



**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Óscar Silvío Marques de Almeida Gama

**Vestígios de *Mingling* e *Bubbling*  
na Distribuição Espacial de Pegmatitos  
Intragráníticos Variscos  
- Modelo Genético Conceptual**





**Universidade do Minho**

**Escola de Ciências**

Óscar Sílvio Marques de Almeida Gama

**Vestígios de *Mingling* e *Bubbling*  
na Distribuição Espacial de  
Pegmatitos Intragraníticos Variscos  
- Modelo Genético Conceptual**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Geociências

Ramo: Valorização de Recursos Geológicos

Trabalho realizado sob a orientação do  
Professor Doutor Carlos Augusto Alves Leal Gomes

Julho 2021

## DECLARAÇÃO

**Nome:** Óscar Silvío Marques de Almeida Gama

**Título da Dissertação:** Vestígios de *Mingling* e *Bubbling* na Distribuição Espacial de Pegmatitos Intragráníticos Variscos – Modelo Genético Conceptual

**Orientador:** Professor Doutor Carlos Augusto Alves Leal Gomes

**Ano de Conclusão:** 2021

**Designação do Mestrado:** Geociências

**Ramo do Mestrado:** Valorização de Recursos Geológicos

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos. Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada. Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

### Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-Não Comercial-Sem Derivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Professor Carlos Leal Gomes o tema e a orientação da dissertação, bem como a revisão do conteúdo da monografia.

Agradeço aos Professores António Costa e Maria João Nicolau o tempo que me concederam para concluir a dissertação.

Agradeço ao Professor Emérito Frank Spera, o mentor do simulador usado neste trabalho, o esclarecimento das dúvidas colocadas, sempre prontamente respondidas.

Agradeço ao meu colega Frederico a sua amizade e colaboração nos trabalhos realizados durante o período letivo do mestrado.

## **DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE**

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

# VESTÍGIOS DE *MINGLING* E *BUBBLING* NA DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE PEGMATITOS INTRAGRANÍTICOS VARISCOS - MODELO GENÉTICO CONCEPTUAL

## RESUMO

Tem-se assistido nos últimos tempos a um esforço de investigação teórica e experimental por parte dos geoquímicos sobre a génese, a mobilização e a mineralização dos corpos de aplito-pegmatitos graníticos. As fontes magmáticas que originam estes corpos são ainda um assunto de intenso debate, nomeadamente as dos pegmatitos intragraníticos, os quais estão geralmente relacionados com os magmas híbridos em corredores de mistura. Estes corredores estão alinhados com os limites dos granitos e com as zonas de cisalhamento, as quais, por vezes, estão incluídas nas principais zonas de sutura em episódios Variscos e/ou em estruturas mega-escalares de carreamento.

Nesses corredores podem ocorrer fenómenos magmáticos de *mixing*, *mingling* e *unmixing*. Enquanto no *mingling*, o grau de mistura magmática é incipiente, no *mixing* há uma miscigenação dos magmas mais apurada, podendo eventualmente ser completa. Por sua vez, a imiscibilidade (*unmixing*) de fluidos, nas porções magmáticas mais descomprimidas, pode originar bolhas de fluidos (*bubbling*). Os líquidos, fluidos, geles e *mushes* gerados nesses fenómenos podem interagir e evoluir até produzirem volumes significativos de líquidos e/ou fluidos de viscosidades baixas, os quais se poderão diferenciar posteriormente nas fraturas e cavidades das cúpulas graníticas, gerando pegmatitos.

O objetivo principal desta dissertação é avaliar se a mistura de dois magmas, com composições químicas contrastantes, acompanhada de cristalização fracionada, pode produzir um magma pegmatítico. Para tal, usou-se um simulador computacional termodinâmico para estudar a evolução geoquímica do líquido da mistura. Avaliou-se também a influência na tendência pegmatóide do carácter máfico ou félsico da recarga magmática, o efeito do momento térmico a que esta ocorre, e a evolução das concentrações no líquido de dois voláteis considerados importantes para a génese dos pegmatitos. Aplicando uma metodologia analítica original, baseada em cromogramas, métricas e classificações específicas, os resultados revelam indícios discretos que sugerem que a hipótese em avaliação pode ser válida e, por conseguinte, merecedora de estudos mais aprofundados.

À luz dos resultados obtidos, propõe-se um modelo genético que aponta o *mixing* e o *unmixing* como processos precursores dos corpos pegmatíticos resultantes da fracionamento *in situ*.

**Palavras-chave:** *bubbling*, *mingling*, *mixing*, pegmatito, simulação

# ***MINGLING AND BUBBLING TRACKS AS GUIDING PATHWAYS FOR VARISCAN INNER-GRANITE PEGMATITES EMPLACEMENT – CONCEPTUAL GENETIC MODEL***

## **ABSTRACT**

The recent years have assisted an effort of theoretical and experimental research by the geochemists concerning the genesis, mobilization and mineralization of granitic aplitepegmatite bodies. The magma sources of these bodies are still a matter of intense debate, specially the inner granite pegmatites, which in general are related to hybrid magmas, in mixing corridors aligned with granite boundaries and superimposed shear zones, which are included in major Variscan suture zones and/or overthrust megascalar structures.

Magmatic phenomena of mixing, mingling, and unmixing may occur in those corridors. While in the mingling, the degree of magmatic mixture is incipient, in the mixing there is a more refined miscegenation of magmas, which eventually may be complete. In turn, the unmixing of fluids in the more decompressed magmatic sections can lead to bubbling phenomena. The liquids, fluids, gels and mushes generated in such magmatic processes may interact and evolve, producing eventually significant volumes of liquids and/or fluids with low viscosity, which can later differentiate in fractures and cavities of the granite cupolas, thereby generating pegmatites.

The main objective of this dissertation is to evaluate whether the mixture of two magmas, with contrasting chemical compositions, accompanied by fractional crystallization, may produce a pegmatitic magma. For this goal, a thermodynamic computational simulator was used to study the geochemical evolution of the residual liquid of the mixture. The influence on the pegmatoid tendency of the mafic or felsic character of the magmatic recharge, the effect of the thermal moment at which the recharge occurs, and the concentration evolution in the residual liquid of two important volatiles for the genesis of pegmatites were also evaluated. Applying an original analytical methodology, based on chromograms, and specific metrics and classifications, the results reveal discrete evidence suggesting that the hypothesis under evaluation may be valid and, consequently, deserving further studies.

In light of the obtained results, it is proposed a genetic model that points the mixing and unmixing as precursors to the large pegmatite bodies formed by *in situ* fractionation.

**Keywords:** bubbling, mingling, mixing, pegmatite, simulation

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Contexto	2
1.2	Motivação e Objetivos	3
1.3	Contribuições	4
1.4	Estrutura da Dissertação	4
<b>2</b>	<b>Considerações Magmáticas</b>	<b>6</b>
2.1	Magma	7
2.2	Difusão no Magma	11
2.3	Processos de Diferenciação Magmática	13
<b>3</b>	<b>Considerações Geoquímicas</b>	<b>18</b>
3.1	Elementos Maiores, Menores e Traço	19
3.2	Coefficientes de Distribuição	19
3.2.1	Coefficiente de Distribuição Global	23
3.3	Elementos Incompatíveis	24
3.4	Voláteis e Fluxantes	25
3.5	Substâncias Mineralizadoras	27
3.6	Comportamento Geoquímico dos Elementos	28
<b>4</b>	<b>Granitóides e Pegmatitos</b>	<b>33</b>
4.1	Granitóides	34
4.1.1	Classificação dos Granitóides	35
4.1.2	Gênese dos Granitóides	37
4.2	Pegmatitos Graníticos	38
4.2.1	Classificação dos Pegmatitos	39
4.2.2	Gênese dos Pegmatitos	41
4.2.3	Modelos Anatéticos e Hidrotermais	45
4.2.4	Zonalidade em Pegmatitos	46
4.2.5	Mineralogia	47
4.3	Equivalentes Vulcânicos de Pegmatitos Graníticos	48

<b>5</b>	<b>Fenómenos de Mistura Magmática .....</b>	<b>50</b>
<b>5.1</b>	<b><i>Mingling, Mixing e Bubbling</i>.....</b>	<b>51</b>
5.1.1	Hibridização .....	52
5.1.2	<i>Mingling</i> .....	53
5.1.3	<i>Mixing</i> .....	55
5.1.4	<i>Bubbling</i> .....	58
<b>5.2</b>	<b>Evolução do Magma num Corredor de Mistura.....</b>	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>Modelos dos Processos Ígneos.....</b>	<b>63</b>
<b>6.1</b>	<b>Hibridização Magmática .....</b>	<b>64</b>
<b>6.2</b>	<b>Cristalização Fracionada .....</b>	<b>65</b>
<b>6.3</b>	<b>Assimilação Magmática .....</b>	<b>67</b>
6.3.1	Fusão Parcial Contínua.....	68
6.3.2	Fusão Parcial Fracionada .....	70
<b>6.4</b>	<b>Cristalização em Equilíbrio .....</b>	<b>70</b>
<b>6.5</b>	<b>Cristalização Fracionada e Assimilação .....</b>	<b>71</b>
6.5.1	Cristalização Fracionada e Assimilação Combinada .....	71
6.5.2	Cristalização Fracionada e Assimilação Desacoplada .....	72
<b>6.6</b>	<b>Cristalização <i>in Situ</i>.....</b>	<b>72</b>
<b>6.7</b>	<b>Imiscibilidade Magmática .....</b>	<b>73</b>
<b>6.8</b>	<b>Métodos e Equações Auxiliares .....</b>	<b>74</b>
6.8.1	Métodos de Regressão Linear .....	74
6.8.2	Equilíbrio de Massas entre Sólidos e Líquidos.....	74
<b>7</b>	<b>Hipótese a Testar e Plataforma de Simulação .....</b>	<b>76</b>
<b>7.1</b>	<b>Hipótese .....</b>	<b>77</b>
<b>7.2</b>	<b>Metodologia Adotada .....</b>	<b>77</b>
<b>7.3</b>	<b>Considerações Termodinâmicas.....</b>	<b>78</b>
<b>7.4</b>	<b>Ferramentas de Simulação.....</b>	<b>79</b>
<b>7.5</b>	<b>Simulador MCS.....</b>	<b>80</b>
<b>7.6</b>	<b>Aspetos da Modelação Termodinâmica .....</b>	<b>82</b>
<b>8</b>	<b>Parametrização, Testes Funcionais e Metodologia Analítica .....</b>	<b>84</b>
<b>8.1</b>	<b>Parametrização .....</b>	<b>85</b>
8.1.1	Condições Iniciais de Simulação .....	85

8.1.2	Quimismo .....	86
8.1.3	Pressupostos.....	88
8.1.4	Coeficientes de Partição e Densidades Relativas.....	90
<b>8.2</b>	<b>Testes Funcionais .....</b>	<b>91</b>
8.2.1	Moda e Norma .....	92
8.2.2	Método Aplicado .....	92
8.2.3	Diorito Biotítico .....	93
8.2.4	Gabro Biotítico.....	95
8.2.5	Aplogranito.....	97
<b>8.3</b>	<b>Metodologia Analítica .....</b>	<b>99</b>
8.3.1	Cromograma .....	99
8.3.2	Métricas de Avaliação do Grau de Aproximação .....	102
8.3.3	Classificação do Grau de Aproximação.....	104
<b>9</b>	<b>Simulação de Misturas Magmáticas.....</b>	<b>107</b>
<b>9.1</b>	<b>Simulação de Magmas Híbridos .....</b>	<b>108</b>
<b>9.2</b>	<b>Efeito do Carácter Máfico e Félsico da Recarga .....</b>	<b>113</b>
<b>9.3</b>	<b>Efeito do Momento Térmico da Recarga.....</b>	<b>116</b>
<b>9.4</b>	<b>Fatores de Enriquecimento do Lítio e Flúor .....</b>	<b>117</b>
<b>10</b>	<b>Conclusão .....</b>	<b>120</b>
<b>10.1</b>	<b>Modelo Genético de Diferenciados Pegmatíticos .....</b>	<b>122</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>123</b>
	<b>Apêndice 1 .....</b>	<b>140</b>
	<b>Apêndice 2 .....</b>	<b>143</b>
	<b>Apêndice 3 .....</b>	<b>145</b>
	<b>Apêndice 4 .....</b>	<b>147</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 – Representação esquemática do zonamento regional de pegmatitos. ....	47
Figura 4.2 – Macusanito oriundo da região de Macusani, Província de Carabaya, Puno, no Peru. ....	49
Figura 5.1 – Rocha com evidências de processos de <i>mixing</i> e <i>mingling</i> , num corredor magmático da região de Ponte da Barca.....	52
Figura 5.2 – Enxame de encraves num corredor de <i>mingling</i> , na região de Lousadela (V. N. Paiva). ..	55
Figura 5.3 – Sequência de fenómenos de <i>mixing</i> , <i>mingling</i> e <i>bubbling</i> num corredor magmático.....	60
Figura 5.4 – Bolhas pegmatíticas num afloramento da região de Ferreira de Aves (Sátão) .....	60
Figura 8.1 – Rácio entre os teores dos óxidos: <i>a</i> ) do aplogranito e do macusanito; e <i>b</i> ) do diorito biotítico e do macusanito. ....	88
Figura 8.2 – Composições mineralógicas normativa (em volume) e modal do diorito biotítico.. .....	94
Figura 8.3 – Composições mineralógicas normativa (em volume) e modal do gabro biotítico. ....	96
Figura 8.4 – Composição normativa (em volume) e composição modal do aplogranito.. .....	97
Figura 8.5 – Evolução, no diagrama TAS, do líquido aplogranítico a partir da temperatura $T_0$ . Posição do macusanito assinalada com o ponto azul. ....	98
Figura 8.6 – Cromograma da evolução do líquido aplogranítico. Códigos de cores da temperatura e do desvio relativo. ....	100
Figura 8.7 – IA e POVL obtidos para o líquido aplogranítico. ....	104

Figura 9.1 – Cromogramas da mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 g de líquido diorítico biotítico.....	110
Figura 9.2 – Gráficos do IA (esq.) e POVL (dir.) para a mistura de 100 g de líquido aplogranítico com {2, 5, 10, 20} e {30, 40, 50, 60} gramas de líquido diorítico biotítico.....	111
Figura 9.3 – Evolução da massa do líquido magmático com o arrefecimento, para 0 a 60 g de líquido diorítico biotítico adicionado a 100 g de líquido aplogranítico.....	111
Figura 9.4 – Massa de fluido (água), em gramas, obtida no final das simulações realizadas com 2 a 60 g de líquido diorítico biotítico misturado com 100 g de líquido aplogranítico. ....	112
Figura 9.5 – Gráficos do IA (esq.) e POVL (dir.) para a mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 2, 5, 10 e 20 g de líquido granítico, granodiorítico, diorítico e gábrico biotíticos .....	114
Figura 9.6 – Gráficos do IA (esq.) e POVL (dir.) para a mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 30, 40, 50 e 60 g de líquido granítico, granodiorítico, diorítico e gábrico biotíticos.. ....	115
Figura 9.7 – Gráficos do IA e POVL para a mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 0 a 60 g de líquido diorítico biotítico, injetados quando o líquido aplogranítico atinge 900 °C e 800 °C. ....	117
Figura 9.8 – Fatores de enriquecimento obtidos para o lítio e flúor, a cerca de 725 °C, para as massas indicadas de líquido diorítico biotítico adicionadas a 100 g de líquido aplogranítico. ....	118
Figura 9.9 – a) Fatores de enriquecimento para o lítio e flúor ao longo do arrefecimento da mistura, após adição de 40 g de líquido diorítico biotítico a 100 g de líquido aplogranítico. b) Massa do líquido (em gramas) ao longo do arrefecimento.....	119
Figura 9.10 – Evolução do fator de enriquecimento com o arrefecimento magmático para o lítio (Li) e flúor (F), para diferentes recargas de líquido diorítico biotítico.....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 8.1 – Condições iniciais da simulação. ....	86
Tabela 8.2 – Composições químicas obtidas por análise laboratorial do gabro, diorito, granodiorito e granito biotíticos, do macusanito e aplogranito, e as respetivas composições normalizadas a 100%. ..	87
Tabela 8.3 – Coeficientes de partição entre os minerais e o líquido ( $K_{sm}$ ) e entre os minerais e o fluido ( $K_{sf}$ ), para o lítio e flúor ( $K_{sf} = K_{sm}$ ). Densidade relativa (DR) dos minerais.....	91
Tabela 8.4 – Critérios classificativos do grau de aproximação.....	105
Tabela 9.1 – Situações em que ocorreram as aproximações não consideradas fracas no decurso da diferenciação do líquido aplogranítico misturado com o líquido diorítico biotítico. ....	109
Tabela 9.2 – Situações em que ocorreram as aproximações não consideradas fracas no decurso da diferenciação do líquido aplogranítico misturado com o líquido da recarga, e também sem mistura.	116

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

AFC	<i>Assimilation, Fractional Crystallization</i>
<i>apud</i>	citado por
ASI	<i>Aluminium Saturation Index</i>
<i>cf.</i>	<i>confer</i> (compare, consulte)
CIPW	Cross, Iddings, Pirsson, Washington
COH	Carbono – Oxigénio – Hidrogénio
DR	Densidade Relativa
<i>e.g.</i>	<i>exempli gratia</i> (por exemplo)
<i>et al.</i>	<i>et alia</i> (e outros)
FC	<i>Fractional Crystallization</i>
FCA	<i>Fractional Crystallization, Assimilation</i>
FE	Fator de Enriquecimento
FMQ	Faialite – Magnetite – Quartzo
GERM	<i>Geochemical Earth Reference Model</i>
HFSE	<i>High Field Strength Element</i>
HM	Hematite – Magnetite
HREE	<i>Heavy Rare Earth Element</i>
IA	Índice de Aproximação
<i>i.e.</i>	<i>id est</i> (isto é)
IMA	<i>International Mineralogical Association</i>
IUGS	<i>International Union of Geological Sciences</i>
IW	<i>Iron – Wustite</i>
LCT	Lítio – Césio – Tântalo
LILE	<i>Large Ion Lithophile Elements</i>
LOI	<i>Lost on Ignition</i>
LREE	<i>Light Rare Earth Element</i>
MCS	<i>Magma Chamber Simulator</i>
MORB	<i>Middle Ocean Ridge Basalt</i>
NNO	Níquel – Níquel – Óxido
NYF	Nióbio – Ítrio (Y) – Flúor

POVL	Percentagem de Óxidos a Verde na Linha
pp.	páginas
QAPF	Quartzo – feldspato Alcalino – Plagioclase – Feldspatóide
RAFC	<i>Recharge, Assimilation, Fractional Crystallization</i>
REE	<i>Rare Earth Element</i>
TAS	<i>Total Alkali versus Silica</i>
vd.	<i>vide</i> (veja)

## **ABREVIATURAS DE MINERAIS** (cf. Whitney e Evans (2010), exceto \* )

Amp	anfíbola
Ap	apatite
Aug	augite
Bt	biotite
Chl	clorite
Cpx	clinopiroxena
Crd	cordierite
Ep	epídoto
Fsp	feldspato alcalino
Hbl	horneblenda
Ol	olivina
Opx	ortopiroxena
Ox	óxidos rhm*
Pl	plagioclase
Qz	quartzo
Sil	sillimanite
Spl	espinela
Spn	esfena (titanite)

# **1 INTRODUÇÃO**

Neste capítulo introdutório apresenta-se o contexto em que se insere este trabalho, bem como a motivação e os objetivos que se pretendem alcançar, as contribuições mais relevantes desta dissertação e a sua estrutura geral.

## 1.1 CONTEXTO

Nos últimos anos tem-se assistido a um esforço de investigação teórica e experimental direcionada para os corpos aplito-pegmatíticos graníticos, a fim de se entender a sua génese. Procura-se essencialmente compreender a mobilidade dos magmas parentais, a geração de corpos pegmatíticos internamente estruturados e a existência de mineralizações no interior desses corpos. A importância dos pegmatitos para a indústria mundial é enorme, uma vez que são as principais fontes de metais críticos (Linnen *et al.*, 2012), gemas (Simmons *et al.*, 2012) e minerais industriais (Glover *et al.*, 2012).

As fontes do magma pegmatítico continuam a ser um assunto de intenso debate entre os geoquímicos. No entanto, parece já ser consensual que as famílias de pegmatitos especializados e mineralizados em lítio, cério e tântalo estão relacionadas com a evolução residual dos líquidos graníticos de origem primitiva e metassedimentar. Por seu lado, os pegmatitos especializados e mineralizados em nióbio, ítrio e flúor estão relacionadas com os granitos de origem ígnea (mantélica) mais recentes e também com a primeira evolução dos leucossomas enriquecidos em alumina nos contextos migmatíticos, antecedendo assim a diferenciação principal da Cintura Pegmatítica Centro-Ibérica (Gomes, 1994).

Menos atenção tem vindo a ser prestada aos pegmatitos intragraníticos. Estes estão geralmente relacionados com os magmas híbridos por miscigenação em corredores de mistura alinhados com os limites dos granitos e com as zonas de cisalhamento que controlam a sua implantação, as quais estão por vezes incluídas nas principais zonas de sutura com mobilidade em episódios Variscos e/ou em estruturas mega-escalares de carreamento. Hipoteticamente, surgem desta forma os canais de injeção (corredores), que podem alojar misturas magmáticas de origem profunda, propiciadoras de trocas de componentes químicos característicos de cada especialização, sendo especialmente propícios à transferência e concentração de elementos compatíveis com as frações de magma mais evoluídas.

Por vezes, numa fase paroxísmica, caracterizada por uma intensificação de injeções magmáticas súbitas, ocorre a imiscibilidade de fluidos e até mesmo a desgaseificação nas porções magmáticas mais fracionadas, podendo mesmo gerar erupções vulcânicas. De facto, admite-se comumente que a

intrusão de um magma máfico no seio de um magma mais silícico é capaz de desencadear erupções (Patwardhan e Marsh, 2011).

Nas misturas magmáticas podem ocorrer fenómenos de *mixing* e *mingling*. Enquanto no *mingling*, o grau de mistura é incipiente, podendo identificar-se no terreno partes individuais resultantes da consolidação dos magmas parentais, no *mixing*, há uma miscigenação dos magmas mais apurada, que dificulta a identificação da natureza dos magmas parentais. Esta miscigenação pode eventualmente ser completa, perdendo-se então totalmente o registo químico e físico dos magmas parentais. Dias *et al.* (2013a, 2013b) debruçaram-se sobre os fenómenos de *mixing*, *mingling* e de imiscibilidade de fluidos, analisando testemunhos estruturais localizados nos limites dos plutões e dos corredores magmáticos.

Nas imediações dos corredores de mistura observa-se frequentemente a presença de pegmatitos, pelo que é de admitir que a génese destes corpos esteja relacionada com fenómenos de mistura magmática. De facto, estes corredores, evidenciados no terreno pelos feixes de enclaves, estão muitas vezes em continuidade com enxames de pegmatitos intragraníticos.

Refira-se que Portugal é um local privilegiado para estudar os pegmatitos intragraníticos, como atestam os campos pegmatíticos de Ponte da Barca – Terras do Bouro e de Sátão – Aguiar da Beira (Gomes e Dias, 2018).

## 1.2 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A realização deste trabalho foi motivada pela busca duma resposta à seguinte questão: Poderá a mistura entre dois magmas, com composições químicas contrastantes, originar um outro de natureza pegmatóide?

Lançado este desafio, o presente trabalho pretende explicar, com fundamento analítico, a influência do *mixing* na geração de diferenciados propícios à formação de pegmatitos. Procura-se, assim, contribuir para a clarificação dos modelos que exploram o *mixing*, o *mingling* e o *bubbling* como processos precursores e indicadores de localização dos corpos pegmatíticos intragraníticos resultantes da fracionamento *in situ*.

## 1.3 CONTRIBUIÇÕES

Indica-se seguidamente as principais contribuições resultantes do presente trabalho.

i) Realização de testes funcionais ao simulador MCS, a fim de avaliar a sua adequabilidade para a realização do presente trabalho (e de outros análogos).

ii) Desenvolvimento de uma metodologia analítica, que o autor julga inovadora, para avaliar o grau de aproximação da composição química de um magma a uma outra de referência, e proposta de uma classificação para definir o grau dessa aproximação.

iii) Apresentação e discussão dos resultados obtidos nas simulações de misturas magmáticas, no sentido de se procurar obter um magma pegmatítico.

iv) Apresentação de um modelo genético de diferenciados pegmatíticos baseado em processos de *mixing* e *unmixing*, formulado à luz dos resultados obtidos.

## 1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A parte restante desta dissertação encontra-se organizada da seguinte maneira.

O Capítulo 2 apresenta uma série de considerações relativas ao magma, incluindo os aspetos relacionados com a difusividade no magma e os processos de diferenciação magmática.

O Capítulo 3 apresenta um conjunto de conceitos geoquímicos relevantes para este trabalho.

O Capítulo 4 aborda os granitóides e os pegmatitos, e apresenta equivalentes vulcânicos dos pegmatitos graníticos.

O Capítulo 5 discute os fenómenos de mistura magmática, nomeadamente o *mixing*, *mingling*, hibridização e *bubbling*, e encerra abordando a evolução do magma num corredor de mistura

O Capítulo 6 apresenta os modelos matemáticos clássicos que traduzem a forma como a concentração de um elemento evolui ao longo dos diferentes processo ígneos.

O Capítulo 7 apresenta uma hipótese para a gênese de diferenciados pegmatóides, bem como a plataforma computacional de simulação usada neste trabalho para averiguar a validade da hipótese.

O Capítulo 8 indica a parametrização usada nos testes, incluindo as composições químicas dos materiais usados, e apresenta um conjunto de testes funcionais realizados ao simulador. Introduz também a metodologia analítica adotada, baseada em cromogramas e métricas específicas, e propõe uma classificação para o grau de aproximação do quimismo de uma mistura magmática a uma outra de referência.

O Capítulo 9 apresenta os testes e os resultados obtidos resultantes da mistura de dois magmas com características químicas distintas. Avalia-se a influência na tendência pegmatóide do carácter máfico ou félsico da recarga magmática e do momento térmico a que esta ocorre. Estuda-se também a evolução das concentrações no líquido de dois voláteis considerados importantes para a gênese dos pegmatitos: o lítio e o flúor.

O Capítulo 10 encerra a dissertação, apresentando as principais conclusões retiradas da análise dos resultados dos testes e, com base nelas, apresenta um possível modelo genético de diferenciados pegmatíticos baseado em processos de *mixing* e *unmixing*.

# **2 CONSIDERAÇÕES MAGMÁTICAS**

Este capítulo apresenta vários aspetos relativos ao magma, cuja noção nem sempre foi consensual entre os geólogos (Chappel, 1997). Apresenta também, de forma sucinta, os processos considerados importantes na evolução dum corpo magmático, nomeadamente os processos envolvidos na difusão das espécies no magma e na diferenciação magmática

## 2.1 MAGMA

O magma, palavra de origem grega (*μάγμα*) que significa unguento espesso (Liddell e Scott, 1940), é basicamente uma massa viscosa constituída por matéria sólida, líquida e gasosa. Os magmas dos sistemas geológicos conhecidos formam-se na crosta e no manto superior da Terra, e são constituídos por silicatos, carbonatos e sulfuretos fundidos, gases e fluidos de composição química variada, bem como cristais e xenólitos em suspensão.

Os magmas silicatados são de longe os mais comuns na Terra (Allaby e Allaby, 2003), embora também existam magmas carbonatados, que por cristalização dão origem aos carbonatitos, como acontece atualmente no vulcão Ol Doinyo Lengai, na Tanzânia, magmas nefelínicos e magmas sulfuretados, como provam os depósitos minerais de sulfuretos maciços vulcanogénicos ou os depósitos liquidomagmáticos de sulfuretos. Conhecem-se também magmas básicos com teores importantes de fósforo (2 a 3%, em peso, de  $P_2O_5$ ) (Leeman *et al.*, 1976). Os magmas silicatados são de composição variada, desde os basálticos aos riolíticos, passando pelos andesíticos e nefelínicos (*e.g.*, vulcão Nyiragongo, no Congo). A maioria dos magmas forma-se entre cinquenta e duzentos quilómetros de profundidade, embora haja magmas gerados a profundidades maiores, como os kimberlíticos (Jerram, 2011).

A densidade, a viscosidade e os voláteis dissolvidos são propriedades físico-químicas importantes no controlo do comportamento do magma, para além da temperatura, da pressão e do teor de sílica. A temperatura de extrusão dos magmas silicatados está tipicamente compreendida entre 600 e 1200 °C, sendo muito poucos os que atualmente conseguem atingir a superfície terrestre com uma temperatura superior a 1260 °C. De facto, as lavas basálticas têm tipicamente temperaturas compreendidas entre 800 e 1200 °C, e as riolíticas entre 600 e 700 °C (Larsen, 1929). Porém, alguns magmas bastante raros podem chegar à superfície com temperaturas bem superiores, nomeadamente os de composição komatítica (McKenzie e Bickle, 1988). Estes magmas podem apresentar temperaturas de erupção de

1580 °C, implicando que as suas fontes mantélicas devam estar a cerca de 2200°C e à pressão de 18 GPa (Nisbet *et al.*, 1993). Por sua vez, as lavas carbonatíticas apresentam temperaturas da ordem de 500 °C (Krafft e Keller, 1989).

Os magmas com temperaturas da ordem de 1200 °C contêm uma mistura desordenada de tetraedros silicatados, aos quais estão ligados os catiões (*e.g.*,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ). Por exemplo, alguns estudos experimentais sugerem que nos magmas com excesso de alumínio, o fósforo pode combinar-se com o alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) para formar complexos de aluminofosfato (Toplis *et al.*, 1994). Nos magmas existem também radicais livres (*e.g.*,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^-$ ) aos quais se poderão ligar os catiões. Nos magmas com temperaturas superiores a 1300 °C, as reações entre os metais e os líquidos silicatados são raras, ou mesmo inexistentes, atingindo-se o equilíbrio químico quase instantaneamente na vizinhança imediata das interfaces onde os silicatos e os metais se contactam. Assim, as taxas de reação globais são controladas pelos equilíbrios de interface, e também pelos processos de convecção e difusão nos compartimentos magmáticos onde o movimento dos reagentes e dos produtos é mais lento (Fincham e Richardson, 1954).

A estruturação interna dos magmas silicatados é afim ou mimética da que apresentam os conjuntos de protominerais silicatados, diferindo essencialmente no alcance da ordenação regular dos átomos. Esta ordenação é de curto alcance (*i.e.*, ao longo de algumas distâncias interatómicas) nos líquidos magmáticos e de longo alcance nos minerais (Calas *et al.*, 2006). O grau de polimerização do magma depende da presença dos catiões, os quais podem ser classificados como formadores ou modificadores de rede. Exemplos típicos de formadores de rede são, além do óbvio  $\text{Si}^{4+}$ , os catiões  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (mais raramente  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{P}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ) que, devido a serem relativamente pequenos e de carga elevada, conseguem substituir o  $\text{Si}^{4+}$  nos tetraedros dos silicatos ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ). Por sua vez, os catiões  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$  são modificadores de rede, uma vez que são incapazes de substituir o silício nos tetraedros e as suas cargas só podem ser equilibradas pelos oxigénios não partilhados entre as ligações dos tetraedros. Assim, a adição destes catiões quebra as ligações entre os tetraedros, levando à despolimerização e, por conseguinte, à diminuição da viscosidade, porque as cadeias e os anéis formados pelos tetraedros dificultam a mobilidade do magma.

A despolimerização provoca também o aumento da densidade do magma, porque as redes de sílica mais complexas e polimerizadas dos magmas ácidos fazem com que estes tenham estruturas mais abertas e, portanto, com os átomos menos eficientemente compactados (logo, menos densos) do que nos magmas básicos. Por seu lado, a água dissolvida no magma reage com os oxigénios quebrando as ligações entre os tetraedros, contribuindo assim também para reduzir o grau de

polimerização e, portanto, a viscosidade do magma. Este facto permite que a solubilidade da água aumente com o teor de sílica no magma. Para ajudar a entender melhor as características das estruturas elementares presentes nos magmas silicatados, Hess (1971) apresentou um modelo baseado na teoria química clássica dos polímeros.

Os magmas mais quentes e mais pobres em sílica e, portanto, pouco polimerizados, têm baixa viscosidade, razão pela qual fluem com relativa facilidade. É o caso, por exemplo, dos magmas basálticos e alguns enriquecidos em feldspatóides, como os nefelínicos. Pelo contrário, os magmas de menor temperatura e mais ricos em sílica apresentam uma maior resistência ao fluxo (viscosidade), devido ao elevado grau de polimerização. É o que acontece nos magmas riolíticos, por exemplo.

Geshi (2005) mostra as diferenças das propriedades reológicas dos magmas com dois exemplos contrastantes: as lavas dacíticas do vulcão Unzen, no Japão, e as lavas nefelínicas do vulcão Nyiragongo, no Congo, com velocidades de progressão à superfície da ordem de dois quilómetros por hora e de cinquenta quilómetros por hora, respetivamente.

Nos magmas não muito quentes, os iões metálicos não estão livres, mas sim associados a espécies químicas estáveis. Estas espécies formam preferencialmente agregados poliméricos com os metais, ou seja, são complexantes preferenciais dos metais.

O grau de polimerização dos tetraedros silicatados aumenta à medida que o magma arrefece, formando cadeias (simples e duplas) e anéis através da partilha dos seus oxigénios com os tetraedros vizinhos. É possível que durante o arrefecimento os catiões não preservem a coordenação que possuíam a alta temperatura (Boon e Fyfe, 1972).

À medida que um magma silicatado evolui, a sua densidade tende a diminuir. Isto deve-se principalmente ao aumento do teor de sílica, à formação dos minerais pesados nas primeiras fases de cristalização ocorridas às temperaturas mais elevadas, e à exsolução de fluidos e voláteis.

O regime de pressões a que o magma está sujeito e a sua composição química controlam a nucleação e a formação dos minerais durante o arrefecimento. A viscosidade do magma aumenta drasticamente durante a cristalização (Marsh, 2002). Quando a proporção de cristais se torna semelhante à do líquido (40 a 60% de cristalinidade), os cristais formam uma estrutura com rigidez suficiente para impedir o movimento do conjunto formado pelos cristais e o líquido intersticial. Esta estrutura semifechada (porosa) e semirrigida é designada por *mush* (Graham, 2017). Observações geoquímicas e geofísicas sugerem que os reservatórios magmáticos mais superficiais existem durante grande parte do seu tempo como *mushes* (Graham, 2017).

Um magma pode ascender através das zonas estruturalmente mais frágeis do manto e da crosta (*e.g.*, falhas, fraturas, suturas) por: *i)* convecção térmica (*e.g.*, pontos quentes - *hotspots*); *ii)* fusão dos sedimentos hidratados; *iii)* diapirismo causado pelos contrastes de densidade e viscosidade entre o magma e a crosta; e *iv)* gradientes de temperatura e pressão. Durante a ascensão, o magma pode alojar-se durante períodos bastante variáveis em câmaras magmáticas. Por exemplo, Girard *et al.*, (2017) estipula que, no vulcão Kilauea (Havai), o magma formado no manto a 1500 °C ascende até uma câmara magmática localizada a 3.5 km do cume do vulcão, numa viagem que demora cerca de oito anos, antes de ser extrudido à superfície com uma temperatura de 1200 °C. Um magma instalado numa câmara pode reagir com a rocha encaixante e receber recargas de outros. Portanto, os magmas evoluem em sistemas abertos, ocorrendo troca de calor e matéria com o meio circundante.

À medida que o magma arrefece, múltiplas fases cristalinas vão surgindo segundo uma ordem de cristalização, como aquela que é postulada pelas séries reacionais de Bowen (1928)<sup>1</sup>. Enquanto as rochas extrusivas têm uma textura afanítica, em virtude do arrefecimento rápido não permitir o desenvolvimento prolongado dos cristais, as rochas intrusivas têm uma textura fanerítica e frequentemente granular.

Uma lava arrefecida muito rapidamente pode originar um vidro vulcânico (obsidiana), com matriz amorfa predominante. Presume-se que os vidros preservam a composição do líquido silicatado na câmara magmática (Pichavant *et al.*, 1987) ou no momento da solidificação (Baker e Alletti, 2012). No entanto, deve-se ter presente que os vidros, além de serem suscetíveis a processos de alteração, poderão não traduzir com fidelidade a composição dos elementos muito voláteis, como o caso de alguns halogéneos (Bindeman, 1998). Do mesmo modo, é pouco provável que uma rocha ígnea intrusiva represente verdadeiramente o magma do qual se formou, uma vez que os constituintes voláteis são inevitavelmente perdidos durante ou depois da consolidação.

A dificuldade que uma fase gasosa, constituída por voláteis dissolvidos no líquido, tem em se escapar dos magmas ácidos, pode originar erupções explosivas. Os magmas máficos quando atingem a superfície tendem a gerar erupções efusivas, devido a terem temperaturas mais altas, menores viscosidades e menores teores de voláteis que os magmas ácidos. O gás mais abundante emitido por um aparelho vulcânico é o vapor de água (35 a 90 mol%)<sup>2</sup>, seguido pelo dióxido de carbono (5 a 50 mol%), e dióxido de enxofre ou sulfureto de hidrogénio (2 a 30 mol%) (Okrusch e Frimmel, 2020).

---

<sup>1</sup> Deve-se ter presente que as séries de Bowen não são válidas para todas as condições magmáticas.

<sup>2</sup> Percentagem de moles da molécula relativamente ao total de moles na mistura gasosa.

Importa esclarecer que o termo líquido (banho, fundido) magmático é usado como sinónimo de matéria fundida, designado na literatura inglesa por *melt*. O líquido corresponde apenas à fração fundida do magma, excluindo-se assim os eventuais sólidos, fluidos e gases nele contidos ou imiscibilizados.

## 2.2 DIFUSÃO NO MAGMA

A difusão é um processo fundamental para a compreensão dos fenómenos magmáticos (Watson, 1979). Com efeito, a difusão química desempenha um papel importante na evolução dos sistemas magmáticos, uma vez que impõe, por exemplo, restrições temporais ao crescimento e dissolução dos cristais no líquido coexistente. Por exemplo, o facto do fósforo se difundir muito lentamente através dos magmas félsicos limita o tempo da dissolução da apatite nestes magmas. Harrison e Watson (1984) estimam que um cristal de quinhentos micrómetros requer cerca de trezentos anos para se dissolver num magma com seis por cento de água, a setecentos e cinquenta graus Celsius.

A difusividade mede a taxa à qual os componentes se difundem numa massa magmática. Esta taxa é expressa pelo coeficiente de difusão. Quanto maior for este valor, mais rapidamente o componente se difunde através do magma. A difusividade dos componentes tem um papel importante na mistura magmática, mas apenas a uma escala espacial relativamente pequena. De facto, usando um coeficiente de difusão típico para um líquido silicatado a alta temperatura de  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s e um tempo de cem séculos, a distância de difusão é apenas da ordem do decâmetro. Portanto, parece pouco provável que o processo difusivo afete significativamente a composição dum magma cujo volume seja, por exemplo, da ordem do quilómetro cúbico (Baker e Balcone-Boissard, 2009). No entanto, a difusão pode desempenhar um papel importante nos seguintes casos: *i)* no crescimento das bolhas, já que controla e facilita a entrada de voláteis provenientes do líquido para o interior daquelas; *ii)* na composição das inclusões líquidas nos cristais, e *iii)* na velocidade de crescimento dos cristais (Baker e Balcone-Boissard, 2009), sobretudo em meios rarefeitos.

Além da difusão química causada pelos gradientes dos potenciais químicos, uma partícula pode também ser difundida por processos mecânicos, como, por exemplo, movimentos brownianos, turbulências e fenómenos térmicos, como o efeito Soret, que corresponde à separação química num líquido não isotérmico, ou seja com gradientes térmicos. O efeito Soret faz com que certas partículas (normalmente as mais leves) se desloquem para as zonas mais arrefecidas da câmara magmática, de

forma a minimizar a energia livre do sistema (Schott, 1983). Essas zonas encontram-se normalmente próximas das paredes e cúpulas das câmaras magmáticas.

O comprimento médio do caminho que um componente químico percorre por difusão até deixar de ser livre é aproximadamente igual a  $k \times \sqrt{D \times t}$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão do componente (catião) em causa,  $t$  é o tempo decorrido e  $k$  é uma constante, que alguns autores consideram igual a um, *e.g.* Hoffman (1981), ou igual a dois, *e.g.* Baker e Balcone-Boissard (2009). O coeficiente de difusão dum catião aumenta com a temperatura do líquido.

Nos líquidos graníticos, a difusão dos catiões é favorecida quando estes apresentam raios e cargas menores. Por exemplo, os catiões monovalentes do lítio e cézio (este com um raio iónico 2.8 vezes superior ao do lítio) apresentam em líquidos graníticos saturados em água, a cerca de 800 °C, coeficientes de difusão da ordem de  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  e  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , respetivamente (Webster *et al.*, 1989). No caso dos halogéneos (*e.g.*,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ), alguns trabalhos experimentais têm mostrado que o comportamento difusivo destes elementos, em concentrações típicas dos magmas, obedecem à lei de Arrhenius<sup>3</sup> (Baker e Balcone-Boissard, 2009).

