



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Pós-Graduação em Geociências  
Área de Metalogênese**

**DAILTO SILVA**

**ESTIMATIVA DE DISTRIBUIÇÃO DE Fe E Mg ENTRE OS  
CLINOPIROXÊNIOS E ORTOPIROXÊNIOS DE FACIES GRANULITO  
DE GUAXUPÉ-MG USANDO A ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências na Área de Metalogênese.

**Orientador:** Prof. Dr. Asit Choudhuri

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Dailto Silva e aprovada pelo Comitê Julgadora em 09/10/2002

Asit Choudhuri

ORIENTADOR

**CAMPINAS - SÃO PAULO**

**setembro - 2002**

i

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

**UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE**

NÍDADe	5C		
# CHAMADA	T/UNICAMP		
	Si 38e		
EX			
OMBO BC/	51696		
ROC.	16-387-02		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
REÇO	AB 11/00		
IATA	03-12-02		
I <sup>a</sup> CPD			

CM00176940-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IG - UNICAMP

510 291619

Si38e	<p>Silva, Dailto  <b>Estimativa de distribuição de Fe e Mg entre os clinopiroxênios e ortopiroxênios de facies granulitos de Guaxupé MG usando a espectroscopia Raman / Dailto Silva.- Campinas, SP.: [s.n.], 2002.</b></p> <p>Orientador: Asit Choudhuri          Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.</p> <p>1. Raman, Espectroscopia. 2. Granulito. 3. Rochas metamórficas.          I. Choudhuri, Asit. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências III. Título.</p>
-------	---



**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS  
ÁREA DE METALOGÊNESE**

**AUTOR: DAILTO SILVA**

**ESTIMATIVA DE DISTRIBUIÇÃO DE Fe E Mg ENTRE OS  
CLINOPIROXÊNIOS E ORTOPIROXÊNIOS DE FACIES GRANULÍTOS  
DE GUAXUPÉ-MG USANDO A ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Asit Choudhuri**

**Aprovada em: 09/10/2002**

**EXAMINADORES:**

**Prof. Dr. Asit Choudhuri**

Asit Choudhuri - Presidente

**Prof. Dr. Elson Paiva de Oliveira**

E.P.  
Fernando Iikawa

**Prof. Dr. Fernando Iikawa**

Campinas, de setembro de 2002

100257387

“Eu me consumo na fidelidade de meu silêncio, a parva palavra fenecendo na garganta entre espadas de aço árido e amargo. Frágil entre as eventualidades, eu sou simples. É o que eu sei ser. A simplicidade da aceitação. O meu frêmito. Humanidade”

Myriam Coeli

**À dona Dorinha, que soube lutar até o seu último suspiro. Que teve uma vida sem grandes, mas com muita correção e esperança em Deus. Nós que tanto a amavamos, continuaremos a te amar**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao mestre pela confiança, carinho, amizade e dedicação na orientação deste trabalho.

Ao Professor Dr. Mauro Geraldes, grande amigo, que com a paciência de um pastor, a disposição de uma máquina de trabalho, deu-me o empurrão final para a concretização desta obra.

Aos Professores Dr Bernardino Ribeiro de Figueiredo e Dr Elson Paiva de Oliveira membros da banca de qualificação, pelas críticas e sugestões apresentadas.

À Aparecida pela força e ajuda nas análises de rocha total.

À Nora Maria Rachman por sua valiosa contribuição no trato da língua portuguesa.

Ao Professor Dr. Alfonso Schrank pela leitura crítica que em muito contribuiu.

Ao Prof. Leo Hartmamm (IG-UFRS) pelas facilidades na microssonda eletrônica.

Aos colegas e amigos do Instituto de Geociências.

Aos amigos/irmãos Edna, Paula, Zé, Ricardo, Karla, Floro, Sandra, Daniel, Andréia, Nora, Luis

À Fapesp, projeto número 00/07021-3.

À Fapesp, projetos de números 95/06401-7 (MEV) e 97/10885-5 (FRX).



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE METALOGÊNESE

**ESTIMATIVA DE DISTRIBUIÇÃO DE Fe E Mg ENTRE OS  
CLINOPIROXÊNIOS E ORTOPIROXÊNIOS DE FACIES GRANULITO  
DE GUAXUPÉ-MG USANDO A ESPECTROSCOPIA RAMAN**

**RESUMO**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Dailto Silva**

Espectros Raman de clinopiroxênios e ortopiroxênios resultam das vibrações de Si-O<sub>nl</sub>, de estiramento de Si-O<sub>l</sub>-Si e vibrações da rede cristalina, sendo O<sub>nl</sub> e O<sub>l</sub> oxigênios não ligados e ligados na estrutura do piroxênio. Os picos espectrais correspondentes as duas vibrações estão em torno de 1011 cm<sup>-1</sup> e 665 cm<sup>-1</sup> para os clinopiroxênios e em torno de 1009 cm<sup>-1</sup> e 650-700 cm<sup>-1</sup> dublete para os ortopiroxênios. Os espectros Raman apresentam deslocamento esperado para número de mg, e, portanto, tornam-se um método rápido para estimar a razão Fe-Mg. Há uma boa correspondência entre razões obtidas em análises de microssonda eletrônica e os deslocamentos nos espectros Raman. Com poucas exceções, o coeficiente de distribuição para Fe-Mg entre Cpx e Opx ( $K_{D_{Mg-Fe}}^{Opx-Cpx}$ ), também de análises de microssonda eletrônica, encontra-se de acordo com os apresentados na literatura para piroxênios de facies granulito. Considerando que há uma boa concordância do deslocamento Raman com os XMg dos piroxênios, a variação espectral poderá ser usada para avaliar o coeficiente de distribuição. Há uma clara relação linear entre os deslocamentos dos picos (312-327 cm<sup>-1</sup> para os Cpx, e, 662-684 cm<sup>-1</sup> para os Opx), e o número de mg, com um bom coeficiente de correlação os resultados das medidas espetrais são colocados na forma de equações lineares, relacionando os deslocamentos dos picos e XMg dos piroxênios.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

ÁREA DE METALOGÊNESE

**IRON AND MAGNESIUM DISTRIBUTION ESTIMATE BETWEEN  
CLINOPYROXENES AND ORTOPYROXENES FROM GRANULITE FACIES OF  
GUAXUPÉ, MINAS GERAIS, BRAZIL, USING RAMAN SPECTROSCOPY**

**ABSTRACT**

**MASTER DISSERTATION**

**Dailto Silva**

Raman spectra for both Cpx and Opx result from Si-Onb vibrations, Si-Ob-Si stretching, and from lattice vibrations, Onb and Ob being non-bridging and bridging oxygens in the pyroxene structure. Spectral peaks from the first two are around  $1011\text{ cm}^{-1}$ . And  $665\text{ cm}^{-1}$  for Cpx, and around  $1009\text{ cm}^{-1}$  and  $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  doublet for Opx. The spectral peaks show shifts expected from the mg numbers of the pyroxenes, and therefore provide a rapid method for estimating their Fe-Mg ratios. There is a good correspondence between Fe-Mg ratios obtained from EPMA (electron microprobe) analysis and the Raman shift. The distribution coefficients for Fe-Mg between Cpx and Opx ( $K_{D_{Mg-Fe}}^{Opx-Cpx}$ ) also from microprobe analysis are in good agreement with those from literature for granulite facies pyroxenes. Considering the good agreement of Raman shift and the XMg of the pyroxenes, this could be used for checking the distribution coefficient. There is a clear linear relation between spectral peak shifts ( $312\text{-}327\text{ cm}^{-1}$  for Cpx, and  $662\text{-}684\text{ cm}^{-1}$  for Opx) and the mg numbers. The results of Raman scattering measurements are presented in the form of linear equations relating spectral shift and XMg of the pyroxenes.

## SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Sumário	viii
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	x
<b>CAPITULO 1 - Introdução</b>	1
1.1 – Apresentação	1
1.2 - Objetivo	1
1.3 - Espectroscopia Raman	2
1.3.1 – Mecanismo de espalhamento	2
1.3.2 - Regras de seleção e intensidades	4
1.4 – Estrutura dos Piroxênios	6
1.5 – Geologia, Rochas e Mineralogia	13
<b>CAPITULO 2 - Métodos Analíticos</b>	15
2.1 - Apresentação	15
2.2 – Análises Petrográficas	15
2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS	16
2.4 – Microssonda Eletrônica	16
2.5 – Microssonda Raman	16
<b>CAPITULO 3 – Resultados e Discussões</b>	18
3.1 – Critérios de seleção das amostras	18
3.2 – Estudos petrográficos e químicos	18
3.3 – Variação composicional dos piroxênios	24
3.4 – Variação espectral dos piroxênios	35
<b>CAPITULO 4 - Conclusões</b>	47
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	49
<b>ANEXOS</b>	53
A-1 Artigo na revista do clube Humboldt do Brasil	
A-2 Artigo na Gondwana Research	
A-3 Imagens de MEV e espectros de EDS	
A-4 Espectros Raman dos piroxênios	
A-5 Dados de microssonda eletrônica	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Mecanismos de espalhamento de um fóton incidente	3
Figura 1.2	Classificação dos piroxênios segundo Morimoto <i>et al.</i> (1988)	7
Figura 1.3	Nomenclatura dos clinopiroxênios no sistema CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (diopsídio) - CaFeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (hedenbergita) - MgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (enstatita) - FeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ( ferrossilita) (Deer <i>et al.</i> , 1997)	8
Figura 1.4	Estrutura do piroxênio mostrando a cadeia A e B que são interligadas pelos sítios M1 e M2	9
Figura 1.5	Espectros Raman para alguns piroxênios naturais e sintéticos. Huang <i>et al.</i> (2000)	12
Figura 1.6	Mapa do arcabouço geológico do maciço de Guaxupé e terrenos adjacentes no sudoeste de Minas Gerais, Schobbenhaus <i>et al.</i> (1984)	14
Figura 2.1	Espectrômetro Raman do Laboratório de Espectroscopia Raman do IG-Unicamp	17
Figura 3.1	Fotomicrografia de lâmina delgada do meta-websterito, AC 124	19
Figura 3.2	Diagrama de rocha total (Irvine and Baragar, 1971)	21
Figura 3.3	Fotomicrografias de lâminas delgadas dos litotipos abrangidos neste estudo	22
Figura 3.4	Diagrama de classificação dos piroxênios.	27
Figura 3.5	Fotomicrografia de lâmina delgada do enderbito, DS 2	28
Figura 3.6	Diagrama quadrilateral Di-Hd-En-Fs,	29
Figura 3.7	Diagrama Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Opx) <i>versus</i> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cpx)	29
Figura 3.8	(A) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>versus</i> XFe e (B) MnO <i>versus</i> XFe em clino e ortopiroxênios coexistentes	30
Figura 3.9	Diagrama SiO <sub>2</sub> <i>versus</i> XMg.	31
Figura 3.10	Distribuição de Mg e Fe entre ortopiroxênios e clinopiroxênios	34
Figura 3.11	Espectros Raman dos clinopiroxênios mostrando o deslocamento dos picos para as amostras analisadas	37
Figura 3.12	Espectros Raman dos clinopiroxênios mostrando o deslocamento dos picos para as amostras analisadas	38

Figura 3.13	Diagramas de $\text{SiO}_2$ versus FeM1 e de $\text{SiO}_2$ versus MgM1	39
Figura 3.14	Diagramas de picos (deslocamento Raman) <i>versus</i> XMg para os ortopiroxênios. As curvas obtidas pelos pontos lançados no diagrama fornecem equações de calibração	42
Figura 3.15	Diagramas de picos (deslocamento Raman) <i>versus</i> XMg para os clinopiroxênios. As curvas obtidas pelos pontos lançados no diagrama fornecem equações de calibração	43
Figura 3.16	Valores de XMg obtidos por medidas de Raman comparados com valores determinados pela microssonda eletrônica	44
Figura 3.17	Valores de XMg obtidos por medidas de Raman comparados com valores determinados pela microssonda eletrônica	45

#### LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Modos vibracionais Raman dos membros finais dos piroxênios Mg-Fe-Ca. Huang <i>et al.</i> (2000)	11
Tabela 3.1	Descrição sucinta das rochas em lâmina delgada	20
Tabela 3.2	Analises químicas das rochas de facies granulito de Guaxupé	23
Tabela 3.3	Composição química dos clinopiroxênios	25
Tabela 3.4	Composição química dos ortopiroxênios	26
Tabela 3.5	Valores de temperatura e $K_D$ para as amostras estudadas no presente trabalho	33
Tabela 3.6	Valores de frequências (obtidos por espectroscopia Raman) e valores de XFe e XMg obtidos por microssonda para os clinopiroxênios das amostras estudadas	36
Tabela 3.7	Valores de frequências (obtidos por espectroscopia Raman) e valores de XFe e XMg obtidos por microssonda para os ortopiroxênios das amostras estudadas	36
Tabela 3.8	Valores de XMg obtidos por microssonda eletrônica <i>versus</i> Raman	44

## CAPÍTULO 1

# INTRODUÇÃO

---

### 1.1. Apresentação

Uma variedade de métodos espectroscópicos tem sido utilizado em estudos mineralógicos. Neste contexto, uma das técnicas que vem apresentando boas respostas para identificações mineralógicas é a espectroscopia Raman. No estudo da matéria condensada essa técnica pode ser utilizada para identificação de fases e na caracterização de estruturas cristalográficas. Entre as aplicações geológicas, a espectroscopia Raman também é utilizada para o estudo de grau metamórfico, isto é, geotermometria e geobarometria. Esta ferramenta, aliada ao Microscópio Eletrônico de Varredura, pode elucidar relações texturais e mineralógicas, e, comparada à microssonda, pode identificar variações da estrutura cristalina de minerais formadores de rochas e consequentemente variações químicas, como número de Mg (por exemplo, em piroxênios e anfibólios) e concentrações de elementos traço (por exemplo, em zircões e titanitas).

Apesar de atualmente a espesctroscopia Raman ser limitada a poucos laboratórios de geociências, sua aplicação em estudos químicos quantitativos é promissor em função da sua rapidez e possibilidade de medição direta. Este estudo propõe a utilização da espectroscopia Raman para a caracterização química e mineralógicas aplicada ao estudo dos piroxênios de rochas de alto grau, como granulitos máficos, charnockitos e enderbitos, na base de exemplos de rochas da região de Guaxupé, Minas Gerais.

### 1.2. Objetivo

Na realização desta proposta, o objetivo principal é estabelecer uma relação entre dados de microssonda eletrônica e dados espetrais obtidos da espectroscopia micro-Raman, e construir uma curva de correlação que permita estimar rapidamente a razão entre Fe e Mg dos piroxênios.

A partir disso, busca-se verificar possíveis equilíbrios entre os piroxênios de facies granulito, como se faz normalmente através de análises de microssonda.

Para se atingir este objetivo, foram construídas curvas de calibração entre os valores de número de Mg nos piroxênios, obtidas em microssonda, e registrados os valores de deslocamentos dos modos vibracionais obtidos por espectroscopia Raman.

### 1.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman como técnica para o estudo de estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas tem sua fundamentação no efeito Raman, que foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e descoberto experimentalmente por Raman em 1928 e Mandelstam & Landsberg em 1928 (*in Porto 1969*). O espalhamento Raman é uma maneira indireta de observar os espectros vibracionais, transferindo para a região do visível o espalhamento inelástico de uma radiação eletromagnética monocromática que interage com as moléculas. As freqüências vibracionais são determinadas pelas diferenças entre as freqüências das radiações espalhadas e da radiação incidente nas moléculas.

#### 1.3.1. Mecanismo de espalhamento

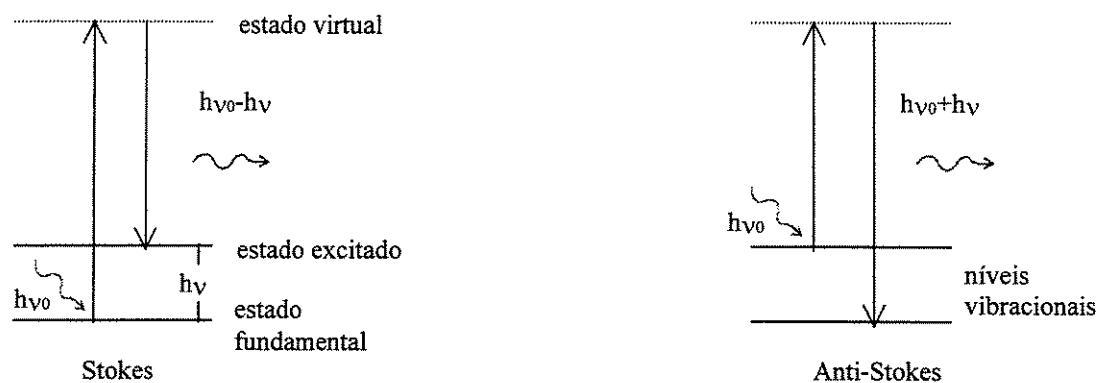
O mecanismo do espalhamento Raman por moléculas pode ser descrito como um processo de colisão de um fóton (quantum de luz) da radiação incidente com a molécula, satisfazendo a lei da conservação de energia e momento linear.

Se, na colisão, o fóton perde energia ao interagir com o centro espalhador (molécula), a luz espalhada aparecerá no espectro como uma radiação de comprimento de onda maior, conhecida como uma linha Stokes, e esta diferença de energia ( $\Delta h\nu$ ) entre o fóton incidente ( $h\nu_0$ ) e o fóton espalhado ( $h\nu_0 - \Delta h\nu$ ) é absorvida pelo centro espalhador que sofre uma transição para um nível de rotação ou vibração mais alto.

Por sua vez, se na colisão, o fóton incidente ganha energia, a radiação espalhada aparecerá no espectro como uma linha de menor comprimento de onda, conhecida como uma linha Anti-Stokes, isto porque o centro espalhador já se encontrava num estado excitado, e esta diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado é absorvida pelo fóton incidente, fazendo que

o centro espalhador sofra uma transição, passando para um estado de energia mais baixo. Neste caso, o sistema deve estar com temperatura relativamente alta para que as moléculas estejam no estado excitado de vibração ou rotação

Tem-se assim, que, em ambos os casos, a separação entre a linha incidente e as linhas espalhadas são uma medida das freqüências vibracionais e rotacionais da molécula. A figura 1.1 mostra um esquema de como podem ser representados os mecanismos de espalhamento.



**Figura 1.1.** Mecanismos de espalhamento de um fóton incidente.

O Efeito Raman difere essencialmente de um processo de absorção (ou emissão) infravermelho. No efeito Raman, a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. Um processo de absorção infravermelha de modos vibracionais envolve uma transição direta entre dois estados vibracionais estacionários e a vibração envolvida provoca uma mudança do momento de dipolo elétrico. A transição se dá entre níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental da molécula, ou seja, considera-se a variação do momento dipolar intrínseco com a vibração.

Enquanto que, um processo Raman resulta da absorção de um fóton incidente com o sistema, passando de um estado fundamental eletrônico e vibracional para um estado virtual eletrônico e vibracional e da reemissão simultânea de um fóton, com o sistema voltando para o estado fundamental eletrônico, e havendo a criação ou a destruição de um quantum vibracional.

### 1.3.2. Regras de seleção e intensidades

A utilização da descrição clássica do campo eletromagnético na espectroscopia Raman pode explicar muitas das características importantes das intensidades das bandas Raman. O momento de dipolo,  $P$ , induzido na molécula por um campo elétrico da radiação incidente,  $E$ , é proporcional a este campo e pode ser escrito como:

$$P = \alpha E \quad (1.1)$$

onde  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade e representa a polarizabilidade da molécula. O dipolo induzido oscila com a mesma freqüência da onda eletromagnética incidente, se não houver nenhuma transferência de energia. Portanto, é uma fonte de onda eletromagnética e emite luz na freqüência óptica da onda de luz incidente. Agora, se uma molécula tem possibilidade de vibrar ou rotacionar durante a oscilação do dipolo, uma parte da energia é transferida à molécula deixando no estado excitado. Com isso, a oscilação do dipolo terá freqüência menor, que é exatamente igual a diferença entre a freqüência da onda incidente e da vibração da molécula. Esse reflete na função polarizabilidade  $\alpha$ . Fazendo uma expansão em série em termos de coordenadas normais de vibração  $q$ ,  $\alpha$  pode ser escrita como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right) q + \dots \quad (1.2)$$

o segundo termo representa a influência da vibração na polarizabilidade que corresponde ao espalhamento Raman. A variação da polarizabilidade  $\frac{d\alpha}{dq}$  contém as informações do espalhamento Raman.

Seja a coordenada normal interna e o campo elétrico da onda eletromagnética dadas por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad \text{e} \quad E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1.3)$$

onde  $\nu_v$  é a freqüência vibracional e  $\nu_0$  a freqüência da radiação incidente.

Substituindo a equação (1.2) e (1.3) na equação (1.1) e desprezando os termos de ordem mais alta para pequena variação da coordenada  $q$ , teremos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.4)$$

e desenvolvendo, teremos

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(v_0 + v_v)t] + \cos[2\pi(v_0 - v_v)t] \} \quad (1.5)$$

O primeiro termo da equação (1.5), corresponde ao espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh, emite com a mesma freqüência, Com  $\frac{d\alpha}{dq} \neq 0$ , aparecerá a contribuição do segundo termo, que é espalhamento inelástico, onde a freqüência ( $v_0 - v_v$ ) representa o espalhamento Raman Stokes, e ( $v_0 + v_v$ ), o espalhamento Raman Anti-Stokes. Observando que, na derivação da equação (1.5), os termos de ordem maior da equação (1.2) foram desprezados, pois normalmente são pequenos, quando comparados com  $\alpha_0$ . Teremos então que a intensidade do espalhamento Raman é muito menor que a intensidade do espalhamento Rayleigh.

No espalhamento Raman os fôtons de luz incidente tanto perdem energia como ganham, sendo esta perda igual em módulo, ou seja,

$$hv_0 \Rightarrow hv_0 - hv_1 \quad \text{e} \quad hv_0 \Rightarrow hv_0 + hv_1$$

onde:  $hv_0$  é energia do fôton incidente e  $hv_1$  é a energia do fôton espalhado, ou ainda,  $v_0$  é a freqüência do fôton incidente e  $v_1$  é a freqüência de vibração presente no material, como foi discutido anteriormente.

Em razão dessa constatação, é possível saber os estados vibracionais presentes num determinado material. Obviamente, nem todos os materiais permitem que estas características sejam visualizadas ou mesmo medidas, uma vez que todo o processo de interação está condicionado às regras de seleção, que são regidas pela mecânica quântica da interação da radiação com a matéria..

Num cristal, um fôton da radiação incidente pode criar ou destruir um fônon, que é o quantum de energia que separa os níveis de energia vibracional da rede cristalina, que são os modos coletivos. Além desses modos, podem ter também modos locais de vibração, que são os modos que serão tratados neste trabalho. Com base nas noções das propriedades de simetria e utilizando-se a teoria de grupo (DeAngelis *et al.* 1972), é possível fazer uma previsão dos espectros, quanto ao número de modos vibracionais.

O sistema de espectroscopia Raman do laboratório do Instituto de Geociências da Unicamp está acoplado a um microscópio ótico, cuja radiação espalhada é coletada à 180°, usando uma objetiva Olympus 100 X (0.95 de abertura numérica), que permite um diâmetro do feixe laser de aproximadamente 3 μm. Portanto, é uma configuração retro-espalhamento. Por causa do acoplamento a um microscópio, a técnica é conhecida também como micro-Raman.

Neste laboratório, utiliza-se um feixe de luz monocromática, cuja freqüência é conhecida, no caso um laser de Ar<sup>+</sup>, que fornece duas linhas principais, a 5145 Å (feixe de luz verde) e a 4880 Å (feixe de luz azul), e aliado a isto, tem-se um espetrômetro com três grades de difração holográficas para a separação das freqüências espalhadas.

Por conveniência, os espectros Raman são dados em função da diferença de frequencia  $\Delta\nu$  no lugar da freqüência da onda espalhada:

$$\Delta\nu_{\text{Raman}} = \nu_0 \pm \nu_{\text{espalhada}},$$

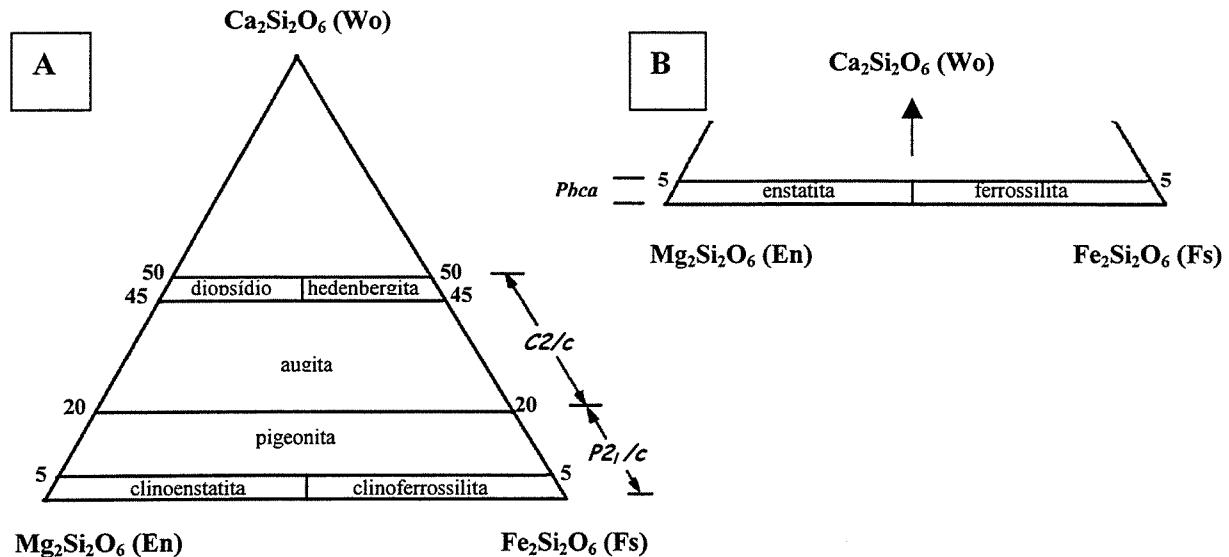
onde  $\nu_0$  é freqüência da luz incidente e  $\nu_{\text{espalhada}}$  é a freqüência da luz espalhada. Em muitos casos  $\Delta\nu_{\text{Raman}}$  são dados na unidade de cm<sup>-1</sup>, no lugar de Hz, embora cm<sup>-1</sup> seja a unidade de número de onda  $k$ .

#### 1.4. Estrutura dos Piroxênios

Os piroxênios constituem um grupo de minerais muito importante nas suites minerais terrestres e planetárias e é um dos mais abundantes minerais formadores de rochas (Deer *et al* 1997), como também um registrador de informação sobre os processos petrogenéticos aos quais estiveram submetidos (Papike 1996). Para a formação dos piroxênios são necessário as temperaturas elevadas e baixas pressões de água, podendo ocorrer tanto em rochas ígneas como metamórficas.

O grupo dos piroxênios é dimorfo, e pertence à estrutura cristalina ortorrômbica (os ortopiroxênios) à estrutura monoclínica (os clinopiroxênios). Em geral, os piroxênios têm como fórmula estrutural [(M2)(M1)(Si, Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] e podem ser subdivididos em três subgrupos; os piroxênios ferro-magnesianos, em que os outros cátions ocupam menos de 10 por cento dos sítios M1 e M2; os piroxênios cálcicos, onde o Ca ocupa mais de 2/3 do sítio M2 e os piroxênios sódicos, onde o Na ocupa totalmente o sítio M2 e o sítio M1 é ocupado pelo Al, Fe<sup>+3</sup> ou Cr.

Além destes, ainda há dois outros subgrupos menores; os piroxênios cálcio-sódio, representados pela onfacita e aegirina-augita, e os piroxênios de lítio, representados pelo espodumênio (Deer *et al.* 1997). Na figura 1.2 pode ser observada a classificação dos piroxênios.



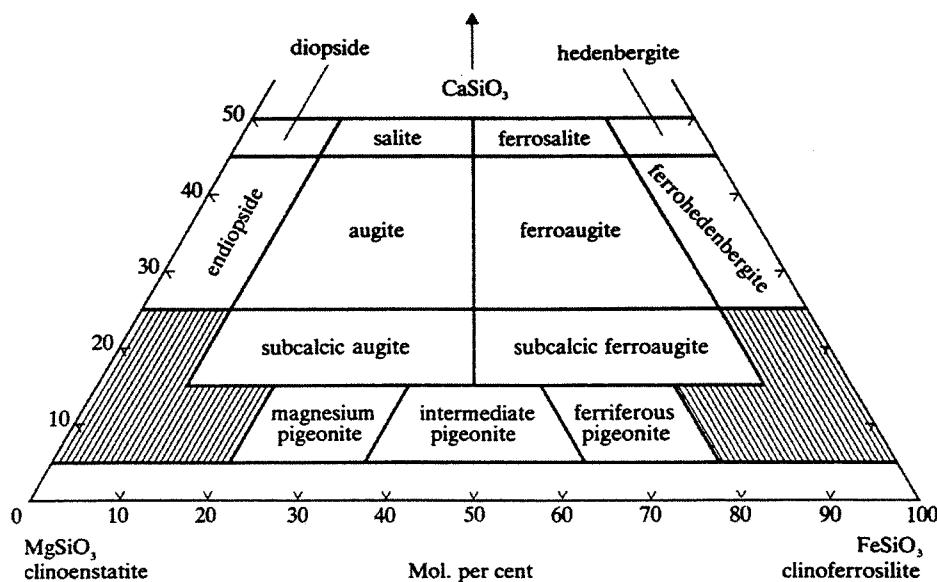
**Figura 1.2. Classificação dos piroxênios segundo Morimoto *et al.* (1988). (A) clinopiroxênios e (B) ortopiroxênios**

Este trabalho enfoca o grupo dos piroxênios ferro-magnesianos e cálcicos, visto que muitos destes minerais estão presentes nas rochas metamórficas e rochas ígneas e podem ser considerados, numa primeira aproximação, como membros de um sistema de quatro componentes  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (diopsídio) -  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  (hedenbergita) -  $\text{MgSi}_2\text{O}_6$  (enstatita) -  $\text{FeSi}_2\text{O}_6$  (ferrossilita) (Deer *et al.* 1997), que se comportam como soluções sólidas.

Desta forma, uma grande variedade de substituições iônicas ocorrem entre os membros do grupo do piroxênio, havendo uma completa substituição entre alguns componentes, como por exemplo entre diopsídio e hedenbergita, e entre hedenbergita e johansennita. Em razão da existência de uma variação química contínua entre diopsídio e hedenbergita, esta série tem sido denominada augita, com adjetivos do elemento mais preponderante.

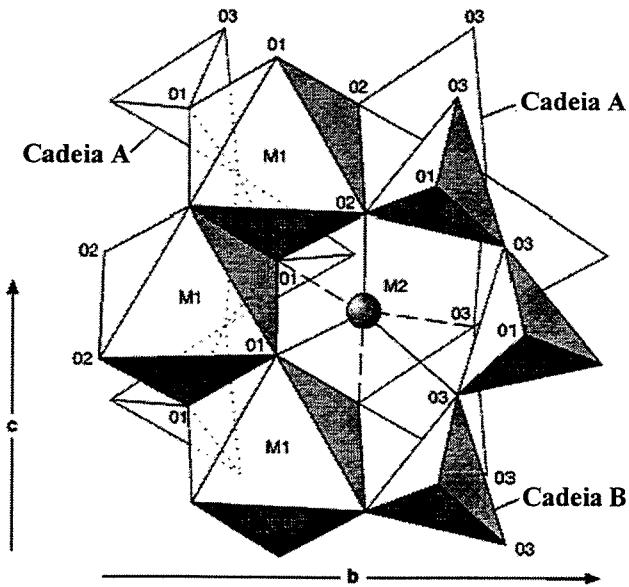
Como visto na figura 1.3, a nomenclatura desta série contínua inclui augita, ferro-augita, augita sub-cálcica e a ferroaugita subcálcica. Em adição, os clinopiroxênios com pouco cálcio são denominados de pigeonita magnesiana, pigeonita intermediária e pigeonita ferrosa, conforme a

substituição entre Fe e Mg. Morimoto (1988), propõe a substituição do termo hiperstênio por enstatita ( $MgSi_2O_6$ ) e ferrossilita ( $FeSi_2O_6$ ) conforme mostrado na figura 1.2.



**Figura 1.3.** Nomenclatura dos clinopiroxênicos no sistema  $CaMgSi_2O_6$  (diopsídio)- $CaFeSi_2O_6$  (hedenbergita) -  $MgSi_2O_6$  (enstatita) -  $FeSi_2O_6$  (ferrossilita) (Deer et al., 1997).

A estrutura dos minerais do grupo dos piroxênicos é construída por duas unidades de tetraedros de oxigênio e silício ligados (A e B) em dois vértices para formar uma cadeia paralela ao eixo z, na qual a base de cada tetraedro é arranjada paralelamente ao plano (001) (Figura 1.4). Sendo que os piroxênicos com grupo espacial  $C2/c$ , A e B são equivalentes. Aqueles com grupo espacial  $P2_1/c$  e  $Pbca$ , A e B não são equivalentes (Cameron & Papike 1982). As cadeias são ligadas lateralmente por camadas octaédricas contendo cátion M de coordenação 6 e 8 (Ca, Mg, Fe, Na, Li etc.). Os cátions M da camada octaédrica ocupam duas diferentes posições M1 e M2, onde os átomos M1 situam-se nos ápices da cadeia  $SiO_3$  e os M2 situam-se entre suas bases. A coordenação do oxigênio em torno do M1 é próxima a um octaedro regular, mas a coordenação do sítio M2 é irregular e varia de acordo com o átomo presente.



**Figura 1.4.** Projeção ao longo de [100] de uma parte da estrutura ortopyroxênica mostrando a cadeia A e B que são interligadas pelos sítios M1 e M2, Sueno et al. 1976

Assim, na cadeia estrutural dos piroxênios, os oxigênios (O1 e O2) coordenados em M1 são não-ligados (nl), isto é, eles pertencem somente a um tetraedro da cadeia piroxênica, e o átomo M2 é coordenado parcialmente pelo oxigênio O3, ao qual é ligado (l). O espectro Raman, tanto para os ortopyroxênios como para os clinopyroxênios, resulta das vibrações de Si-O<sub>nl</sub>, vibrações de estiramento de Si-O<sub>l</sub>-Si, e das vibrações da rede cristalina. As duas primeiras vibrações são fortes e têm freqüências em torno de 1011 e 665 cm<sup>-1</sup> para os clinopyroxênios, e em torno de 1009 cm<sup>-1</sup> e um doublete em 650-700 cm<sup>-1</sup> para os ortopyroxênios. Medidas espectrais para os piroxênios ricos em Mg das intrusões acamadas da Austrália (Mernagh & Hoatson 1997) mostram que os picos pertencentes a estas freqüências apresentam deslocamentos em função do teor de magnésio. Já os espectros Raman para os orto e clinopyroxênios ricos em Fe do maciço granulítico de Guaxupé também têm apresentado deslocamento em suas bandas espectrais, mostrando que é possível estabelecer uma relação entre mudanças nos espectros Raman e a composição (Fe e Mg) nos piroxênios (Silva & Choudhuri 2000).

Vários pesquisadores têm aplicado a espectroscopia Raman no estudo dos minerais do grupo do piroxênio, visando caracterizar seus aspectos estruturais e compostionais. Uma

parcela destes estudos tem se voltado para a compreensão da estrutura cristalográfica dos piroxênios (Sharma *et al.* 1979, Sharma *et al.* 1983, Dowty 1987, Sekita *et al.* 1988).

Sharma *et al.* (1979) estudou a coordenação do Al na estrutura de piroxênio em função da pressão e identificou um aumento da ligações Si(Al)-O com o aumento da pressão e identificou também que as vibrações de estiramento apresentam um deslocamento na região de freqüências menores do espectro Raman.

Sharma *et al.* (1983), novamente estudando a coordenação do Al no retículo cristalino de anortita identificou uma desordem nas bandas associadas às ligações do tetraedro (T-O-T), decorrentes da substituição do Al por elementos alcalinos. Corroborando com esses resultados, Dowty (1987) calculou os números de coordenação em piroxênios e identificou oscilações nas ligações entre Si e Al dos tetraedros. Por sua vez, Sekita *et al.* (1988) concluíram que as variações das bandas Raman obtidas em piroxênios demonstram que a desordem parcial da razão Al/Si depende do raio iônico e da eletronegatividade do íon presente no octaedro.

DeAngelis (1972) sugere que a aplicação de teoria de grupos permite a previsão dos modos vibracionais a partir do conhecimento da estrutura dos cristais. Por exemplo, para os piroxênios de estrutura *C2/c*, clinopiroxênios, são previstos 30 modos Raman ativos, enquanto para os de estrutura *Pbca*, ortopiroxênios, são previstos 120 modos Raman (Sharma *et al.* 1983).

Cabe ressaltar que, mesmo existindo previsão para estes modos, nem todos são observáveis, em virtude de superposições de freqüências provocadas pelas forças de correlações de longo alcance na célula unitária.

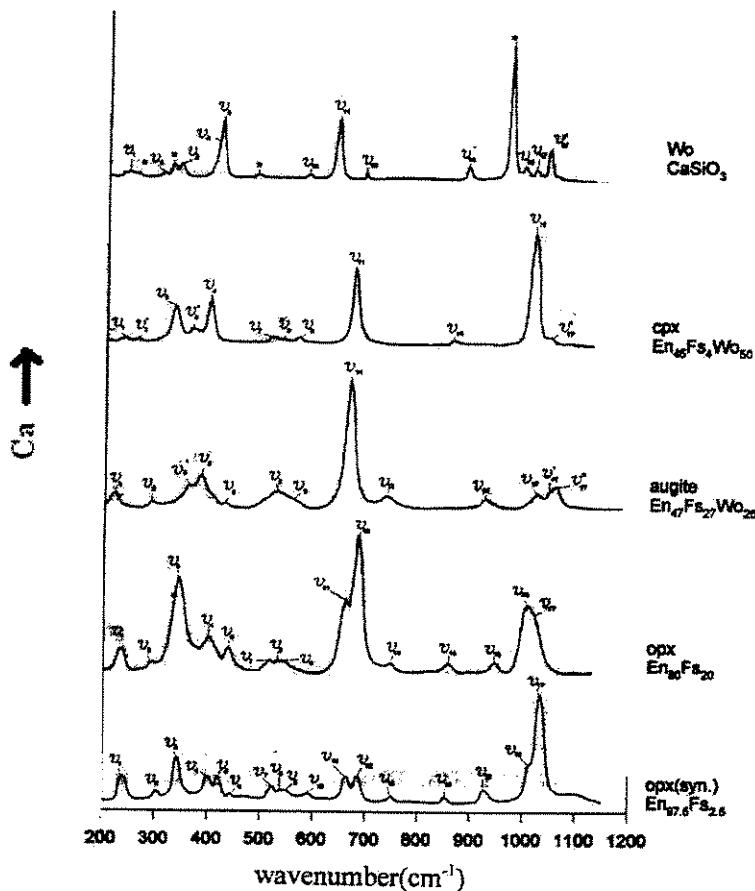
Conforme Huang *et al.* (2000), a aplicação da espectroscopia Raman no estudo de piroxênios sintéticos permitiu a identificação de 18 modos vibracionais (Figura 1.5) relacionados tanto aos modos de vibração da rede, como aos modos vibracionais dos agrupamentos existentes dentro da estrutura cristalina existente. Estes modos vibracionais são apresentados nos espectros Raman de alguns minerais do grupo do piroxênio, conforme Tabela 1.1 abaixo.

**Tabela 1.1.** Modos vibracionais Raman em  $\text{cm}^{-1}$  dos membros finais dos piroxênios Mg-Fe-Ca. Huang et al. (2000).

Pico	Enstatita	Ferrossilita	Diopsídio	Hedenbergita	Wollastonita	Tipo
$\nu_1$	238	206	230	234	226	M-O Estiramento
$\nu_2'$	-	-	255	242	237, 337	Ca-O Estiramento
$\nu_2$	298	281	-	-	-	Mg-O Estiramento
$\nu_3$	344	304	327	304	303	M-O Estiramento
$\nu_3'$	-	-	393	333	337	Ca-O Estiramento
$\nu_4$	407	346	-	372	-	Mg-O Estiramento
	-	-	-	-	412	Ca-O Estiramento
$\nu_5$	422	367	-	-	-	Mg-O Estiramento
$\nu_6$	447	685	530	-	-	Mg-O Dobramento
$\nu_7$	522	498	-	521	485	O-Si-O Dobramento
$\nu_8$	543	518	559		-	O-Si-O Dobramento
$\nu_9$	551	523	-		581	O-Si-O Dobramento
$\nu_{10}$	582	536	665	547	636	O-Si-O Dobramento
$\nu_{11}$	665	632	-	659	688	Si-O-Si Dobramento
$\nu_{12}$	685	635	-	-	-	Si-O-Si Dobramento
$\nu_{13}$	751	737	-	-	-	Si-O (I) Dobramento
$\nu_{14}$	856	897	853	855	883	Si-O (I) Estiramento
$\nu_{15}$	931	950	1010	1012	970	Si-O (I) Estiramento
$\nu_{16}$	1013	985	-	-	997	Si-O (I) Estiramento
$\nu_{17}$	1035	983	-	-	1020	Si-O (I) Estiramento
$\nu_{17}'$	-	-	1047	1027	1044	Si-O (I) Estiramento

Menargh & Hoatson (1997), através do estudo dos piroxênios por espectroscopia Raman, identificaram o deslocamento sistemático do número de onda em função do aumento do número de Mg, identificando ainda, que as principais bandas Raman resultantes da vibração do tetraedro ocorrem entre 300-400, 650-700 e 970-1020  $\text{cm}^{-1}$ .

Huang et al. (2000), por sua vez, identificaram que as principais bandas Raman em piroxênios resultantes da vibração de dobramento da ligação do Si-O estão entre 500 e 760  $\text{cm}^{-1}$ , e as bandas Raman de rotação referente ao tetraedro estão abaixo de 500  $\text{cm}^{-1}$ . Os referidos autores também identificaram uma migração nas freqüências de modo Raman nas séries enstatita-ferrossilita (Opx) e diopsídio-hedenbergita (Cpx), geralmente relacionado ao aumento da concentração do Fe. Esse fenômeno é atribuído a um aumento da distância das ligações, como também resultado da redução da massa decorrente da substituição do Fe por Mg nos sítios cristalográficos (Domeneghetti et al. 1985).



**Figura 1.5.** Espectros Raman para alguns piroxênios naturais e sintéticos. Huang *et al.* (2000).

Outra importante conclusão obtida por Huang *et al.* (2000) e Ulmer & Stalder (2001) é que a composição dos elementos maiores (Mg, Fe, Ca) dos piroxênios pode ser determinada em termos semi-quantitativos com base na posição dos picos característicos obtidos pela espectroscopia Raman.

Corroborando com os estudos acima apresentados, Wang *et al.* (2001) reportam feições espetrais Raman que caracterizam estrutural e composicionalmente diferentes tipos de piroxênios. A partir de rochas lunares, meteoritos marcianos e rochas terrestres, os autores propõem que os valores de Mg/(Mg + Fe + Ca) podem ser determinados dentro um erro de  $\pm 0,1$  a partir dos estudos de espetrometria Raman. Em adição, os autores propõem que os valores do número de Mg de piroxênios obtidos em rochas basálticas podem ser distinguidos das rochas plutônicas utilizando-se as medidas Raman. E, por último, sugerem que a relação número de Mg

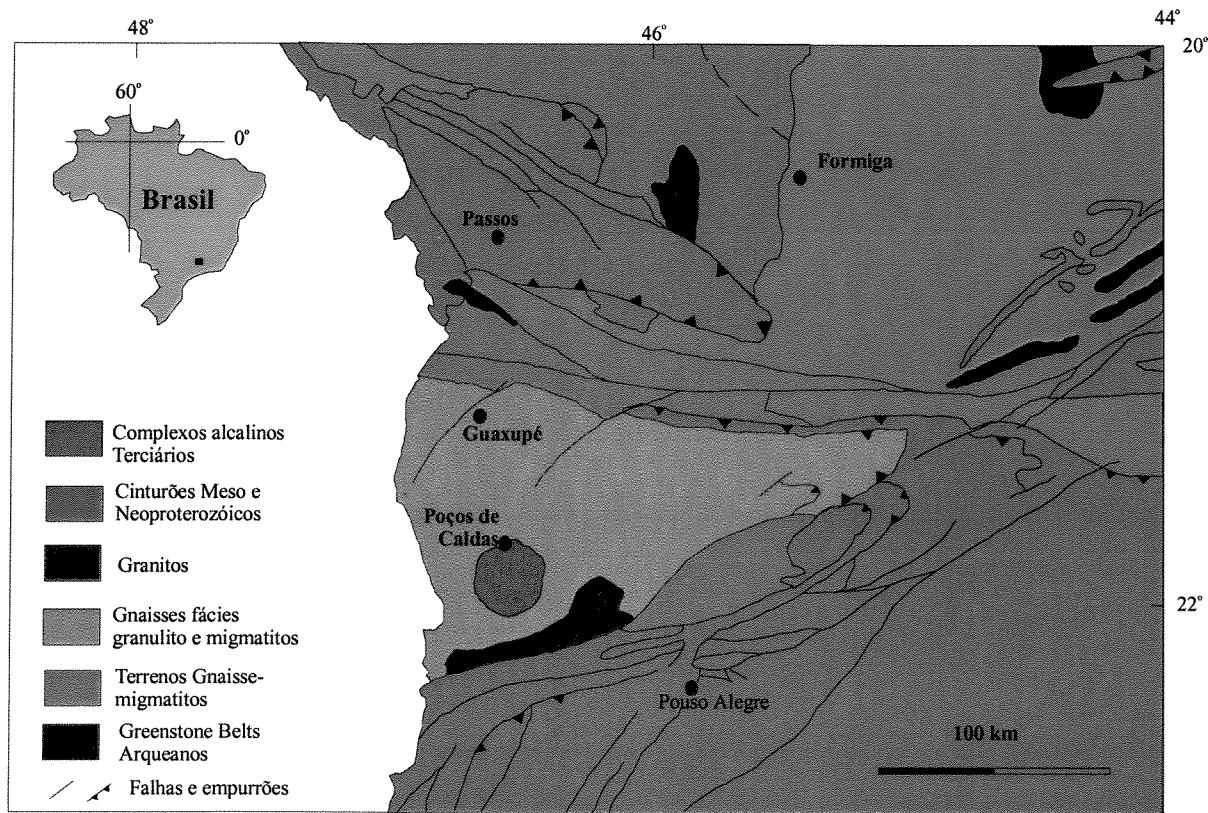
*versus* deslocamento Raman pode ser obtida através da equação  $v_i = a_i X^{Mg+2} + b_i X^{Ca+2} + c$ , onde  $v_i$  = freqüência Raman ( $cm^{-1}$ ),  $X^{Mg+2}$  = Mg/ Mg+Fe+Ca, e  $X^{Ca+2}$  = Ca/Ca+Mg+Fe.

