida que a fusão evolui, o líquido torna-se granodiorítico, moderadamente peraluminoso e médio-potássio;
- A representação desta variação da composição do líquido com P e T também pode ser acompanhada nos diagramas ACF e AFM definidos. Em especial, no diagrama AFM o comportamento destes líquidos de fusão pode ser individualizado tanto em função da pressão como da temperatura;
- Comparando a composição e a evolução dos líquidos obtidos em laboratório com algumas das litologias encontradas na região de abrangência deste estudo observa-se uma forte correlação com o comportamento dos granitos leucocráticos da 'Suite Cordilheira' - RS.

Portanto, quanto a investigação da geração de magmas graníticos via fusão crustal, esta tese demonstra que rochas tonalíticas presentes como xenólitos na região do Complexo Pinheiro Machado - RS, representam um dos protólitos envolvidos no processo de geração de certas litologias aflorantes nesta região. Além disto, a comparação da evolução dos líquidos de fusão com a composição de outros granitos brasileiros sugere que certos corpos com tendência cálcio-alcalina também podem ter sua origem associada a este processo de geração de magmas. Salienta-se contudo que somente esta observação não é suficiente para demonstrar tal hipótese. Porém, ela é uma indicação de que tal possibilidade deve ser considerada criticamente nas futuras descrições petrológicas realizadas nesta região.

#### V.3.4 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE

Algumas das questões que podem ser melhor investigadas nestas amostras de fusão e que podem dar continuidade ao estudo iniciado, incluem

- A análise de elementos traços, para verificar os resultados obtidos pelos elementos maiores;
- A análise de H<sub>2</sub>O no líquido, para melhor restringir a participação deste componente na fusão por desidratação do protólito utilizado;

Também novos experimentos podem ser propostos para caracterizar o comportamento da cinética de reação do plagioclásio neste sistema.

## VI. REFERÊNCIAS

- Arzi, A. A. 1978. Critical phenomena in the rheology of partially melted rocks. *Tectonophysics*, **44**: 173-184.
- Babinski, M.; Chemale Jr., F.; van Schmus, W. R.; Hartmann, L. A. & da Silva, L. C. 1997. U-Pb and Sm-Nd geochronology of the neoproterozoic granitic-gneissic Dom Feliciano Belt, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **10**: 263-274.
- Barboza, S. A. & Bergantz, G. W. 1998. Rheological transitions and the progress of melting of crustal rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **158**: 19-29.
- Baschek, G. & Johannes, W. 1995. The estimation of NaSi-CaAl interdiffusion rates in peristerites by homogenization experiments. *European Journal of Mineralogy*, **7**: 295-307.
- Bizouard, H. 1978. Geological samples, glasses and ceramics: preparation and analysis. In: Maurice, F., Meny, L. & Tixier, R. (ed.). *Microanalysis and scanning electron microscopy*. Les Éditions de Physique, Orsay. 530 p.
- Boettcher, A. L. & Kerrick, D. M. 1971. Temperature calibration in cold-seal pressure vessels. In: Ulmer, G. C. (ed.). *Research techniques for high pressure and high temperature*. Springer-Verlag, NY. 367 p.
- Buddington, A. F. & Lindsley, D. H. 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology*, **5**: 310-357.
- Carrington, D. P. & Watt, G. R. 1995. A geochemical and experimental study of the role of K-feldspar during water-undersaturated melting of metapelites. *Chemical Geology*, **122**: 59-76.
- Carroll, M. R. & Wyllie, P. J. 1990. The system tonalite-H<sub>2</sub>O at 15 kbar and the genesis of calc-alkaline magmas. *American Mineralogist*, **75**: 345-357.

- Chemale Jr., F.; Hartmann, L. A. & da Silva, L. C. 1995. Stratigraphy and tectonism of the precambrian to early paleozoic units in southern Brazil and Uruguay - Excursion Guidebook. *Acta Geológica Leopoldensia*, **42**: 5-117.
- Clark, S. P. Jr 1959. Effect of pressure on the melting points of eight alkali halides. *Journal of Chemical Physics*, **31**: 1526-1531.
- Clemens, J. D. & Vielzeuf, D. 1987. Constraints on melting and magma production in the crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **86**: 287-306.
- Deer, W. A.; Howie, R. A. & Zussman, J. 1982. *Rock forming minerals: Orthosilicates*. 2nd edition. Longman Scientific & Technical, London. 919 p.
- Deer, W. A.; Howie, R. A. & Zussman, J. 1992. *An introduction to the rock forming minerals*. 2nd edition. Longman Scientific & Technical, London. 696 p.
- Dymek, R. F 1983. Titanium, Aluminum and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland. *American Mineralogist*, **68**: 880-899.
- Eugster, H. P. 1957. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressures and temperatures. *Journal of Chemical Physics*, **26**: 1760-1761.
- Ferry, J. M. & Spear, F. S. 1978. Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **66**: 113-117.
- Figueiredo, M. C. H de; Fragoço Cesar, A. R. S. & Kronberg, B. I. 1990. Litogeoquímica das principais unidades do batólito pelotas no RS. *Anais*, 36º Congresso Brasileiro de Geologia, Natal, SBG, **4**: 1723-1738.
- Fragoso-Cesar, A. R. S.; Wernick, E. & Soliani Jr., E. 1982. Associações petrotectônicas do Cinturão Dom Feliciano, sudeste da plataforma sul-americana. *Anais*, 32º Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, SBG, **1**: 1-12.
- Fragoso-Cesar, A. R. S. 1991. Tectônica de placas no Ciclo Brasileiro: As orogênias dos Cinturões Dom Feliciano e Ribeira no Rio Grande do Sul. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado. 367 p.