Dum modo geral, as seguintes características parecem verificar-se nos meios magmáticos. *i)* As espécies formadoras de redes, e muito especialmente o  $\text{SiO}_2$ , são os componentes mais lentos do magma, embora os modificadores de rede que formam complexos estáveis possam também mover-se bastante lentamente. *ii)* Os álcalis, os catiões divalentes, o oxigénio e o fluoretião são os componentes magmáticos mais móveis. *iii)* O efeito do teor da água na difusão química da maioria dos componentes (incluindo a própria água) é extremamente amplo, por vezes com várias ordens de grandeza nas condições de fusão crustal (Watson e Baker, 1991).

Na verdade, a mobilidade catiónica (*e.g.*,  $\text{Cs}^+$ ) aumenta bastante com a água nos líquidos silicatados. Isto pode dever-se ao efeito despolimerizador que a água tem sobre o líquido. Como a despolimerização das cadeias de silicatos promove a criação de oxigénios não-ligados por todo o líquido, os catiões se difundem prontamente através do líquido para se ligarem a esses oxigénios (Watson, 1979).

---

<sup>3</sup> De acordo com a lei de Arrhenius,  $D = D_0 \times e^{-E/(R.T)}$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta do líquido,  $D_0$  é o coeficiente de difusão máximo, e  $E$  é a energia de ativação ( $\text{J/mol}$ ), sendo  $D_0$  e  $E$  dependentes da composição do líquido.

## 2.3 PROCESSOS DE DIFERENCIAÇÃO MAGMÁTICA

O magma, no decurso da sua evolução, pode diferenciar-se numa variedade de frações magmáticas com propriedades físico-químicas distintas. Cada uma destas frações pode evoluir depois de forma independente, originando composições mineralógicas diferentes daquela a que o líquido original daria origem, caso seguisse uma cristalização em equilíbrio.

Na cristalização em equilíbrio (ou reacional), os minerais que se formam permanecem em contacto com o líquido. Durante todo o processo de cristalização, o líquido reage continuamente com os minerais, e frequentemente em equilíbrio químico sucessivo com estes, ou seja, sem os dissolver na totalidade. A composição do líquido vai evoluindo até atingir o ponto eutético (*εὐτηκτος* = fusão fácil). Neste momento, o líquido esgota-se, obtendo-se então uma rocha com uma composição global idêntica à composição inicial do líquido. Como esta modalidade só é viável em alguns magmas máficos, a cristalização em equilíbrio não é considerada um processo comum (Keskin, 2002).

De facto, é mais usual a cristalização ocorrer nos meios ígneos através de processos de diferenciação magmática. Estes processos têm todos em comum a característica de poderem modificar sucessivamente as composições químicas dos magmas originais.

Os processos geradores de diferenciados magmáticos residuais são variados, dos quais se destacam os apresentados seguidamente.

**Cristalização fracionada:** este é um processo que evolui em sistema fechado e pelo qual os minerais se vão formando em momentos diferentes no decurso do arrefecimento do magma. Decorrido uma fração de tempo após o mineral ter sido formado, este separa-se do líquido. Essa fração de tempo é insuficiente para permitir que o mineral reaja com o líquido. As substâncias mais insolúveis ou mais pesadas são as primeiras a cristalizar, como, por exemplo, a olivina, as piroxenas, a plagioclase cálcica e alguns minerais acessórios (*e.g.*, espinelas). Como os primeiros minerais são ricos em ferro, magnésio e cálcio, o líquido empobrece-se nestes elementos e enriquece-se em silício, alumínio e álcalis. A remoção continua de minerais do magma deve-se a fenómenos físicos, como, por exemplo, às forças de gravidade e de impulsão, que, consoante a suas magnitudes, podem promover a precipitação ou a flutuação dos minerais no seio do líquido. A precipitação dos minerais forma cumulos no fundo das câmaras magmáticas, embora, devido aos contrastes de viscosidade entre os minerais e os líquidos, os cumulos sejam mais comuns nos magmas máficos do que nos félsicos (Kumar, 2014). A cristalização fracionada também pode ocorrer sem separação física, caso os

minerais deixem de estar em equilíbrio com o líquido, devido a reações cinéticas cristal-líquido muito lentas (nucleação e crescimento) (Spera e Scruggs, 2016).

**Cristalização *in situ*.** neste processo, a solidificação ocorre numa zona de transição contendo cristais nas margens da câmara magmática. Proposta por Langmuir (1989), esta teoria defende que os elementos incompatíveis com as fases sólidas enriquecem-se no líquido residual, parte do qual é retido no *mush* parcialmente cristalizado, sendo o restante devolvido ao líquido presente na frente de solidificação.

**Diferenciação por pressão filtrante (*filter pressing*):** o *mush* ou cumulado de cristais, ao ficar sujeito à pressão exercida pelo seu próprio peso ou às pressões resultantes dos processos magmáticos e tectónicos, pode expelir, tal como uma esponja húmida comprimida, o líquido retido nos seus interstícios. Este líquido pode interagir com o líquido residual do magma ou com a porção cristalizada deste, alterando assim as suas composições químicas.

**Diferenciação gravítica:** os componentes sólidos ou iónicos mais pesados afundam-se no líquido por ação da gravidade, acabando por abandoná-lo. É um processo particularmente eficaz de separação dos minerais pesados. Por exemplo, estima-se que uma olivina com dois milímetros de diâmetro num magma basáltico demora cerca de trinta anos a descer um quilómetro, que é um intervalo de tempo pequeno comparativamente aos cem mil anos (ou mais) estimados para a câmara magmática solidificar completamente (Machado, 1965). No caso dos componentes iónicos, é um processo pouco eficaz, já que ocorre com extrema lentidão. Foi este processo que contribuiu para a diferenciação do interior da Terra nos seus primórdios (Allègre, 1987). É um processo que pode estar presente na cristalização fracionada.

**Hibridização** (ou hibridação): ocorre quando se verifica a mistura de dois ou mais magmas. Os magmas entram em contacto, misturam-se e formam líquidos de composições intermédias. O calor é transferido entre os magmas, consoante a entalpia específica (entalpia por unidade de massa) de cada magma no momento da mistura (Spera e Scruggs, 2016).

Este é um processo comum, se não mesmo universal, nos fenómenos de evolução ígnea (Anderson, 1976), sendo comum a mistura entre magmas máficos e félsicos (Jiang *et al.*, 2018). A mistura é considerado um processo importante que afeta a variabilidade composicional das rochas terrestres (Morgavi, 2013). Durante um processo de mistura poderão ocorrer múltiplas recargas magmáticas, de forma cíclica, ou não. Refira-se que a mistura magmática é um mecanismo capaz de sustentar grandes erupções vulcânicas. As erupções mais violentas e catastróficas registadas na Terra (*e.g.*, Vesúvio em 79, Krakatoa 1883, Pinatubo 1991, Eyjafjallajökull 2010) foram explicadas pela

chegada a uma câmara vulcânica contendo magma ácido, de um outro mais básico e mais quente (Morgavi *et al.*, 2017).

**Assimilação magmática:** verifica-se quando existe a contaminação da composição química original dum magma pela fusão da rocha encaixante e dos xenólitos dela derivados ou por incorporação de fluidos exteriores. Distingue-se da *hibridização*, propriamente dita, pelos seguintes motivos: *i)* não envolve a mistura de magmas; e *ii)* a energia necessária para fundir a rocha encaixante e os xenólitos é fornecida pelo calor latente de cristalização e pelo arrefecimento magmático (Spera e Scruggs, 2016). A assimilação assume um papel de maior relevo na evolução dos magmas de margem continental e em alguns magmas toleíticos continentais (Cribb e Barton, 1996).

**Fusão parcial:** ocorre quando uma porção de rocha preexistente é parcialmente fundida para gerar um magma com uma composição química possivelmente diferente da composição global da rocha parental. Este processo também é conhecido por anatexia (*ἀνάτηξις* = fusão) ou palingénese (*πάλινγένεσις* = regeneração). Ocorre na base da crosta ou do manto superior, a uma profundidade de referência de cinquenta quilómetros (Guy, 1987), nomeadamente nas zonas de subdução das placas oceânicas e domínios do manto que alimenta as dorsais oceânicas. É um processo que pode gerar os mesmos produtos que a cristalização fracionada (Campiglio, 1977), pelo que pode ser difícil distinguir petrograficamente os dois fenómenos. A fusão parcial pode ser provocada pelo aumento da temperatura, diminuição da pressão, ou adição de voláteis (*e.g.*, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) ao sistema precursor (Winter, 2015).

**Imiscibilidade líquida:** este processo suscita a divisão de um magma, inicialmente homogéneo, em dois ou mais magmas imiscíveis de composições contrastantes. A imiscibilidade é causada por variações na temperatura, pressão ou composição do líquido inicial, e só ocorre se a soma das energias livres dos líquidos exsolvidos for menor que a da mistura (Freestone, 1989). Como a imiscibilidade parece ocorrer essencialmente nos sistemas envolvendo silicatos e sulfuretos (surgindo estes como gotículas imiscíveis que podem coalescer) ou envolvendo silicatos e carbonatitos, não é considerada um processo importante na diferenciação dos magmas (Cullers, 1999). Refira-se que o flúor, fósforo, cloro, boro e lítio retardam a ocorrência de fenómenos de imiscibilidade no líquido, porque baixam a temperatura do ponto eutético do líquido. Já a água, o dióxido de carbono, o amoníaco e o metano não têm este efeito retardador tão marcado.

**Transferência de voláteis:** este processo ocorre fisicamente a baixa profundidade, em virtude da degaseificação ser aí facilitada. Um fluxo gasoso ou aquoso pode atuar como coletor e transportador dos constituintes mais leves do magma. A interação dos voláteis transportados com as

rochas pode originar fenômenos metassomáticos, em que um mineral precursor é substituído por outro de composição distinta.

**Difusão termogravitacional:** segundo este processo, os constituintes mais leves tendem a migrar para as zonas superiores duma câmara magmática e os mais pesados para as partes inferiores, por ação da gravidade. Por outro lado, devido ao efeito Soret (ou termodifusão), as partículas tendem a migrar para as zonas junto às paredes da câmara magmática, onde poderão começar a cristalizar. Diversos estudos têm mostrado que o efeito Soret pode desempenhar um papel importante na diferenciação magmática (Schott, 1983), sobretudo na diferenciação final de litótipos decorrentes da cristalização de um magma. A conjugação das ações térmica e gravítica, numa câmara magmática tabular, faz com que haja uma diferenciação muito marcada entre composições do teto e do muro.

**Fracionação convectiva:** os minerais separam-se do líquido residual por correntes de convecção. Estas podem surgir no líquido residual por surtos de modificação de densidade. De igual modo, nas meso e micro-escala, camadas de líquido, designadas por camadas limite ou fronteira, existentes nas imediações das faces dos minerais em crescimento, podem tornar-se convectivamente instáveis. A cristalização nas paredes da câmara magmática também pode produzir uma camada limite fina e ascendente de líquido residual esgotado em certos elementos. Estes fluxos convectivos podem gerar nas camadas limite líquidos muito evoluídos e depósitos zonados (Tait *et al.*, 1989).

**Diferenciação por fluxo:** este processo ocorre nos magmas ricos em fenocristais, em *sills* e diques. É originado pela cinética do magma e das propriedades físicas dos sólidos e fluidos que transporta. Os fenocristais acumulam-se em torno do eixo central do corredor e distante das paredes, devido ao magma mover-se mais rapidamente no centro do que na periferia. É necessário haver 30 a 95% de líquido relativamente aos fenocristais para que o processo se possa manifestar. Parece ser um processo efetivo em corpos tabulares com menos de cem metros de espessura (Cullers, 1999). Este processo pode originar rochas de tipos diversos e, em certas circunstâncias, pode ser mais importante do que a gravidade e as correntes de convecção na formação de concentrações mono-minerálicas (Bhattacharji e Smith, 1964).

Em síntese, a cristalização fracionada é um dos processos petrogenéticos mais importantes, contribuindo para a diversidade composicional dos magmas e das rochas ígneas terrestres (Spera e Scruggs, 2016). Permite explicar, convencionalmente, as séries magmáticas. A par deste processo, outros mecanismos importantes podem estar envolvidos no decurso duma mesma evolução magmática de larga escala, como, por exemplo, a hibridização, a assimilação e a fusão parcial. Para

citar apenas um exemplo, processos de cristalização fracionada com assimilação crustal simultânea foram identificados por Kuritani *et al.* (2005) nas lavas geradas pelo vulcão Rishiri, no Japão.

# **3 CONSIDERAÇÕES GEOQUÍMICAS**

O presente capítulo resume um conjunto de conceitos geoquímicos estruturantes para a compreensão dos sistemas conceptuais que regem a abundância e distribuição dos elementos químicos e seus ligandos, quando se verificam surtos e episódios de separação ou miscigenação de diferenciados magmáticos. É especialmente abordada a geoquímica dos elementos mais relevantes para a evolução e mobilidade magmática e química nas interfaces resultantes da presença de líquidos, fluidos e cristais no magma.

### **3.1 ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇO**

Embora não exista nenhuma norma definidora dos limites, é usual considerar que os elementos maiores (ou principais) são aqueles que estão presentes no magma ou numa amostra com uma percentagem, em peso, superior a 1% (Carvalho, 2011), elementos-traço (ou vestigiais) os que têm uma percentagem inferior a 0.1% (Blundy e Wood, 2003), e elementos menores os que se situam entre estas percentagens. Os elementos maiores e menores na crosta terrestre são o oxigénio (46.1%, em peso), silício (28.2%), alumínio (8.23%), ferro (5.63%), cálcio (4.15%), sódio (2.36%), magnésio (2.33%), potássio (2.09%), titânio (0.565%), hidrogénio (0.140%), fósforo (0.105%) e manganês (0.095%) (Haynes, 2017). Os restantes elementos (vestigiais) totalizam entre 0.005% (Haynes, 2017) e 0.8% (Yaroshevsky, 2006).

Ao contrário dos elementos maiores, os elementos-traço não modificam os materiais litológicos na sua essência, embora possam alterar-lhes ligeiramente algumas propriedades. De facto, em virtude das suas concentrações muito baixas (normalmente expressas em partes por milhão - ppm), eles têm uma influência insignificante no comportamento dos processos magmáticos (Blundy e Wood, 2003).

### **3.2 COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO**

A termodinâmica usa o conceito de fase para distinguir os diferentes estados (domínios de estabilidade) possíveis num sistema. Mais concretamente, uma fase é uma porção de matéria que se apresenta química e fisicamente homogénea, distinta e separável no sistema. Nos sistemas geológicos, além das fases sólidas definidas pelos minerais, podem existir também fases líquidas, fluidas e

gasosas (ou vaporosas). Há uma interface definida entre as fases líquida e gasosa, e naturalmente entre estas e as sólidas. Porém, as interfaces entre as fases líquidas podem não ser definidas entre si, nem entre as fluidas ou entre as gasosas.

A fracionamento dos elementos químicos entre fases coexistentes é conhecida por partilha, e pode ser expressa por um coeficiente de distribuição (ou de partilha, (re)partição) entre os meios em equilíbrio<sup>4</sup>. O coeficiente de distribuição de um elemento aplica-se sempre entre pares fases e mede a preferência desse elemento para uma das fases. Assim, o coeficiente de distribuição  $K_D$  do elemento  $\mu$  entre as fases  $M$  e  $N$  é o quociente entre a concentração de  $\mu$  em  $M$  e a concentração de  $\mu$  em  $N$ , ou seja,  $K_D^{\mu}_{M,N} = [\mu]_M / [\mu]_N$ . Notar que  $K_D^{\mu}_{N,M} = [\mu]_N / [\mu]_M = 1 / K_D^{\mu}_{M,N}$ .

Os meios de partilha considerados podem ser as diferentes fases cristalinas, correspondentes aos cerca de 5721 minerais já identificados na natureza (IMA, 2021). No entanto, mais de metade destes minerais são muito raros (Hazen e Ausubel, 2016) e apenas um número muito pequeno deles compõem, em peso, 99% das rochas ígneas: quartzo, feldspatos, piroxenas, anfíbulas, micas, olivinas, nefelina, leucite, magnetite, ilmenite e apatite (Clarke e Washington, 1924)<sup>5</sup>.

A título de exemplo, na transição da olivina para a piroxena, conforme estipulado nas séries reacionais de Bowen, o coeficiente de distribuição do ferro entre a ortopiroxena (Opx)<sup>6</sup> e a olivina (Ol) é:  $K_D^{\text{Fe}}_{\text{Opx, Ol}} = [\text{Fe}]_{\text{Opx}} / [\text{Fe}]_{\text{Ol}}$ , sendo  $[\text{Fe}]_{\text{Opx}}$  e  $[\text{Fe}]_{\text{Ol}}$  as concentrações de ferro na ortopiroxena e na olivina, respetivamente. Neste caso, trata-se dum coeficiente de distribuição cristalino (ou mineralógico). Porém, o coeficiente de distribuição de um elemento também pode ser definido entre as fases sólida e líquida. Neste caso, o coeficiente de distribuição de um elemento (normalmente vestigial) entre o mineral e o líquido é definido pelo quociente entre o teor do elemento no mineral e o teor do elemento no líquido em equilíbrio (McIntire, 1963). O mesmo princípio aplica-se também a um par de líquidos imiscibilizados. Neste caso, o coeficiente de distribuição do elemento  $\mu$  entre, por exemplo, os líquidos básico e ácido é igual ao quociente entre a concentração de  $\mu$  no líquido básico e a concentração de  $\mu$  no líquido ácido.

Num sistema com as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , se as fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão em equilíbrio, assim como as fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , então as fases  $\beta$  e  $\gamma$  também estão em equilíbrio. Portanto,  $K_D^{\mu}_{\beta,\gamma} = K_D^{\mu}_{\alpha,\gamma} / K_D^{\mu}_{\alpha,\beta}$ . Esta relação

<sup>4</sup> A lei da partição de uma matéria entre duas fases foi formulada pelo químico alemão Nernst (1891), a partir do estudo da distribuição de solutos por dois solventes imiscíveis. No entanto, a distribuição de uma substância dissolvida entre dois líquidos já tinha sido estudada por Berthelot (1872).

<sup>5</sup> No passado, chegou a existir mais de mil e quinhentos nomes de rochas ígneas. Porém, bastam menos de trezentos nomes para caracterizar todas as rochas ígneas, e menos de cem para caracterizar as mais comuns (Le Bas e Streckeisen, 1991).

<sup>6</sup> As abreviaturas dos minerais usadas neste documento são as propostas por Whitney e Evans (2010).

permite determinar, por exemplo, o coeficiente de distribuição de um elemento entre a granada e o líquido, sabendo-se os coeficientes de distribuição entre a piroxena e o líquido e entre a granada e a piroxena, admitindo que as três fases estão em equilíbrio à mesma temperatura e pressão.

Os teores podem ser expressos em termos de relações de massa ou de moles, definindo assim respetivamente o coeficiente de distribuição de Nernst (ou henriano), mais usado em geoquímica, e o coeficiente de distribuição molar, mais usado em termodinâmica (Blundy e Wood, 1994).

Embora os coeficientes de distribuição se encontrem tabelados para diversas espécies minerais e vítreas (*i.e.*, líquidos super-arrefecidos), deve-se ter em conta que os coeficientes de distribuição dependem da temperatura, pressão, fugacidade de oxigénio<sup>7</sup> ( $fO_2$ ) e da composição global do magma (Jones, 1995), sendo muito sensíveis ao grau de polimerização e à composição do líquido.

No caso dos elementos-traço, a composição do líquido é claramente o parâmetro mais influente sobre o coeficiente de distribuição entre o mineral e o líquido (Rollinson, 1993). Por exemplo, o coeficiente de distribuição do crómio na olivina pode variar duas ou três ordens de grandeza quando o conteúdo do óxido de magnésio no líquido varia de dois a vinte por cento em peso (Bédard, 2005). Alguns estudos sugerem também que os coeficientes de partição das terras raras, entre a granada e o líquido, podem variar até duas ordens de grandeza com a alteração da composição do líquido (Mysen, 2004). Por sua vez, Blundy e Wood (1991) provaram que os coeficiente de partição do estrôncio e do bário entre a plagioclase e uma solução hidrotermal e entre a plagioclase e um líquido silicatado dependem primariamente da percentagem de anortite na plagioclase. Porém, o coeficiente de partição de um elemento-traço é relativamente insensível à sua concentração no mineral ou no líquido, em virtude de estar numa quantidade muito pequena. Como a lei de Henry<sup>8</sup> é obedecida se o coeficiente de partição não depender da concentração do elemento, então o comportamento de um elemento-traço num sistema é regulado por esta lei (Jones, 1995).

Além do mais, os coeficientes de partição para elementos de elevado potencial de ionização (*high field strength*) (*i.e.*, rácio carga/raio elevado) aumentam aproximadamente uma ordem de grandeza com o aumento do grau de polimerização do líquido silicatado (Mallmann *et al.*, 2014). De facto, por ser menos polimerizado que um líquido ácido, um líquido básico contém mais aniões de oxigénio livres e mais oxigénios ligados a um único catião de silício (Toop e Samis, 1962). Consequentemente, há

---

<sup>7</sup> Tal como o potencial redox (Eh), a fugacidade de oxigénio permite descrever o estado de oxidação de um sistema. Isto porque qualquer reação, que envolva uma mudança no estado de oxidação (reação redox), pode ser escrita de forma a incluir o oxigénio como reagente ou produto, mesmo que o oxigénio não esteja envolvida na reação.

<sup>8</sup> A lei de Henry enuncia que a quantidade de gás dissolvida num líquido é diretamente proporcional à pressão parcial que este gás exerce sobre o líquido. Esta lei só é válida para gases e líquidos quase ideais a uma temperatura constante.

mais locais potenciais num líquido básico onde os catiões de elevado potencial de ionização poderão ser prontamente coordenados por esses oxigénios. Tal não acontece num líquido ácido, onde os mesmos catiões têm dificuldade em assumir uma coordenação tetraédrica com o oxigénio, devendo por isso preferir o mais básico dos dois líquidos coexistentes (Hess e Rutherford, 1974). Portanto, a compatibilidade de um catião num líquido ácido geralmente diminui com o aumento do rácio entre a carga elétrica e o raio iónico. Hess e Rutherford (1974) advogam também que os catiões (*e.g.*,  $\text{Al}^{3+}$ ) capazes de substituírem o  $\text{Si}^{4+}$  nos líquidos e os catiões (*e.g.*, álcalis,  $\text{Ba}^{2+}$ ) necessários para o equilíbrio de carga local na copolimerização dos tetraedros de  $\text{AlO}_4^{5-}$  com os de  $\text{SiO}_4^{4-}$  enriquecem-se no mais ácido dos dois líquidos coexistentes. De facto, os líquidos ácidos têm sítios capazes de alojarem os catiões de maior raio, como o  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  (Watson, 1976). Dum modo geral, os coeficientes de partição nos sistemas ricos em sílica tendem a ser maiores do que nos sistemas pobres em sílica. Isto pode ter a ver com a menor temperatura dos sistemas evoluídos, as composições mais ricas em ferro ou sódio dos seus minerais, ou a estrutura mais polimerizada dos líquidos ricos em sílica (Blundy e Wood, 2003).

O coeficiente de distribuição pode ser igualmente bastante afetado pela pressão do sistema. Por exemplo, o coeficiente de distribuição do  $\text{CO}_2$ , entre um fluido (com 80% de água) e um líquido riolítico, diminui de 1050 para 270 quando a pressão aumenta de 200 para 500 MPa (Baker e Alletti, 2012).

O coeficiente de distribuição também é muito influenciado também pela presença de voláteis no líquido, principalmente da água (Janousek *et al.*, 2016). A fugacidade de oxigénio é outro parâmetro que pode influenciar significativamente o coeficiente de partição. De facto, as experiências realizadas por Schmitt *et al.* (1989) mostram que o coeficiente de partição entre um metal sólido, formado por irídio e ouro, e um líquido basáltico (a 1300 °C) diminui linearmente com o aumento do  $\log(f\text{O}_2)$ . Estes autores mostram que aumentando a fugacidade de oxigénio duas ordens de grandeza, o coeficiente de partição do fósforo diminui quase quinhentas vezes (Schmitt *et al.*, 1989). Este fenómeno é particularmente importante nos magmas basálticos naturais, onde a fugacidade de oxigénio apresenta uma larga variação (Carmichael, 1991).

Na prática, os coeficientes de distribuição são obtidos a partir de estudos experimentais ou pela análise de vidros e cristais coexistentes em rochas vulcânicas que foram arrefecidas rapidamente. A determinação do coeficiente de partição pode ser uma tarefa árdua quando a análise do elemento em estudo é difícil de fazer com a microsonda eletrónica. É o caso, por exemplo, da partição do flúor entre fluido e líquido (Baker e Alletti, 2012). Os coeficientes de distribuição também podem ser determinados teoricamente, usando, por exemplo, o modelo de Blundy e Wood (1994).

Há um grande número de publicações e recursos *online* que se podem consultar para obter os valores dos coeficientes de partição determinados em condições experimentais muito específicas. Por exemplo, Rollinson (1993) apresenta uma compilação dos coeficientes de partição de um conjunto de elementos entre vários minerais e os líquidos andesítico, basáltico, andesito basáltico, dacítico e riolítico. Bindeman *et al.* (1998) apresentam os coeficientes de partição entre a plagioclase e o líquido para diversos elementos-traço, levando em consideração a temperatura e a composição do cristal, que são os fatores de controlo mais importantes sobre os coeficientes de partição (Costa *et al.*, 2010). Dalou *et al.* (2012) apresentam os coeficientes de partição do fluoreto, cloreto e dezanove elementos-traço entre o líquido básico e a olivina, ortopiroxena, clinopiroxena, plagioclase e granada. Tomascak *et al.* (2016) apresentam uma extensa compilação dos coeficientes de partição do lítio entre os líquidos e os seguintes minerais ou grupos de minerais: anfíbola, apatite, clinopiroxena, cordierite, granada, leucite, melilite, olivina, ortopiroxena, perovskite, biotite, moscovite, plagioclase e espinela. Baker e Alletti (2012) fazem uma síntese dos coeficientes de partição entre fluidos e líquidos para vários voláteis, como o cloro, flúor, enxofre, água, dióxido de carbono e gases nobres. Nash e Crecraft (1985) apresentam os coeficientes de partição para vinte e nove elementos, incluindo as terras raras, para a augite, hiperstena, sanidina, plagioclase, quartzo, biotite, titanomagnetite e ilmenite. Por sua vez, o GERM (2021) disponibiliza na Internet uma base de dados contendo os coeficientes de partição dos elementos químicos para diversos tipos de rochas e minerais.

Verifica-se uma variação significativa nos coeficientes de distribuição publicados, mesmo para fases similares em condições similares. A variabilidade dos coeficientes de distribuição publicados conduz obviamente a uma certa arbitrariedade na seleção dos valores apropriados para o estudo dum problema geoquímico.

### 3.2.1 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO GLOBAL

Quando o líquido magmático está em contacto com vários minerais, usa-se o coeficiente de distribuição global ( $D$ ). Este é definido como o somatório dos produtos das frações ponderais  $f_i$  pelos coeficientes de distribuição  $K_D$  dos respetivos minerais. Ou seja:

$$D = f_1 \times K_{D1} + f_2 \times K_{D2} + f_3 \times K_{D3} + \dots + f_n \times K_{Dn}$$

onde  $K_{Di}$  é o coeficiente de distribuição entre o mineral  $i$  e o líquido magmático para o elemento em causa, isto é, o quociente entre o teor do elemento no mineral  $i$  e o teor do elemento no líquido. Os coeficientes  $f_i$  variam entre zero e um, devendo o seu somatório ser igual a um. Por exemplo, o coeficiente de distribuição global  $D$  do cério num magma basáltico com um meio sólido constituído, em peso, por 50% de olivina (Ol), 30% de ortopiroxenas (Opx), 15% de clinopiroxenas (Cpx) e 5% de espinelas (Spl) é igual a  $0.5 \times K_D(\text{Ol}) + 0.3 \times K_D(\text{Opx}) + 0.15 \times K_D(\text{Cpx}) + 0.05 \times K_D(\text{Spl})$ .  $K_D(x)$  é o coeficiente de distribuição para o cério entre o mineral  $x$  e o líquido.

### 3.3 ELEMENTOS INCOMPATÍVEIS

Numa partição entre um mineral e um líquido, um elemento é considerado incompatível com o mineral se o seu coeficiente de distribuição for muito inferior a um. Neste caso, o elemento mostra uma afinidade bastante maior pelo líquido do que pelo mineral, dizendo-se então que é higromagmáfilo (ou higromagmatófilo). Pelo contrário, um elemento é dito compatível se o seu coeficiente de distribuição for muito superior a um, pelo que mostra muito mais afinidade pelo mineral do que pelo líquido. O coeficiente de distribuição traduz no fundo a (in)compatibilidade do ião na rede cristalina, em termos do seu raio iónico e do tamanho dos locais que pode ocupar no mineral e nas estruturas silicatadas presentes no líquido. No entanto, o conceito de elemento (in)compatível não é absoluto, uma vez que depende do elemento, do mineral e da composição do líquido (Janousek *et al.*, 2016).

Conforme referido, os elementos higromagmáfilos preferem a fase líquida às fases sólidas durante as cristalizações e tendem a abandonar as estruturas minerais logo que surja uma oportunidade. É o caso, por exemplo, do lítio, estanho, tungsténio, molibdénio, tântalo, nióbio, cério, tório, urânio, zircónio e as terras raras. Estes elementos são incompatíveis com as fases sólidas, porque possuem raios iónicos elevados, como, por exemplo, os elementos litófilos de ião grande (*large ion lithophile element* - LILE) (*e.g.*,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) ou carga elevada (*e.g.*,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{REE}^{3+}$ ). Os que possuem raios iónico baixos (*e.g.*,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ) ou carga baixa (*e.g.*,  $\text{Li}^+$ ) também têm dificuldade de integrarem as redes dos cristais. Por isso, os elementos higromagmáfilos tendem sempre a acumular-se nas fases líquidas residuais, conduzindo assim à concentração residual (ou higromagmáfila). Pelo contrário, os elementos compatíveis (*e.g.*, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sc, Ti, V) tendem a permanecer nas fases sólidas, devido a terem raios iónicos

e valências aproximadamente iguais aos elementos que substituem nas estruturas cristalinas, conforme estipulado pelas regras empíricas de Goldschmidt<sup>9</sup>.

Alguns elementos incompatíveis são móveis, no sentido em que tendem a movimentar-se por difusão no magma e por lixiviação nos processos de alteração e metamorfismo/metassomatismo (*e.g.*, Li, Cs, K, Rb, U, Sr, Ba, Pb). Por outro lado, alguns elementos incompatíveis são relativamente imóveis, como, por exemplo, as terras raras, o titânio, tântalo, nióbio, zircónio, háfnio e itrio (Pires, 1998).

### 3.4 VOLÁTEIS E FLUXANTES

Os voláteis são elementos, substâncias e compostos químicos dissolvidos no magma que vaporizam abaixo de 1400 °C, em ambiente moderadamente redutor (Carvalho, 2011). Originam fases fluidas e gasosas quando ocorre uma descompressão, devido, por exemplo, à ascensão do magma através do manto e da crosta. A formação de minerais anídricos, as misturas magmáticas e as rochas encaixantes são fontes importantes de voláteis, dos quais se destacam a água (H<sub>2</sub>O), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), enxofre (S<sub>2</sub>), cloro (Cl<sub>2</sub>) e flúor (F<sub>2</sub>)<sup>10</sup>. O sódio, potássio, bromo e fósforo também assumem comportamento volátil (Fegley e Lewis, 1980). Os magmas podem conter também gases nobres, como o hélio, néon e árgon (Anderson, 2007). Em profundidade, os fluidos são normalmente ricos em dióxido de carbono (Hervig *et al.*, 2002).

Voláteis como, por exemplo, o boro, o flúor, o fósforo, o lítio, os álcalis e a água, são componentes fluxantes (ou fluidificantes, fundentes), porque permitem baixar a temperatura de fusão do magma e a sua viscosidade, tornando-o assim mais fluido. O próprio nome flúor indica esta qualidade (do latim *fluere* = fluir), devido à fluorite (CaF<sub>2</sub>) ter sido usada tradicionalmente como fluxante na metalurgia, propriedade já referida por Geórgio Agricola em 1529 (Emsley, 2001). Os fluxantes atuam como modificadores de rede que impedem a formação de núcleos, e também permitem aumentar as taxas

<sup>9</sup> As regras empíricas de Goldschmidt estipulam que: *i)* dois iões com o mesmo raio iónico e a mesma carga entram com a mesma facilidade na rede cristalina; *ii)* Se dois iões tiveram raios similares e cargas iguais, o ião menor entra mais facilmente na rede. *iii)* Se dois iões tiveram raios similares, aquele com a carga maior entra mais facilmente. *iv)* Se uma substituição for possível por dois elementos com eletronegatividades diferentes, aquele com a eletronegatividade menor será incorporado mais facilmente na rede.

<sup>10</sup> Outros voláteis são, por exemplo, o monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>), hidrogénio (H<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), cloreto de hidrogénio (HCl), fluoreto de hidrogénio (HF), sulfureto de hidrogénio (H<sub>2</sub>S), borato de hidrogénio (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), tetrafluoreto de silício (SiF<sub>4</sub>), bissulfureto de carbono (CS<sub>2</sub>) e cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) (Baker e Alletti, 2012) (Okrusch e Frimmel, 2020), assim como o oxigénio (O<sub>2</sub>), azoto (N<sub>2</sub>), amoníaco (NH<sub>3</sub>) e compostos de cloreto (Cl), fluoreto (F), carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e metilo (CH<sub>3</sub>).

de difusão dos iões para os poucos núcleos cristalinos sobreviventes, resultando assim num número menor de minerais, mas de maiores dimensões (Simmons e Webber, 2008).

Os voláteis e fluxantes assumem um papel particularmente relevante nas propriedades do magma e, por conseguinte, na génese dos minerais, uma vez que reduzem a polimerização e a viscosidade do magma, diminuem a taxa de nucleação, baixam a temperatura de fusão (e de cristalização) dos minerais (ou seja, são depressores de *liquidus*, papel também desempenhado pelos metais alcalinos), e aumentam a taxa de difusão e a solubilidade de substâncias nos magmas (Simmons e Webber, 2008).

Os voláteis desempenham um papel crucial no magmatismo das zonas de subdução, já que desencadeiam a fusão da cunha mantélica e influenciam a dinâmica eruptiva (Dalou *et al.*, 2012). Permitem também mobilizar os metais. De facto, os voláteis são complexantes, porque formam ligandos<sup>11</sup> poliméricos favoráveis à fixação dos metais, e são mobilizadores, porque formam ligandos propícios à mobilidade dos metais. Estas características são críticas para o surgimento das texturas pegmatíticas, conforme se verá no capítulo seguinte.

Quando ocorre uma redução da pressão, os voláteis exsolvem-se do líquido formando fases de vapor e de fluido. Ao gerarem fluidos quentes e móveis, os voláteis poderão atuar eficazmente como agentes metassomáticos e catalisadores de reações, e também como agentes redutores, oxidantes e transportadores (mobilizadores) de elementos. Por exemplo, no caso do transporte, o coeficiente de difusão do céσιο em líquidos graníticos saturados em água torna-se, com o aumento da temperatura, três a quatro ordens de grandeza superior à dos granitos anídricos (Watson, 1979).

Os voláteis têm um papel importante no controlo da dinâmica magmática, nomeadamente sobre a forma como o magma ascende e entra em erupção. Apesar de haver vários estudos sobre a solubilidade, exsolução e desgaseificação dos voláteis, alguns aspetos relativos à desgaseificação continuam mal compreendidos, como a formação e crescimento das bolhas, e a forma como ela afeta a abundância e a dispersão dos elementos móveis (*e.g.*, Li, B) no magma (Spallanzani *et al.*, 2020).

Os diferentes voláteis também se podem influenciar entre si. Por exemplo, a água, o carbono e o enxofre podem sofrer fenómenos de desgaseificação, mas a alta solubilidade do flúor e do cloro nos magmas das zonas de subdução pode manter aqueles três constituintes dissolvidos durante a desgaseificação magmática (Dalou *et al.*, 2012).

---

<sup>11</sup> O ligando é um ião ou molécula que se une, através duma ligação covalente ou iónica, a um átomo metálico central para formar um complexo (composto) de coordenação.

Portanto, o papel dos voláteis é muito diversificado: *i)* são fluxantes, *ii)* são complexantes; e *iii)* são mobilizadores. Assim sendo, as emanações magmáticas devem ser bastante ricas em substâncias voláteis para permitir uma grande mobilidade de metais e dar origem a possíveis depósitos minerais, sobretudo do tipo filoniano. De facto, a mobilidade dos fluidos hidrotermais torna os voláteis em agentes mineralizadores particularmente efetivos, conforme discutido a seguir.

### 3.5 SUBSTÂNCIAS MINERALIZADORAS

Os elementos incompatíveis com as fases cristalinas, juntamente com os voláteis (*e.g.*, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, HCl, HF, H<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>), os oxianíons (*e.g.*, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), os fluxantes ametálicos (*e.g.*, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, B<sup>3+</sup>, P<sup>5+</sup>) e os metais alcalinos (*e.g.*, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), são os principais constituintes químicos mobilizadores de metais, como o cobre, zinco e estanho, e mineralizadores no magma, no sentido em que possibilitam a metalização dos minerais. A grande incompatibilidade dos elementos pode efetivamente gerar depósitos minerais, porque neste caso o teor do elemento nos minerais em formação é muito inferior ao do líquido. Assim, os elementos incompatíveis tendem a acumular-se no líquido residual, e como o volume deste se reduz à medida que a cristalização progride, as suas concentrações no líquido vão aumentando de forma exponencial, potenciando assim a mineralização.

Um controlo importante na génese dos depósitos minerais é exercido pelos constituintes com efeito significativo na partilha duma larga variedade de elementos entre os líquidos e os fluidos, gases e sólidos. Um constituinte promotor da partilha nos líquidos silicatados é, por exemplo, o enxofre. Este é um dos voláteis mais abundantes nos magmas, conforme se pode constatar durante as erupções vulcânicas, onde é libertado em grande quantidade para a atmosfera, maioritariamente como SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (Barnes, 2012). No entanto, o enxofre é um elemento menor nos magmas. Encontra-se dissolvido nos líquidos silicatados sob diversas formas, sobretudo como sulfureto (S<sup>2-</sup>) e sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Fincham e Richardson, 1954).

Antes de se iniciar a cristalização, os metais estão no magma fundamentalmente sob a forma de polímeros, com predomínio dos polímeros de silicatos. O deslocamento por difusão faz com que os metais (*e.g.*, estanho, cobre) alcancem os seus complexantes preferenciais e formem ligandos poliméricos enriquecidos nesses metais. Por exemplo, o lítio pode ser transportado no magma sob a

forma de um ligando boratado. Caso os metais se possam mover livremente no meio magmático, eles tendem a deslocar-se no sentido de ligandos que lhes sejam favoráveis.

Portanto, a afinidade geoquímica, a fracionamento através dos coeficientes de distribuição, a concentração higromagmática, a difusão, a complexação dos metais e os ligandos são processos e agentes mineralizadores, pois potencializam a metalização.

### 3.6 COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Existe um conjunto de elementos que é considerado particularmente importante na gênese dos corpos pegmatíticos, conforme discutido no capítulo seguinte. Deste conjunto, destacam-se o lítio, boro, fósforo e flúor, por serem fluxantes comuns em certas famílias de pegmatitos (London, 1996). Os seus teores são, por vezes, indicados nas composições químicas das rochas.

Para a discussão que se segue importa conhecer os raios iônicos dos elementos abordados. Salvo raras exceções, os raios iônicos aumentam com o número de coordenação, ou seja, com o número de átomos, moléculas ou iões ligados ao elemento. De acordo com Shannon (1976), os raios iônicos (em picômetros) dos elementos abordados, para os estados de oxidação e os números de coordenação (em numeração romana) mais usuais, são os seguintes, por ordem crescente:  $B^{3+}$  (IV) 11,  $P^{5+}$  (IV) 17,  $Mg^{2+}$  (VI) 72,  $Li^+$  (VI) 76,  $Fe^{2+}$  (VI) 78,  $Na^+$  (VIII) 118,  $F^-$  (IV) 131,  $(OH)^-$  (IV) 135,  $O^{2-}$  (IV) 138. As características geoquímicas do flúor, lítio, boro e fósforo são discutidas seguidamente.

**Lítio:** o mais leve dos metais alcalinos e o menos denso dos elementos sólidos, é bastante reativo e inflamável em condições ambiente. Não ocorre livremente na natureza, mas apenas em compostos através do seu catião monovalente ( $Li^+$ ). A espodumena é o aluminossilicato de lítio mais abundante na crosta terrestre.

Por ter um raio iônico similar aos dos  $Mg^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ , o lítio pode substituí-los facilmente nas estruturas cristalinas (Chen, 1999). Também consegue substituir o  $Na^+$ , razão pela qual os granitos peralcalinos têm concentrações mais altas de lítio do que os granitos aluminosos. Isto deve-se a serem maiores os coeficientes de partição do lítio nas anfíbolas e piroxenas sódicas dos granitos peralcalinos do que nas anfíbolas e piroxenas cálcicas dos granitos aluminosos (Marks *et al.*, 2007).