### 1.5. Geologia, Rochas e Mineralogia

A área em estudo pertence ao maciço Guaxupé definido por Almeida *et al.* (1981). Este maciço é constituído por uma grande variedade de rochas metarmórficas de alto grau (Fernandes *et al.* 1987, Choudhuri *et al.* 1992 ), onde os tipos mais comuns são enderbitos, enderbitos máficos, charnockitos e augen gnaisses charnockíticos (Figura 1.6). Ocorrem também granada gnaisses, por vezes com sillimanita, e granulitos máficos a dois piroxênios (Choudhuri *et al.* 1995). Freqüentemente, esses granulitos máficos ocorrem como bandas dobradas, ou como camadas, ou enclaves dentro dos gnaisses acima, ou ainda como corpos maiores boudinados (1 a 2 km de extensão).

Os gnaisses enderbíticos e os charnockíticos são rochas de coloração tipicamente cinza escura com bandamento marcado, apresentando bandas máficas finas. A foliação é formada por uma assembléia de quartzo-plagioclásio granoblástico com trilhas de diopsídio verde-pálido, hiperstênio com pleocroísmo rosa pálido e, em menor quantidade, hornblenda verde-oliva. Os piroxênios estão estirados, em forma de grãos longos a sigmoidais, enquanto a hornblenda ocorre como grãos lenticulares. Estas texturas indicam que tais rochas foram sujeitas à intensa deformação dúctil, em condições de facies granulito.

Os augen gnaisses charnockíticos são constituídos de mega cristais de mesopertitas numa matriz composta de bandas quartzo-feldspáticas estiradas e fitas de quartzo; diopsídio verde e hiperstênio fortemente pleocróico, formando trilhas em torno dos mega cristais deformados. Granada ocorre raramente como pequenos grãos nucleando nas bordas de minerais opacos, ou como ilhas reliquias contornadas do plagioclásio separados do hiperstênio. Na parte leste do maciço de Guaxupé, Del Lama *et al.* (2000) registraram ocorrências mais frequentes de granada em granulitos félscicos.



**Figura 1.6.** Mapa do arcabouço geológico do maciço de Guaxupé e terrenos adjacentes no sudoeste de Minas Gerais, modificado de Schobbenhaus et al. (1984).

## CAPÍTULO 2

### MÉTODOS ANALITICOS

---

#### 2.1. Apresentação

A metodologia empregada consistiu de trabalhos de campo para coleta das amostras, seguida de análises petrográficas para uma seleção preliminar de amostras que contivessem os dois piroxênios. Em seguida, realizou-se outra seleção, utilizando a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Nesta fase, foram selecionadas lâminas delgadas polidas, contendo clinopiroxênios e ortopiroxênios com composições que se ajustavam dentro do quadrilátero do sistema de componentes Di-He-En-Fs, cujas fases são pertencentes a termos extremos da solução sólida, bem como pertencentes a pontos médios entre os membros finais da solução sólida, para poder proceder uma análise mais refinada em microssonda eletrônica. Finalmente, os piroxênios com suas composições químicas bem determinadas tiveram seus modos vibracionais analisados através da espectroscopia Raman.

#### 2.2. Análises Petrográficas

Foram efetuadas observações em 40 lâminas delgadas para avaliar o arcabouço mineral, e a partir daí foram escolhidas 11 amostras com os dois tipos de piroxênios, em um microscópio óptico Zeiss, modelo Axiophot. Estas análises petrográficas foram utilizadas para a localização dos cristais de piroxênios para a posterior análise em MEV, microssonda e em espectrômetro Raman. Onze lâminas foram confeccionadas a partir da coleção de amostras de rochas de alto grau da região de Guaxupé.

Além das amostras acima citadas, foram incluídas neste estudo, mais três amostras, compreendendo a ED 40, pertencente também ao maciço granulítico de Guaxupé (Del Lama 2000) e cedida pela Dra. Eliane Aparecida Del Lama. A segunda amostra é a MA 205, pertencente aos granulíticos básicos de São José do Rio Pardo (Oliveira & Hypólito 1978) cedida pelo Prof. Dr. Marcos Aurélio Farias de Oliveira, e por último a amostra Ub 52, pertencente aos

charnockítos da região de Ubatuba (Neumann 1993) cedida pelo Prof. Dr. Hans Daniel Schorsch.

### **2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS**

Os piroxênios, previamente selecionados em microscópio óptico, foram analisados, desde as bordas dos grãos para o centro, através de análises de EDS no MEV, onde se procurou observar a homogeneidade composicional, bem como a presença de exsoluções.

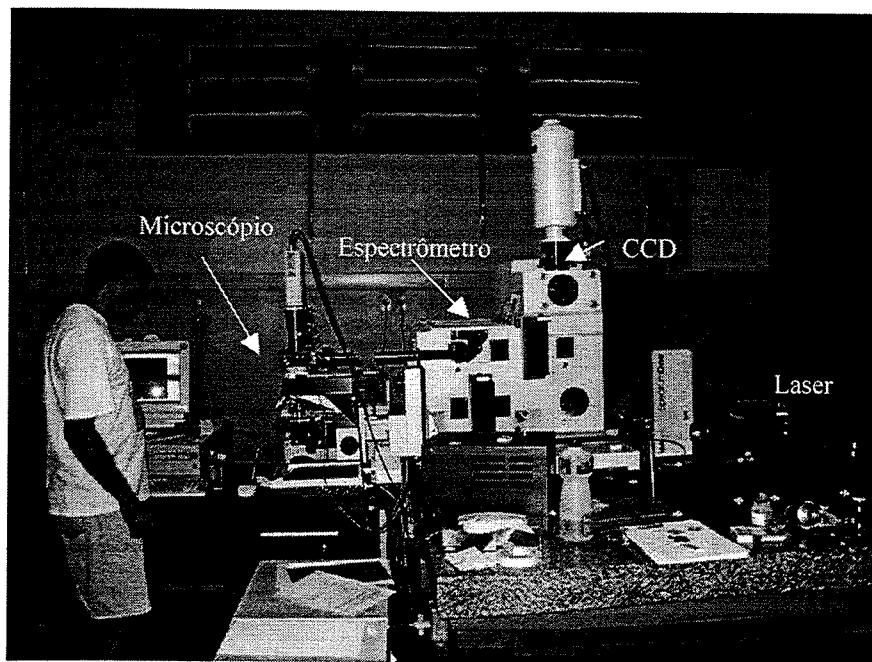
A partir daí foram selecionados grãos com composições que se aproximaram dos extremos da solução sólida em termos de Mg-Fe, bem como composições intermediárias. Estas análises foram obtidas com o MEV modelo LEO 430i (Cambridge/Leica/Zeiss), tendo acoplado um EDS modelo CatB (Oxford Microanalysis Group). Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV e a corrente de sondagem de 6 nA. Para a quantificação, utilizaram-se padrões eletrônicos, bem como um programa de correção ZAF.

### **2.4. Microssonda Eletrônica**

As análises químicas dos piroxênios pré-selecionados foram obtidas no Instituto de Geociências da Universidade Estadual de São Paulo, com uma microssonda Superprobe (JEOL) modelo JXA-8600 e no Centro de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com uma microssonda CAMECA SX-50. A largura do feixe foi de 5 µm, com corrente de sondagem de 15 nA e tensão de aceleração de 15 kV. Em todos os casos, foram utilizados cristais analisadores TAP, LIF e PET. Para a quantificação, utilizaram-se padrões naturais e um programa de correção ZAF.

### **2.5. Microssonda Raman**

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro micro-Raman da Jobin-Yvon/Instrument S.A. modelo T64000, Figura 2.1, com três grades de difração, tendo como fonte de excitação a linha 5145 Å<sup>0</sup> fornecida por um laser de Ar<sup>+</sup> da Coherent. As freqüências características foram detectadas por uma CCD (dispositivo de carga acoplada) de Si(Li), bidimensional (1024 x 256 pixel), utilizada como um detector multicanal para coletar o sinal em



**Figura 2.1.** Espectrômetro Raman do Laboratório de Espectroscopia Raman do IG-UNICAMP. À direita o laser, ao centro o espectrômetro e anexado à esquerda o microscópio óptico.

uma geometria de  $180^0$ , utilizando-se de um microscópio ótico BHS da Olympus com uma objetiva Olympus 100 X (0.95 de abertura numérica), que permitiu um feixe de laser de aproximadamente  $3 \mu\text{m}$  de diâmetro. A potência do laser utilizada em todas as análises foi de 30 mW na amostra, com tempo de integração de 300 s.

A posição dos picos foram determinados com o auxilio de programa de ajuste de curvas, que utiliza a curva de distribuição de Lorentz para a decomposição espectral. Este programa é uma das ferramentas do software Origin 6.1. A resolução espectral para cada modo vibracional é da ordem de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

## CAPÍTULO 3

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

### 3.1. Critérios de seleção das amostras

A partir de amostras de granulitos máficos, charnockítos e enderbítos, 40 lâminas delgadas polidas foram confeccionadas, para análise petrográfica. Das 40 lâminas estudadas foram escolhidas 20 que apresentaram os pares de clino e ortopiroxênios. Numa análise composicional preliminar ao EDS no microscópio eletrônico de Varredura foi feita nova triagem e somente 11 amostras tiveram seus piroxênios analisados em microssonda eletrônica. Nessa fase, selecionou-se os tipos que apresentavam os piroxênios com a gama mais completa possível de variação da relação Fe/Mg , ou seja, aquelas amostras que representassem composições distintas no quadrilátero diopsídio (Di), hedenbergita (Hd), enstatita (En) e ferrossilita (Fs), na faixa de composições dos piroxênios ferromagnesianos e cárquicos.

### 3.2. Estudos petrográficos e químico

As principais feições petrográficas das lâminas utilizadas nesta tese estão listadas na Tabela 3.1. Os litotipos considerados abrangem desde componentes felsicos até ultramáficos. O seu arcabouço cristalino é bem similar entre todas as amostras, sendo formado por plagioclásio, mesoperita, quartzo, ortopiroxênio, clinopiroxênio, hornblenda e esporadicamente granada . As rochas tendendo a ultramáficas contêm também espinélio verde e olivina, além de ortopiroxênio e clinopiroxênio.

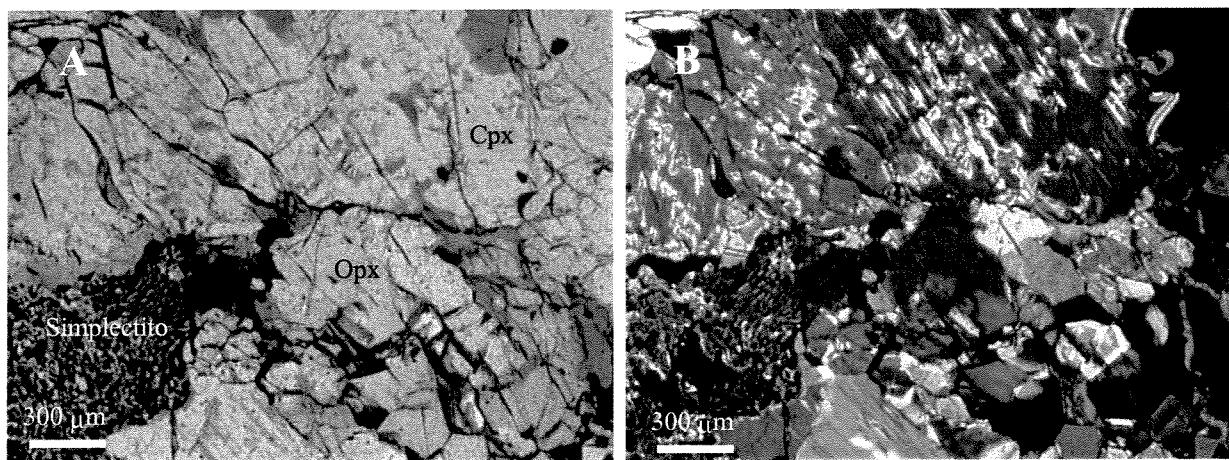
Nos granulitos felsicos a concentração modal estimada de piroxênio varia de 2 a 6 %, chegando até 20% nos tipos máficos.

No que diz respeito aos piroxênios analisados, nota-se que a maioria constitui grãos anédricos, com alguns prismáticos subédricos subordinados, destes alguns tem finas lamelas de exsolução.

As amostras das rochas AC 113, AC 124 e ED 40 ainda possuem uma textura ígnea bem preservada, sendo que, dentre os piroxênios reliquias, ocorrem grãos que apresentam fortes traços de poligonização, como pode ser observado na Figura 3.1. No mesmo contexto se encaixa o componente félscico

Foram observados óxidos em quase todas as lâminas, especificamente magnetita, ilmenita, e/ou magnetita contendo lamelas de exsolução. A presença desses minerais pode refletir condições oxidantes que acompanharam o processo metamórfico, que pode ter contribuído na formação de um novo clinopiroxênio, ou mesmo no empobrecimento em Fe do clinopiroxênio reliquiário (Choudhuri & Silva 2000).

Todas amostras selecionadas foram analisadas quimicamente, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.2, com exceção da amostra ED 40, pois não havia volume de rocha suficiente para análise de rocha total. Lançados no gráfico AFM os exemplares DS 36, DS 8, AC 89, AC 113 e AC 124 apresentam um caráter tholeiítico, enquanto que os demais demonstram uma afinidade cálcio-alcalina Figura 3.2

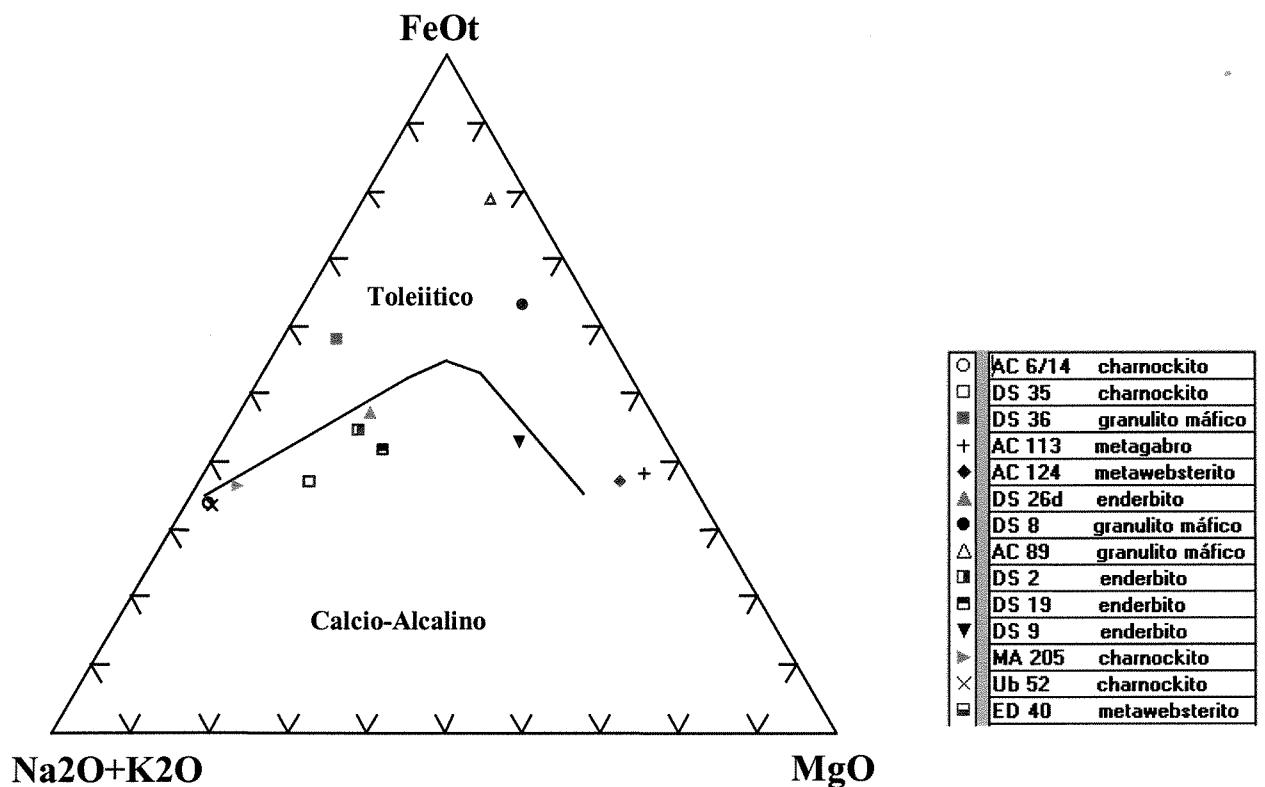


**Figura 3.1.** Fotomicrografia de lâmina delgada do meta-websterito, AC 124, mostrando o ortopiroxênio poligonizado. (A) nicóis descruzados e (B) mesma posição, porém com nicóis cruzados.

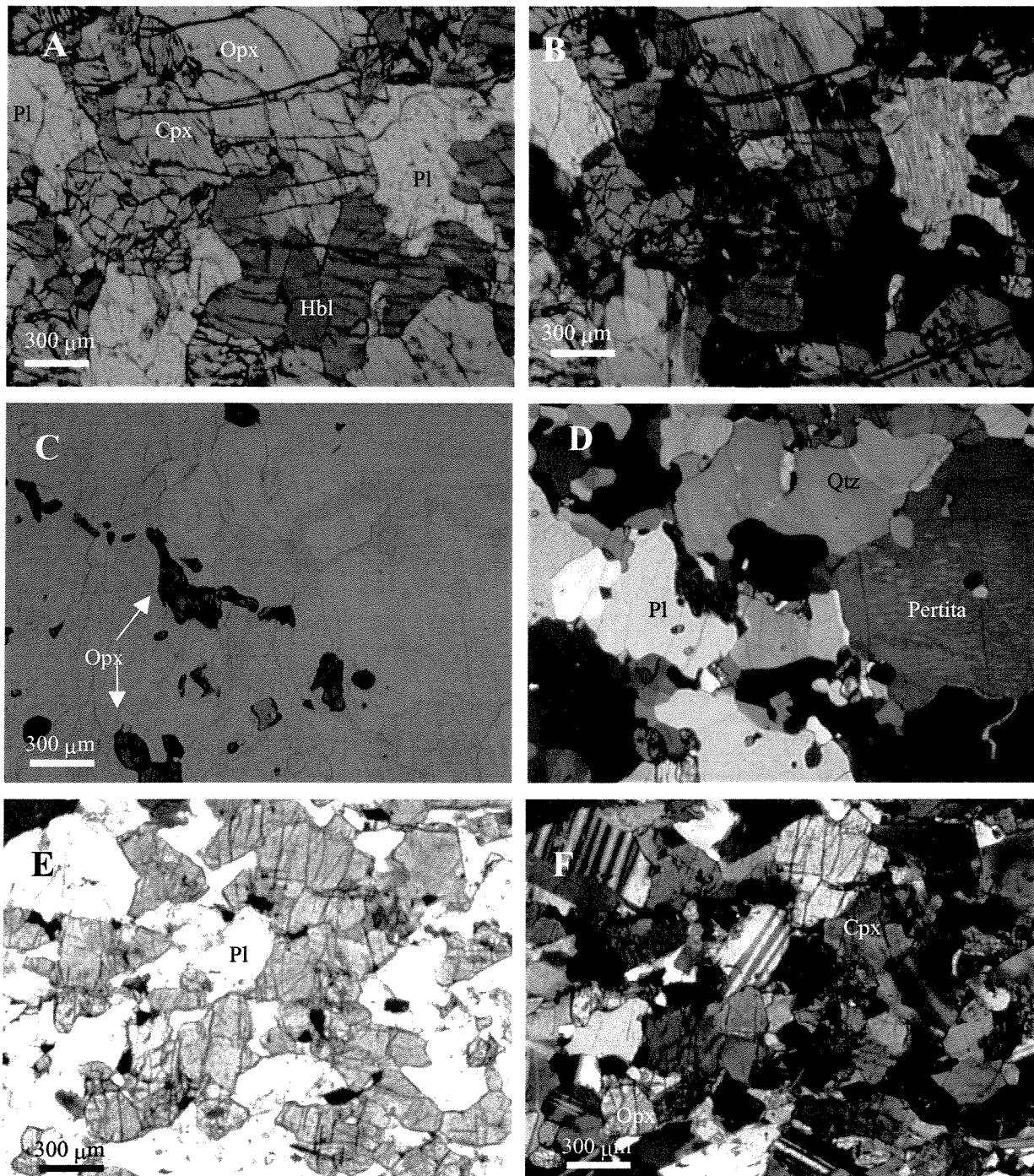
*Tabela 3.1. Descrição sucinta das rochas em lâmina delgada*

Amostra	Litotípico	Mineralogia	textura	granulação	Piroxênios		Observações	Ref.
					Clinó	Orto		
DS 02	Enderbito	Qtz, Pl, Opx, Cpx, anti-perita, Mt, Zrn e Ap	Granoblástica	Média a fina	Anédrico	Anédrico	-	-
DS 08	Granulito máfico	Pl, Cpx, Op, Hbl, pouco Bt, Mt, Ilm	Granoblástica	Grossa	Anédrico	Anédrico	Pl poligonizado. Ver Figura 3.3 E e F	-
DS 09	Enderbito	Pl, Qtz, Cpx > Opx, pouco Hbl	Granoblástica	Média	Anédrico	Anédrico	Qtz estirados com extinção ondulante	-
DS 19	Enderbito	Pl, Qtz, Opx, Cpx, Mt pouco Hbl	Granoblástica	Média a fina	Anédrico	Anédrico	Cpx sendo subst por Hbl	-
DS 26d	Enderbito	Pl, Opx, Cpx, Hbl, Qtz, Ap, opacos	Granoblástica	Média a fina	Anédrico	Anédrico	Px altera para Hbl. Hbl nucleia também independente do Px	-
DS 35	Charnockito	Pertita, Opx, Cpx, Qtz, Mt, Zrn, Ap	Inequigranular	Grossa	Anédrico	Anédrico	-Ver Figura 3.3 C e D	-
DS 36	Granulito máfico	Hbl v.o, Cpx, Op, Qtz, Bt, Mt	Granoblástica	Média	Anédrico	Anédrico	-	-
AC 6/14	Charnockito	Pl, Pertita, Qtz, Opx, Cpx, Mt	Granoblástica	Grossa	Anédrico	Anédrico	-	1
AC 89	Granulito máfico	Grt, Opx, Cpx, Pl, Qtz, Mt	Granoblástica	Grossa	Anédrico	Anédrico	Simplectito de Cpx e Opx	2
AC 113	Meta-gabro	Opx, Cpx, Pl, Hbl, Mt	Ígneas reliquiar	Grossa	Prismático subeuédrico corroido	Anédrico subeuédrico	Opx (Cpx) poligonizados. Hbl cresce nas bordas do Cpx	-
AC 124	Meta websterito	Opx, Cpx, Pl, Spl, Hbl, Ol, Mt	Ígneas reliquiar	Grossa	Anedrico a subeuédrico	Subeuédrico a anédrico	Simplectito de Spl; Opx e Cpx poligonizados. Ver Figura 3.3 A e B	-
ED 40	Meta websterito	Ol, Opx, Cpx, Prg, Spl	Ígneas reliquiar	Grossa	Prismático	Prismático	Opx e Cpx poligonizados; Simplectito de Spl no Cpx	3
MA 205	Charnockito	Cpx, Op, mesopertita, Qtz, bastita, Mt, pouca Hbl	Granoblástica	Grossa	Anedrico a subeuédrico	Anedrico a subeuédrico	Cpx com lamelas de exsolução de Opx	4
Ub 52	Charnockito	Pertita, pl, qtz, Hbl, Opx, Cpx, Zrn, Ap, Mt	Granoblástica	Grossa	Anédrico	Anédrico	Mimerquitas nas bordas das pertitas. Pertita c/ inclusão de Pl	5

1- Choudhuri *et al.* (1995) 2- Choudhuri & Silva (2000) 3- Del Lama (2000), 4- Oliveira & Hipolito (1978) e 5- Neuman (1993). Ap = Apatita, Bt = Biotita, Cpx = Clinopiroxênio, Hbl = Hornblyenda, Ilm = Ilmenita, Mt = Magnetita, Ol = Olivina, Opx = Ortopiroxênio, Prg = Pargasita, Quartzo, Spl = Espinélio e Zircão. As abreviações minerais utilizadas neste trabalho seguem as de Kretz (1983).



**Figura 3.2.** Diagrama AFM de Irvine & Baragar (1971) para as rochas de facies granulito de Guaxupé-MG



**Figura 3.3.** Fotomicrografias de lâminas delgadas dos litotipos abrangidos neste estudo. (A) e (B) meta-gabro, AC 113; (C) e (D) charnockito, DS 35; (E) e (F) granulito máfico, DS 8. As três sequências são com nicóis paralelo e nicóis cruzados, respectivamente e numa mesma posição.

**Tabela 3.2.** Análises químicas das rochas de facies granulíticas de Guaxupé

	A m o s t r a	A C 6 / 1 4	A C 1 1 3	A C 1 2 4	D S 0 2	D S 1 9	D S 2 6 D	D S 3 5 (a)	D S 3 6	D S 8	A C 8 9	d S 9	A 2 0 5 (b)	U b 5 2 @
S i O 2	6 6 . 1	4 8 . 5 2	4 8 . 4 7	5 6 . 9 2	5 8 . 0 4	5 6 . 6 3	6 1 . 6	5 4	4 2 . 7 7	4 4 . 0 3	6 2 . 3	6 3 . 8 4	6 7 . 8 7	
T i O 2	0 . 6 6	0 . 3 9	0 . 4 5 2	1 . 3 1 4	1 . 1 5 5	1 . 1 4	0 . 8	1 . 8	2 . 1 8 2	3 . 7 6	0 . 2 9 3	0 . 8	0 . 5 6	
A l 2 O 3	1 5 . 6	1 3 . 2 3	1 4 . 3	1 6 . 7 6	1 5 . 4 9	1 7 . 2 8	1 5 . 8 6	1 3 . 7 2	1 4 . 9 6	1 1 . 8 3	1 1 . 9 1	1 5 . 1 4	1 4 . 8 5	
F e 2 O 3	0 . 8 6	2 . 9 3	1 0 . 4 8	8 . 6 1	7 . 9 9	8 . 8	1 . 1 4	2 . 3 1	1 8 . 2 6	2 . 9 6	8 . 2 5	3 . 0 2	1 . 7 2	
F e O	4 . 1 4	7 . 9	*	*	*	*	4 . 0 5	1 0 . 1	*	1 9 . 7 2	*	3 . 2 6	3 . 1 4	
F e O T	4 . 9 1	1 0 . 5 4	9 . 4 3	7 . 7 5	7 . 1 9	7 . 9 2	5 . 0 8	1 2 . 1 8	1 6 . 4 3	2 2 . 3 8	7 . 4 2	5 . 9 8	4 . 6 9	
F e 2 O 3 T	5 . 4 6	1 1 . 7 1	1 0 . 4 8	8 . 6 1	7 . 9 9	8 . 8	5 . 6 4	1 3 . 5 3	1 8 . 2 6	2 4 . 8 7	8 . 2 5	6 . 6 4	5 . 2 1	
M n O	0 . 1 3	0 . 1 8	0 . 1 6 3	0 . 1 7 2	0 . 1 0 7	0 . 1 4 1	0 . 1	0 . 3 6	0 . 5 4 1	0 . 2 8	0 . 1 5 5	0 . 1 1	0 . 1	
M g O	0 . 4 2	1 5 . 6	1 3 . 7 1	2 . 8 7	3 . 6	2 . 8 1	1 . 9 2	1 . 4 7	7 . 3 2	4 . 6 8	6 . 5 7	0 . 8 7	0 . 5 1	
C a O	2 . 1 6	9 . 5 2	9 . 7 6	5 . 8 9	5 . 8 1	6 . 4 8	5 . 2	5 . 3 4	1 1 . 6 8	8 . 8	7 . 2	2 . 8 9	2 . 3 5	
N a O	3 . 3 8	1 . 1 4	1 . 4 5	4 . 3 3	3 . 6 3	3 . 8 8	5 . 0 9	3 . 5 6	1 . 2 3	1 . 0 2	2 . 7 4	4 . 4 5	3 . 5 3	
K 2 O	5 . 7 7	0 . 3 3	0 . 8 2	2 . 4	2 . 7 5	2 . 1 1	1 . 5 4	3 . 7 7	1	0 . 3 8	0 . 5 3	5 . 0 5	5 . 2 2	
P 2 O 5	0 . 1 9	0 . 0 7	0 . 0 8 2	0 . 4 3 4	0 . 3 4 5	0 . 3 2 7	0 . 2 5	0 . 6 5	0 . 2 5 9	0 . 2 1	0 . 0 7	0 . 1 2	0 . 1 5	
L O I	0 . 6 1	0	0 . 3 2	0 . 1 2	0 . 3 4	0 . 0 2	1 . 6 5	2 . 1	0 . 2	0 . 3 8	-0 . 0 2	0 . 4	0 . 0 2	
Total	1 0 0 . 0 2	9 9 . 8 1	1 0 0 . 0 1	9 9 . 8 2	9 9 . 2 6	9 9 . 6 2	9 9 . 1 8	1 0 0 . 4	9 8 . 0 5	1 0 0	9 9 . 9 5	1 0 0 . 0 2		
D F	3 . 6 4	-1 1 . 7 1	-8 . 6	3 . 7 8	2 . 1 5	3 . 3 5	4 . 9 4	3 . 5	-2 . 8	-4 . 8 2	-3 . 4 7	4 . 8 7	3 . 2 . 9	
E u	3 . 8	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
S m	1 4	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
Y b	2	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
B a	0	*	1 9 9 . 1	1 0 2 2	9 1 9	8 4 4	*	*	1 0 0	*	2 2 8	*	1 4 6 . 9	
C e	9 2	*	1 6	1 3 6	8 8	6 2	*	*	5 9	*	1 7	*	1 6 1 . 6 4	
C r	0	*	2 2 9 . 4	2 6 . 6	8 0	0	*	*	4 5 3	*	3 2 7	*	6	
C s	0	*	3	< 1 1	< 1 1	*	*	< 1 1	*	< 1 1	*	2 7 . 9	*	5
C u	4 0	*	5 9	4 0	1 0 . 6	2 0 . 2	2 1	*	9 . 8	*	1 2 . 9	*	2 5	
G a	0	*	1 6 . 6	2 0 . 5	1 9 . 6	1 9 . 4	*	*	1 8 . 4	*	5 . 3	*	1 1 3 . 4 5	
L a	5 5	*	< 4	5 0	4 4	2 4	*	*	4	*	2 . 5	*	2 3 . 1	
N b	8 6	*	3	2 0 . 1	1 3 . 8	9 . 3	*	1 0 6 2	*	1 3	*	< 8	*	7 5 . 3
N d	4 8	*	1 7	5 2	4 3	3 0	*	*	4 7	*	7 7	*	2	
N i	2 2	*	8 6	8 . 6	3 1	1 2 . 4	1 2 0	*	6 9	*	4 . 4	*	5	
P b	0	*	1 3	1 5 . 7	9 . 6	0	*	*	0	*	2 1 9	*	1 5 . 9	
R b	1 2 4	*	1 2 . 1	4 0	7 1	3 7	1 0 6	*	1 0	*	2 . 7	*	1 0 . 2	
S c	0	*	3 3 . 9	1 9 . 8	1 3 . 8	1 6	*	*	5 8	*	2 9 . 6	*	1 0	
S n	0	*	< 3	5 . 5	3	*	*	*	4	*	3	*	2 1	
S r	2 1 0	*	4 9 3	4 4 6	5 8 1	5 0 9	1 6 7 6	*	9 5	*	1 7 8	*	4 0	
T h	0 . 3	*	< 2	< 2	4 . 3	< 2	*	*	< 2	*	< 2	*	9 . 0 4	
U	1 . 1	*	< 2	4 . 4	< 2	< 2	0 . 2	*	< 2	*	< 2	*	9 . 0 4	
V	0	*	1 1 0	1 4 4	1 8 1	*	*	*	5 3 8	*	1 5 . 7	*	2 1	
Y	0	*	1 0 6	4 3	2 5 . 2	2 2	*	*	4 7	*	7 1	*	4 0	
Z n	1 1 5	*	6 5	1 1 8	7 5	1 0 9	0 . 7	*	1 4 8	*	5 2	*	9 0	
Z r	8 0 2	*	4 6	3 7 1	1 9 7	1 2 1	4 0	*	1 4 3	*	5 2	*	6 3 3	

D F - Função de distribuição (Shaw, 1972). \* não analisado, a- Iyer *et al.* (1996), b- Oliveira & Hipolito (1978), c- Neuman (1993)

### 3.3. Variação Composicional dos Piroxênios

Com o objetivo de estimar a existência ou não de homogeneidade composicional, como também verificar o equilíbrio entre os pares de piroxênios, foram efetuadas análises por microssonda eletrônica. Assim, foram determinadas as composições químicas dos piroxênios coexistentes, encontrados nas catorze amostras de rochas de facies granulito, que abrangem rochas tais como charnockitos, enderbitos e granulitos máficos.

Em todos os casos, os piroxênios foram analisados para Si, Ti, Al, Fe total, Mn, Mg, Ca, e Na. Para um determinado grupo de amostras, analisou-se também Cr, Ni e K, sendo que em algumas delas estes elementos estão abaixo do limite de detecção.

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam as médias das análises pontuais obtidas em cada lâmina para os clinopiroxênios e ortopiroxênios, respectivamente. Os valores obtidos nas análises da microssonda estão apresentados integralmente no Anexo 3. Os valores médios encontram-se lançados no diagrama quadrilátero Di-Hd-En-Fs apresentado na Figura 3.4. Os clinopiroxênios das amostras analisadas são classificados como augita, exceto as amostras AC 113, DS 35 e AC 89, que são diopsídio. Os ortopiroxênios das amostras analisadas são classificados como hiperstênio, ou enstatita (as amostras ED 40, AC 113, AC 124, DS 26d, DS 2, DS 9 e DS 19) e ferrossilita (amostras DS 35, AC 6/14, Ub 52, AC 89, MA 205 e DS 8), de acordo com a classificação sugerida por Morimoto et al. (1988).

A média obtida para a amostra DS 36 indicou uma composição anômala em relação à assembléia de amostras estudadas, indicando corresponder à composição de pigeonita, segundo a classificação de Morimoto et al. (1988).

De acordo com a Tabela 3.3, as médias compostionais dos clinopiroxênios para os enderbitos apresentam variações das componentes wollastonita, enstatita e ferrossilita, entre 43 e 44 % ( $Wo_{43-44}$ ), 35 e 38 % ( $En_{35-38}$ ) e 18 e 20 % ( $Fs_{18-20}$ ) respectivamente. Por outro lado, para os granulitos máficos, os clinopiroxênios são variações de wollastonita entre 43 e 44 % ( $Wo_{43-44}$ ), enstatita entre 10 e 32 % ( $En_{10-32}$ ) e ferrossilita entre 24 e 46 % ( $Fs_{24-46}$ ). Nos charnockitos, os clinopiroxênios apresentam variações de wollastonita entre 40 e 43 % ( $Wo_{40-43}$ ), enstatita entre 6 e 21 % ( $En_{6-21}$ ) e ferrossilita entre 36 e 53 % ( $Fs_{36-53}$ ). No meta-gabro, os clinopiroxênios tem suas componentes wollastonita, enstatita e ferrossilita dadas por 48 % ( $Wo_{48}$ ), 39 % ( $En_{39}$ ) e 12 % ( $Fs_{12}$ ), respectivamente. Nos meta-websteritos, as componentes

Tabela 3.3. Composição química dos clinopiroxênios

Amostra	ED 40	AC 113	AC 124	DS 2	DS 9	DS 19	DS 26d	DS 8	AC 89	MA 205	AC 6/14	Ub 52	DS 36	DS 35
SiO <sub>2</sub>	52.87	51.39	53.02	50.3	49.37	50.58	50.26	49.39	50.826	49.22	48.8	49.4	48.9	48.8
TiO <sub>2</sub>	0	0.23	0.35	0.21	0.49	0.35	0.3	0.29	0.294	0.03	0.15	0.09	0.11	0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.75	5.53	4.23	2.35	3.79	3.48	2.64	2.48	2.822	1.45	1.21	0.61	0.91	0.94
FeO	5.5	6.81	8.25	10.91	10.66	11.26	11.97	14.47	14.975	20.7	25.1	24.6	25.3	29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.09	0.2	0.01	0.14	0.04	0.01	0.08	0.007	-	-	-	-	-
MnO	0.18	0.16	0.18	0.74	0.27	0.31	0.43	0.7	0.23	0.7	0.77	0.63	1.27	0.92
NiO	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	13.77	12.88	15.85	13.04	12.39	12.11	11.75	11.04	9.883	6.89	4.88	4.29	3.44	2.07
CaO	19.08	22.2	18.57	20.66	20.63	20.38	20.89	20.71	20.749	19.55	19.5	19.7	19.5	17.8
Na <sub>2</sub> O	2.16	0.6	0.59	0.74	0.81	0.82	0.6	0.41	0.287	0.58	0.55	0.29	0.43	0.51
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0.01	-	-	-	-	0.03	-	0.02	-	-	-
Total	100.42	99.89	101.24	98.97	98.55	99.33	98.85	99.57	100.07	99.15	100.96	99.63	99.86	100.19
Número de cátions na base de 6 átomos de Oxigênio														
TSi	1.908	1.901	1.925	1.898	1.87	1.906	1.914	1.886	1.944	1.945	1.929	1.988	1.973	1.988
TAI	0.092	0.099	0.075	0.102	0.13	0.094	0.086	0.112	0.056	0.055	0.056	0.012	0.027	0.012
TFe3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M1Al	0.195	0.142	0.106	0.002	0.039	0.061	0.032	0	0.071	0.012	0	0.017	0.016	0.033
M1Ti	0	0.006	0.01	0.006	0.014	0.01	0.009	0.008	0.008	0.001	0.004	0.003	0.003	0.005
M1Fe3	0	0	0	0	0	0	0	0	0.004	0	0	0	0	0
M1Fe2	0.061	0.139	0.02	0.258	0.243	0.248	0.292	0.361	0.353	0.581	0.708	0.723	0.774	0.837
M1Cr	0.001	0.003	0.006	0	0.004	0.001	0	0.002	0	0	0	0	0	0
M1Mg	0.741	0.71	0.858	0.734	0.7	0.68	0.667	0.629	0.563	0.406	0.288	0.257	0.207	0.126
M1Ni	0.002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M2Mg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M2Fe2	0.105	0.072	0.23	0.086	0.095	0.107	0.089	0.102	0.121	0.103	0.122	0.105	0.08	0.151
M2Mn	0.006	0.005	0.006	0.024	0.009	0.01	0.014	0.023	0.007	0.023	0.026	0.021	0.043	0.032
M2Ca	0.738	0.88	0.723	0.835	0.837	0.823	0.852	0.847	0.85	0.828	0.826	0.85	0.843	0.777
M2Na	0.151	0.043	0.042	0.054	0.059	0.06	0.044	0.03	0.021	0.044	0.042	0.023	0.034	0.04
M2K	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sum_cat	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.998	4	4
XFe	0.18	0.23	0.23	0.32	0.33	0.34	0.36	0.42	0.46	0.63	0.74	0.76	0.8	0.89
XMg	0.82	0.77	0.77	0.68	0.67	0.66	0.64	0.58	0.54	0.37	0.26	0.24	0.2	0.11
WO	44.71	48.724	39.339	43.127	44.458	44.052	44.521	43.219	44.757	42.641	41.944	43.422	43.297	40.415
EN	44.896	39.332	46.718	37.875	37.151	36.421	34.843	32.056	29.662	20.91	14.605	13.157	10.627	6.539
FS	10.393	11.944	13.943	18.998	18.391	19.527	20.637	24.725	25.581	36.449	43.451	43.421	46.076	53.046

- abaixo do limite de detecção

**Tabela 3.4.** Composição química dos ortopiroxênios

Amostra	ED 40	AC 124	AC 113	DS 9	DS 2	DS 19	DS 26d	DS 8	AC 89	MA 205	Ub	DS 52	AC 614	DS 36	DS 35
SiO <sub>2</sub>	53.83	54	53.53	50.45	51.19	51.59	50.36	49.3	50.523	48.18	47.3	47.2	47.1	46.4	
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.08	0.08	0.15	0.11	0.09	0.1	0.118	0.03	0.09	0.09	0.05	0.05	0.14	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.65	3.73	4.24	2.06	1.14	1.74	1.31	1.12	1.621	0.9	0.22	0.48	0.37	0.28	
FeO	11.52	14.88	16.51	24.25	24.02	26.97	31.7	32.221	39.15	44.95	45.2	42		47.6	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.05	0.06	0.08	0.01	0.02	0.01	0.07	0.005	-	-	-	-	-	
MnO	0.23	0.31	0.29	0.58	1.51	0.62	0.94	1.51	0.513	1.28	1.34	1.59	2.25	1.83	
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MgO	29.4	26.36	25.02	21.15	21.02	19.43	18.29	16.03	14.476	8.3	4.72	4.4	3.96	2.25	
CaO	0.35	0.46	0.74	0.68	0.71	2.15	0.8	0.77	0.871	1.38	0.84	0.87	3.49	0.8	
Na <sub>2</sub> O	0.04	-	-	0.02	0.02	0.08	0.02	0.01	-	0.16	0.01	-	0.07	0	
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	0.01	0.01	0.01	-	0.04	0.01	-	-	-	
Total	100.17	99.87	100.47	99.42	100.24	99.77	98.8	100.62	100.35	99.42	99.48	99.83	99.29	99.3	

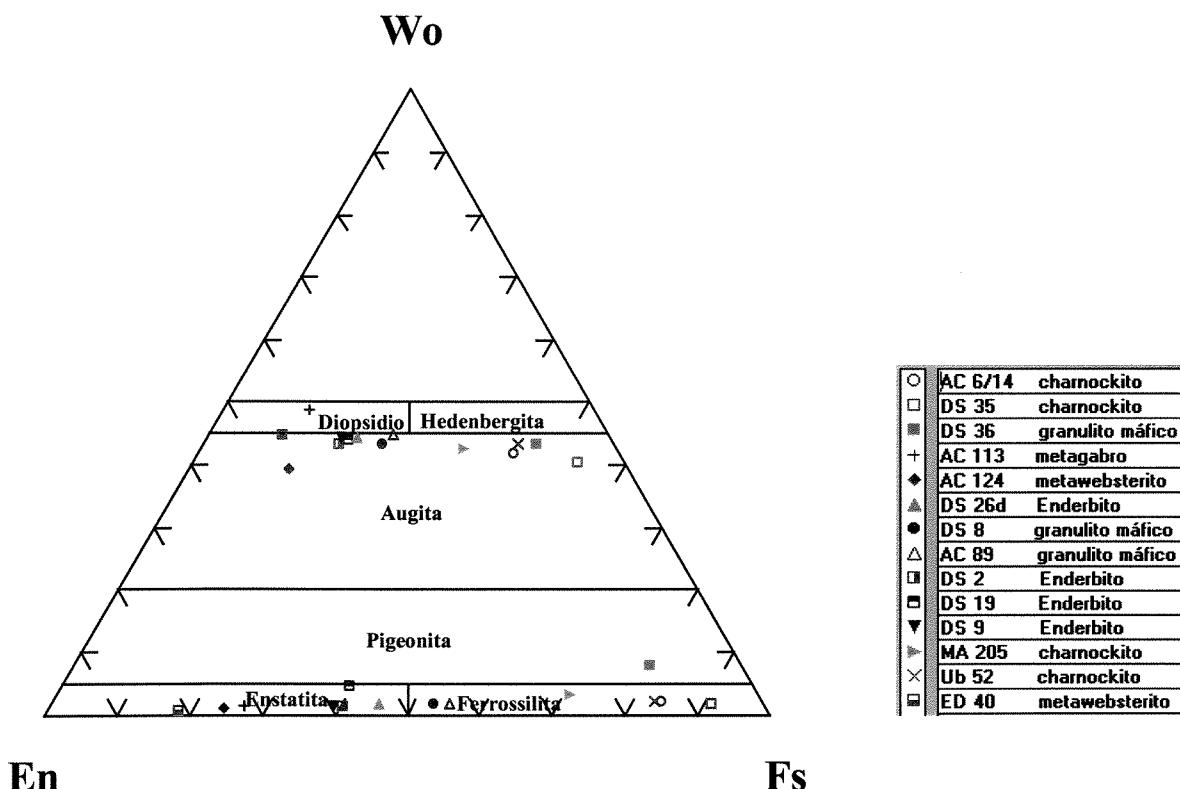
**Número de cátions na base de 6 átomos de Oxigênio**

TSi	1.897	1.946	1.933	1.902	1.922	1.951	1.946	1.909	1.973	1.981	2.006	1.998	1.996	2.009	
TAI	0.103	0.054	0.067	0.091	0.05	0.049	0.054	0.051	0.027	0.019	0	0.002	0.004	0	
TFe3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M1Al	0.089	0.104	0.113	0	0	0.028	0.006	0	0.048	0.024	0.011	0.022	0.015	0.014	
M1Ti	0.001	0.002	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003	0.002	0.005	
M1Fe3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M1Fe2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.07	0.106	0.466	0.688	0.697	0.734	0.836
M1Cr	0.003	0.001	0.002	0.002	0	0.001	0	0.002	0	0	0	0	0	0	0
M1Mg	0.906	0.892	0.883	0.993	0.997	0.968	0.991	0.925	0.843	0.509	0.298	0.278	0.25	0.145	
M1Ni	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
M2Mg	0.638	0.524	0.464	0.195	0.179	0.127	0.062	0	0	0	0	0	0	0	
M2Fe2	0.339	0.448	0.499	0.764	0.771	0.76	0.872	0.957	0.947	0.88	0.906	0.904	0.755	0.887	
M2Mn	0.007	0.009	0.019	0.048	0.02	0.031	0.05	0.017	0.045	0.048	0.057	0.081	0.067		
M2Ca	0.013	0.018	0.029	0.027	0.029	0.087	0.033	0.032	0.036	0.061	0.038	0.039	0.158	0.037	
M2Na	0.003	0	0	0.001	0.001	0.006	0.001	0.001	0	0.013	0.001	0	0.006	0	
M2K	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0.001	0	0	
Sum_cat	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.998	3.999	4	4	4
XFe	0.18	0.24	0.27	0.39	0.4	0.41	0.45	0.53	0.56	0.73	0.84	0.85	0.86	0.92	
XMg	0.82	0.76	0.73	0.61	0.6	0.59	0.55	0.47	0.44	0.27	0.16	0.15	0.14	0.08	
WO	0.694	0.939	1.52	1.374	1.411	4.44	1.665	1.571	1.87	3.101	1.929	1.999	8.012	1.881	
EN	81.115	74.856	71.53	59.457	58.13	55.83	52.97	45.508	43.252	25.952	15.079	14.064	12.649	7.361	
FS	18.191	24.205	26.95	39.169	40.459	39.73	45.366	52.921	54.878	70.946	82.992	83.937	79.34	90.758	

- abaixo do limite de detecção

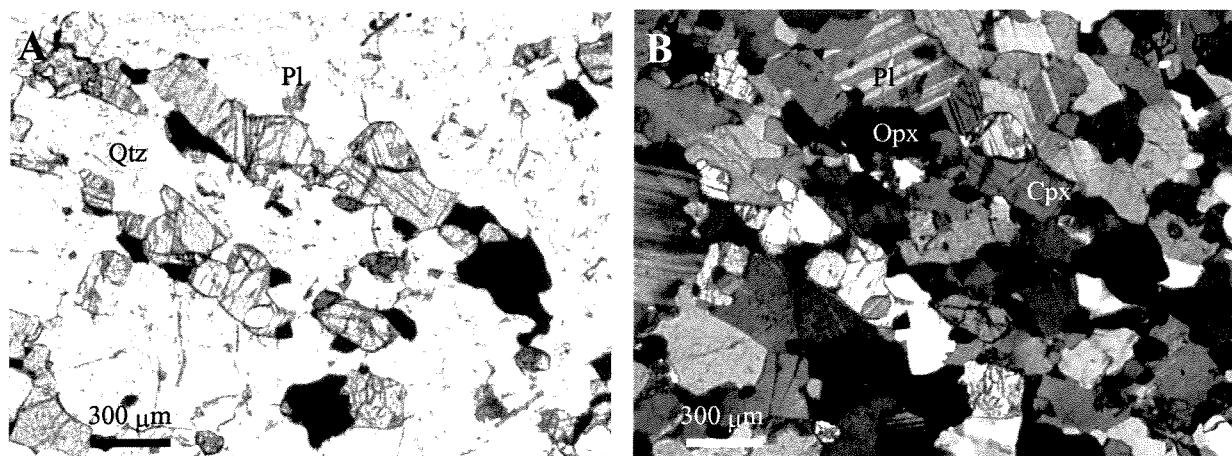
wollastonita, enstatita e ferrossilita dos clinopiroxênios variam entre 40 e 44 % ( $\text{Wo}_{40-44}$ ), 45 e 46 % ( $\text{En}_{45-46}$ ) e 10 e 15 % ( $\text{Fs}_{10-15}$ ) respectivamente.