- Gardien, V.; Thompson, A. B.; Grujic, D. & Ulmer, P. 1995. Experimental melting of biotite + plagioclase + quartz  $\pm$  muscovite assemblages and implications for crustal melting. *Journal of Geophysical Research*, **100** (B8): 15581-15591.
- Gomes, M. E. B. 1990. *Petrologia do granito Arroio Moinho, Canguçu, RS: Geoquímica e deformação*. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 199 p.
- Green, D. H. & Ringwood, A. E. 1967. An experimental investigation of the gabbro to eclogite transition and its petrological applications. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **31**: 767-833.
- Green, T. H. 1977. Garnet in silicic liquids and its possible use as a P-T indicator. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **65**: 59-67.
- Hartmann, L. A. Isócrona Sm-Nd de 2.1 Ga em minerais de duas amostras do Complexo Granulítico Santa Maria Chico, RS. *Anais, 1º Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Porto Alegre, SBGq, **1**: 105-111.
- Huebner, J. S. 1971. Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. In: Ulmer, G. C. (ed.). *Research techniques for high pressure and high temperature*. Springer-Verlag, NY. 367 p.
- Indares, A. & Martignole, J. 1985. Biotite-garnet geothermobarometry in the granulite facies: The influence of Ti and Al in biotite. *American Mineralogist*, **70**: 272-278.
- Johannes, W. 1978. Melting of plagioclase in the system Ab-An-Or and Qz-Ab-An-H<sub>2</sub>O at P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 5 kbars, an equilibrium problem. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **66**: 295-303.
- Johannes, W. & Holtz, F. 1996. *Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks*. Springer-Verlag, Berlin. 335 p.
- Koester, E. 1995. *Evolução geológica do magmatismo sintectônico à Zona de Cisalhamento Transcorrente Dorsal de Canguçu, região de Encruzilhada do Sul, RS*. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 240 p.

- Kohlstedt, D. L. & Weathers, M. S. 1980. Deformation-induced microstructures, paleopiezometers, and differential stresses in deeply eroded fault zones. *Journal of Geophysical Research*, **85**: 6269-6285.
- Le Breton, N. & Thompson, A. B. 1988. Fluid-absent (dehydration) melting of biotite in metapelites in the early stages of crustal anatexis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **99**: 226-237.
- Le Maitre, R. W. 1982. *Numerical petrology: Statistical interpretation of geochemical data*. Elsevier, Amsterdam. 281 p.
- Le Maitre, R. W. 1989. *A classification of igneous rocks and glossary of terms*. Blackwell, Oxford. 193 p.
- Lindsley, D. H. 1965. Iron-Titanium oxides. *Carnegie Institution of Washington. Year Book*, **64**: 144-148.
- Litvinovsky, B. A.; Steele, I. M., Wickham, S. M., 1997. Silicic magma formation at depth in overthickened crust: Melting of charnoenderbite and leucogranite at 15, 20 and 25 kbar. *Journal of Petrology*, (submitted).
- Maniar, P. D. & Piccoli, P. M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of America Bulletin*, **101**: 635-643.
- Merrill, R. B. & Wyllie, P. J. 1973. Iron absorption by platinum capsules in high pressure rock melting experiments. *American Mineralogist*, **58**: 16-20.
- Mesquita, M. J. 1991. *Petrografia dos granitóides deformados na Zona de Cisalhamento Dorsal de Canguçu, Piratini-Quitéria, RS*. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 242 p.
- Molen, I. van der & Paterson, M. S. 1979. Experimental deformation of partially-melted granite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **70**: 299-318.
- Morgan, G. B. & London, D. 1996. Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, **81**: 1176-1185.

- Nardi, L. V. S. & Frantz, J. C. 1995. The cordilheira intrusive suite: Late Proterozoic peraluminous granitoids from southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **8**: 55-63.
- Nielsen, C. H. & Sigurdsson, H. 1981. Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *American Mineralogist*, **66**: 547-552.
- Patiño, D. A. & Beard, J. S. 1995. Dehydration-melting of biotite gneiss and quartz amphibolite from 3 to 15 kbar. *Journal of Petrology*, **36**: 707-738.
- Patiño D. A. & Beard, J. S. 1996. Effects of P, f(O<sub>2</sub>) and Mg/Fe ratio on dehydration melting of model metagreywackes. *Journal of Petrology*, **37**: 999-1024.
- Philipp, R. P. 1990. *Geologia e petroquímica dos granitóides da região de monte bonito, Pelotas, RS*. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 222 p.
- Philipp, R. P.; Almeida, D. P.; Gomes, M. E. B. & Pintaúde, D. A. 1991. Geoquímica do granito Bela Vista, Piratini-RS: Uma contribuição ao conhecimento do magmatismo alcalino no setor oriental do escudo. *Acta Geológica Leopoldensia*, **34**: 95-122.
- Philipp, R. P.; Mesquita, M. J. M. de; Gomes, M. E. B. & Almeida, D. P. M. 1993. Reconhecimento estrutural e geoquímico dos granitóides brasileiros da região de Pelotas, RS. *Pesquisas*, **20**: 3-13.
- Rutter, M. J. & Wyllie, P. J. 1988. Melting of vapour-absent tonalite at 10 kbar to simulate dehydration-melting in the deep crust. *Nature*, **331**: 159-160.
- Saxena, S. K. 1968a. Distribution of elements between coexisting minerals and the nature of solid solution in garnet. *American Mineralogist*, **53**: 994-1014.
- Saxena, S. K. 1968b. Distribution of iron and magnesium between garnet and clinopyroxene in rocks of varying metamorphic grade. *American Mineralogist*, **53**: 2018-2024.
- Saxena, S. K. 1979. Garnet-clinopyroxene geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **70**: 229-235.