De carácter litófilo, o lítio difunde-se rapidamente nos líquidos (Teng *et al.*, 2009), sendo ainda mais notório nos líquidos silicatados hidratados (Spallanzani *et al.*, 2020). Durante a difusão, o lítio privilegia as fases líquidas às sólidas (Liu, 2010) (Brenan *et al.*, 1998). De facto, o lítio comporta-se preferencialmente como um elemento incompatível com os minerais (*e.g.*, quartzo, plagioclase) durante a diferenciação do granito, embora seja compatível com a hornblenda e biotite durante a cristalização dos enclaves máficos (Teng *et al.*, 2009). Tal não significa que o lítio esteja ausente do quartzo e da plagioclase, podendo inclusive surgir em quantidades apreciáveis (Smith e Brown, 1988). Devido à sua carga e raio iónico baixos, o lítio consegue difundir-se facilmente, embora em concentrações muito baixas, pelas estruturas internas dos minerais (Tomascak, 2016), incluindo o quartzo (Kozłowski, 2002). O  $\text{Li}^+$ , tal como o  $\text{Na}^+$ , pode também entrar nas estruturas do quartzo para compensar o desequilíbrio de carga causado pela substituição do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  (Nash e Crecraft, 1985). A variação enorme da concentração de lítio que se observa nas plagioclases provenientes de diferentes ambientes geológicos carece ainda de uma explicação clara (Smith e Brown, 1988).

O lítio é um elemento-traço que privilegia os fluidos aquosos à maioria dos minerais. Nos fluidos aquosos, o lítio assume normalmente uma coordenação hidratada tetraédrica (Olsher *et al.* 1991) e comporta-se como elemento móvel (Berger *et al.* 1988). Sendo um elemento moderadamente incompatível, privilegia o líquido magmático durante a fusão parcial, podendo tornar os líquidos mais evoluídos particularmente enriquecido nesse elemento, e assim gerar, por exemplo, pegmatitos graníticos ricos em lítio (Liu *et al.*, 2010).

Os fenómenos de desgaseificação magmática provocam uma fuga do lítio, uma vez que este apresenta uma forte compatibilidade com o vapor relativamente ao líquido coexistente ( $D^{\text{v}} \text{ vapor/líquido} \approx 10$ ) (Benson *et al.*, 2017).

**Flúor:** Em condições atmosféricas, é um gás bastante corrosivo ( $\text{F}_2$ ). O mais leve dos halogéneos, apresenta-se na forma aniónica sempre monovalente (fluoreto). Sendo o mais eletronegativo dos elementos da tabela periódica, o flúor é bastante reativo e encontra-se na natureza normalmente ligado a catiões metálicos e ao hidrogénio. Está presente na maioria dos magmas.

Litófilo, apresenta uma forte tendência para se ligar à sílica, pelo que apresenta uma maior solubilidade nos líquidos félsicos do que nos máficos (Dalou *et al.*, 2015). Volátil, só migra para as fases gasosas nos regimes de pressão muito baixa (Baker e Alletti, 2012), surgindo como gás de fluoreto de hidrogénio (HF) nas emanações vulcânicas. Fluxante, pode exercer um controlo importante na composição e no comportamento dos magmas, bem como no transporte dos metais no seu seio.

Tal como a água, o flúor em líquidos silicatados permite diminuir a densidade, a viscosidade e a temperatura de fusão do líquido, e aumentar a difusividade dos elementos. Poderá ter um papel importante no aumento da solubilidade dos metais em fluidos de alta temperatura, como os hidrotermais e os metassomáticos. Apresenta baixa solubilidade nos fluidos aquosos superficiais (Seyfried e Ding, 1995).

É um elemento comum nas rochas ígneas e metamórficas. Em geral, as rochas com percentagens mais elevadas de sílica (ou seja, as mais evoluídas) têm concentrações mais altas de flúor do que as ultramáficas, por ser um elemento incompatível durante a fracionamento. Porém, a formação de certos minerais no magma, como as apatites, pode contrariar esta tendência (Stecher, 1998), fazendo com que algumas rochas basálticas possam apresentar teores altos de flúor. O flúor comporta-se geralmente como um elemento compatível com os líquidos ácidos relativamente aos fluidos, embora se apresente significativamente compatível com os fluidos quando se trata de líquidos basálticos (Baker e Alletti, 2012). Revela-se móvel durante os processos de meteorização das rochas e dos vidros vulcânicos (Stix *et al.* 1995).

Quase todos os minerais com hidróxilos ( $\text{OH}^-$ ) (*e.g.*, mica, anfíbola, apatite) podem conter flúor, porque os raios iónicos do  $\text{F}^-$  e  $\text{OH}^-$  são similares. No entanto, devido a ter propriedades químicas distintas das do hidróxilo (*e.g.*, eletronegatividade), o grau de substituição é geralmente controlado pela coordenação e o tipo de ligando. Admite-se que o flúor possa substituir o oxigénio ( $\text{O}^{2-}$ ) nos tetraedros dos silicatos, sobretudo nos minerais máficos anídricos, podendo também surgir nos vidros de aluminossilicato associada aos álcalis (Baker e Alletti, 2012). Admite-se também que o ião carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) possa ser substituído por dois fluoretos (Ichikuni, 1979). No manto, o flúor comporta-se de forma mais compatível do que os restantes halogéneos, com raios maiores (Dalou *et al.* 2012).

Refira-se, por fim, que o flúor pode concentrar-se no manto como compósitos haletos. Por exemplo, os carbonatitos de Ol Doinyo Lengai, na Tanzânia, contêm 1.2 a 3.5% (em peso) de flúor, que ocorre como um líquido de haletos imiscível (Teague *et al.* 2011).

**Boro:** Este metalóide, leve, pequeno e litófilo, não surge na natureza na forma elementar, mas sim na forma catiónica trivalente ( $\text{B}^{3+}$ ), frequentemente ligado ao oxigénio através de ligações covalentes muito fortes. Devido à sua leveza, emana frequentemente dos vapores vulcânicos (fumarolas), possivelmente na forma de trifluoreto de boro ( $\text{BF}_3$ ). Surge nos minerais, líquidos e fluidos em coordenação trigonal ou tetraédrica (Hawthorne e Huminicki, 2002). Nos silicatos, o catião  $\text{B}^{3+}$  pode

substituir o  $\text{Si}^{4+}$  nas posições tetraédricas, com o devido equilíbrio de carga, causando uma ligeira distorção dos tetraedros (Hawthorne e Huminicki, 2002).

A mobilidade do boro, por difusão elementar, é muito lenta, ou mesmo nula, nos líquidos silicatados hidratados (Spallanzani *et al.*, 2020). Porém, difunde-se muito rapidamente nos fluidos aquosos. O boro tem uma forte afinidade com a água, embora não reaja com ela em condições padrão de temperatura e pressão (Lécuyer, 2008). O boro nem sempre é fortemente extraído do líquido para os fluidos aquosos, pois o coeficiente de partição entre o fluido aquoso e o líquido depende da composição deste. De facto, a pressões baixas, o coeficiente de partição entre um fluido aquoso, com uma pequena percentagem de silicato dissolvido, e o líquido basáltico é 0.42, mas entre esse mesmo fluido e o riolítico é 1.22 (Hervig *et al.*, 2002). Portanto, o boro move-se preferencialmente dos líquidos riolíticos para os fluidos aquosos, mas tende a concentrar-se nos líquidos basálticos, por ser mais compatível com estes do que com os fluidos aquosos.

O boro apresenta um comportamento incompatível na maioria dos processos magmáticos (Rosner *et al.*, 2003). Com um coeficiente de partição cristalino relativamente baixo, entre 0.004 e 0.08 (Ryan e Langmuir, 1993), concentra-se preferencialmente nas frações residuais de líquido, não se integrando nas fases cristalinas, como o quartzo, os feldspatos e a moscovite. Portanto, as concentrações de boro são muito mais baixas nos basaltos (0.1 a 6 ppm) do que nas rochas mais evoluídas, como os granitos (85 ppm) (Aggarwal, 1999). Este enriquecimento é mais acentuado nos granitos do tipo *S*, porque este é derivado dos sedimentos e o boro tem uma grande afinidade pelas argilas. Os líquidos residuais finais podem conter até 1360 ppm de boro, o qual será depois concentrado sobretudo na turmalina dos pegmatitos (Aggarwal, 1999), que é claramente o borossilicato mais abundante na natureza. A concentração crescente de boro (e também do flúor) no líquido residual é largamente equilibrada, em termos de carga, pelos álcalis.

Além de aumentar a solubilidade da água nos líquidos silicatados, o boro também reduz a viscosidade destes líquidos, presumivelmente devido à despolimerização do líquido causada pela ação conjunta do boro e da água como modificadores de rede (London, 1987).

**Fósforo:** Nunca ocorre na natureza na forma elementar, porque rapidamente oxida para fosfato. A apatite é o mineral portador de fósforo mais comum na natureza, surgindo em grande quantidade nos veios associados a rochas alcalinas (*i.e.*, rochas mais ricas em álcalis do que em alumina), como os carbonatitos, granitóides, sienitos e pegmatitos. Nos líquidos silicatados e nas fases

cristalinas, o fósforo forma tetraedros  $\text{PO}_4^{3-}$  com ligações covalentes fortes (Corbridge, 1985). É um elemento moderadamente volátil (Pasek, 2015).

A maior abundância de fósforo observada nos granitos peraluminosos do tipo *S* deve-se ao facto do fósforo ser mais solúvel nos líquidos peraluminosos, fazendo com que se torne progressivamente mais abundante nestes líquidos durante a fraccionação. Isto origina feldspatos alcalinos (e outros aluminossilicatos) com teores relativamente altos de fósforo, através da substituição acoplada de  $\{\text{Al}^{3+}, \text{P}^{5+}\}$  por dois de  $\text{Si}^{4+}$ , a qual é promovida pelo aumento do *Aluminium Saturation Index* (ASI)<sup>12</sup> (London, 1992b). De facto, a correlação entre o ASI e o teor de fósforo é negativa nos granitos do tipo *I*, e positiva nos granitos do tipo *S* (Broska *et al.*, 2004). Assim sendo, a apatite pode ser usada como um discriminador entre os granitos dos tipos *I* e *S* (Sha e Chappell, 1999). O fósforo nos feldspatos alcalinos pode ser usado também como um indicador de prospeção para pegmatitos de metais raros (Yong *et al.*, 2013). No entanto, o fósforo pode ser removido dos feldspatos alcalinos por alteração hidrotermal (London, 1992b).

Devido a ter uma intensidade de campo elétrico elevada, o fósforo apresenta um forte enriquecimento no líquido básico e uma enorme incompatibilidade com o líquido ácido. Assim sendo, o fósforo comporta-se como um elemento incompatível durante a cristalização dos magmas basálticos, apresentando uma solubilidade muito alta nestes líquidos (Watson, 1979b) (Harrison e Watson, 1984). Observa-se igualmente este comportamento quando um líquido basáltico coexiste imiscivelmente com um outro granítico. Neste caso, o fósforo mostra uma preferência mais forte para o líquido basáltico (Watson, 1976). De facto, conhecem-se magmas básicos com teores importantes de fósforo (2 a 3%, em peso, de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) (Leeman *et al.*, 1976). Também se verificou experimentalmente que o fósforo afeta bastante as relações paragenéticas e as proporções modais das fases cristalinas coexistentes às taxas de cristalização mais baixas (Toplis *et al.*, 1994). É um elemento que se difunde de forma muito lenta através dos magmas félsicos.

Como o coeficiente de distribuição do fósforo entre o vapor e os líquidos de composição metaluminosa ou peraluminosa é bastante inferior a um, então o vapor de saturação do líquido nas faces precoces da diferenciação não remove substancialmente o fósforo do magma (London, 1992b).

<sup>12</sup> O ASI exprime a saturação de alumínio de uma rocha ou de um magma através do seguinte quociente molar, proposto por Shand (1943):  $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ . Para levar em conta o cálcio presente nas eventuais apatites, usa-se  $\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} - 5/3 \times \text{P}_2\text{O}_5)$  (Frost *et al.*, 2001). A rocha diz-se subsaturada, saturada e sobressaturada em alumínio, caso o ASI seja inferior, igual ou superior a um, respetivamente. As rochas sobressaturadas são designadas peraluminosas. Se a rocha for subsaturada, então é metaluminosa se a concentração de óxido de alumínio for superior à dos óxidos dos álcalis ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ), senão é peralcalina. O ambiente peraluminoso é propício à geração, por exemplo, de moscovite, biotite, turmalina, cordierite, andalusite e granada aluminosa, o peralcalino à de feldspatos alcalinos e o metaluminoso à de plagioclases.

# **4 GRANITÓIDES E PEGMATITOS**

As rochas ígneas com texturas, cores, composições mineralógicas e, portanto, aspeto geral semelhante ao granito são apelidadas de granitóides. Estas rochas predominam nas formações da crosta superior continental (Frost *et al.*, 2001), sendo os seus derivados metamórficos e as rochas de composição intermédia próxima da granítica as mais abundantes na crosta média. Muitos dos granitóides resultam da fusão parcial de rochas preexistentes (Teng *et al.*, 2009). Dada a importância que estas rochas assumem na crosta continental e também na constituição dos pegmatitos, discutem-se seguidamente as inter-relações entre granitóides e pegmatitos.

## 4.1 GRANITÓIDES

Os granitóides são formados predominantemente por quartzo, plagioclase e feldspatos alcalinos, como, por exemplo, o granito, sienogranito, granodiorito, monzonito, adamalito (quartzo-monzonito), tonalito e aplogranito. O quartzo-diorito também é considerado um granitóide (Godfrey, 1980). As características principais das rochas pertencentes ao conjunto granitóide e usadas neste trabalho (granito, granodiorito, aplogranito, diorito) são referidas a seguir.

**Granito.** É uma rocha plutónica, leucocrata e félsica, com mais de 70% de sílica. É formada por quartzo, feldspato alcalino e plagioclase, podendo ter também como minerais acessórios a biotite, moscovite, anfíbulas (*e.g.*, turmalina), apatite e zircão. O riolito é o seu equivalente extrusivo. O seu nome foi criado pelo naturalista italiano Cesalpino (1596) a partir da palavra latina *granum* (grão).

**Granodiorito:** Rocha plutónica mesocrata, intermédia a ácida<sup>13</sup>, com quartzo, plagioclase (oligoclase, andesina), feldspato alcalino e, geralmente, hornblenda e biotite. De aspeto semelhante ao granito, difere deste porque contém mais plagioclase do que feldspato alcalino e é mais escura devido à presença dos ferromagnesianos. O dacito é o seu equivalente extrusivo. O seu nome advém do facto de ser uma rocha intermediária entre o granito e o diorito.

**Aplogranito.** É um granito alcalino, leucocrata e aplitico, ou seja, de textura equidimensional e granulometria fina a muito fina, de aspeto sacaróide. É composta essencialmente por quartzo e feldspato alcalino (sobretudo albite), com biotite subordinada. Pode apresentar outros minerais

---

<sup>13</sup> O geólogo francês Élie de Beaumont (1798-1874) propôs a seguinte classificação das rochas (e magmas): ácidas:  $\text{SiO}_2 > 66\%$ ; intermédias ou neutras:  $52\% < \text{SiO}_2 < 66\%$ ; básicas:  $45\% < \text{SiO}_2 < 52\%$ ; ultrabásicas:  $\text{SiO}_2 < 45\%$ . Para tal, baseou-se no conceito errado de que a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), na presença da água, formaria ácidos silícicos e silicatos, que constituiriam as rochas ácidas. As rochas básicas seriam constituídas por sais, em que as bases eram formadas pelo sódio, potássio, cálcio, magnésio e outros.

acessórios, como, por exemplo, moscovite, sericite, turmalina, granada, fluorite, topázio, berilo e clorite. Pode conter também alguns óxidos de ferro e titânio (Mikulski *et al.*, 2004). O prefixo radica em *aplos* (ἄπλος = simples). Não se deve confundir esta rocha com o haplogranito, que é uma mistura sintética de quartzo e feldspatos, sem minerais máficos, usada na petrologia experimental.

**Diorito.** Rocha plutónica mesocrata, intermédia, apresenta como minerais essenciais as piroxenas (augite), anfíbulas (horneblenda verde), plagioclase (tipicamente andesina) e biotite. Pode conter pequenas quantidades de quartzo (inferior a 5%), feldspato alcalino e olivina. A apatite, titanite, magnetite, ilmenite, zircão e sulfuretos podem também ocorrer como minerais acessórios. Toma a designação de quartzodiorito (ou diorito quartzítico) se apresentar mais de 5% de quartzo. O andesito é o seu equivalente extrusivo. O seu nome vem de *diorizein* (διοριζειν = distinguir), a fim de a diferenciar das outras rochas próximas, nomeadamente das diabases (Stiny, 1929).

#### 4.1.1 CLASSIFICAÇÃO DOS GRANITÓIDES

Já foram propostos cerca de vinte tipos de classificação para os granitóides (Barbarin, 1999). Deste conjunto, duas classificações destacaram-se pela relevância que assumiram nos estudos e publicações geológicas. Uma foi proposta por Streckeisen (1967) e a outra por Chappell e White (1974).

A classificação proposta por Streckeisen tornou-se bastante popular entre os geólogos, sendo a adotada pela União Internacional das Ciências Geológicas (*International Union of Geological Sciences - IUGS*) (Streckeisen, 1974). Baseia-se na abundância modal do quartzo, feldspato alcalino, plagioclase e feldspatóides presentes nas rochas. Estes elementos definem os polos de um diagrama denominado QAPF. Há também diagramas específicos para rochas plutónicas e vulcânicas, félsicas (diagrama QAPF) a máficas.

A projeção da moda no diagrama QAPF define a classificação da rocha. De acordo com esta classificação, os granitóides são as rochas plutónicas contendo 20 a 60% (em volume) de quartzo, como é o caso do aplogranito, granito, granodiorito e tonalito. Os granitóides ricos em quartzo são os que têm entre 60 e 90% deste mineral. Consoante a percentagem de feldspatos alcalinos relativamente ao volume total de feldspatos contidos na rocha, o granito designa-se sienogranito se 65 a 90% dos feldspatos forem alcalinos, monzogranito se essa percentagem estiver compreendida entre 65 e 35%,

granito fedspático alcalino (aplogranito) se for superior a 90%, e tonalito se for inferior a 10%. No granodiorito, a percentagem de feldspatos alcalinos está entre 10 e 35%.

Embora seja uma classificação simples e passível de ser aplicada diretamente no campo, a sua principal dificuldade é que ignora as variações composicionais mais subtis, podendo certos granitóides mais máficos ou mais félsicos serem projetados no mesmo domínio modal. A classificação também ignora os minerais acessórios, cuja presença ou ausência pode ter implicações petrológicas significativas, nomeadamente sobre o conhecimento da génese da rocha. Para contornar estas limitações, Chappell e White (1974) propuseram uma classificação alfabética (*I, S, A, M, C*), em que os acrónimos são baseados na génese dos granitóides ou dos seus magmas geradores.

Através das fragilidades estruturais geradas em contexto colisional, os magmas graníticos de origem ígnea profunda podem ascender e instalar-se nas câmaras magmáticas ou sofrerem extrusão à superfície. Chappell e White designaram estes granitos do tipo *I*, letra indicadora da origem ígnea ou infracrustal. Estes granitos são metaluminosos a fracamente peraluminosos, relativamente sódicos e com 56 a 77% (em peso) de SiO<sub>2</sub>. Infere-se que este tipo de granitos tenha origem na fusão parcial de rochas meta-ígneas mais antigas ou por fracionamento de magmas parentais mais máficos (Teng *et al.*, 2009).

Por sua vez, quando a crosta sofre espessamento colisional, podem formar-se no seu interior granitos de anatexia resultantes da fusão dos metassedimentos. Estes granitos são os do tipo *S*, letra indicadora da origem sedimentar ou supracrustal (Chappell e White, 2001). São granitos fortemente peraluminosos, relativamente potássicos e com 64 a 77% de SiO<sub>2</sub> (Frost *et al.*, 2001). Os magmas peraluminosos têm sido associados ao estado orogénico colisional precoce e à formação de depósitos minerais (*e.g.*, estanho, tungsténio) (Mlynarczyk e Williamsjones, 2005). De acordo com Chappell e White (2001), os granitos do tipo *S* caracterizam-se por terem concentrações baixas de CaO e Na<sub>2</sub>O. Tal facto advém da meteorização ir esgotando o cálcio e o sódio nas rochas sedimentares antes de ocorrer a anatexia, o que faz aumentar o ASI destes granitos.

O ASI correlaciona-se com o teor do fósforo positivamente nos granitos do tipo *S*, e negativamente nos granitos do tipo *I* (Broska *et al.*, 2004). Assim sendo, a apatite pode ser usada como um discriminador entre os granitos dos tipos *I* e *S* (Sha e Chappell, 1999).

Uma classe distinta de granitos foi identificada por Loiselle e Wones (1979), que a designaram do tipo *A*. São granitos de carácter alcalino, anídrico e presumivelmente de origem anarogénica, porque raramente se apresentam deformados. Admite-se que estejam relacionados com processos tectónicos de afinidade epirogénica e expressão intracontinental (Frost *et al.*, 2001). Interpreta-se que estes

granitos tenham origem na fusão de rochas da crosta inferior ou na fusão de rochas máficas afetadas por subdução (Teng *et al.*, 2009).

Perante o exposto, para os granitos *I*, *S* e *A*, infere-se que a maioria dos granitos deriva ou está relacionada com a fusão parcial de rochas preexistentes no interior da crosta continental. Porém, os granitos dos tipos *I* e *A* também podem resultar da diferenciação do magma basáltico do manto, eventualmente modificado pela contaminação crustal durante a sua ascensão (Teng *et al.*, 2009).

Foram ainda introduzidos os granitos do tipo *M* (White, 1979) e *C* (Kilpatrick e Elias, 1992), ambos bastante específicos. Os granitos do tipo *M* são presumivelmente de origem mantélica e supostamente gerados durante os processos de estruturação dos arcos-ilha. Os granitos do tipo *C*, caracterizados pela presença de hiperstena (ortopiroxena), pigeonite (clinopiroxena) ou faialite, provêm da evolução de magmas charnockíticos.

Esta classificação, embora simples, é algo subjetiva e limitada, pois pressupõe que os granitóides provêm de fontes genéticas simples e que estas podem ser identificadas facilmente a partir da composição química das rochas. Ora, na natureza ocorre frequentemente a mistura entre magmas, como, por exemplo, os máficos de origem mantélica com os félsicos de origem crustal, formando granitos híbridos, conforme referido por Collins (1996). Além disso, os magmas graníticos cristalizam num espectro largo de composições, de tal forma que há uma ampla sobreposição entre as composições dos granitos dos tipos *I* e *S*, conforme mostra o trabalho de Ague e Brimhall (1988). Do mesmo modo, Hyndman (1984) demonstra que um batólito dos Estados Unidos não é claramente do tipo *I* nem do tipo *S*. Aponta-se também o facto de composições graníticas similares poderem ser produzidas a partir da fusão parcial duma variedade de fontes (Miller, 1985).

#### 4.1.2 GÉNESE DOS GRANITÓIDES

A partir da própria classificação dos granitóides, implicitamente se deduz que estas rochas podem resultar da ação de diversos processos, a seguir referidos.

i) Cristalização fracionada de magmas basálticos, originados pela fusão parcial do manto. No entanto, parece difícil que este processo consiga gerar os volumes de magma necessários para originar os grandes batólitos graníticos.

ii) Hibridização de magmas e/ou assimilação de rochas crustais siliciosas por parte dum magma basáltico. A hibridização permite explicar a composição intermédia de alguns magmas. Por exemplo, a

fusão parcial da placa oceânica produz um magma basáltico que, ao ascender através da placa continental, se mistura com os magmas graníticos, gerando assim composições intermédias, como a diorítica.

*iii)* Fusão parcial de rochas preexistentes, processo também conhecido por anatexia. A fusão parcial de sedimentos maduros ou de granitos antigos podem originar granitos peraluminosos do tipo *S* e a fusão parcial de sedimentos imaturos e de rochas metavulcânicas podem originar granitos metaluminosos mais próximas do tipo *I*.

*iv)* “Granitização”, em que por metamorfismo/metassomatismo ocorre a transformação, no estado sólido, de rochas preexistentes em granitóides metamórficos. Esta teoria dominou até meados do século passado, mas hoje são poucos os autores que a relacionam com a origem dos grandes batólitos graníticos. No entanto, é possível que a granitização (*i.e.*, transformação duma rocha em granito) ocorra em alguns pontos crustais (Pires, 1998).

## 4.2 PEGMATITOS GRANÍTICOS

Um pegmatito é uma rocha ígnea que se distingue por apresentar uma textura heterogranular com cristais muito desenvolvidos, de ordem centimétrica ou mesmo superior (gigacristais). A sua composição é na grande maioria dos casos granítica (London, 1996). Também existem pegmatitos de composição máfica e intermédia, mas estes são mais raros, quando se considera o universo de todos os corpos pegmatíticos.

Os pegmatitos graníticos podem apresentar uma elevada concentração de elementos voláteis e de elementos incompatíveis, devido, fundamentalmente, aos seguintes aspetos.

*i)* A solubilidade da água é maior em magmas de composições félsicas do que em intermédias e máficas;

*ii)* Os elementos incompatíveis tendem a concentrarem-se nos líquidos residuais durante o processo de cristalização fracionada. Assim sendo, os pegmatitos graníticos provêm de magmas félsicos enriquecidos em voláteis, fluxantes e elementos raros (*e.g.*, céσιο, tântalo, nióbio, terras raras, zircónio, urânio, estanho), podendo, por isso, constituírem reservatórios importantes destes elementos.

Os magmas pegmatíticos são um tanto ou quanto heterogéneos, na medida em que incluem os seguintes meios recetores da partilha de constituintes durante o processo de fracionamento: cristais,

líquidos, fluidos, *mushes* e geles<sup>14</sup>. Até recentemente, pensava-se que os pegmatitos resultavam de um processo de arrefecimento extremamente lento. Porém, estudos experimentais, conjugados com a acumulação de dados recentes sobre a petrogénese de sistemas pegmatíticos naturais, revelaram que esses corpos podem atingir a solidificação em meros dias e meses (Simmons, 2007), ou mesmo horas (Phelps, 2020). Isto é um fenómeno algo paradoxal, pois contradiz um dos postulados da petrologia, segundo o qual os cristais grandes requerem longos tempos de arrefecimento dos meios em que crescem e a partir dos quais se formam.

Os pegmatitos ocorrem como corpos homogéneos ou zonados, bem delimitados, no interior de rochas hospedeiras ígneas ou metamórficas. Os granitos *hipersolvus* (*i.e.*, com dois feldspatos) aparentemente não contêm pegmatitos zonados grandes, os quais são caracteristicamente mais frequentes em relação com os granitos *subsolvus* (*i.e.*, com apenas um feldspato) ou nas rochas de contacto adjacentes (Tuttle e Bowen, 1958).

Em Portugal, a maioria dos pegmatitos e aplito-pegmatitos encontram-se em grande parte localizados ou relacionados com a Zona Centro-Ibérica e formam a Cintura Pegmatítica Centro-Ibérica (Gomes, 1994). Os corredores pegmatíticos estruturantes desta cintura são constituídos por: *i*) enxames filonianos exograníticos; *ii*) enxames de massas irregulares alinhadas em corredores de mistura; *iii*) enxames apicais relacionados com a relaxação de cúpulas graníticas, provocando delaminações.

#### 4.2.1 CLASSIFICAÇÃO DOS PEGMATITOS

Internamente, os pegmatitos podem ser classificados como zonados ou simples, consoante apresentem ou não zonamento interno. Os pegmatitos simples são os mais comuns, apresentando uma composição (essencialmente, quartzo, feldspato e mica) e uma textura uniforme extensiva a todo o corpo pegmatítico (individual). Nos pegmatitos zonados, o núcleo está cercado por uma ou mais zonas concêntricas, apresentando cada zona uma composição mineralógica e uma textura própria. Os pegmatitos zonados são gerados do exterior para o interior e a granulometria aumenta da periferia para o centro. Há também pegmatitos zonados com substituições secundárias sobrepostas nas sequências

---

<sup>14</sup> O gel é um sistema de duas fases constituído por uma estrutura tridimensional sólida formada por polímeros siliciosos, capaz de reter a fase líquida na sua rede.

zonais primárias, tornando-os mineralógica e estruturalmente complexos. Porém, estes pegmatitos complexos são raros, representando, de acordo com London (2018), menos de um por cento dos pegmatitos conhecidos.

Os pegmatitos graníticos têm origem em magmas com características muito particulares, os quais podem apresentar-se bastante enriquecidos em elementos como, por exemplo, lítio, berílio, estanho, rubídio, céσιο, nióbio, tântalo, terras raras, boro, fósforo e flúor. Assim sendo, podem originar depósitos minerais importantes.

De acordo com Černý (1991), os pegmatitos, da classe de elementos raros, podem ser classificados em duas famílias principais, correspondentes a linhagens paragenéticas que se distinguem: LCT (Li – Cs – Ta) e NYF (Nb – Y – F).

Os pegmatitos LCT são peraluminosos e normalmente associados aos granitos dos tipos /e S, ou seja, a plutões orogénicos da crosta média a superior (Simmons e Webber, 2008). São pegmatitos externos aos plutões parentais e alojados nos encaixantes metamórficos (implantação exogranítica). São gerados a partir dos líquidos mais evoluídos e, portanto, mais ricos em voláteis e, conseqüentemente, menos viscosos, podendo por isso migrar para as rochas encaixantes, por vezes até grandes distâncias dos plutonitos precursores.

Os pegmatitos NYF são subaluminosos a metaluminosos e estão geralmente associados a granitos do tipo A ou / tardi-orogénico, ou seja, a plutões anorogénicos da crosta média (Simmons e Webber, 2008), ou *stocks* graníticos pós-tectónicos. Como são pobres em água, boro, lítio e outros elementos mobilizadores de diferenciados, ficam confinados aos plutonitos parentais, ou às suas proximidades. São tipicamente enriquecidos em terras-raras, urânio, tório, titânio e zircónio. Em termos mineralógicos e estruturais, são menos diversificados e menos fracionados do que os pegmatitos LCT.

Černý e Ercit (2005) fizeram uma revisão à classificação dos pegmatitos graníticos, definindo cinco classes principais: abissal, com moscovite, com moscovite – elementos raros, com elementos raros, e miarolítica. Excetuando a da moscovite, as classes são subdivididos em subclasses de acordo com as características geoquímicas e geológicas dos pegmatitos.

Os pegmatitos da classe abissal correspondem normalmente aos produtos da fusão parcial ou de reequilíbrios metamórficos, formadas em condições de fácies granulito, ou seja, condições de metamorfismo de alta temperatura (700 – 800 °C) e pressão intermédia a alta (entre 4 e 9 kbar). Esta classe é subdividida em quatro subclasses (HREE, LREE, U, BBe), de acordo com as relações geoquímicas (abundância e expressão mineralógica) existentes entre o urânio, tório, ítrio, nióbio, boro, berílio, titânio, zircónio, terras raras leves e terras raras pesadas.

Os pegmatitos da classe ‘com moscovite’ são pegmatitos tipicamente estéreis, com feldspato, quartzo e mica. Apresentam interesse económico, sobretudo devido aos feldspatos para a indústria cerâmica. Devido à mineralogia simples dos silicatos acessórios, esta classe não tem subdivisões.

A classe ‘com elementos raros’ engloba os pegmatitos gerados pela diferenciação dos plutões graníticos, instalados em profundidades médias a subsuperficiais. Apresentam concentrações de elementos raros e litófilos com interesse económico. Subdivide-se em dois grandes conjuntos: REE e REE–Li. O REE tem um cortejo mineral de elementos *high field strength* (HFSE) característico, e subdivide-se nas seguintes subclasses: *i)* allanite-monazite, onde predomina os LREE; *ii)* com euxenite, com ítrio proeminente, rácio HREE/LREE variável, e berílio escasso; *iii)* com gadolinite, com domínio de HREE, ítrio e berílio. O REE–Li subdivide-se em subclasses com berilo, complexa, com albite–espodumena e com albite, apresentando depois cada uma destas subclasses várias famílias. Os pegmatitos REE–Li são ricos em álcalis raros, Be, Sn, Nb < Ta, B, P e F.

A classe ‘com moscovite – elementos raros’ é intermédia às classes ‘com moscovite’ e ‘com elementos-raros’. Os pegmatitos desta classe contêm moscovite de alta qualidade, sendo, por isso, de interesse económico. Porém, as concentrações dos minerais portadores de elementos raros raramente têm interesse económico. Apresenta duas subclasses: REE e REE–Li. A primeira contém Be, Y, REE, Ti, U, Th, Nb–Ta, e a segunda Li, Be, Nb.

A classe miarolítica engloba os pegmatitos formados em cavidades, resultantes do aprisionamento das bolhas libertadas pela exsolução de gases ocorrida a profundidades baixas. Apresenta duas subclasses: REE e Li. A primeira aplica-se aos pegmatitos em que a separação do gás foi despoletada por um processo de arrefecimento rápido (*quenching*) por pressão, e a segunda diz respeito aos pegmatitos em que a exsolução do gás resultou da combinação de processos de *quenching* químico e por pressão<sup>15</sup>.

#### 4.2.2 GÉNESE DOS PEGMATITOS

A génese e a mineralização dos pegmatitos são assuntos ainda bastante debatidos pelos geoquímicos. Vários modelos explicativos têm sido propostos ao longo dos anos, sendo de destacar,

---

<sup>15</sup> O processo da cristalização inicia-se assim que a temperatura do gás ou líquido se torna menor que a do ponto de fusão. Isto pode acontecer por perda de calor ou por agentes químicos que favoreçam reações endotérmicas. Também pode acontecer por aumento da pressão, sem modificar a temperatura do espécime, porque permite deslocar a temperatura do ponto de fusão, segundo a equação de Clausius–Clapeyron (Ma *et al.*, 2012).

pela repercussão que tiveram nos desenvolvimentos seguintes, os de Jahns e Burnham, Manning, e London. Estes modelos serão seguidamente abordados numa forma sucinta.

**Jahns e Burnham** (1969) estabeleceram a ideia que os pegmatitos evoluem de sistemas residuais graníticos, onde o líquido rico em sílica coexiste com uma fase fluída aquosa. Esta ideia já era veiculada por Tuttle e Bowen (1958), os quais alegavam que os pegmatitos eram rochas formadas na presença de excesso de água (sobressaturada). À medida que acrescentavam água ao líquido granítico a alta pressão, Jahns e Burnham constataram que se passava numa fase inicial, em que toda a água estava dissolvida no líquido, para uma fase intermédia, em que a água se imiscibilizava e passava a haver líquido e fluido aquoso, e depois para uma fase final em que só havia fluido aquoso. Assim, o sistema granítico hídrico deve ser representado por um diagrama de fases tetraédrico, com o feldspato alcalino, a plagioclase, o quartzo e a água nos polos do diagrama.

A pressão e a salinidade elevada faz com que a água exsolvida se mantenha líquida acima da temperatura de ebulição, até atingir o estado supercrítico, deixando então de haver distinção entre as fases líquida e gasosa. Este fluido supercrítico tem uma densidade de cerca 0.8–1.0 g/cm<sup>3</sup> (London, 2013), ou seja, quase igual à da água em condições atmosféricas. Jahns e Burnham provaram assim que a água é realmente uma fase incompatível, que vai crescendo em volume com a cristalização contínua de quartzo e feldspatos. Uma vez atingido o limite de solubilidade da água no líquido magmático, a água se exsolve e forma um fluido livre, às vezes referido de forma ambígua como vapor (London, 2013), ou vapor saturado de água.

Jahns e Burnham verificaram que a textura é granular quando a água está dissolvida no magma, gráfica<sup>16</sup> quando a água está ausente, e pegmatítica quando a água imiscibilizada coexiste com o líquido residual. É a interação entre o líquido e a água que origina a textura pegmatítica, começando a transição do granito para o pegmatito precisamente no ponto de saturação do fluido aquoso.

Caso a água atinja volumes muito elevados, o sistema aproxima-se do polo da água e o líquido residual passa a estar completamente dissolvido na água, gerando uma solução hidrotermal. Aparecem então as texturas de génese hidrotermal por precipitação típica, que são muito variadas e complexas. Assim, o estado pegmatítico corresponde, em sentido lato, aos eventos magmáticos tardios que envolvem vapores hídricos saturados. Este estado contém líquido, cristais e fluido aquoso, ao passo que o estado hidrotermal contém cristais e fluido aquoso. O modelo proposto por Jahns e Burnham foi uma contribuição importante para a compreensão da geração dos pegmatitos e prevaleceu imutável até à década oitenta do século passado.

---

<sup>16</sup> A textura gráfica (ou hebraica) resulta do intercrescimento cuneiforme e regular de quartzo e feldspato alcalino em simultâneo.

**Manning** (1981), por sua vez, experimentou adicionar flúor ao sistema granítico (Qz–Ab–Or) com excesso de água e à pressão de um quilobar. Embora não tenha sido o primeiro a estudar o efeito do flúor no líquido granítico, foi aquele que o fez de forma mais sistemática e com resultados mais conclusivos. Apesar da adição escassa de flúor (1, 2 e 4%, em peso), Manning conseguiu obter composições muito variáveis, já que o mínimo ternário se deslocou para valores muito diferentes dos obtidos por Tuttle e Bowen (1958). Estes autores tinham obtido para o mínimo ternário a composição de  $Qz_{0.37}Ab_{0.34}Or_{0.29}$  e a temperatura de 730 °C.

O diagrama de fases obtido por Manning não se afastou muito do diagrama de fases do sistema granítico de Tuttle e Bowen, apenas acrescentando a este uma ligeira espessura térmica à sua expressão tridimensional. Contudo, Manning verificou que o incremento de flúor origina uma deriva composicional do ponto eutético no sentido do polo da albite, pelo que o sistema sólido está mais enriquecido em albite, relativamente a ortoclase e quartzo. Este fenómeno ficaria conhecido por deriva dos mínimos ternários de Manning. A composição no ponto eutético, obtida com a adição de 4% de flúor ao sistema, corresponde a  $Qz_{0.15}Ab_{0.58}Or_{0.27}$  e acontece a cerca de 630 °C. Comparando esta temperatura com a obtida por Tuttle e Bowen, conclui-se que a adição do flúor reduziu cem graus Celsius a temperatura do ponto eutético. Isto implica que a adição do flúor tende a aumentar o estado magmático tanto em termos térmicos como em termos de variação composicional, comparativamente aos previstos pelo modelo de Jahns e Burnham. De facto, como o ponto eutético ocorre a uma temperatura inferior, então o sistema vai permanecer mais tempo no estado magmático (cristalização retardada). Por outro lado, quando mais tardia for a passagem ao estado pegmatítico, mais os metais higromagmáticos (*e.g.*, estanho, tungsténio, tântalo, nióbio, lítio) se vão concentrando nas fases residuais.

A diminuição da temperatura do eutético, ao retardar a imiscibilidade fluida, faz com que a cristalização tipicamente pegmatítica se inicie mais tarde. Assim que a água se imiscibiliza do líquido, o sistema rapidamente se aproxima ou entra em condições típicas do estado paragenético pegmatítico. A adição de fósforo, cloro, boro ou lítio também têm um efeito similar ao do flúor sobre o sistema. O mesmo não acontece com a adição de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O), amónia (NH<sub>3</sub>) ou metano (CH<sub>4</sub>), havendo nestes casos tendência para a composição e a temperatura do ponto eutético se manterem semelhantes às do sistema anídrico de Tuttle e Bowen.

Refira-se que por vezes a existência de um estado deposicional ou mineralogénico pneumatolítico, entre condições pegmatíticas e hidrotermais, é também bastante importante, pois é

aquele em que se verifica o surgimento de voláteis sob a forma de vapor e gás<sup>17</sup>. Por exemplo, se um diferenciado contiver muito flúor, então há a possibilidade de fraturação (explosão) hidráulica, caso a tensão de vapor sofra um incremento súbito e suplante a pressão confinante que constrange o sistema pegmatítico-hidrotermal em exsolução. A fase pneumatolítica diferencia-se da hidrotermal apenas pelo facto do fluido mineralizante ser supostamente um vapor supersaturado, em estado supercrítico (Barros *et al.*, 1999). A fase pneumatolítica pode ser acompanhado da deposição de minerais tipomórficos, tais como a fluorite, turmalina, topázio e granada, por exemplo (Carvalho, 2011).

**London** (1992) coloca em questão a ideia de ser realmente necessária uma fase aquosa separada para a ocorrência dos pegmatitos. De facto, as experiências realizadas por este autor sugerem que a saturação da água não é essencial para o surgimento das texturas pegmatíticas, nem tão pouco é provável que haja uma fase aquosa separada no início de cristalização dos pegmatitos. De facto, desde Manning (1981), é cada vez menos necessário, na modelação das sucessões paragenéticas pegmatíticas, invocar grandes volumes de fases fluidas imiscibilizadas, pelos menos nas etapas iniciais de cristalização pegmatítica.

Para explicar a estruturação pegmatítica interna, London (2009) propõe um modelo inspirado na fusão zonal, que é uma técnica de purificação de cristais usada na metalurgia. London defende que a evolução dum pegmatito envolve a cristalização em desequilíbrio dum líquido granítico com fluxantes, que já está arrefecido a temperaturas relativamente baixas, entre 100 e 300 °C. O líquido não tem necessariamente de ser rico em fluxantes e não é exigida a presença de uma fase de vapor aquoso.