Segundo a Tabela 3.4, as médias compostionais dos ortopiroxênios para os enderbitos apresentam variações das componentes wollastonita, enstatita e ferrossilita, entre 2 e 5 % ( $\text{Wo}_{2-5}$ ), 53 e 60 % ( $\text{En}_{53-60}$ ), 39 e 45 % ( $\text{Fs}_{39-45}$ ). Nos granulitos maficos, os ortopiroxênios apresentam variações de wollastonita entre 2 e 8 % ( $\text{Wo}_{2-8}$ ), enstatita entre 12 e 46 % ( $\text{En}_{12-46}$ ) e ferrosilita entre 53 e 79 % ( $\text{Fs}_{53-79}$ ). Nos charnockitos, os ortopiroxênios apresentam variações de wollastonita entre 2 e 3 % ( $\text{Wo}_{2-3}$ ), enstatita entre 8 e 26 % ( $\text{En}_{8-26}$ ) e ferrossilita entre 71 e 91 % ( $\text{Fs}_{71-91}$ ). No meta-gabro, os ortopiroxênios tem suas componentes wollastonita, enstatita e ferrossilita dadas por 2 % ( $\text{Wo}_2$ ), 71 % ( $\text{En}_{71}$ ) e 27 % ( $\text{Fs}_{27}$ ) respectivamente. Nos meta-websteritos, as componentes wollastonita, enstatita e ferrossilita dos ortopiroxênios, variam entre 1 % ( $\text{Wo}_1$ ), 75 e 81 % ( $\text{En}_{75-81}$ ) e 18 e 24 % ( $\text{Fs}_{18-24}$ ) respectivamente.



**Figura 3.4.** Diagrama de classificação dos piroxênios. Os valores lançados correspondem às médias compostionais respectivas a cada amostra.

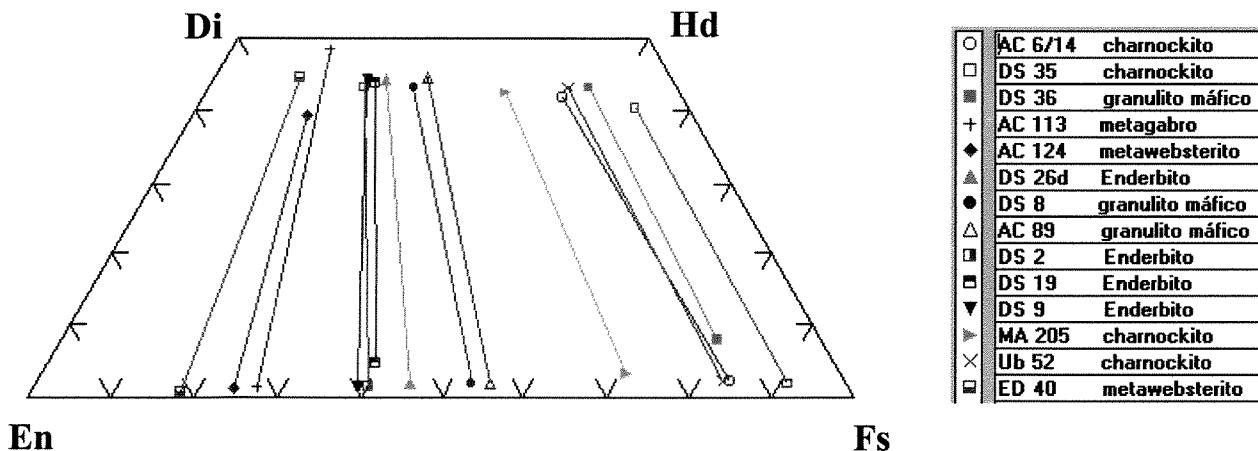
O equilíbrio entre os piroxênios coexistentes pode ser verificado através da observação de texturas em lâminas delgadas (Figura 3.5). O tratamento das análises composicionais dos piroxênios obtidas por microssonda permite uma caracterização do equilíbrio ou desequilíbrio através de padrões obtidos em diagramas. Por exemplo, no quadrilátero Di-Hd-En-Fs (Figura 3.6) pode-se observar que as linhas que unem os ortos e clinopiroxênios não se cruzam, indicando que esses minerais cristalizaram ou recristalizaram em equilíbrio. A amostra Ub 52 representa uma exceção a este padrão observado na Figura 3.6, por não pertencer ao grupo de amostras da região de Guaxupé, o que não significa que os piroxênios desta amostra não estejam em equilíbrio, conforme demonstrado por Neumann (1993).



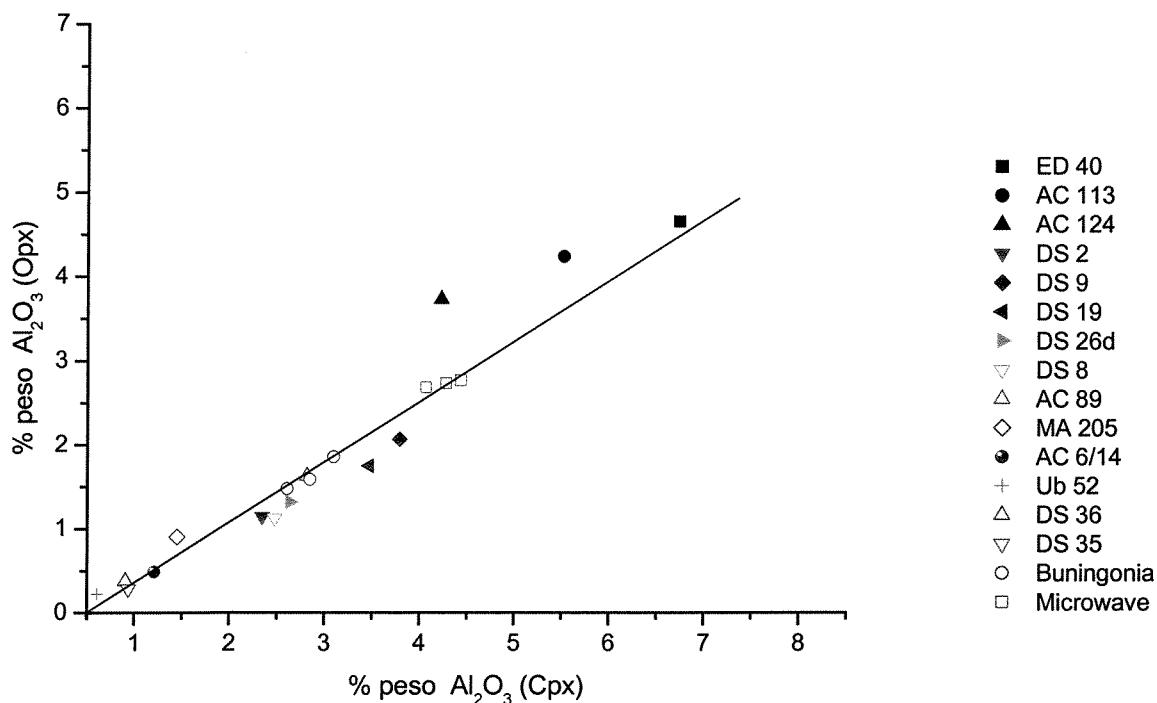
**Figura 3.5.** Fotomicrografia de lâmina delgada do enderbito, DS 2,. Observar os contatos do Cpx com Opx. (A) nicóis descruzados e (B) mesma posição, porém com nicóis cruzados.

A tendência linear observada no diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Opx) versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cpx) na Figura 3.7, é interpretada por Wilson (1976) como um padrão que pode indicar o equilíbrio entre os piroxênios de um grupo de amostras. Na Figura 3.7 estão lançadas as concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de clino e ortopiroxênios das amostras estudadas e observa-se o padrão indicativo do equilíbrio entre os dois piroxênios. Além disso, na Figura 3.7, observam-se dois agrupamentos de amostras: o primeiro, constituído pelas amostras AC 124, AC 113 e ED 40, que petrograficamente apresentam texturas de desequilíbrio entre clino e ortopiroxênios, e um segundo agrupamento, constituído pelas demais amostras, que apresentam texturas metamórficas de equilíbrio entre as fases minerais. Neste mesmo diagrama, foram lançadas as concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de orto e

clinopiroxênios reportados por Wilson (1976), nas quais a correlação das amostras do terreno de granulitos máficos de Fraser Ranger, Austrália (amostras Buningonia e Microwave na Figura 3.7) é interpretada como resultado do equilíbrio entre os dois piroxênios.



**Figura 3.6.** Diagrama quadrilateral Di-Hd-En-Fs, mostrando o equilíbrio dos piroxênios coexistentes da região de Guaxupé. A amostra Ub 52 é uma exceção, conforme explicado no texto



**Figura 3.7.** Diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Opx) versus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cpx)

A observação dos resultados químicos em piroxênios também indica uma diminuição das concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em função do aumento do número de Fe (Figura 3.8A). Observa-se também um aumento das concentrações MnO com o aumento do número de Fe (Figura 3.8B).

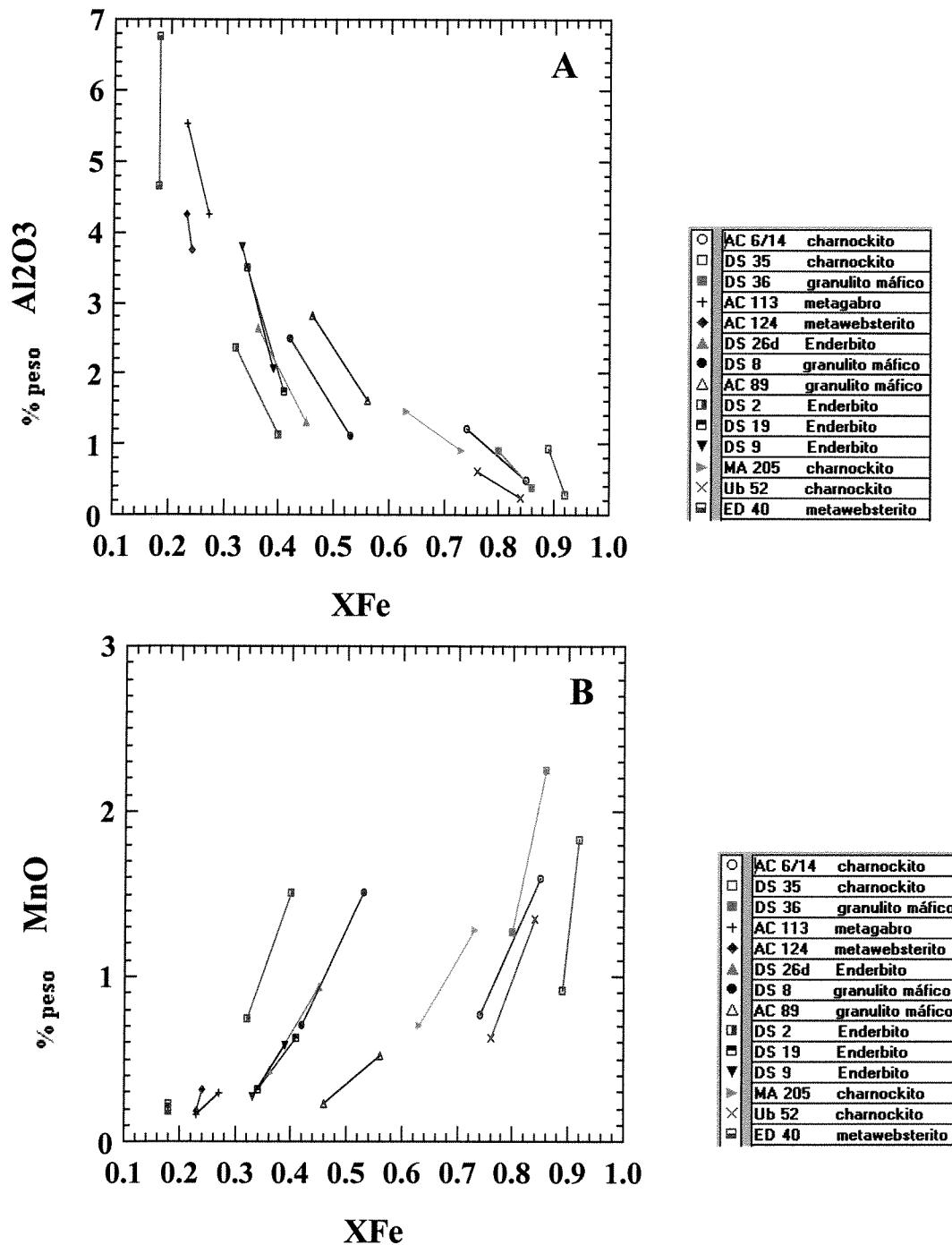


Figura 3.8. (A)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  versus XFe e (B) MnO versus XFe em clino e ortopiroxênios coexistentes

Na Figura 3.9 encontram-se lançados os valores de concentração de  $\text{SiO}_2$  versus XMg. Neste diagrama, pode-se observar que o aumento do número de Mg corresponde a uma inversão nas concentrações de  $\text{SiO}_2$  em relação aos ortos e clinopiroxênios. Esta inversão ocorre de forma que nos valores de XMg menores a concentração de  $\text{SiO}_2$  é maior nos clinopiroxênios e, para valores de XMg maiores, a concentração de  $\text{SiO}_2$  é maior nos ortopiroxênios.

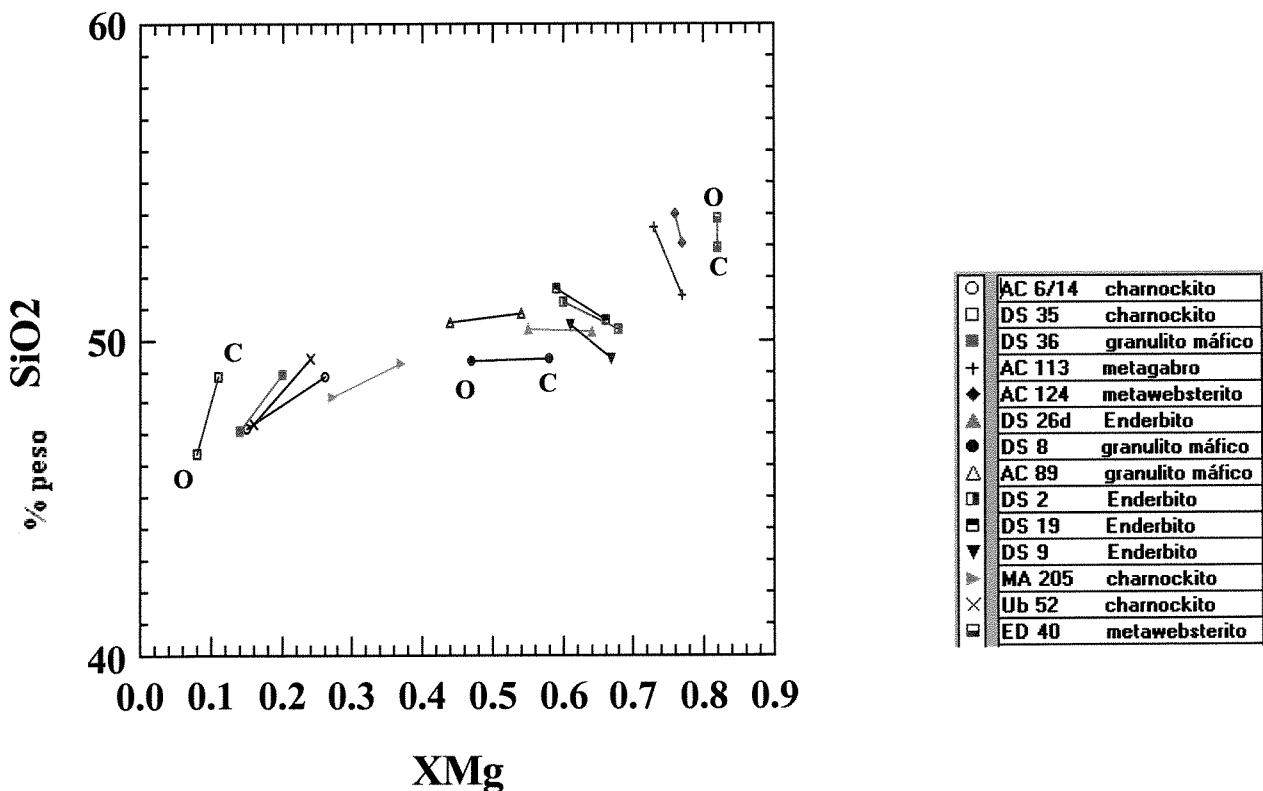


Figura 3.9. Diagrama  $\text{SiO}_2$  versus XMg. c = clinopiroxênio e o = ortopiroxênio

As composições químicas dos piroxênios obtidas por microssonda podem ainda ser utilizadas para o cálculo do coeficiente de distribuição ( $K_D$ ) dos elementos Fe e Mg entre estes minerais.

Este coeficiente de distribuição  $K_{D_{Mg-Fe}}^{Opx-Cpx}$  (Kretz 1961) é definido como:

$$K_{D\text{Mg-Fe}}^{\text{Opx-Cpx}} = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}}(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}})}{X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}}(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}})} = \frac{\frac{\text{Mg}}{Fe^{\text{Opx}}}}{\frac{\text{Mg}}{Fe^{\text{Cpx}}}}, \text{ onde} \quad (3.1)$$

$$X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}}$$

é a fração molar  $\frac{\text{Mg}}{\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}}$  no ortopiroxênio e o  $X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}}$  é a fração molar, no clinopiroxênio.

A distribuição Fe-Mg entre Opx e Cpx coexistentes é diferente em rochas de facies granulito e rochas ígneas, devido ao fato que as faixas de temperaturas de equilíbrio são distintas, sendo mais elevadas para as rochas ígneas (Kretz 1961, 1963).

A relação de distribuição de Fe-Mg, pode ser usada para estimar temperaturas de equilíbrio, como tem sido mostrado por Wood & Banno (1973) por meio de uma equação semi-empírica:

$$T = \frac{-10202}{\ln \frac{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{Cpx}}}{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{Opx}}} - 7,65(X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}}) + 3,88(X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}})^2 - 4,6} \text{ (^0K)}, \quad (3.2)$$

em que

$$a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{Cpx}} = \left( \frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Na}^+} \right)_{M2} * \left( \frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Ti}^{4+} + \text{Mg}^{2+}} \right)_{M1}$$

Wells (1977) utilizando um modelo de mistura ideal dentro do sistema de miscibilidade do diopsídio-enstatita e do comportamento das composições mais ricas em ferro, propôs a seguinte expressão:

$$T = \frac{7341}{(3.355 + 2.44 * X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} - \ln K)} \text{ (^0K)} \quad (3.3)$$

Por seu lado, Kretz (1982) sugere a seguinte equação:

$$T = \frac{1000}{(0.054 + 0.608 * X_{Fe}^{Cpx} - 0.304 \ln(1 - 2(Ca)^{Cpx}))} \quad (^{\circ}\text{K}) \quad (3.4)$$

A aplicação das equações 3.2, 3.3 e 3.4, para as amostras ora estudadas resultou nos valores de temperatura que se encontram apresentados na Tabela 3.5. O cálculo dos valores de temperatura teve como pressuposto a existência dos dois piroxênios que se acham em equilíbrio.

**Tabela 3.5.** Valores de temperatura e  $K_D$  para amostras estudadas no presente trabalho, calculadas a partir das equações sugeridas por Wood & Banno (1973) ( $T_{W\&B}$ ), Wells (1977) ( $T_W$ ) e Kretz (1982) ( $T_K$ ).

Amostra	$T_{W\&B}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_W$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_K$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{outros}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_D$
Ds 36	776	796	798	-	0.69
Ds 35	821	843	839	-	0.55
AC 6/14	779	803	799	-	0.56
Ub 52*	812	852	872	-	0.54
MA 205**	795	-	-	-	0.64
AC 89***	-	-	-	840	0.67
Ds 2	757	785	-	-	0.73
Ds 26d	854	863	898	-	0.69
Ds 19	825	847	843	-	0.75
Ds 8	815	857	929	-	0.66
Ds 9	825	840	832	-	0.73

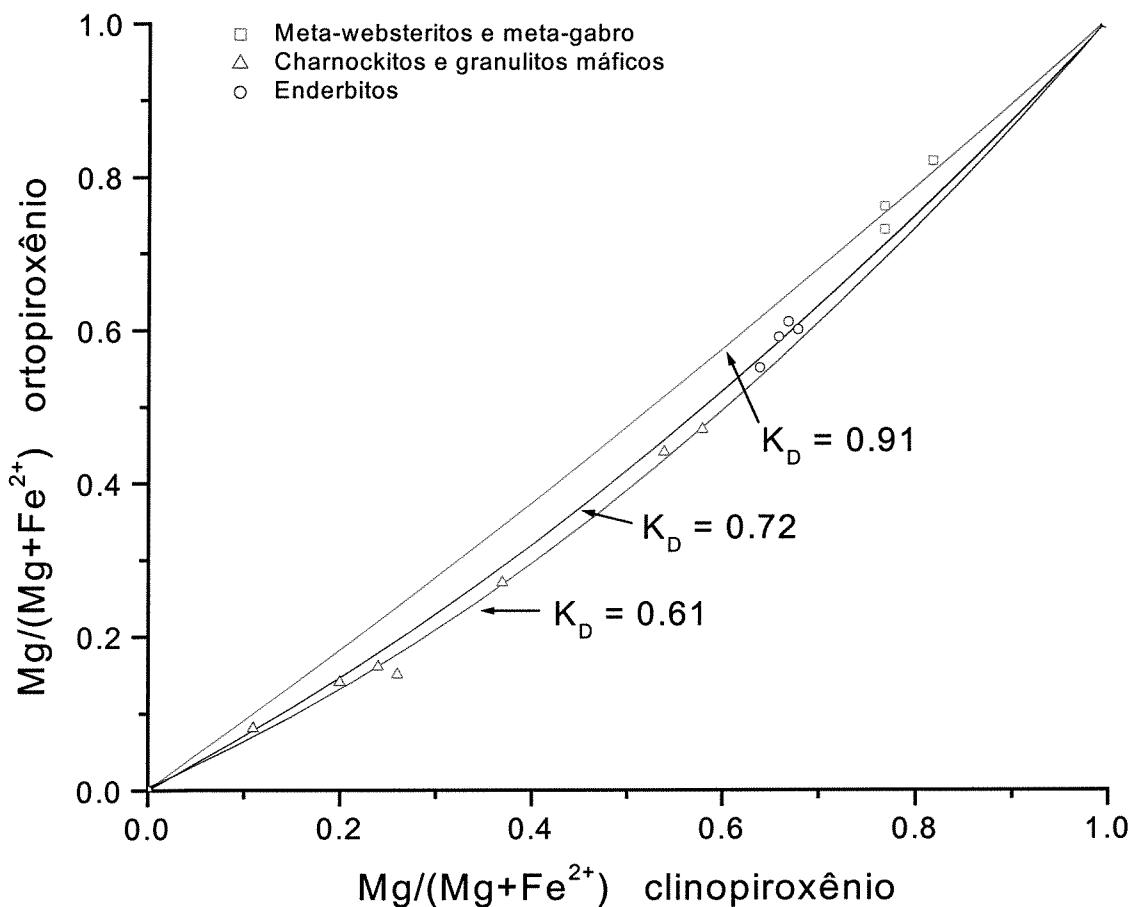
- Não calculado \* Neumann (1993) \*\* Oliveira (1978) \*\*\* Iyer *et al.* (1996)

Estas temperaturas, calculadas a partir dos pares orto-clinopiroxênio, variam de 776 a 854  $^{\circ}\text{C}$ , com um valor médio de  $810 \pm 50$ , considerando a precisão indicada por Wood & Banno (1978). Os valores maiores de temperatura, referem-se aos enderbitos. Os dados de temperatura ressaltam uma coerência razoável dos dados obtidos neste estudo, com os da literatura para terrenos granulíticos. As amostras Ub 52 e MA 205 não pertencem à área em estudo, mas mostram semelhanças, no que se refere as temperaturas encontradas. Santos (1987), também utilizando o par orto-clinopiroxênio na região de Guaranésia, dentro do maciço de Guaxupé, obteve  $760 \pm 60^{\circ}\text{C}$ .

O diagrama da Figura 3.10 apresenta os valores de  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})(\text{Opx})$  versus  $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})(\text{Cpx})$ . Segundo a equação acima discutida (3.1), esta razão é equivalente ao  $K_D$ .

De forma similar, na Figura 3.7, observam-se dois agrupamentos de amostras: o primeiro, constituído pelas amostras ED 40, AC 124 e AC 113 (meta-websteritos e meta-gabro), que petrograficamente apresentam textura ígnea entre as fases minerais presentes, amostra, e um segundo agrupamento, constituído pelas demais amostras que apresentam texturas metamórficas de equilíbrio entre as fases minerais. Dentro deste segundo agrupamento, os piroxênios dos enderbitos apresentam valores mais elevados de  $K_D$ . Isto sugere que eles ainda guardam vestígios do seu caráter ígneo, ou que os enderbitos sejam produtos de fusão parcial durante o pico metamorfismo (Choudhuri, comunicação pessoal).

Kretz (1963), utilizando 25 pares de ortopiroxênio e clinopiroxênio de rochas metamórficas de alto grau e 14 pares de piroxênios de rochas ígneas de vários países, demonstrou que o  $K_D$  para orto e clinopiroxênio para as rochas metamórficas varia de 0,51 a 0,65, enquanto



**Figura 3.10.** Distribuição de Mg e Fe entre ortopiroxênios e clinopiroxênios

que, para as rochas ígneas, esse coeficiente varia de 0,65 a 0,86. Sugere ainda uma tendência distinta do coeficiente de distribuição para pares orto-clinopiroxênio de rochas tipicamente metamórficas, com um valor de  $K_D = 0,54$  e para as rochas que apresentem um caráter ígneo de 0,73.

Saxena (1968) apresentou duas curvas simétricas, que representavam curvas de equilíbrio na distribuição de Mg e  $Fe^{2+}$  entre os ortopiroxênios ou pigeonitas e clinopiroxênios coexistentes nas rochas ígneas e metamórficas. A solução destas curvas para  $K_D$ , em condições de pressão e temperatura de facies granulito e rochas ígneas, é de 0,53 e 0,73, respectivamente.

Apesar de haver vários indícios de equilíbrio entre os piroxênios, os coeficientes de distribuição ( $K_D$ ) para os enderbitos apresentam desvio dos valores característicos dos  $K_D$ s para os piroxênios metamórficos, se seguirmos os valores obtidos por Kretz (1961,1963) e também aqueles obtidos por Sen & Manna (1976) para os granulitos da Índia.

### 3.4. Variação espectral dos piroxênios

Foram analisadas por espectroscopia Raman as 14 amostras já previamente descritas neste trabalho, contendo clino e ortopiroxênio, que foram previamente observados na petrografia e analisadas por EDS no MEV e por microssonda eletrônica. Objetivando a medição dos modos vibracionais característicos destes minerais, foram efetuadas medidas espetrais na região compreendida entre 100 e 1200  $cm^{-1}$ . Dentro desta região, foram escolhidos 4 picos característicos, pelos seguintes motivos: 1) em virtude destes estarem sempre presentes, 2) em função de não apresentarem grandes variações de intensidade com mudanças de orientações cristalográficas, e 3) visto que os principais modos vibracionais para estruturas cristalinas encontram-se nesta região espectral. São eles:

$$\text{Pico 1} = 312 - 327 \text{ } cm^{-1}$$

$$\text{Pico 2} = 381 - 392 \text{ } cm^{-1}$$

$$\text{Pico 3} = 662 - 668 \text{ } cm^{-1}$$

$$\text{Pico 4} = 1010 - 1013 \text{ } cm^{-1} \text{ para os clinopiroxênios, e}$$

$$\text{Pico 1} = 327 - 345 \text{ } cm^{-1}$$

$$\text{Pico 3} = 662 - 684 \text{ } cm^{-1}$$

$$\text{Pico 4} = 994 - 1010 \text{ } cm^{-1} \text{ para os ortopiroxênios.}$$

Todos os espectros das amostras analisadas são apresentados descritos no anexo A-4.

A partir dos valores obtidos através da espectroscopia Raman foram realizadas as correções baseadas no padrão (silício metálico) e foram processadas as decomposições dos espectros para o refinamento e compartimentação dos picos. Os valores resultantes desse processamento são apresentados na Tabela 3.6 (clinopiroxênios) e Tabela 3.7 (ortopiroxênios).

A partir dos dados apresentados nas tabelas acima citadas, pode-se observar uma variação na posição dos picos, que representam as vibrações dos modos característicos de cada agrupamento molecular na estrutura cristalina dos piroxênios. Esta variação corresponde a um deslocamento de cada um dos picos em função dos valores de XFe ou XMg. Esse deslocamento não é homogêneo em todos os picos, demonstrando que a influência dos elementos Fe e Mg nesta

**Tabela 3.6.** Valores de frequências (obtidos por espectroscopia Raman) e valores de XFe e XMg obtidos por microssonda para os clinopiroxênios das amostras estudadas.

Clinopiroxênios

Amostra	ED 40	AC 124	AC 113	DS 9	DS 2	DS 19	DS 26d	DS 8	AC 89	MA 205	Ub 52	AC 6/14	DS 36	DS 35
Pico1	331,01	327,19	327,81	325,82	326,37	326,08	323,71	326,37	319,75	316,90	313,24	313,07	323,87	312,62
Pico2	397,12	392,91	392,29	390,93	390,97	390,85	389,85	390,97	388,57	384,16	378,45	381,19	389,68	381,16
Pico3	672,56	668,19	668,81	657,23	657,25	657,66	666,79	657,25	663,85	663,15	662,60	661,79	666,89	662,64
Pico4	-	1013,34	1010,42	1012,95	1013,62	1014,54	1013,67	1013,62	1012,54	1012,19	1014,04	1011,04	1013,41	1012,86
XFe	0,18	0,23	0,23	0,32	0,33	0,34	0,36	0,42	0,46	0,63	0,74	0,76	0,8	0,89
XMg	0,82	0,77	0,77	0,68	0,67	0,66	0,64	0,58	0,54	0,37	0,26	0,24	0,2	0,11

- Não determinado \* valores para os picos são dados em  $\text{cm}^{-1}$

**Tabela 3.7.** Valores de frequências (obtidos por espectroscopia Raman) e valores de XFe e XMg obtidos por microssonda para os ortopiroxênios das amostras estudadas.

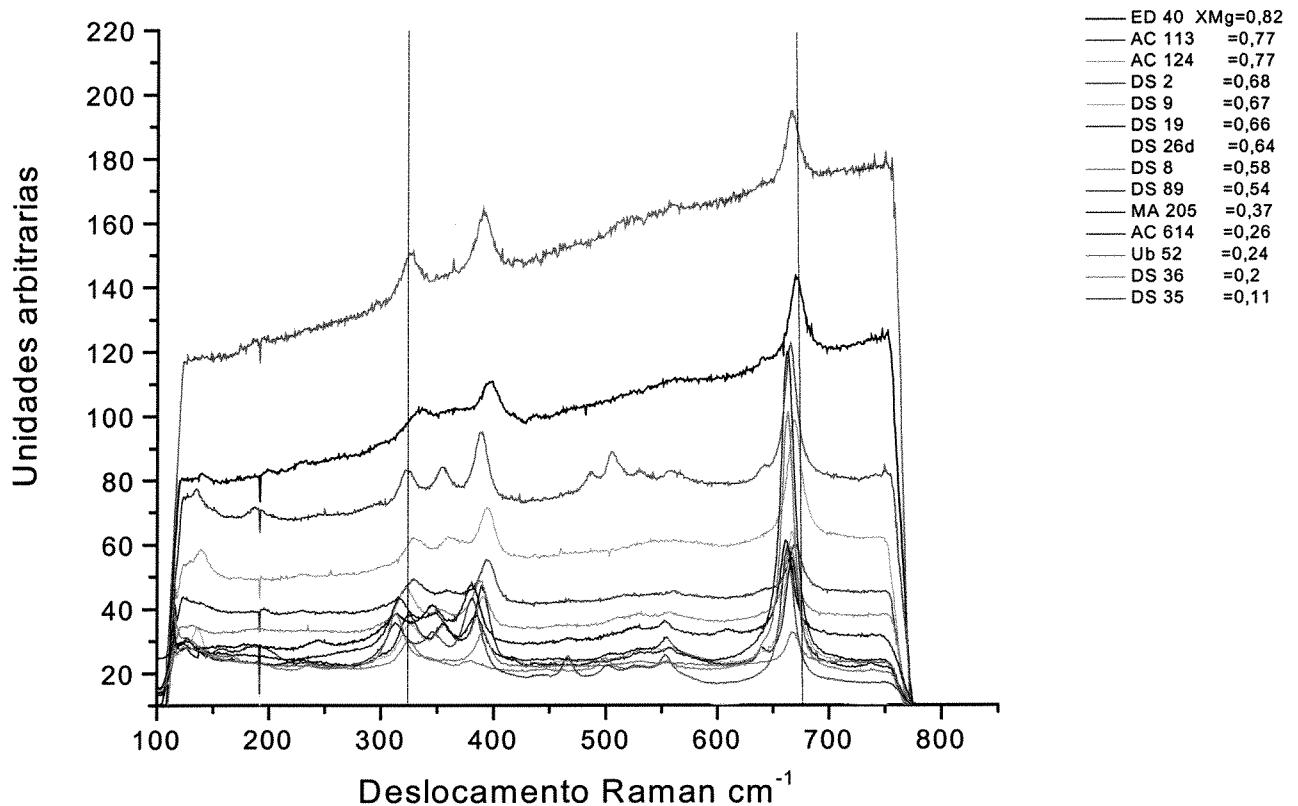
Otopiroxênios

Amostra	ED 40	AC 124	AC 113	DS 9	DS 2	DS 19	DS 26d	DS 8	AC 89	MA 205	Ub 52	AC 6/14	DS 36	DS 35
Pico 1	345.79	341.45	340.21	336.07	333.549	336.326	332.837	331.53	330.99	332.288	327.88	317.203	332.837	327.409
Pico 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pico 3	684.93	681.83	679.97	676.23	674.97	674.4	673.78	671.29	671.22	664.97	663.37	662.23	674.22	662.64
Pico 4	1009.43	1007.51	1003.88	1003.67	1002.16	999.764	1000.11	998.15	998.133	995.94	995.77	994.877	1001	994.735
XFe	0.18	0.24	0.27	0.39	0.4	0.41	0.45	0.53	0.56	0.73	0.84	0.85	0.86	0.92
XMg	0.82	0.76	0.73	0.61	0.6	0.59	0.55	0.47	0.44	0.27	0.16	0.15	0.14	0.08

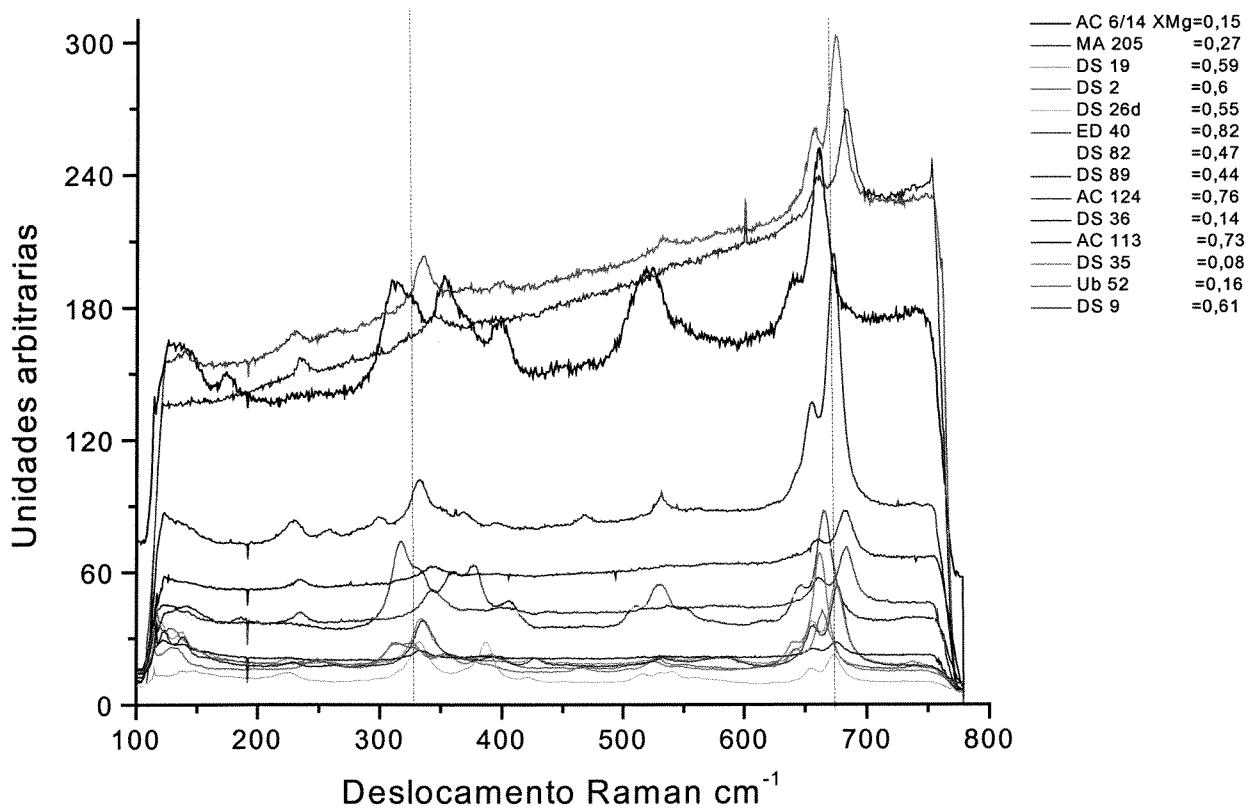
- Não determinado \* valores para os picos são dados em  $\text{cm}^{-1}$

variação depende da presença destes íons nos sítios correspondentes. Os deslocamento dos picos podem ser visualizados na Figura 3.11 e 3.13.

Menargh & Hoatson (1997) reportam dados de piroxênios, mostrando deslocamentos sistemáticos das bandas Raman com o aumento do XMg, sendo que o ortopiroxênio apresenta o espectro mais sensível às variações do XMg. De acordo com esses autores, a variação dos picos é relacionada ao fortalecimento das cadeias tetraédricas e às correspondentes mudanças das distâncias da ligação Si-O, como também dos ângulos O-Si-O causados pela substituição do Fe pelo Mg. Esses mesmos autores argumentam que os deslocamentos das bandas Raman não são resultados das mudanças nas orientações cristalográficas, uma vez que foram realizadas medidas em diferentes grãos de mesma composição, porém com diferentes orientações. As únicas mudanças observadas foram variações nas intensidades dos picos.

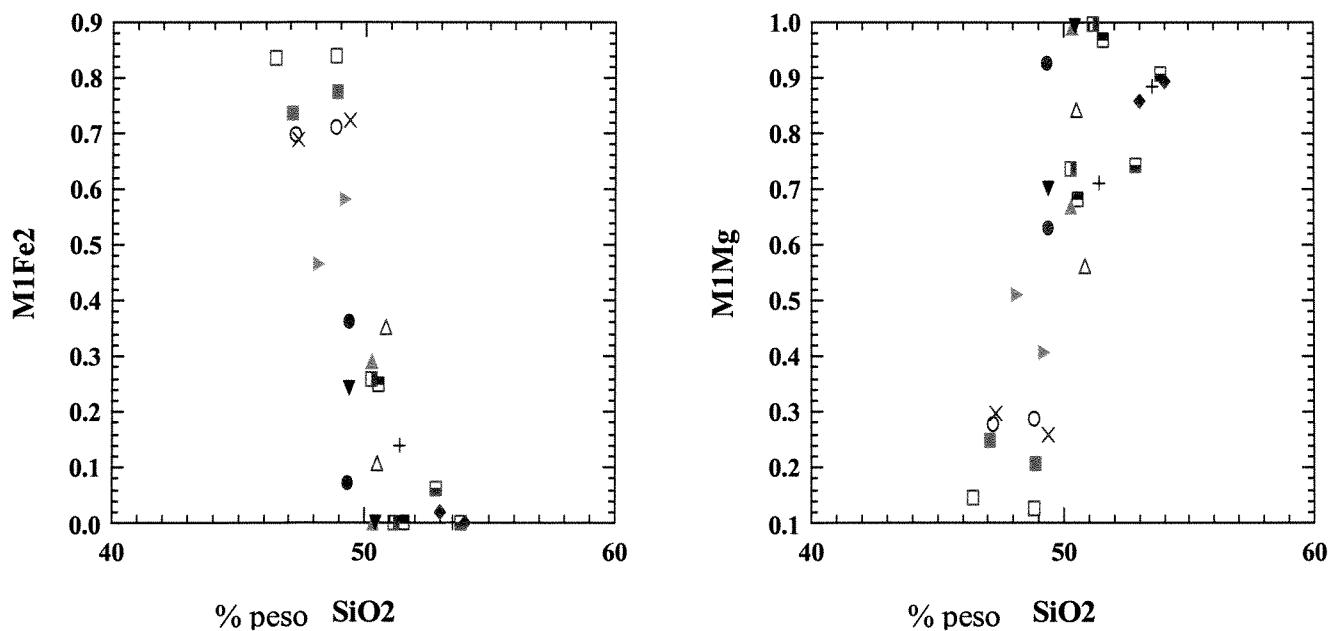


**Figura 3.11.** Espectros Raman dos clinopiroxênios mostrando o deslocamento dos picos para as amostras analisadas.



**Figura 3.12.** Espectros Raman dos ortopiroxênios mostrando o deslocamento dos picos para as amostras analisadas.

Desta forma, pode-se sugerir que a presença do  $\text{Fe}^{2+}$  no sítio M1 pode ser o principal fator gerador dos deslocamentos dos picos. Esta mudança de vibração seria então explicada pela troca de um íon de raio atômico menor (Mg) por um de raio atômico maior (Fe), afetando, assim, a vibração de estiramento do tetraedro  $\text{SiO}_4$ . Esta substituição é sugerida pelos diagramas de  $\text{FeM1}$  versus  $\text{SiO}_2$  e de  $\text{MgM1}$  versus  $\text{SiO}_2$ , apresentado na Figura 3.13. Nela, observa-se um pequeno aumento de sílica com a diminuição do íon ferroso, como também um aumento de Mg no sítio M1. Adicionalmente, Huang *et. al* (2000), propõem que os deslocamentos do espectro Raman diminuem com o aumento do conteúdo de Fe em amostras de enstatita-ferrossilita (oxp) e diopsídio-henderbergita (cpx) para valores constantes de Ca.



**Figura 3.13.** Diagramas de  $\text{SiO}_2$  versus  $\text{Fe M1}$  e de  $\text{SiO}_2$  versus  $\text{Mg M1}$ .

Por outro lado, é importante observar que a vibração dos tetraedros também pode sofrer mudanças de vibração em função do aumento da concentração de Al tetraédrico (Sharma 1983; Sekita *et al.* 1988). Da mesma forma, a presença do íon férrico nos tetraedros também pode modificar as freqüências obtidas pelo espectro Raman.

Tarantino *et al.* (2002), estudando amostras naturais de ortopiroxênios com mesmo conteúdo de Fs e diferentes conteúdos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , confirmam uma forte influência do Al na estrutura do ortopiroxênio. A substituição  $\text{Si}/\text{Al}^{\text{IV}}$  no sítio TB aumenta as camadas tetraédricas. Por outro lado, a camada octaédrica contrai-se em virtude de trocas no sítio M1 de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  por cations menores trivalentes.