- Silva, L. C. da; McNaughton, N. J.; Hartmann, L. A.; Fletcher, L. R.; Greese, P. & Scheepers, R. 1997. U-Pb (SHRIMP) isotopic constraints for the evolution of southern Brazilian granitic province, and some correlated South African, Pan-African plutons. *Extended Abstract, II, International Symposium on Granites and Associated Mineralizations, Salvador, SGM*, p. 276-277.
- Singh, J. & Johannes, W. 1996a. Dehydration melting of tonalites. Part I. Beginning of melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **125**: 16-25.
- Singh, J. & Johannes, W. 1996b. Dehydration melting of tonalites. Part II. Composition of melts and solids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **125**: 26-44.
- Skjerlie, K. P. & Johnston, D. 1993. Fluid absent melting of an F-rich tonalitic gneiss at mid-crustal pressures: implications for the generation of anorogenic granites. *Journal of Petrology*, **34**: 785-815.
- Spray, J. G. & Rae, D. A. 1995. Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses: a review and user guide. *Canadian Mineralogist*, **33**: 323-332.
- Stern, C. R. & Wyllie, P. W. 1975. Effect of iron absorption by noble-metal capsules on phase boundaries in rock-melting experiments at 30 kilobars. *American Mineralogist*, **60**: 681-689.
- Stevens, G.; Clemens, J. D. & Droop, G. T. R. 1997. Melt production during granulite-facies anatexis; experimental data from "primitive" metasedimentary protoliths. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **128**: 352-370.
- Thompson, A. B. 1976. Mineral reactions in pelitic rocks: II. Calculation of some P-T-X (Fe-Mg) phase relations. *American Journal of Sciences*, **276**: 425-454.
- Varshneya, A. K.; Cooper, A. R. & Cable, M. 1966. Electron-probe microanalysis of alkali metals in glasses. *Journal of Applied Physics*, **40**: 1637-1640.
- Vasquez, M. L. 1997. *Evolução petrogenética da Suíte Intrusiva Encruzilhada do Sul, RS*. Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 195 p.

- Vielzeuf, D. & Montel, J. M. 1994. Partial melting of metagreywackes. Part I. Fluid absent experiments and phase relations. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **117**: 375-393.
- Winkler, H. G. F, 1979. *Petrogenesis of metamorphic rocks*. 5th edition. Springer-Verlag, NY. 348 p.
- Winther, K. T. & Chacko, T. 1988. Measurement of temperature gradients in the piston cylinder apparatus at the University of Chicago. (internal report).
- Winther, K. T. 1990. Experimental melting of basalt under high H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> pressures. Department of Geophysical Sciences, The University of Chicago. Doctor Thesis. 266 p.
- Wright, T. L. & Doherty, P. C. 1970. A linear programming and least squares computer method for solving petrologic mixing problems. *Geological Society of America, Bulletin*, **81**: 1995-2008.
- Yardley, B. W. D. 1994. *Introdução à petrologia metamórfica*. Editora da Universidade de Brasília, Brasília. 340 p.

# APÊNDICE I

## CARACTERIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO PISTÃO-CILINDRO

Neste apêndice é feita a caracterização do dispositivo pistão-cilindro utilizado na confecção das amostras de fusão produzidas nesta investigação. O objetivo desta caracterização é determinar a precisão de parâmetros intensivos tais como pressão e estado de oxidação utilizados. Com este propósito foram realizados dois conjuntos de experimentos, cada um avaliando um parâmetro específico.

Na primeira série de experimentos o dispositivo de alta pressão foi caracterizado quanto a incerteza nos valores da pressão aplicada. Isto foi feito através da determinação da pressão efetiva transmitida a amostra. O segundo conjunto de experimentos realizado procurou avaliar o estado de oxidação intrínseco da célula de pressão utilizada. Os resultados destas caracterizações são apresentado a seguir.

### 1 A Pressão efetiva

A pressão efetiva transmitida para a amostra foi determinada calibrando a pressão hidráulica aplicada sobre o pistão em função da curva de fusão do NaCl. Como referência foram usados os valores obtidos por Clark (1959) em um equipamento *IHPV*. O procedimento adotado é uma variante do 'método da esfera caindo' (falling-sphere method). Nele utiliza-se uma mistura heterogênea entre NaCl e negro de platina moidos. Esta mistura é selada no interior da cápsula e processada segundo o mesmo procedimento adotado para a confecção das demais amostras, já discutido no Capítulo II.1. Após processado, o material é recuperado e examinado em um microscópio óptico para determinar a ocorrência da fusão do

NaCl. Quando o sal funde os dois componentes se separam e a platina deposita-se na base da cápsula. Isto altera a textura inicial da mistura e pode ser detectado facilmente com o auxílio do microscópio.

A determinação da pressão efetiva foi feita a partir da calibração dos três valores nominais de pressão utilizados nos experimentos de fusão: 0.95, 1.31 e 1.85 GPa. Para cada um destes valores de pressão foram realizados um conjunto de experimentos com a mistura NaCl + Negro de Platina. O objetivo é estabelecer a temperatura de fusão do NaCl para cada uma das pressões nominais testadas. Deste modo foi realizado um total de 12 experimentos de calibração, resumidos na Tabela 1 abaixo.

| #  | $P_{\text{nominal}}$<br>(GPa) | T<br>(°C) | Resultado |
|----|-------------------------------|-----------|-----------|
| 5  | 0.95                          | 960       | NF        |
| 9  | "                             | 985       | F         |
| 3  | 1.31                          | 1040      | NF        |
| 4  | "                             | 1060      | F         |
| 11 | 1.85                          | 1140      | NF        |
| 12 | "                             | 1160      | F         |

Tabela 1 - Experimentos com os quais foi possível delimitar a temperatura de fusão do NaCl para as pressões nominais de 0.95, 1.31 e 1.85 GPa. A coluna [#] lista o número do experimento dentro da série; [ $P_{\text{nominal}}$ ] e [T] apresentam as condições testadas e em [Resultado] aparecem os resultados do processamento: NF - sem fusão e F - fusão.