Segundo London (2005), o desfasamento temporal entre o arrefecimento e o início da cristalização produz um líquido supersaturado. Quando começa a nucleação e a cristalização, os fluxantes exsolvidos acumulam-se numa camada limite (ou camada fronteira - *boundary layer*) diante da frente de cristalização. O *solidus* da camada limite baixa pela ação dos fluxantes e, à medida que a cristalização prossegue, esta camada limite torna-se progressivamente enriquecida em fluxantes, água e outros elementos incompatíveis relativamente à composição do líquido. A camada limite avança das paredes para o interior, especialmente em diques estreitos. Nas fases finais da cristalização, uma fase de vapor (aquosa) pode originar cavidades miarolíticas e paragéneses evoluídas de minerais pegmatíticos. Mesmo que a aceitação desta camada fronteira possa ser questionável à luz da evidência do terreno, ela explica satisfatoriamente a possibilidade de ocorrência de fácies aplíticas envolvendo megacristais.

---

<sup>17</sup> O vapor é uma fase gasosa que está no estado de saturação e, portanto, na eminência de condensar-se, bastando para tal arrefecê-la ligeiramente. O gás é um vapor muito superaquecido e, portanto, longe do estado de saturação.

Refira-se também que as observações petrológicas de campo parecem indicar que a pressão filtrante (*filter pressing*) pode causar uma separação mecânica do líquido pegmatítico relativamente a uma fonte parental (London, 1992b).

#### 4.2.3 MODELOS ANATÉTICOS E HIDROTERMAIS

As teses propostas por Jahns e Burnham, Manning, e London têm em comum o facto de atribuírem a geração de pegmatitos de elementos raros à diferenciação magmática de intrusões graníticas. Este é o modelo melhor suportado por argumentos de campo, da geoquímica e da petrologia experimental. Porém, ocasionalmente, são propostos modelos conceituais alternativos para explicar a génese primitiva dos pegmatitos. Estes modelos podem-se agrupar em dois grupos, um relativo aos modelos anatéticos e o outro à ação hidrotermal de fluidos mineralizantes sobre magmas ou corpos pegmatíticos estéreis já existentes.

O modelo anatético defende a fusão parcial de metassedimentos ricos em depressores de *liquidus* (Dias, 2011), a qual faria aparecer presumivelmente um magma rico nesses depressores (*e.g.*, lítio, boro, flúor) a temperaturas mais baixas que a do mínimo *liquidus* dos sistemas aplograníticos. Os pegmatitos seriam os produtos de mais baixa taxa de fusão parcial a temperaturas baixas. Os granitos associados seriam os produtos de mais alta taxa de fusão e, por isso, presumivelmente gerados mais tardiamente no mesmo evento anatético (Stewart, 1978). Nestas circunstâncias, existiria o paradigma granito após pegmatito, e não o inverso.

Por sua vez, o modelo hidrotermal defende que os pegmatitos quartzo-feldspáticos são de origem magmática, mas a mineralização dos elementos raros é posterior e resultante da ação de soluções aquosas, que se encontram em circulação devido à convecção perigranítica. Os elementos raros seriam lixiviados da rocha encaixante metamórfica, e de seguida depositados em pegmatitos já solidificados quando o efeito termal baixa (Gaupp *et al.*, 1984), ou misturados com os magmas pegmatíticos (Norton, 1981). Esta fenomenologia original é expressa na geração duma grande diversidade de associações mineralógicas pegmatíticas, mas explica apenas parcialmente a sua origem.

Na realidade, todos estes modelos são de aplicação viável no respeitante à génese primordial dos pegmatitos, dependendo dos ambientes tectono-metamórficos e ígneos em que se observam os conjuntos pegmatíticos e os seus corpos individuais.

#### 4.2.4 ZONALIDADE EM PEGMATITOS

A zonalidade observada nos pegmatitos pode ser discutida quer a nível interno, quer a nível regional.

##### **a) Zonalidade Interna em Pegmatitos Individuais**

Os pegmatitos podem apresentar zonas com diferentes cortejos mineralógicos, Estas unidades internas podem ser divididos em quatro zonas principais (Cameron *et. al*, 1949): *i*) zona da bordadura, em contacto com a rocha encaixante e geralmente com espessura fina e textura hipidiomórfica, ou então textura gráfica; *ii*) zona mural, mais espessa e de granularidade variável, por vezes mais desenvolvida a muro, tipicamente quartzo-feldspática; *iii*) zona intermédia, com dimensões métricas; e *iv*) zona do núcleo, constituída essencialmente por quartzo. As zonas intermédia e do núcleo apresentam volumes relativos maiores do que as das unidades mais periféricas.

##### **b) Zonalidade Regional em Conjuntos Pegmatíticos**

Os zonamentos podem ter expressão geográfica variável. De facto, os constituintes voláteis e mineralizadores, sendo fluidificantes, tendem a baixar a viscosidade dos meios magmáticos e, por isso, facilitam também a mobilidade dos diferenciados magmáticos. Isto permite que os diferenciados tenham um maior afastamento em relação a uma zona granítica especializada, prolongando também a especialização metalogénica. Na cristalização fracionada os magmas residuais podem efetivamente afastar-se muito mais dos focos emissores do que numa cristalização em equilíbrio. Neste caso, os magmas residuais tendem a alojar-se nas imediações dos volumes precursores.

Os constituintes voláteis e mineralizadores favorecem a maior duração e extensão espacial da fracionamento. Os elementos-traço dos magmas residuais tendem a ser geralmente higromagmáfilos, mas os coeficientes de partilha entre cristais e magma, entre cristais e fluido, e entre magma e fluido são bastante diversificados. Assim sendo, alguns serão mais compatíveis do que outros, dentro do carácter higromagmáfilo geral. Por conseguinte, estes elementos podem apresentar uma distribuição

zonada no espaço, à medida que se afastam dos focos emissores. Na organização espacial dos pegmatíticos intragraníticos, estes padrões não se verificam.

Na zonalidade geográfica dos campos pegmatíticos peri a exograníticos, em torno dum plutonito granítico parental, a diferenciação caracteriza-se por mineralizações de berílio (Be), seguida de nióbio (Nb) e tântalo (Ta), e depois lítio (Li) e céσιο (Cs), conforme exemplificado na Figura 4.1. Isto acontece porque o berílio é menos higromagmático do que o nióbio e o tântalo, que por sua vez são menos higromagmáticos do que o lítio. O berilo, a columbite, a tantalite, a espodumena e a polucite são os minerais tipomórficos para as mineralizações de berílio, nióbio, tântalo, lítio e céσιο, respetivamente. A esta disposição regional, em forma de camadas, com espessuras hectométricas ou mesmo quilométricas e grosseiramente concêntrica em torno do foco emissor, chama-se zonamento regional de pegmatitos.

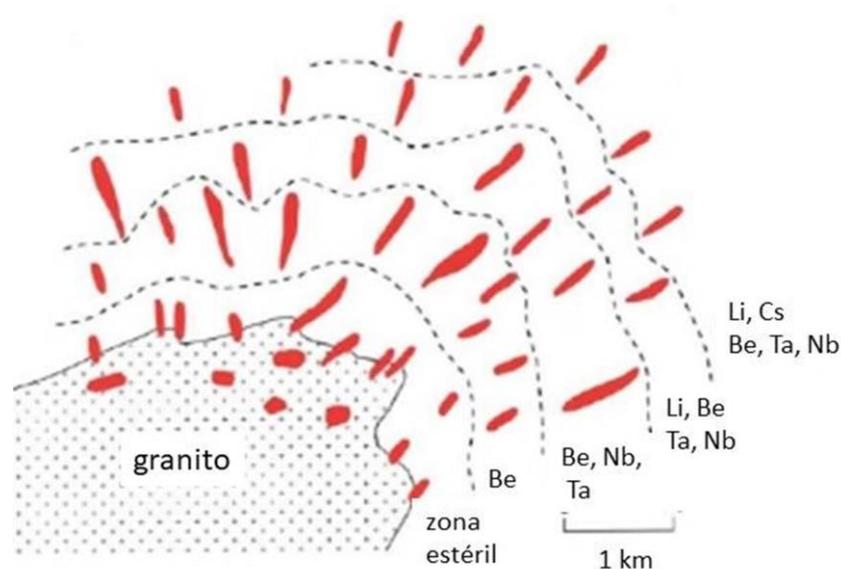


Figura 4.1 – Representação esquemática do zonamento regional de pegmatitos (adaptada de Sinclair (1996)).

#### 4.2.5 MINERALOGIA

Os pegmatitos graníticos podem apresentar uma grande diversidade mineralógica. Além do quartzo, feldspatos alcalinos e plagiocases, que são as espécies predominantes, podem surgir micas (*e.g.*, moscovite, biotite), aluminossilicatos de lítio (*e.g.*, espodumena, petalite) e de céσιο (*e.g.*, polucite), fosfatos (*e.g.*, apatite), borossilicatos (*e.g.*, turmalina), minerais de flúor (*e.g.*, topázio,

lepidolite, apatite) e de berílio (*e.g.*, berilo), granadas, piroxenas e anfíbolos (*e.g.*, série das hornblendas), zirconossilicatos (*e.g.*, zircão) e óxidos de nióbio (*e.g.*, columbite), tântalo (*e.g.*, tantalite), estanho (*e.g.*, cassiterite), titânio (*e.g.*, ilmenite) e urânio (*e.g.*, uraninite). Poderão também ocorrer zeólitos, carbonatos, sulfuretos, arsenietos e argilas, especialmente nos pegmatitos miarolíticos (London, 2008). As anfíbolos são raras nos pegmatitos zonados associados a granitos, devido a elas serem instáveis na presença de uma pressão de vapor aquoso moderada a alta (Tuttle e Bowen, 1958).

Tal como a água, muitos componentes, como o lítio, cézio, boro, fósforo e flúor, não são sequestrados na rocha pegmatítica no decurso da sua cristalização. De facto, na ausência de uma cristalização capaz de reter totalmente estes componentes nos minerais, especialmente o boro e o flúor, eles são transferidos do líquido pegmatítico para a rocha encaixante através dos vapores exsolvidos (London, 1996), originando assim processos metassomáticos.

### 4.3 EQUIVALENTES VULCÂNICOS DE PEGMATITOS GRANÍTICOS

Admite-se que a composição química de algumas rochas representa a do magma protogénico dum pegmatito granítico. São poucos os casos conhecidos de atividades vulcânicas com tal particularidade, fazendo dessas rochas raridades na natureza. Destacam-se o macusanito, o riolito de Honeycomb Hills, em Utah (Estados Unidos), e o ongonito.

O macusanito é uma obsidiana não hidratada, datada do Mio-Plioceno. Restrito ao campo vulcânico de Macusani (Peru), o macusanito ocorre no terreno como inclusões em tufos vulcânicos ou godos aluviais<sup>18</sup>. Tipicamente verde amarelado, conforme observado na Figura 4.2, contém abundantes microcristais no seu seio, incluindo a rara virgilite (French *et al.*, 1978), e fenocristais de andalusite e sillimanite, mais raramente estauroilite e cordierite (Pichavant *et al.*, 1987). Apresenta altos teores de lítio, flúor, boro, fósforo, rubídio, cézio, urânio, sódio, potássio, tântalo, nióbio, e baixos teores de magnésio, ferro, cálcio, bário, estrôncio, cloro e terras raras (London *et al.*, 1988). A sua composição química é semelhante à dum magma granítico rico em voláteis, fortemente peraluminoso, similar a alguns leucogranitos e pegmatitos graníticos (Pichavant *et al.*, 1987). Em termos de quimismo, equivale a um pegmatito de elementos raros altamente diferenciado (London *et al.*, 1988).

---

<sup>18</sup> O macusanito foi usado no fabrico de pontas de seta pelos povos pré-históricos do Peru e da Bolívia (Craig *et al.*, 2010).

O riolito de Honeycomb Hills apresenta as características químicas e mineralógicas dum pegmatito de elementos raros, tipicamente enriquecido em berílio, lítio, rubídio, céσιο, tântalo, nióbio e estanho. As lavas contêm xenólitos pegmatíticos e megacristais de sanidina, topázio, e biotite até oito centímetros de diâmetro, o que indica que foram extrudidas dum magma pegmatítico (Congdon e Nash, 1991). Para explicar a origem deste magma pegmatítico, Congdon e Nash (1991) admitem que seja o resultado da diferenciação prolongada dum magma granítico alojado na cúpula da câmara magmática. Este magma granítico resultou talvez da anatexia de terrenos Pré-Cambrianos, que o tornaram modestamente enriquecido em elementos raros e flúor.

O ongonito é um microleucogranito porfirítico, com topázio, rico em flúor (até 4% em peso) e lítio. Apresenta a seguinte composição mineralógica média: 54% de albite, 20% de quartzo, 17% de feldspato potássico, 7% de topázio e 2% de mica (Dostal *et al.*, 2015). É considerada uma rocha subvulcânica fenocristalina análoga a um granito rico em elementos raros, lítio e flúor (Kovalenko e Kovalenko, 1976; *apud* Huang *et al.*, 2015). Foi descoberto por Kovalenko *et al.* (1970; *apud* Štemprok, 1991) em Ongon Khairkhan, na Mongólia Central. Rochas similares foram posteriormente reconhecidas noutros locais do planeta, como o riolito topázico no Brasil, identificado por Villanova e Frank (1995).



Figura 4.2 – Macusanito oriundo da região de Macusani, Província de Carabaya, Puno, no Peru (Mindat, 2021).

# **5 FENÓMENOS DE MISTURA MAGMÁTICA**

Este capítulo discute os vários processos de mistura magmática e termina abordando a evolução do magma num corredor de mistura magmático.

## 5.1 ***MINGLING, MIXING E BUBBLING***

As fraturas e falhas profundas (cisalhamentos e cavalgamentos) e os ambientes crustais de delaminação são favoráveis à ascensão e instalação dos magmas. Em alguns casos estes magmas misturam-se e formam magmas híbridos.

Dependendo do contraste composicional e das propriedades reológicas dos magmas em contacto, podem ocorrer fenómenos de *mingling*, *mixing* e hibridização, conceitos que convém esclarecer desde já, pois nem sempre são consensuais (Chappell, 1996).

Alguns autores consideram que há *mingling* quando a mistura é heterogénea e contém porções discretas dos magmas misturados, não totalmente miscibilizados (Morgavi *et al.*, 2017). As trocas químicas entre porções não misturadas verifica-se numa zona difusiva, interfacial, muito pouco extensa, de ordem milimétrica a centimétrica (Spera *et al.*, 2016). A Figura 5.1 ilustra a magnitude destas trocas, no caso particular duma amostra mesoscópica dum corredor de *mixing/ mingling* da região de Ponte da Barca, no Norte de Portugal.

A hibridização ocorre quando vários magmas com composições diferentes se misturam e atingem o equilíbrio termodinâmico, formando um magma homogéneo do ponto de vista físico e químico, que é distinto dos magmas parentais (Spera *et al.*, 2016).

O *mixing* corresponde a todo o cortejo contínuo de misturas compreendido entre o *mingling* e a hibridização completa, ou seja, corresponde aos processos de *mingling* acompanhados de trocas químicas. Portanto, o *mixing* pode apresentar vários graus de miscigenação magmática.

Certos autores, como, por exemplo, Flinders e Clemens (1996), usam o termo *mixing* para referir a combinação completa dos dois magmas, e o *mingling* para a combinação de dois magmas em que se mantêm algumas das suas identidades primárias, como os enclaves. Alguns autores alargam ainda mais o conceito de *mixing* de modo a incluir o *mingling*, considerando este um caso de *mixing* imperfeito ou incompleto (Chappell, 1996).

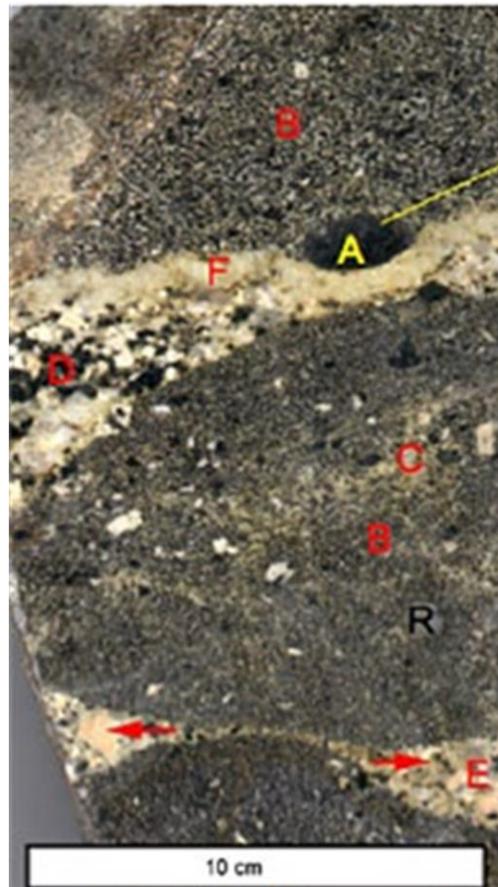


Figura 5.1 – Rocha com evidências de processos de *mixing* e *mingling*, num corredor magmático da região de Ponte da Barca (extraído de Gomes, (2010)). O granodiorito (B), com uma rocha básica parcialmente digerida (A), contacta o aplito-pegmatito (F), o qual por sua vez contacta o granito porfiróide (D). Este contacta um glóbulo com *mixing* difuso interno, onde se observa um fluxo intersticial a difuso leucocrata (C), e um restito quartzoso (R). O granito residual é expurgado das interfaces entre glóbulos de *mingling* coalescentes por *filter-pressing* (E).

### 5.1.1 HIBRIDIZAÇÃO

Na hibridização completa, os magmas parentais formam uma mistura homogénea, sem que nenhum registo geológico do processo de mistura seja preservado na rocha que eventualmente resulta da consolidação. Para que esta homogeneidade seja possível, as viscosidades dos magmas envolvidos devem ser baixas e semelhantes (Frost e Mahood, 1987). De facto, o rácio das viscosidades dos magmas envolvidos é considerado o parâmetro mais importante no controle dos processos de mistura (Morgavi, 2013), sendo a homogeneização favorecida por um contraste de viscosidades baixo. A

hibridização só pode ocorrer quando ambos os magmas se comportam como líquidos à mesma temperatura (Sparks e Marshall, 1986). Quando há uma proporção grande de magma silícico, a hibridização só pode ocorrer com magmas máficos evoluídos, como, por exemplo, os andesíticos (Sparks e Marshall, 1986). No entanto, a presença do flúor no magma granítico pode baixar suficientemente a sua viscosidade de forma a permitir uma mistura eficiente com o magma gábrico (Jiang *et al.*, 2018).

Hibridizações completas de magmas máficos e silícicos são agora largamente reconhecidas. Para que tal aconteça, é necessário uma proporção substancial de magma máfico relativamente ao silícico. Por exemplo, conhecem-se corpos híbridos de basalto e riolito, em que a componente basáltica totaliza cerca de 55% (Sparks e Marshall, 1986). A mistura de um magma máfico com um félsico é algo paradoxal. De facto, o magma basáltico, sendo mais denso do que o félsico, deveria fluir na zona inferior duma câmara magmática comum, o que impediria a mistura dos dois líquidos (Snyder e Tait, 1996). Porém, uma injeção vertical de magma básico no seio dum volume granítico contorna esta dificuldade.

### 5.1.2 **MINGLING**

No *mingling*, dois ou mais magmas coexistem num mesmo volume, quase sempre pequeno (na ordem de grandeza plutónica), sem perderem as suas características físicas e químicas individuais. O *mingling* tem uma expressão material que resulta essencialmente de processos físicos. É um processo irreversível controlado principalmente pelo contraste de viscosidade entre os magmas (Morgavi *et al.*, 2017). Como o tempo necessário para se atingir a hibridização aumenta com o contraste de viscosidades, há uma maior possibilidade do processo de mistura ser interrompido pelo arrefecimento, preservando assim as heterogeneidades (Sparks e Marshall, 1986). O *mingling* tende a aumentar o quociente entre a superfície e o volume dos magmas envolvidos. Estima-se que as estruturas de *mingling* possam levar dias a centenas de anos para serem formadas, dependendo das viscosidades iniciais dos magmas envolvidos (Semenov e Polyansky, 2017). As porções separadas dos magmas iniciais definem estruturas diversas, como, por exemplo, *schlierens*, gotas, filamentos, bandados, enxames de encaves máficos, diques sin-magmáticos e fases minerais mostrando desequilíbrios físico-químicos (Morgavi, 2013), e também relíquias mineralógicas da mistura incompleta, tal como é indicado em Silva (2002), nomeadamente relíquias de aglomerações de anfíoblas micro-escalares em

tipos litológicos situados ao longo de corredores litológico-estruturais com expressão cartográfica. Os *schlierens* (concentrações mineralógicas alinhadas de cor distinta da rocha envolvente) representam as primeiras etapas do *mingling*, havendo apenas uma ligeira interação química ao longo das interfaces (Flinders e Clemens, 1996).

Os encaves ocorrem frequentemente nas rochas félsicas e diversas hipóteses têm sido propostas para a sua formação, como, por exemplo, serem restitos refratários (Wiebe, 1973) ou resultarem da mistura incompleta entre magmas máficos e félsicos (Barbarin, 2005). Devido ao grande contraste físico em termos de viscosidade, densidade e temperatura de cristalização, há um arrefecimento rápido do magma mais básico dentro do ácido, no qual se produzem fluxos turbulentos que fraturam e dispersam as massas cristalizadas básicas, com muita pouca reação entre ambas (Toselli, 2010). De facto, uma diferença pequena entre as viscosidades favorece mais a mistura completa, ao passo que um contraste mais acentuado de viscosidades origina encaves microgranulares esferoidais, e contrastes muito elevados provocam a instalação do magma máfico na forma de diques (Słaby e Martin, 2008). O gradiente térmico entre os magmas também assume um papel importante, uma vez que a viscosidade dum magma é influenciada pela sua temperatura. A formação de xenólitos ou inclusões ocorre quando existe uma grande diferença de temperatura entre os magmas ou uma grande proporção de magma félsico relativamente ao máfico (Sparks e Marshall, 1986).

Além do contraste de viscosidade entre magmas, há outros processos naturais suscetíveis de originar fenómenos de *mingling*, destacando-se os seguintes (Wiesmaier, 2015): *i)* mistura pelo fluxo originado pela turbulência no corredor, podendo fazer com que a interface entre os dois magmas se torne instável e produza misturas listradas dos dois magmas (Blake e Campbell, 1986); *ii)* convecção vigorosa na câmara magmática devido a grandes contraste térmicos, podendo arrastar, alongar ou dobrar porções dos magmas por acoplamento viscoso (Huppert *et al.*, 1984) (Snyder e Tait, 1996); *iii)* convecção de dupla difusão, em que o calor e a difusividade molecular se opõem ao gradiente de densidade estabelecidas na vertical da câmara magmática (Huppert e Turner, 1981); *iv)* intrusão forçada, em que um corpo de magma félsico quase solidificado, mas ainda quente, é invadido por um dique máfico (Pallister *et al.*, 1992) (Izbekov *et al.*, 2004). Devido ao reaquecimento e fusão do magma félsico, este perde competência para conter o magma máfico na conduta, podendo assim causar o colapso do dique.

Os corredores de *mingling* podem estar referenciados no terreno pelo afloramento de enxame de encaves alinhados (Gomes e Nunes, 2003), (Silva, 2002), (Guimarães, 2012). A Figura 5.2 mostra o

afloramento dum enxame de encraves alojado num corredor de *mingling*, na região de Lousadela (Vila Nova de Paiva), no Centro de Portugal.



Figura 5.2 – Enxame de encraves num corredor de *mingling*, na região de Lousadela (Vila Nova de Paiva).

### 5.1.3 **MIXING**

O *mixing* pode ser visto como uma redução progressiva, ao longo do tempo, das heterogeneidades composicionais (na forma de porções discretas) presentes nos magmas envolvidos, através dos alongamentos, deslizamentos e dobramentos magmáticos impostos pelos agentes físicos, como a força inercial, impulsão, pressão, acoplamento viscoso e colapso gravítico (afundamento). Além da ação destes agentes, o grau e a eficiência da mistura magmática dependem também das condições iniciais e fronteiras, do tempo disponível para a mistura e das propriedades físico-químicas dos magmas, como a composição química, densidade, viscosidade, temperatura e grau de cristalização de cada magma.

Uma vez reduzido o tamanho das anomalias composicionais a escalas de comprimento difusivo, segue-se a homogeneização pela difusão química (Spera *et al.*, 2016). Como a difusão química é um processo demasiado lento, a mistura torna-se mais eficiente quando os magmas com propriedades físicas semelhantes se misturam de forma turbulenta (Toselli, 2010). Assim, ao contrário do *mingling*,

que apresenta expressão física, estrutural e mesmo mega-escalar (ou seja, cartográfica), o *mixing* é muito mais discreto, com expressão, quando muito, micro-escalar.

Quando o *mixing* não é perfeito (hibridização incompleta), as rochas podem apresentar diversas heterogeneidades, tais como bandados composicionais, inclusões máficas, encraves granulares e xenólitos. A heterogeneidade textural numa rocha ígnea é a evidência mais expressiva da ocorrência de *mixing* durante a génese. Os fenómenos de *mixing* também são reconhecidos habitualmente pelo desequilíbrio dos cortejos dos fenocristais (Sparks e Marshall, 1986).

As evidências de fenómenos de *mixing* entre um magma máfico e um félsico incluem:

- i) as tendências lineares nos diagramas de variação química dos elementos maiores;
- ii) a existência de zonas de *mingling* entre corpos máficos e félsicos;
- iii) os encraves microgranulares;
- iv) a presença de texturas de desequilíbrio dispersas nas rochas;
- v) a existência de um espectro composicional largo, quer na rocha matriz quer nos encraves microgranulares máficos;
- vi) a existência de uma composição intermédia resultante do processo de *mixing*, revelado pelo quimismo da rocha total;
- vii) a química dos minerais e a distribuição do bário nos feldspatos (Delibaş *et al.*, 2011).

Assim sendo, em contexto plutónico, as estruturas de *mingling* indiciam a presença de *mixing* e hibridização em coincidência espacial ou na proximidade.

Nas rochas vulcânicas, o *mixing* é reconhecido através de:

- i) lavas ou pedras-pomes bandadas;
- ii) lavas híbridas contendo conjuntos de fenocristais misturados (Sparks e Marshall, 1986);
- iii) inclusões máficas. Estas inclusões devem-se ao arrefecimento brusco do magma silícico, que é suficiente para converter porções arrastadas de magma máfico em inclusões com resistência mecânica suficiente para resistir às constricções e tensões de cisalhamento impostas pelo magma silícico.

A diferença entre as viscosidades dos magmas desempenha um papel importante no processo de *mixing*. De facto, as características reológicas dos magmas interagentes são determinadas pela grande diferença de viscosidade entre o magma granítico hídrico e o magma basáltico anídrico (Sklyarov e Fedorov, 2006). Como também já foi referido, a mistura de dois magmas é facilitada caso as suas viscosidades efetivas sejam muito próximas (Weidendorfer *et al.*, 2014). A transferência de calor é outro aspeto importante a ter em conta nos processos de *mixing*, uma vez que condiciona a

cristalização e implica grandes modificações das propriedades físicas dos magmas (Sparks e Marshall, 1986), como, por exemplo, a viscosidade.

Alguns autores, como De Campos *et al.* (2010) e Perugini *et al.* (2012), interpretam a mistura magmática como um processo dinâmico caótico. Na mistura caótica estão envolvidos dois processos fundamentais:

i) a interação mecânica de dois líquidos magmáticos;

ii) a difusão dos elementos através da interface entre os dois líquidos (Perugini *et al.*, 2012). A difusão química inicia-se logo que os dois magmas entram em contacto, porque o sistema procura alcançar a homogeneização química entre esses magmas (pelo menos, o equilíbrio composicional), embora possa não conseguir alcançá-la. A eficácia da difusão depende bastante do rácio superfície/volume dos líquidos envolvidos, sendo de salientar que um rácio elevado reduz drasticamente o alcance da ação difusiva (Perugini *et al.*, 2003).

É interessante notar que a temperatura obtida logo após a mistura de dois magmas pode não ficar necessariamente compreendida entre as temperaturas iniciais dos magmas. A temperatura da mistura normalmente é estimada por uma equação análoga à de equilíbrio de massas. Porém, quando um dos magmas ou ambos têm fenocristais, a temperatura pós-mistura pode ser inferior à de ambos os magmas envolvidos na mistura (Spera e Scruggs, 2016).

A compreensão do *mixing*, do ponto de vista físico, pode considerar-se ainda incipiente. É possível conceber mecanismos diferentes que podem levar os magmas a misturarem-se e que ainda não foram considerados nos diferentes estudos. Por outro lado, poderão existir mecanismos importantes que ainda nem sequer foram equacionados (Sparks e Marshall, 1986).

Não obstante, alguns modelos físicos e numéricos têm sido implementados para investigar o processo da mistura magmática. Por exemplo, Sparks e Marshall (1986) apresentam um modelo para avaliar como a viscosidade e o conteúdo de cristais dos magmas máficos e ácidos variam em função das suas temperaturas iniciais e da proporção de magma máfico adicionado no decurso da mistura.

A mobilidade específica dos elementos químicos e a convecção térmica também favorecem a mistura magmática. Para avaliar a sua influência sobre a promoção da miscigenação, Morgavi (2013) propõe um modelo para quantificar a mobilidade dos elementos químicos durante a mistura caótica de líquidos silicatados naturais (*vd.* Figura 5.1). Por sua vez, Semenov e Polyansky (2017) propõem um modelo do fluxo convectivo num meio híbrido composto por líquidos félsicos e máficos.

Parece decorrer do *mixing* um outro processo, cada vez mais relacionado com a génese de diferenciados que potencialmente poderão evoluir para a geração de corpos pegmatíticos. Trata-se do

*bubbling*, um processo que começou recentemente a ser abordado pelos geólogos. É considerado como uma seqüela da mistura, com transferência de componentes voláteis dos líquidos básicos para os ácidos.

#### 5.1.4 **BUBBLING**

Caso o magma híbrido esteja num ambiente favorável à descompressão (*e.g.*, cúpula com fraturas, distensão crustal) poderão ocorrer fenómenos de exsolução de gases, ou seja, de desgaseificação (*degassing*), ou, de forma mais concentrada, o *bubbling*, seguido de mobilização e coalescência de bolhas heterogêneas. O processo de formação de bolhas em meios menos confinados e menos concentrados é designado por vesiculação (*vesiculation*). A coalescência de bolhas durante a ascensão de magmas silicatados viscosos (*e.g.*, riolíticos) ocorre fundamentalmente por ação dos seguintes mecanismos (Castro *et al.*, 2012): *i*) drenagem do líquido; *ii*) alongamento planar das bolhas; *iii*) *dimpling*, devido às concavidades na superfície da bolhas; *iv*) contraste densitário, gravítico.

A desgaseificação também pode surgir devido ao arrefecimento relativamente rápido do magma. O arrefecimento é maior na posição apical dos plutonitos, sendo mais rápido em torno das irregularidades das cúpulas (Cloos, 2001).

As bolhas ao ascenderem através das interfaces entre os líquidos silicatados podem arrastar frações de um líquido para o interior do outro, conforme já foi verificado experimentalmente por Thomas *et al.* (1993) e analisado teoricamente por Manga e Stone (1995). Assim sendo, faz sentido admitir que a ascensão das bolhas também estreita o contacto entre dois líquidos, tornando mais eficiente o processo de mistura desses líquidos. De facto, o trabalho experimental de Wiesmaier *et al.* (2015) mostrou que a ascensão das bolhas é um mecanismo eficiente para a hibridização de dois líquidos de composições diferentes, em adição aos fenómenos de convecção na câmara magmática e às instabilidades de Rayleigh-Taylor, as quais surgem nas interfaces quando um fluido menos denso pressiona outro mais denso.

Alguns autores defendem que, após a separação, as bolhas de fluido podem mobilizar e transportar metais do magma (*e.g.*, cobre), concentrando-os no topo das câmaras magmáticas (Cloos, 2001).

O modelo apresentado por Bergantz e Breidenthal (2001) sugere que a vesiculação progressiva e repetida de magmas ricos em voláteis promove uma aceleração linear da flutuabilidade (*buoyancy*) destes magmas.

No seio duma câmara plutónica em estruturação, os primeiros fenómenos de mistura (*mixing*) ocorrem em profundidade e os de *bubbling* em zonas mais próximas da superfície, sendo ambos favoráveis à protogénese pegmatítica. Os líquidos e as bolhas com composição pegmatítica tendem a alojar-se nas anfractuosidades estruturais das cúpulas das câmaras magmáticas, no topo dos corredores de miscigenação preferencial de magmas.

## 5.2 EVOLUÇÃO DO MAGMA NUM CORREDOR DE MISTURA

Conforme foi referido, pode acontecer que uma mistura magmática ocorra ao longo duma faixa relativamente estreita, por exemplo um corredor de cisalhamento. Dependendo do contraste composicional e das propriedades reológicas dos magmas em contacto, podem ocorrer nesses corredores fenómenos de *mingling*, *mixing*, hibridização e *bubbling*.

A Figura 5.3 apresenta um esboço conceitual dum corredor estrutural, onde ocorre a mistura dum magma granítico do tipo *I* com um outro do tipo *S*, mais ácido do que aquele. O magma granítico do tipo *S*, sendo mais evoluído, está mais enriquecido em elementos higromagmáticos do que o do tipo *I*. Quando estes dois magmas entram em contacto, os elementos higromagmáticos do magma *I*, mais básico, migram por processos de difusão, através das interfaces de contacto, para o magma *S*, por este ser mais ácido. Isto porque, na repartição geoquímica, os higromagmáticos favorecem as fases mais evoluídas. Portanto, o magma *S* vai-se misturando com o magma *I*, originando um magma híbrido *H* que se vai enriquecendo em higromagmáticos. Por outro lado, à medida que o processo de mistura progride e se vão formando os minerais, o líquido *H* vai ficando ainda mais enriquecido em higromagmáticos, pois estes privilegiam as fases líquidas relativamente às sólidas, por serem incompatíveis com estas. Portanto, o teor dos higromagmáticos (*e.g.*, lítio e flúor) no líquido *H* vai aumentando, conforme indicado no gráfico da Figura 5.3.

Posteriormente, a descompressão e o arrefecimento rápido do magma híbrido torna-o saturado em fluidos e voláteis, provocando a libertação e a mobilização de bolhas (*bubbling*) com a consequente perda de voláteis do líquido para as bolhas, eventualmente agregadas por coalescência. A Figura 5.4

mostra um conjunto de bolhas pegmatíticas individuais, observado num afloramento granítico da região de Ferreira de Aves (Sátão), no Centro de Portugal.

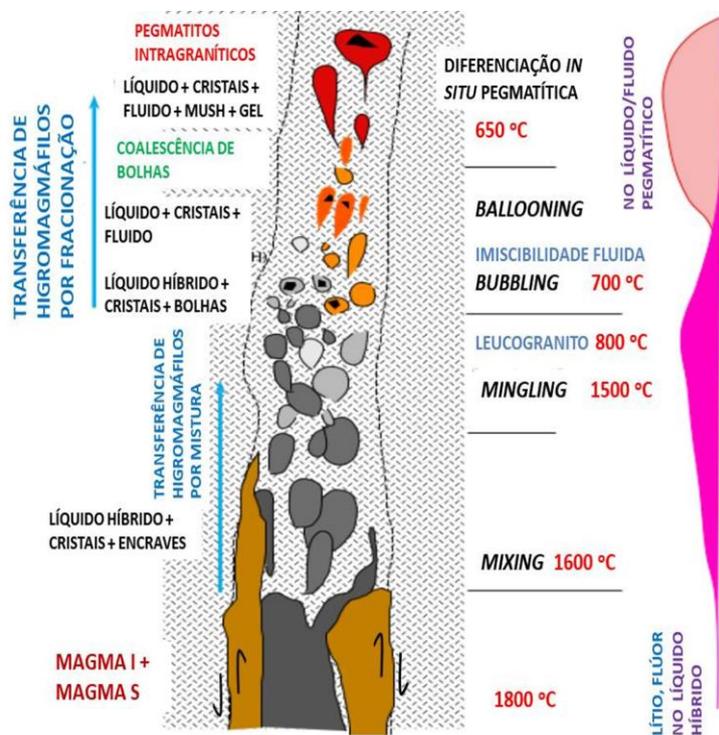


Figura 5.3 – Sequência de fenômenos de *mixing*, *mingling* e *bubbling* num corredor magmático. Gráfico mostra a evolução das concentrações de voláteis (e.g., Li, F) no líquido.

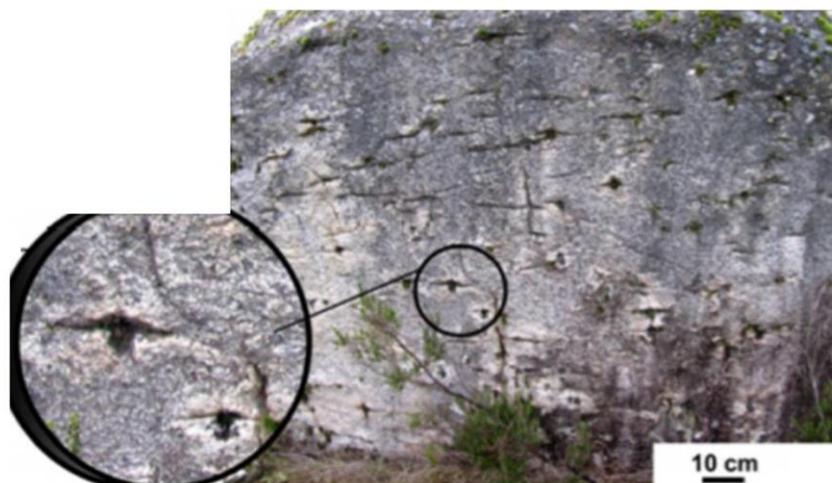


Figura 5.4 – Bolhas pegmatíticas num afloramento da região de Ferreira de Aves (Sátão) (extraído de Dias *et al.* (2014)).

Assim, o teor dos higromagmáfilos voláteis vai diminuindo no líquido  $H$  e aumentando nas bolhas, conforme indicado no gráfico da Figura 5.3. Caso a mistura dos magmas seja caótica e incompleta, poderão surgir glóbulos do líquido mais básico incorporados no magma mais ácido, originando enclaves, por consolidação.

A expansão das bolhas e a exsolução de novos fluidos e gases reduz progressivamente a densidade do magma, levando a uma ascensão mais rápida por contraste densitária e também a uma expansão mais rápida. Para facilitar a ascensão, as bolhas tendem seguir o percurso definido pelos filamentos verticais gerados anteriormente (Wiesmaier *et al.*, 2015). Num limite de culminação evolutiva próxima da superfície, um fenómeno como este poderá eventualmente desencadear uma erupção vulcânica (Woods e Cowan, 2009). A título de exemplo, um magma silicatado com 5% (em peso) de água, não saturado, e ocupando um volume de 1 m<sup>3</sup>, pode transformar-se numa mistura de gás e líquido com 670 m<sup>3</sup> quando sujeito à pressão atmosférica (Cloos, 2001). No entanto, a ascensão do magma pode ser refreada, porque a perda de calor para a rocha encaixante ativa a cristalização e aumenta a viscosidade.

A ascensão de bolhas de fluido até às cúpulas das câmaras plutónicas pode ser entendido como um estágio precoce ou antecedente da instalação dos pegmatitos e associa-se a magmas com enriquecimentos culminantes em voláteis que tendem rapidamente para a sobressaturação a taxas de cristalização relativamente baixas. De facto, a evolução destas bolhas, contendo restos de líquidos magmáticos e substâncias dissolvidas (em altas concentrações) nas fases aquosas e gasosas, podem ser submetidas a processos de diferenciação *in situ* capazes de originarem pegmatitos intragraníticos, gerando eventualmente depósitos minerais. Por esta razão, muitos pegmatitos graníticos com grandes massas de minerais industriais ou especializados, situam-se ao longo dos corredores de *mixing/mingling*.

Portanto, um magma híbrido, quando sujeito a condições de descompressão, pode evoluir para a geração de diferenciados pegmatíticos intragraníticos. A consumação dos fenómenos de *bubbling* e a geração de diferenciados pegmatíticos, seguida duma ascensão ao longo dum corredor, por fluuabilidade térmica e mecânica (diapirismo, *ballooning*), levam a que os diferenciados e as bolhas se possam isolar e sofrer fracionamento interna *in situ*, gerando pegmatitos. Uma vez alojados na zona apical do corredor, os diferenciados poderão expandir-se lateralmente por *ballooning* madurado.

As temperaturas apresentadas na Figura 5.3 são meramente indicativas. Com efeito, a temperatura máxima à qual uma crosta anidra (a 10 kbar) começa a fundir está compreendida entre o *solidus* anidro para o granito (1080 °C) e para o basalto (1140 °C), e é consideravelmente diminuída

pela adição de pequenas quantidades de água ou outros fluxantes (*e.g.*, flúor) (Smithies *et al.*, 2011). Também é usual considerar que o granito cristaliza completamente perto ou acima dos 650 – 700 °C, embora haja evidências que possa cristalizar a temperaturas menores (Ackerson *et al.*, 2018). Por sua vez, London *et al.* (2020) admitem a temperatura de 700 °C para um líquido granítico hidroso que se instala numa cavidade miarolítica, ocorrendo a cristalização das gemas quando a temperatura de arrefecimento se situa entre 435 e 355 °C.