As diferentes concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas amostras estudadas, conforme apresentado na Figura 3.9, também podem ter contribuído para um baixo coeficiente de correlação entre os picos Raman e o número de Mg.

A correlação das posições dos picos Raman com o conteúdo de Mg no retículo cristalino permite o estabelecimento de critérios para distinguir piroxênios com diferentes proporções de Mg. Uma vez que a espectroscopia Raman é sensível a mudanças da estrutura do cristal, esta técnica pode ser utilizada para se obter análises químicas semi-quantitativas em

piroxênios, a partir de uma calibração com os componentes da série de soluções sólidas, como sugerido na introdução deste trabalho. Adicionalmente, a intensidade das bandas Raman observadas e de suas larguras podem fornecer uma indicação da desordem dos cátions no interior do cristal.

Neste sentido, os valores dos principais picos obtidos pelas análises por espectroscopia Raman, conjuntamente com os valores de XMg obtidos por microssonda (Tabelas 3.6 e 3.7), foram utilizados para a construção de curvas de calibração apresentadas nas Figuras 3.14 e 3.15. Estas curvas foram construídas a partir de resultados de análises em um mesmo ponto dos cristais de piroxênio.

Para os ortopiroxênios, os picos obtidos por espectroscopia Raman são mais sensíveis às variações do XMg. As curvas de calibração obtidas apresentam coeficientes de correlação com valores entre 0,78 e 0,97, para os picos 1, 3 e 4 (Figura 3.14). Para este grupo de piroxênios, o pico 1 forneceu uma curva de calibração cuja equação é  $Y = 25,866X + 320,95$ , para o pico 3 a equação é  $Y = 30,038X + 658,05$  e para o pico 4 a equação é  $Y = 18,139X + 991,62$ . É importante salientar que o pico 2 tem uma intensidade fraca e depende de propriedades particulares do cristal.

Os clinopiroxênios apresentam também valores de XMg que podem serem relacionados aos picos obtidos por espectroscopia Raman, sendo que o coeficiente de correlação entre estes dois fatores variam de 0,82 até 0,94, para os picos 1, 2 e 3 (Figura 3.15). A curva obtida para o pico 1 fornece a equação  $Y = 27,056X + 307,51$ , para o pico 2,  $Y = 22,893X + 375,9$ ; e, para o pico 3,  $Y = 12,385X + 659,36$ . O pico 4, que não está mostrado graficamente, é pobemente correlacionado com os valores de XMg, e, apesar de ser fortemente intenso e bem definido, não apresenta deslocamento Raman sistemático em torno de sua posição.

Na obtenção das curvas e seus respectivos coeficientes de correlação, foi descartada a amostra DS 36, por apresentar valores discrepantes, tanto para o ortopiroxênio, como para o clinopiroxênio. A razão para estes valores anômalos é desconhecida.

A partir das equações acima estabelecidas para os picos dos clino e ortopiroxênios, foi montada a Tabela 3.8 e, com base nas curvas de melhor coeficiente de correlação foram estabelecidas as seguintes curvas para a determinação do XMg:

Para os clinopiroxênios

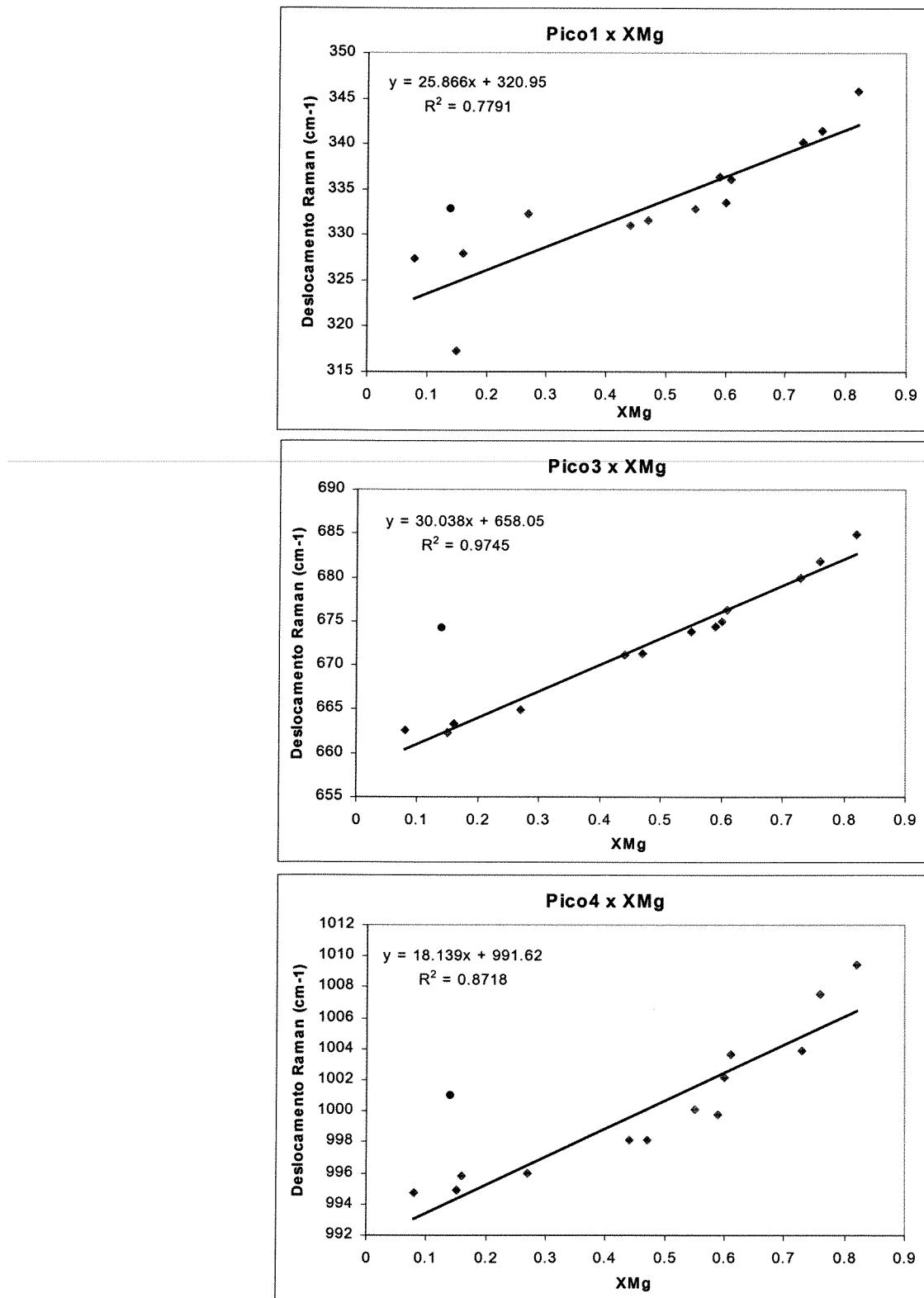
$$XMg = \frac{Pico1 - 307,51}{27,06} \quad (3.5)$$

e, para os ortopiroxênios

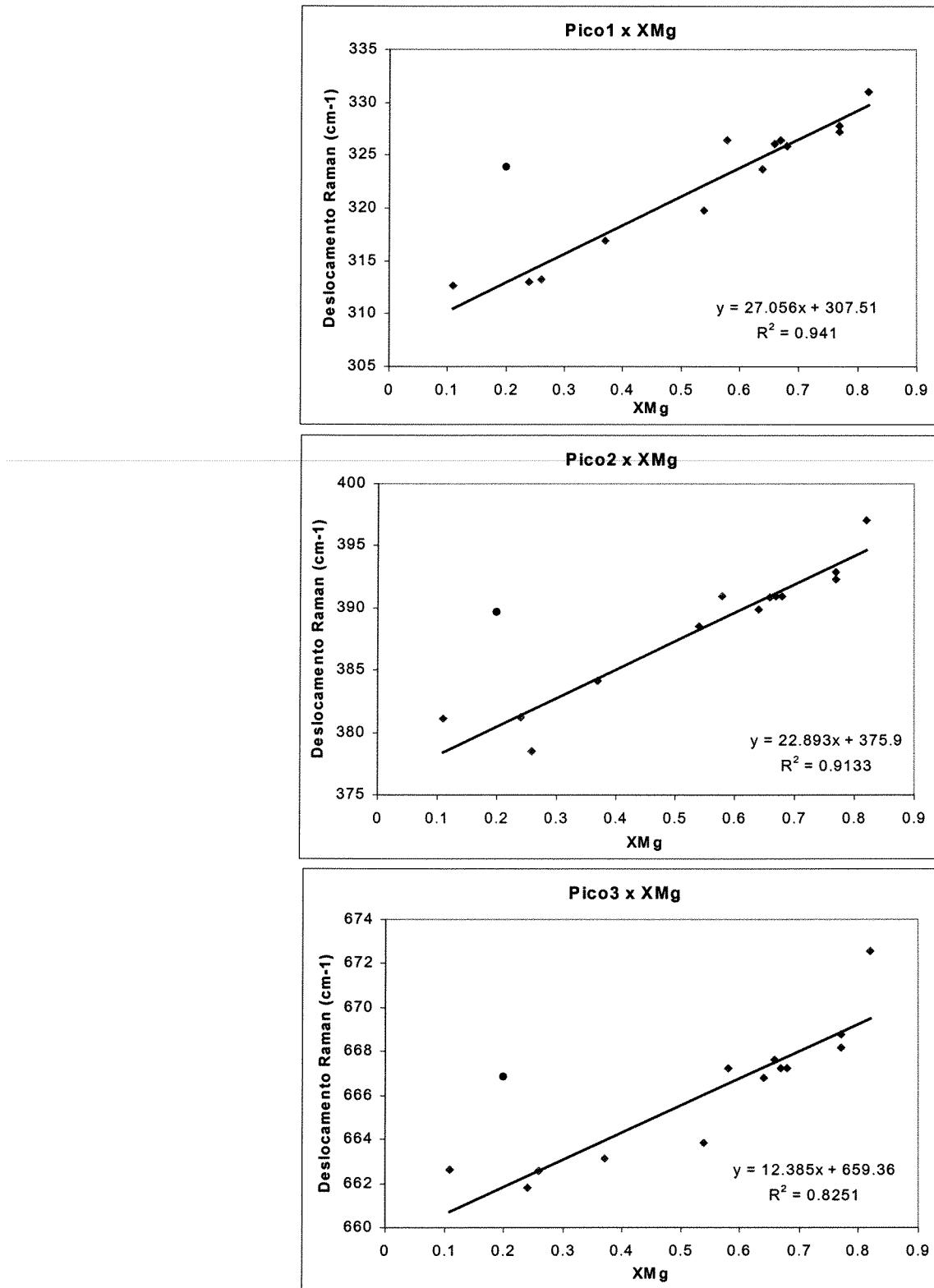
$$XMg = \frac{Pico3 - 658,05}{30,04} \quad (3.6)$$

A Figura 3.16 mostra os valores de XMg obtidos a partir dos modos vibracionais dos ortopiroxênios, comparados com os valores determinados pela microssonda eletrônica. Nessa figura, nota-se que o pico 3 ( $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) apresenta uma estimativa dentro de  $\pm 0,1$  em relação aos calculados a partir dos dados de microssonda eletrônica. O mesmo pode ser visto na Figura 3.17, para o pico 1 ( $\sim 315 \text{ cm}^{-1}$ ) dos clinopiroxênios, excetuando a amostra DS 8, que fica ligeiramente acima de  $\pm 0,1$ . Isso pode ser devido ao fato de este mineral ser empobrecido em Si e rico em Al (ver Tabela 3.3), que, na presença de  $R^{3+}$  balanceia a substituição Si/Al<sup>IV</sup> e afeta a distância  $\langle M1-O \rangle$ , apresentando assim um encurtamento proporcional na quantidade de  $R^{3+}$ .

Observa-se na Figura 3.7 que há uma variação relativamente elevada nos conteúdos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas amostras deste estudo, o que pode ter contribuído para um baixo coeficiente de correlação entre os picos Raman e XMg.



**Figura 3.14.** Diagramas de picos (deslocamento Raman) versus XMg para os ortopiroxênios. As curvas obtidas pelos pontos lançados no diagrama fornecem equações de calibração.

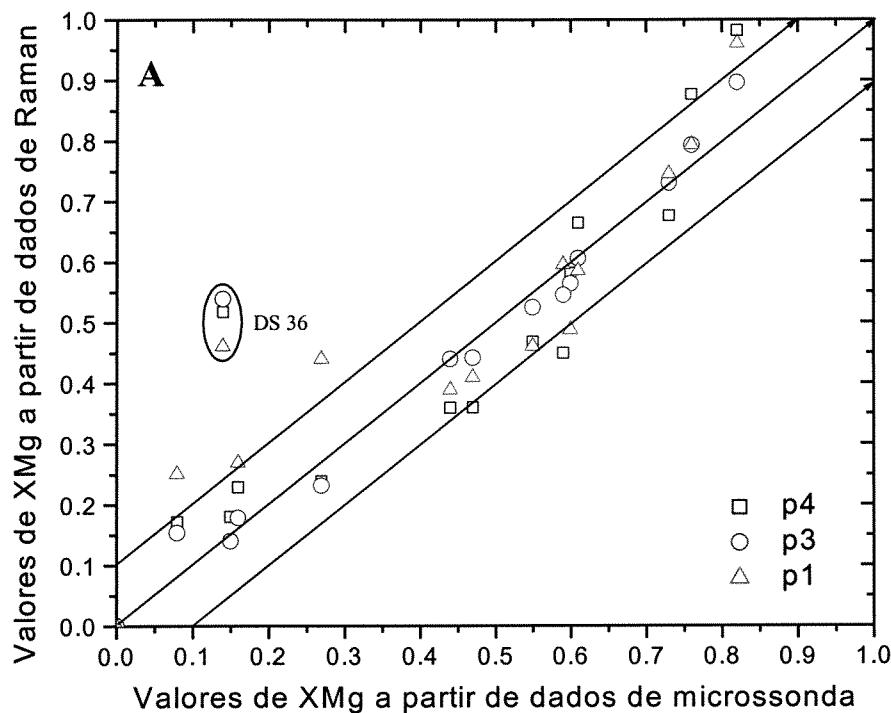


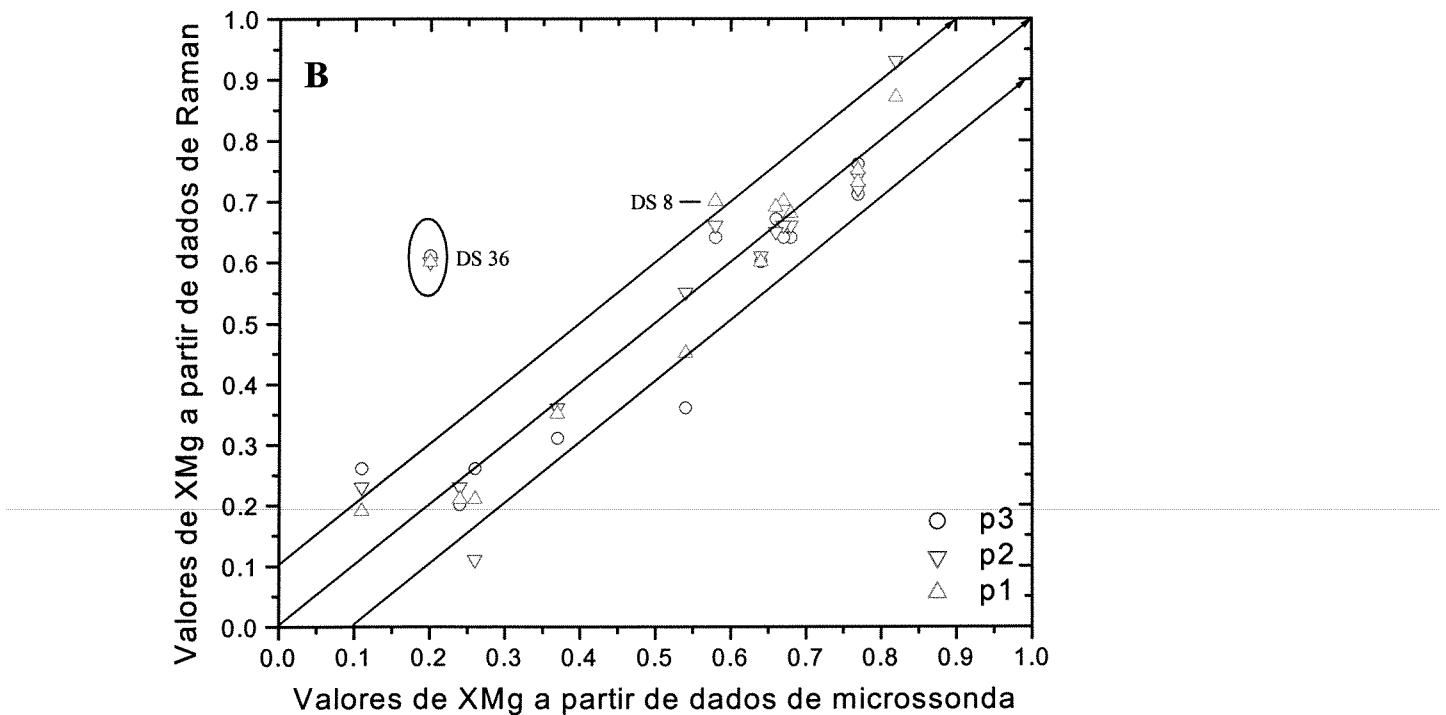
**Figura 3.15.** Diagramas de picos (deslocamento Raman) versus XMg para os clinopiroxênios. As curvas obtidas pelos pontos lançados no diagrama fornecem equações de calibração.

**Tabela 3.8.** Valores de XMg obtidos por microssonda versus Raman

Amostra	Clinopiroxênios					Ortopiroxênios				
	XMg	p3	p2	p1	média	XMg	p4	p3	p1	média
ED 40	0.82	1.07	0.93	0.87	0.95	0.82	0.98	0.89	0.96	0.95
AC 124	0.77	0.71	0.74	0.73	0.73	0.76	0.88	0.79	0.79	0.82
AC 113	0.77	0.76	0.72	0.75	0.74	0.73	0.68	0.73	0.74	0.72
DS 9	0.68	0.64	0.66	0.68	0.66	0.61	0.66	0.61	0.58	0.62
DS 2	0.67	0.64	0.66	0.70	0.66	0.6	0.58	0.56	0.49	0.54
DS 19	0.66	0.67	0.65	0.69	0.67	0.59	0.45	0.54	0.59	0.53
DS 26d	0.64	0.60	0.61	0.60	0.60	0.55	0.47	0.52	0.46	0.48
DS 8	0.58	0.64	0.66	0.70	0.66	0.47	0.36	0.44	0.41	0.40
AC 89	0.54	0.36	0.55	0.45	0.46	0.44	0.36	0.44	0.39	0.40
MA 205	0.37	0.31	0.36	0.35	0.34	0.27	0.24	0.23	0.44	0.30
Ub 52	0.26	0.26	0.11	0.21	0.20	0.16	0.23	0.18	0.27	0.22
AC 6/14	0.24	0.20	0.23	0.21	0.21	0.15	0.18	0.14	-0.14	0.06
DS 36	0.2	0.61	0.60	0.60	0.60	0.14	0.52	0.54	0.46	0.50
DS 35	0.11	0.26	0.23	0.19	0.23	0.08	0.17	0.15	0.25	0.19

- Não determinado    p1, p2, p3 e p4 são valores de XMg calculados a partir dos dados espectrais

**Figura 3.16.** Valores de XMg obtidos por medidas de Raman comparados com valores determinados pela microssonda eletrônica para os ortopiroxênios.



**Figura 3.17.** Valores de XMg obtidos por medidas de Raman comparados com valores determinados pela microssonda eletrônica para os clinopiroxênios.

Wang *et al.* (2001) utilizaram um conjunto de três equações lineares, contendo três picos e três cátions, e, a partir de um programa de regressão linear múltipla, eles chegaram à seguinte equação:

$$n_i = a_i X^{\text{Mg}^{2+}} + b_i X^{\text{Fe}^{2+}} + c_i X^{\text{Ca}^{2+}} + d \quad (i = 1, 2, 3) \quad (3.7)$$

Mas, infelizmente os resultados não foram satisfatório. Os autores então perceberam que o pico 1 ( $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) é dependente da orientação cristalográfica em relação ao feixe laser e, que havia duas componentes Raman nesta região espectral, com diferentes simetrias. Verificaram ainda, que a direção do deslocamento dos picos eram os mesmos para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Assim, os autores limitaram-se a utilizar apenas dois picos e dois cátions na construção da curva de calibração, aplicando novamente uma regressão linear múltipla para obter os coeficientes da seguinte equação:

$$v_i = a_i X^{\text{Mg}^{2+}} + b_i X^{\text{Ca}^{2+}} + c_i \quad (i = 2, 3) \quad (3.8)$$

onde  $v_i$  é a freqüência ( $\text{cm}^{-1}$ ) Raman dos picos 2 ( $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) ou 3 ( $\sim 325 \text{ cm}^{-1}$ ),

$$X^{Mg^{2+}} = [\text{moles de Mg}^{2+}/(\text{moles de Mg}^{2+} + \text{moles de Fe}^{2+} + \text{moles de Ca}^{2+})]$$

$$X^{Ca^{2+}} = [\text{moles de Ca}^{2+}/(\text{moles de Mg}^{2+} + \text{moles de Fe}^{2+} + \text{moles de Ca}^{2+})]$$

$a_i$ ,  $b_i$  e  $c_i$  com seus respectivos desvios padrões, são:

$$31,9 \pm 2,2 \quad -7,7 \pm 4,8 \quad 655,0 \pm 1,5$$

$$51,7 \pm 2,6 \quad 20,5 \pm 5,9 \quad 297,3 \pm 1,9$$

Resolvendo as equações 3.8, obtivemos a seguinte equação para um XMg em função do Ca

$$XMg = ((7,7 * Pico3) + (20,5 * Pico2) - 15716,71) / 1052,04 \quad (3.9)$$

Os autores sugerem ainda que os valores de XMg ( $Mg/Mg+Fe+Ca$ ) em piroxênios podem ser identificados, utilizando os espectros Raman com uma precisão de  $\pm 0,1$ . As equações de calibração obtidas por Wang *et al.* (2001) para os picos 1 e 2 apresentam bons resultados, embora quando aplicados os valores espectrais obtidos neste estudo, usando as equações por eles determinadas, alguns valores para o XMg fiquem aquém da precisão estimada. Fato similar já havia sido observado pelos referidos autores quando aplicaram tais equações aos dados obtidos por Huang *et al.* (2000). Isto sugere que estas calibrações ainda exigem estudos mais detalhados, para identificar os possíveis tipos de cristais de piroxênios passíveis de serem estudados por espectroscopia Raman, no que concerne à obtenção de resultados químicos semi-quantitativos.

Vale salientar que as determinações efetuadas por Wang et al. (2001) são válidas para a determinação de XMg, que é função de Ca e não somente em termos de Fe e Mg. No objeto do presente estudo, no entanto, as determinações foram feitas em função somente de Fe e Mg, permitindo assim uma estimativa do  $K_D$ .

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES

---

Os dados geoquímicos indicam que os granulitos maficos, o meta-gabro e meta-websterito apresentam um caráter tholeiítico, enquanto que os charnockitos e enderbitos demonstram uma afinidade cálcio-alcalina.

Os estudos de química mineral dos clinopiroxênios das amostras analisadas permitem classificá-los como augita, exceto as amostras AC 113, DS 35 e AC 89, em que são classificados como diopsídio. Os ortopiroxênios das amostras analisadas são classificados como hiperstênio ou como enstatita (nas amostras ED 40, AC 113, AC 124, DC 26d, DS 2, DS 9 e DS 19) e ferrosilita (amostras DS 35, AC 6/14, Ub 52, AC 89, MA 205 e DS 8).

Os estudos de química mineral também permitiram caracterizar o equilíbrio entre os piroxênios coexistentes nas amostras estudadas para a região de Guaxupé. Estes resultados corroboram os estudos de lâminas delgadas que indicaram a cristalização ou recristalização em equilíbrio destes minerais.

O equilíbrio entre os piroxênios permitiu estimar as temperaturas às quais estas rochas estiveram submetidas uma temperatura em torno de  $810 \pm 50^{\circ}\text{C}$ .

O  $K_D$  médio de 0,73 para os enderbitos sugere que estas rochas foram submetidas a temperaturas elevadas da ordem de  $810 \pm 50^{\circ}\text{C}$ , podendo ser possivelmente um produto de processos de fusão parcial, sob condições de facies granulito. Em outras palavras, mesmo apresentando um  $K_D$  equivalente a temperaturas ígneas, sua cristalização ocorreu em condições metamórficas de alto grau.

A partir do espectro Raman, foi possível determinar o tipo de estrutura dos piroxênios.

Os picos representativos das vibrações dos modos característicos de cada agrupamento molecular na estrutura cristalina dos piroxênios variam em função dos valores de  $X\text{Fe}$  e  $X\text{Mg}$ . Verificou-se, ainda, que o deslocamento provocado pela substituição do Fe pelo Mg não é homogêneo em todos os picos.

A correlação das posições dos picos Raman com o conteúdo de Mg no retículo cristalino permite o estabelecimento de critérios para distinguir piroxênios com diferentes conteúdos de Mg e/ou Fe, na estrutura de clino e ortopiroxênios. Uma vez que a espectroscopia Raman é sensível a mudanças na estrutura do cristal, esta técnica pode ser utilizada para se obter análises químicas semi-quantitativas em piroxênios, a partir de uma calibração, utilizando os componentes da série de soluções sólidas. As equações obtidas no presente estudo são as seguintes:

	Clinopiroxênios		Ortopiroxênios	
Pico 1	$Y = 27,056X + 307,51$	$R^2 = 0,94$	$Y = 25,866 + 320,95$	$R^2 = 0,77$
Pico 2	$Y = 22,893X + 375,9$	$R^2 = 0,91$	-----	
Pico 3	$Y = 12,385X + 659,36$	$R^2 = 0,82$	$Y = 30,038X + 658,05$	$R^2 = 0,97$
Pico 4	$Y = -0,1941X + 1012,9$	$R^2 = 0,0017$	$Y = 18,139X + 991,62$	$R^2 = 0,87$

Destacam-se as equações envolvendo o pico 1 para os clinopiroxênios dada por:

$$XMg = \frac{Pico1 - 307,51}{27,06}$$

e o pico 3 para os ortopiroxênios

$$XMg = \frac{Pico3 - 658,05}{30,04}$$

que apresentam um erro de +/- 0,1 para ambas equações.

A imprecisão na determinação do XMg ocorre principalmente por dois motivos:

- 1) Tratando-se de amostras naturais, elas sempre portam impurezas, dadas pelos elementos menores na estrutura do piroxênio (Al, Ti, Cr, Na, Mn) o que afeta a posição dos picos.
- 2) O volume de interação do feixe laser é maior do que a interação do feixe de elétrons da microssonda eletrônica, aliado à impossibilidade de analisar exatamente os mesmos locais pelos dois métodos.

## REFÉRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- Almeida F.F.M., Hasui Y., Brito Neves B.B., Fuck R.A. 1981. Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth Sci.Rev.*, **17**:1-29
- Cameron M. & Papike J.J. 1982. Crystal chemistry of silicate pyroxenes. In *Pyroxenes* (ed. C.T. Prewitt); *Reviews in Mineralogy* 7: 5-92. Mineral Society of America, Chelsea, MI
- Choudhuri A., Medeiros R.M., Carvalho E.D.R., Szabó G.A.J. 1992. High-grade mafic migmatite from SW Minas Gerais: An example of amphibolite melting. 37 th Congr. Brasil. Geol., São Paulo. **1**:423-424
- Choudhuri A., Silva D., Nogueira J.R., Szabó G.A.J. 1995. Granulite facies rocks from Guaxupé, MG : Gneiss-fluid sequences and P-T conditions. *Geonomos*, **3**:43-49
- Choudhuri A. & Silva D. 2000. Clinopyroxene-orthopyroxene-plagioclase symplectite formed by garnet breakdown in granulite facies, Guaxupé, Minas Gerais, Brazil. *Gondwana Research.*, **3**(4):445-452
- DeAngelis B.A., Newnham R.E., White W.B. 1972. Factor group analysis of the vibrational spectra of crystal: A review and consolidation. *Am. Mineral.*, **57**:255-268
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1997. *Rock-forming minerals: Single-chain silicates*. 2ed. London, Longman, 668p.
- Del Lama E.A., Zanardo A., Oliveira M.A.F., Morales N. 2000. Exhumation of high-pressure granulites of the Guaxupé complex, southeastern Brazil. *Geological Journal.*, **35**:38-53
- Domeneghetti M.C., Molin, G.M., Tazzoli, V. 1985. Crystal-chemical implications of the Mg<sup>2+</sup> - Fe<sup>2+</sup> distribution in orthopyroxenes. *Am. Mineral.*, **69**,:987-995
- Dowty E. 1987. Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystal: II. calculations on melilites, pyroxenes, silica polymorphs and feldspars. *Phys Chem. Minerals*, **14**:122-138

- Fernandes J.F., Iyer S.S., Imakuma K., Choudhuri A. 1987. Geochemical studies in the Proterozoic metamorphic terrain of the Guaxupé massif, Minas Gerais, Brazil : a discussion on large ion lithophile element fractionation during high grade metamorphism. *Precambrian Res.*, **36**:65-79
- Huang E, Chen C.H., Lin E.H., Xu Ji-na 2000. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *Am. Mineral.*, **85**:473-479
- Irvine T.N. & Baragar W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks.. *Can. J. Earth Sci.* **8**:523-548
- Iyer S.S., Choudhuri A., Pattison D.R.M, De Paoli G.R. 1996 Petrology and geochemistry of the Neoproterozoic Guaxupé granulite facies terrain, southeastern Brazil. *Precambrian Res.*, **77**:23-40
- Kretz R. 1961. Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable composition. Examples: Orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-garnet. *Journal of Geology*, **69**:361-387
- Kretz R. 1963. Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages. *Journal of Geology*, **71**:773-785
- Kretz R. 1981. Site-occupancy interpretation of the distribution of Mg and Fe between orthopyroxene and clinopyroxene in metamorphic rocks. *Canadian Mineralogist*, **19**:493-500
- Kretz R. 1982. Transfer and exchange equilibria in a portion of the pyroxene quadrilateral as deduced from natural and experimental data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**:411-421
- Kretz R. 1983. Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineral.*, **68**:277-279
- Mernagh T.P. & Hoatson D.M. 1997. Raman spectroscopic study of pyroxene structures from the Munni Munni layered intrusion, Western Australia. *J. Raman Spectroscopy*, **28**:647-658
- Morimoto N., Fabrie J., Ferguson A.K., Ginzburg I.V., Ross M., Seifert F.A., Zussman J. 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogical Magazine*, **52**(4),535-550

- Neumann R. 1993. *Contribuição à petrologia das rochas charnockíticas de Ubatuba, Leste do Estado de São Paulo.* Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de mestrado, 121 p.
- Oliveira M.A.F. & Hypolito R. 1978. Ortopiroxênios e clinopiroxênios coexistentes nos granulitos de São José do Rio Pardo, SP. *Revista Brasileira de Geociências*, **8**:249-261
- Papike J.J. 1996. Pyroxene as a recorder of cumulate formational process in asteroid, Moon, Mars, Earth: Reading the record with the ion microprobe. *Am. Mineral.*, **81**:525-544
- Porto S.P.S 1969. Light scattering with laser souces. In G.B. Wright (Ed.) *Light scattering spectra of solids*. New York, Spring-Verlag, 1-24
- Rutstein M.S. & White W.B. 1971. Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids. *Am. Mineral.*, **56**:877-887
- Santos A.M.M.M. 1987. *Caracterização petrológica dos granulitos básicos da folha de Guaranésia (MG).* Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de mestrado, 121 p.
- Saxena S.K. 1968. Crystal-chemical aspects of distribution of elements among certain coexisting rock-forming silicates. *Neues Jahrb., Abhdl.*, **108**:292-323
- Schobbenhaus Filho C., Campos D.de A., Derse G.R., Asmus H.E. 1984. *Geologia do Brasil.* Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Brasilia, 501 p.
- Sekita M., Ohashi H., Terada S. 1988. Raman spectroscopic study of clinopyroxenes in system CaScAlSiO<sub>6</sub> – CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states. *Am. Mineral.*, **15**:319-322
- Sen S.K. & Manna S.S. 1976. Patterns of cation fractionation among pyroxenes, hornblende and garnet in the basic granulites of Saltora, west Bengal. *Indian Journal of Earth Sciences*, **3**(2):117-128
- Sharma S.K., Virgo D., Mysen B.O. 1979. Raman study of the coordination of aluminum in jadeite melts as a function of pressure. *Am. Mineral.*, **64**:779-787
- Sharma S.K., Simons B., Yoder H.Jr. 1983. Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states. *Am. Mineral.*, **68**:1113-1125

- Shaw D.M. 1972. The origin of the Apsley gneiss, Ontario. *Can. J. Earth Sci.*, **9**:18-35
- Silva D. & Choudhuri A. 2000. Raman microspectroscopy of granulite facies pyroxenes from Guaxupé, SW Minas Gerais, Brazil. 31 international geological congress, Rio de Janeiro, Brazil
- Sueno S., Cameron M., Prewitt C.T. 1976. Orthofeirosilite: high-temperature crystal chemistry. *Am. Mineral.*, **61**:38-53
- Tarantino S.C., Boffa Ballaran T., Carpenter M.A., Domeneghetti M.C., Tazzoli V. 2002. Mixing properties of the enstatite-ferrosilite solid solution: II. A microscopic perspective. *Eur. J. Mineral.*, **14**:537-547
- Ulmer P. & Stalder R. 2001. The Mg(Fe)3 orthoenstatite-clinoenstatite transitions at high pressures and temperatures determined by Raman-spectroscopy on quenched samples. *Am. Mineral.*, **86**:1267-1274
- Wang A, Jollif B.L., Haskin L.A., Kuebler K.E., Viskupic K.M. 2001. Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy. *Am. Mineral.*, **86**:790-806
- Wells P. R. A. 1977. Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **62**:129-139
- Wilson A. F. 1976. Aluminum in coexisting piroxenes as a sensitive indicator of changes in metamorphic grade within the mafic granulite of the Fraser Range Western Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **56**:255-277
- Wood B.J. & Banno S. 1973. Garnet-Orthopyroxene and Orthopyroxene-Clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **42**:109-124

# IRON AND MAGNESIUM DISTRIBUTION AND RAMAN SPECTRA OF COEXISTING PYROXENES FROM METAMORPHIC ROCKS OF GUAXUPÉ, MINAS GERAIS, SOUTHEASTERN BRAZIL

ASIT CHOUDHURI AND DAILTO SILVA

Departamento de Geologia e Recursos Naturais  
Instituto de Geociências Universidade Estadual  
de Campinas - Campinas, SP, Brazil.

## Introduction

Pyroxenes are common rock forming minerals that belong to the chain silicate group (Deer et al, 1992). They occur in all kinds of igneous rocks, indeed the mineral was given its name as it was thought that it is foreign to lavas ( from Greek *-pyro* = fire, *xenos* = stranger) owing to the fact that well-formed crystals were often found in the lavas of the Mediterranean volcanoes. The erosion of some of these lavas forms the pyroxene-strewn black sands of the volcano, Stromboli, for example. They also occur in certain kinds of metamorphic rocks that have formed from originally igneous or sedimentary rocks that have undergone conditions of high temperature and pressure, deep in the Earth's crust, and are exposed at the surface today through tectonic (*deformation and mountain building processes of the Earth's crust*) processes.

The pyroxene mineral family consists of a large variety of member minerals, and each of these has its typical chemical composition within a solid solution series, depending on the rocks

in which they are found, which in turn control the chemical composition of these minerals. In this paper, we shall be dealing with only Ca-Mg-Fe and Mg-Fe pyroxenes from metamorphic rocks of the Guaxupé region, Minas Gerais, southeastern Brazil. The host rocks of these pyroxenes occur in large tracts of different kinds of rock formations that are thought to represent a segment of the lower crust as evidenced by the estimated pressure-temperature conditions under which the rocks were formed. It is therefore necessary to give a brief outline of the geographic location and geology of the area before going on to the main subject, the pyroxenes themselves.

---

## Geology Around Guaxupé

Travelling northwest from São Paulo and approaching the state border of Minas Gerais, one leaves behind the flat countryside of the Paraná Basin that forms the western part of São Paulo State. Soon, the granite hills of Pinhal loom on the horizon. The road leads on to Minas Gerais and the town of Guaxupé (see location map - Fig. 1), surrounded by hill ranges and apparently chaotic hills. It is hard for anyone to imagine that these hills were once a part of the lower crust of the Earth, being made up of a group of metamorphic rocks called granulites, formed at around 850° C and 8 to 12 kb pressure, corresponding to depths of 25 to 35 km.

IRON AND MAGNESIUM DISTRIBUTION AND RAMAN SPECTRA OF COEXISTING PYROXENES  
FROM METAMORPHIC ROCKS OF GUAXUPÉ, MINAS GERAIS, SOUTHEASTERN BRASIL

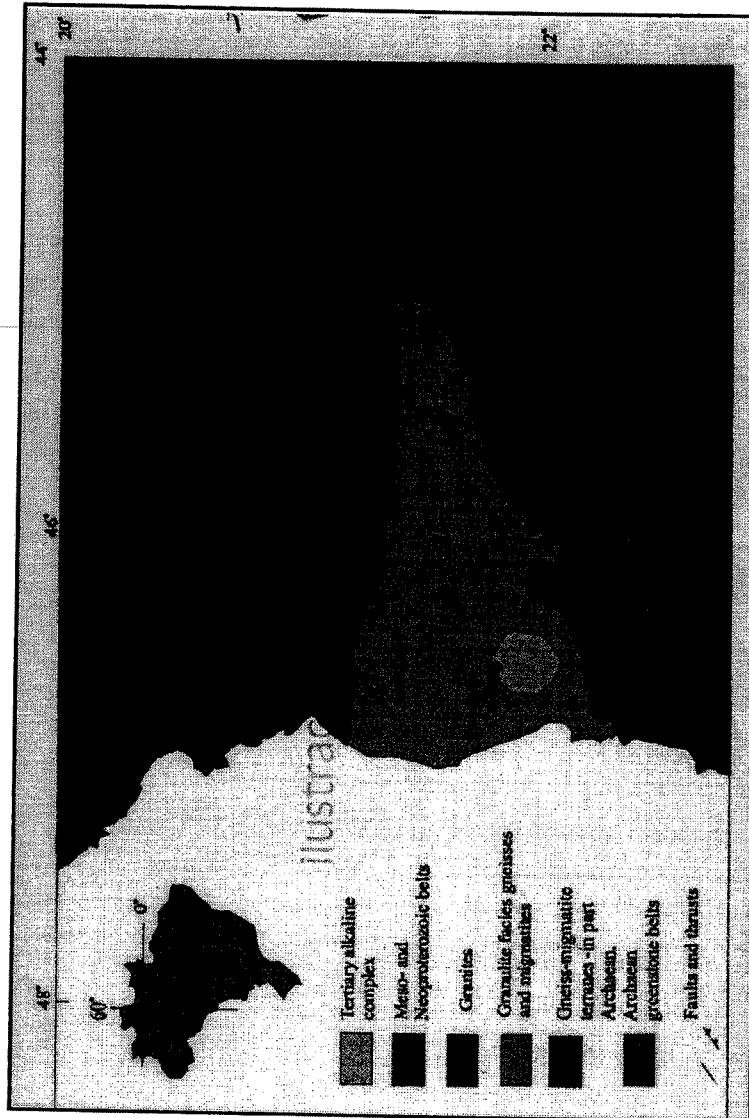


Fig. 1. Schematic geological map of the Guaxupé Massif and surrounding areas, adopted from Schobbenhaus et al.(1984)

**REVISTA DO CLUBE HUMBOLDT DO BRASIL**

---

IRON AND MAGNESIUM DISTRIBUTION AND RAMAN SPECTRA OF COEXISTING PYROXENES  
FROM METAMORPHIC ROCKS OF GUAXUPÉ, MINAS GERAIS, SOUTHEASTERN BRASIL

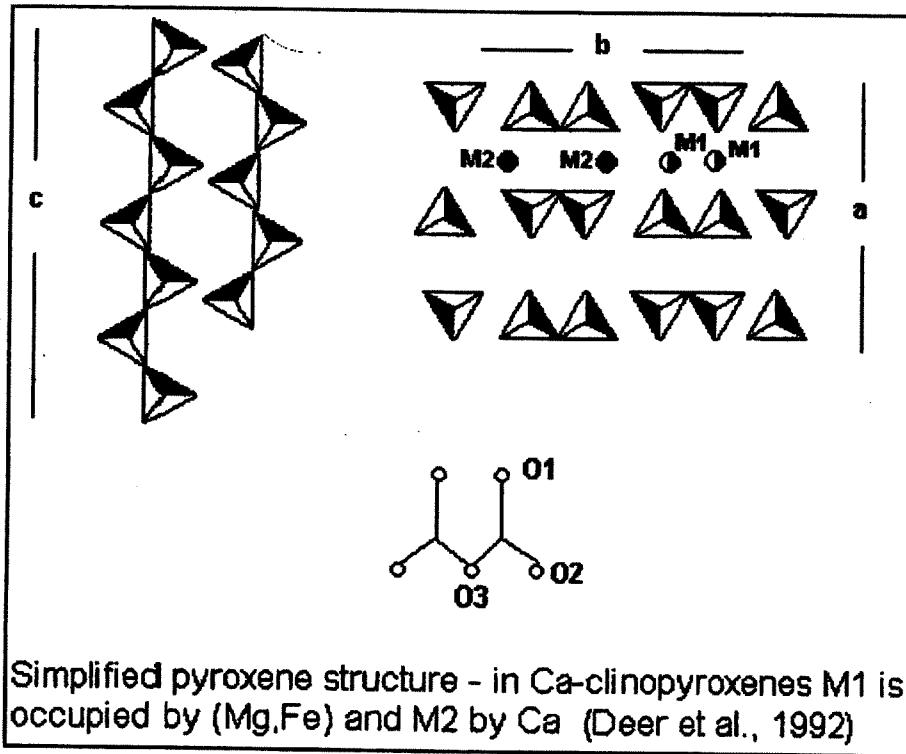
This extensive area of granulites associated with younger granitic rocks and gneisses (*well foliated quartz-feldspar rocks*) has been called the Guaxupé Massif (Almeida et al., 1981). The northern part of the massif is mostly gneisses and granulites, while in the south granites increase in amount and granulites decrease. A low-angle tangential thrust fault separates the granulites from biotite gneisses to the north. These are in turn separated by a thrust fault from an Archaean (~2.9 Ga, i.e. 2.9 billion years) terrane further north (Schrank et al., 1990).

---

Another tectonic feature to the north of the Archaean terrane is a large tongue-shaped area of quartzites and other metamorphosed metasedimentary rocks that make up a large thrust sheet, called Klippe in German, or more commonly a nappe. In this area this is the Passos Nappe named after the city of Passos. A thrust sheet like this is in fact a thick sequence of rocks that has been folded and moved several kilometres to eventually lie on a different sequence of rocks. Thrust sheets such as these are common in the Alps, and are often spectacularly exposed in mountainous roadcuts. The Passos Nappe forms a prominent hill range over 1000 m high and lies on a low-lying countryside that is made up of Archaean volcanic rocks interspersed with hills of granitic rocks that constitute greenstone belts. In this scenario, the granulites that make up the Guaxupé Massif are mainly quartz-feldspar gneisses that are dark bluish-grey, their colour masking their gneissic foliation when the rocks are fresh. On the surface they weather to a buff colour which brings out their foliation much more clearly. Characteristic of these rocks is the presence of orthopyroxene and clinopyroxene together with quartz, calcic-sodic and potassic feldspars.

## Ca-Mg-Fe And Mg-Fe Pyroxenes: Their Structure and Composition

In this group, linked  $\text{SiO}_4$  tetrahedra form series of single chains parallel to the "c" crystallographic axis. The chains alternate in such a way that the apices of the silicate tetrahedra point towards each other as do their bases, thus forming "T" – bars when viewed down the c axis (Fig. 2). The space between the chains is occupied by octahedrally coordinated cations, commonly calcium, magnesium, and iron; aluminium frequently occupies these sites as well as the tetrahedrally coordinated silicon site in the structure.



**Fig. 2:** Pyroxene structure with tetrahedral chains parallel to crystallographic c axis and position of cations in M1 and M2 sites as well as bridging and non-bridging oxygens (Deer et al., 1992)

IRON AND MAGNESIUM DISTRIBUTION AND RAMAN SPECTRA OF COEXISTING PYROXENES  
FROM METAMORPHIC ROCKS OF GUAXUPÉ, MINAS GERAIS, SOUTHEASTERN BRASIL

In the solid solution series  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  -  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  in which ferrous iron replaces magnesium, the pyroxenes crystallise in the monoclinic system (clinopyroxenes), and the end members of this series are known as diopside and hedenbergite. On the other hand, the majority of pyroxenes in the solid solution  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  -  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  crystallise in the orthorhombic system (orthopyroxenes). Here the end members of the series are enstatite and ferrosilite. However, there are Ca-poor pyroxenes that also crystallise in the monoclinic system. At high temperatures, there is a limited solid solution between the diopside-hedenbergite and enstatite-ferrosilite series. The pyroxene solid solution series, therefore, these minerals vary from magnesium-rich to iron-rich, depending on the composition of the host rocks.

The composition of these pyroxenes is commonly represented in an equilateral triangular diagram in which, for example, diopside occupies the 50% point between the component "molecules"  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (WO) and  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  (EN) as shown in Fig. 3. Frequently, the Ca-rich clinopyroxenes and the ferromagnesian orthopyroxenes coexist in rocks of adequate composition. Each pyroxene pair is joined by "tie lines" as shown in the diagram of Fig. 3.