A temperatura foi obtida na forma de um intervalo de temperatura, dentro do qual a temperatura de fusão do NaCl encontra-se delimitado. Para as pressões nominais de 1.31 e 1.85 GPa este intervalo foi de 20°C enquanto que a 0.95 GPa este foi de 15°C. Cada intervalo de temperatura foi convertido para o seu respectivo intervalo de pressão efetiva usando a Equação 1 abaixo. Tal relação foi obtida a partir dos dados de Clark (1959), sendo que seus parâmetros foram obtidos para os valores de temperatura  $T$  medidos em [°C] e pressão  $P$  em [GPa].

$$P = 1.56 \cdot \left[ \left( \frac{T}{800.5} \right)^{2.19} - 1 \right]$$

Equação 1 - Curva de fusão do NaCl obtida a partir dos dados de Clark (1959), obtidos em um equipamento *IHPV*. Com  $T$  [°C] e  $P$  em [GPa]. Válida para  $600^{\circ}\text{C} < T < 1200^{\circ}\text{C}$ .

A pressão efetiva é então calculada a partir das temperaturas listadas na Tabela 1. Cada valor de pressão é representado pelo valor médio do intervalo obtido sendo que a este valor associa-se um erro igual a meia largura do respectivo intervalo. Os valores assim expressos são

| <b>P<sub>nominal</sub> (GPa)</b> | <b>P<sub>efetiva</sub> (GPa)</b> |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 0.95                             | 0.83 ± 0.07                      |
| 1.31                             | 1.27 ± 0.06                      |
| 1.89                             | 1.89 ± 0.07                      |

A relação entre a pressão efetivamente transmitida a amostra e a pressão nominal aplicada sobre o arranjo experimental utilizado é dada por

$$P_{\text{efetiva}} = 0.983 * P_{\text{nominal}}$$

que mostrou uma boa linearidade, segundo indica o coeficiente de correlação de 0.9998 obtido.

Deste modo a incerteza nos valores de pressão apresentados ao longo desta investigação é de no máximo ± 0.07 GPa, pois os demais experimentos de fusão foram realizados nas mesmas pressões nominais apresentadas acima, seguindo sempre o mesmo procedimento de pressurização da amostra.

## 2 O Estado de oxidação

Uma vez que estado de oxidação é calibrado em termos da fugacidade de oxigênio -  $f\text{O}_2$ , este foi o parâmetro efetivamente determinado para

caracterizar o estado de oxidação do arranjo experimental utilizado. A  $fO_2$  do sistema é definida pela reação que ocorre entre o  $BaCO_3$  do meio transmissor de pressão e o grafite do forno. Esta por sua vez foi determinada ao equilibrar uma mistura contendo óxidos de Fe e Ti sujeita a fugacidade imposta pelo arranjo experimental.

O método escolhido consiste em equilibrar na temperatura e pressão de interesse uma mistura inicial de ilmenita ( $FeTiO_3$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ ). Estes dois óxidos são os extremos de duas soluções sólidas distintas, respectivamente da série Hematita-Ilmenita e da série Magnetita-Ulvoespinélio. De acordo com Buddington & Lindsley (1964) a composição dos óxidos destas soluções sólidas é muito sensível a  $fO_2$  na qual eles são sintetizados. Assim, através da análise por Difração de Raios-X é possível determinar as modificações cristalográficas associadas a variação da composição dos óxidos (Lindsley, 1965) e então chegar a fugacidade na qual foram equilibrados (Buddington & Lindsley, 1964).

O procedimento experimental seguiu a mesma sistemática dos demais processamentos e encontra-se discutida no Capítulo II.1. A mistura inicial utilizada foi moída e homogeneizada na forma de um pó fino em um almofariz de ágata. Após processada, a mistura foi recuperada e analisada por Difração de Raios-X para determinar a extensão da reação entre os óxidos. Foram realizados 9 experimentos seguindo este procedimento, dos quais apenas os 6 apresentados na Tabela 2 tiveram sucesso. Nos demais experimentos a condição de processamento foi tal ocorreu uma reação significativa entre o ferro presente e o ouro da cápsula.

Para se obter a  $fO_2$  é necessário a composição do óxido de uma das séries apenas. Deste modo a determinação dos parâmetros de rede foi feita apenas para a magnetita, uma vez que esta possui a estrutura cristalina mais simples dentre ambas. As posições das linhas no difratograma foram medidas em relação ao padrão de espinélio NBS 640a, cujo parâmetro de rede é de  $5.43088 \times 10^{-1}$  nm. Os valores obtidos são apresentados na tabela abaixo.

| Amostra  | M <440><br>(10 <sup>-1</sup> nm) | M <220><br>(10 <sup>-1</sup> nm) | a<br>(10 <sup>-1</sup> nm) |
|----------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------|
| inicial  | 1.4832                           | 2.9702                           | 8.3905                     |
| 0.8/900  | 1.4883                           | 2.9686                           | 8.4174                     |
| 1.3/800  | 1.4872                           | 2.9679                           | 8.4120                     |
| 1.3/900  | 1.4905                           | 2.9679                           | 8.4296                     |
| 1.3/1000 | 1.4903                           | 2.9673                           | 8.4286                     |
| 1.9/900  | 1.4904                           | 2.9705                           | 8.4292                     |
| 1.9/1000 | 1.4863                           | 2.9676                           | 8.4138                     |

Tabela 2 - Parâmetro de rede da magnetita (coluna [a]), equilibrada em presença de ilmetita. [Amostra] apresenta a pressão e a temperatura de cada experimento; [M<440>] e [M<220>] listam respectivamente o espaçamento interplanar dos planos <440> e <220> da magnetita, obtidos via difração de raios-x.