Os fenómenos de diapirismo, bem como a cinemática da formação e evolução dos pegmatitos, dependem dos contrastes de densidade e viscosidade entre o diferenciado pegmatítico e o magma granítico hospedeiro. De facto, para que o diferenciado ascenda no corredor é necessário que a sua viscosidade e densidade sejam inferiores às do magma granítico hospedeiro. Ora, o magma pegmatítico é menos denso e menos viscoso do que o magma granítico, devido a este ter uma taxa mais elevada de nucleação e, portanto, de cristalização.

Devido à mobilização magmática por diapirismo e *ballooning*, os pegmatitos apresentam-se normalmente na forma de bolsadas miarolíticas irregulares a isodiamétricas. Também podem surgir como corpos tabulares (*sills*), relacionados com intrusões nas lâminas de descompressão (delaminação) que surgem nas cúpulas localizadas nos níveis menos profundos da crosta terrestre.

# **6 MODELOS DOS PROCESSOS ÍGNEOS**

Vários modelos teóricos têm vindo a ser desenvolvidos pelos geoquímicos para permitir entender como a concentração de um dado elemento evolui ao longo de um determinado processo ígneo em condições ideais. Esta modelação segue técnicas distintas, consoante se trate de elementos maiores ou de elementos-traço. No caso dos elementos maiores, a modelação baseia-se na concentração absoluta que estes elementos apresentam na fase sólida, e pode ser feita através de equações de equilíbrio de massas pesadas (Janousek, 2016). Por seu lado, a modelação dos elementos-traço é baseada na partição dos elementos entre as fases líquida e sólida (*i.e.*, cristais).

Seguidamente apresentam-se os modelos clássicos usados para explicar a distribuição de elementos no decurso da hibridização magmática, cristalização fracionada, assimilação magmática, cristalização em equilíbrio, cristalização fracionada com assimilação, cristalização *in situ* e imiscibilidade magmática. Excetuando o modelo da hibridização magmática, todos os outros requerem o conhecimento dos coeficientes de partição dos elementos.

## 6.1 HIBRIDIZAÇÃO MAGMÁTICA

Quando a mistura de dois magmas origina um magma híbrido perfeitamente homogéneo (hibridização), a composição do magma híbrido traduz-se pela seguinte equação, a qual é válida tanto para os elementos maiores como para os elementos-traço:

$$C_M^i = f_A \times C_A^i + (1 - f_A) \times C_B^i = f_A \times (C_A^i - C_B^i) + C_B^i \quad (\text{Eq. 6.1})$$

onde  $C_A^i$ ,  $C_B^i$  e  $C_M^i$  são respetivamente os teores do componente  $i$  no magma parental  $A$ , no magma parental  $B$  e no magma híbrido  $M$ , e  $f_A$  é a fração do magma  $A$  na mistura, em termos de massa, ou seja,  $f_A = M_A / (M_A + M_B)$ . Conhecido o rácio da mistura  $r = M_A / M_B$ , então  $f_A = r / (1 + r)$ . Trata-se, portanto, duma simples equação de média ponderada pelas frações de massa.

A composição do sistema pode ser representado por um sistema de equações contendo uma equação para cada componente considerado. Por exemplo:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_M^\alpha = f_A \times C_A^\alpha + (1 - f_A) \times C_B^\alpha \\ C_M^\beta = f_A \times C_A^\beta + (1 - f_A) \times C_B^\beta \\ \dots \\ C_M^\omega = f_A \times C_A^\omega + (1 - f_A) \times C_B^\omega \end{array} \right.$$

em que  $\alpha, \beta, \dots, \omega$  representam os diferentes óxidos da composição química (e.g., SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ..., P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

No caso mais genérico, o *mixing* completo de múltiplos magmas é expresso pela seguinte equação:

$$C_M^j = f_1 \times C_1^j + f_2 \times C_2^j + f_3 \times C_3^j + \dots + f_n \times C_n^j$$

onde  $C_i^j$  é o teor do elemento  $j$  no magma parental  $i$  e  $f_i$  é o coeficiente ponderal da massa do magma  $i$ , devendo o somatório dos coeficientes  $f_i$  ser igual a um.

## 6.2 CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA

Na cristalização fracionada, também chamada fracionamento líquido-cristal ou fracionamento de Rayleigh, ocorre a remoção contínua e imediata de minerais do líquido durante o arrefecimento e a cristalização do magma. Duas abordagens distintas podem ser usadas, consoante se trate de elementos-traço ou de elementos maiores.

### a) Elementos-traço

A cristalização fracionada de um elemento-traço é modelada pela equação de Rayleigh (1896):

$$C_L / C_0 = F^{D-1}$$

sendo  $C_0$  a concentração de um determinado elemento-traço no magma parental original (com massa  $M_0$ ),  $C_L$  a concentração desse elemento-traço no líquido remanescente,  $F$  a fração de líquido remanescente (com massa  $M_L$ ) após a remoção dos minerais ( $F = M_L / M_0$ ), e  $D$  o coeficiente de

distribuição global do elemento-traço para as fases minerais fracionadas. Barca *et al.* (1988) demonstram que  $F$  e  $D$  não são parâmetros independentes.

A equação mostra que ao longo duma cristalização fracionada, os elementos compatíveis vão ficando concentrados nos minerais. Por outro lado, os elementos incompatíveis vão-se concentrando nos magmas residuais e, como tal, serão os últimos a entrarem nas estruturas cristalinas das fases sólidas.

Caso um elemento sejam fortemente incompatível ( $D \ll 1$ ), então o fator de enriquecimento deste elemento no magma é dado por  $C_L / C_0 \approx 1 / F$ . Ou seja, para um determinado grau de fracionamento, existe um limite superior na concentração dum elemento no líquido residual. Uma vez que o magma remanescente se vai esgotando ao longo do processo de cristalização fracionada, a fração  $F$  vai diminuindo ao longo deste processo. Como os elementos fortemente incompatíveis tendem a manter-se no líquido residual, então o magma residual vai-se tornando cada vez mais enriquecido nestes elementos à medida que o processo evolui.

Por sua vez, a concentração  $C_S$  de um elemento-traço no cumulado sólido traduz-se pela equação:

$$C_S / C_0 = (1 - F^D) / (1 - F)$$

Se os elementos-traço forem bastante compatíveis, então esses elementos vão ficar mais concentrados nos primeiros cristais formados, ou seja, quando o grau de cristalização  $F_S$  do sistema é ainda bastante insipiente ( $F_S = 1 - F \ll 1$ ), potenciando assim a formação de depósitos. De facto, para elementos fortemente compatíveis ( $D \gg 1$ ), tem-se que  $C_S / C_0 \approx 1 / (1 - F) = 1 / F_S$ . Portanto, há um limite máximo na concentração do elemento no cumulado que pode ser atingido pela cristalização. Quando  $F_S = 1$ , todo o líquido transformou-se em sólido e, portanto,  $C_S = C_0$ , como seria de esperar. Este modelo admite que o cumulado apresenta uma composição constante ao longo do processo de fracionamento. Porém, nos sistemas naturais é raro isso acontecer, uma vez que a composição do cumulado evolui e tende a complexificar-se no decurso da diferenciação (Janousek, 2016).

Refira-se que o grau de fracionamento do magma emitido durante uma erupção pode ser estimado através dos termos mais primitivo e mais evoluído dessa erupção. Como o primeiro indica a concentração inicial do elemento-traço  $i$  ( $C_{i,0}$ ) e o segundo a concentração do mesmo elemento no líquido residual ( $C_i$ ), tem-se:  $F = C_{i,0} / C_i$ . O volume original do líquido na câmara magmática seria igual ao volume do magma emitido a dividir por  $F$ . Esta estimativa é grosseira, pois ignora os efeitos da retenção do líquido nas rochas encaixantes e a fusão destas rochas.

## b) Elementos Maiores

No caso dos elementos maiores, a cristalização fracionada pode ser modelada através de uma equação de equilíbrio de massas.

A fração  $F$  de líquido é definida como sendo igual a  $M_L/M_0$  e o grau de cristalização  $F_S$  igual a  $M_S/M_0$ , onde  $M_L$  é a massa do líquido,  $M_S$  a massa do cumulado sólido e  $M_0$  a massa do líquido parental. Como  $M_0 = M_S + M_L$ , o grau de cristalização relaciona-se com a fração de líquido através da seguinte relação:  $F_S = (M_0 - M_L)/M_0 = 1 - F$ . Num sistema fechado, a massa total  $m$  de cada elemento mantém-se constante, ou seja:  $m = m_0 = m_L + m_S$ , o que, em termos de concentrações, equivale a:  $C_0 \times M_0 = C_L \times M_L + C_S \times M_S$ , onde  $C_0$ ,  $C_L$  e  $C_S$  são respetivamente as concentrações do elemento  $i$  no líquido parental, no líquido remanescente e no cumulado sólido. Logo,  $C_0 \times M_0 = F \times M_0 \times C_L + (1 - F) \times M_0 \times C_S$ . Portanto,

$$C_L^i = C_0^i - F_S \times C_S^i / (1 - F_S)$$

Esta equação permite determinar a composição do líquido no momento em que já se formou uma determinada percentagem de cumulado constituído por um conjunto de minerais.

## 6.3 ASSIMILAÇÃO MAGMÁTICA

Os fenómenos de assimilação incluem a fusão parcial (anatexia) da rocha encaixante devido ao calor emitido pelo magma, bem como a digestão de fragmentos (xenólitos) da rocha encaixante que mergulham no magma.

Na fusão parcial, há uma rocha encaixante que por ação da pressão e da temperatura começa a fundir de forma não homogénea (*i.e.*, não congruente). Começam por fundir as substâncias com temperatura de fusão mais baixa, ou seja os minerais mais ricos em silício, alumínio e álcalis, que originam leucossomas. A presença de constituintes fundentes na rocha pode fazer com que esta comece a fundir a temperaturas mais baixas (Dias, 2011). Dado que os elementos incompatíveis foram os últimos a entrar nas estruturas cristalinas das fases sólidas, será de esperar que as primeiras

porções da fusão parcial sejam bastante enriquecidas em elementos incompatíveis, especialmente naqueles que apresentam um coeficiente de distribuição global  $D$  muito inferior a um.

Há dois tipos de fusão parcial fundamentais: a contínua e a fracionada. A fusão parcial em equilíbrio assume que o líquido permanece sempre em equilíbrio com o sólido residual (restito) durante o evento da fusão. A fusão parcial fracionada assume que: *i)* o líquido é removido da fonte inicial logo que se forma; *ii)* apenas a última gota está em equilíbrio com o resíduo; e *iii)* não há líquido residual. Refira-se também a fusão parcial dinâmica, que envolve a retenção duma fração crítica de líquido nos poros do resíduo sólido (Zou, 1998).

### 6.3.1 FUSÃO PARCIAL CONTINUA

Na fusão parcial contínua, o corpo rochoso vai fundindo parcialmente e de forma contínua, até ficar completamente fundido. A fusão parcial pode ocorrer em equilíbrio modal ou não-modal.

#### **a) Fusão em Equilíbrio Modal**

Neste caso (*modal batch melting*), os minerais são fundidos e entram no líquido nas mesmas proporções às existentes na rocha parental (fusão congruente). Consequentemente, a composição do líquido e a moda da rocha são iguais. Além disso, o líquido permanece em equilíbrio com o sólido residual até se atingir a fusão completa. Na fusão em equilíbrio modal, o enriquecimento de um elemento no líquido é traduzido pela seguinte equação (Shaw, 1970):

$$C_L / C_0 = 1 / [D_0 \times (1 - F) + F]$$

em que  $C_L$  representa a concentração do elemento no líquido resultante da fusão,  $C_0$  é a concentração do elemento na rocha parental, e  $F$  é o grau de fusão. Este aumenta naturalmente ao longo do processo de fusão parcial, pois o volume de líquido resultante da fusão parcial vai crescendo. O coeficiente de distribuição global é constante ( $D_0$ ), porque as fases mineralógicas fundem na mesma proporção que apresentam na rocha. Repare-se que a concentração de cada elemento no líquido resultante da fusão completa ( $F = 1$ ) é igual à concentração que apresenta no corpo rochoso antes de

este começar a fundir, admitindo que a fusão ocorre num sistema fechado, em que não há troca de matéria com o exterior.

Por sua vez, o enriquecimento progressivo de um elemento no restito é traduzido pela equação:

$$C_S / C_0 = D_0 \times C_L / C_0 = D_0 / [D_0 \times (1 - F) + F]$$

### **b) Fusão em Equilíbrio Não-Modal**

A maioria das fusões, se não mesmo todas, são não-modais, como, por exemplo, as ocorridas no manto. Neste caso as proporções de fusão dos minerais não estão relacionadas com as abundâncias originais dos minerais na fonte, mas são controladas pelas proporções eutéticas (Kumar e Rathna, 2014). Ou seja, os minerais constituintes dum restito fundem sem respeitarem a moda deste, pelo que são fusões não-congruentes. A fusão em equilíbrio não-modal é modelada pela seguinte equação (Shaw, 1970):

$$C_L / C_0 = 1 / [D_0 + F \times (1 - D_p)]$$

onde  $D_p$  é o coeficiente de distribuição ponderado do conjunto de minerais que entram no líquido. Portanto, esta equação considera o contributo distinto de cada mineral na geração do líquido.

Por sua vez, o enriquecimento de um elemento no restito é expresso pela seguinte equação:

$$C_S / C_0 = (D_0 - F \times D_p) / (1 - F) \times C_L / C_0$$

### **c) Elementos Maiores**

Como a fusão parcial divide uma fonte sólida homogénea num líquido e num resíduo sólido, então a fusão parcial pode ser descrita pela seguinte equação de equilíbrio de massas:

$$C_0 = F \times C_L + (1 - F) \times C_S$$

onde  $C_0$ ,  $C_L$  e  $C_S$  são as concentrações do elemento na rocha sólida original, no líquido da fusão e no restito sólido, respetivamente.

### 6.3.2 FUSÃO PARCIAL FRACIONADA

A fusão parcial fracionada (*modal fractional melting*), significa que os pequenos volumes de líquido (gotas), que continuamente se formam durante o processo de fusão, são logo separados. Só a última gota de líquido está em equilíbrio com o resíduo magmático. Neste caso, o enriquecimento de um elemento numa gota de líquido é traduzido pela seguinte equação:

$$C_G / C_0 = (1 - F)^{-1 + 1/D_0} / D_0$$

sendo  $C_G$  a concentração do elemento na gota de líquido. As sucessivas gotas vão-se agregando e misturando, formando um líquido que globalmente apresenta um enriquecimento dado por:

$$C_L / C_0 = [1 - (1 - F)^{1/D_0}] / F$$

Por outro lado, o enriquecimento do elemento no sólido é dado pela equação:

$$C_S / C_0 = (1 - F)^{-1 + 1/D_0}$$

Do ponto de vista teórico, este processo é bastante eficaz em separar os elementos altamente incompatíveis para as gotas de líquido iniciais resultantes de cada estágio de fusão. No entanto, a remoção imediata de cada gota é considerado um processo improvável. De facto, os líquidos iniciais ocupam os espaços intergranulares da rocha e são adsorvidos na superfície dos grãos. Assim, é necessária uma quantidade crítica de líquido para que este possa ser extraído (Toselli, 2010), acompanhado dos elementos que remobiliza por terem feições higromagmáticas.

## 6.4 CRISTALIZAÇÃO EM EQUILÍBRIO

Na cristalização em equilíbrio, as fases sólidas permanecem sempre em contacto e em equilíbrio químico com o líquido. Este processo pode ser modelado pela equação (Ersoy e Helvacı, 2010):

$$C_L / C_0 = 1 / [D \times (1 - F) + F]$$

onde  $C_0$  é a concentração de um elemento no magma inicial,  $C_L$  a concentração do elemento no líquido remanescente,  $F$  a fração do líquido que resta durante a cristalização, e  $D$  o coeficiente de distribuição global do elemento para as fases minerais fracionadas.

Trata-se, pois, dum processo idêntico ao da fusão parcial contínua em equilíbrio modal, mas em sentido inverso. Enquanto na cristalização em equilíbrio a fração  $F$  aumenta com o tempo, agora a fração  $F$  diminui ao longo do processo de cristalização, porque o volume de líquido remanescente vai diminuindo.

## 6.5 CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA E ASSIMILAÇÃO

A assimilação pode relacionar-se com a cristalização fracionada de forma combinada ou desacoplada, dizendo-se então que se está perante um processo AFC (*assimilation, fractional crystallization*) ou FCA (*decoupled fractional crystallization and assimilation*), respetivamente. São processos importantes nas zonas perto da base da crosta, onde a temperatura relativamente alta aí existente (cerca de 1300 °C) e o calor libertado pela injeção dos magmas máficos provocam fenómenos de anatexia crustal (Hildreth e Moorbath, 1988).

### 6.5.1 CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA E ASSIMILAÇÃO COMBINADA

No processo AFC, o magma parental sofre simultaneamente processos de cristalização fracionada e de assimilação de rochas. Neste processo, um elemento é modelado pela seguinte equação (De Paolo, 1981):

$$C_L = C_0 \times F^{-Z} + [r / (r - 1) \times C_A / Z \times (1 - F^{-Z})]$$

onde  $C_L$  é a concentração do elemento no magma contaminado,  $C_0$  é a concentração do elemento no magma inicial com massa  $M_0$ ,  $C_A$  é a concentração do elemento na rocha contaminante,  $D$  é o coeficiente de distribuição global para o conjunto de minerais fracionados,  $r$  é o quociente entre a taxa da matéria assimilada ( $r_a = dM_a/dt$ ) e a taxa de matéria cristalizada por fracionamento ( $r_c = dM_c/dt$ ),  $Z$

relaciona  $D$  com  $r$  através da equação  $Z = (r + D - 1) / (r - 1)$ , e  $F$  é a fração do magma residual ( $F = (M_0 - M_c + M_a) / M_0$ ). Notar que para  $r$  ou  $C_A$  igual a zero, obtém-se a equação de Rayleigh respeitante à cristalização fracionada de um elemento-traço. Para  $r$  igual a infinito, obtém-se uma equação análoga à da hibridização magmática binária. De facto, a hibridização binária corresponde ao caso limite do AFC sem cristalização fracionada (Powell, 1984).

### 6.5.2 CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA E ASSIMILAÇÃO DESACOPLADA

No processo FCA, a cristalização fracionada e a assimilação acontecem de forma não relacionada, de modo que a massa assimilada e a massa cristalizada variam de forma independente. Isto pode acontecer, por exemplo, nas câmaras sujeitas a recargas periódicas de magma (Cribb e Barton, 1996). A concentração dum elemento ou óxido durante um processo FCA é expressa pela seguinte equação (Cribb e Barton, 1996):

$$C_L = [C_a \times M_a + C_f \times (1 - M_c)] / M_n$$

onde  $C_a$  e  $C_f$  são, respetivamente, as concentrações do elemento no magma assimilado e no magma resultante da cristalização fracionada,  $M_a$  e  $M_c$  são as massas das matérias assimilada e cristalizada, e  $M_n$  a massa do novo líquido, que é igual a  $M_0 - M_c + M_a$ , sendo  $M_0$  a massa inicial do magma.

## 6.6 CRISTALIZAÇÃO *IN SITU*

Na cristalização *in situ*, quando uma porção de magma original é adicionado à zona em solidificação, junto à margem da câmara magmática, uma parte desse líquido é solidificada, uma parte do líquido fica retida nessa zona, e a restante é restituída para o interior da câmara magmática. No entanto, a composição do líquido devolvido é distinta da que corresponde ao interior da câmara magmática, por causa da fracionamento química que ocorre na zona de solidificação. Este processo é modelado pela seguinte equação (Langmuir, 1989):

$$C_L / C_0 = F^{p \cdot (E-1) / (p-1)}$$

em que  $F = M_L / M_0$ , sendo  $M_L$  a massa do magma existente na câmara magmática e  $M_0$  a massa inicial de magma na mesma câmara;  $E = C_f / C_L$ , sendo  $C_L$  a concentração dum elemento na câmara magmática,  $C_f$  a concentração dum elemento no líquido intersticial de retorno e  $p$  a porção do magma devolvido à câmara magmática. Esta é igual à porção  $f$  de magma original adicionado à zona de solidificação que permanece líquida no momento da expulsão ( $1 - f$  é a fração solidificada) menos a porção  $f_f$  do magma que fica nesta zona ( $p = f - f_f$ ).

## 6.7 IMISCIBILIDADE MAGMÁTICA

Certos magmas podem sofrer processos de imiscibilidade, quando sujeitos a determinadas pressões e temperaturas. Ou seja, uma parte do magma tende naturalmente a separar-se do magma parental, com a consequente coexistência das duas fases líquidas com composições distintas. É o que pode acontecer, por exemplo, com os magmas silicatados com enxofre (Naldrett, 2004). Se o teor de enxofre for superior ao coeficiente de solubilidade deste elemento no magma, o enxofre em excesso origina um magma que se separa do magma silicatado, levando consigo uma série de elementos calcófilos, como, por exemplo, o cobre, zinco, arsénio, chumbo e a prata. De acordo com Campbell e Naldrett (1979), a concentração  $C_i$  dum determinado elemento  $i$  no magma imiscibilizado, à medida que o processo de imiscibilização evolui, traduz-se pela seguinte equação:

$$C_i / C_0 = D \times (r + 1) / (r + D)$$

sendo  $C_0$  a concentração do elemento  $i$  no magma original (*i.e.*, antes de ocorrer a imiscibilização),  $D$  o coeficiente de distribuição do elemento  $i$  entre o magma imiscibilizado  $S$  (*e.g.*, o sulfuretado) e o magma residual  $R$  (*e.g.*, o silicatado) ( $D = |i|_S / |i|_R$ ), e  $r$  o quociente entre as massas dos magmas residual e imiscibilizado ( $r = M_R / M_S$ ). A análise da equação revela que o enriquecimento do elemento  $i$  no magma imiscibilizado relativamente ao magma parental ( $C_i / C_0$ ) aumenta com  $D$  e  $r$ .

## 6.8 MÉTODOS E EQUAÇÕES AUXILIARES

Em virtude dos métodos de regressão linear serem usados nos estudos dos processos ígneos, torna-se conveniente fazer-lhes uma breve referência. Apresenta-se também um par de equações úteis para determinar a concentração de um elemento no líquido quando este coexiste com uma ou duas fases sólidas.

### 6.8.1 MÉTODOS DE REGRESSÃO LINEAR

Os métodos de regressão linear múltipla têm sido bastante usados para avaliar os fenómenos de mistura magmática, cristalização fracionada e de assimilação (Vogel *et al.*, 2008). O objetivo é determinar se um suposto líquido residual pode ser derivado dum suposto magma parental por adição ou remoção de componentes contendo as composições de certas fases minerais (*e.g.*, olivina, plagioclase) ou contaminantes (*e.g.*, rocha encaixante, xenólitos, glóbulos de magma injetado). Está-se perante um sistema de equações lineares, onde há sempre mais equações (óxidos) do que incógnitas (minerais). A solução pode ser obtida computacionalmente pelo método dos mínimos quadrados, que é um dos métodos de regressão mais usados. Quando os problemas estão limitados a apenas três ou quatro componentes, podem-se usar também métodos gráficos ou de tentativa e erro, embora estes sejam naturalmente menos precisos que os computacionais.

Na cristalização fracionada é costume modelar os elementos-traço entre as possíveis fases de fracionamento. Para tal, usam-se muitas vezes as fases fracionadas identificadas pelos métodos de regressão linear múltipla (Vogel *et al.*, 2008).

### 6.8.2 EQUILÍBRIO DE MASSAS ENTRE SÓLIDOS E LÍQUIDOS

Seguidamente apresentam-se duas equações que permitem determinar a concentração de um elemento no líquido quando este coexiste com uma ou duas fases sólidas. Em virtude de serem derivadas do equilíbrio de massas, as equações são válidas para os sistemas magmáticos que evoluem sem troca de matéria com o exterior, independentemente do processo ígneo envolvido. As demonstrações de ambas as equações encontram-se no Apêndice 1.

Quando um magma, inicialmente líquido, contém uma determinada concentração de um elemento-traço  $i$  ( $C_0^i$ ) e posteriormente, no decurso do arrefecimento, o magma passa a ser composto por:

*i*) uma fase sólida ( $s$ ) e uma fase líquida  $l$ , então:

$$C_l^i / C_0^i = 1 / [ W_s \times (K_{s,l}^i - 1) + 1 ]$$

onde  $C_l^i$  é a concentração de  $i$  na fase líquida,  $W_s$  é a fração da massa do sólido ( $M_s$ ) no magma de massa  $M_M$  ( $W_s = M_s/M_M$ ), e  $K_{s,l}^i$  é o coeficiente de partilha de  $i$  entre o sólido e o líquido. Por conseguinte, a concentração do elemento-traço  $i$  na fase sólida é dada por:

$$C_s^i = C_l^i \times K_{s,l}^i$$

*ii*) duas fases sólidas ( $r, s$ ) e uma fase líquida  $l$ , então:

$$C_l^i / C_0^i = 1 / [(W_r \times (K_{r,l}^i - K_{s,l}^i) + (1 - W_l) \times K_{s,l}^i + W_l]$$

onde  $C_l^i$  é a concentração de  $i$  na fase líquida,  $W_r$  e  $W_l$  são as frações das massas do sólido  $r$  e do líquido ( $l$ ) no magma ( $W_r = M_r/M_M$ ,  $W_l = M_l/M_M$ ), e  $K_{r,l}^i$  e  $K_{s,l}^i$  são os coeficientes de partilha de  $i$  entre os sólidos  $r, s$  e o líquido, respetivamente. Por conseguinte, as concentrações do elemento-traço  $i$  nas fases sólidas  $r$  e  $s$ , representadas respetivamente por  $C_r^i$  e  $C_s^i$ , são dadas pelas seguintes equações:

$$C_r^i = C_l^i \times K_{r,l}^i$$

$$C_s^i = C_l^i \times K_{s,l}^i$$

# **7 HIPÓTESE A TESTAR E PLATAFORMA DE SIMULAÇÃO**

Em virtude dos pegmatitos se encontrarem tipicamente instalados nas cúpulas dos aplogranitos, é de admitir que os líquidos residuais geradores de corpos pegmatíticos tenham uma composição aplogranítica enriquecida em elementos incompatíveis e fluidos. Por outro lado, observa-se frequentemente nos corredores de *mixing/mingling* próximos dos campos pegmatíticos graníticos a ocorrência de encaves de natureza diorítica biotítica (Dias *et al.*, 2013b), pelo que é de supor que um líquido com esta composição possa contaminar o líquido aplogranítico, enriquecendo-o em elementos incompatíveis. Tendo por base estes pressupostos, pode-se conceber a seguinte hipótese para a geração de diferenciados pegmatóides.

## 7.1 HIPÓTESE

Para que um diferenciado pegmatóide possa ser produzido tem de haver previamente uma fracionamento dum líquido ácido a intermédio (granítico a granodiorítico) para um aplogranito, que é um leucogranito muito diferenciado. Depois, este líquido aplogranítico deverá entrar em contacto e misturar-se com um líquido intermédio a básico, ou seja, de composição granodiorítica a gábrica, e de característica biotítica ou hornoblendica. Esta miscigenação promove a cedência de constituintes higromagmáfilos das fases mais máficas para as mais félsicas presentes na mistura. Posteriormente, a diferenciação, por cristalização fracionada, do líquido hibridizado conduzirá eventualmente a um líquido pegmatítico, em contexto plutónico. Para avaliar a validade desta hipótese, usou-se a metodologia descrita a seguir.

## 7.2 METODOLOGIA ADOTADA

Para avaliar se a mistura de um líquido protogenético de composição aplogranítica com um outro de composição diorítica biotítica tem potencial para gerar um líquido pegmatítico, começou-se por procurar na literatura as composições químicas do aplogranito e do diorito biotítico. A razão de se preferir um diorito com biotite, e não com hornoblenda, deve-se ao facto de se desconhecerem dioritos com anfíbolos próximos das ocorrências de mistura magmática observadas no seio da Cintura Pegmatítica Centro-Ibérica, em contexto intragranítico. Para o magma de referência, usou-se a composição química do macusanito, devido a este apresentar um quimismo reconhecidamente

pegmatítico. Rejeitou-se a do ongonito porque é porfiroide e, portanto, já ocorreram fenómenos de partilha (traduzidos pelos coeficientes de distribuição) entre os fenocristais e o líquido. O riolito de Honeycomb Hills também foi excluído por apresentar textura porfírica. Depois, estudou-se a evolução da composição química da mistura binária para saber se converge para uma composição semelhante à do macusanito.

Para analisar a evolução da mistura binária, pode-se recorrer à modelação analítica teórica, à experimentação petrológica laboratorial, ou às técnicas de simulação computacional. Dada a complexidade dos processos envolvidos, a modelação analítica seria uma tarefa extremamente difícil e fastidiosa para ser realizada, a menos que fosse aplicada a um sistema muito simples e, portanto, pouco realista. A experimentação petrológica laboratorial foi também posta de lado, por falta de recursos instrumentais. Restou, portanto, enveredar pela simulação computacional. Para que uma simulação possa fornecer resultados algo realistas, terá necessariamente de considerar os aspetos termodinâmicos envolvidos nos processos magmáticos, conforme discutido a seguir.

### 7.3 CONSIDERAÇÕES TERMODINÂMICAS

Os modelos teóricos apresentados no capítulo anterior são importantes porque revelam e isolam a essência dos processos envolvidos durante a diferenciação magmática, embora necessariamente numa forma ideal e redutora. Embora simples, estes modelos teóricos são frequentemente usados na petrologia (Ersoy e Helvacı, 2010).

Para uma análise mais rigorosa dos sistemas magmáticos é necessário considerar outros aspetos, nomeadamente os termodinâmicos. Deve-se considerar, por exemplo: *i)* se entre o magma e a rocha encaixante há troca de calor (sistema diabático) ou não (adiabático); e *ii)* se um processo magmático é realizado a pressão constante (isobárico) ou não. O arrefecimento magmático resultante da perda de calor para a rocha encaixante exemplifica o caso de um processo diabático. Por sua vez, o processo de decompressão sofrido pelo magma do manto durante uma subida rápida é essencialmente adiabático (McKenzie e Bickle, 1988), e obviamente não isobárico. A assimilação é um processo que pode ser considerado isobárico (Spera e Scruggs, 2016).

As propriedades termodinâmicas do magma assumem efetivamente uma relevância importante na sua evolução geoquímica (Fincham e Richardson, 1954). De facto, há vários aspetos relacionados com a temperatura que deverão ser considerados quando se pretende fazer uma análise correta da

evolução dum corpo magmático. Por exemplo, as séries reacionais de Bowen mostram claramente a influência da temperatura na sequência de formação das fases mineralógicas dum sistema magmático. Por conseguinte, os coeficientes de partição globais vão mudando à medida que o magma arrefece, pois durante este processo a quantidade, a composição e as estruturas dos minerais vão-se alterando.

Por outro lado, a presença de certas fases mineralógicas pode influenciar a temperatura de cristalização de outros minerais. Por exemplo, uma fase desprovida de ferro e magnésio (*e.g.*, plagioclase) que comece a cristalizar mais cedo que a olivina, provoca o aumento da temperatura de cristalização desta, embora sem afetar a composição da primeira olivina gerada (Roeder e Emslie, 1970). Verificou-se também experimentalmente que o fósforo afeta significativamente as relações de fases e as proporções modais relativas das fases cristalinas coexistentes nos graus de cristalização mais baixos (Toplis *et al.*, 1994). Apesar destas dificuldades, é possível prever as mudanças na temperatura de cristalização e na composição das fases à medida que se altera a composição do líquido nos sistemas silicatados, tarefa que se torna bastante facilitada recorrendo às ferramentas de simulação computacionais desenvolvidas para esse fim.

Outro aspeto termodinâmico importante é o da entalpia. Por exemplo, a Eq. 6.1, apresentada no capítulo anterior, apenas é válida para a hibridização completa de dois magmas. Porém, essa equação deixa de ser válida quando os dois magmas têm de se misturarem antes de se hibridizarem. Neste caso, as concentrações dos elementos nos dois líquidos devem ser determinadas pela solução simultânea das equações de entalpia e de conservação de massa dos elementos (Schmidt, 2015).

Estes exemplos mostram claramente que a utilização dum modelo termodinâmico é a solução mais apropriada para efetuar uma análise mais realista da evolução dum sistema magmático. Seria também desejável que o modelo termodinâmico fosse usado em conjunto com os modelos de convecção térmica e de difusão química, uma vez que ambos os processos influenciam os fenómenos de *mixing*.

Dada a grande quantidade de cálculos complexos envolvidos numa análise termodinâmica dum sistema magmático, será conveniente usar uma ferramenta de simulação computacional concebida para esse propósito.

## 7.4 FERRAMENTAS DE SIMULAÇÃO

Nas últimas décadas têm-se assistido a avanços significativos na petrologia e na geoquímica magmática, que permitiram compreender melhor os processos dos sistemas magmáticos. A par disto, os desenvolvimentos ocorridos nos métodos numéricos e na capacidade computacional têm permitido

a criação de ferramentas digitais para modelar e simular<sup>19</sup> os diversos processos magmáticos, como a fusão parcial, assimilação, recarga, cristalização fracionada e a mistura magmática. De entre estes, a cristalização fracionada assume um relevo particularmente importante, pois este processo é considerado um dos mais influentes em quase todos os sistemas magmáticos, controlando em grande medida as variações dos elementos nas câmaras magmáticas. Por esta razão, os simuladores procuram sobretudo modelar corretamente a cristalização fracionada ou a combinação deste com outros processos, como, por exemplo, o modelador FC (Keskin, 2002), o modelador “FC–AFC–FCA and mixing” (Ersoy e Helvacı, 2010) e o *Magma Chamber Simulator* (MCS) (Bohrson *et al.*, 2014).

O modelador “FC–AFC–FCA and mixing” é um programa interativo que modela os processos FC (*fractional cristalization*), AFC, FCA, e *mixing*. O modelador FC só permite modelar a fracionamento de Rayleigh. Ambos os programas recorrem às equações clássicas para modelarem os processos magmáticos, sem levarem em conta os aspetos termodinâmicos. Por esta razão, estes programas não foram considerados para este trabalho, tendo-se antes optado pelo MCS.

Escolheu-se o MCS porque este simulador: *i)* permite simular a mistura magmática com cristalização fracionada; *ii)* considera os aspetos termodinâmicos do sistema magmático; *iii)* analisa as concentrações dos elementos-traço; *iv)* usa modelos termodinâmicos recentes; *v)* é usado em vários trabalhos científicos, como, por exemplo, (Iles e Heinonen, 2019), (McLeod e Bohrson, 2019), (Ostwald *et al.*, 2020), (Antoshechkina *et al.*, 2020), (Heinonen *et al.*, 2020) e (Adams *et al.*, 2021), o que atesta a sua qualidade e a sua aceitação pelos geoquímicos; *vi)* disponibiliza tutoriais de utilização, o que reduz bastante o tempo de aprendizagem; e *vii)* é de acesso livre e gratuito.

## 7.5 SIMULADOR MCS

O MCS é uma ferramenta de *software* capaz de modelar um conjunto de processos magmáticos complexos, nomeadamente os de mistura por recarga (R), cristalização fracionada (FC), assimilação por fusão parcial da rocha encaixante (A), e por *stoping* da rocha encaixante (S). Permite simular cenários envolvendo todos os processos ( $R^n-AS^m-FC$ , com  $0 \leq n + m \leq 30$ ), ou só alguns, como o da assimilação acompanhada de cristalização fracionada (AFC), *stoping* com cristalização fracionada

---

<sup>19</sup> O modelo é uma representação (física ou digital) do modo de funcionamento de um sistema, e a simulação é a operação de um modelo do sistema (Maria, 1997).

(S<sup>m</sup>-FC), recarga com cristalização fracionada (R<sup>n</sup>-FC), ou apenas a cristalização fracionada (MCS, 2021). Todos estes cenários de simulação consideram a precipitação de minerais por cristalização fracionada durante o arrefecimento magmático.

As condições iniciais do sistema são definidas pelo utilizador, como, por exemplo, a pressão do sistema, as temperaturas e as composições dos líquidos envolvidos na mistura, a composição da rocha encaixante e os coeficientes de partição. A massa do magma inicial, antes de qualquer mistura, é sempre igual a cem gramas. A água e o dióxido de carbono podem ser incluídas na simulação como componentes da fase líquida e os seus efeitos no equilíbrio de fases são considerados, podendo surgirem como fases puras separadas durante a simulação. A fugacidade de oxigénio também pode ser considerada no cálculo do equilíbrio de fases.

A interface com o utilizador é feita através de folhas de cálculo Excel<sup>®</sup>. O MCS suporta aproximadamente quarenta fases mineralógicas e cinquenta elementos químicos, incluindo elementos-traço e elementos radiogénicos. Para orientar o MCS na geração das fases mineralógicas, o utilizador pode excluir da simulação as fases consideradas indesejáveis para o ambiente geológico virtual.

Uma vez iniciada a simulação, o MCS calcula as entalpias, as composições e as temperaturas do líquido, os sólidos e o fluido, à medida que o líquido residual vai evoluindo. Durante a evolução do sistema, o líquido residual pode sofrer recargas múltiplas de outros líquidos, com composições e temperaturas definidas pelo utilizador. A simulação termina assim que o líquido se esgota ou quando a computação não consegue encontrar uma solução estável para o equilíbrio de fases. No final da simulação, o MCS apresenta a massa e a composição do líquido (em termos de elementos maiores, elementos-traço e isótopos), a massa do fluido, bem como os minerais gerados e acumulados na câmara magmática ao longo da evolução térmica.

O MCS recorre ao *software* MELTS (Gualda *et al.*, 2012) para modelar termodinamicamente o equilíbrio de fases em sistemas magmáticos com temperaturas compreendidas entre 500 e 2000 °C e pressões relativamente baixas, até 2 GPa (Bohrson *et al.*, 2014b). Note-se que 0.2 GPa corresponde aproximadamente a uma profundidade terrestre de cinco quilómetros (Spera e Scruggs, 2016).

O MELTS funciona particularmente bem com os basaltos toleíticos extrudidos das dorsais meso-oceânica (*middle ocean ridge basalt* - MORB) e com os magmas máficos alcalinos. Porém, apresenta dificuldade em modelar equilíbrios de fase envolvendo hornblenda ou biotite. Como tal, não é recomendado para simular a evolução de sistemas intermédios a ácidos calco-alcalinos.

O pMELTS ( Ghiorso *et al.*, 2002) está otimizado para composições mantélicas em condições perto do *solidus* (0–30% de fusão) e para temperaturas entre 1000 e 2500 °C e pressões de 1 a 3 GPa. Deve ser usado com muita precaução em composições intermédia a ácidas.

O *rhyolite*-MELTS (Gualda *et al.*, 2012) é indicado para os sistemas ricos em água, quartzo e feldspatos. Não é apropriado para modelar equilíbrios de fase perto do *solidus*, nem os que envolvem hornblenda ou biotite. O *rhyolite*-MELTS apresenta três versões: *i*) a versão 1.0.x é usada quando o líquido está isento de fases fluidas (voláteis); *ii*) a versão 1.1.x é usada quando o líquido tem fluidos e é saturado em quartzo, ou seja, cristaliza terminalmente no mínimo ternário formado pelo quartzo, feldspatos e água saturada; *iii*) a versão 1.2.x é usado quando o líquido tem fluidos mas não é saturado em quartzo (MELTS, 2021).

Além de ser o motor principal do MCS, o MELTS pode ser usado de forma completamente autónoma, tendo sido usado em diversos trabalhos, como, por exemplo, os realizados por Bergantz e Breidenthal (2001), Patwardhan e Marsh (2011), Spera e Scruggs (2016), e Albert *et al.* (2020).

O MCS permite selecionar o pMELTS ou uma das três versões do *rhyolite*-MELTS. Escolheu-se para este trabalho o *rhyolite*-MELTS v.1.1.x, uma vez que é o mais indicado para modelar magmas saturados em quartzo e fluido, a pressões inferiores a 2 GPa.

Seguidamente aborda-se numa forma sucinta como o MCS modela termodinamicamente a evolução dum processo magmático.

## 7.6 ASPETOS DA MODELAÇÃO TERMODINÂMICA

O conjunto de processos definidos pelo arrefecimento térmico, *mixing*, assimilação e recarga magmática permite descrever a evolução dum corpo magmático que troca calor e massa com a rocha encaixante a uma determinada pressão. Os modelos termodinâmicos permitem justamente avaliar as implicações geoquímicas, mineralógicas e térmicas no corpo magmático impostas por esses processos. Com o passar dos anos, os modelos termodinâmicos têm-se tornado mais complexos, mais refinados e, portanto, mais precisos do que os anteriores, onde os equilíbrios de fases eram calculados com base em métodos heurísticos.