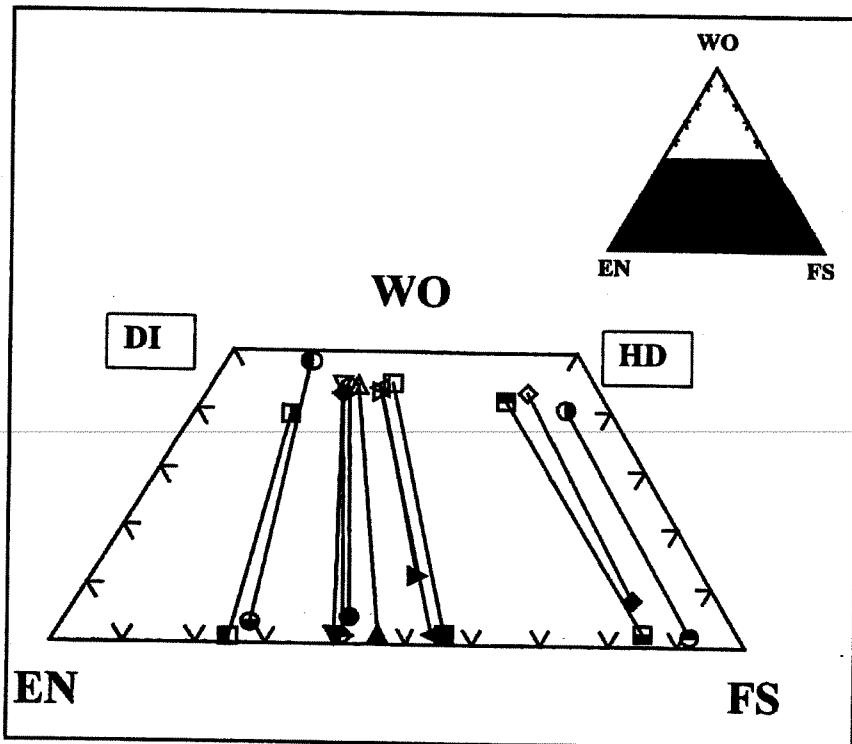


Fig.3: Plot of compositions of coexisting Ca-clinopyroxenes and orthopyroxenes – this study. WO =  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , DI =  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , HD =  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , EN =  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , FS =  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$

## Iron and Magnesium Distribution

The substitution of magnesium by ferrous iron brings about the most common compositional variation in the pyroxenes , and this varies from left to right in the pyroxene plot of Fig 3. The distribution of Fe and Mg between calcic clinopyroxene (Cpx) and orthopyroxene (Opx) is given by the distribution coefficient  $K_{\text{DMg-Fe}}^{\text{Opx-Cpx}}$  that can be written as:

$$K_{\text{DMg-Fe}}^{\text{Opx-Cpx}} = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}} \cdot (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}})}{X_{\text{Mg}}^{\text{Cpx}} \cdot (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{Opx}})} = \frac{\text{Mg/Fe}^{\text{Opx}}}{\text{Mg/Fe}^{\text{Cpx}}}$$

IRON AND MAGNESIUM DISTRIBUTION AND RAMAN SPECTRA OF COEXISTING PYROXENES  
FROM METAMORPHIC ROCKS OF GUAXUPÉ, MINAS GERAIS, SOUTHEASTERN BRASIL

where  $X_{Mg}^{Opx}$  represents the mole fraction Mg/Mg + Fe<sup>2+</sup> in orthopyroxene, and  $X_{Mg}^{Cpx}$  is the mole fraction Mg/Mg + Fe<sup>2+</sup> in the calcic clinopyroxene.

In his investigation of pyroxenes, Kretz (1963) found that the distribution coefficient is different in pyroxenes from igneous rocks and granulites. The  $K_D$  for pyroxenes from igneous rocks is higher, an average around 0.73, and those from granulites are on average 0.54, which means that it depends on the temperature of equilibration, (igneous rocks have higher temperatures). Thus, the  $K_D$  serves as a measure of equilibrium between these pyroxenes. Many granulites, however, have higher  $K_D$ , on the order of 0.62 to 0.67 (Oliveira and Hypolito, 1978). The Mg-Fe distribution of pyroxenes of this study are plotted in Fig 4. in which the fitted curve represents a  $K_D$  value of 0.65. Values for  $K_D$

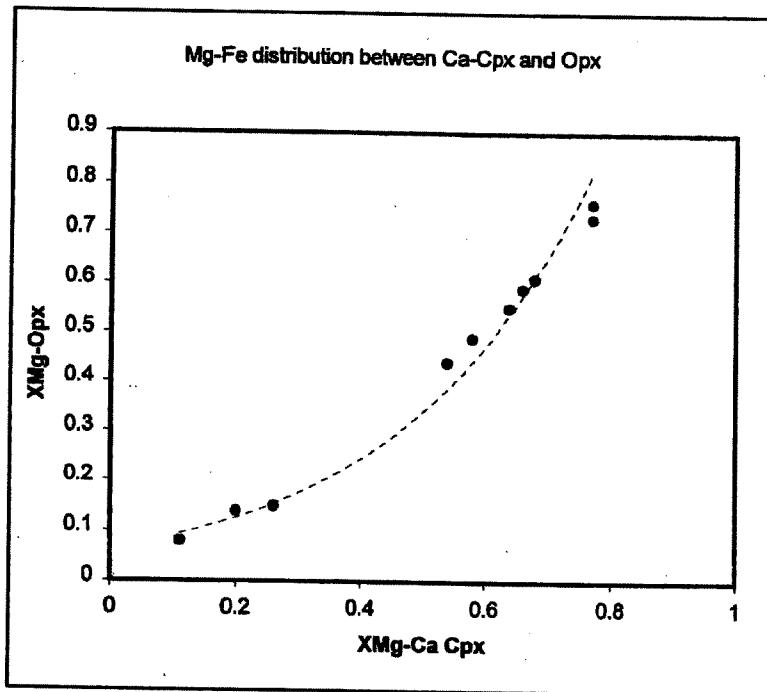
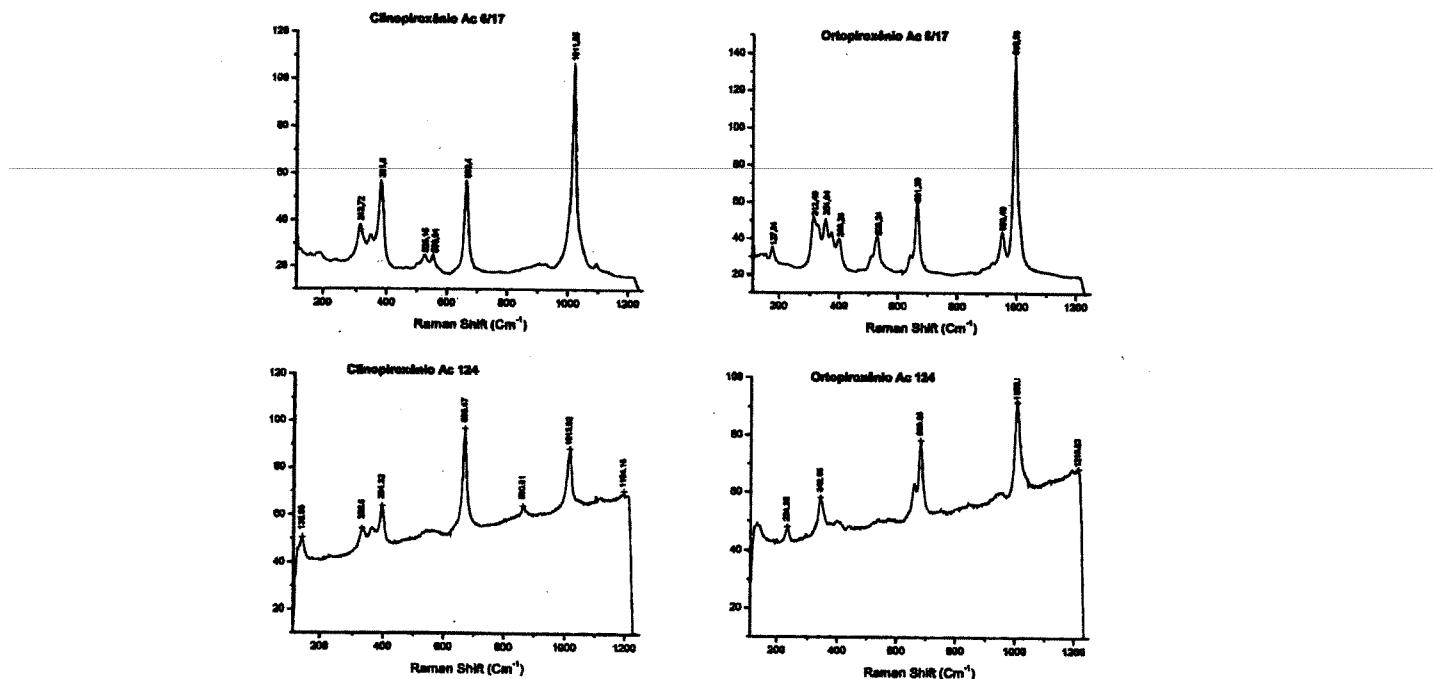


Fig.4: Distribution of Mg and Fe between orthopyroxene and Ca-clinopyroxene

for similar rocks from India vary from 0.63 to 0.56 depending on the temperature of equilibration. Temperatures obtained by the method of Wood and Banno (1973) for the pyroxenes from Guaxupé are around 820° C.



**Fig. 5:** Raman spectra of orthopyroxenes and Ca-clinopyroxenes showing the shifts in their peaks as a function of mg number, (100Mg/Mg + Fe<sup>2+</sup>)

IRON AND MAGNESIUM DISTRIBUTION AND RAMAN SPECTRA OF COEXISTING PYROXENES  
FROM METAMORPHIC ROCKS OF GUAXUPÉ, MINAS GERAIS, SOUTHEASTERN BRASIL

## Raman Spectra

The Raman effect arises when incident light excites molecules in such a way that besides scattered light of the same wavelength there results a scatter of a different wavelength. This inelastically scattered light is called Raman scatter. The energy difference  $\Delta E = E_i - E_s$ , is the difference between the energy of the incident light  $E_i$  and the scattered light  $E_s$ . This energy is involved in changing the molecule's vibrational state, and the energy difference is called the Raman shift. Different Raman shifts for a particular molecule can be assigned to its different vibrational states, and a plot of Raman intensity vs Raman shift gives us a Raman spectrum.

Using this principle, iron-rich pyroxenes from granulites of the Guaxupé region, SW Minas Gerais State, Brazil, have been analysed with a Raman microprobe. Shifts in Raman spectra with mg number ( $100 \times \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ ), representing the mole fraction of Mg, have been reported in literature for Mg-rich pyroxenes from a differentiated intrusion from Australia. ( Mernagh and Hoatson, 1997)

This microbeam method has now been applied to Fe-rich ortho- and clinopyroxene from Guaxupé granulites that had been analysed previously by electron microprobe techniques. The observed shifts in the spectra of orthopyroxenes and Ca-clinopyroxenes, were found to match their mg numbers.

In the pyroxene chains there are O1, O2, and O3 oxygens, of which O1 and O2 are non-bridging (nb) and O3 is a bridging oxygen (b). This is to say that the O3 oxygens link two adjacent  $\text{SiO}_4$  tetrahedra in the pyroxene chain, while the O1 and O2 oxygens do not "bridge" the tetrahedra. Raman spectra of both orthopyroxene and clinopyroxene result from  $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$  vibrations,  $\text{Si}-\text{O}_b-\text{Si}$  stretching, and from lattice vibrations,  $\text{O}_{\text{nb}}$  and  $\text{O}_b$  being non-bridging and bridging oxygens respectively. The first two

are the most prominent and are around  $1011\text{ cm}^{-1}$  and  $665\text{ cm}^{-1}$ , for clinopyroxene, and around  $1009\text{ cm}^{-1}$  and a  $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  doublet for orthopyroxene. The spectral peaks (Fig. 5) show shifts expected from the mg numbers, and therefore provide a rapid method for estimating Fe-Mg ratios of pyroxenes for which no chemical analyses are available. Higher mg numbers shift these peaks to higher wave numbers, and this can be seen in Fig. 5 in which pyroxenes of sample AC 124 are magnesium-rich compared to pyroxenes of AC 6/17. The Raman microbeam method has as yet not been applied to coexisting pyroxenes from granulites. Results obtained in this study are encouraging, and are of importance in assessing equilibrium between the pyroxenes, and also in estimating the metamorphic temperature of their equilibration.

**ACKNOWLEDGENENTS** We are grateful to FAPESP (São Paulo State Research Foundation) for funding this investigation which is a part of the project No. 00/07021-3. AC acknowledges financial support from CNPq (Brazilian National Research Council).

\* \* \*

IRON AND MAGNESIUM DISTRIBUTION AND RAMAN SPECTRA OF COEXISTING PYROXENES  
FROM METAMORPHIC ROCKS OF GUAXUPÉ, MINAS GERAIS, SOUTHEASTERN BRASIL

## References

- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B. and Fuck, R.A.  
1981. Brazilian structural provinces : An Introduction. Earth  
Sci. Rev., **17**, 1-29.
- Fleet, M.E. 1974. Partition of Mg and Fe<sup>2+</sup> in coexisting  
pyroxenes. Contr. Min. Petr., **44**, 251-257.
- Deer, W.A., Howie R.A. and Zussman, J. 1992. An  
introduction to the Rock Forming Minerals. Longman  
Scientific & Technical, Essex, England.
- 
- Kretz, R. 1963. Distribution of magnesium and iron between  
orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral  
assemblages. J.Geol., **71**, 773-785.
- Mernagh, T.P and Hoatson, D.M. 1997. Raman spectroscopic  
study of pyroxene structures from the Munni Munni layered  
intrusion, Western Australia. Jour. Raman Spectr., **28**, 647-  
658.
- Oliveira, M.A.F. and Hypolito, R. 1978. Ortopiroxênios e  
clinopiroxênios nos granulitos de São José do Rio PArdo,  
SP. Rev. Brasil. Geociencias, **8**, 249-261.
- Schobbenhaus Filho, C., Campos, P. A., Derze, G.R. and Asmus,  
H.E. 1984. Geologia do Brasil. Departamento NAcional  
de Produção Mineral (DNPM), Brasília, p. 501.
- Schrank,A., Abreu, E.R., Roig, H.L., Choudhuri, A., Szabó,  
G.A.J. and Carvalho, E.D.R. 1990. Determinação de vetores  
de transporte tectônico na borda sudoeste do Cráton São  
Francisco. 36th Congr. Brasil. Geol., Natal, 2276-2283.
- Wood, B.J. and Banno, S. 1973. Garnet-orthopyroxene and  
orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and  
complex systems. Contr. Min. Petr., **42**, 109-124.

\* \* \*

**REVISTA DO CLUBE HUMBOLDT DO BRASIL**

# A Clinopyroxene-Orthopyroxene-Plagioclase Symplectite Formed by Garnet Breakdown in Granulite Facies, Guaxupé, Minas Gerais, Brazil

Asit Choudhuri and Dailto Silva

Instituto de Geociências, Unicamp, 13083-970 Campinas, SP, Brazil, E-mail: asit@ige.unicamp.br

(Manuscript received February 11, 2000; accepted June 14, 2000)



## Abstract

In mafic granulites, garnet can form by reactions such as  $\text{Opx} + \text{Pl} = \text{Cpx} + \text{Grt} + \text{Qtz}$ ;  $\text{Opx} + \text{Pl} = \text{Grt} + \text{Qtz}$ . As a result of isothermal decompression (ITD), garnet can then break down to a characteristic orthopyroxene-plagioclase symplectite. Mafic, iron-rich garnet-pyroxene granulite from the Guaxupé Massif has symplectite that formed by near-isothermal decompression, as a consequence of uplift of the granulite facies terrane. This symplectite was found to consist of vermicular clinopyroxene-orthopyroxene-plagioclase, with clinopyroxene clearly growing from the garnet that is breaking down, modal amounts of clinopyroxene being less than orthopyroxene. Electron probe analyses show clear differences between core ( $\text{Cpx}_1$ ), rim, and symplectite clinopyroxene ( $\text{Cpx}_2$ ). Considering also the presence of magnetite in the symplectite texture, garnet breakdown is thought to be better represented by a reaction such as  $\text{Cpx}_1 + \text{Grt} + \text{O}_2 = \text{Cpx}_2 + \text{Opx} + \text{Pl} + \text{Mt} + \text{Qtz}$ .

**Key words:** Isothermal decompression, mafic granulites, symplectite textures, Minas Gerais, Brazil.

## Introduction

High-grade metamorphic terranes ranging in age from Archaean (~3.2 Ga) to Neoproterozoic (~600 Ma) occur in many parts of the Precambrian of Brazil (Iyer et al., 1987). In southeastern Brazil, the Guaxupé Massif constitutes a granulite facies belt that has been uplifted in the form of a nappe by WNW-ESE tangential thrusting and transport (Schrank et al., 1990). In most of the rocks that make up this high-grade terrane, granulite facies mineral assemblages are well preserved, despite the fact that there is evidence of varying degrees of hydration in some tracts. Studies in the Guaxupé area and environs have focussed on the structure, petrology and geochemistry of granulite facies rocks (Vasconcellos et al., 1991; Morales et al., 1992, 1994; Del Lama, 1998; Campos Neto and Caby, 1999). Studies relating to major and trace element chemistry (Janasi, 1997), as well as oxygen isotopes (Iyer et al., 1996), have been concerned with the nature of the source and protoliths of these high grade rocks.

P-T estimates by Iyer et al. (1996) based on clinopyroxene-orthopyroxene-garnet-plagioclase assemblages in mafic rocks indicate a near isothermal

decompression path (ITD) for the Guaxupé granulites. As an example of reaction indicator, symplectite textures in a garnet-pyroxene mafic granulite serve to illustrate garnet breakdown along this ITD path – a consequence of uplift of the Guaxupé nappe. Although a two-stage ITD for granulites from Antarctica has been reported and ascribed to two temporally distinct events (Harley, 1988; Thost et al., 1991), considering the geology and tectonics around Guaxupé, it is safe to assume that the ITD occurred in one event only. In the present discussion, we draw attention to the formation of a clinopyroxene-orthopyroxene-plagioclase symplectite texture, based on petrographic observations, EDS analysis by scanning electron microscope (SEM), and electron microprobe analysis of clinopyroxene, orthopyroxene, and garnet.

## Geology, Rocks and P-T

The high grade rocks of the northern part of the Guaxupé Massif are mainly charnockitic and enderbitic gneisses, mafic two-pyroxene granulites with or without garnet and/or hornblende, and migmatitic garnet-biotite gneiss ± sillimanite, that have been invaded by pink

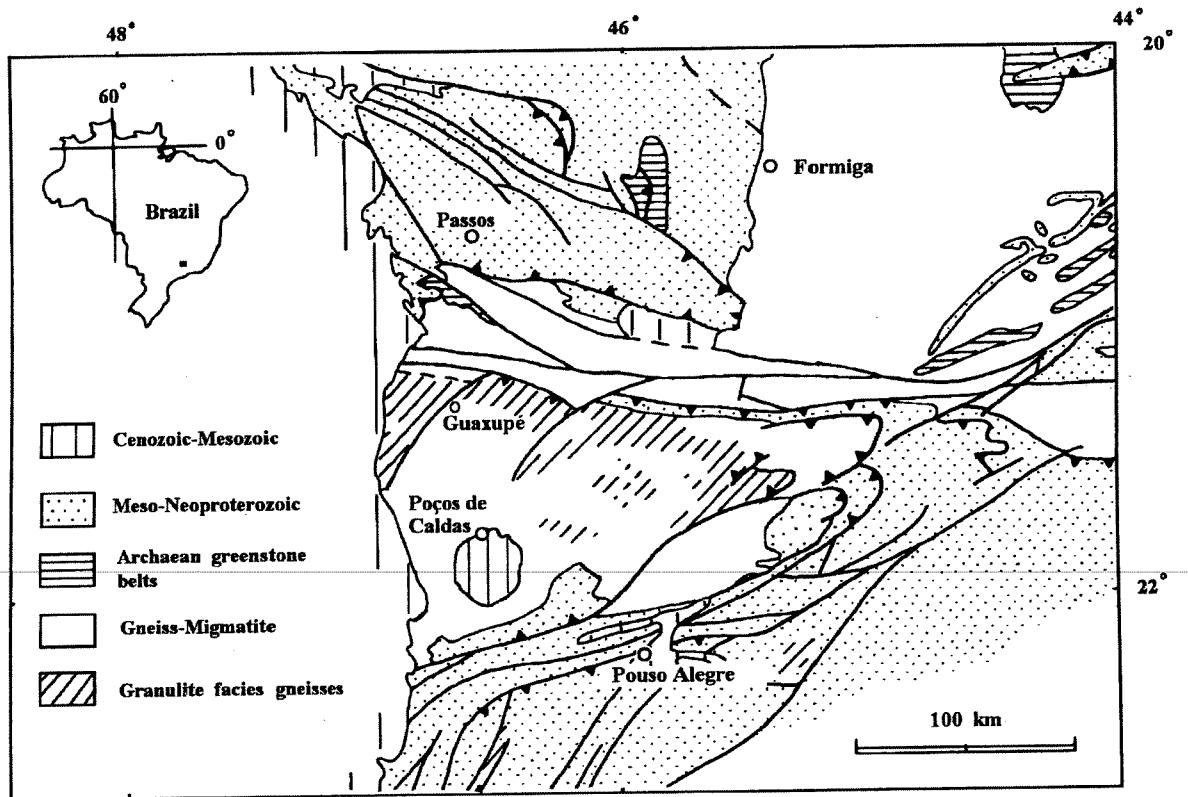


Fig. 1. Outline geological map of the Guaxupé Massif and surrounding terrains in southeastern Brazil (after Schobbenhaus et al., 1984).

potassic granitic rocks (Fig. 1). Some of the mafic rocks in the area are also migmatitic, with net veining, and segregation of trondhjemite melt in intricate veins and patches, leaving islands of mafic rock at places, similar to structures described by Pattison (1991), indicating that partial melting under granulite facies conditions occurred in mafic rocks at the same time that the neighbouring garnet-biotite gneiss was undergoing biotite dehydration melting with the production of granitic melts and migmatite (Choudhuri et al., 1992). In thin sections, the leucocratic veins are essentially made up of quartz and plagioclase with some relict amphiboles and newly-formed clinopyroxene and/or orthopyroxene. In the absence of aqueous fluids, temperatures needed for amphibole dehydration melting and formation of pyroxenes and accompanying quartz-feldspar segregations should have been around 850°C (Beard and Lofgren, 1991). This is consistent with the P-T estimates of Iyer et al. (1996) for garnet-two-pyroxene mafic granulites from this area.

The granulite facies gneisses occupy an extensive ductile shear zone that trends WNW-ESE, along which deformation and fluid access has caused local retrogression to amphibolite facies. This trend is the direction of movement of the Guaxupé nappe (Schrank

et al., 1990). Discordant relations of charnockitic gneiss towards banded enderbitic gneiss-mafic granulite units suggest later syntectonic emplacement, possibly coeval with the emplacement of the regional granitic and migmatitic rocks (Choudhuri et al., 1995; Lacerda et al., 1997). Textural evidence in enderbitic gneiss and mafic granulite indicates isothermal decompression (ITD), which is a result of uplift of this region. Pressure-temperature conditions for this ITD by Iyer et al. (1996) are 9 kb/ 850-900°C and 6 kb/ 650-700°C for the upper and lower limits respectively. At the southern margin of the Guaxupé Massif, a migmatitic garnet-biotite gneiss has small grains of kyanite that are giving way to prismatic sillimanite. However, in the main part of the massif there is only sillimanite in these rocks and no kyanite. One can tentatively assume a clockwise P-T path for the metamorphism followed by the ITD mentioned above. A clockwise path was already suggested by Del Lama (1998) for pelitic gneisses of the area. Mafic granulites occur as bands, boudins, folded bands in the shear zone, or as larger two-pyroxene granulite bodies (Choudhuri et al., 2000), some with garnet that has formed by the classical reaction between orthopyroxene and plagioclase. A garnet-pyroxene mafic granulite shows typical symplectite

textures formed when garnet breaks down along an ITD path, and these are described below.

### Reaction Textures, Garnet Formation and Breakdown

Reaction textures of garnet formation can be seen in two mafic granulites and in some charnockitic gneisses. In the latter, small garnet grains form necklaces along

the borders of opaque minerals and pyroxenes, and their growth is possibly related to a stage of partial melting and subsequent recrystallization. The more interesting textures occur in the mafic granulites, one of which is intercalated with migmatitic garnet-biotite gneiss, while another is associated with granite gneiss. In the first case, pale pink hypersthene has almost completely disappeared according to the simplified reaction:  $\text{Opx} + \text{Pl} = \text{Cpx} + \text{Grt} + \text{Qtz}$  (abbreviations after Kretz, 1983), and the rock

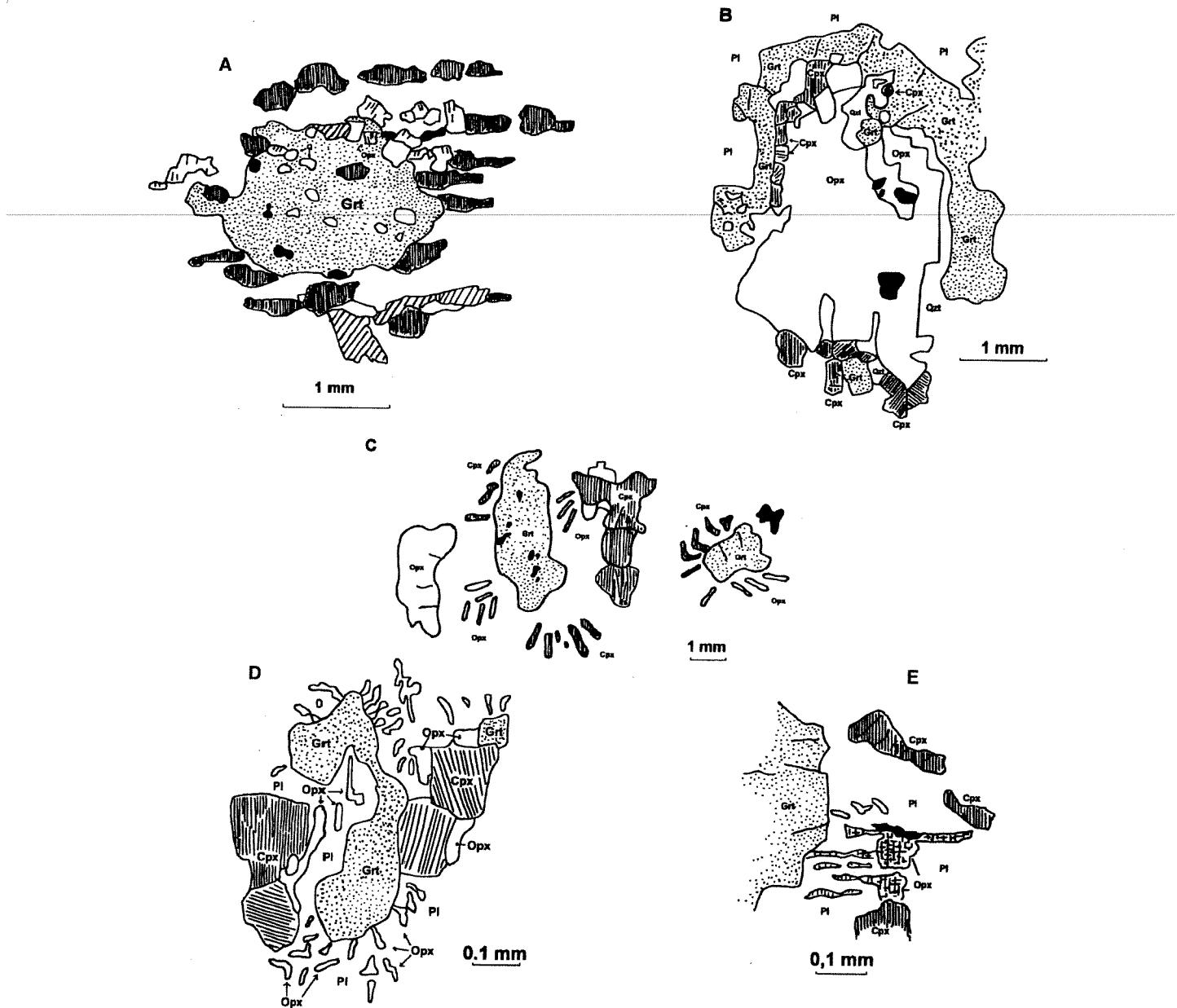


Fig. 2. (A) Garnet porphyroblast with clinopyroxene and plagioclase; Orthopyroxene has been almost totally consumed in garnet formation. (B) Necklace of garnet and Ca-pyroxene on Orthopyroxene. (C) Garnet breakdown to Opx-Cpx-Pl symplectite. (D, E) Garnet breakdown to Opx-Pl symplectite.

consists of pale-green clinopyroxene, pink garnet with a few quartz inclusions, plagioclase, and later, pale olive green hornblende (Fig. 2A). A few pink, pleochroic hypersthene grains are still left over from the reaction. There are also a few magnetite grains as inclusions in garnet. Unlike the mafic garnet-bearing granulite that occurs with granite gneiss, this rock has no symplectite texture to register a decompression path. In the second case, garnet grows along the border of larger, original hypersthene and is intergrown with new, green clinopyroxene, separating the orthopyroxene from the plagioclase which have reacted to produce this garnet (Fig. 2B). Garnet-forming reactions for mafic rocks are given by Ellis and Green (1985), Mengel and Rivers (1991), and Spear and Markussen (1997), and in some of these it is evident that iron oxide also plays a role, although this is not always taken into account.

The more spectacular textures are formed when this garnet breaks down along an ITD path, and the reaction is the reverse of the one given above. However, the symplectite formed in this process is often peppered with magnetite. The larger magnetite grains in the rock are evidently original, whereas the finer grained magnetite

in the symplectite could be a result of an oxidation reaction. It is therefore likely that the reversal of the reaction is not simply due to ITD but also to accompanying oxidation. The possibility of an oxidation reaction such as:

$$\text{Cpx} + \text{Grt} + \text{O}_2 = \text{Opx} + \text{Pl} + \text{Mt} + \text{Qtz}$$

for garnet breakdown in the course of decompression has been proposed by Harley (1988) and Thost et al. (1991). Furthermore, the symplectite formed by garnet breakdown (Fig. 2C and Fig. 3) consists of both clinopyroxene and orthopyroxene with plagioclase. The occurrence of clinopyroxene in narrow Cpx-Opx-Pl symplectites between hornblende and plagioclase were reported by Hölttä and Paavola (2000). They are, therefore, distinct from the ones described in this study. Typical textural features seen in thin sections are:

1. Vermicular and radial pyroxene-plagioclase symplectite forms around the garnet grains that are breaking down, sometimes forming "crab-like" textures (Fig. 2D).
2. Orthopyroxene is rod-shaped, sometimes with (001) parting, clinopyroxene is bleb- and drop-shaped, has high interference colours, and inclined extinction.
3. Opx coalesces and "grows" on Cpx borders.
4. Symplectite Cpx also grows from garnet borders.

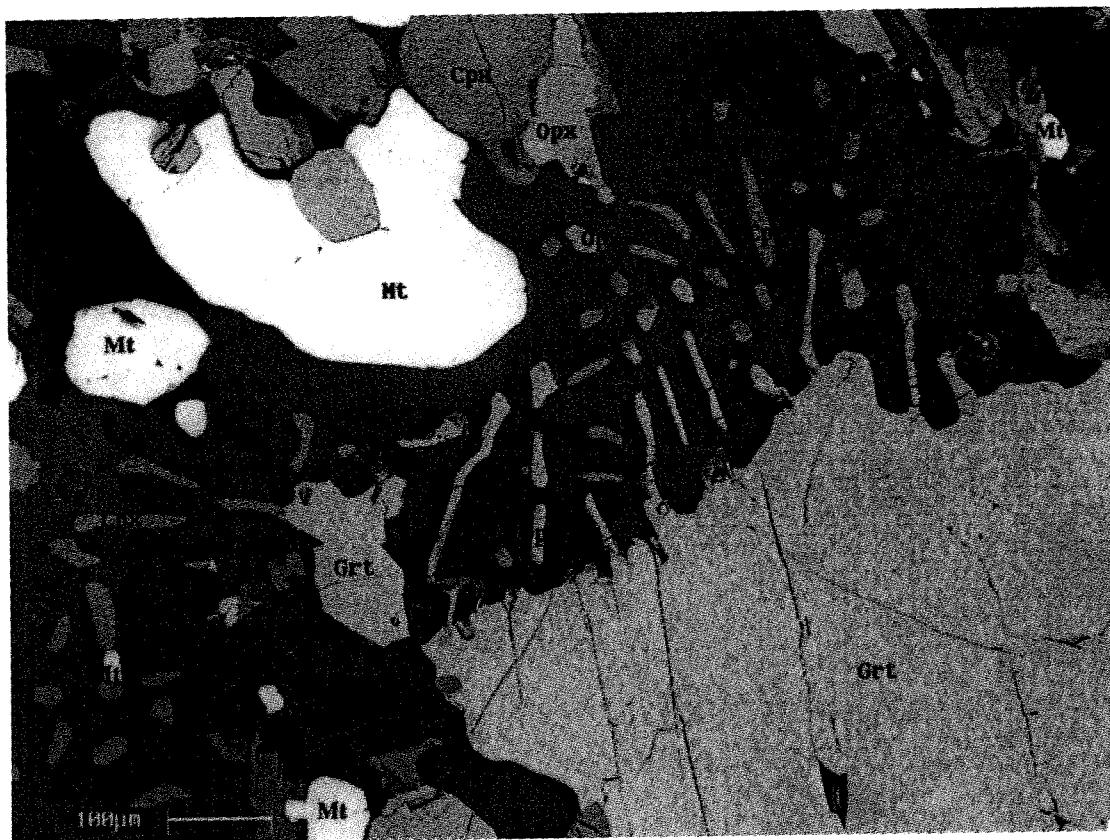


Fig. 3. Back scattered SEM image of garnet breakdown. Grt=garnet; Mt=magnetite; Pl=plagioclase; Cpx=Ca-clinopyroxene and Opx=orthopyroxene.

5. There is less Cpx than Opx in the symplectites, so that in many instances there is only Opx present (Fig. 2D). Where there is no or little clinopyroxene nearby, garnet breaks down to much more orthopyroxene (Opx-Pl), or only orthopyroxene without clinopyroxene.

It is altogether remarkable that Cpx occurs in the symplectite where only Opx and Pl are to be expected, and EDS analysis by scanning electron showed them to be Ca-clinopyroxene. Microprobe analysis of pyroxenes confirmed that the Cpx of the symplectite ( $\text{Cpx}_1$ ) has a different composition from the Cpx of larger grains ( $\text{Cpx}_2$ ). Therefore, in order to explain the formation of Cpx in the symplectite, a more suitable reaction should be :  $\text{Cpx}_1 + \text{Grt} + \text{O}_2 = \text{Cpx}_2 + \text{Opx} + \text{Mt} + \text{Qtz}$ . In this case, access of oxidising fluids from neighbouring quartz-feldspar gneisses could have contributed to an increase in oxygen fugacity at the same time that the rocks followed an ITD path. It is possible that solid diffusion from original older and larger Cpx grains influences the formation of Cpx in the symplectite.

The small amount of quartz present in the rock may have been a product of the reaction as well as result of introduction of fluids from the neighbouring gneiss.

Compositional changes in the pyroxenes, from core to rim to symplectite, are discussed in the next section.

## Mineral Compositions

### Analytical procedure

Microprobe analyses of pyroxenes and garnet were carried out at the Geological Center of Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brazil, with a CAMECA SX-50 microprobe. The beam width was 5  $\mu\text{m}$  for pyroxenes and 1  $\mu\text{m}$  for garnets. The sample current was 15 nA for garnets and pyroxenes. The acceleration voltage was 15 kV. Natural standards and the ZAF correction programme were used. The compositions of clinopyroxene, orthopyroxene, and garnet are given in Table 1, and represents core, rim, and symplectite

Table 1. Representative microprobe analyses of pyroxenes and garnets.

	Grt rim	Grt core	Cpx symp	Cpx rim	Cpx core	Opx symp	Opx rim	Opx core
$\text{SiO}_2$	38.636	38.728	51.84	51.131	50.826	51.031	50.739	50.523
$\text{TiO}_2$	0.063	0.088	0.250	0.263	0.294	0.060	0.090	0.118
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20.847	20.935	2.08	2.541	2.822	1.292	1.469	1.621
$\text{FeO}$	27.925	27.781	12.25	13.401	14.833	30.598	31.731	32.221
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.174	1.138	0.02	0.006	0.142	0.000	0.000	0.000
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.013	0.006	0.01	0.011	0.007	0.008	0.010	0.005
$\text{MnO}$	1.185	1.025	0.17	0.220	0.230	0.469	0.506	0.513
$\text{MgO}$	3.917	4.084	10.91	10.242	9.883	15.522	14.954	14.476
$\text{CaO}$	7.186	7.361	21.87	21.170	20.749	0.723	0.751	0.871
$\text{Na}_2\text{O}$	n.d.	n.d.	0.250	0.258	0.287	0.001	0.000	0.000
Total	100.947	101.147	99.65	99.941	100.074	99.702	100.251	100.348
Cations per 24 oxygens				per 6 oxygens				
Si	6.042	6.037	1.967	1.950	1.941	1.984	1.973	1.969
Ti	0.007	0.010	0.007	0.008	0.008	0.002	0.006	0.003
Al	3.843	3.846	0.093	0.114	0.127	0.059	0.067	0.074
Cr	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
$\text{Fe}^{+3}$	0.138	0.133	0.001	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000
Mg	0.913	0.949	0.617	0.582	0.562	0.899	0.867	0.841
Ca	1.204	1.229	0.815	0.865	0.849	0.030	0.031	0.036
Mn	0.157	0.135	0.006	0.007	0.007	0.015	0.017	0.017
$\text{Fe}^{+2}$	3.652	3.622	0.389	0.450	0.474	0.995	1.032	1.050
Na	n.d.	n.d.	0.018	0.019	0.021	0.000	0.000	0.000
Total	15.959	15.963	3.987	3.995	3.995	3.985	3.990	3.991
$X_{\text{wo}}$			46.793	45.429	44.858	1.551	1.606	1.873
$X_{\text{en}}$			32.463	30.575	29.719	46.363	44.514	43.243
$X_{\text{fs}}$			20.745	23.995	25.423	52.084	53.878	54.884
$\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$	0.806	0.798	0.392	0.439	0.463	0.530	0.548	0.559
$X_{\text{uv}}$	0.039	0.018						
$X_{\text{ad}}$	3.611	3.534						
$X_{\text{gr}}$	16.608	17.076						
$X_{\text{py}}$	15.421	16.005						
$X_{\text{sp}}$	2.651	2.283						
$X_{\text{al}}$	61.672	61.083						

composition for pyroxenes, and core and rim compositions for garnet.

#### *Pyroxene composition variations*

The composition of both the pyroxenes varies from core of big grains, to rim, to symplectite, especially with regard to their main elements, Ca, Mg, Fe<sup>2+</sup>, and Al.

Orthopyroxene and clinopyroxene of the symplectite are Ca- and Al-poorer and Mg-richer than the big matrix grains in the rock. This is best brought out in FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plots shown in Figs. 4a and 4b. Except for a few points that overlap, the overall variation trend and clustering of analysed points stand out clearly in these plots, particularly so for clinopyroxene. Clearly, the

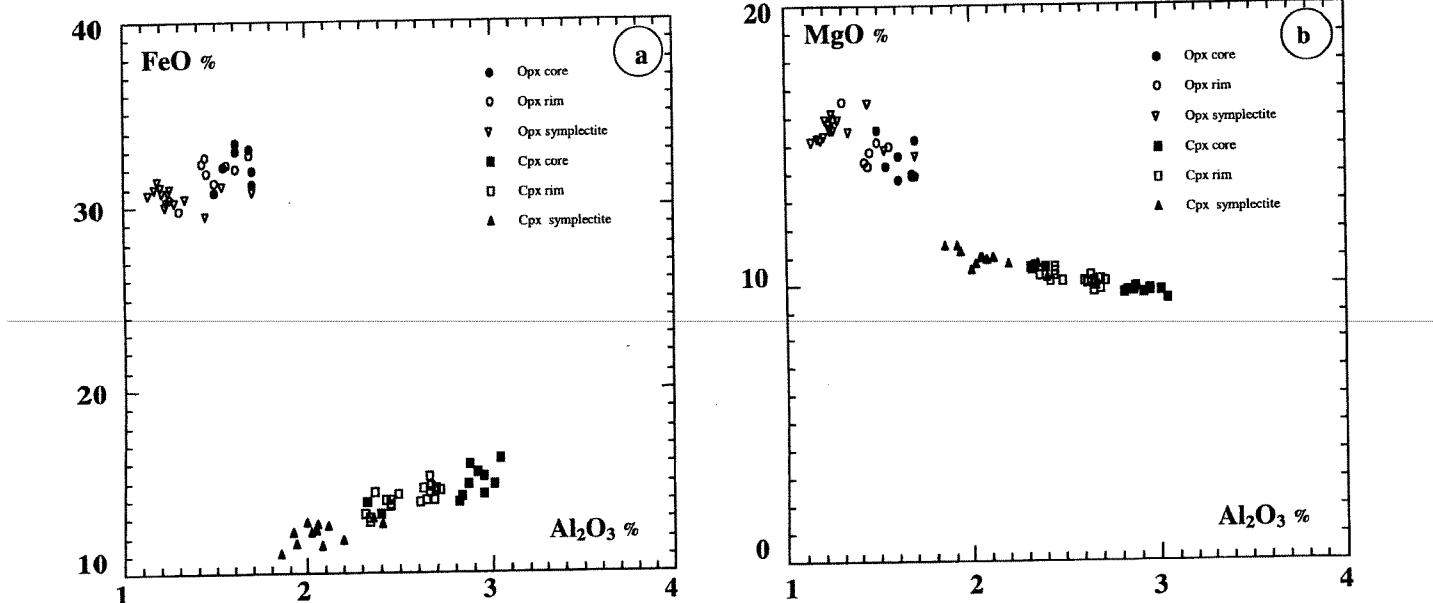


Fig. 4. Compositional variation for orthopyroxene and clinopyroxene from core, rim, to symplectites, in garnet-bearing mafic granulite. Note the clustering of data points that represent analyses of the pyroxenes for various symplectites in the same thin section. a) FeO vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and b) MgO vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

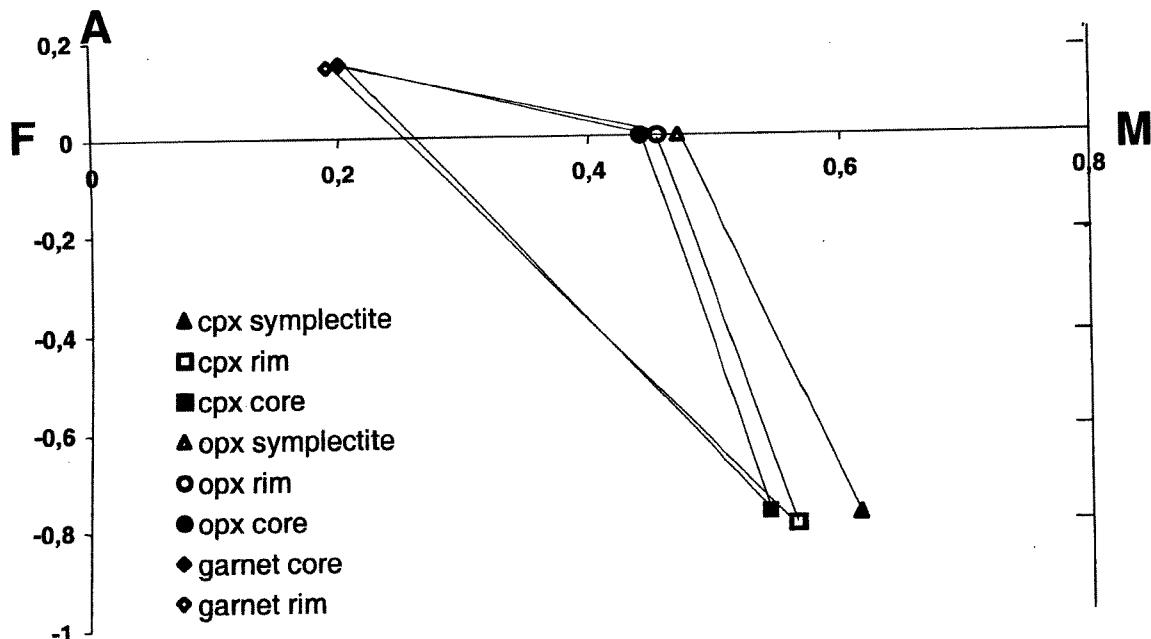


Fig. 5. Plot of core, rim and symplectite orthopyroxene, clinopyroxene, and core and rim for garnet from garnet-bearing mafic granulite. Note the crossing of tie-lines for core and rim compositions. A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - (Na<sub>2</sub>O + CaO)/MgO + FeO + MnO-TiO<sub>2</sub> and M/F ratio = MgO/MgO + FeO + MnO-TiO<sub>2</sub>.

composition of symplectite Cpx is distinct from the Cpx core of big grains. Apparently, conditions of decompression and cooling caused changes in rim compositions, leading to nucleation of both Opx and Cpx in the symplectite. (Plagioclase was not analysed, but is most probably Ca richer in symplectite, as reported by Iyer et al., 1996). Because magnetite is closely associated with symplectites, it would seem that oxidising conditions prevailed during these transformations. It is therefore suggested that the symplectite forming reaction is better represented by :  $Cpx_1 + Grt + O_2 = Cpx_2 + Opx + Pl + Mt + Qtz$ , in which  $Cpx_1$  and  $Cpx_2$  are core and symplectite clinopyroxene respectively. Pyroxene and garnet compositions from Table 1 are plotted in Fig. 5 to illustrate crossing tie-lines for core and rim compositions.

## Conclusion

Symplectite formed by garnet breakdown in a mafic granulite from the Guaxupé high-grade terrane is shown to consist of orthopyroxene, clinopyroxene, and plagioclase, rather than the usual Opx-Pl intergrowth that is frequently observed. The garnet breakdown reaction took place as a consequence of isothermal decompression, probably accompanied by oxidising conditions that produced magnetite in the symplectite. For both pyroxenes, core, rim, and symplectite compositions are distinct, and can be related to this reaction in which Cpx is a reactant and also a product.

## Acknowledgments

We are grateful to CNPq and FAPESP proc 95/6401-7, the Brazilian and São Paulo research foundations for supporting our study. We thank Prof. Somnath Dasgupta and an anonymous referee for their critical comments and suggestions which led to significant improvements in this contribution. We would also like to express our gratitude to Prof. Dr. Leo Hartmann of the University of Rio Grande do Sul for electron microprobe analytical facilities.