A partir dos valores do parâmetro de rede obtém-se a composição da solução sólida sintetizada (Lindsley, 1965) e então a partir desta calcula-se a  $fO_2$  na qual este componente estabilizou (Buddington & Lindsley, 1964). Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3 abaixo.

| Amostra  | a (10 <sup>-1</sup> nm) | x     | log $fO_2$ |
|----------|-------------------------|-------|------------|
| 0.8/900  | 8.4174                  | 0.193 | -10.5      |
| 1.3/800  | 8.4120                  | 0.151 | -12.3      |
| 1.3/900  | 8.4296                  | 0.279 | -11.0      |
| 1.3/1000 | 8.4286                  | 0.273 | -9.0       |
| 1.9/900  | 8.4292                  | 0.277 | -11.0      |
| 1.9/1000 | 8.4138                  | 0.165 | -8.5       |

Tabela 3 - Determinação da fugacidade de oxigênio para a célula de pressão de BaCO<sub>3</sub>. [a] parâmetro de rede da magnetita, cf. Tabela 2. [x] fração de ulvoespinélio na solução sólida  $Mag_{(1-x)}Usp_x$  (cf. Lindsley, 1965); [log  $fO_2$ ] fugacidade de oxigênio calculada a partir dos valores de [x] (cf. Buddington & Lindsley, 1964).

Quando comparados com os valores da fugacidade de alguns dos reservatórios de oxigênio bem estabelecidos observa-se que os valores obtidos acima para o arranjo experimental a base de  $\text{BaCO}_3$  são ligeiramente superiores aqueles do reservatório Ni-NiO (Huebner, 1971). Esta comparação se aplica para os valores de temperatura entre 800 e 1000°C, independente da pressão utilizada.

# APÊNDICE II

## O BALANÇO DE MASSA NAS AMOSTRAS DE FUSÃO

Neste apêndice é estimado o erro nos valores das frações modais obtidas pelo cálculo de balanço de massa. Esta estimativa é feita em função da indeterminação associada à quantificação do vidro (líquido) analisado (*cf.* Capítulo III, Seção 1). Também é introduzido neste apêndice um parâmetro que permite estimar a perda de componentes das amostras de fusão para a cápsula utilizada (*cf.* Capítulo II, Seção 2). Ao seu final encontram-se listados os parâmetros do cálculo de balanço de massa utilizado na determinação da fração modal das amostras deste estudo, apresentada à Tabela 2 do Capítulo IV.

### 1 As Análises Químicas do Vidro (líquido)

A dispersão das frações modais obtidas pelo cálculo de balanço de massa foi avaliada em função da indeterminação na análise química do vidro (líquido) presente nas amostras. Esta avaliação utilizou as amostras de fusão por desidratação sintetizadas à 0.8 GPa. As análises químicas de suas fases minerais encontram-se listadas no Capítulo IV. Para o vidro (líquido) foram utilizados os teores obtidos em diferentes condições analíticas, apresentados no Capítulo III, Tabela 2. Todos os equacionamentos de balanço de massa foram obtidos a partir das mesmas análises químicas dos minerais, apenas os teores do vidro (líquido) foram variados.

Os resultados da fração modal obtida via balanço de massa nas amostras processadas à 0.8 GPa estão resumidos na Tabela 1. O parâmetro SS (soma do quadrado dos desvios - definido no Capítulo III, Equação 2) é utilizado

como elemento de comparação entre os diversos resultados obtidos. Nota-se que os valores modais obtidos apresentam uma dispersão absoluta de  $\pm 1\%$  nas fases identificadas. Esta dispersão equivale a valores relativos de até 50%, como no caso do qz da amostra sintetizada à 0.8 GPa e 1050°C. Apesar disto, os valores obtidos mostraram-se concordantes com o comportamento observado em imagens de *BSE* e *CL* destas amostras. Esta incerteza mostra-se satisfatória ao estudo realizado, uma vez que é suficiente para diferenciar o comportamento das fases majoritárias encontradas tanto em uma mesma amostra como entre amostras sintetizadas em diferentes condições de pressão e temperatura (Tabela 1).

| C. Análise Líquido | Fração modal (wt.%) |    |    |     |    |                | (x) | Total | SS |
|--------------------|---------------------|----|----|-----|----|----------------|-----|-------|----|
|                    | qz                  | L  | pl | grt | px |                |     |       |    |
| 0.8 GPa/850°C      |                     |    |    |     |    |                |     |       |    |
| 15/5 1 Ta          | 22                  | 19 | 33 | 2   | 7  | 15*            | 98  | 0.305 |    |
| 15/5 1 -60°C       | 20                  | 24 | 31 | 3   | 8  | 14*            | 100 | 0.157 |    |
| 0.8 GPa/950°C      |                     |    |    |     |    |                |     |       |    |
| 15/5 5 Ta          | 10                  | 49 | 23 | 2   | 14 | 1 <sup>+</sup> | 99  | 0.210 |    |
| 15/5 2 -60°C       | 10                  | 50 | 23 | 2   | 14 | 1 <sup>+</sup> | 100 | 0.167 |    |
| 0.8 GPa/1050°C     |                     |    |    |     |    |                |     |       |    |
| 15/5 1 Ta          | 1                   | 78 | 10 | --  | 11 | --             | 100 | 0.839 |    |
| 15/5 20 Ta         | 2                   | 77 | 10 | --  | 11 | --             | 100 | 0.376 |    |
| 15/5 5 -60°C       | 1                   | 79 | 9  | --  | 11 | --             | 100 | 0.507 |    |

Tabela 1 - Resultados da análise modal por balanço de massa das amostras sintetizadas à 0.8 GPa.