Nos modelos termodinâmicos, incluindo o do MCS, a análise do *mixing* de magmas é feita tipicamente por uma série de passos elementares em condições isobárica e isentálica (*i.e.*, entalpia

constante), sendo os magmas da mistura levados ao equilíbrio térmico através da maximização da entropia do sistema. O *mixing* gera um magma híbrido que representa um único estado termodinâmico, no qual são determinadas a composição e a abundância das fases em equilíbrio (sólidos, líquidos, fluidos), assim como a temperatura (Spera e Scruggs, 2016). A hibridização representa um limite de equilíbrio termodinâmico (Spera *et al.*, 2016). A assimilação pode ser considerada um processo isobárico e isentálpico, sendo o estado pós-assimilação aquele que maximiza a entropia do sistema. Por sua vez, durante a cristalização fracionada isobárica a uma temperatura fixa, a energia livre de Gibbs<sup>20</sup> é minimizada para obter a solução do equilíbrio de fases (Spera e Scruggs, 2016).

O MCS usa o modelo AFC de Bohrson *et al.* (2014), que trata o magma como um sistema multifase-multicomponente, em que os sólidos, líquidos e fluidos interagem com o meio envolvente através da troca de matéria e energia, sendo os equilíbrios de fases, os equilíbrios energéticos e as partições dos elementos-traço calculados através de métodos termodinâmicos e computacionais (Spera e Scruggs, 2016).

Detalhes adicionais sobre os fundamentos teóricos usados pelo MCS podem ser encontrados no trabalho de Bohrson *et al.* (2014).

---

<sup>20</sup> A energia livre de Gibbs é o trabalho (não-expansivo) máximo que pode ser extraído dum sistema termodinâmico fechado, onde há troca de energia com o exterior mas não de matéria, através dum processo completamente reversível.

# **8 PARAMETRIZAÇÃO, TESTES FUNCIONAIS E METODOLOGIA ANALÍTICA**

O presente capítulo aborda a parametrização usada neste trabalho, avalia o desempenho do MCS através de um conjunto de testes funcionais, e apresenta a metodologia adotada para analisar os resultados gerados pelo simulador.

## 8.1 PARAMETRIZAÇÃO

Apresenta-se seguidamente as condições iniciais de simulação, as composições químicas dos líquidos usados, os coeficientes de partição respeitantes ao lítio e flúor, bem como as densidades relativas dos minerais, que serão necessárias para o tratamento dos resultados.

### 8.1.1 CONDIÇÕES INICIAIS DE SIMULAÇÃO

Conforme foi referido no capítulo anterior, escolheu-se o MCS com o *rhyolite*-MELTS v.1.1.x, uma vez que é o executável do MELTS recomendado para modelar magmas saturados em quartzo e fluido, a pressões inferiores a 2 GPa.

As condições iniciais da simulação são apresentadas na Tabela 8.1. De acordo com esta parametrização, o líquido magmático do aplogranito tem uma temperatura inicial<sup>21</sup> de 1200 °C e arrefece em decrementos de 10 °C. Assim que o líquido magmático atinge 1000 °C, ocorre o evento da recarga, em que um magma injetado a 1500 °C é misturado com o aplogranítico.

O simulador não tem em conta os processos de difusão dos componentes, ou seja, considera que a mistura magmática é um processo que ocorre de forma homogénea e instantânea. Considerou-se a pressão do sistema igual a um quilibar, que corresponde, grosso modo, a uma profundidade na crosta terrestre de cerca de três quilómetros (Spera e Scruggs, 2016). Esta pressão mantém-se constante ao longo da simulação. Não se considerou a fugacidade de oxigénio.

Para que o MCS produza mais acertadamente os minerais das composições modais, excluíram-se as seguintes fases das simulações: clinopiroxena, ortopiroxena, faialite, olivina e granada. Este assunto será melhor abordado na secção dos testes.

---

<sup>21</sup> Como o MCS determina primeiramente a temperatura do *liquidus* do magma e só depois começa a simulação a partir dessa temperatura, não adianta definir uma temperatura inicial inferior à do *liquidus*.

A convergência da entalpia controla a discretização dos cálculos isentálpicos termodinâmicos realizados pelo simulador durante a recarga. Usou-se o número de passos recomendado pelo MCS.

Tabela 8.1 – Condições iniciais da simulação.

VARIÁVEIS DO SISTEMA	
pressão	1000 bar
convergência da entalpia	30 passos
tampão de oxigênio	<i>none</i>
temperatura inicial do aplogranito	1200 °C
decremento da temperatura	10 °C
temperatura do evento da recarga	1000 °C
temperatura inicial da recarga	1500 °C
fases excluídas	Cpx, Opx, Fa, Ol, Grt

### 8.1.2 QUIMISMO

As composições químicas das rochas usadas nas simulações são apresentadas na Tabela 8.2. As composições químicas do gabro, diorito, granodiorito e granito, todos biotíticos, foram retirados respectivamente dos trabalhos de Patwardhan e Marsh (2011), Barker e Millard (1979, Secchi *et al.* (2001), e Breiter e Scharbert (2006). As composições químicas do macusanítico e aplogranítico foram obtidas respectivamente dos trabalhos de Pichavant *et al.* (1987) e Salmon (2005). Uma vez que o MCS exige que as composições estejam normalizadas a 100%, estas também são apresentadas na tabela.

O **gabro biotítico** é do complexo ígneo da Isle au Haut (Maine, E.U.A.), caracterizado pela instalação simultânea de magmas máficos e félsicos resultante duma subdução ocorrida na orogenia Acadiana, entre 420 Ma a 380 Ma. Do referido trabalho, usou-se a composição da amostra G3/IH-4, porque os autores apresentam a composição mineralógica modal desta rocha. Embora os autores não refiram o gabro como sendo biotítico, considerou-se-o como tal, pois apresenta uma percentagem considerável (9.71%) de biotite.

O **diorito biotítico** é duma região de geologia complexa, em Trondheim (Noruega). Esta rocha, juntamente com outras, instalaram-se em rochas vulcânicas e sedimentares há pelo menos 420 Ma. Admite-se que o diorito biotítico possa ter sido produzido por fusão parcial de anfibolito ou eclogito. Do referido trabalho, usou-se a a composição da única amostra analisada (N-3). Apesar de esta apresentar um vestígio de 0.09% de CO<sub>2</sub>, considerou-se este teor nulo na composição

normalizada. O diorito biotítico, assim referido por Barker e Millard (1979), é na realidade um quartzodiorito biotítico, porque apresenta mais de cinco por cento de sílica.

O **granodiorito biotítico** de Ogliastra (Sardenha), datado do final da orogenia hercínica, é hololeucocrático e de grão médio, podendo apresentar ligeiro porfirismo. É essencialmente constituído por quartzo e feldspato potássico, com subordinações de biotite e rara plagioclase, podendo também conter um pouco de hornblenda. A plagioclase e a biotite são os principais fenocristais das variedades porfíricas. Do referido trabalho, usou-se a composição da amostra GD1/FC-167, porque os autores apresentam a sua norma.

O **granito biotítico** é de Karlstift (Boémia), porfírico de grão médio, com elevada suscetibilidade magnética e datado de 376 Ma. Usou-se a composição da amostra K-3355 do referido trabalho, porque representa uma fácies central do corpo de Karlstift e sem moscovite.

O **macusanito** é uma obsidiana peraluminosa e rica em lítio, do Mio-Plioceno, proveniente do campo vulcânico de Macusani (Peru). Do referido trabalho, usou-se a média composicional das três amostras que apresentam os teores dos óxidos ferroso e férrico (JV1, JV2, '3').

Tabela 8.2 – Composições químicas obtidas por análise laboratorial do gabro, diorito, granodiorito e granito biotíticos, do macusanito e aplogranito, e as respetivas composições normalizadas a cem por cento.

	GABRO Bt.		DIORITO Bt.		GRANODIOR. Bt.		GRANITO Bt.		MACUSANITO		APLOGRANITO	
	análise	normal	análise	normal	análise	normal	análise	normal	análise	normal	análise	normal
SiO <sub>2</sub>	47.40	48.17	58.13	58.06	64.30	64.31	69.84	70.41	72.46	73.79	77.66	77.77
TiO <sub>2</sub>	1.80	1.83	0.99	0.99	0.63	0.63	0.52	0.52	0.03	0.03	0.05	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.70	16.97	15.83	15.81	15.88	15.88	14.67	14.79	15.99	16.29	12.18	12.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.00*	2.43	1.26	1.26	1.25	1.25	0.64	0.65	0.13	0.13		0.29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.03		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00
FeO		8.75	4.93	4.92	3.39	3.39	1.78	1.79	0.48	0.49	0.925*	0.49
MnO	0.18	0.18	0.11	0.11	0.07	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.01	0.01
MgO	6.44	6.54	5.48	5.47	2.78	2.78	0.80	0.81	0.01	0.01	0.16	0.16
NiO		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00
CoO		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00		0.00
CaO	8.93	9.07	5.94	5.93	4.10	4.10	2.21	2.23	0.20	0.20	0.13	0.13
Na <sub>2</sub> O	3.12	3.17	3.33	3.33	2.70	2.70	3.25	3.28	4.12	4.20	3.66	3.67
K <sub>2</sub> O	1.41	1.43	2.24	2.24	3.17	3.17	4.26	4.29	3.67	3.73	4.88	4.89
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	0.30	0.23	0.23	0.16	0.16	0.18	0.18	0.54	0.55	0.01	0.01
H <sub>2</sub> O	1.10	1.12		1.65	1.56	1.56	0.99	1.00	0.52	0.53	0.36	0.36
CO <sub>2</sub>		0.00	0.09	0.00		0.00		0.00	0.00	0.00		0.00
H <sub>2</sub> O+			1.63						0.52			
H <sub>2</sub> O-			0.02						0.00			
Li <sub>2</sub> O							0.01		0.76			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									0.61			
Cl			0.01									
F			0.05				0.10		1.32			
L.O.I.	1.10				1.56							
Total	99.51	100.00	100.27	100.00	101.55	100.00	99.30	100.00	101.41	100.00	100.01	100.00

O **aplogranito** é do complexo ígneo plutónico de Sorel Point (Jersey, Ilhas do Canal). Este complexo engloba um conjunto de rochas calco-alcálicas, instaladas nas fases tardias da orogenia Cadomiana, de amplo espectro composicional, desde o gabro ao granito. Do referido trabalho, usou-se a média composicional das duas amostras analisadas (AG-77C, AG-57A).

Das rochas referidas, o aplogranito é aquela cujos teores dos óxidos se aproximam mais dos do macusanito. A Figura 8.1a mostra que os rácios entre os teores dos óxidos do aplogranito e do macusanito situam-se maioritariamente entre 0.5 e 1.5. Já no caso do diorito biotítico, por exemplo, esses rácios são maioritariamente superiores ou próximos de cinco, conforme indicado na Figura 8.1b.

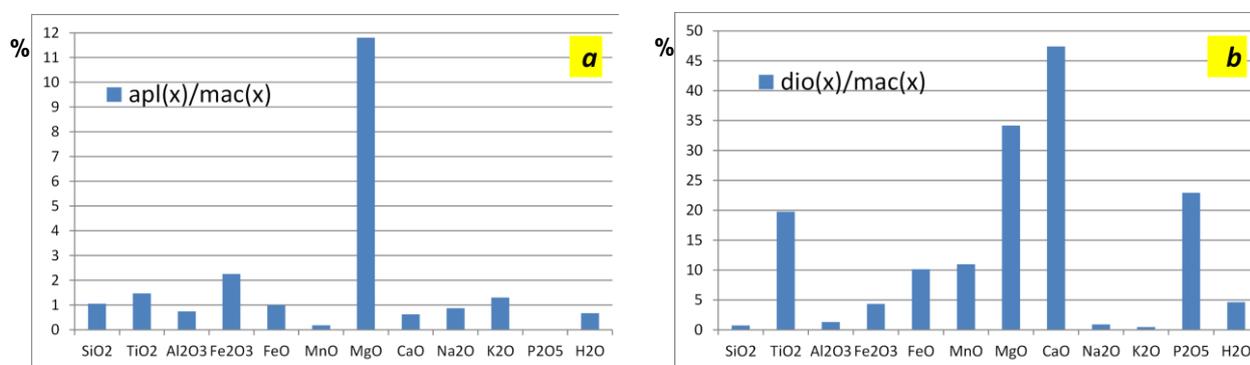


Figura 8.1 – Rácio entre os teores dos óxidos: a) do aplogranito e do macusanito; e b) do diorito biotítico e do macusanito. Eixos verticais com escalas distintas. Eixo horizontal: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O.

Conforme se pode ver na Tabela 8.2, as composições por vezes apresentam o óxido de ferro total (gabro biotítico e aplogranito) e a perda por ignição (LOI – *lost on ignition*) (gabro biotítico e granodiorito). A água também pode surgir na composição na forma de água de adsorção (H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>) e água de cristalização (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) (diorito biotítico e macusanito). Como o MCS não lida com estes conceitos, há necessidade de assumir alguns pressupostos, conforme discutido a seguir.

### 8.1.3 PRESSUPOSTOS

Seguidamente apresentam-se os pressupostos assumidos relativamente ao ferro total, à fugacidade de oxigénio, à água e à perda por ignição.

### a) Ferro Total

Muitas vezes as composições químicas, nomeadamente aquelas determinadas por fluorescência de raios X, indicam apenas o ferro total, expresso na forma FeOt ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>t. É o caso das composições do aplogranito e do gabro usadas neste trabalho. Como o Fe<sup>2+</sup> e o Fe<sup>3+</sup> comportam-se química e mineralogicamente como dois elementos distintos, o MCS exige que se indiquem os teores de ferro sob a forma de óxido ferroso (FeO) e óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por conseguinte, deve-se traduzir, de alguma forma, o ferro total nas formas ferrosa e férrica.

Os óxidos ferroso e férrico relacionam-se com o óxido de ferro total através da seguinte equação (Kilinc *et al.*, 1983):

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (\% em peso)} = 1.1113 \times (\text{FeOt} - \text{FeO}).$$

Torna-se, pois, necessário estimar a relação entre os óxidos ferroso e férrico. De acordo com Kutsev (1967), o quociente  $F = \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO}$  depende da pressão parcial do oxigénio e, portanto, aumenta com a profundidade de cristalização. Também aumenta geralmente com o teor de sílica. O valor  $F$  é aproximadamente igual a 0.66 nos granitos aplíticos, e a 0.25 nos gabros (Lasky, 1934), pelo que o ferro no gabro é sobretudo ferroso (Fe<sup>2+</sup>). Assim sendo, adotou-se o valor  $F$  igual a 0.66 para o aplogranito, e a 0.25 para o gabro.

A equação anterior equivale a:  $\text{FeO} = \text{FeOt} / (0.8998 \times F + 1)$ . Portanto, sabendo-se os valores de FeOt e  $F$ , facilmente se determinam os teores dos óxidos férrico e ferroso.

### b) Fugacidade de Oxigénio

O MCS disponibiliza os seguintes tampões de fugacidade de oxigénio: HM (hematite–magnetite), NNO (níquel–níquel–óxido), FMQ (faialite–magnetite–quartzo), COH (carbono–oxigénio–hidrogénio), IW (*iron*–wustite). No tampão FMQ, por exemplo, a fugacidade de oxigénio é expressa relativamente às condições onde a faialite, a magnetite e o quartzo estão em equilíbrio. Cada tampão define uma função que relaciona a fugacidade de oxigénio com a temperatura. Por exemplo, na gama de temperaturas compreendida entre 600 e 1200 °C, o tampão HM define uma fugacidade de oxigénio maior e, portanto, mais oxidante, do que o FMQ (Frost, 1991).

O MCS também permite que não se use nenhum tampão (*none*). Sugere que se use o *none* nos casos em que o óxido ferroso represente 80 a 85% do FeOt. Para os valores indicados na Tabela 8.2, esta proporção é 81% no diorito e no macusanito, 80% no gabro, 75% no granodiorito e no granito, e

65% no aplogranito. Assim sendo, optou-se por usar o *none*, pelo que a fugacidade de oxigénio não será considerada nas simulações.

### **c) Água e Perda por Ignição**

A perda por ignição (LOI) fornece uma medida do teor total dos voláteis (*e.g.*, H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, F, Cl, S) e do ferro oxidável. e, como tal, não pode ser considerada uma estimativa correta do teor de água na rocha (Lechler e Desilets, 1987). No entanto, à falta de um critério melhor, assumiu-se a hipótese que a água corresponde à parcela maior de voláteis libertados pelo fogo, pelo que se atribui o valor da LOI integralmente à água.

Quando a composição apresenta as componentes H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, considera-se o H<sub>2</sub>O igual à soma dessas duas parcelas.

## **8.1.4 COEFICIENTES DE PARTIÇÃO E DENSIDADES RELATIVAS**

Aborda-se seguidamente os coeficientes de partição e as densidades relativas usadas neste trabalho.

### **a) Coeficientes de Partição**

A Tabela 8.3 apresenta os coeficientes de partição entre as fases mineralógicas geradas pelo simulador e o líquido magmático ( $K_{sm}$ ), para o lítio e flúor. Os coeficientes de partição foram extraídos de (Villaros e Pichavant, 2019), (GERM, 2021), (Rollinson, 1993), (Dalou *et al.*, 2012), (Tomascak *et al.*, 2016), (Baker e Alletti, 2012) e (Nash e Crecraft, 1985). Dada a enorme dificuldade (ou mesmo impossibilidade) de encontrar os coeficientes de partição entre essas mesmas fases e o fluido ( $K_{sf}$ ), considerou-se que  $K_{sf}$  é igual a  $K_{sm}$ . Esta assunção não tem efeitos significativos nos resultados obtidos, pois mesmo considerando que esses elementos são altamente incompatíveis com o fluido ( $K_{sf} = 10000$ ), obtém-se uma diferença nas concentrações finais dos elementos considerados de apenas algumas unidades em termos de pontos percentuais. Isto deve-se ao facto de nas simulações realizadas, o fluido gerado durante a evolução magmática ser meramente residual, uma vez que é sempre inferior a uma grama.

### b) Densidades Relativas

A Tabela 8.3 inclui também as densidades relativas dos minerais, usadas neste trabalho para realizar a conversão do peso de um mineral no seu volume, conforme discutido na secção seguinte. A densidade relativa (ou gravidade específica) de um mineral é o quociente entre a massa desse mineral e a massa dum mesmo volume de água a 4 °C (temperatura da densidade máxima da água).

As densidades relativas usadas neste trabalho foram retiradas de Mursky e Thompson (1958), exceto a do quartzo, que foi obtida de Smakula e Sils (1955). No caso das séries sólidas, usou-se a média das densidades relativas dos membros finais. Assim, a densidade relativa da plagioclase (2.68) é a média das densidades relativas da anortite e da albite. A densidade relativa dos feldspatos alcalinos (2.58) resulta da média das densidades relativas do feldspato potássico (ortoclase, microclina) e da albite. No caso dos óxidos, usou-se o valor 4.30, obtido da média das densidades relativas do rutilo (4.23), hematite (3.49) e magnetite (5.17), uma vez que o MCS apresenta apenas, de forma agregada, os óxidos rhm, acrónimo daqueles minerais.

Tabela 8.3 – Coeficientes de partição entre os minerais e o líquido ( $K_{sm}$ ) e entre os minerais e o fluido ( $K_{sf}$ ), para o lítio e flúor ( $K_{sf} = K_{sm}$ ). Densidade relativa (DR) dos minerais.

	Qz	Fsp	Spl	Amp	Pl	Ox	Ap	Bt	Spn	Sil	Ms
Li	0.01	0.28	0.14	0.162	0.28	0.083	0.055	0.39	0.05	0.32	0.203
F	0.01	0.1	0.01	1.65	0.01	0.05	10	2.25	0.01	0.01	1.001
DR	2.65	2.58	3.55	3.20	2.68	4.30	3.10	3.00	3.34	3.25	2.88

## 8.2 TESTES FUNCIONAIS

Para avaliar até que ponto os resultados gerados pelo simulador se aproximam da realidade e, portanto, são credíveis, procedeu-se a um conjunto de testes funcionais de validação. Uma vez que se conhecem as modas de algumas rochas usadas neste trabalho, os testes foram feitos no sentido de se comparar as composições modais dessas rochas com as composições normativas obtidas com o simulador. Uma vez que tal comparação pode ser questionável, já que a composição normativa duma rocha não tem vinculação com a modal, convém primeiramente tecer alguns comentários que justifiquem a legitimidade da comparação.

### 8.2.1 MODA E NORMA

A moda é uma estimativa da percentagem em volume dos minerais realmente presentes na rocha, sendo determinada em petrografia através da contagem de pontos (método ótico). A norma permite classificar as rochas ígneas faneríticas usando, por exemplo, o diagrama QAPF de Streckeisen.

A norma é a percentagem ponderal (*i.e.*, percentagem do peso total) de minerais normativos, ou seja, de minerais cujas fórmulas químico-estruturais são teoricamente conhecidas. A norma é calculada com base na composição química da rocha e na dos minerais normativos selecionados, segundo uma sequência pré-definida que tenta reproduzir a ordem de cristalização e as associações químico-mineralógicas típicas dos processos ígneos. Como tal, a norma não reflete a composição mineralógica verdadeira da rocha. Por exemplo, o cálculo da norma proposto por Cross, Iddings, Pirsson e Washington (1903) (norma CIPW) só considera os minerais anidros, deixando assim de fora certos minerais dos grupos das micas e anfíbolos, apatites, entre outros. Além disso, o cálculo da norma não considera as condições termodinâmicas de pressão e temperatura necessariamente presentes nos ambientes geológicos.

Assim sendo, a norma difere frequentemente da moda, porque a norma é uma composição mineralógica virtual obtida segundo uma sequência de fracionamento que nem sempre é verificada nos processos geológicos. Só a moda é que traduz a composição verdadeira duma rocha.

O MCS não calcula modas, mas sim normas. Porém, sendo o MCS um simulador termodinâmico, é expectável que a norma gerada por este seja mais próxima da moda do que as obtidas pelos métodos geoquímicos tradicionais. Daí, a motivação para realizar os testes comparativos entre as normas e as modas a seguir propostos, embora se deva estar consciente das discrepâncias necessariamente existentes. Para efetuar os testes comparativos, usou-se o seguinte método.

### 8.2.2 MÉTODO APLICADO

Para determinar a norma com o MCS, procedeu-se da seguinte forma. Introduziu-se na câmara magmática virtual 100 g<sup>22</sup> de magma não misturado, a uma temperatura igual ou superior a 1200 °C. Este magma ficou depois sujeito à cristalização fracionada no decurso do seu arrefecimento, até se

---

<sup>22</sup> Por razões de simulação, as massas usadas podem ser um pouco superiores às anunciadas no texto, conforme indicado no Apêndice 2. Por simplicidade, as massas dos líquidos serão sempre referidas pela parte inteira do valor real. Assim, um líquido com 5.04 g de massa será referido por 5 g.

consumir a maior quantidade de líquido permitida pelo simulador. Atingida esta fase, a norma é obtida a partir das massas dos minerais existentes no cumulado formado ao longo do arrefecimento.

Uma vez que a percentagem da norma é relativa ao peso e a da moda ao volume, a norma deve ser primeiramente convertida em volume, usando as densidades relativas dos minerais indicadas na Tabela 8.3, antes de ser comparada com a moda.

Apresentam-se seguidamente as normas obtidas com o MCS para o diorito e gabro biotíticos, as quais serão comparadas com as composições modais publicadas nos trabalhos referidos anteriormente. Apresenta-se também a norma obtida para o aplogranito, embora se desconheça a sua composição modal.

### 8.2.3 DIORITO BIOTÍTICO

Na simulação realizada com o líquido diorítico biotítico excluíram-se as piroxenas, porque estas fases estão presentes no diorito biotítico apenas como minerais acessórios escassos (*vd.* moda na Figura 8.2). Caso as piroxenas não sejam excluídas, o MCS gera um cumulado com mais de 20% de piroxenas, a partir da composição diorítica biotítica. Preferível à exclusão das piroxenas (e das outras fases), seria controlar a produção dessas fases atuando nas variáveis do sistema, nomeadamente na fugacidade de oxigénio e na pressão. No entanto, esta abordagem não impediu que a quantidade de piroxenas continuasse a ser superior a 12%. Por esta razão, optou-se mesmo pela exclusão das fases.

É de facto algo incomum a moda do diorito biotítico só conter vestígios de clinopiroxenas, já que as piroxenas (*e.g.*, augite, hiperstena) costumam estar bem representadas neste tipo de rochas. Contudo, as percentagens de quartzo, feldspato alcalino e plagioclase presentes na rocha colocam-na no domínio do quartzo-diorito do diagrama QAPF. A faialite, olivina e granada também foram excluídas por se considerar pouco provável ocorrerem durante a mistura de um magma ácido com uma fracção de um magma intermédio.

As simulações terminam normalmente com algum líquido residual. Isto acontece sempre que o MCS não consegue encontrar uma solução, sendo então obrigado a terminar a simulação. Convém ter presente que o MCS não garante fiabilidade nas simulações realizadas com pouco líquido. Feitas estas considerações iniciais, apresentam-se seguidamente os resultados obtidos.

Após a cristalização fracionada de 100 g de líquido magmático (diorítico biotítico) inicial, obteve-se a norma apresentada na Figura 8.2, nas formas gráfica e tabular. A norma foi obtida a partir das

massas dos minerais existentes no cumulado quando o sistema atingiu 707 °C. Nesta altura o simulador terminou os cálculos devido a não conseguir encontrar uma solução, havendo ainda 9.3 g de líquido residual (com 73% de sílica) e 0.7 g de água no magma. Para efeitos de cálculo da norma, a massa deste líquido foi distribuída pelas fases minerais que estavam a ser formadas àquela temperatura, sendo a distribuição feita de acordo com a proporção que cada fase apresenta relativamente à massa total dessas mesmas fases. Aplicando as densidades relativas dos minerais (Tabela 8.3), facilmente se converte a norma em peso para a norma em volume, sendo esta a norma apresentada na Figura 8.2.

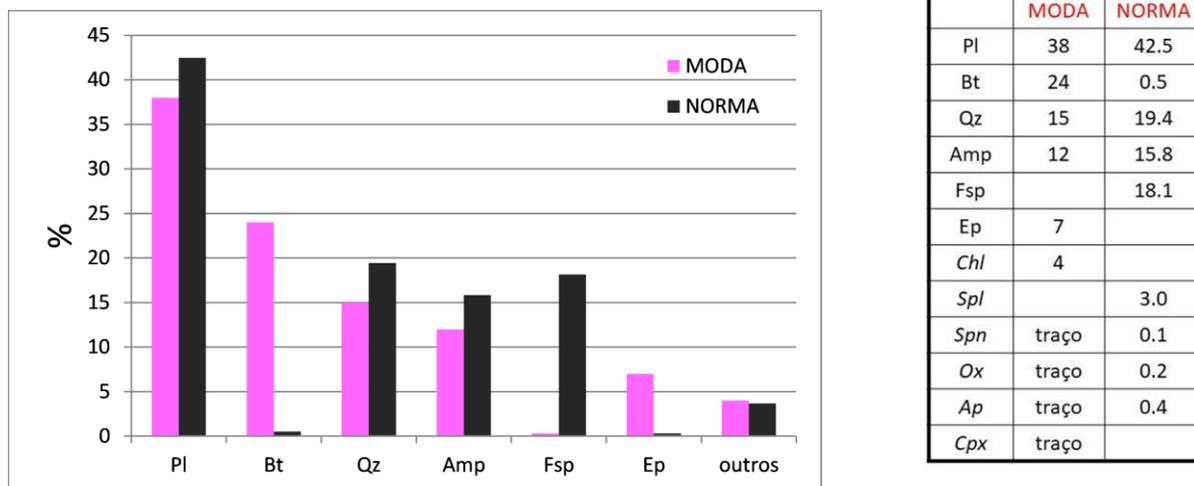


Figura 8.2 – Composições mineralógicas normativa (em volume) e modal do diorito biotítico. Minerais em itálico, na tabela, constituem o grupo “outros”.

Comparando a norma com a moda, conhecida no diorito biotítico, observa-se que as percentagens de quartzo, plagioclase e anfíbola obtidas com o simulador aproximam-se das percentagens modais. De facto, o desvio relativo entre os valores normativos e modais é cerca de 36% para a anfíbola, 16% para a plagioclase, e 11% para o quartzo. No caso da biotite há uma diferença bastante grande, o que já seria de esperar dada a dificuldade do MCS em lidar com as biotites em magmas intermédios e ácidos, conforme foi referido no capítulo anterior. O MCS gerou feldspato alcalino e espinela, ambos ausentes da rocha real. Gerou também esfena, apatite e óxidos rhm. Estas três fases contabilizam menos de 0.8% do volume total. Vestígios dos minerais deste grupo foram identificadas na rocha real. Por seu lado, a rocha real apresenta epidoto e clorite, as quais não foram obtidas no simulador. O MCS ainda não permite incluir os valores de  $Cl_2O^-$  e  $F_2O^-$  nos cálculos e, portanto, é incapaz de gerar fases

mineralógicas contendo cloro e flúor. O grupo “outros” engloba os minerais a itálico na tabela da Figura 8.2.

Concluindo, pode dizer-se que o MCS identificou corretamente a plagioclase, o quartzo e a anfíbola. Os valores normativos do quartzo, plagioclase e anfíbola aproximam-se dos valores modais, mas o mesmo não se pode dizer da biotite. Embora tenha sido produzida pelo simulador, a biotite surge numa quantidade bastante deficitária quando comparada com a da rocha real. Estas diferenças, por vezes significativas, entre os valores normativos e modais seriam de esperar, porque a norma é apenas uma composição mineralógica virtual. As fases vestigiais presentes na rocha foram corretamente identificadas pelo MCS, exceto a clinopiroxena por ter sido excluída da simulação.

#### 8.2.4 GABRO BIOTÍTICO

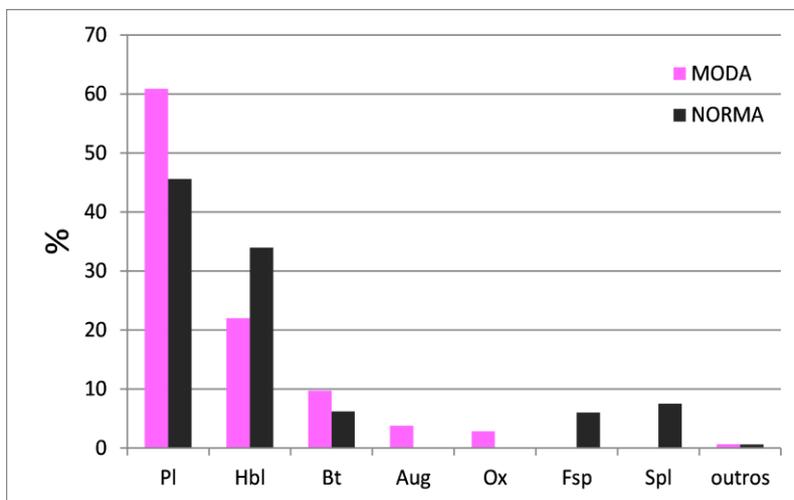
De acordo com a composição modal do gabro biotítico indicada na Figura 8.3, a augite (clinopiroxena) contribui apenas com 3.81%. Ao permitir-se a geração de clinopiroxenas, o MCS produz uma quantidade excessiva de minerais deste subgrupo (33%) e nenhuma anfíbola, o que está em desacordo com o valor modal. Assim sendo, optou-se pela exclusão das clinopiroxenas das fases geradas pelo MCS.

A Figura 8.3 apresenta a composição normativa (em volume) do gabro biotítico obtida após a cristalização fracionada de 100 g de líquido magmático (gábrico biotítico) inicial. A norma foi obtida a partir das massas dos minerais existentes no cumulado quando o sistema alcançou 755 °C, altura em que a simulação terminou os cálculos, havendo ainda 9.0 g de líquido residual (com 70% de sílica) no magma desprovido de fluido. A massa do líquido residual foi distribuída pelas fases minerais que naquele momento estavam a ser geradas, sendo a distribuição feita de acordo com as proporções relativas dessas fases.

Comparando a norma com a moda, observa-se que a plagioclase é o mineral que apresenta o valor normativo mais próximo do modal, havendo entre ambos um desvio relativo de cerca de 25%. A plagioclase inicial gerada pelo MCS é cálcica, tornando-se progressivamente mais sódica com o arrefecimento do líquido. Note-se que o gabro apresenta tipicamente plagioclase cálcica (Costa, 1969).

Horneblenda é um termo que pode ser usado tanto em sentido estrito como em sentido lato (*s.l.*). Em sentido estrito é usado para o conjunto do membro extremo  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_4\text{AlSi}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$  e outras anfíbolas cuja composição química lhe seja próxima. Em sentido lato, é usado para as anfíbolas

cálcicas com teor apreciável de alumínio (Deer *et al.*, 2000). A composição modal considera apenas as hornblendas *s.l.*, pois são as que podem ser detetadas pelas suas propriedades físicas, nomeadamente pelo seu hábito prismático e cor escura. O MCS gerou cerca de 15% de hornblenda e 19% de anfíbola cálcica da série tremolite – ferro – actinolite. Como as anfíbulas desta série apresentam as características físicas das hornblendas *s.l.*, optou-se por adicionar esta parcela à da hornblenda, perfazendo um total de cerca 34%. Assim sendo, o desvio relativo entre os valores modal e normativo da hornblenda é próximo de -54% (o sinal negativo significa que o valor da norma é superior à da moda).



	MODA	NORMA
Pl	60.86	45.61
Hbl	22.00	14.98
Bt	9.71	6.23
Aug	3.81	
Ox	2.86	
Fsp	0.00	6.05
Spl		7.54
Ap	0.09	0.61
Amp		18.98
Qz	0.00	
Chl	0.19	
<i>n.d.</i>	0.48	

Figura 8.3 – Composições mineralógicas normativa (em volume) e modal do gabro biotítico. Minerais em itálico, na tabela, formam o grupo “outros”.

Como se trata dum líquido parental máfico, a diferença entre os valores normativo e modal observada na biotite é bastante menor do que a registada no diorito biotítico, sendo agora o desvio relativo de cerca de 34%. O MCS gerou feldspato alcalino e espinela, totalizando cerca de 15% do volume total, ambos ausentes na rocha analisada. Refira-se que uma outra amostra da mesma publicação (G4/IH-8) contém 0.48% de feldspato alcalino.

O gabro biotítico contém uma pequena quantidade de óxidos que está ausente na composição modal. A augite presente no gabro biotítico também não surgiu nos resultados do MCS, pelo motivo já exposto. Como o MCS não opera com o  $\text{Cl}_2\text{O}^-$ , é incapaz de gerar a clorite que ocorre de forma quase vestigial no gabro diorítico. A composição modal do gabro biotítico contém 0.48% de minerais não

determinados (n.d.), os quais juntamente com a clorite, apatite e anfíbola formam o grupo “outros” no diagrama de barras da Figura 8.3.

Pode-se concluir que o MCS conseguiu identificar bem as fases principais do gabro diorítico (plagioclase, hornblenda e biotite) e estimou de forma relativamente satisfatória as suas percentagens. A soma das percentagens destes três minerais perfaz aproximadamente 86% da composição normativa virtual, estando a restante percentagem distribuída sobretudo pela espinela e feldspato alcalino. No caso da amostra real, a plagioclase, hornblenda e biotite representam cerca de 93% da composição normal.

### 8.2.5 APLOGRANITO

A norma do aplogranito, obtida após a cristalização fracionada de 100 g de líquido magmático (aplogranítico) inicial, é apresentada na Figura 8.4. Neste caso não é possível comparar com a moda da rocha, uma vez que esta não é indicada no trabalho de onde se retirou a composição química adotada. Porém, como os aplogranitos são constituídos essencialmente por quartzo e feldspato alcalino, podendo apresentar alguma biotite acessória, usou-se a norma do aplogranito descrito no trabalho de Kolbe (1965), só para se ter uma referência comparativa.

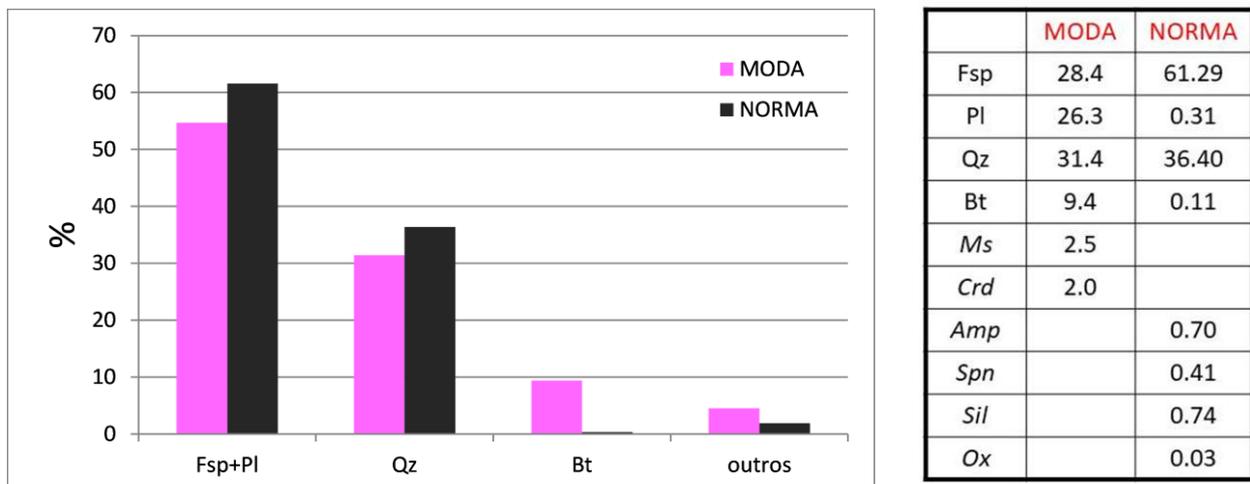


Figura 8.4 – Composição normativa (em volume) e composição modal do aplogranito. Minerais em itálico, na tabela, constituem o grupo “outros”.

O aplogranito de referência apresenta uma repartição quase equitativa entre o feldspato alcalino e a plagioclase. Embora Kolbe (1965) não especifique o tipo de plagioclase, será certamente sódica,

pelo que pode-se somar a quantidade da plagioclase à do feldspato alcalino. A norma foi obtida a partir das massas dos minerais existentes no cumulado quando o sistema alcançou 672 °C, altura em que a simulação terminou os cálculos. A esta temperatura havia no magma 0.32 g de água e apenas 0.36 g de líquido residual, contendo 62% de sílica.

Pode-se dizer que o MCS, uma vez mais, identificou e estimou corretamente as fases principais, sendo o desvio relativo entre o valor normativo e modal inferior a -13% no feldspato, e a -16% no quartzo. O MCS gerou uma quantidade reduzida de sillimanite. É um mineral que pode efetivamente estar presente nos granitos, como acontece nos da Floresta Negra (Alemanha) (Propach e Gillissen, 1984), por exemplo.

### a) Diagrama TAS

O diagrama TAS<sup>23</sup>, na Figura 8.5, permite observar a evolução do líquido aplogranítico no decurso do seu arrefecimento. Inicia o seu percurso como riolítico, à temperatura  $T_0$  (1032 °C), torna-se dacítico quando atinge 752 °C, e depois andesítico a 672 °C, quando só resta 0.36 g de líquido magmático.

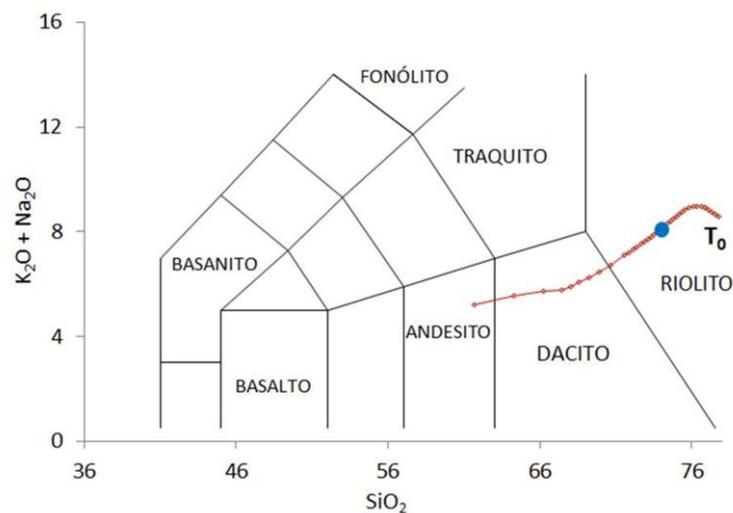


Figura 8.5 – Evolução, no diagrama TAS, do líquido aplogranítico a partir da temperatura  $T_0$ . Posição do macusanito assinalada com o ponto azul.

<sup>23</sup> O diagrama TAS (*Total Alkali versus Silica*) permite classificar as rochas vulcânicas, através da relação da percentagem dos álcalis totais ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) com a da sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Só deve ser usado quando se desconhece a composição modal da rocha, que é o caso frequente nas rochas vulcânicas.

O ponto azul no diagrama TAS (Figura 8.5) assinala a posição do macusanito, cuja composição química é indicada na Tabela 8.2. Trata-se, pois, de uma rocha vulcânica de carácter riolítico. Note-se que o campo vulcânico de Macusani, no Peru, é predominantemente riolítico (Cheilletz *et al.*, 1992).