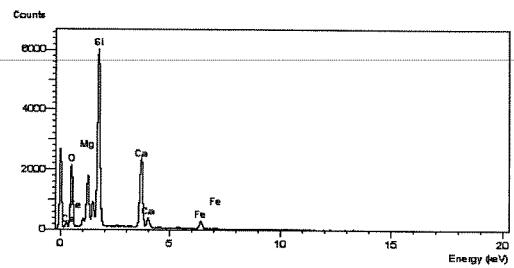
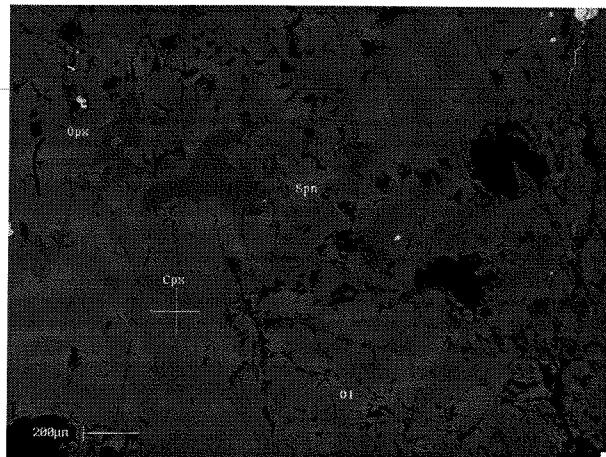
## References

- Beard, J.S. and Lofgren, G.E. (1991) Dehydration melting and water-saturated melting of basaltic and andesitic greenstones and amphibolites at 1, 3, and 6.9 kbar. *J.Petrol.*, v. 32, pp. 365-401.
- Campos Neto, M.C. and Caby, R. (1999) Neoproterozoic high-pressure metamorphism and tectonic constraint from the nappe system south of the São Francisco Craton, Southeast Brazil. *Precamb. Res.*, v. 97, pp. 3-26.
- Choudhuri, A., Barreto, H.R. and Haack, U. (2000) Major and trace elements in a granulite facies metagabbro from the Proterozoic high grade terrain of Guaxupé, southeastern Brazil, and the nature of the mantle source. *N. Jb. Miner. Mh.* (in press).
- Choudhuri, A., Medeiros, R.M., Carvalho, E.D.R. and Szabó, G.A.J. (1992) High-grade mafic migmatite from SW Minas Gerais: An example of amphibolite melting. *37th Congr. Brasil. Geol.*, São Paulo, v. 1, pp. 423-424.
- Choudhuri, A., Silva, D., Nogueira, J.R. and Szabó, G.A.J. (1995) Granulite facies rocks from Guaxupé, MG: Gneiss-fluid sequences and P-T conditions. *Geonomos*, v. 3, pp. 43-49.
- Del Lama, E. A. (1998) Terrenos granulíticos de Guaxupé: evolução geológica de um segmento da crosta inferior. Ph.D thesis, State University of São Paulo, (unpub.), p. 188.
- Ellis, D.J. and Green, D.H. (1985) Garnet forming reactions in mafic granulites from Enderby Land, Antarctica - implications for geothermometry and geobarometry. *J. Petrol.*, v. 26, pp. 633-662.
- Harley, S. (1988) Proterozoic granulites from the Rauer Group, East Antarctica. I. Decompression pressure-temperature paths deduced from mafic and felsic gneisses. *J. Petrol.*, v. 29, pp. 1059-1095.
- Hölttä, P. and Paavola, J. (2000) P-T-t development of Archaean granulites in Varpaisjärvi, Central Finland I. Effects of multiple metamorphism on the reaction history of mafic rocks. *Lithos*, v. 50, pp. 97-120.
- Iyer, S.S., Choudhuri, A. and Cordani, U.G. (1987) Granulite facies rocks of Brazil : a review of their geologic setting, geochronological evolution, petrographic and geochemical characteristics. *J. Geol. Soc. India*, v. 29, pp. 309-326.
- Iyer, S.S., Choudhuri, A., Pattison, D.R.M and De Paoli, G.R. (1996) Petrology and geochemistry of the Neoproterozoic Guaxupé granulite facies terrain, southeastern Brazil. *Precamb. Res.*, v. 77, pp. 23-40.
- Janasi, V. A. (1997) Crustal anatexis and granite genesis in the Socorro-Guaxupé thrust nappe, southeastern Brazil: some constraints from elemental geochemistry. *Rev.Brasil. Geocienc.*, v. 27, pp. 139-150.
- Kretz, R. (1983) Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Mineral.*, v. 68, pp. 277-279.
- Lacerda, C.M.M., Choudhuri, A., Nogueira, J.R. and Silva, D. (1997) Microtexturas de cristalização em estado magmático e sólido nos charnockitos de Maciço de Guaxupé, MG. *An. 9º Simp. Geol. MG, Ouro Preto, MG*, Bol. 14, pp. 113-114.
- Mengel, F. and Rivers, T. (1991) Decompression reactions and P-T conditions in high-grade rocks, northern Labrador: P-T-t paths from individual samples and implications for Early Proterozoic tectonic evolution. *J. Petrol.*, v. 32, pp. 139-167.
- Morales, N., Zanardo, A., Carvalho, S.G. and Oliveira, M.A.F. (1992) Geologia da porção noroeste da folha Caconde. *37th Congr. Brasil. Geol.*, São Paulo, v. 2, pp. 131-132.
- Morales, N., Zanardo, A., Carvalho, S.G., Hasui, Y., Oliveira, M.A.F., Godoy, M.L.S. and Masson , M.R. (1994) Geologia da porção sudoeste da folha de Guaxupé. *38th Congr. Brasil. Geol.*, Camboriú, v. 2, pp. 87-88.
- Pattison, D.R.M. (1991) Infiltration-driven dehydration and anatexis in granulite facies metagabbro, Grenville Province, Ontario, Canada. *J.Metamorph. Geol.*, v. 9, pp. 315-332.
- Thost, D.E., Hensen, B.J. and Motoyoshi, Y. (1991) Two-stage decompression in garnet-bearing mafic granulites from Sostrene Island, Prydz Bay, East Antarctica. *J.Metamorph. Geol.*, v. 9, pp. 245-256.

- Schobbenhaus Filho, C., Campos, Pde A., Derze, G.R. and Asmus, H.E. (1984) Geologia do Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Brasilia, p. 501
- Schrank, A., Abreu, F.R.F., Roig, H.L., Choudhuri, A., Szabó, G.A.J. and Carvalho, E.D.R. (1990) Determinação dos vetores de transporte tectônico na borda sudoeste do Craton São Francisco. 36th Congr. Brasil. Geol., Natal, pp. 2276-2283.
- Spear, F.S. and Markussen, J.C. (1997) Mineral zoning, P-T-X-M phase relations, and metamorphic evolution of some Adirondacks granulites, New York. *J. Petrol.*, v. 38, pp. 757-783.
- Vasconcellos, A.C.B.C., Harris, N.B.W. and Tindle, A.C. (1991) The relationship between metamorphism and tectonics: Evidence from the Socorro-Guaxupé Thrust Nappe, Southeastern Brazil. *Res. Terras. Ser.*, v. 85, p. 86.

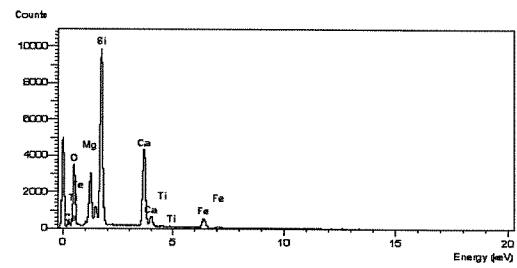
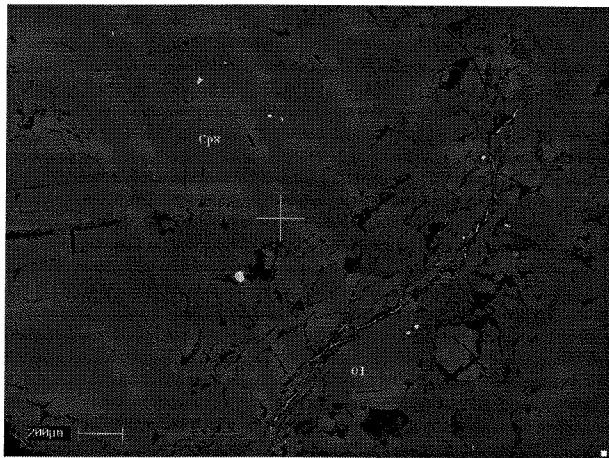
## ANEXO 3

### IMAGENS DE MEV E ESPECTROS DE EDS



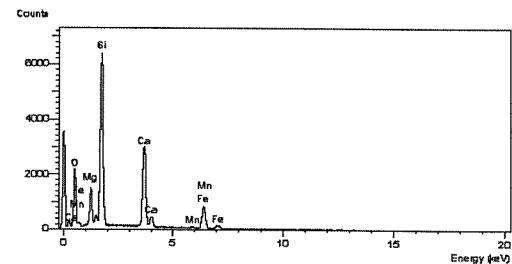
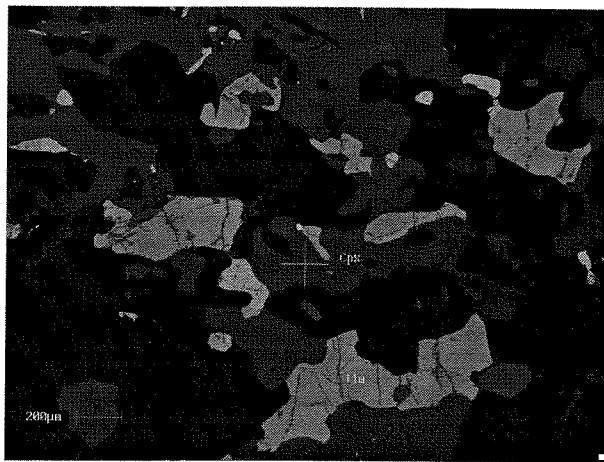
Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra ED 40

**Foto A3.1** – Imagem de elétrons retroespalhados do ortopiroxênio no meta-webersterito, obtida no MEV (amostra ED 40).



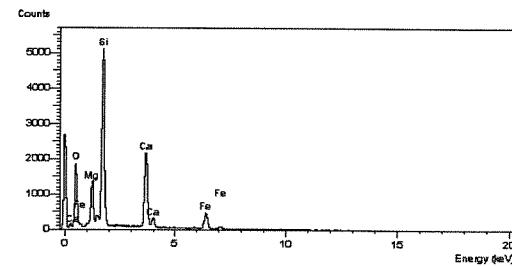
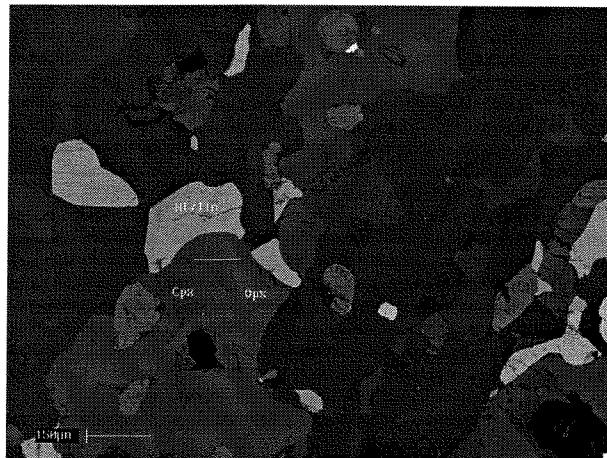
Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra AC 124

**Foto A3.2** – Imagem de elétrons retroespalhados do clinopiroxênio no meta-webersterito, obtida no MEV (amostra AC 124).



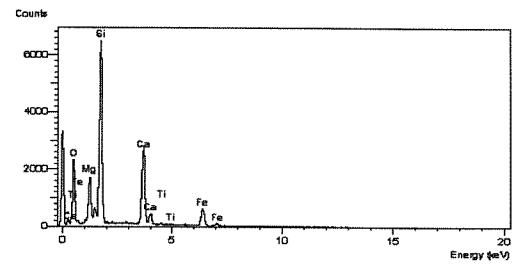
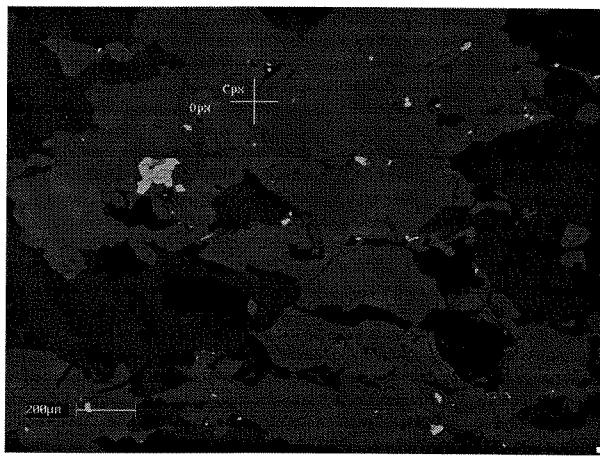
Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra DS 8

**Foto A3.3** – Imagem de elétrons retroespalhados do clinopiroxênio no granulito máfico, obtida no MEV (amostra DS 8).



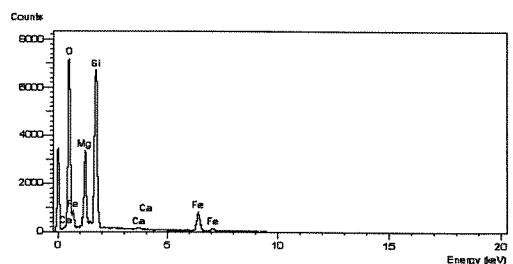
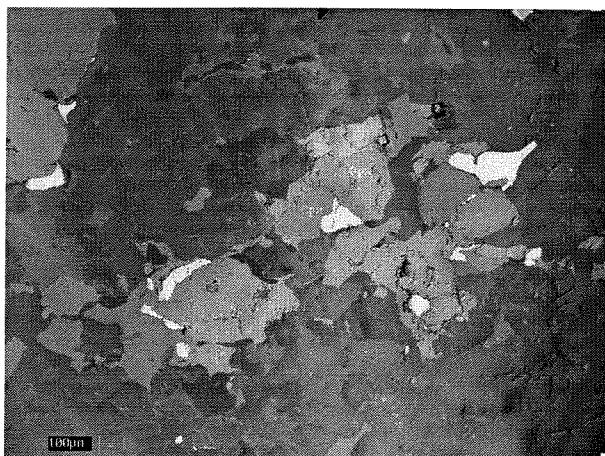
Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra DS 2

**Foto A3.4** – Imagem de elétrons retroespalhados do clinopiroxênio no enderbito, obtida no MEV (amostra DS 2).



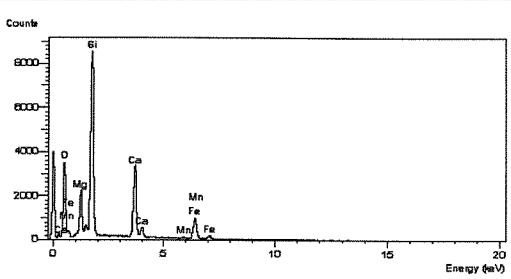
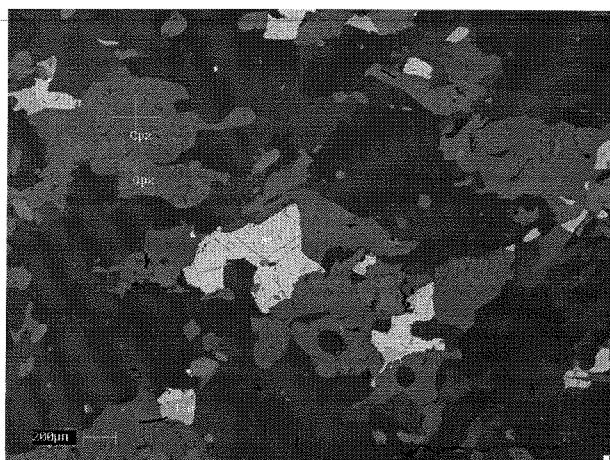
Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra DS 9

**Foto A3.5** – Imagem de elétrons retroespalhados do clinopiroxênio no enderbíto, obtida no MEV (amostra DS 9).



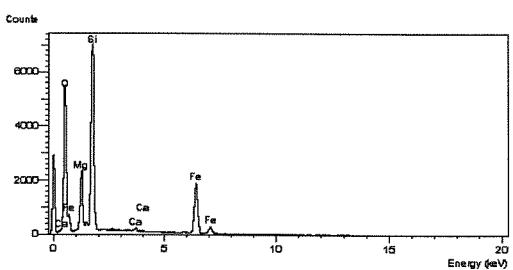
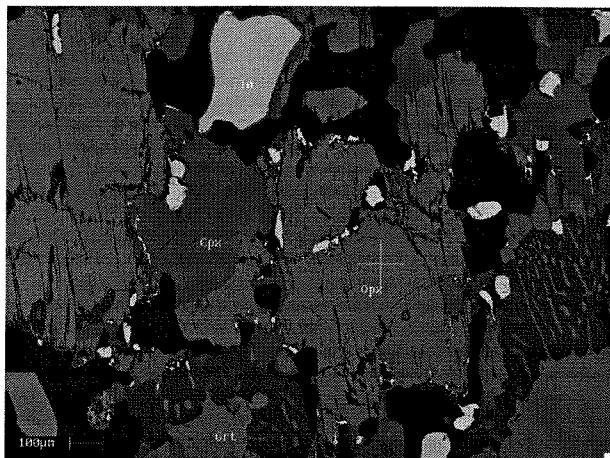
Espectro por energia dispersiva do ortopiroxênio. Amostra DS 19

**Foto A3.6** – Imagem de elétrons retroespalhados do ortopiroxênio no enderbito, obtida no MEV (amostra DS 19).



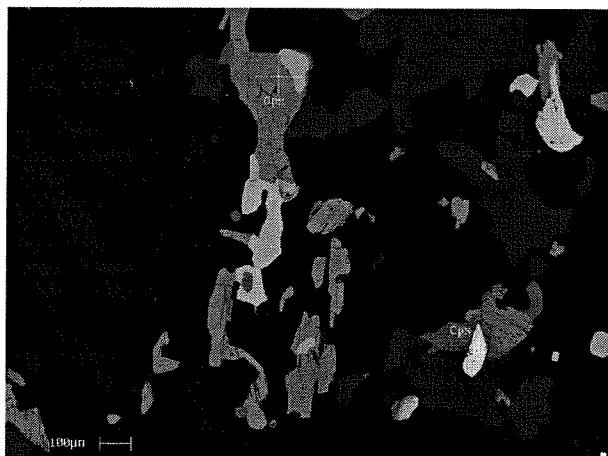
Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra DS 26d.

**Foto A3.7** – Imagem de elétrons retroespalhados do clinopiroxênio no enderbito, obtida no MEV (amostra DS 26d).

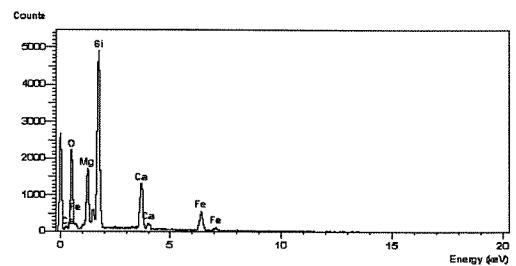


Espectro por energia dispersiva do ortopiroxênio. Amostra AC 89

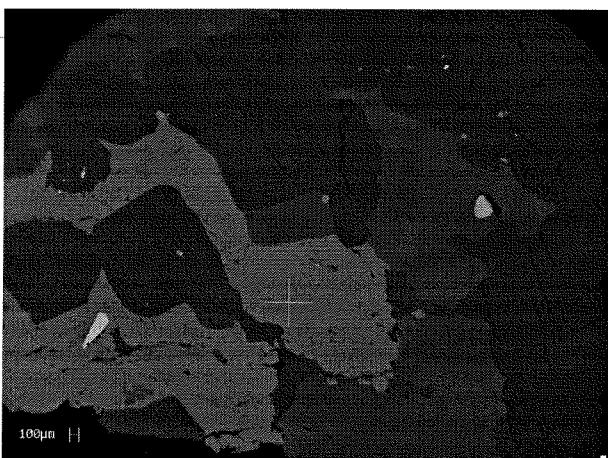
**Foto A3.8** – Imagem de elétrons retroespalhados do ortopiroxênio no granulito máfico, obtida no MEV (amostra AC 89).



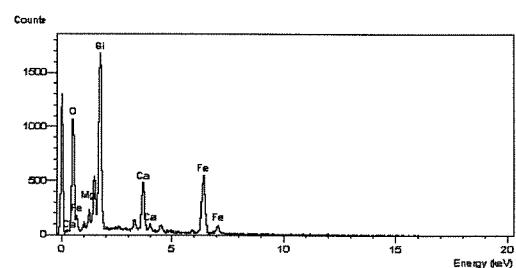
**Foto A2.9** – Imagem de elétrons retroespalhados do clinopiroxênio no charnockito, obtida no MEV (amostra DS 35).



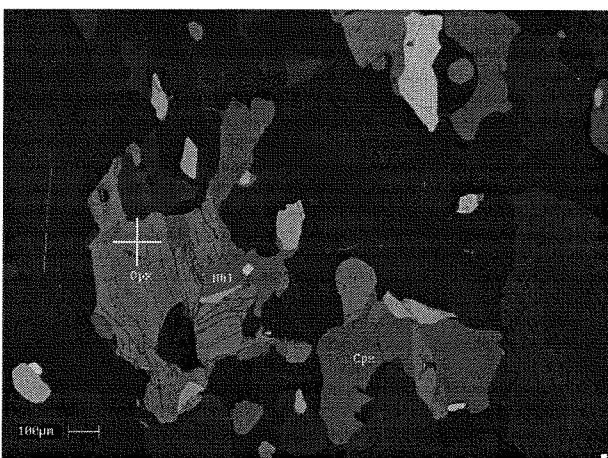
Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra DS 35.



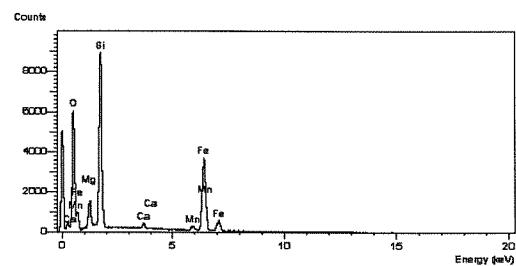
**Foto A3.10** – Imagem de elétrons retroespalhados do clinopiroxênio no charnockito, obtida no MEV (amostra AC 6/14).



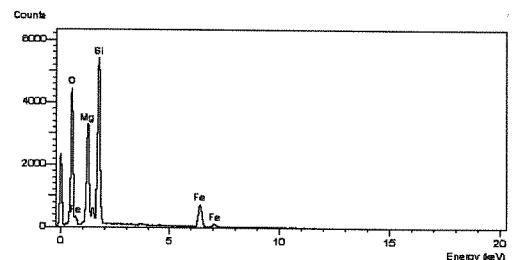
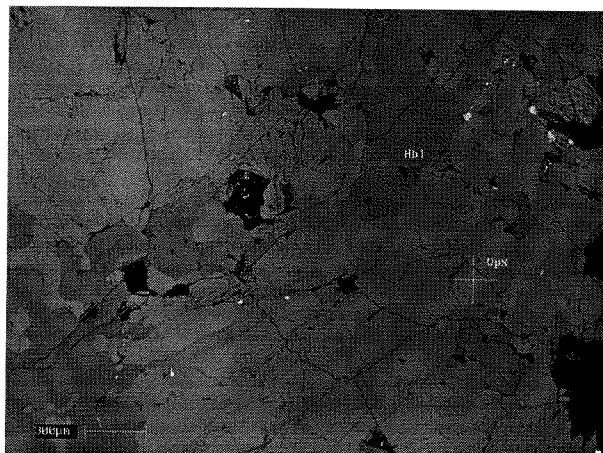
Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra AC 6/14.



**Foto A3.11** – Imagem de elétrons retroespalhados do ortopiroxênio no.granulito máfico, obtida no MEV (amostra MA 205).

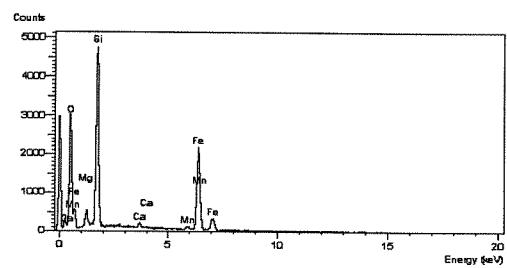
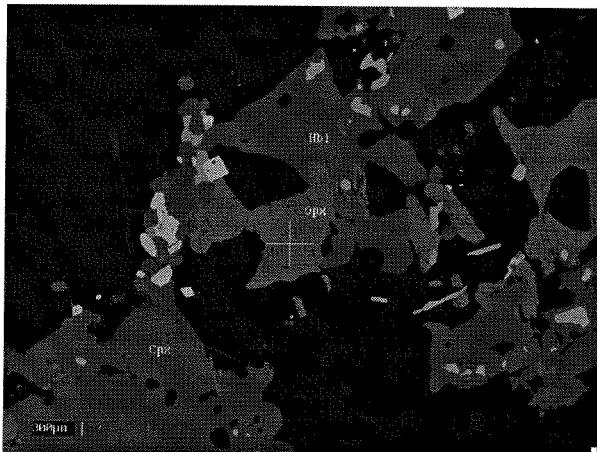


Espectro por energia dispersiva do ortopiroxênio. Amostra Ma 205



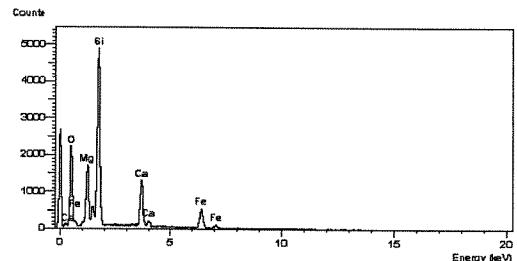
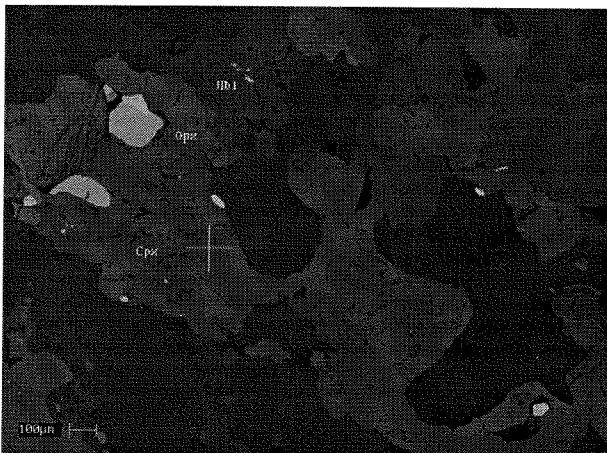
Espectro por energia dispersiva do ortopiroxênio. Amostra AC 113

**Foto A3.12** – Imagem de elétrons retroespalhados do ortopiroxênio no meta-gabro, obtida no MEV (amostra AC 113).



Espectro por energia dispersiva do ortopiroxênio. Amostra Ub 52

**Foto A3.13** – Imagem de elétrons retroespalhados do ortopiroxênio no charnockito, obtida no MEV (amostra Ub 52).

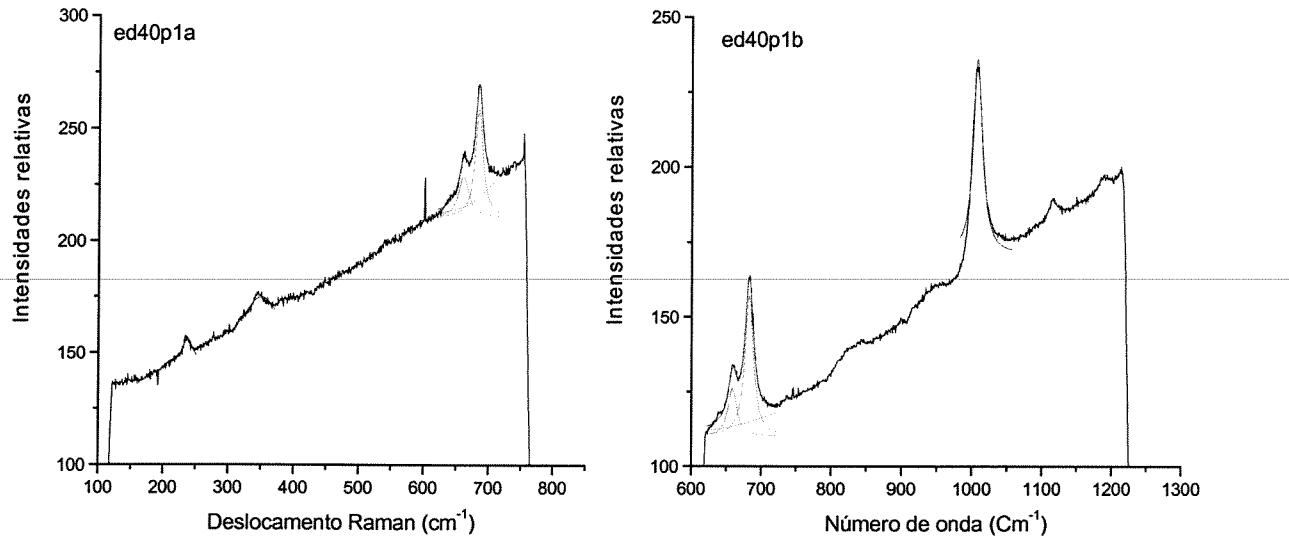


Espectro por energia dispersiva do clinopiroxênio. Amostra DS 36

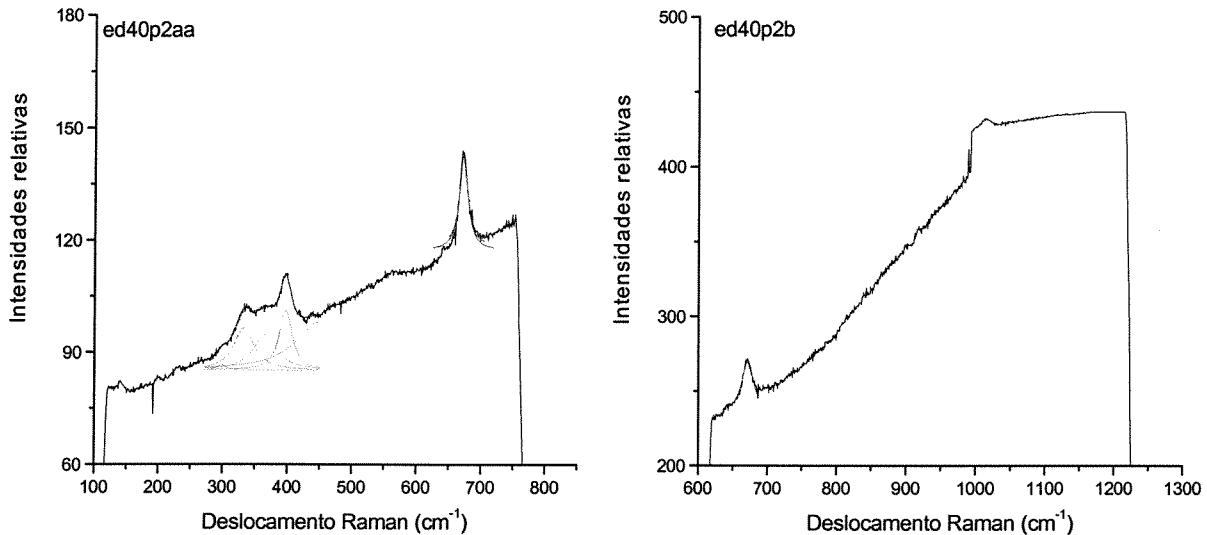
**Foto A2.14** – Imagem de elétrons retroespalhados do clinopiroxênio no granulito máfico, obtida no MEV (amostra DS 36).

## ANEXO 4

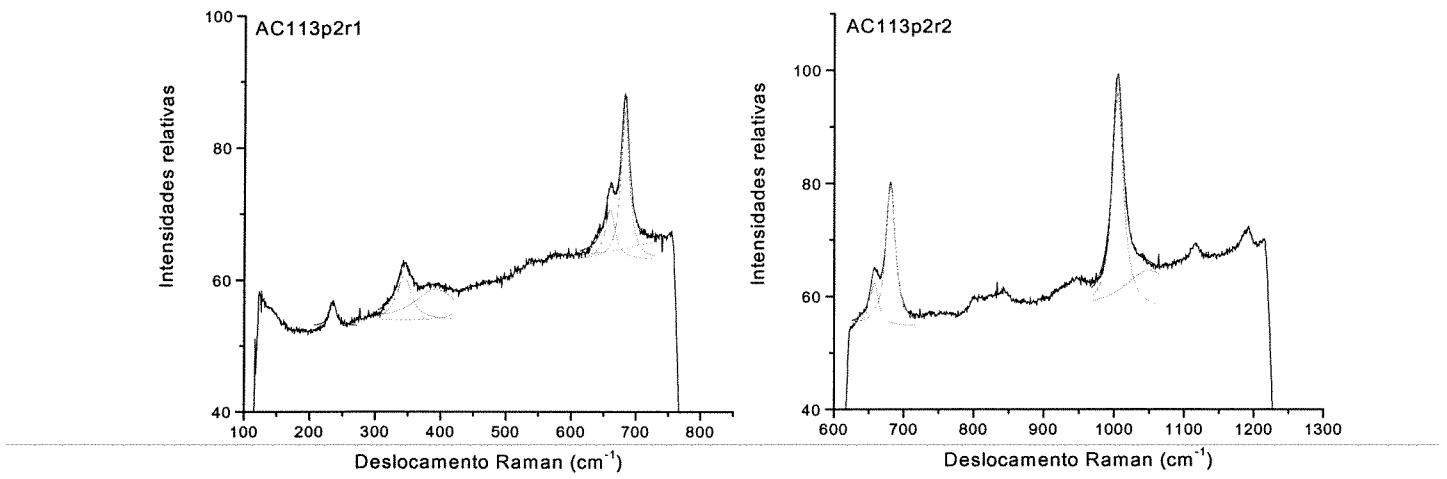
### ESPECTROS RAMAN DOS PIROXÊNIOS



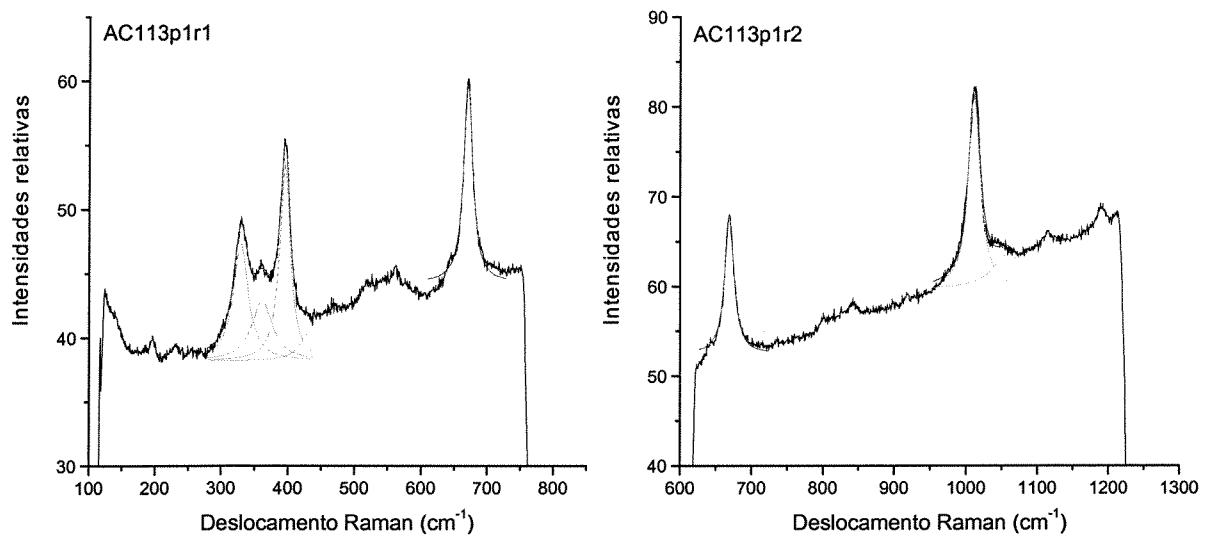
**Figura A4.1a.** Espectro Raman do Opx (amostra ED40) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ). Esta amostra apresenta uma forte luminescência. Observe a inclinação do espectro.



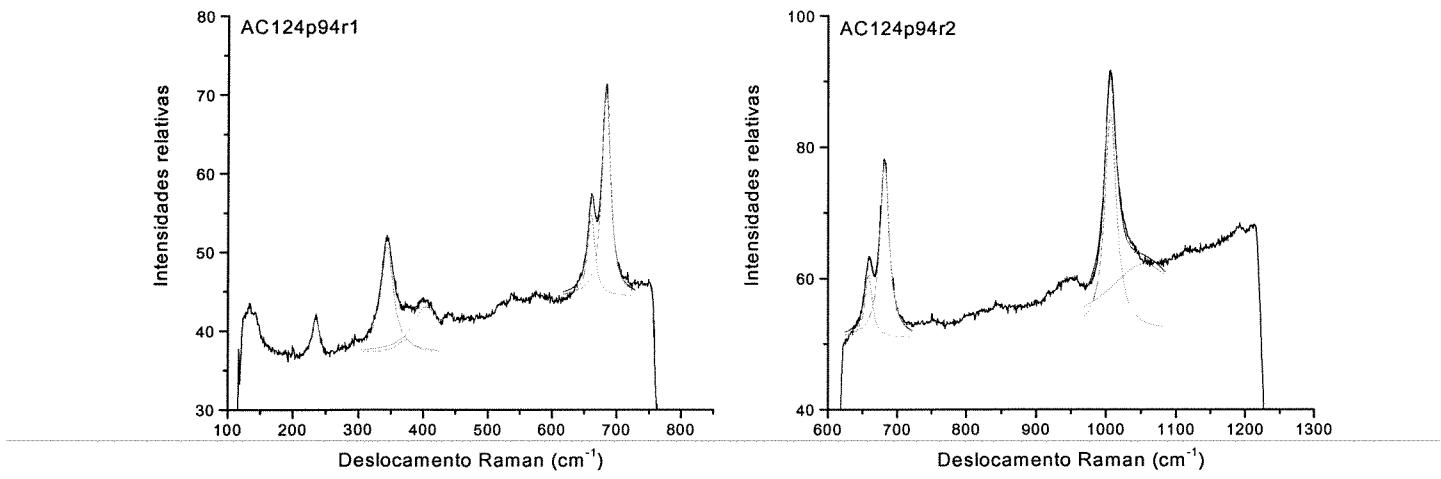
**Figura A4.1b.** Espectros Raman do Cpx (amostra ED40) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e, em virtude de uma forte luminescência, as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) não foi possível observá-las.



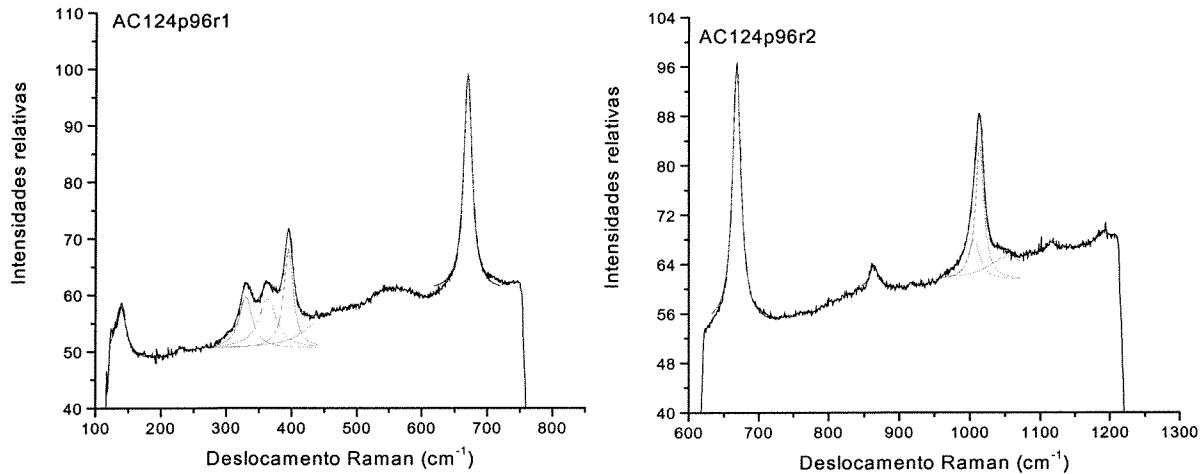
**Figura A4.2a.** Espectros Raman do Opx (amostra AC 113) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



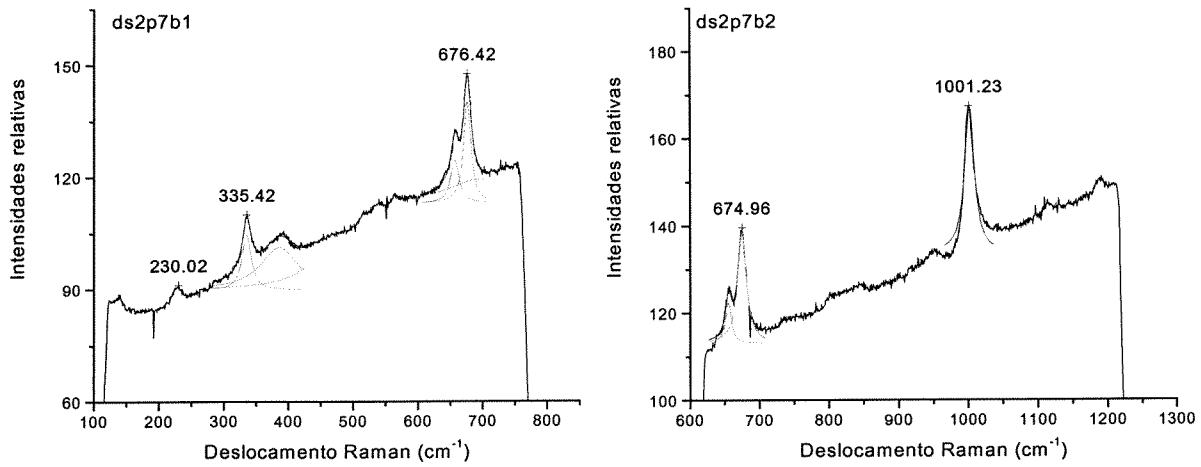
**Figura A4.2b.** Espectros Raman do Cpx (amostra AC 113) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



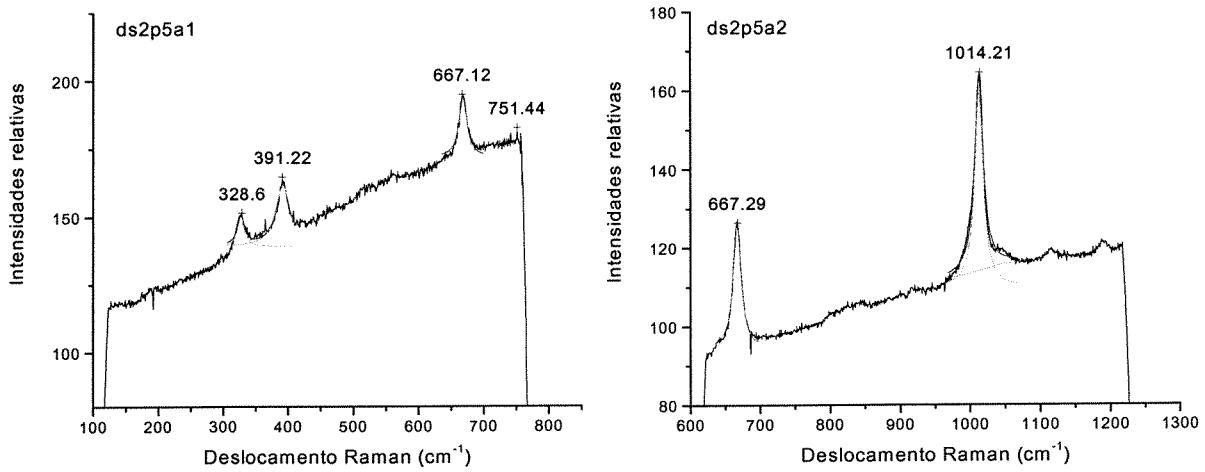
**Figura A4.3a.** Espectros Raman do Opx (amostra AC 124) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>7</sub>Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



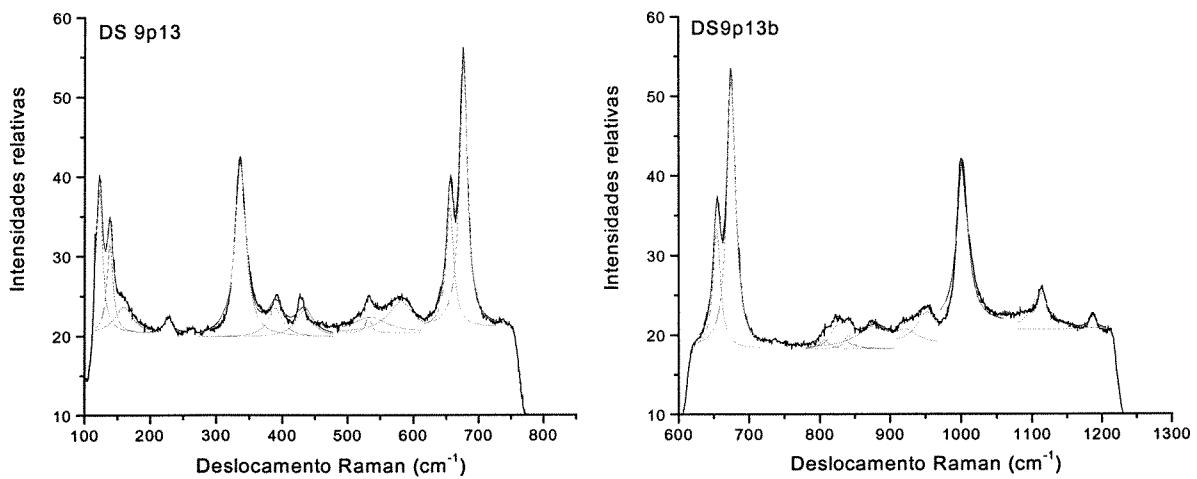
**Figura A4.3b.** Espectros Raman do Cpx (amostra AC 124) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>7</sub>Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