[SS] - Soma do quadrado dos desvios, definido no Capítulo III, Equação 2. (\*) Biotita; (†) Óxido.

Portanto, o procedimento de cálculo da fração modal por balanço de massa mostrou-se sensível à análise química do vidro (líquido) dentro de uma incerteza absoluta de  $\pm 1\%$ .

## 1.1 O RESÍDUO DO CÁLCULO DE BALANÇO DE MASSA

Os resíduos do procedimento de cálculo por balanço de massa exibem um comportamento próprio, ainda que as frações modais obtidas tenham-se mostrado pouco sensíveis à indeterminação nas análises químicas do vidro (líquido). Tais resíduos podem ser empregados como indicadores de eventuais problemas analíticos nos teores das fases equacionadas. O resíduo percentual ( $\Delta C^i$ ) definido na Equação 1 abaixo envolve conceitos discutidos no Capítulo III, onde é apresentado o procedimento de análise modal pelo método de balanço de massa. O parâmetro  $\Delta C^i$  mede, para um dado óxido 'i', a diferença relativa entre o teor total na amostra inicial ( $ox_{RT}^i$ , obtido via XRF) e aquele obtido a partir da soma da contribuição de suas fases individuais, onde  $fm_j$  representa a fração modal da  $j$ -ésima fase e  $ox_j^i$  o teor do óxido 'i' nesta  $j$ -ésima fase.

$$\Delta C^i \equiv \frac{ox_{RT}^i - \sum_j fm_j \cdot ox_j^i}{ox_{RT}^i} \times 100$$

Equação 1 - Resíduo percentual do cálculo de balanço de massa para o  $i$ -ésimo óxido. Notação definida no Capítulo III.  $fm_j$  - Fração modal da  $j$ -ésima fase presente na amostra.

O comportamento deste parâmetro é ilustrado na Figura 1. Nela são apresentados os resultados os resíduos da análise modal da amostra sintetizada à 0.8 GPa e 1050°C, para as três condições de análise do vidro (líquido) listadas na Tabela 1. Nesta figura também é mostrada a contribuição relativa de cada óxido no valor final dos respectivos valores de SS, indicados à Tabela 1, coluna SS. Observa-se que o cálculo conduzido com o vidro analisado à 15 kV, 5 nA e diâmetro do feixe de 1 $\mu$ m produz uma resposta distinta daquela mostrada quando são utilizadas condições ideais para a análise do vidro (cf. Seção 1, Capítulo III). Neste caso o Na<sub>2</sub>O é o componente que apresenta as maiores contribuições relativas tanto para o resíduo como para o valor total de SS. Este comportamento concorda com os resultados obtidos no Capítulo III onde observa-se que nesta condição analítica o Na presente no vidro (líquido) é o elemento mais afetado pelo bombardeamento do feixe de elétrons. Enquanto isto, o cálculo realizado a partir

das análises do vidro conduzidas em condições ideais mostra resultados concordantes. Nestes o MgO responde pelas maiores contribuições tanto do resíduo como no valor final de SS.

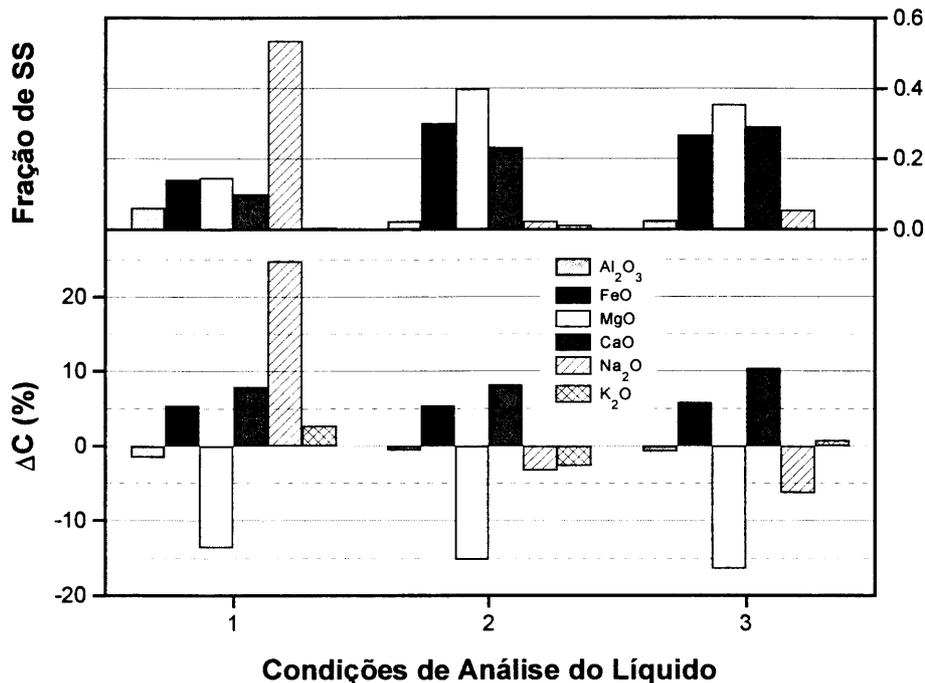


Figura 1 - Comportamento do resíduo ( $\Delta C$ ) e da fração da soma do quadrado dos desvios (Fração de SS) no cálculo de balanço de massa da amostra sintetizada à 0.8 GPa e 1050°C para diferentes condições de análise do vidro (ver Tabela 1).