As conclusões retiradas destes três testes, realizados com líquidos máficos a félsicos, revelam que o MCS, se for judiciosamente configurado, é capaz de gerar resultados satisfatórios. Deve-se ter presente que a norma, sendo o resultado dum exercício virtual, é incapaz de levar em conta todos os fenómenos físico-químicos envolvidos na formação duma rocha e, portanto, dificilmente consegue mimetizar a composição modal. Os testes realizados permitiram atestar positivamente o MCS como uma ferramenta de simulação válida para a realização do presente trabalho.

## 8.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

Antes de se apresentarem os resultados obtidos para as composições químicas das misturas magmáticas, é conveniente introduzir primeiramente os métodos usados neste trabalho para analisar o grau de aproximação da composição da mistura à do macusanito. Neste sentido, desenvolveu-se uma técnica de análise baseada em cromogramas e índices de aproximação. A secção encerra com uma proposta de classificação do grau de aproximação apoiada na informação dada pelos cromogramas e índices de aproximação. A técnica proposta é de aplicação geral no respeitante à análise de mistura de líquidos magmáticos relativamente a um outro de referência.

### 8.3.1 CROMOGRAMA

O cromograma é um diagrama cromático desenvolvido neste trabalho para ilustrar o grau de afastamento da composição química duma mistura em relação a uma composição química de referência, à medida que o magma vai arrefecendo. Para ajudar a entender melhor este conceito, considere-se, por exemplo, o diagrama da Figura 8.6, que mostra o grau de afastamento da composição química do líquido aplogranítico puro (*i.e.*, não contaminado por mistura) em relação à do macusanito, à medida que o líquido arrefece.

O cromograma é construído usando a composição química virtual do líquido aplogranítico, obtida com o MCS, e a composição química real do macusanito, indicada na Tabela 8.2. Define-se que o valor

percentual do óxido  $x$  ( $M_mO_n$ ) na composição química da mistura ( $mix(x)$ ) apresenta, relativamente à composição química de referência ( $ref(x)$ ), um desvio relativo ( $\Delta(x)$ ) dado por:

$$\Delta(x) = (mix(x) - ref(x)) / ref(x) \times 100\%$$

Neste caso, a composição de referência é a do macusanito. O cromograma é constituído por onze colunas, uma respeitante à temperatura (T) e as restantes aos óxidos. Os óxidos ( $x$ ) considerados são os dez seguintes:  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$  e  $FeO$ . Por razões de economia de espaço, cada óxido é referido no cabeçalho do cromograma apenas pelo nome do seu catião, ou seja, por Si, Ti, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K, P e Fe, respetivamente.

Excluiu-se o  $H_2O$ , porque é um elemento volátil e, portanto, o seu teor no conjunto das fases sólidas finais pode não corresponder ao teor presente inicialmente no magma. Além do mais, é um dos elementos perdidos por ignição e, como tal, a LOI pode não corresponder totalmente à água, embora esta hipótese tenha sido assumida.

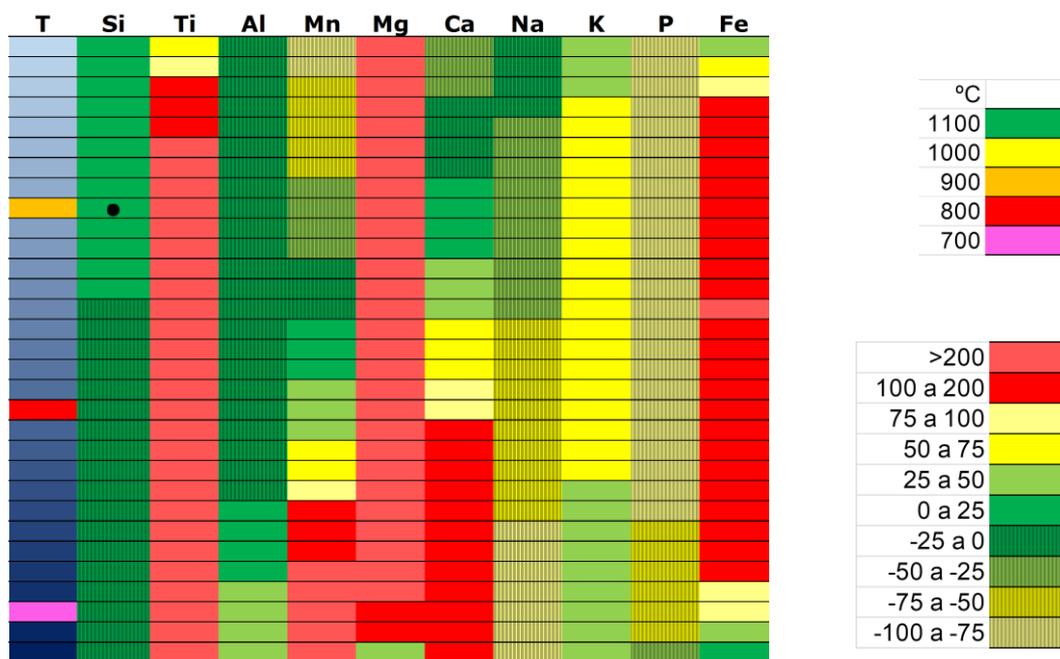


Figura 8.6 – Cromograma da evolução do líquido aplogranítico. Códigos de cores da temperatura e do desvio relativo<sup>24</sup>.

Preferiu-se também usar o  $FeO$  em vez do  $Fe_2O_3$  e  $FeO$ , uma vez que estes teores foram estimados para as composições do aplogranito e do gabro e, portanto, são incertos. Há também a

<sup>24</sup> O código de cores do desvio relativo indica vermelho claro para  $\Delta(x) > 200\%$ . Mais corretamente, esta cor corresponde a  $\Delta(x) \geq 200\%$ .

questão da fugacidade de oxigénio, em que a escolha do tampão de oxigénio mais apropriado ao meio geológico não é uma tarefa trivial, dando azo a uma arbitrariedade adicional na evolução geoquímica do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A opção pelo uso do  $\text{FeO}_t$  também permite reduzir o protagonismo do ferro relativamente aos restantes catiões, porque estes estão representados na composição química por um óxido e o ferro por dois, o que poderia enviesar as métricas discutidas seguidamente.

Na coluna  $T$ , o tom azul vai ficando mais saturado à medida que o líquido arrefece. Cada linha do cromograma indica a composição do líquido magmático a uma dada temperatura, sendo a linha imediatamente inferior respeitante a um arrefecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . A coluna  $T$  pode conter marcas verde, amarela, laranja, vermelha e violeta, indicadoras de  $1100$ ,  $1000$ ,  $900$ ,  $800$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , respetivamente.

O significado das cores nas colunas dos óxidos é o seguinte. A *cor verde forte* numa dada posição (óxido  $x$ ) numa linha significa que, a essa temperatura, o valor percentual do óxido  $x$  na composição química da mistura apresenta um desvio  $\Delta(x)$  inferior a  $25\%$  relativamente ao valor percentual que esse mesmo óxido tem na composição química do macusanito. A *cor verde clara* indica que o desvio relativo  $\Delta(x)$  está entre  $25$  e  $50\%$ . A *cor amarela forte* significa que  $\Delta(x)$  está entre  $50$  e  $75\%$ , e a *cor amarela clara* entre  $75$  e  $100\%$ . A *cor vermelha forte* indica que  $\Delta(x)$  está entre  $100$  e  $200\%$ , e a *cor vermelha clara* revela que é superior a  $200\%$ . Portanto, para uma dada temperatura, atribui-se ao óxido  $x$  a cor verde forte se  $0 \leq \Delta(x) < 25\%$ , verde clara se  $25\% \leq \Delta(x) < 50\%$ , amarela forte se  $50\% \leq \Delta(x) < 75\%$ , amarela clara se  $75\% \leq \Delta(x) < 100\%$ , vermelha forte se  $100\% \leq \Delta(x) < 200\%$ , e vermelha clara se  $\Delta(x) \geq 200\%$ .

As cores traçadas representam os mesmos intervalos, mas negativos. Ou seja, atribui-se as cores traçadas verde forte se  $-25\% \leq \Delta(x) < 0\%$ , verde clara se  $-50\% \leq \Delta(x) < -25\%$ , amarela forte se  $-75\% \leq \Delta(x) < -50\%$ , amarela clara se  $-100\% \leq \Delta(x) < -75\%$ . Como o teor dum óxido da mistura nunca pode ser inferior a zero ( $\text{mix}(x) \geq 0$ ), então  $\Delta(x)$  nunca pode ser inferior a  $-100\%$ . Como tal, os vermelhos forte e claro traçados estão ausentes dos cromogramas. A Figura 8.6 apresenta os códigos das cores respeitantes à temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) e aos desvios relativos  $\Delta(x)$ .

Para exemplificar, considere-se o seguinte caso no cromograma da Figura 8.6. Quando a temperatura do líquido atinge  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , correspondente à marca amarela na coluna da temperatura, o simulador indica  $74.80\%$  de  $\text{SiO}_2$ , ou seja,  $\text{mix}(\text{SiO}_2) = 74.80\%$ . A composição do macusanito na Tabela 8.2 indica que  $\text{ref}(\text{SiO}_2) = 73.79\%$  e, portanto,  $\Delta(\text{SiO}_2) = 1.37\%$ . Neste caso, atribui-se a cor verde forte à posição resultante da interseção da coluna do  $\text{SiO}_2$  com a linha dos  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta posição encontra-se assinalada no cromograma com um ponto negro.

### 8.3.2 MÉTRICAS DE AVALIAÇÃO DO GRAU DE APROXIMAÇÃO

Para facilitar a análise e a discussão dos resultados, convém traduzir a evolução expressa no cromograma em valores numéricos que representem o grau de aproximação global à composição macusanítica no decurso da diferenciação magmática. Neste sentido, introduzem-se duas métricas: o índice de aproximação e a percentagem de óxidos a verde na linha (do cromograma).

#### a) Índice de Aproximação

O índice de aproximação (IA) à composição macusanítica é dado pela seguinte equação:

$$IA = 100 - \Sigma\{1, nox\} (|\Delta(x)| < 100\% ? |\Delta(x)| : 100) / nox \quad (\text{Eq. 8.1})$$

onde  $nox$  é o número total de óxidos considerados (*i.e.*,  $nox = 10$ ). O operador ternário  $x ? y : z$  deve ser interpretado da seguinte forma: se  $x$  é verdadeiro, então  $y$ , senão  $z$  <sup>25</sup>. Assim, este operador na equação indica que só contribuem para o aumento do IA os óxidos cujos  $\Delta(x)$  sejam, em módulo, inferiores a 100%. Os óxidos com  $|\Delta(x)| \geq 100\%$  não contribuem para o aumento do IA, independentemente do valor deste módulo ser pouco ou muito superior a 100%.

Para se entender a razão de ser da Eq. 8.1, consideremos uma classificação baseada apenas em quatro intervalos. Os óxidos com  $|\Delta(x)| < 25\%$  têm peso 4, os óxidos com  $25\% < |\Delta(x)| < 50\%$  peso 3, os óxidos com  $50\% < |\Delta(x)| < 75\%$  peso 2, os óxidos com  $75\% < |\Delta(x)| < 100\%$  peso 1, e os óxidos com  $|\Delta(x)| > 100\%$  têm peso nulo. Neste caso, o índice de aproximação ( $IA_4$ ) é:

$$IA_4 = [max - \Sigma\{1, nox\} (|\Delta(x)| < 25\% ? 4 : 25\% < |\Delta(x)| < 50\% ? 3 : 50\% < |\Delta(x)| < 75\% ? 2 : 75\% < |\Delta(x)| < 100\% ? 1 : 100)] / max \times 100$$

onde  $max$  é o número máximo de pontos que se pode obter numa linha, ou seja,  $max = pm \times nox$ , sendo  $pm$  o peso máximo (*i.e.*,  $pm = 4$ ), Portanto,  $IA_4$  indica a percentagem de pontos obtidos relativamente ao número máximo de pontos ( $max$ ). O valor do  $IA_4$  é cem quando todos os óxidos apresentam um desvio absoluto ( $|\Delta(x)|$ ) inferior a vinte e cinco por cento.

<sup>25</sup> Por exemplo, se  $f(x) = (x = 1 ? 1 : x = 2 ? 2 : 0)$ , então  $f(1) = 1$ ,  $f(2) = 2$ , e  $f(x) = 0$  nos restantes casos.

Se a classificação for refinada com cem intervalos e peso máximo ( $\rho m$ ) igual a cem, tem-se:

$$IA_{100} = [max - \Sigma\{1, nox\} (0\% < |\Delta(x)| < 1\% ? 100 : 1\% < |\Delta(x)| < 2\% ? 99 : \dots : (x-1)\% < |\Delta(x)| < x\% ? 100 - (x-1) : \dots : 98\% < |\Delta(x)| < 99\% ? 2 : 99\% < |\Delta(x)| < 100\% ? 1 : 100) ] / max \times 100 =$$

$$[max - \Sigma\{1, nox\} (x-1)\% < |\Delta(x)| < x\% ? (x-1) : 100] / max \times 100 =$$

$$100 - 100 / max \times \Sigma\{1, nox\} (x-1)\% < |\Delta(x)| < x\% ? (x-1) : 100 =$$

$$100 - \Sigma\{1, nox\} (|\Delta(x)| < 100 ? int(|\Delta(x)|) : 100) / nox$$

onde  $int(y)$  é a parte inteira de  $y$  (e.g.,  $int(12.9) = 12$ ). Esta equação transforma-se na da Eq. 8.1 caso se mantenha o peso máximo de cem e se aumente o número de intervalos para infinito.

O  $IA_{100}$  é cem quando todos os óxidos apresentam  $|\Delta(x)|$  inferior a 1%, e o IA é cem quando todos os óxidos apresentam  $|\Delta(x)|$  exatamente igual a 0%, indicando que o líquido apresenta uma composição perfeitamente macusanítica. Esta é obviamente uma situação improvável de ocorrer, pois todos os óxidos teriam de ter exatamente os mesmos teores percentuais que os do macusanito. Portanto, o IA varia entre zero e cem, sendo zero quando todos os óxidos da composição do líquido têm um desvio  $|\Delta(x)|$  superior a cem.

Caso todos os óxidos tenham  $|\Delta(x)|$  igual a 25 (limite do intervalo respeitante ao verde forte) e a 50 (limite superior do verde claro), então o IA é igual a 75 e 50, respetivamente. Portanto, um IA superior a 50 pode indicar já uma boa aproximação à composição do macusanito. No entanto, o valor do IA deve ser interpretado com cuidado, pois um IA igual a 50 também pode ser obtido, por exemplo, com metade dos óxidos tendo  $|\Delta(x)|$  igual a 10 e a outra metade igual a 90, pelo que o valor do IA obtido neste caso não seria sinónimo de boa aproximação. Só se pode considerar que a composição do líquido à temperatura  $T$  tem uma boa aproximação à do macusanito quando o IA é superior a 50 e a linha do cromograma correspondente à temperatura  $T$  está completamente a verde (forte e claro). É, pois, conveniente conjugar a leitura do diagrama do IA com o obtido a partir da seguinte métrica.

### **b) Percentagem de Óxidos a Verde na Linha**

A percentagem de óxidos a verde na linha (POVL) do cromograma é traduzida pela equação:

$$POVL = ADMP(\Sigma\{1, nox\} (|\Delta(x)| < 50\% ? 100 : 0) / nox)$$

onde a função  $ADMP(x)$  arredonda  $x$  para a sua dezena mais próxima (*e.g.*,  $ADMP(75.1) = 80$ ).

A aproximação da composição do líquido da mistura à do macusanítico implica necessariamente o aumento do IA e do POVL. A Figura 8.7 apresenta os gráficos do IA e do POVL respeitantes ao cromograma da Figura 8.6.

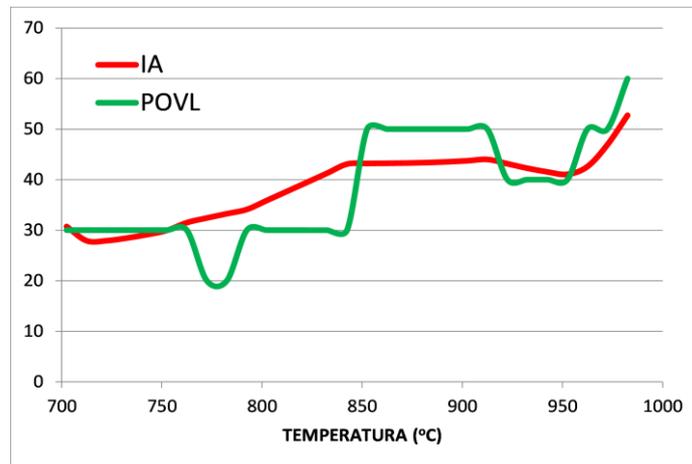


Figura 8.7 – IA e POVL obtidos para o líquido aplogranítico.

Tendo por base o IA e o POVL, define-se a seguinte classificação do grau de aproximação da composição química da mistura a uma outra de referência, como, por exemplo, a do macusanito.

### 8.3.3 CLASSIFICAÇÃO DO GRAU DE APROXIMAÇÃO

Para avaliar o grau de aproximação da composição química da mistura à composição química de referência observado a uma dada temperatura e, portanto, numa linha do cromograma, definem-se os seguintes critérios classificativos:

**Muito bom:** A composição de uma linha, é considerada muito boamente aproximada à composição de referência se: *1)* o valor do IA for igual ou superior a 75; e *2)* todos os óxidos da linha apresentarem-se a verde forte (POVL = 100).

**Bom:** A composição de uma linha é considerada boamente aproximada à composição de referência se: *1)* o valor do IA for igual ou superior a 50; e *2)* todos os óxidos da linha apresentarem-se a verde forte ou claro (POVL = 100).

**Satisfatório:** A composição de uma linha é considerada satisfatoriamente aproximada à composição de referência se: *λ*) o valor do IA for igual ou superior a 45; *ii*) a percentagem de óxidos a verde nessa linha for 80 ou 90; e *iii*) os restantes óxidos da mesma linha apresentarem-se a amarelo forte, tolerando-se que os óxidos menores do líquido de referência atinjam o vermelho forte e os óxidos vestigiais do líquido de referência o vermelho claro.

**Moderado:** A composição de uma linha é considerada moderadamente aproximada à composição de referência se: *λ*) o valor do IA for igual ou superior a 40; *ii*) a percentagem de óxidos a verde nessa linha for igual a 60 ou 70; e *iii*) *a*) os restantes óxidos da mesma linha apresentarem-se a amarelo forte, tolerando-se que os óxidos menores do líquido de referência atinjam o vermelho forte e os óxidos vestigiais do líquido de referência o vermelho claro; ou *b*) a percentagem de óxidos maiores e menores a verde e amarelo forte nessa linha for igual ou superior a 70.

**Marginal:** A composição de uma linha é considerada marginalmente aproximada à composição de referência se: *λ*) o valor do IA for igual ou superior a 40; *ii*) a percentagem de óxidos a verde nessa linha for igual a 50; *iii*) a percentagem de óxidos maiores e menores a verde e amarelo forte nessa linha for igual ou superior a 70.

**Fraco:** A composição de uma linha é considerada fracamente aproximada à composição de referência se nenhum dos critérios anteriores for observado.

Os óxidos maiores são os que apresentam, na composição química do líquido de referência, um teor superior a 1%, os óxidos vestigiais um teor inferior a 0.1%, e os óxidos menores os que se encontram entre estes limites. A Tabela 8.4 resume os critérios classificativos.

Tabela 8.4 – Critérios classificativos do grau de aproximação.

Classificação	POVL	$\Delta(x)$   máx.	IA mín.	100 – POVL	$\Delta(x)$   máx. dos óxidos de referência		
					maior	menor	traço
<b>muito bom</b>	100	25	75	0	–	–	–
<b>bom</b>	100	50	50	0	–	–	–
<b>satisfatório</b>	90 – 80	50	45	10 – 20	75	200	$\infty$
<b>moderado</b>	70 – 60	50	40	30 – 40	75	200	$\infty$
<b>marginal</b>	50	50	40	50	75	75	$\infty$
<b>fraco</b>	restantes casos						

A observação dos critérios muito bom e bom implica aceitar que cada óxido da linha em análise possa apresentar respectivamente um desvio máximo de 25% e 50% em relação ao teor da composição de referência. A observação dos critérios satisfatório e moderado implica aceitar que a grande maioria ( $80 \leq \text{POVL} \leq 90$ ) e a maioria dos óxidos ( $60 \leq \text{POVL} \leq 70$ ), respectivamente, possa apresentar um desvio máximo de 50% em relação ao teor da composição de referência, e os restantes óxidos um desvio máximo de 75%, 200% e ilimitado, consoante sejam maiores, menores e vestigiais no líquido de referência. A observação dos critério marginal implica aceitar que metade dos óxidos apresenta um desvio máximo de 50% em relação ao teor da composição de referência, e os restantes óxidos maiores e menores do líquido de referência um desvio máximo de 75%. Quando duas linhas apresentam a mesma classificação, considera-se mais próxima à composição química de referência a linha com o valor do IA mais elevado.

Uma vez que os diagramas do IA e do POVL devem ser analisados conjuntamente, doravante estes diagramas serão apresentados lado a lado.

Tomando como exemplo o cromograma da Figura 8.6, verifica-se que apenas a primeira linha, correspondente à temperatura mais elevada (980 °C), recebe a classificação de moderada, uma vez que apresenta um IA superior a 40 (*cf.* Figura 8.7), seis óxidos a verde ( $\text{POVL}=60$ ), um óxido vestigial ( $\text{TiO}_2$ ) a amarelo forte, um óxido menor ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) a amarelo claro traçado, e dois óxidos vestigiais ( $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ) a amarelo claro traçado e vermelho claro. Todas as restantes linhas são classificadas como fracas, em termos de aproximação química ao macusanito, que neste caso é a referência.

Munido da metodologia de análise descrita, está-se em condições de analisar de forma mais objetiva os resultados obtidos nos diversos testes realizados, os quais serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

# **9 SIMULAÇÃO DE MISTURAS MAGMÁTICAS**

Pretende-se saber, em contexto de simulação, se um diferenciado pegmatítico pode resultar da mistura de um líquido de composição aplogranítica com um outro de composição diorítica biotítica, seguido por um processo de cristalização fracionada.

Para tal, usaram-se como magmas protogénicos da mistura binária os do aplogranito e do diorito biotítico. Optou-se pelo aplogranito, em vez do granito, porque aquele apresenta um contraste químico com o diorito biotítico mais acentuado. De facto, o líquido aplogranítico, sendo mais ácido do que o macusanítico (*vd.* Tabela 8.2), ao receber a recarga dum líquido intermédio, o teor de sílica da mistura tende a aproximar-se do do macusanítico. No caso do líquido granítico, sendo este menos ácido do que o macusanítico, a mesma recarga faria com que o teor de sílica da mistura se afastasse da do macusanito.

. Como referência do diferenciado final, usou-se a composição química do macusanito. De facto, uma composição química do tipo observado no magma macusanítico é propícia à geração de pegmatitos, pelo que o magma macusanítico pode ser considerado equivalente a um magma pegmatítico.

Pretende-se também estudar como as concentrações do lítio e flúor evoluem no líquido residual, uma vez que estes elementos propiciam a formação de pegmatitos.

## 9.1 SIMULAÇÃO DE MAGMAS HÍBRIDOS

Apresentam-se seguidamente os resultados obtidos nas simulações para avaliar se a mistura de um magma de composição diorítica biotítica com um de composição aplogranítica pode originar, por cristalização fracionada, um magma macusanítico, o que indicaria a formação de diferenciados favoráveis à formação de pegmatitos.

Para tal, analisou-se a evolução da composição química ao longo do arrefecimento, quando se adicionaram sucessivamente quantidades variáveis (de 2 a 60 g) de líquido diorítico biotítico a cem gramas de líquido aplogranítico. Os minerais gerados pelo MCS com a mistura destes líquidos são apresentadas no Apêndice 3, bem como as temperaturas médias do início da cristalização virtual das fases minerais.

A Figura 9.1 e a Figura 9.2 mostram os resultados obtidos na forma de cromogramas e de gráficos IA e POVL, respetivamente. Os gráficos revelam que, para temperaturas inferiores a 950 °C, os valores do IA são inferiores a cinquenta, o que mostra que a mistura magmática não consegue aproximar-se

satisfatoriamente da composição macusanítica no decurso do arrefecimento térmico. Isto também é indicado pelos diagramas POVL, os quais nunca registam o valor 100% e, portanto, nenhuma linha horizontal surge completamente verde nos cromogramas. De facto, o POVL alcança 60% somente no caso em que o líquido aplogranítico sofre uma contaminação muito ligeira (2 g) e apenas num curto intervalo de temperaturas. As situações em que tal aconteceu são apresentadas na Tabela 9.1. Esta apresenta, para a massa indicada de líquido de recarga acrescentada ao líquido aplogranítico, a temperatura (T) a que ocorreu uma aproximação que não seja fraca, o intervalo térmico ( $\Delta T$ ) em que se manteve a mesma classificação, os IA mínimo e máximo obtidos nas linhas do cromograma respeitantes ao intervalo térmico, bem como a classificação da aproximação. Por exemplo, com uma recarga de 2 g de líquido diorítico biotítico obteve-se uma aproximação moderada à composição do macusanito, e esta aproximação manteve-se ao longo de 20 °C, ou seja, obteve-se uma aproximação moderada às temperaturas de 993 e 983 °C.

A Tabela 9.1 mostra que se obtiveram apenas aproximações moderada e marginal. Estas aproximações ocorreram a temperaturas superiores a 963 °C, ou seja, na fase inicial da diferenciação e, portanto ainda longe das temperaturas típicas da fase pegmatítica. Todas as restantes linhas dos vários cromogramas apresentam aproximações fracas. O líquido aplogranítico não contaminado (0 g) também alcança uma aproximação moderada no início da diferenciação.

A razão dessas aproximações acontecerem no início da diferenciação tem a ver com o facto da composição química do aplogranito ser próxima da do macusanito, conforme foi mostrado na Figura 8.1. Uma ligeira contaminação do líquido aplogranítico com um diorítico biotítico favorece ainda mais esta aproximação na fase inicial da diferenciação.

Tabela 9.1 – Situações em que ocorreram as aproximações não consideradas fracas no decurso da diferenciação do líquido aplogranítico misturado com o líquido diorítico biotítico.

	massa (g)	T (°C)	$\Delta T$ (°C)	IA min	IA max	POVL	classificação
diorito bt.	2	993	20	48.4	48.4	60	moderada
diorito bt.	2	973	10	46.4	46.4	50	marginal

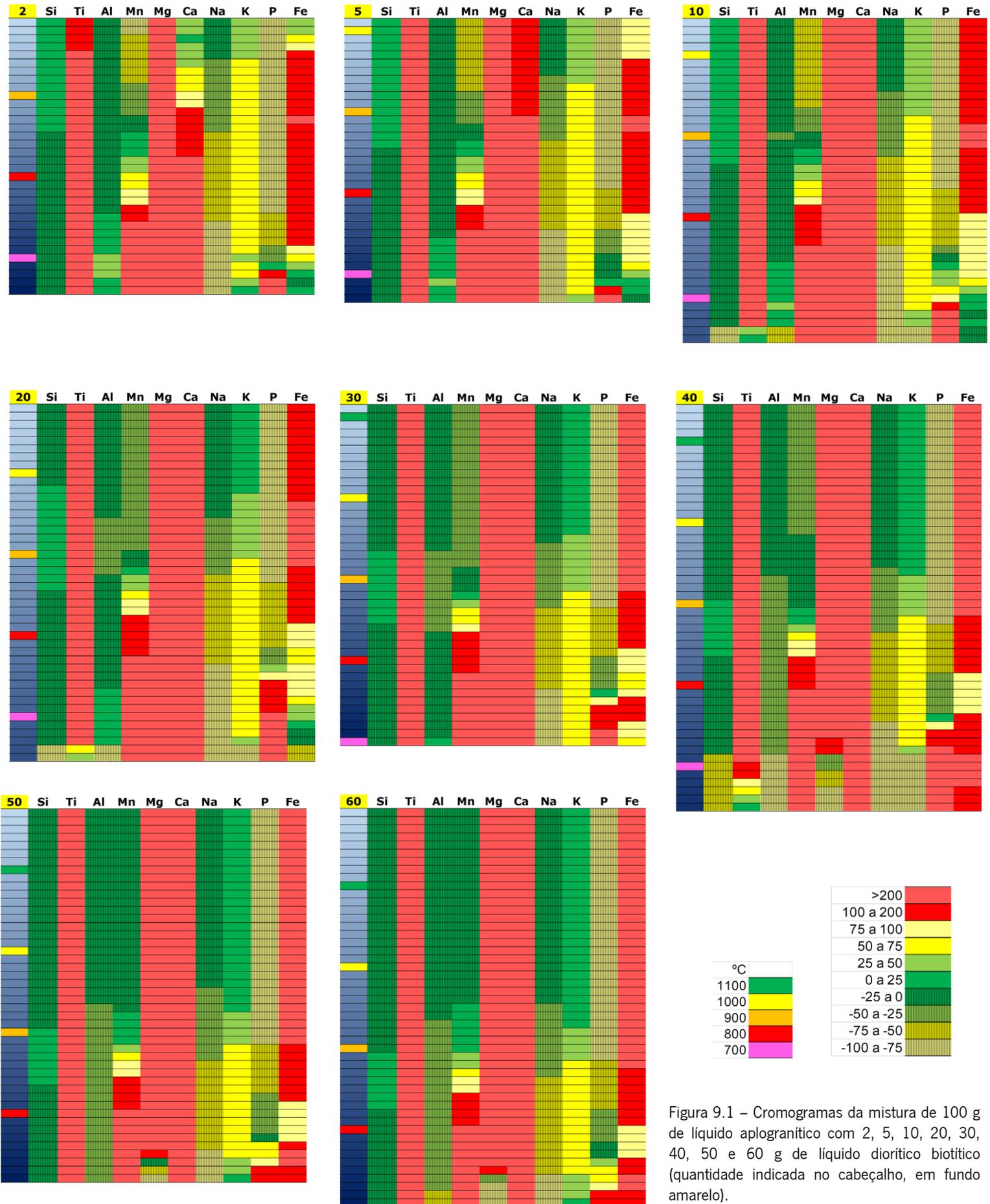


Figura 9.1 – Cromogramas da mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 g de líquido diorítico biotítico (quantidade indicada no cabeçalho, em fundo amarelo).

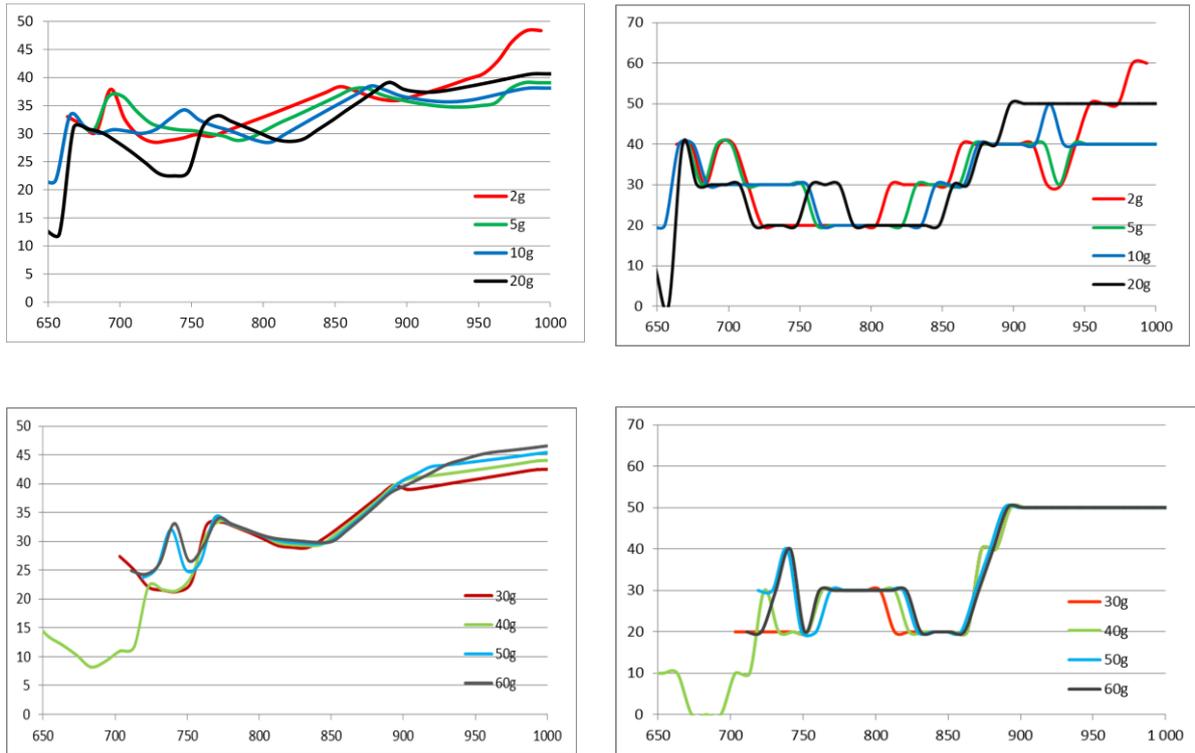


Figura 9.2 – Gráficos do IA (esq.) e POVL (dir.) para a mistura de 100 g de líquido aplogranítico com {2, 5, 10, 20} e {30, 40, 50, 60} gramas de líquido diorítico biotítico. Temperatura, em °C, no eixo das abcissas.

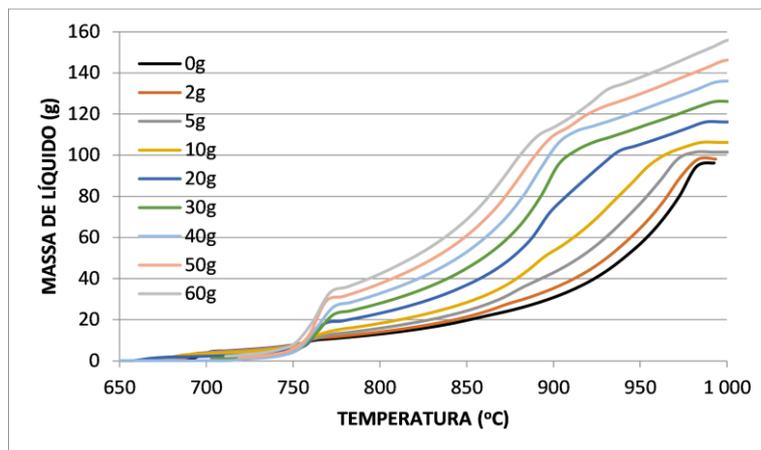


Figura 9.3 – Evolução da massa do líquido magmático com o arrefecimento, para 0 a 60 g de líquido diorítico biotítico adicionado a 100 g de líquido aplogranítico.

As curvas dos gráficos IA tendem a torna-se mais irregulares quando a temperatura atinge cerca de 750 °C e a quantidade de líquido diorítico biotítico adicional é igual ou superior a 20 g. Este comportamento é melhor entendido se se observar a Figura 9.3, que mostra a massa do líquido residual à medida que o magma arrefece, para diferentes quantidades de líquido diorítico biotítico (0 a 60 g) adicionado inicialmente a 100 g de líquido aplogranítico. Nota-se que quando a temperatura alcança cerca de 770 °C, a quantidade de líquido diminui acentuadamente, especialmente nos casos em que se adicionou pelo menos 20 g de líquido diorítico biotítico, e a 750 °C já é inferior a 10 g. Isto significa que entre 770 °C e 750 °C ocorre um incremento súbito da taxa de cristalização, quando comparado com as taxas de cristalização ocorridas antes e depois deste intervalo. Embora a formação dos primeiros fluidos ocorra precisamente nesse intervalo (por volta de 765 °C), a quantidade total de fluido formado no final de todas as simulações é inferior a uma grama, conforme mostrado na Figura 9.4, pelo que representa uma fase insignificante no intervalo em causa.

Os resultados mostram assim que a mistura magmática está efetivamente longe de gerar uma composição macusanítica durante a diferenciação, especialmente quando a temperatura da mistura torna-se inferior a 950 °C. Perante esta situação, é conveniente averiguar outros fatores que poderão potenciar a aproximação da composição da mistura da do macusanito, como, por exemplo, a influência do carácter máfico ou félsico do magma da recarga e o efeito do momento térmico em que esta ocorre. É o que se verá nas próximas secções.

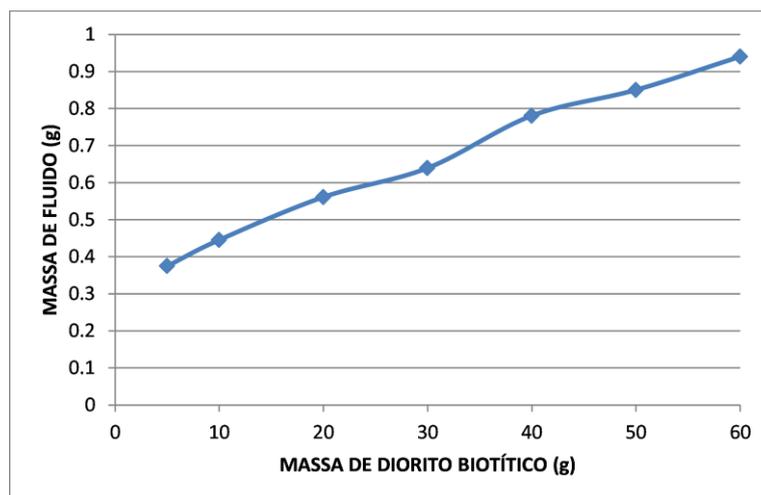


Figura 9.4 – Massa de fluido (água), em gramas, obtida no final das simulações realizadas com 2 a 60 g de líquido diorítico biotítico misturado com 100 g de líquido aplogranítico.

## 9.2 EFEITO DO CARÁCTER MÁFICO E FÉLSICO DA RECARGA

Para estudar o efeito na tendência pegmatóide resultante da mistura do líquido aplogranítico com um líquido mais máfico ou mais félsico do que o diorito biotítico, usaram-se líquidos com as composições químicas do gabro, granodiorito e granito, todos eles com características biotíticas, e apresentadas na Tabela 8.2.

A Figura 9.5 e a Figura 9.6 apresentam os valores IA obtidos quando se adicionaram, respectivamente, {2, 5, 10, 20} e {30, 40, 50 e 60} gramas de cada um dos referidos líquidos a 100 g de líquido aplogranítico, assim como os respectivos diagramas POVL. Os respectivos cromogramas encontram-se no Apêndice 4. Em nenhum dos casos se obteve uma aproximação satisfatória, obtendo-se apenas aproximações moderadas e marginais às temperaturas e durante os intervalos térmicos indicados na Tabela 9.2. Para efeitos comparativos, esta tabela inclui a informação do líquido diorítico biotítico, já apresentada na Tabela 9.1, bem como a do líquido aplogranítico puro. Excetuando o caso do líquido gábrico biotítico, essas aproximações ocorreram apenas no início do arrefecimento magmático, quando a temperatura da mistura era superior a 970 °C.

As misturas com os líquidos granítico e granodiorítico biotíticos, tal como a do diorítico biotítico, apresentam aproximações moderadas e marginais, embora estas aproximações aconteçam apenas para temperaturas superiores a 969 °C. Já a mistura com o líquido gábrico apresenta aproximações marginais ocorridas a temperaturas inferiores a 770 °C e, portanto, mais próximas das temperaturas do regime pegmatítico.

Observando as curvas dos gráficos do IA e do POVL, estas revelam uma melhor aproximação à composição macusanítica usando o líquido gábrico biotítico do que os restantes líquidos. Isto é particularmente notório com recargas iguais ou superiores a 20 g e quando o arrefecimento da mistura atinge 800 °C, ou seja, quando se entra numa região térmica mais afim da formação de líquidos pegmatóides.

Estes resultados deixam entender, embora de forma ténue, que uma composição mais básica do que a do diorito biotítico pode favorecer a aproximação ao macusanito nos regimes térmicos mais próximos da fase pegmatítica, especialmente quando a fração do líquido mais básico na mistura se torna apreciável. Isto faz sentido, porque quanto mais básico for o líquido da recarga, maior é o potencial de transferência de componentes higromagmáfilos e de voláteis para o líquido mais ácido.