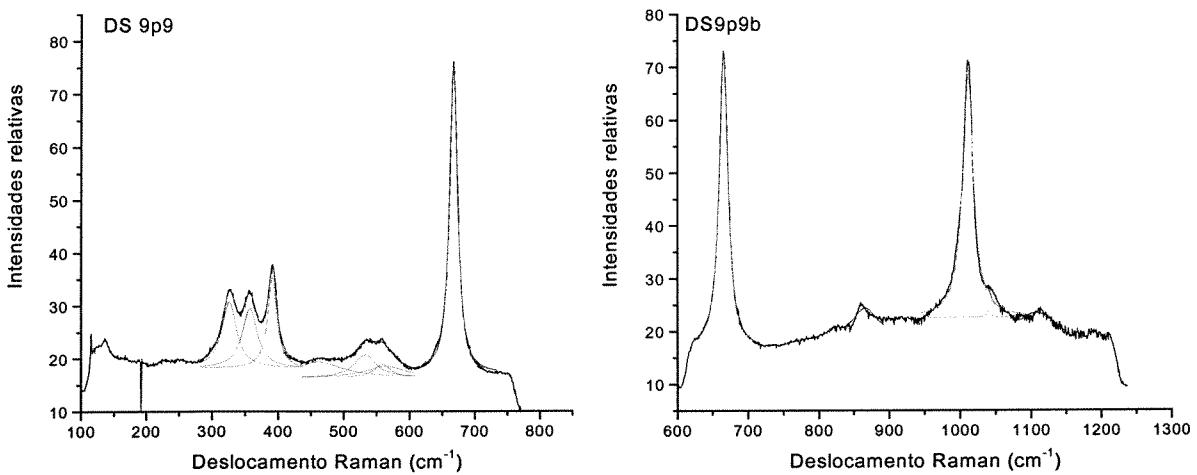
**Figura A4.4a.** Espectros Raman do Opx (amostra DS 2) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



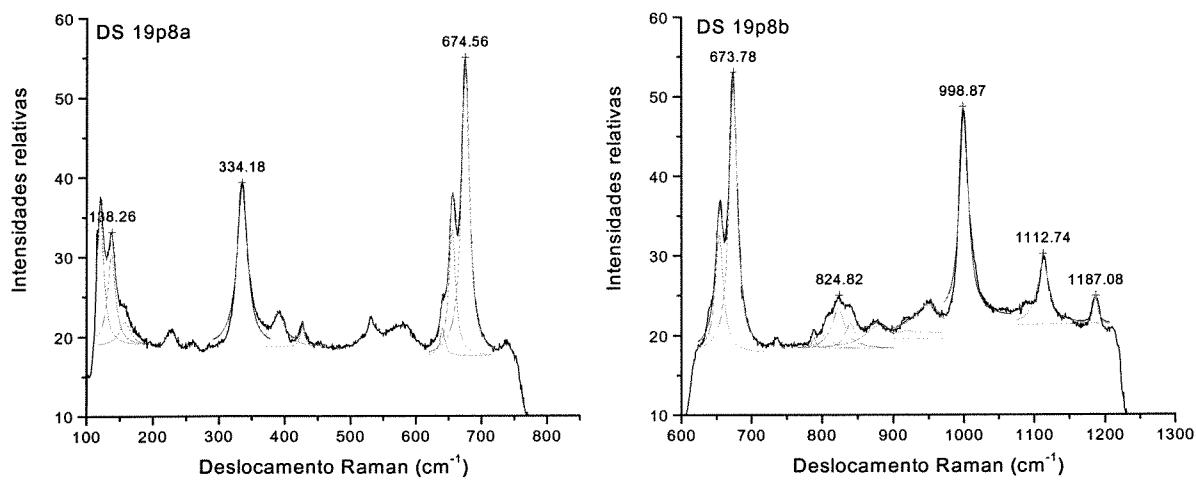
**Figura A4.4b.** Espectros Raman do Cpx (amostra DS 2) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



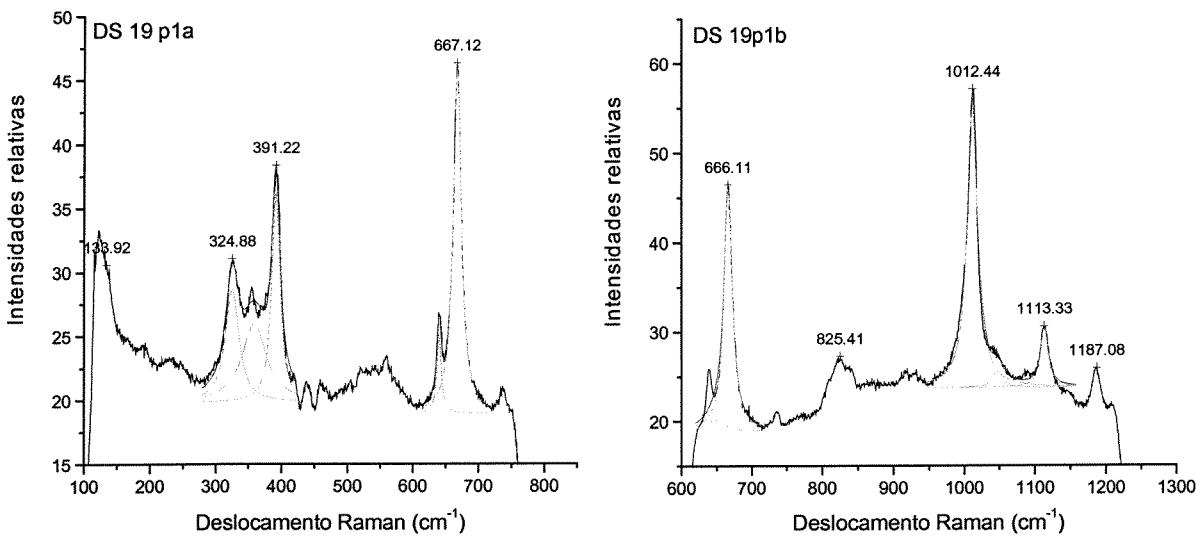
**Figura A4.5a.** Espectros Raman do Opx (amostra DS 9) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



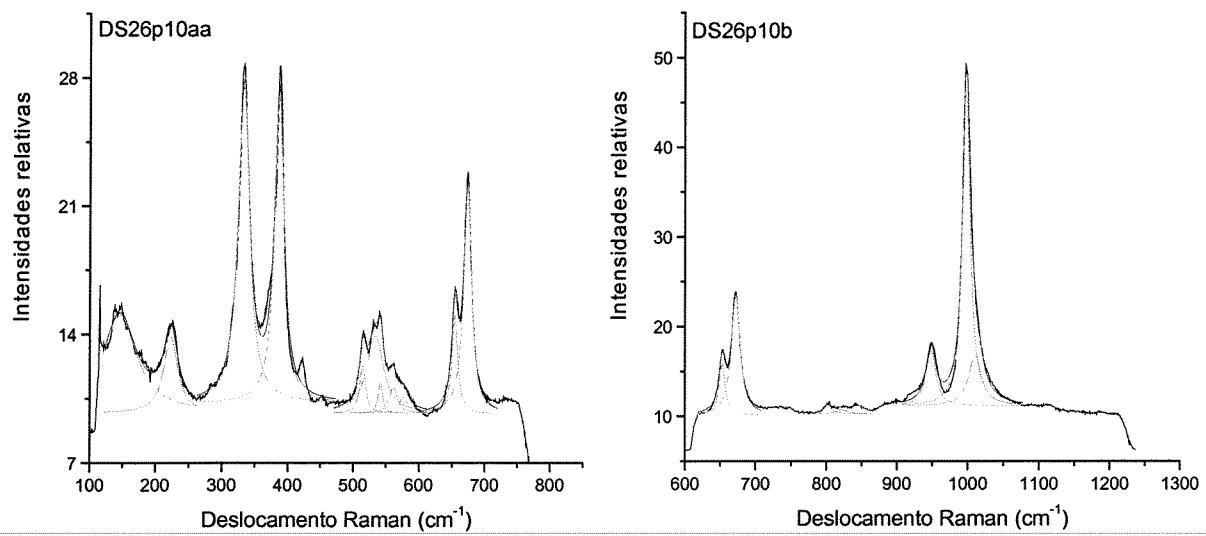
**Figura A4.5b.** Espectros Raman do Cpx (amostra DS 9) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



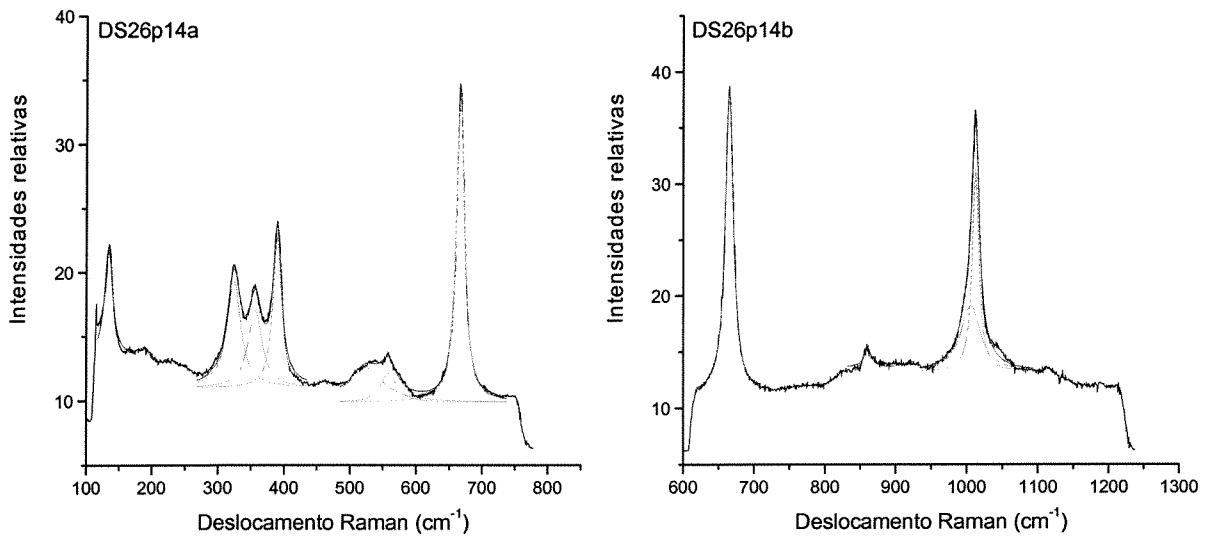
**Figura A4.6a.** Espectros Raman do Opx (amostra DS 19) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



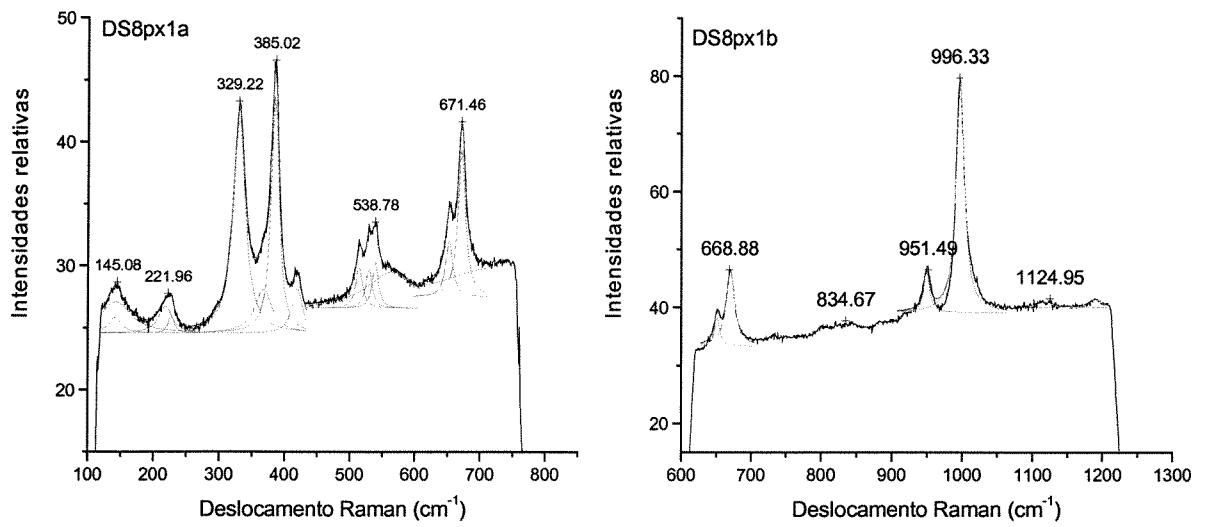
**Figura A4.6b.** Espectros Raman do Cpx (amostra DS 19) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



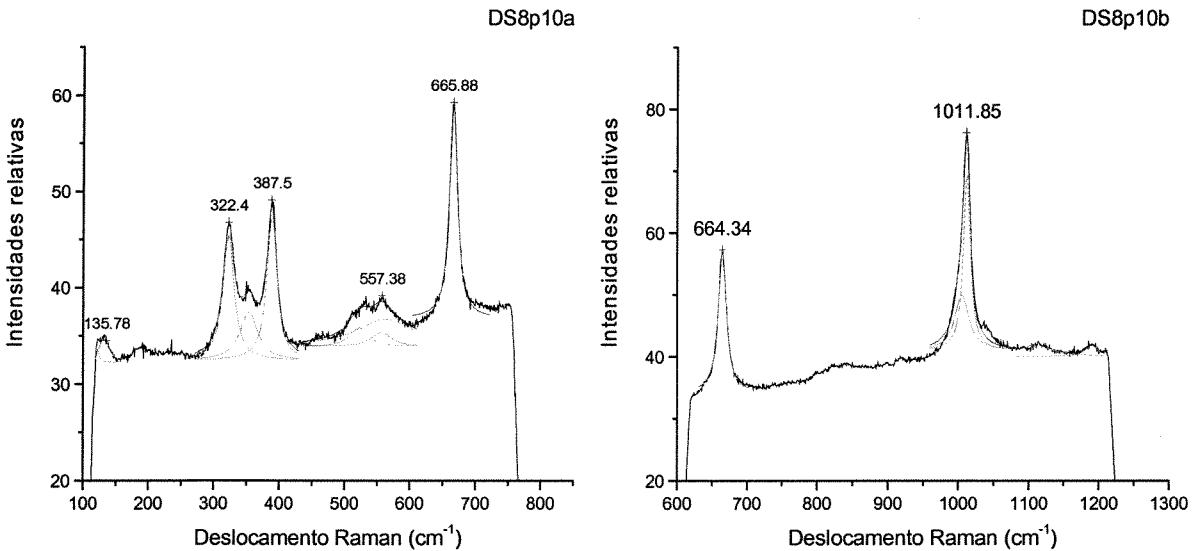
**Figura A4.7a.** Espectros Raman do Opx (amostra DS 26d) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



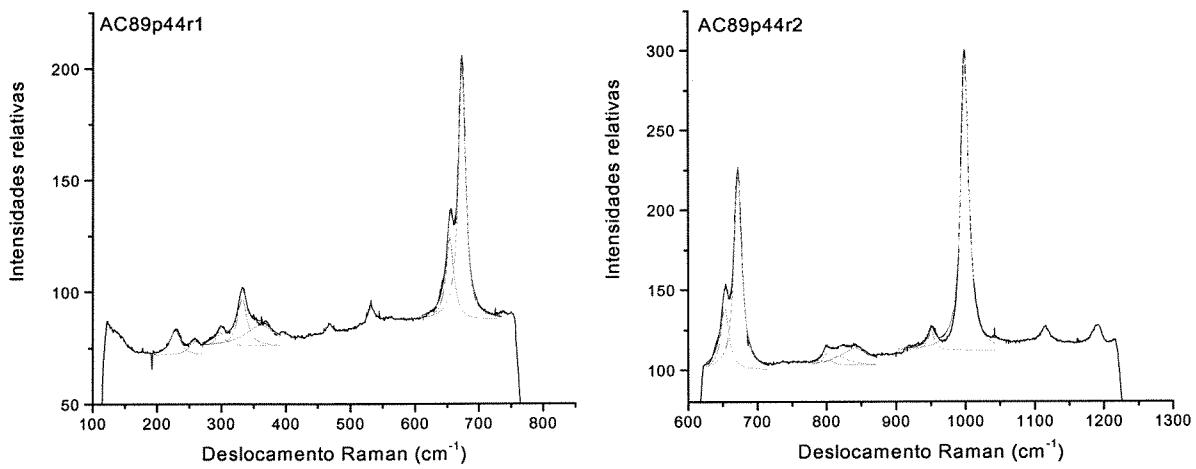
**Figura A4.7b.** Espectros Raman do Cpx (amostra DS 26d) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



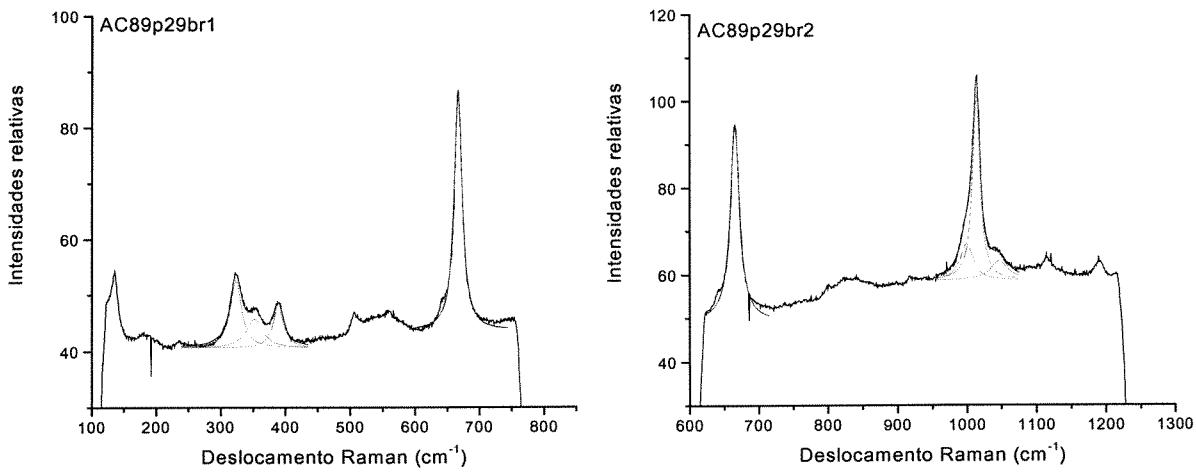
**Figura A4.8a.** Espectros Raman do Opx (amostra DS 8) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670\text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ).



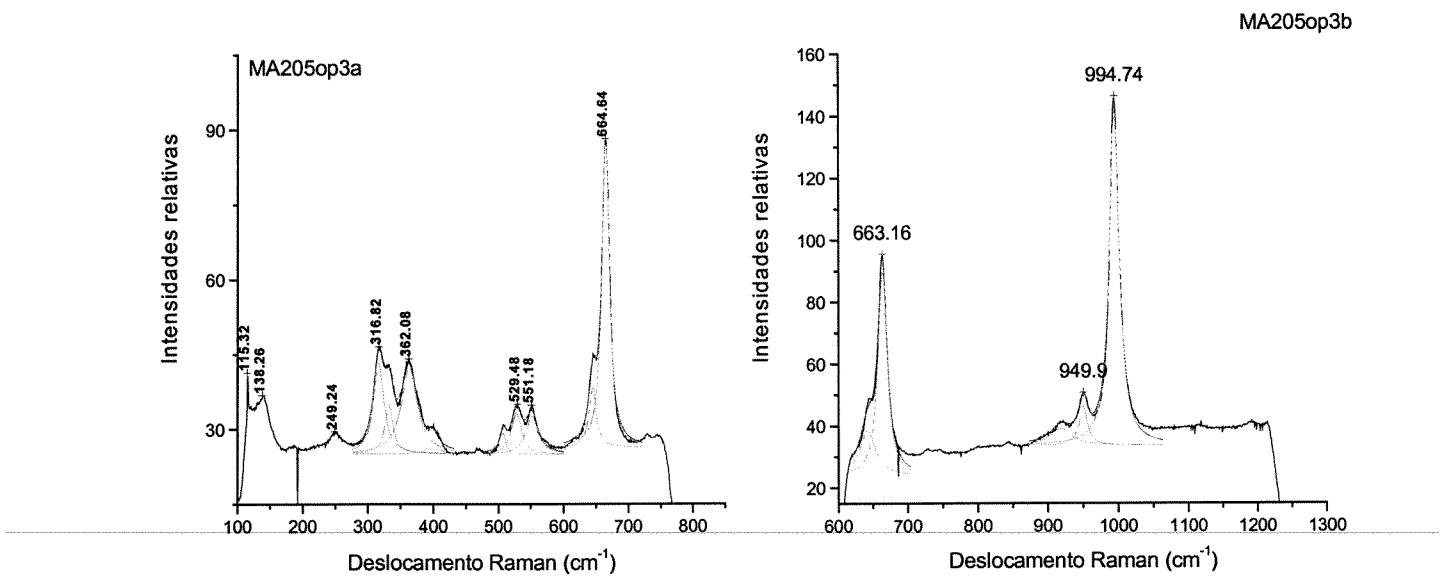
**Figura A4.8b.** Espectros Raman do Cpx (amostra DS 8) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670\text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ).



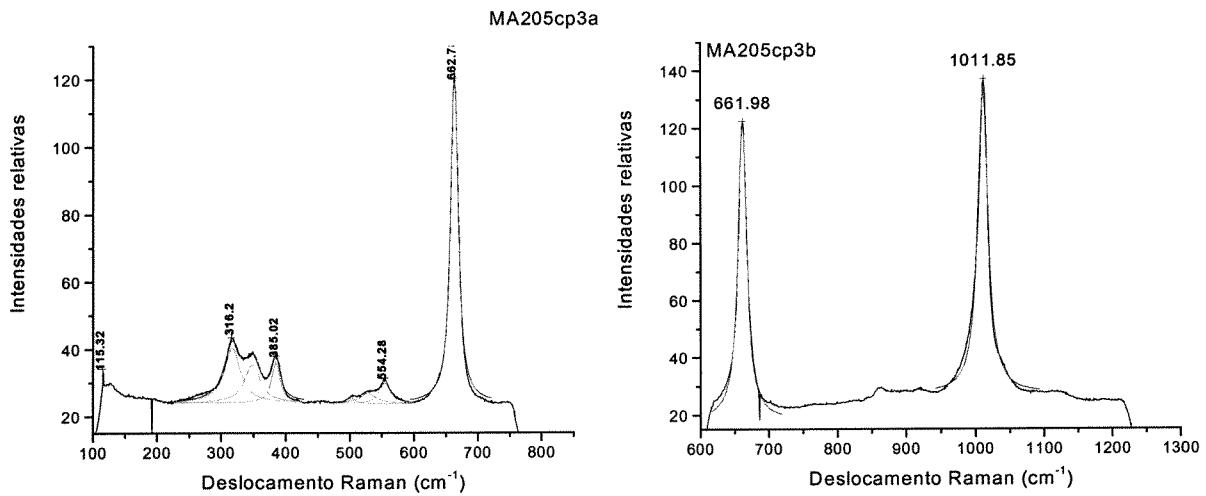
**Figura A4.9a.** Espectros Raman do Opx (amostra AC 89) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



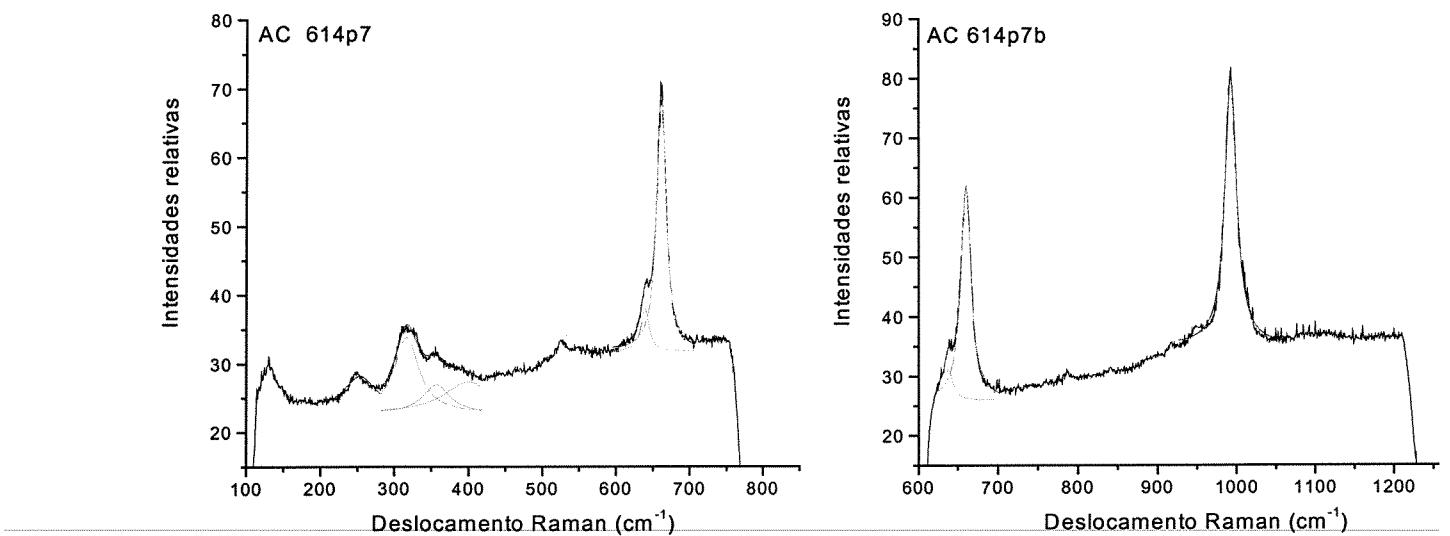
**Figura A4.9b.** Espectros Raman do Cpx (amostra AC 89) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



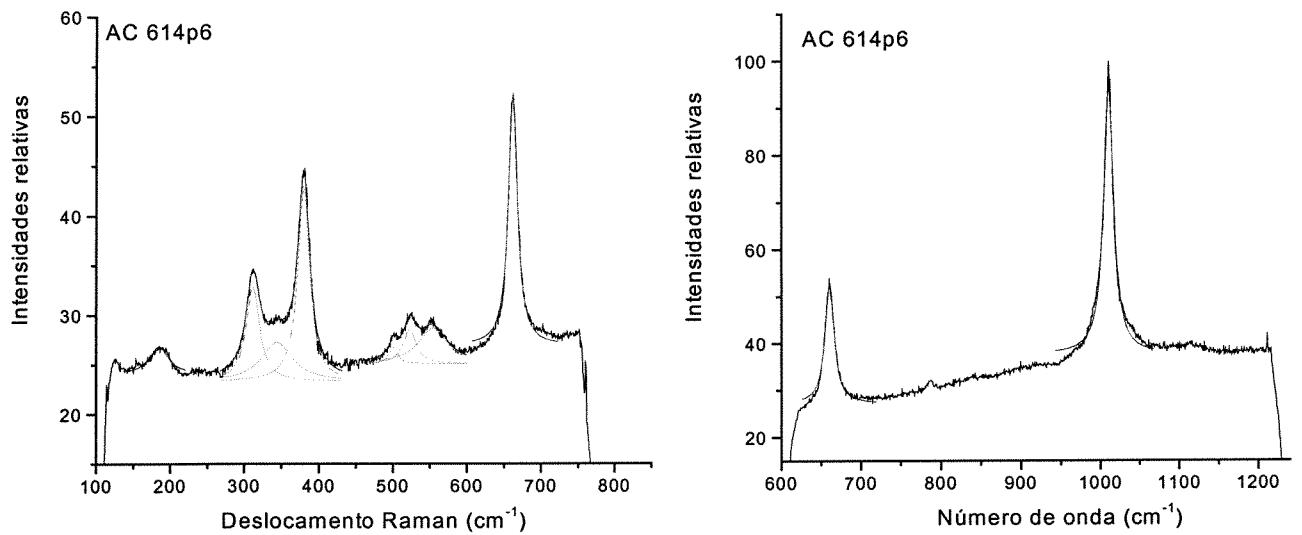
**Figura A4.10a.** Espectros Raman do Opx (amostra MA 205) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



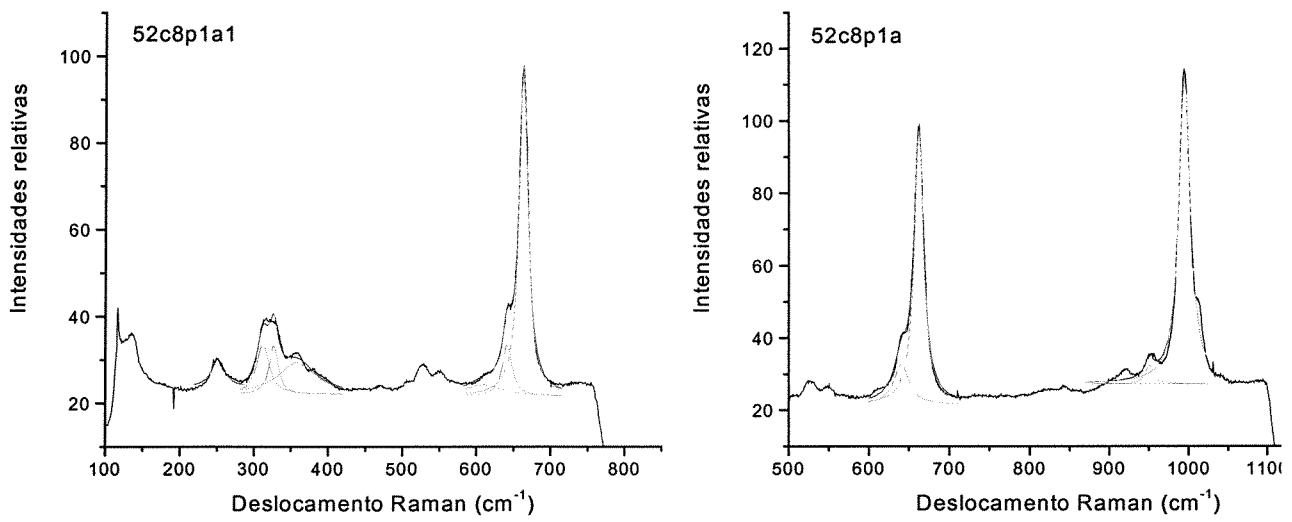
**Figura A4.10b.** Espectros Raman do Cpx (amostra MA 205) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



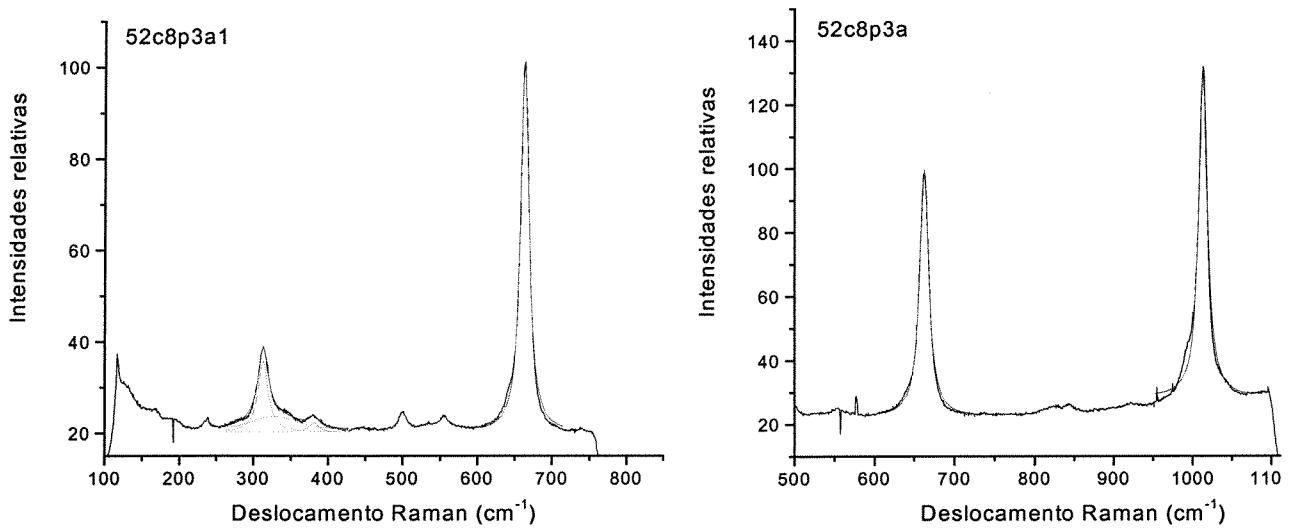
**Figura A4.11a.** Espectros Raman do Opx (amostra AC 614) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>t</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



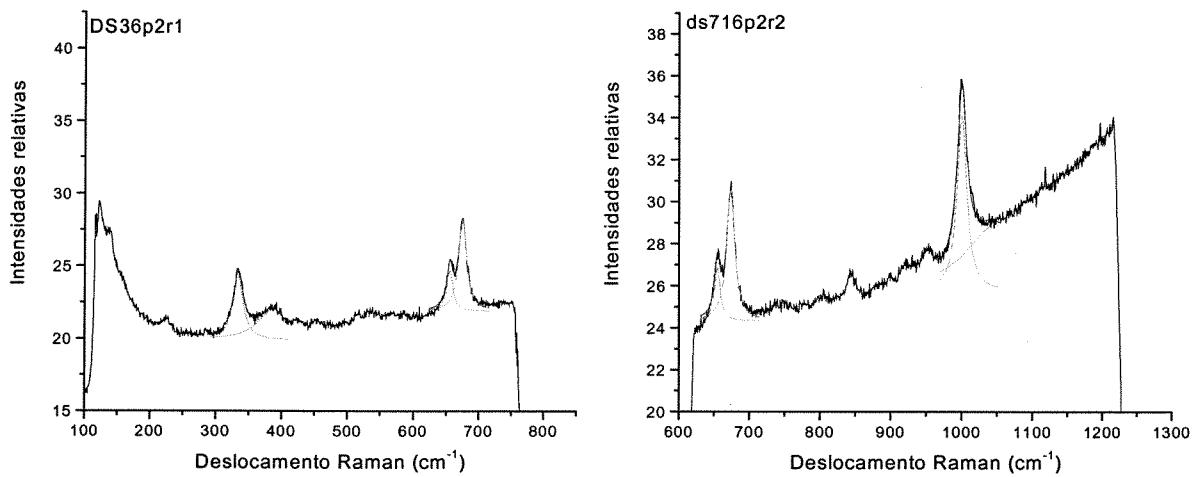
**Figura A4.11b.** Espectros Raman do Cpx (amostra AC 614) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>t</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



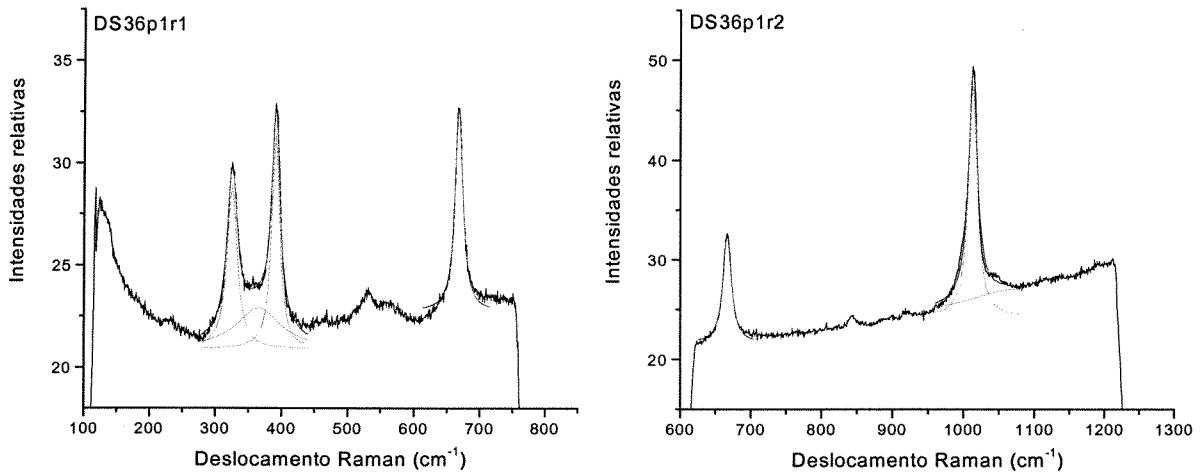
**Figura A4.12a.** Espectros Raman do Opx (amostra Ub 52) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



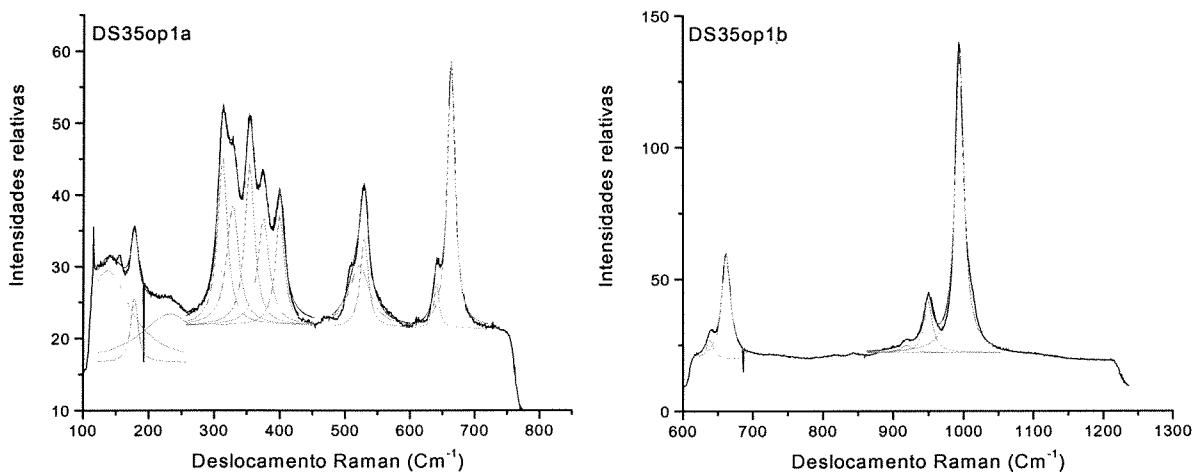
**Figura A4.12b.** Espectros Raman do Cpx (amostra Ub 52) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



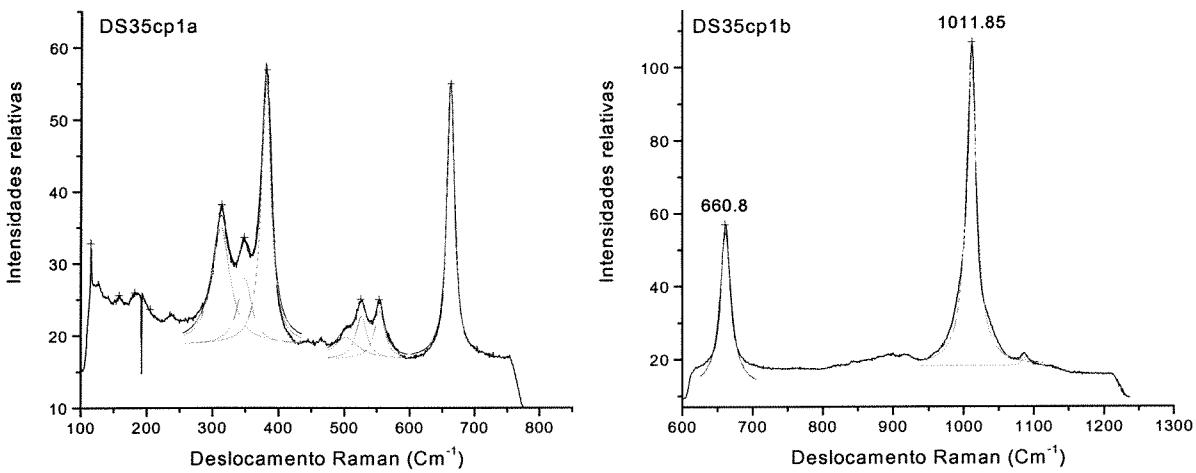
**Figura A4.13a.** Espectros Raman do Opx (amostra DS 36) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura A4.13b.** Espectros Raman do Cpx (amostra DS 36) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura A4.14a.** Espectros Raman do Opx (amostra DS 35) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura A4.14b.** Espectros Raman do Cpx (amostra DS 35) mostrando seus modos vibracionais característicos, onde observa-se as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>l</sub>-Si ( $\nu_a \sim 670 \text{ cm}^{-1}$ ) e as vibrações de estiramento simétrico do Si-O<sub>nl</sub> ( $\nu_s \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ ).