## 1.2 CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos indicam que as frações modais calculadas pelo método de balanço de massa são adequadas à caracterização das amostras de fusão produzidas neste estudo;
- Espera-se um erro absoluto de  $\pm 1\%$  nas frações obtidas, quando condições analíticas não ideais são utilizadas na quantificação das fases presentes;
- O uso conjunto do resíduo e da soma do quadrado dos desvios mostrou-se efetivo na detecção de problemas analíticos associados à quantificação de certos componentes.

## 2 A Perda de Ferro das Amostras

De acordo com a discussão apresentada no Capítulo II, a interação entre a amostra e a cápsula limita o tempo máximo de processamento das amostras. Deste modo é essencial poder identificar aqueles experimentos onde a reação entre ambos é significativa, uma vez que nestas condições o sistema em estudo deixa de ser termodinamicamente fechado. Assim, nesta seção é avaliado o uso dos resíduos do cálculo de balanço de massa para estimar a extensão da reação entre o ferro da amostra e a cápsula. O objetivo é obter um parâmetro de referência para comparar a perda de ferro entre amostras de fusão processadas em diferentes condições experimentais.

A Figura 2 apresenta os resultados da aplicação deste parâmetro nas amostras sintetizadas no ensaio do o efeito do tempo de processamento (*cf.*, Seção 2 do Capítulo II). Nota-se que existe uma diferença significativa entre o comportamento apresentado pela amostra processada por 336 horas (#4) e as demais. Nas amostras com tempo de processamento inferior (#1, 2 e 3)<sup>1</sup> o Na<sub>2</sub>O foi o componente responsável pelas maiores contribuições tanto para o resíduo como para o valor de SS. Já na amostra sintetizada durante 336 horas observam-se valores elevados do resíduo de vários componentes simultaneamente. Além disto, nesta amostra o FeO é responsável pela maior contribuição ao valor final de SS.

Estes resultados indicam que nas amostras #1, #2 e #3 os erros analíticos dominantes estão associados à quantificação do Na, devido provavelmente a sua indeterminação durante a análise do vidro (líquido). Na amostra #4, apesar do módulo do resíduo de MgO ser maior que aquele do FeO, o componente que mais contribui para o valor final de SS é o FeO. É provável que nesta amostra a perda de FeO seja a responsável por tal comportamento. Os valores elevados dos resíduos de MgO, CaO e K<sub>2</sub>O seriam resultantes do procedimento de cálculo utilizado. Tal interpretação é coerente com a observação de Carroll e Wyllie (1990) sobre o efeito

---

<sup>1</sup> O fato de terem sido sintetizadas a partir de materiais iniciais com tamanhos de grão distintos não modifica os resultados obtidos. Isto porque o parâmetro definido mede a composição total da amostra., que por sua vez independe da granulometria do material inicial.

da perda de ferro em cápsulas de AgPd e o campo de estabilidade da granada em alta temperatura e com os resultados observados no Capítulo II.

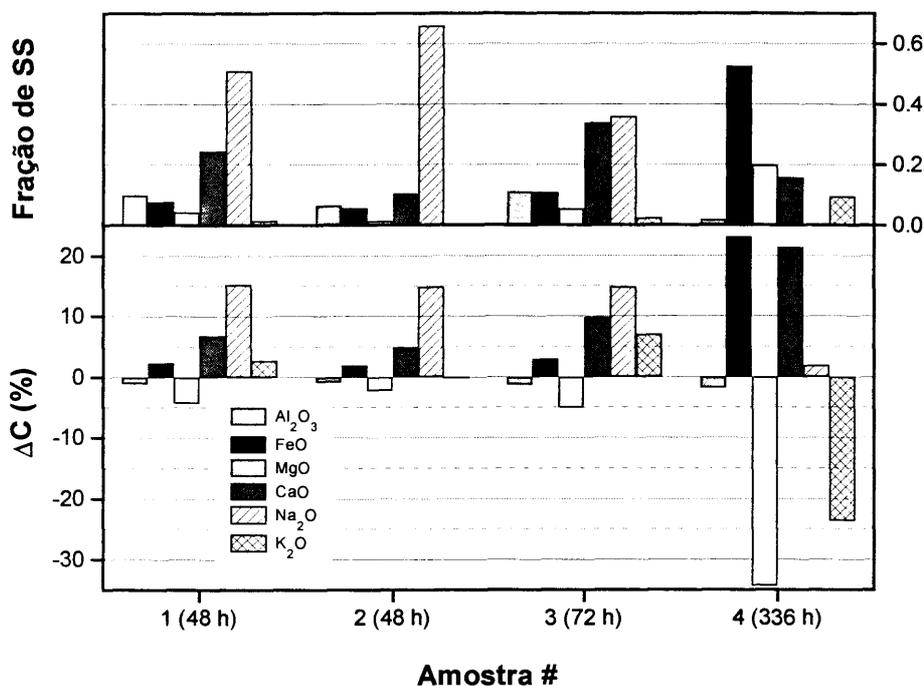


Figura 2 - Comportamento do resíduo ( $\Delta C$ ) e da fração da soma do quadrado dos desvios (Fração de SS) no cálculo de balanço de massa para as amostras processadas à 1.3 GPa, 1100°C e diferentes durações. (ver Capítulo II, Tabela 1).

Assim, os resíduos definidos na Equação 1 além de identificar a participação do ferro na reação com a cápsula, podem ser utilizados como um parâmetro de referência da perda de ferro entre as diversas amostras processadas nesta investigação. É claro que a eficácia deste parâmetro de comparação depende da identificação e quantificação adequadas de todas as fases presentes nas amostras, especialmente fases ricas em ferro - *ie.* óxidos. De qualquer maneira, os valores obtidos sempre podem ser tomados como uma referência da máxima perda de ferro possível de ocorrer em cada um dos experimentos realizados.

### 3 Parâmetros do Cálculo da Fração Modal

| P<br>(GPa)                    | T<br>(°C)        | t<br>(horas)       | H <sub>2</sub> O<br>(wt.%) | Total | SS   | $\Delta C^{Fe}$ |
|-------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------|-------|------|-----------------|
| <i>Fusão por Desidratação</i> |                  |                    |                            |       |      |                 |
| 0.8                           | 850              | 170                |                            | 99    | 0.16 | 1.1             |
| 0.8                           | 950              | 170                |                            | 100   | 0.17 | 1.8             |
| 0.8                           | 1050             | 72                 |                            | 100   | 0.32 | 5.3             |
| 1.0                           | 800              | 288                |                            | 99    | 0.28 | 1.4             |
| 1.0                           | 900              | 597 cr.            |                            | 101   | 1.15 | 4.3             |
| 1.3                           | 900 <sup>a</sup> | 72                 |                            | 99    | 0.48 | 1.8             |
| 1.3                           | 900 <sup>b</sup> | 340                |                            | 99    | 0.08 | 1.0             |
| 1.3                           | 950              | 72                 |                            | 100   | 0.24 | 0.5             |
| 1.3                           | 1100             | 72                 |                            | 99    | 0.38 | 3.2             |
| 1.5                           | 800              | 666                |                            | 99    | 0.63 | 2.9             |
| 1.5                           | 800              | 666 cr.            |                            | 100   | 0.59 | 3.0             |
| 1.9                           | 900              | 336                |                            | 100   | 0.03 | 0.6             |
| 1.9                           | 950 <sup>c</sup> | 170 <sup>(*)</sup> |                            | 100   | 0.41 | 1.8             |
| 1.9                           | 950 <sup>d</sup> | 170 <sup>(*)</sup> |                            | 100   | 0.21 | 1.4             |
| 1.9                           | 1100             | 72                 |                            | 100   | 0.32 | 2.2             |
| <i>Fusão Hidratada</i>        |                  |                    |                            |       |      |                 |
| 0.8                           | 950              | 121                | 2.7                        | 100   | 0.21 | 3.5             |
| 0.8                           | 1050             | 94                 | 2.8                        | 99    | 0.14 | -0.0            |
| 1.3                           | 950              | 120                | 2.5                        | 100   | 0.38 | 2.2             |
| 1.3                           | 1050             | 92                 | 2.5                        | 99    | 0.69 | 8.8             |
| 1.3                           | 1100             | 96                 | 2.8                        | 98    | 1.32 | 13.1            |
| 1.9                           | 950              | 120                | 2.2                        | 100   | 0.35 | 0.2             |
| 1.9                           | 1050             | 94                 | 2.4                        | 100   | 0.17 | 2.7             |
| 1.9                           | 1100             | 66                 | 2.6                        | 100   | 0.51 | 5.7             |

Tabela 2 - Parâmetros que caracterizam o cálculo da fração modal das amostras produzidas nesta investigação, apresentado na Tabela 2 do Capítulo IV. [SS] - Soma do quadrado dos desvios, definido no Capítulo III, Equação 2. [ $\Delta C_{Fe}$ ] - Resíduo percentual do balanço de massa para o elemento Fe, como definido na Equação 1.

# APÊNDICE III

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES UTILIZADAS

A nomenclatura e simbologia utilizadas neste trabalho reproduzem aquela referida por Johannes e Holtz (1996).

### 1 Minerais e componentes

|      |                              |    |                                      |
|------|------------------------------|----|--------------------------------------|
| akfs | feldspato alcalino           | An | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ |
| anf  | anfibiólio (indistintamente) | Ab | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$          |
| bt   | biotita                      | Or | $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$           |
| cpx  | clinopiroxênio               | Qz | $\text{SiO}_2$                       |
| crd  | cordierita                   |    |                                      |
| grt  | granada                      |    |                                      |
| hbl  | hornblenda                   |    |                                      |
| ilm  | ilmenita                     |    |                                      |
| opx  | ortopiroxênio                |    |                                      |
| ox   | óxidos                       |    |                                      |
| pl   | plagioclásio                 |    |                                      |
| px   | piroxênios (indistintamente) |    |                                      |
| spl  | espinélio                    |    |                                      |
| qz   | quartzo                      |    |                                      |

## 2 Parâmetros físico-químicos

|                 |   |   |
|-----------------|---|---|
| P               | pressão [GPa]<br>1 GPa = 1000 MPa = 10 kbar | Razões Molares<br>$X_{Fe} = FeO/(FeO + MgO)$  |
| T               | temperatura [°C]                            | $X_{Mg} = MgO/(FeO + MgO) = 1 - X_{Fe}$   |
| fO <sub>2</sub> | fugacidade de oxigênio                      | Al $Al_2O_3/(CaO + Na_2O + K_2O)$   |
| QMF             | quartzo-magnetita-faialita                  | $Kd_{Fe/Mg}^{A-B} = \frac{X_{Fe/Mg}^A (1 - X_{Fe/Mg}^B)}{X_{Fe/Mg}^B (1 - X_{Fe/Mg}^A)}$ $X_{Fe/Mg} = X_{Fe}$ |

## 3 Nomes das unidades geológicas utilizadas

- Figueiredo e outros (1990)

gDF granitos porfíricos Dom Feliciano

- Philipp e outros (1993)

mgAM metagranito Arroio Moinho

mgMB metagranito Monte Bonito

SC Suite Cordilheira

- Nardi e Frantz (1995)

SIC Suite Intrusiva Cordilheira

- Koester (1995)

SIC Suite Intrusiva Cordilheira

mgAF metagranito Arroio Francisquinho

mgC metagranito Cordilheira

mgQ metagranito Quitéria

mgQ.Encl Enclaves do mgQ

- Vasquez (1997)

SIES Suite Intrusiva Encruzilhada do Sul