## ANEXO 5

### DADOS DE MICOSSONDA ELETRÔNICA

Análises de química mineral dos piroxênios da amostra DS 26d

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe	XMg
DS26D	p10OPX	n	opx	50.184	0.039	1.475	27.082	0	0	0	18.093	1.001	0.011	0	98.82	0.46	0.54
DS26D	p11OPX	b	opx	50.544	0.175	1.278	27.423	0	0	0	18.306	0.772	0.001	0	99.45	0.46	0.54
DS26D	p12OPX	n	opx	49.861	0.033	1.408	26.92	0	0.026	0	18.129	0.808	0.015	0.017	98.21	0.45	0.55
DS26D	p13OPX	b	opx	50.25	0.116	1.387	27.132	0	0.005	0	18.347	0.753	0.02	0.006	98.9	0.45	0.55
DS26D	p14CPX	n	cpx	50.8	0.215	2.583	11.913	0	0.037	0	11.832	21.418	0.62	0	99.81	0.36	0.64
DS26D	p15CPX	b	cpx	50.732	0.315	2.544	11.689	0	0	0	12.019	20.262	0.555	0.014	98.6	0.35	0.65
DS26D	p21CPX	b	cpx	51.144	0.276	2.308	12.167	0	0.058	0	12.085	20.874	0.536	0.012	99.91	0.36	0.64
DS26D	p22CPX	n	cpx	50.153	0.28	2.762	12.054	0	0	0	11.795	20.567	0.584	0.014	98.64	0.36	0.64
DS26D	p23OPX	n	opx	51.184	0.077	1.153	27.332	0	0.011	0	18.247	0.674	0	0.006	99.66	0.46	0.54
DS26D	p24OPX	b	opx	51.241	0.025	1.377	27.26	0	0.016	0	18.001	0.706	0.026	0.004	99.68	0.46	0.54
DS26D	p2CPX	n	cpx	49.838	0.413	2.58	11.934	0	0	0	11.629	20.694	0.596	0	98.15	0.37	0.63
DS26D	p4OPX	n	opx	50.434	0.143	1.268	26.99	0	0.008	0	18.484	0.717	0.036	0.011	99.01	0.45	0.55
DS26D	p5OPX	n	opx	50.112	0.158	1.257	26.521	0	0	0	18.517	0.823	0.013	0	98.3	0.45	0.55

**Análises de química mineral dos piroxênios da amostra AC 113**

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe
DS 113	C10OPX	n	PYR	53.4171	0.0477	4.1078	16.5429	0	0.0197	0.3156	0	24.8988	1.2953	0	0	100.64	0.27
DS 113	C1CCPXP	n	PYR	51.05559	0.2368	5.6924	6.8906	0	0.1161	0.1716	0	12.901	21.9543	0.6029	0	99.66	0.23
DS 113	C1CPX	b	PYR	51.0177	0.207	5.5653	6.4087	0.8752	0.1208	0.123	0	13.0939	22.034	0.6667	0	100.12	0.22
DS 113	C2COPXP	b	PYR	53.7503	0	4.7074	16.823	0	0.0521	0.325	0	25.2136	0.3921	0	0	101.26	0.27
DS 113	C2OPX	n	PYR	53.22	0.0095	4.469	16.3056	0	0.0511	0.1909	0	24.6542	1.1953	0	0	100.1	0.27
DS 113	C3COPXP	n	PYR	53.3696	0.1348	4.075	13.989	0	0.1375	0.2777	0	22.1044	6.3942	0.1813	0	100.64	0.26
DS 113	C3OPX	b	PYR	53.2191	0.1238	4.1085	16.8949	0	0.0637	0.3068	0	24.7047	0.4033	0	0	99.82	0.28
DS 113	C4COPXP	b	PYR	54.2522	0.0191	3.3022	16.4988	0	0.0139	0.2985	0	25.6976	0.3103	0	0	100.39	0.26
DS 113	C4OPX	n	PYR	53.586	0.1239	3.9566	16.7825	0	0.0521	0.3764	0	25.2561	0.5141	0	0	100.63	0.27
DS 113	C5COPXP	n	PYR	53.7779	0.1524	4.2891	16.8264	0	0.088	0.2774	0	25.3382	0.3859	0.0214	0	101.16	0.27
DS 113	C5OPX	b	PYR	53.9037	0	3.7527	15.8774	0	0.0093	0.3061	0	25.6542	0.4626	0	0	99.97	0.26
DS 113	C6CCPXP	b	PYR	50.9967	0.3356	5.4011	6.5254	0.2111	0.0024	0.153	0	13.0478	22.1335	0.6448	0	99.45	0.22
DS 113	C6CPX	n	PYR	51.6859	0.2172	5.3629	6.7319	0	0.069	0.153	0	12.853	22.4544	0.5984	0	100.13	0.23
DS 113	C7COPXP	n	PYR	53.363	0.0667	4.4497	16.7585	0	0.0486	0.2739	0	24.9918	0.4168	0	0	100.37	0.27
DS 113	C7OPX	b	PYR	52.9393	0	4.3351	16.2655	0	0.0278	0.3243	0	24.8627	0.8709	0	0	99.63	0.27
DS 113	C8COPXP	b	PYR	52.8951	0.0858	4.2459	16.48	0	0.0417	0.2949	0	25.314	0.4026	0	0	99.76	0.27
DS 113	C8OPX	n	PYR	53.697	0.0287	4.0168	15.9212	0	0.0407	0.338	0	24.8771	1.2	0	0	100.12	0.26
DS 113	C9COPXP	n	PYR	53.2761	0.0095	4.1761	16.3603	0	0.0801	0.3426	0	24.4986	1.232	0	0	99.97	0.27
DS 113	C9OPX	n	PYR	53.2479	0.0286	4.0369	16.2839	0	0.1114	0.3048	0	25.0478	0.4859	0	0	99.56	0.27

**Análises de química mineral dos piroxênios da amostra AC 124**

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe
acqua124	b10	n	cpx	52.2073	0.3749	6.4109	0	0.1465	0.1369	0	14.1718	21.1675	0.6318	0	99.15	0.2	
acqua124	b2	n	cpx	52.2703	0.4344	5.5939	0	0.1793	0.1418	0	13.878	21.9172	0.688	0	100.04	0.19	
acqua124	b2a	b	cpx	52.4082	0.4046	4.434	5.9869	0	0.2229	0.1717	0	13.7986	21.731	0.7095	0	99.87	0.2
acqua124	b3	n	cpx	52.5051	0.2568	4.4379	6.157	0	0.2266	0.1083	0	14.2531	21.9682	0.5904	0	100.5	0.19
acqua124	b4	b	cpx	51.2717	0.4442	4.6397	6.3603	0.2427	0.1989	0.1941	0	13.8443	21.3332	0.6783	0	99.21	0.2
acqua124	b4	c	cpx	51.8571	0.2172	4.5827	5.9209	0	0.1502	0.1269	0	13.8229	21.4232	0.7368	0	98.84	0.19
acqua124	b5	b	opx	53.8803	0	3.4276	15.3975	0	0.057	0.2547	0	26.9396	0.7091	0	0	100.67	0.24
acqua124	b5a	c	opx	53.7055	0.1627	3.1841	14.5755	0	0.0572	0.3251	0	26.5083	1.082	0	0	99.6	0.24
acqua124	b6	c	opx	53.6476	0.1434	3.6225	15.1396	0	0.0745	0.2866	0	25.9349	1.13	0.0353	0	100.01	0.25
acqua124	b6a	b	opx	54.7757	0.0287	2.3988	14.6571	0	0.0385	0.3581	0	27.2807	0.3737	0.0211	0	99.93	0.23
acqua124	b7	b	opx	52.3552	0.3849	4.3701	5.8571	0.336	0.2131	0.1667	0	14.0676	22.0294	0.7826	0	100.56	0.19
acqua124	b7a	n	cpx	52.3546	0.4737	4.2839	5.9373	0	0.2798	0.1853	0	13.9564	22.0795	0.7927	0	100.34	0.19
acqua124	f4	opx	53.8744	0	3.9755	15.1284	0	0.0431	0.3873	0	26.2089	0.426	0	0	100.04	0.24	
acqua124	f5	opx	54.1773	0.0957	3.7561	14.8173	0	0.0245	0.27	0	26.5115	0.4285	0	0	100.08	0.24	
acqua124	f6	opx	53.2226	0.4391	3.8893	10.2046	0	0.215	0.246	0	17.8508	15.1145	0.4977	0	101.68	0.24	
acqua124	f7	opx	52.8159	0.2569	4.5642	6.2935	0	0.189	0.145	0	13.8584	22.0233	0.6887	0	100.8	0.2	
acqua124	f8	opx	53.9525	0.1342	3.4716	14.6891	0	0.0864	0.2825	0	26.3628	0.5339	0	0	99.51	0.24	

Análises de química mineral dos piroxênios da amostra DS 19

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe	XMg
DS19	p100OPX	n	qpx	51.257	0.139	1.899	25.269	0	0.062	0.615	0	19.861	0.826	0.029	0.009	99.97	0.42	0.58
DS19	p110OPX	n	qpx	51.71	0.046	1.625	24.665	0	0.027	0.594	0	20.408	0.688	0.029	0.005	99.8	0.4	0.6
DS19	p12CPX	b	cpx	51.2	0.229	2.799	9.745	0	0.028	0.273	0	12.783	21.694	0.7	0	99.45	0.3	0.7
DS19	p13OPX	n	qpx	51.61	0.129	1.612	24.966	0	0	0.629	0	19.933	0.693	0.022	0.006	99.6	0.41	0.59
DS19	p14OPX	b	qpx	51.548	0.065	1.611	24.774	0	0.045	0.668	0	20.589	0.605	0.003	0.007	99.92	0.4	0.6
DS19	p16CPX	n	cpx	50.705	0.42	3.422	11.427	0	0.075	0.32	0	12.281	20.041	0.84	0.015	99.55	0.34	0.66
DS19	p17CPX	b	cpx	51.228	0.246	2.526	10.0004	0	0.044	0.248	0	12.608	21.694	0.655	0.005	99.25	0.31	0.69
DS19	p20CPX	b	cpx	51.814	0.276	2.777	10.317	0	0.096	0.234	0	12.724	21.507	0.699	0	100.44	0.31	0.69
DS19	p21CPX	n	cpx	50.209	0.368	3.659	10.815	0	0.096	0.268	0	11.822	21.19	0.872	0	99.3	0.34	0.66
DS19	p22OPX	n	qpx	51.446	0.111	1.734	24.912	0	0.006	0.677	0	19.855	0.776	0.033	0.011	99.56	0.41	0.59
DS19	p23OPX	b	qpx	52.359	0.029	1.279	25.136	0	0.02	0.634	0	20.389	0.599	0.019	0.008	100.47	0.41	0.59
DS19	p24OPX	n	qpx	51.1	0.042	1.9	25.312	0	0.003	0.632	0	19.909	0.671	0.027	0	99.6	0.42	0.58
DS19	p25(f0)	b	qpx	51.014	0.083	1.518	24.881	0	0.014	0.595	0	20.093	0.622	0.014	0	98.83	0.41	0.59
DS19	p25OPX	b	qpx	51.513	0.064	1.622	24.929	0	0	0.65	0	20.393	0.624	0.036	0	99.83	0.41	0.59
DS19	p27OPX	n	qpx	51.633	0.082	1.804	25.183	0	0.005	0.637	0	19.96	0.622	0.029	0	99.96	0.41	0.59
DS19	p28OPX	n	qpx	51.928	0.092	1.312	24.624	0	0.018	0.602	0	19.985	1.423	0.05	0.009	100.04	0.41	0.59
DS19	p29CPX	n	cpx	51.224	0.39	3.11	11.048	0	0.007	0.312	0	12.199	20.541	0.775	0.002	99.61	0.34	0.66
DS19	p2OPX	n	qpx	51.524	0.081	1.695	24.88	0	0.028	0.621	0	19.676	1.124	0.02	0.006	99.66	0.42	0.58
DS19	p31CPX	n	cpx	50.584	0.303	3.535	12.319	0	0.026	0.296	0	12.52	18.806	0.759	0.001	99.15	0.36	0.64
DS19	p32CPX	b	cpx	50.879	0.312	3.22	10.057	0	0.001	0.283	0	12.329	21.456	0.822	0.023	99.38	0.31	0.69
DS19	p33OPX	b	qpx	52.227	0.063	1.413	25.08	0	0	0.666	0	20.254	0.607	0.018	0	100.33	0.41	0.59
DS19	p34OPX	n	qpx	51.743	0.154	1.444	25.176	0	0.023	0.645	0	19.802	0.839	0.032	0	99.86	0.42	0.58
DS19	p37CPX	n	cpx	51.178	0.349	3.088	10.49	0	0.064	0.288	0	12.261	21.165	0.78	0.007	99.67	0.32	0.68
DS19	p39CPX	b	cpx	51.352	0.37	2.924	10.252	0	0.029	0.266	0	12.358	21.298	0.825	0	99.67	0.32	0.68
DS19	p3OPX	b	qpx	51.823	0.061	1.722	24.827	0	0	0.546	0	20.104	0.604	0.023	0.016	99.73	0.41	0.59
DS19	p40OPX	b	qpx	51.664	0.134	1.614	25.264	0	0	0.67	0	19.993	0.697	0.008	0.006	100.05	0.41	0.59
DS19	p41OPX	n	qpx	51.363	0.182	1.855	24.544	0	0.042	0.723	0	19.774	0.68	0.004	0.011	99.18	0.41	0.59
DS19	p4CPX	n	cpx	50.197	0.287	3.485	11.146	0	0.031	0.322	0	12.071	20.75	0.789	0	99.06	0.34	0.66
DS19	p5CPX	b	cpx	51.239	0.148	2.707	10.564	0	0.056	0.29	0	12.575	21.081	0.69	0	99.35	0.32	0.68
DS19	p6aCPX	n	cpx	50.547	0.313	3.685	10.787	0	0.018	0.328	0	11.756	20.985	0.864	0.002	99.29	0.34	0.66
DS19	p6b(?)OFn	qpx	51.982	0.134	1.674	24.632	0	0	0.575	0	19.972	0.778	0.022	0.002	99.77	0.41	0.59	
DS19	p6cCPX	b	cpx	51.114	0.31	2.962	9.929	0	0.009	0.261	0	12.561	21.773	0.74	0	99.66	0.31	0.69
DS19	p6dOPX	n	qpx	50.991	0.34	3.151	10.432	0	0.016	0.381	0	12.087	21.555	0.821	0	99.77	0.33	0.67
DS19	p6eOPX	b	qpx	51.781	0.099	1.569	25.034	0	0.005	0.643	0	20.107	0.612	0	0.012	100.3	0.41	0.59
DS19	p7OPX	n	qpx	52.061	0.045	1.277	25.59	0	0.048	0.601	0	19.969	0.724	0.03	0	100.35	0.42	0.58
DS19	p8OPX	n	qpx	51.444	0.084	1.598	24.826	0	0.043	0.812	0	19.955	0.67	0.033	0	99.47	0.41	0.59
DS19	p9OPX	b	qpx	51.585	0.113	1.67	25.5	0	0	0.707	0	19.75	0.799	0.018	0	100.14	0.42	0.58

**Análises de química mineral dos piroxênios da amostra Ds 2**

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe	XMg
DS-2	01/20p1	B	opx	51.208	0.191	1.093	24.925	0	0	1.509	0	20.889	0.595	0.022	0.003	100.44	0.4	0.6
DS-2	01/20p2	B	opx	50.94	0.156	1.029	24.99	0	0	1.538	0	20.887	0.683	0.02	0.006	100.25	0.4	0.6
DS-2	01/20p3	N	opx	51.591	0.134	0.981	24.909	0	0.012	1.387	0	20.91	0.659	0.02	0.002	100.61	0.4	0.6
DS-2	02/21p1	B	opx	51.202	0.079	1.028	24.876	0	0.022	1.505	0	21.165	0.542	0.007	0.003	100.43	0.4	0.6
DS-2	02/21p2	B	opx	51.44	0.104	1.118	24.829	0	0.011	1.519	0	21.157	0.557	0.023	0	100.76	0.4	0.6
DS-2	02/21p3	N	opx	51.143	0.092	1.104	24.005	0	0	1.574	0	21.049	0.722	0.023	0	99.71	0.39	0.61
DS-2	10/17p1	N	cpx	50.277	0.195	2.55	11.558	0	0	0.667	0	12.857	20.421	0.806	0.005	99.34	0.34	0.66
DS-2	10/17p2	B	cpx	50.787	0.228	2.126	10.106	0	0	0.649	0	13.098	21.393	0.662	0	99.05	0.3	0.7
DS-2	11/18p1	N	cpx	50.441	0.144	2.104	10.357	0	0	0.645	0	13.117	21.263	0.701	0.012	98.78	0.31	0.69
DS-2	11/18p2	B	cpx	50.389	0.156	1.948	10.379	0	0	0.727	0	13.261	21.265	0.691	0.013	98.83	0.31	0.69
DS-2	12/16p1	N	opx	50.949	0.072	1.21	25.428	0	0.016	1.548	0	20.575	0.66	0.011	0	100.47	0.41	0.59
DS-2	12/16p2	N	opx	51.1	0	0.987	24.475	0	0	1.45	0	20.969	0.597	0.012	0	99.59	0.4	0.6
DS-2	13/19p1	B	opx	51.594	0.062	1.153	24.404	0	0.021	1.439	0	21.28	0.545	0.008	0	100.51	0.39	0.61
DS-2	13/19p2	B	opx	51.405	0.12	1.159	24.743	0	0.001	1.573	0	20.956	0.703	0.036	0.009	100.71	0.4	0.6
DS-2	13/19p3	N	opx	51.479	0.084	1.114	24.38	0	0.03	1.469	0	21.141	0.623	0.036	0	100.36	0.39	0.61
DS-2	14/15p1	B	opx	51.135	0.01	0.956	23.643	0	0	1.463	0	22.144	0.474	0.008	0.016	99.85	0.37	0.63
DS-2	14/15p2	N	opx	50.915	0.093	1.054	23.989	0	0	1.58	0	21.237	0.677	0.016	0	99.56	0.39	0.61
DS-2	15/6p1	N	opx	51.245	0.117	1.299	24.275	0	0	1.459	0	21.183	0.712	0.039	0	100.33	0.39	0.61
DS-2	15/6p2	B	opx	51.668	0.066	1.027	24.369	0	0.037	1.427	0	20.932	0.586	0.02	0.01	100.14	0.4	0.6
DS-2	15/6p3	B	opx	51.587	0.21	1.049	22.98	0	0.021	1.491	0	21.894	0.578	0.024	0.005	99.84	0.37	0.63
DS-2	16/5p1	N	opx	51.249	0.172	1.201	25.241	0	0.058	1.447	0	20.88	0.791	0.009	0.003	101.05	0.4	0.6
DS-2	16/5p2	B	opx	50.529	0.01	1.122	24.225	0	0	1.397	0	21.568	0.714	0.005	0	99.57	0.39	0.61
DS-2	16/5p3	B	opx	51.162	0.086	1.176	24.749	0	0.004	1.449	0	20.813	0.64	0.009	0.013	100.1	0.4	0.6
DS-2	16/5p4	N	opx	50.758	0.143	1.194	24.423	0	0.005	1.468	0	20.974	0.812	0.029	0.005	99.81	0.4	0.6
DS-2	17/4p1	N	cpx	50.291	0.227	2.381	11.327	0	0.016	0.708	0	13.204	20.505	0.719	0	99.38	0.32	0.68
DS-2	17/4p2	N	cpx	49.874	0.289	2.575	11.623	0	0.008	0.805	0	12.884	20.339	0.819	0	99.22	0.34	0.66
DS-2	17/4p3	B	cpx	50.262	0.243	2.055	10.525	0	0	0.762	0	13.344	21.13	0.72	0	99.04	0.31	0.69
DS-2	17/4p4	B	cpx	50.786	0.255	1.82	9.686	0	0.031	0.687	0	13.707	21.613	0.66	0.008	99.25	0.28	0.72
DS-2	18/3p3	N	cpx	50.553	0.144	2.159	10.735	0	0	0.713	0	13.137	20.819	0.636	0.002	98.9	0.31	0.69
DS-2	18/3p4	B	cpx	51.265	0.195	1.941	9.99	0	0.022	0.743	0	13.458	21.295	0.678	0.006	99.59	0.29	0.71
DS-2	18/3p5	N	cpx	50.222	0.232	2.366	10.557	0	0	0.767	0	12.938	21.096	0.742	0	98.92	0.31	0.69
DS-2	18/3p6	B	cpx	50.78	0.271	1.877	9.907	0	0.017	0.722	0	13.655	21.204	0.693	0.004	99.13	0.29	0.71
DS-2	18/3p7	B	cpx	50.817	0.269	2.159	10.451	0	0.007	0.692	0	13.078	20.655	0.717	0.006	98.85	0.31	0.69
DS-2	19/2p1	N	cpx	50.496	0.225	2.425	12.061	0	0	0.799	0	13.084	19.767	0.776	0.014	99.65	0.34	0.66
DS-2	19/2p2	B	cpx	50.739	0.177	1.891	9.846	0	0	0.705	0	13.537	21.516	0.711	0.007	99.13	0.29	0.71
DS-2	19/2p3	B	cpx	50.749	0.255	2.008	10.314	0	0	0.752	0	13.367	21.325	0.637	0.003	99.41	0.3	0.7
DS-2	20/1p1	N	cpx	49.645	0.252	2.574	11.514	0	0.015	0.736	0	12.86	20.604	0.787	0	98.99	0.33	0.67
DS-2	20/1p2	N	cpx	50.254	0.392	2.519	11.765	0	0	0.711	0	12.846	20.743	0.812	0.008	100.05	0.34	0.66
DS-2	20/1p3	B	cpx	50.635	0.184	1.883	9.947	0	0.022	0.649	0	13.251	21.561	0.681	0.008	98.82	0.3	0.7
DS-2	20/1p4	B	cpx	50.825	0.167	1.859	10.416	0	0.017	0.712	0	13.532	20.914	0.686	0.009	99.14	0.3	0.7

Análises de química mineral dos piroxênios da amostra Ds 2 (continuação)

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe	XMg
DS-2	3/13p1	B	cpx	50.698	0.214	1.795	9.2	0	0	0.652	0	13.825	21.83	0.654	0.014	98.88	0.27	0.73
DS-2	3/13p2	N	cpx	49.878	0.26	2.618	11.098	0	0	0.766	0	12.837	20.42	0.79	0	98.67	0.33	0.67
DS-2	3/13p3	N	cpx	50.29	0.229	2.649	11.376	0	0	0.815	0	12.843	19.829	0.787	0	98.82	0.33	0.67
DS-2	3/13p4	N	cpx	49.93	0.144	2.087	10.539	0	0	0.786	0	13.067	20.817	0.652	0	98.02	0.31	0.69
DS-2	3/13p5	N	cpx	50.298	0.224	2.349	11.309	0	0	0.776	0	12.834	20.17	0.732	0.003	98.69	0.33	0.67
DS-2	3/13p6	B	cpx	50.357	0.277	2.152	10.462	0	0.002	0.749	0	13	21.508	0.748	0.007	99.26	0.31	0.69
DS-2	3/13p7	B	cpx	50.868	0.184	2.146	10.283	0	0.022	0.652	0	12.937	20.929	0.723	0.009	98.75	0.31	0.69
DS-2	4/14p1	N	opx	50.633	0.076	1.262	24.842	0	0	1.592	0	20.941	0.805	0.02	0.001	100.17	0.4	0.6
DS-2	4/14p2	B	opx	50.92	0.11	0.932	24.383	0	0.005	1.538	0	21.511	0.533	0	0.004	99.94	0.39	0.61
DS-2	5/8p1	N	cpx	51.034	0.164	1.92	10.705	0	0.004	0.83	0	13.587	20.582	0.645	0	99.47	0.31	0.69
DS-2	5/8p2	N	cpx	50.815	0.223	2.082	9.84	0	0.035	0.751	0	13.383	21.181	0.701	0.001	99.01	0.29	0.71
DS-2	5/8p3	B	cpx	51.248	0.191	1.874	9.347	0	0.001	0.664	0	13.484	21.671	0.64	0.01	99.13	0.28	0.72
DS-2	5/8p4	B	cpx	51.001	0.106	1.967	10.146	0	0	0.617	0	13.519	21.019	0.674	0.001	99.05	0.3	0.7
DS-2	6/7p1	N	opx	50.781	0.046	1.027	25.097	0	0.016	1.457	0	20.673	0.66	0.023	0	99.78	0.41	0.59
DS-2	6/7p2	B	opx	50.626	0.045	0.974	24.513	0	0.02	1.426	0	21.247	0.512	0.014	0.002	99.38	0.39	0.61
DS-2	6/7p3	B	opx	50.585	0.033	1.037	24.843	0	0	1.474	0	21.07	0.712	0.021	0.01	99.79	0.4	0.6
DS-2	7/12p1	N	opx	51.451	0.132	1.042	24.767	0	0.054	1.564	0	21.036	0.633	0.037	0	100.72	0.4	0.6
DS-2	7/12p2	B	opx	50.356	0.171	1.32	24.967	0	0.002	1.438	0	20.563	0.703	0.029	0	99.55	0.41	0.59
DS-2	8/9p1	N	cpx	50.455	0.229	2.225	9.875	0	0.011	0.719	0	13.357	21.424	0.662	0.004	98.96	0.29	0.71
DS-2	8/9p2	B	cpx	50.183	0.261	1.993	10.017	0	0.006	0.734	0	13.288	21.246	0.651	0.02	98.4	0.3	0.7
DS-2	8/9p3	N	cpx	50.808	0.177	2.1	9.877	0	0	0.733	0	13.349	21.501	0.715	0.001	99.26	0.29	0.71
DS-2	8/9p4	B	cpx	50.846	0.205	1.802	9.602	0	0	0.666	0	13.856	21.44	0.631	0.065	99.11	0.28	0.72
DS-2	9/10p1	N	cpx	50.02	0.241	2.445	10.378	0	0.001	0.668	0	12.703	21.037	0.793	0	98.29	0.31	0.69
DS-2	9/10p2	N	cpx	50.421	0.252	2.421	11.134	0	0	0.763	0	12.845	20.758	0.728	0	99.32	0.33	0.67
DS-2	9/10p3	B	cpx	50.646	0.276	2.116	10.054	0	0	0.711	0	13.157	21.6	0.682	0.037	99.92	0.3	0.7
DS-2	9/10p4	B	cpx	51.152	0.43	1.909	10.027	0	0.004	0.671	0	13.537	21.521	0.652	0	99.9	0.29	0.71
DS-2	9/0151p1	B	opx	52.022	0.085	1.075	23.905	0	0	1.611	0	20.804	0.671	0.016	0.002	100.19	0.39	0.61
DS-2	9/0151p2	N	opx	51.372	0.072	1.099	24.008	0	0.005	1.537	0	21.223	0.677	0.027	0	100.02	0.39	0.61
DS-2	9/0250p1	B	opx	51.439	0.082	1.111	24.378	0	0	1.493	0	20.98	0.67	0.037	0	100.19	0.39	0.61
DS-2	9/0250p2	N	opx	51.238	0.054	1.375	24.265	0	0.008	1.484	0	21.35	0.789	0.04	0	100.6	0.39	0.61
DS-2	9/0349p1	B	opx	51.058	0.001	1.369	24.371	0	0.016	1.562	0	21.023	0.667	0.032	0.044	100.14	0.39	0.61
DS-2	9/0349p2	N	opx	51.639	0.085	1.158	24.42	0	0	1.495	0	21.322	0.635	0.026	0	100.78	0.39	0.61
DS-2	9/0448p1	B	opx	51.234	0.099	0.952	24.498	0	0	1.535	0	21.743	0.553	0.002	0	100.62	0.39	0.61
DS-2	9/0448p2	N	opx	51.503	0.146	1.091	24.391	0	0.001	1.553	0	20.94	0.765	0.025	0	100.42	0.4	0.6
DS-2	9/0547p1	B	opx	51.307	0.101	0.989	24.674	0	0.001	1.563	0	21.014	0.678	0.022	0.003	100.35	0.4	0.6
DS-2	9/0547p2	N	opx	51.089	0.085	1.169	24.77	0	0.005	1.555	0	20.849	0.773	0	0	100.3	0.4	0.6
DS-2	9/0646p1	B	opx	51.064	0.095	1.079	24.175	0	0.027	1.594	0	21.225	0.602	0	0.005	99.87	0.39	0.61
DS-2	9/0646p2	N	opx	51.267	0.082	1.088	24.291	0	0	1.545	0	21.191	0.753	0.019	0.013	100.25	0.39	0.61
DS-2	9/0745p1	B	opx	50.454	0.235	2.227	10.195	0	0.029	0.648	0	13.378	20.939	0.704	0.026	98.83	0.3	0.7
DS-2	9/0745p2	N	opx	50.154	0.1	2.415	10.496	0	0.01	0.692	0	13.189	20.054	0.722	0.008	97.84	0.31	0.69
DS-2	9/0844p1	B	opx	50.802	0.229	1.893	10.353	0	0	0.69	0	13.702	21.461	0.698	0	99.83	0.3	0.7
DS-2	9/0844p2	N	opx	50.102	0.143	2.303	10.896	0	0.083	0.706	0	12.986	20.493	0.712	0	98.42	0.32	0.68
DS-2	9/0943p1	B	opx	51.033	0.102	1.119	24.491	0	0.023	1.587	0	21.232	0.632	0.024	0.006	100.25	0.39	0.61

Análises de química mineral dos piroxêniros da amostra DS 8

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe	XMg
DS-82	220/22p1 N	qpx	47.82	0.059	1.289	31.37	0	0.035	1.232	0	15.933	0.777	0.021	0	98.54	0.52	0.48	
DS-82	220/22p2 B	qpx	48.488	0.101	1.09	31.038	0	0.041	1.322	0	15.67	0.684	0.012	0	98.45	0.53	0.47	
DS-82	901/02p1 N	qpx	49.303	0.14	1.107	31.499	0	0.034	1.507	0	15.749	0.766	0	0.003	100.11	0.53	0.47	
DS-82	902/01p1 N	cpx	48.835	0.422	2.871	13.791	0	0.055	0.587	0	10.701	20.865	0.418	0	98.55	0.42	0.58	
DS-82	903/03p1 N	qpx	48.833	0.181	1.208	31.188	0	0.056	1.339	0	15.568	0.856	0.002	0.01	99.24	0.53	0.47	
DS-82	904/04p1 N	cpx	49.065	0.32	2.582	14.22	0	0.108	0.605	0	10.905	20.31	0.399	0	98.51	0.42	0.58	
DS-82	905/05p1 N	qpx	48.736	0.085	1.306	31.59	0	0.074	1.263	0	15.512	0.935	0.013	0	99.51	0.53	0.47	
DS-82	905/05p2 B	qpx	49.158	0.01	1.2	32.27	0	0.016	1.414	0	15.494	0.682	0.008	0.001	100.25	0.54	0.46	
DS-82	906/06p1 B	cpx	49.351	0.277	2.163	13.273	0	0.044	0.631	0	11.08	21.135	0.379	0.014	98.35	0.4	0.6	
DS-82	906/06p2 N	cpx	49.374	0.246	2.595	13.896	0	0.086	0.626	0	10.91	21.149	0.394	0.005	99.28	0.42	0.58	
DS-82	907/08p1 N	qpx	48.174	0.077	1.427	32.158	0	0.025	1.416	0	15.355	0.89	0.022	0.004	99.55	0.54	0.46	
DS-82	907/08p2 B	qpx	48.481	0.039	1.23	31.902	0	0.033	1.396	0	15.522	0.77	0	0.007	99.38	0.54	0.46	
DS-82	908/09p1 B	cpx	49.294	0.286	2.135	13.447	0	0.065	0.549	0	11.184	21.181	0.358	0	98.49	0.4	0.6	
DS-82	908/09p2 B	cpx	49.119	0.357	2.754	14.405	0	0.079	0.638	0	10.737	20.369	0.394	0	98.92	0.43	0.57	
DS-82	909/10p1 N	qpx	48.984	0.023	1.001	31.539	0	0	1.343	0	15.745	0.783	0.011	0	99.44	0.53	0.47	
DS-82	909/10p2 B	qpx	49.285	0.118	1.176	31.132	0	0	1.32	0	15.864	0.697	0	0.015	99.61	0.52	0.48	
DS-82	910/11p1 N	cpx	49.27	0.307	2.446	14.011	0	0.058	0.642	0	11.111	20.769	0.417	0	99.03	0.41	0.59	
DS-82	910/11p2 B	cpx	49.928	0.276	2.224	13.705	0	0.024	0.663	0	11.24	20.909	0.411	0	99.38	0.41	0.59	
DS-82	911/12p1 N	qpx	49.239	0.058	1.212	30.176	0	0.055	1.215	0	15.917	0.698	0.01	0	98.58	0.52	0.48	
DS-82	911/12p2 B	qpx	49.72	0.039	1.014	30.984	0	0.053	1.068	0	16.537	0.647	0.006	0	100.07	0.51	0.49	
DS-82	970/07p1 N	qpx	49.481	0.101	0.939	30.864	0	0.031	1.474	0	15.692	0.787	0	0.006	99.38	0.52	0.48	
DS81	g10(12)p b	cpx	50.265	0.163	2.117	13.516	0	0.142	0.736	0	11.211	21.283	0.377	0	99.81	0.4	0.6	
DS81	g10(12)p n	cpx	49.837	0.278	2.476	15.172	0	0.087	0.713	0	11.031	20.488	0.413	0.003	100.5	0.44	0.56	
DS81	g2(7)p1On	qpx	48.743	0.101	0.987	31.795	0	0.093	1.513	0	16.039	0.739	0.018	0	100.03	0.53	0.47	
DS81	g2210p1 n	qpx	49.044	0.274	2.616	14.17	0	0.057	0.654	0	10.978	20.821	0.392	0	99.01	0.42	0.58	
DS81	g3(3)p1On	qpx	49.56	0.165	1.106	31.796	0	0.067	1.522	0	15.527	0.754	0	0.009	100.51	0.53	0.47	
DS81	g4(5)p1Cn	cpx	49.837	0.278	2.274	14.445	0	0.084	0.766	0	10.979	20.799	0.44	0	99.9	0.42	0.58	
DS81	g5(4)p1Cn	cpx	49.234	0.405	2.584	14.176	0	0.077	0.695	0	11.202	20.772	0.416	0.002	99.56	0.42	0.58	
DS81	g7(9)p1Cn	cpx	48.64	0.306	2.78	15.024	0	0.107	0.67	0	10.789	20.417	0.387	0.005	99.13	0.44	0.56	
DS81	g7(9)p2C b	cpx	49.272	0.293	2.161	13.753	0	0.093	0.706	0	11.139	21.158	0.388	0	98.96	0.41	0.59	
DS81	g8(10)p1 n	qpx	49.594	0.041	1.259	31.518	0	0.043	1.506	0	16.513	0.804	0.002	0.007	101.29	0.52	0.48	
DS81	g9(11)p1 n	cpx	49.755	0.198	2.174	13.842	0	0.09	0.674	0	11.251	20.948	0.409	0	99.34	0.41	0.59	
DS81	g9(11)p2 b	cpx	50.144	0.174	1.842	13.287	0	0.127	0.722	0	11.399	21.364	0.369	0	99.43	0.4	0.6	

**Análises de química mineral dos piroxênios da amostra Ds 89**

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe	XMg
dsgua89 A11/S	N	OPX	50.817	0	1.233	30.231	0	0	0.454	0	15.568	0.737	0	0	99.04	0.52	0.48	
dsgua89 A13/S	N	OPX	50.731	0.156	1.181	31.371	0	0.013	0.435	0	15.164	0.578	0	0	99.63	0.54	0.46	
dsgua89 A14/S	N	OPX	51.22	0.028	1.13	30.67	0	0.015	0.444	0	15.146	0.659	0	0	99.31	0.53	0.47	
dsgua89 A15/S	N	OPX	50.498	0.083	1.706	30.794	0	0	0.504	0	14.61	1.077	0.008	0	99.28	0.54	0.46	
dsgua89 A16/S	N	OPX	51.006	0.009	1.167	30.923	0	0.027	0.564	0	15.269	0.637	0	0	99.6	0.53	0.47	
dsgua89 A16A/S	N	OPX	50.983	0.037	1.202	31.023	0	0.018	0.488	0	15.321	0.551	0	0	99.62	0.53	0.47	
dsgua89 A17/S	N	CPX	51.914	0.282	2.41	12.71	0	0.04	0.157	0	10.269	21.328	0.414	0	99.52	0.41	0.59	
dsgua89 A18/S	N	CPX	51.785	0.292	1.994	12.788	0	0	0.095	0	10.542	21.871	0.2	0	99.57	0.4	0.6	
dsgua89 A19A	C	PrsSubCPX	51.516	0.146	2.317	13.272	0	0.014	0.213	0	10.599	21.488	0.223	0	99.79	0.41	0.59	
dsgua89 A19B	C	PrsSubCPX	51.617	0.204	2.451	13.955	0.079	0	0.204	0	10.468	21.83	0.242	0	101.05	0.43	0.57	
dsgua89 A2/S	N	OPX	50.805	0	1.535	31.03	0	0	0.417	0	14.856	1.539	0	0	100.18	0.54	0.46	
dsgua89 A20A	B	OPX	51.629	0.074	1.304	29.831	0	0.014	0.544	0	16.52	0.553	0	0	100.47	0.5	0.5	
dsgua89 A20B	C	OPX	51.088	0.175	1.492	30.744	0	0	0.601	0	15.58	0.636	0	0	100.32	0.53	0.47	
dsgua89 A21	B	OPX	50.83	0.12	1.247	30.476	0	0.009	0.527	0	15.985	0.503	0	0	99.7	0.52	0.48	
dsgua89 A22	Grao mf	CPX	51.04	0.232	2.399	13.201	0.944	0.062	0.208	0	10.582	21.33	0.354	0	100.35	0.41	0.59	
dsgua89 A23/S	N	OPX	51.05	0	1.333	30.425	0	0	0.53	0	15.497	0.464	0	0	99.3	0.52	0.48	
dsgua89 A25	B	CPX	51.611	0.263	2.343	13.058	0	0	0.27	0	10.65	21.404	0.352	0	99.95	0.41	0.59	
dsgua89 A25B	B	CPX	51.698	0.224	2.343	12.815	0	0.052	0.132	0	10.647	21.423	0.226	0	99.56	0.4	0.6	
dsgua89 A25C	B	CPX	51.651	0.165	2.452	13.708	0	0.026	0.209	0	10.615	21.544	0.226	0	100.6	0.42	0.58	
dsgua89 A25D	B	CPX	51.477	0.243	2.641	13.979	0	0	0.203	0	10.346	20.99	0.227	0	100.15	0.43	0.57	
dsgua89 A26A	C	OPX	50.363	0	1.547	32.167	0	0	0.485	0	14.273	0.899	0	0	99.73	0.56	0.44	
dsgua89 A26B	B	OPX	50.687	0	1.562	32.293	0.003	0	0.506	0	14.97	0.876	0	0	100.9	0.55	0.45	
dsgua89 A26C	B	OPX	50.81	0.129	1.493	31.289	0	0	0.502	0	15.126	0.842	0	0	100.19	0.54	0.46	
dsgua89 A27A	B	CPX	50.572	0.29	2.658	15.317	0	0.005	0.229	0	9.773	20.156	0.331	0	99.33	0.47	0.53	
dsgua89 A27B	B	CPX	50.828	0.175	2.693	14.64	0	0.002	0.26	0	9.849	20.879	0.202	0	99.53	0.45	0.55	
dsgua89 A27C	C	CPX	51.036	0.271	2.832	14.243	0	0	0.261	0	9.743	20.86	0.233	0	99.48	0.45	0.55	
dsgua89 A27D	C	CPX	50.421	0.357	3.048	16.207	0.165	0	0.237	0	9.482	20.065	0.337	0	100.32	0.49	0.51	
dsgua89 A28A	B	OPX	50.789	0.11	1.446	32.648	0	0.039	0.459	0	14.281	0.877	0	0	100.65	0.56	0.44	
dsgua89 A28B	C	OPX	50.669	0.046	1.703	31.188	0	0	0.518	0	15.217	0.738	0	0	100.08	0.54	0.46	
dsgua89 A29A	B	CPX	50.8	0.28	2.66	14.39	0	0.01	0.2	0	10.14	20.61	0.3	0	99.39	0.44	0.56	
dsgua89 A29B	C	CPX	50.61	0.36	2.82	13.9	0	0	0.2	0	9.7	20.98	0.3	0	98.87	0.45	0.55	
dsgua89 A3	Grao maf	CPX	51.556	0.117	2.32	13.849	0	0.002	0.179	0	10.56	21.26	0.388	0	100.15	0.42	0.58	
dsgua89 A30A	B	CPX	51.011	0.31	2.668	14.726	0.027	0.039	0.25	0	9.968	21.187	0.299	0	100.49	0.45	0.55	
dsgua89 A30B	B	CPX	50.793	0.281	2.623	14.673	0	0	0.211	0	10.023	21.02	0.229	0	99.85	0.45	0.55	

**Análises de química mineral dos piroxênios da amostra Ds 89 (continuação)**

dsgua89 A30C	C	CPX	50.124	0.281	3.007	14.892	0	0	0.312	0	9.719	20.48	0.284	0	99.1	0.46	0.54
dsgua89 A31/S	N	CPX	51.177	0.243	2.353	13.07	0	0	0.178	0	10.736	21.358	0.182	0	99.3	0.41	0.59
dsgua89 A32/S	N	CPX	52.06	0.22	1.85	11.07	0	0	0.17	0	11.41	22.17	0.24	0	99.19	0.35	0.65
dsgua89 A34	Grao mf	OPX	51.293	0.213	1.446	29.506	0	0.032	0.578	0	16.484	0.702	0	0	100.25	0.5	0.5
dsgua89 A35	C SubEu	CPX	50.732	0.253	2.686	13.947	0	0.014	0.298	0	10.214	21.228	0.228	0	99.6	0.43	0.57
dsgua89 A37	C Gra mf	CPX	51.193	0.408	2.692	14.485	0	0	0.173	0	10.16	20.896	0.235	0	100.24	0.44	0.56
dsgua89 A38/S	N	CPX	51.436	0.195	2.198	11.823	0	0.039	0.2	0	10.754	21.755	0.236	0	98.64	0.38	0.62
dsgua89 A39/S	N	OPX	51.466	0.018	1.242	30.788	0	0	0.435	0	16.14	0.578	0	0	100.67	0.52	0.48
dsgua89 A4	Grao mfa	CPX	52.164	0.224	2.056	12.707	0	0	0.216	0	10.98	21.86	0.328	0	100.53	0.39	0.61
dsgua89 A40/S	N	CPX	52.04	0.22	1.94	11.67	0	0	0.19	0	11.21	22.35	0.17	0	99.79	0.37	0.63
dsgua89 A41/S	N	OPX	50.708	0.018	1.25	31.007	0	0	0.46	0	15.578	0.562	0	0	99.58	0.53	0.47
dsgua89 A42/S	N	CPX	51.609	0.156	2.115	12.611	0.292	0	0.21	0	10.963	21.955	0.294	0	100.21	0.39	0.61
dsgua89 A43/S	N	OPX	50.959	0.046	1.235	30.233	0	0.006	0.401	0	15.593	0.737	0	0	99.21	0.52	0.48
dsgua89 A44/S	N	OPX	50.91	0.102	1.21	30.796	0	0.005	0.422	0	15.91	0.717	0	0	100.07	0.52	0.48
dsgua89 A45	B	CPX	50.86	0.292	2.447	13.786	0	0	0.226	0	10.355	21.35	0.257	0	99.57	0.43	0.57
dsgua89 A45A	C	CPX	50.973	0.435	2.873	15.914	0.057	0	0.246	0	9.888	20.637	0.241	0	101.26	0.47	0.53
dsgua89 A46	C Gra	CPX	50.973	0.435	2.873	15.914	0.057	0	0.246	0	9.888	20.637	0.241	0	101.26	0.47	0.53
dsgua89 A47	B	CPX	51.078	0.301	2.369	14.427	0	0	0.131	0	10.355	21.023	0.236	0	99.92	0.44	0.56
dsgua89 A47A	C	CPX	50.567	0.291	2.953	15.235	0.166	0	0.152	0	9.827	20.683	0.286	0	100.16	0.47	0.53
dsgua89 A48	B	CPX	51.049	0.389	2.608	13.903	0	0.008	0.27	0	10.131	21.813	0.216	0	100.39	0.44	0.56
dsgua89 A48A	C	CPX	50.699	0.281	2.87	14.869	0	0	0.276	0	9.762	20.883	0.297	0	99.94	0.46	0.54
dsgua89 A49	C	CPX	50.873	0.136	2.956	14.319	0.32	0.004	0.161	0	9.75	21.414	0.358	0	100.29	0.45	0.55
dsgua89 A49A	B	CPX	51.067	0.331	2.424	13.997	0	0.011	0.193	0	10.08	21.307	0.288	0	99.7	0.44	0.56
dsgua89 A49B	B	CPX	50.615	0.282	2.721	14.55	0	0	0.216	0	10.111	20.884	0.265	0	99.64	0.45	0.55
dsgua89 A50	C	OPX	50.354	0.193	1.684	33.145	0	0.037	0.526	0	13.987	0.726	0	0	100.63	0.57	0.43
dsgua89 A50A	B	OPX	50.161	0.203	1.609	32.063	0	0	0.517	0	14.623	0.718	0	0	99.89	0.55	0.45
dsgua89 A52	C	OPX	50.272	0	1.7	31.925	0	0	0.498	0	13.906	1.521	0	0	99.82	0.56	0.44
dsgua89 A52A	B	OPX	50.657	0.12	1.45	31.846	0	0.029	0.553	0	14.789	0.8	0	0	100.24	0.55	0.45
dsgua89 A53/S	N	CPX	52.206	0.382	2.082	11.568	0	0.031	0.123	0	10.871	21.95	0.254	0	99.47	0.37	0.63
dsgua89 A54/S	N	CPX	52.197	0.186	1.918	12.248	0	0.012	0.148	0	11.407	22.118	0.155	0	100.39	0.38	0.62
dsgua89 A55/S	N	OPX	51.498	0.11	1.226	29.976	0	0	0.466	0	15.763	0.749	0	0	99.79	0.52	0.48
dsgua89 A56/S	N	OPX	51.521	0.083	1.279	30.19	0	0	0.433	0	15.931	0.552	0	0	99.99	0.52	0.48
dsgua89 A57	C	CPX	51.037	0.33	2.919	15.451	0	0.014	0.285	0	9.691	19.76	0.2	0	99.69	0.47	0.53
dsgua89 A57A	B	CPX	51.315	0.165	2.492	14.267	0	0.024	0.279	0	10.111	21.206	0.273	0	100.13	0.44	0.56
dsgua89 A58	C	OPX	50.547	0.211	1.613	32.964	0	0	0.476	0	14.636	0.62	0	0	101.07	0.56	0.44
dsgua89 A58A	B	OPX	50.628	0	1.424	32.353	0	0	0.495	0	14.384	0.824	0	0	100.11	0.56	0.44
dsgua89 A59	C	OPX	50.39	0.202	1.607	33.411	0	0	0.488	0	13.733	0.957	0	0	100.79	0.58	0.42
dsgua89 A59A	B	OPX	50.457	0.055	1.69	32.776	0	0.001	0.454	0	13.909	0.765	0	0	100.11	0.57	0.43
dsgua89 A6/S	N	CPX	51.98	0.32	2.02	12.33	0	0	0.23	0	10.77	22	0.24	0	99.89	0.61	0.39
dsgua89 A7/S	N	CPX	51.46	0.26	2.05	12.35	0	0.02	0.16	0	10.98	21.74	0.24	0	99.26	0.61	0.39

**Análises de química mineral dos piroxênios da amostra Ds 9**

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	XFe	XMg	
DS91	g10(10)1 n		opx	50.257	0.196	2.297	24.323	0	0.05	0.65	0	20.938	0.682	0.021	0.005	99.42	0.39	0.61
DS91	g10(10)2 b		opx	50.951	0.088	1.747	24.175	0	0.077	0.633	0	21.052	0.638	0.017	0	99.38	0.39	0.61
DS91	g11(11)1 n		cpx	49.278	0.524	3.831	10.472	0	0.165	0.205	0	12.109	20.887	0.795	0.006	98.27	0.33	0.67
DS91	g11(11)2 b		cpx	49.428	0.393	3.157	9.606	0	0.09	0.27	0	12.82	21.7	0.698	0	98.16	0.3	0.7
DS91	g11(11)3 b		cpx	49.961	0.249	2.923	9.206	0	0.114	0.244	0	13.112	21.605	0.777	0.009	98.2	0.28	0.72
DS91	g12(12)1 n		opx	50.541	0.178	2.096	24.627	0	0.036	0.532	0	21.179	0.787	0.035	0	100.01	0.39	0.61
DS91	g12(12)2 b		opx	50.911	0.121	1.573	24.36	0	0.044	0.612	0	21.116	0.59	0.001	0.001	99.33	0.39	0.61
DS91	g13(13)1 n		cpx	49.772	0.502	3.663	10.249	0	0.15	0.259	0	12.467	21.02	0.796	0	98.83	0.32	0.68
DS91	g13(13)2 b		cpx	49.778	0.399	3.391	10.421	0	0.083	0.316	0	12.783	20.946	0.776	0.006	98.9	0.31	0.69
DS91	g14(14)1 n		cpx	49.219	0.464	3.741	10.456	0	0.121	0.287	0	12.481	20.594	0.832	0.008	98.2	0.32	0.68
DS91	g14(14)2 b		cpx	50.396	0.267	3.132	9.234	0	0.213	0.21	0	13.157	21.983	0.622	0.014	99.23	0.28	0.72
DS91	g15(15)1 n		cpx	49.263	0.465	3.926	11.459	0	0.141	0.33	0	12.495	20.26	0.814	0.001	98.92	0.34	0.66
DS91	g15(15)2 b		cpx	49.591	0.322	3.202	9.719	0	0.137	0.251	0	12.65	21.544	0.781	0.009	98.21	0.3	0.7
DS91	g44(4)p10 n		opx	50.089	0.123	2.234	24.11	0	0.134	0.558	0	20.993	0.695	0.018	0	98.95	0.39	0.61
DS91	g44(4)p20 b		opx	51.022	0.054	1.806	24.266	0	0.025	0.55	0	21.194	0.49	0.004	0.011	99.42	0.39	0.61
DS91	g55(5)p10 n		opx	50.913	0.093	1.597	23.946	0	0.093	0.575	0	21.482	0.549	0.016	0	99.26	0.38	0.62

**Análises de química mineral dos piroxênios da amostra UB 52**

Sample	Analysis	Location	Mineral	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	NiO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
UB52	c4p12		opx	48.411	0.052	0.633	32.854	0	0.001	0.947	0	4.455	12.652	0.211	0.001	100.22
UB52	c4p13		opx	47.919	0.08	0.297	41.448	0	0	1.19	0	4.762	4.23	0.035	0.005	99.97
UB52	c4p7		opx	47.603	0.095	0.236	45.046	0	0.007	1.324	0	4.925	0.945	0.017	0.005	100.20
UB52	c6p1		opx	47.051	0.034	0.174	45.301	0	0	1.354	0	4.628	0.826	0.009	0.002	99.38
UB52	c6p2		opx	47.435	0.099	0.204	44.648	0	0	1.322	0	4.64	0.794	0.013	0.006	99.16
UB52	c6p3		opx	47.298	0.03	0.215	44.842	0	0	1.444	0	4.67	0.728	0	0.004	99.23
UB52	c6p4		opx	47.33	0.144	0.216	44.987	0	0	1.345	0	4.78	1.036	0.012	0.001	99.85
UB52	c6p5		opx	47.301	0.119	0.243	44.931	0	0	1.3	0	4.709	0.938	0.016	0.008	99.57
UB52	c8p1		opx	47.36	0.157	0.281	44.747	0	0	1.302	0	4.717	0.78	0.005	0.002	99.35
UB52	c8p2		opx	46.622	0.066	0.219	45.062	0	0	1.361	0	4.714	0.707	0.021	0.041	98.81
UB52	c8p3		opx	49.466	0.013	0.72	24.49	0	0	0.626	0	4.217	19.759	0.292	0.008	99.59
UB52	c8p5		opx	49.377	0.163	0.505	24.635	0	0	0.641	0	4.354	19.582	0.278	0.025	99.56