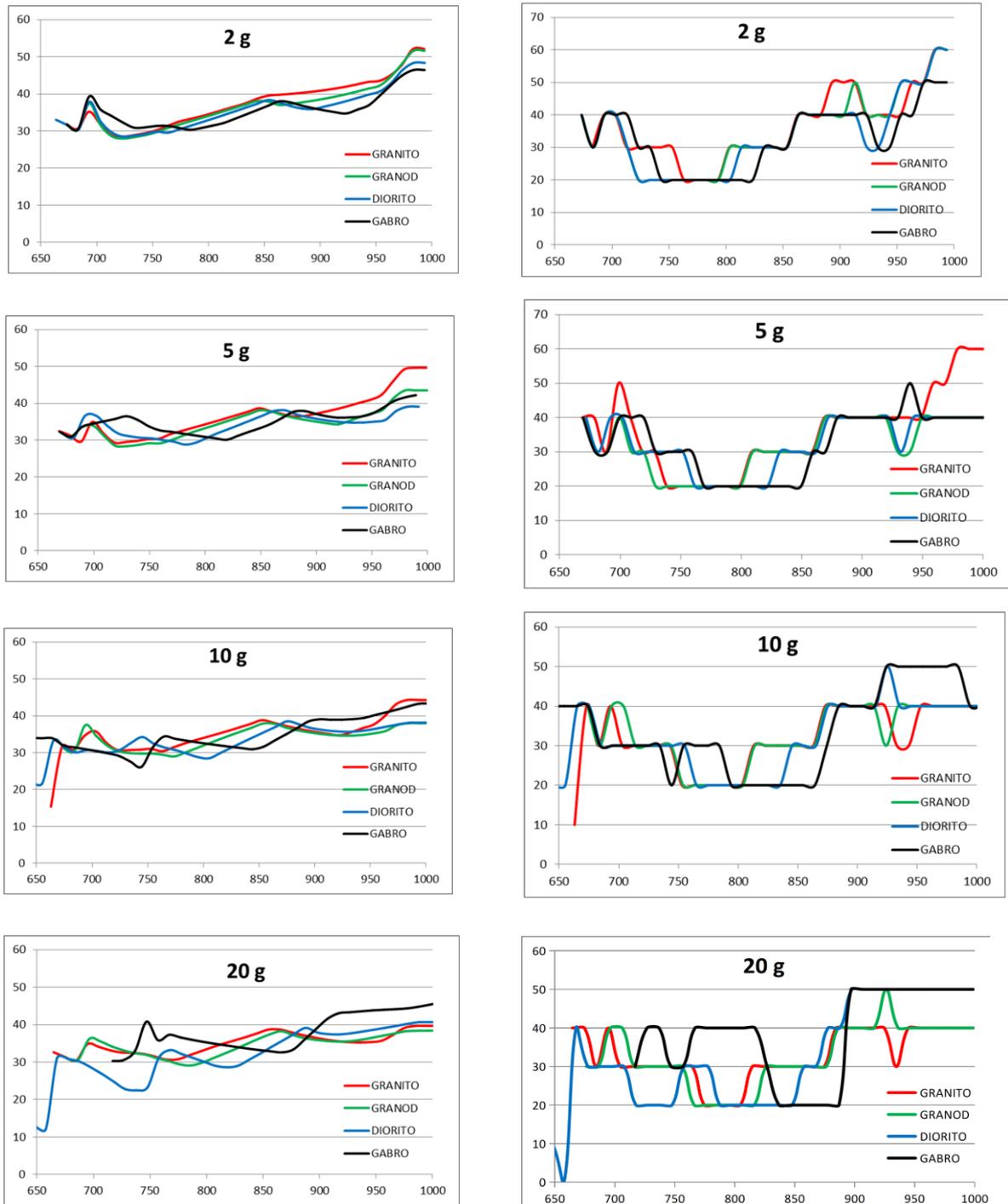


Figura 9.5 – Gráficos do IA (esq.) e POVL (dir.) para a mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 2, 5, 10 e 20 g de líquido granítico, granodiorítico, diorítico e gábrico biotíticos. Temperatura, em °C, no eixo das abcissas.

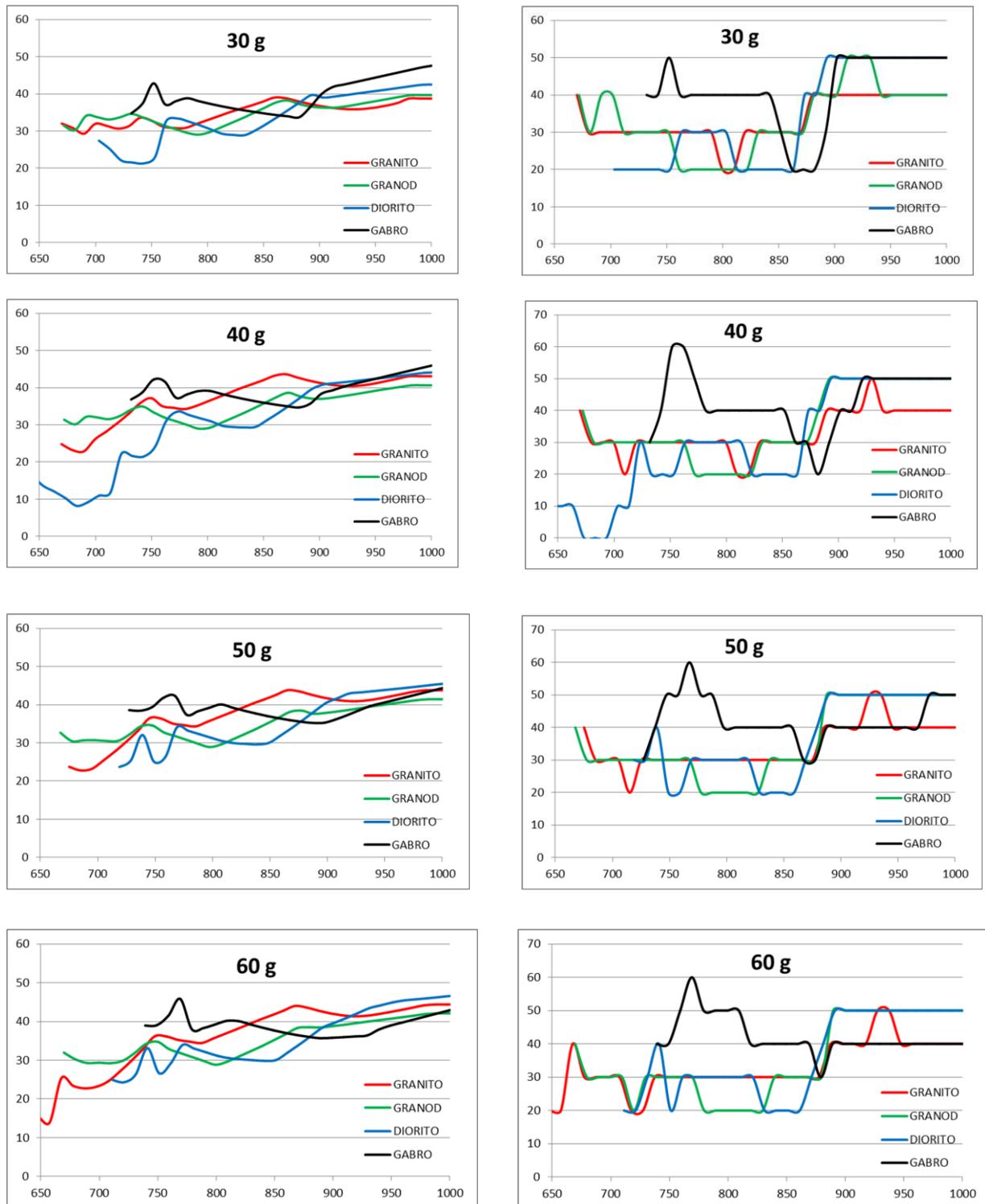


Figura 9.6 – Gráficos do IA (esq.) e POVL (dir.) para a mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 30, 40, 50 e 60 g de líquido granítico, granodiorítico, diorítico e gábrico biotíticos. Temperatura, em °C, no eixo das abcissas.

Tabela 9.2 – Situações em que ocorreram as aproximações não consideradas fracas no decurso da diferenciação do líquido aplogranítico misturado com o líquido da recarga, e também sem mistura.

	massa (g)	T (°C)	$\Delta T$ (°C)	IA min	IA max	POVL	classificação
gabro bt.	2	993	30	45.0	46.4	50	marginal
gabro bt.	30	752	10	42.8	42.8	50	marginal
gabro bt.	40	762	20	41.7	42.2	50	marginal
gabro bt.	50	767	20	41.8	42.3	50, 60	marginal
gabro bt.	60	769	20	41.5	45.8	50, 60	marginal
diorito bt.	2	993	20	48.4	48.4	60	moderada
diorito bt.	2	973	10	46.4	46.4	50	marginal
granod. bt.	2	993	20	51.6	51.6	60	moderada
granito bt.	2	993	20	52.1	52.2	60	moderada
granito bt.	5	1009	40	49.2	49.6	60	moderada
granito bt.	5	969	10	45.9	45.9	50	marginal
sem	0	982	10	52.7	52.7	60	moderada

### 9.3 EFEITO DO MOMENTO TÉRMICO DA RECARGA

Para avaliar o efeito na tendência pegmatóide causado pelo momento térmico a que ocorre a recarga, injetou-se o líquido diorítico biotítico no aplogranítico quando a temperatura deste se encontrava respetivamente a 900 °C e a 800 °C. A temperatura do líquido injetado nesses momentos era também de 900 °C e 800 °C, respetivamente. Optou-se por estas temperaturas, porque temperaturas de recarga mais elevadas provocariam o aquecimento do líquido aplogranítico. Isto traduziria-se em evoluções térmicas mais complexas, com os gráficos a apresentarem anéis resultantes do aquecimento provocado pela recarga e posterior arrefecimento, até a mistura alcançar a temperatura que o líquido aplogranítico apresentava no momento da recarga.

A Figura 9.7 apresenta os valores IA obtidos quando se injetou sucessivamente 2, 5, 10, 20, e 40 g de líquido diorítico biotítico, assim como os respetivos diagrama POVL. Apesar de se terem obtido aproximações fracas à composição química do macusanito em ambos os casos, observa-se que quando o líquido aplogranítico se encontrava à temperatura de 900 °C, a recarga provocou um pequeno aumento do IA e do POVL comparativamente à situação em que o líquido aplogranítico evolui sem mistura (0 g). Pelo contrário, quando o líquido aplogranítico se encontrava a 800 °C e recebe a recarga, verifica-se um decréscimo do IA e do POVL relativamente ao caso do líquido aplogranítico puro. Isto leva a concluir que o momento térmico a que ocorre a recarga pode ter uma ação importante na tendência pegmatóide da mistura.

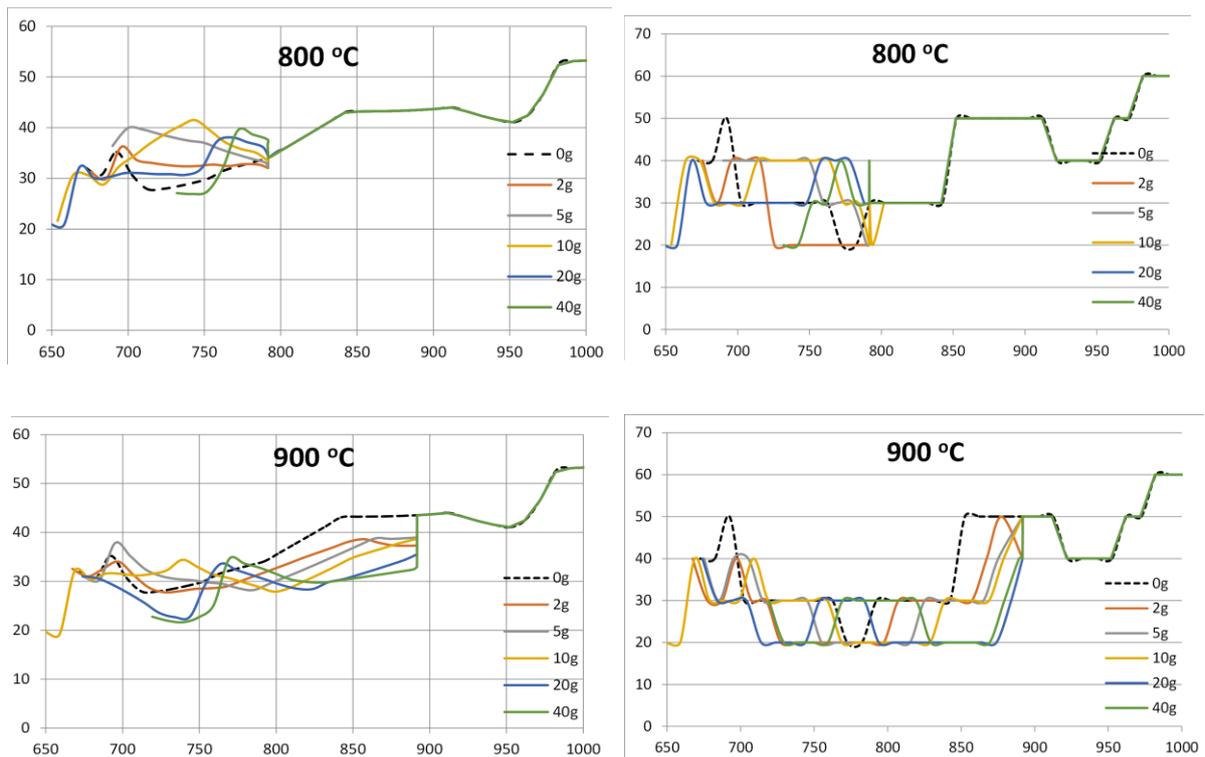


Figura 9.7 – Gráficos do IA e POVL para a mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 0 a 60 g de líquido diorítico biotítico, injetados quando o líquido aplogranítico atinge 900 °C e 800 °C. Temperatura, em °C, no eixo das abcissas.

## 9.4 FATORES DE ENRIQUECIMENTO DO LÍTIO E FLÚOR

Sabendo-se que o lítio (Li) e o flúor (F) propiciam o surgimento dos pegmatitos, conforme foi discutido no Capítulo 4, convém estudar a forma como as concentrações destes elementos evoluem num líquido residual. Para tal, usou-se o fator de enriquecimento (FE) do elemento  $\varepsilon$  (*i.e.*, Li, F), sendo este parâmetro definido como a razão entre a concentração do elemento  $\varepsilon$  no líquido residual ( $|\varepsilon|_{liq}$ ) e a concentração desse mesmo elemento no líquido inicial ( $|\varepsilon|_{liq0}$ ):

$$FE = |\varepsilon|_{liq} / |\varepsilon|_{liq0}$$

A Figura 9.8 apresenta os fatores de enriquecimento obtidos por simulação para o lítio e flúor, quando se adiciona sucessivamente 0, 2, 5, 10, 30, 40, 50 e 60 g de líquido diorítico biotítico a 100 g de líquido aplogranítico. O gráfico foi obtido quando a mistura atingiu uma temperatura entre 720 e 730 °C, sendo então a massa do líquido residual inferior a 5.5 g. Os coeficientes de partição usados na

simulação foram os da Tabela 8.3. Observa-se que o lítio e o flúor atingem simultaneamente um fator de enriquecimento máximo quando se adiciona 40 g de líquido diorítico biotítico a 100 g de líquido aplogranítico, ou seja, quando a mistura contém cerca de 29% de líquido diorítico biotítico.

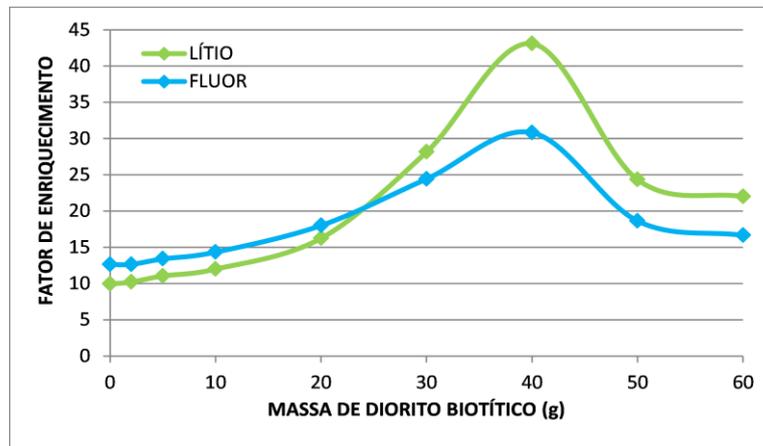


Figura 9.8 – Fatores de enriquecimento obtidos para o lítio e flúor, a cerca de 725 °C, para as massas indicadas de líquido diorítico biotítico adicionadas a 100 g de líquido aplogranítico.

Conforme foi referido, os fatores de enriquecimentos máximo apresentados na Figura 9.8 são respeitantes a uma temperatura magmática próxima de 725 °C. A temperaturas inferiores, o lítio e o flúor atingem fatores de enriquecimento superiores, conforme indicado na Figura 9.9a. Este gráfico apresenta a evolução do fator de enriquecimento para o lítio e flúor ao longo do arrefecimento da mistura magmática, após adição de 40 g de líquido diorítico biotítico a 100 g de líquido aplogranítico. Conforme observado na Figura 9.9b, a 770 °C havia ainda cerca de 26 g de líquido, mas a 730 °C já restava 1.5 g, e a 710 °C somente 0.15 g. Portanto, o forte incremento do fator de enriquecimento ocorre numa faixa térmica muito pequena, quando já resta muito pouco líquido.

A Figura 9.10 mostra, para o lítio e flúor, a evolução do fator de enriquecimento ao longo do arrefecimento magmático da mistura, após adição de 2 g, 10 g, 20 g, 40 g, 50 g e 60 g de líquido diorítico biotítico a 100 g de líquido aplogranítico. As curvas respeitantes a 50 g e 60 g são mais curtas do que as restantes, porque nesses casos o MCS terminou a simulação quando ainda havia respetivamente 1.6 e 2.3 gramas de líquido.

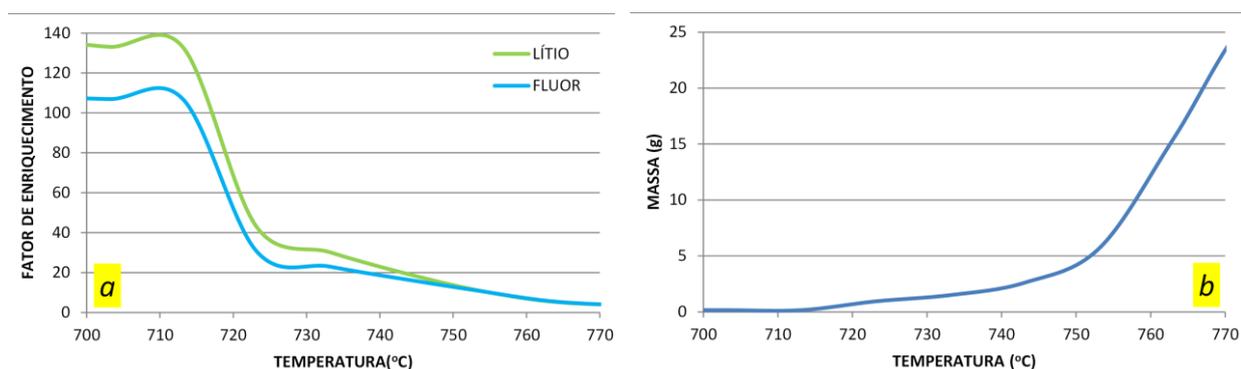


Figura 9.9 – a) Fatores de enriquecimento para o lítio e flúor ao longo do arrefecimento da mistura, após adição de 40 g de líquido diorítico biotítico a 100 g de líquido aplogranítico. b) Massa do líquido (em gramas) ao longo do arrefecimento.

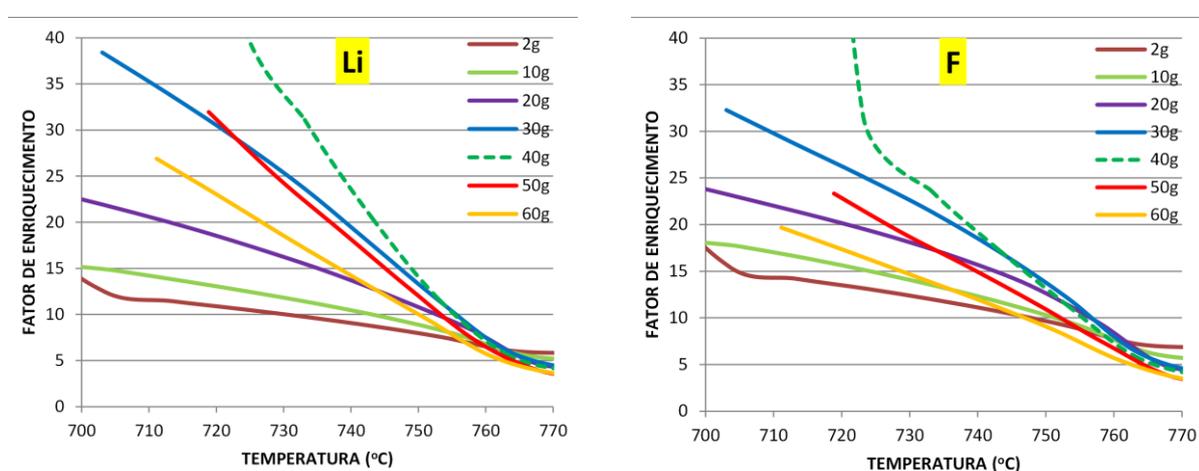


Figura 9.10 – Evolução do fator de enriquecimento com o arrefecimento magmático para o lítio (Li) e flúor (F), para diferentes recargas de líquido diorítico biotítico.

As curvas respeitantes ao lítio e ao flúor mostram que o fator de enriquecimento cresce com a quantidade de líquido diorítico biotítico injetada na recarga, até atingir um limite que ocorre quando se adiciona 40g de líquido diorítico biotítico. Depois, o fator de enriquecimento volta a baixar sucessivamente com a adição de 50 e 60 g de líquido diorítico biotítico. Este comportamento está coerente com o observado na Figura 9.8.

Perante estas observações, pode-se concluir que há quantidades de líquido diorítico biotítico adicionadas ao líquido aplogranítico que se revelam críticas para a ocorrência de líquidos residuais bastante enriquecidos em elementos potenciadores de geração de pegmatitos, neste caso, o lítio e o flúor.

# **10 CONCLUSÃO**

Neste trabalho procurou-se avaliar, através da simulação, se a mistura de dois magmas com composições químicas distintas, seguida de cristalização fracionada, pode produzir um magma pegmatítico, representado pela composição química do macusanito.

Verificou-se que não é possível obter de forma satisfatória a composição química do macusanito a partir da mistura do magma aplogranítico com os líquidos ensaiados, de natureza gábrica, diorítica, granodiorítica e granítica, todos eles de carácter biotítico, e com as composições químicas indicadas no Capítulo 8. Não obstante, os resultados revelam que não é de excluir a possibilidade de haver um incremento da tendência pegmatóide (embora não tipicamente macusanítica) por fracionamento de um diferenciado obtido pela adição de um líquido de composição intermédia-máfica a outro de natureza bastante mais diferenciada, como o aplogranítico.

De facto, observou-se que para contaminações muito ligeiras (até cerca de 5% em peso de líquido de recarga), ou mesmo sem qualquer contaminação do líquido aplogranítico, a aproximação da composição química do líquido da mistura à do macusanito era moderada a marginal na fase inicial da diferenciação da mistura magmática, e, portanto, quando a temperatura deste era elevada (superior a 960 °C), independentemente da natureza do líquido da recarga. Isto acontece porque a composição do líquido aplogranítico é próxima da do macusanítico. Depois o líquido da mistura evolui à medida que arrefece, com uma aproximação sempre fraca.

No entanto, para recargas de magma gábrico biotítico, em que esta represente pelo menos 23% da massa da mistura inicial, observa-se que por volta de 750 – 770 °C, quando a massa do líquido residual é cerca de 20% da inicial, há uma tendência de aproximação à composição do macusanito, traduzida pelo aumento dos valores do IA e do POVL. Durante um intervalo térmico curto obtém-se mesmo uma aproximação marginal.

Observou-se também que o momento térmico em que ocorre a recarga pode favorecer a aproximação à composição macusanítica, havendo indícios de essa aproximação ser mais suscetível de acontecer às temperaturas mais próximas dos regimes térmicos em que ocorrem os diferenciados pegmatóides. Portanto, a produtividade pegmatóide, na origem relacionada com a composição da mistura, deverá estar também relacionada com a temperatura a que se verifica a junção dos magmas. Assim sendo, será de admitir a existência de temperaturas críticas para o surgimento da fracionamento pegmatóide.

Por sua vez, os voláteis testados (lítio e flúor) apresentam um grande crescimento do fator de enriquecimento quando a temperatura do líquido magmático atinge cerca de 725 °C no decurso do

arrefecimento e, portanto, também próximo dos regimes térmicos da gênese dos diferenciados pegmatóides.

Tendo em conta que não se está a lidar com magmas reais, nem com toda a complexidade geoquímica inerente aos corredores de mistura, todos os indícios (atrás referidos) revelados pela simulação são importantes, pois revelam que a hipótese em avaliação neste trabalho pode ser realmente válida. Assim sendo, esta é uma linha de investigação que convém ser estudada com mais profundidade no futuro.

As tendências evidenciadas nos testes realizados com líquidos magmáticos virtuais, sugerem que o seguinte modelo para a gênese de diferenciados pegmatóides em ambientes intragraníticos seja plausível.

## 10.1 MODELO GENÉTICO DE DIFERENCIADOS PEGMATÍTIOS

Um magma de composição granítica a aplogranítica, presente num corredor estrutural, evolui por diferenciação fracionada, à medida que arrefece. O líquido residual, quando já se encontra apreciavelmente diferenciado, recebe a recarga dum magma diorítico a gábrico, de característica biotítica, a temperatura superior e com uma massa significativa em relação à do líquido existente no momento da recarga. Ocorrem fenómenos de *mingling* e *mixing* entre esses magmas, com uma generalizada transferência de componentes higromagmáfilos do líquido mais máfico (*i.e.*, da recarga) para o mais félsico.

Por incompatibilidade com as fases sólidas, os voláteis vão-se concentrando no líquido residual. Por conseguinte, este torna-se cada vez mais diferenciado (mais félsico) e mais enriquecido em higromagmáfilos e voláteis (*e.g.*, lítio, flúor). Os contrastes densitários das frações mais evoluídas, associados aos gradientes térmicos, fazem com que estas frações ascendam no interior do corredor e, por conseguinte, se descomprimam gradualmente. Quando o magma já apresenta uma composição leucogranítica, os fluidos imiscibilizam-se do líquido magmático e, por coalescência, formam bolhas bastante enriquecidas em voláteis e outros elementos compatíveis com estes fluidos.

O líquido e as bolhas, já com quimismos marcadamente pegmatóides, prosseguem a ascensão no corredor magmático, na forma de corpos individualizados. Impedida pela sobrecarga do corredor, a ascensão é interrompida e as bolhas e os líquidos pegmatóides instalam-se nas fraturas e cavidades da cúpula. Os líquidos e as bolhas começam então a cristalizar à medida que arrefecem, gerando corpos pegmatíticos.

# **REFERÊNCIAS**

- Ackerson**, M.; Mysen, B.; Tailby, N.; Watson, E. (2018) *Low-temperature crystallization of granites and the implications for crustal magmatism*. Nature vol. 559, pp. 94–97.
- Adams**, J. V.; Jackson, M. G.; Spera, F. J.; Price, A. A.; Byerly, B. L.; Seward G.; Cottle J. M. (2021) *Extreme isotopic heterogeneity in Samoan clinopyroxenes constrains sediment recycling*. Nature Communications 12, 1234.
- Aggarwal**, J. (1999) *Boron: Element and Geochemistry*. In Encyclopedia of Geochemistry, edited by Clare P. Marshall and Rhodes W. Fairbridge, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 44–49.
- Ague** J. J.; **Brimhall** G. H. (1988) *Regional variations in bulk chemistry, mineralogy, and the compositions of mafic and accessory minerals in the batholiths of California*. Geological Society of America Bulletin 100(6), pp. 891–911.
- Albert**, H.; Larrea, P.; Costa, F.; Widom, E.; Siebe, C. (2020) *Crystals reveal magma convection and melt transport in dyke-fed eruptions*. Scientific Reports, 10:11632.
- Allaby**, A.; **Allaby**, M. (2003) *Dictionary of Earth Sciences*, 2<sup>nd</sup> edition, Oxford University Press.
- Allègre**, C. (1987) *Da Pedra à Estrela*. Publicações D. Quixote, Lisboa.
- Anderson**, A. T. (1976) *Magma mixing: petrological process and volcanological tool*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 1, Issue 1, 1976, pp. 3–33.
- Anderson**, D. L. (2007) *New Theory of the Earth*. (Chapter 16 - Noble Gas Isotopes), Cambridge University Press, New York, U.S.A.
- Antoshechkina**, P.; Riches, A.; Popov, A.; Simow P. (2020) *Revisiting Namibian Magmatism with Rhyolite-Melts and the Magma Chamber Simulator*. Goldschmidt 2020.
- Baker**, D. R.; **Alletti**, M. (2012) *Fluid saturation and volatile partitioning between melts and hydrous fluids in crustal magmatic systems: The contribution of experimental measurements and solubility models*. Earth-Science Reviews, Volume 114, Issues 3–4, pp. 298–324.
- Baker**, D. R.; **Balcone-Boissard**, H (2009) *Halogen diffusion in magmatic systems: Our current state of knowledge*. Chemical Geology 263, pp. 82–88.
- Barbarin**, B. (2005) *Mafic magmatic enclaves and mafic rocks associated with somegranitoids of the central Sierra Nevada batholith, California: nature, origin, and relations with the hosts*. Lithos 80, pp. 155–177.
- Barca** D.; Crisci G. M.; Ranieri G. A. (1988) *Further developments of the Rayleigh equation for fractional crystallization*. Earth and Planetary Science Letters Vol. 89, Issue 2, July 1988, pp. 170–172.
- Barker**, F.; **Millard** H. T. (1979) Chapter 17 - *Geochemistry of the Type Trondhjemite and Three Associated Rocks, Norway*. Editor: F. Barker, Developments in Petrology, Elsevier, Volume 6, pp. 517–529.
- Barnes**, S. (2012) *Sulfur in Magmas and Melts: Its Importance for Natural and Technical Processes*. In: Behrens, H.; Webster J. D. (eds), Economic Geology, 107(4), pp. 737–737.
- Barros**, M. J.; G.; Monteiro, N.; Ortiz, L. R. C.; Ribeiro, W.; Brandão, P. M. C.; Gatto C. M. P. P.; Amendola, P. L. (1999) *Glossário Geológico*. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro, pp. 214 (vd. 55).

- Bédard, J. (2005)** *Partitioning coefficients between olivine and silicate melts*. Lithos 83:394–419.
- Benson, T. R.; Coble, M. A.; Rytuba, J. J.; Mahood, G. A. (2017)** *Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins*. Nature Communications, 8(1).
- Bergantz, G. W.; Breidenthal, R. E. (2001)** *Non-stationary entrainment and tunneling eruptions: a dynamic link between eruption processes and magma mixing*. Geophysical Research Letters 28, pp. 3075–3078.
- Berthelot, M. (1872)** *On the law which governs the distribution of a substance between two solvents*. Annales de Chimie et de Physique (4<sup>th</sup> series), 26, pp. 408–417.
- Bhattacharji, S.; Smith, C. H. (1964)** *Flowage Differentiation*. Science, 145(3628), pp. 150–153.
- Bindeman, I. N.; Davis, A. M.; Drake, M. J. (1998)** *Ion Microprobe Study of Plagioclase-Basalt Partition Experiments at Natural Concentration Levels of Trace Elements*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 62, Issue 7, 1998, pp. 1175–1193.
- Blake, S.; Campbell, I. H. (1986)** *The dynamics of magma-mixing during flow in volcanic conduits*. Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 94, pp. 72–81.
- Blundy, J. D.; Wood, B. J. (1991)** *Crystal-chemical controls on the partitioning of Sr and Ba between plagioclase feldspar, silicate melts, and hydrothermal solutions*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 55, pp. 193–209.
- Blundy, J.; Wood, B. (1994)** *Prediction of crystal–melt partition-coefficients from elastic moduli*. Nature 372, pp. 452–454.
- Blundy, J.; Wood, B. (2003)** *Partitioning of trace elements between crystals and melts*, Earth and Planetary Science Letters 210, pp. 383–397.
- Bohrson, W. A.; Spera, F. J.; Ghiorso, M. S.; Creamer, J. (2014)** *A tool for exploring the impact of crustal contamination; the magma chamber simulator*. Mineralogical Magazine, 77(5), 728.
- Bohrson, W.; Spera, F.; Ghiorso, M.; Brown, G.; Creamer, J.; Mayfield, A. (2014b)** *Thermodynamic Model for Energy-Constrained Open-System Evolution of Crustal Magma Bodies Undergoing Simultaneous Recharge, Assimilation and Crystallization: the Magma Chamber Simulator*. Journal of Petrology 55(9), pp. 1685–1717.
- Boon, J. A.; Fyfe, W. S. (1972)** *The coordination number of ferrous ions in silicate glasses*. Chemical Geology, 10(4), pp. 287–298.
- Bowen, N. L. (1928)** *The Evolution of the Igneous Rocks*. Princeton University Press, pp. X + 334.
- Breiter, K.; Scharbert, S. (2006)** *Two-mica and biotite granites in the Weitra-Nové Hradý area, Austria - Czech Republic*. Journal of the Czech Geological Society 51/3–4.
- Brenan, J. M.; Neroda, E.; Lundstrom, C. C.; Shaw, H. F.; Ryerson, F. J.; Phinney D. L. (1998)** *Behaviour of boron, beryllium, and lithium during melting and crystallization: Constraints from mineral–melt partitioning experiments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(12), pp. 2129–2141.
- Broska, I.; Williams, C. T.; Uher, P.; Konečný, P.; Leichmann, J. (2004)** *The geochemistry of phosphorus in different granite suites of the Western Carpathians, Slovakia: the role of apatite and P-bearing feldspar*. Chemical Geology, Volume 205, Issues 1–2, pp. 1–15.

- Bryan**, W. B.; Finger, L. W.; Chaves, F. (1969) *Estimating proportion in petrographic mixing equations by least squares approximation*. Science, 163, pp. 926 – 927.
- Calas**, G.; Henderson, G. S.; Stebbins, J. F. (2006) *Glasses and Melts: Linking Geochemistry and Materials Science*. Elements, 2(5), pp. 265–268.
- Cameron**, E. N.; Jahns, R. H.; Page, L. R.; McNair, A. H. (1949) – *Internal structure of granitic pegmatites*. Economic Geology, Monograph, vol. 2, pp. 115.
- Campbell**, I. H.; **Naldrett**, A. J. (1979) *The influence of silicate:sulfide ratio on the geochemistry of magmatic sulfides*. Economic Geology, v. 74, pp. 1503–1505.
- Campiglio**, C. (1977) *Batholite de Bourlamaque, Bourlamaque Batholith*. Ministère des Richesses Naturelles du Québec, Direction Générale des Mines, E. S. 26, Québec, Canada, pp. XIII + 211 (vd. p. 162).
- Carmichael**, I. S. E. (1991) *The redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions?* Contributions to Mineralogy and Petrology, 106(2), pp. 129–141.
- Carvalho**, A. M. G. (2011) Dicionário de Geologia, Âncora Editora, Lisboa.
- Castro**, J. M.; Burgisser, A.; Schipper, C. I.; Mancini, S. (2012) *Mechanisms of bubble coalescence in silicic magmas*. Bulletin of Volcanology, 74(10), pp. 2339–2352.
- Černý**, P. (1991) *Rare-element granitic pegmatites. Part 1: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. Part 2: Regional to global environments and petrogenesis*. Geoscience Canada, vol. 18, pp. 49–81.
- Černý**, P.; **Ercit**, T. S. (2005) *The Classification Of Granitic Pegmatites Revisited*. The Canadian Mineralogist, 43(6), pp. 2005–2026.
- Cesalpino**, A. (1596) *De metallicis libri tres*. Ex typographia Aloysii Zannetti. M.D.XCVI.
- Chappell**, B. W. (1996) *Compositional variation within granite suites of the Lachlan Fold Belt: its causes and implications for the physical state of granite magma*. The Third Hutton Symposium on the Origin of Granites and Related Rocks, M. Brown, P.A. Candela, D.L. Peck, W.E. Stephens, R.J. Walker, E-an Zen.
- Chappell**, B. W.; **Stephens**, W. E. (1988) *Origin of infracrustal (I-type) granite magmas*. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences, 79(2–3), pp. 71–86.
- Chappell**, B. W.; **White**, A. J. R. (1974) *Two Contrasting Granite Types*. Pacific Geology, vol. 8, pp. 173–174.
- Chappell**, B. W.; **White**, A. J. R. (2001) *Two contrasting granite types: 25 years later*. Australian Journal of Earth Sciences. 48 (4), pp. 489–499.
- Cheilletz**, A.; Clark, A. H.; Farrar, E.; Pauca, G. A.; Pichavant, M.; Sandeman, H. A. (1992) *Volcano-stratigraphy and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar geochronology of the Macusani ignimbrite field: monitor of the Miocene geodynamic evolution of the Andes of southeast Peru*. Tectonophysics, 205(1–3), pp. 307–327.
- Chen**, J. (1999) *Lithium: Element and Geochemistry*. In Encyclopedia of Geochemistry, Marshall C, P.; Fairbridge, R. W. (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p. 369.

- Clarke, F. W.; Washington, H. S. (1924)** *The Composition of the Earth's Crust*. Professional Paper 127, Department Of The Interior & United States Geological Survey, Washington.
- Cloos, M. (2001)** *Bubbling Magma Chambers, Cupolas, and Porphyry Copper Deposits*. International Geology Review, 43(4), pp. 285–311.
- Congdon, R. D.; Nash, W. P. (1991)** *Eruptive pegmatite magma: Rhyolite of the Honeycomb Hills Utah*. American Mineralogist, Volume 76, pp. 1261–1278.
- Corbridge, D. E. C. (1985)** *Phosphorus: An outline of its chemistry, biochemistry, and technology* (3<sup>rd</sup> edition). Elsevier, New York.
- Costa, F.; Coogan, L. A.; Chakraborty, S. (2010)** *The time scales of magma mixing and mingling involving primitive melts and melt–mush interaction at mid-ocean ridges*. Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 159, pp. 371–387.
- Costa, J. B. (1969)** *Estudo e classificação das rochas por exame macroscópico*, 3<sup>a</sup> ed. – Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian.
- Craig, N.; Speakman, R. J.; Popelka-Filcoff, R. S.; Aldenderfer, M.; Flores Blanco, L.; Vega, M. B.; Stanish, C. (2010)** *Macusani obsidian from southern Peru: A characterization of its elemental composition with a demonstration of its ancient use*. Journal of Archaeological Science, 37(3), pp. 569–576.
- Cribb, J. W.; Barton M. (1996)** *Geochemical effects of decoupled fractional crustal assimilation*. Lithos, 37, pp. 293–307.
- Cross, Iddings, Pirsson, Washington (1903)** *Quantitative classification of igneous rocks*. University of Chicago Press.
- Cullers, R. L. (1999)** *Magmatic Processes*. In Encyclopedia of Geochemistry (chap.), Marshall, C. P.; Fairbridge, R. W. (eds), Kluwer Academic Publishers.
- Dalou C. L.; Koga K.; Shimizu N.; Boulon J.; Devidal J-L. (2012)** *Experimental determination of F and Cl partitioning between Iherzolite and basaltic melt*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 163, pp. 591–609.
- Dalou, C.; Le Losq, C.; Mysen, B. O.; Cody G. D. (2015)** *Solubility and solution mechanisms of chlorine and fluorine in aluminosilicate melts at high pressure and high temperature*. American Mineralogist, 100, pp. 2272–2283.
- De Campos, C. P.; Ertel-Ingrisch, W.; Perugini, D.; Dingwell, D. B.; Poli, G. (2010)** *Chaotic mixing in the system earth: mixing granitic and basaltic liquids*. In: Chaotic Systems: Theory and Application, Skiadas, C. H.; Dimotilakis, I. (eds), World Scientific, pp. 51–58.
- Delibaş, O.; Genç, Y.; De Campos, C. P. (2011)** *Magma mixing and unmixing related mineralization in the Karacaali Magmatic Complex, central Anatolia, Turkey*. Granite-Related Ore Deposits, Edited by: Sial, A. N.; Bettencourt, J. S.; De Campos, C. P.; Ferreira, V. P.; Geological Society of London, vol. 350.
- De Paolo, D. J. (1981)** *Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization*, Earth and Planetary Science Letters; vol. 53, pp. 189–202.

- Dias**, P. A.; Araújo, P.; Pereira, M.; Pereira, B.; Gomes C. L. (2014) *Evidências de fenômenos de “bubbling” no maciço granítico de Ferreira de Aves (Viseu): análise estrutural e paragenética*. Comunicações Geológicas 101, Especial I, pp. 255–260.
- Dias**, P. A.; Araújo, P.; Pereira, M.; Pereira, B.; Azevedo, J.; Oliveira, J.; Carvalho, J.; Gomes, C. L. (2013a) *Structural and paragenetic analysis of swarms of bubble like pegmatites in a miarolitic granite from Assunção South – Viseu – Central Portugal*. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Granitic Pegmatites, United States, pp. 39–40.
- Dias**, P. A.; Pereira, B.; Azevedo, J.; Oliveira, J.; Gomes, C. L.; Carvalho, J. (2013b) *Pegmatite Productive Terrains in the Variscan Granite Hosts From Northern and Central Portugal*. Proceedings of the 23<sup>rd</sup> International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Antalya, Turkey, pp. 2121–2129.
- Dostal**, J.; Kontak, D.J.; Gerel, O.; Shellnutt, J. G.; Fayek, M. (2015) *Cretaceous ongonites (topaz-bearing albite-rich microleucogranites) from Ongon Khairkhan, Central Mongolia: Products of extreme magmatic fractionation and pervasive metasomatic fluid: rock interaction*. Lithos, v. 236, pp. 173–189.
- Emsley**, J. (2001) *Nature's Building Blocks: an A–Z guide to the elements*. Oxford University Press. p. 146.
- Ersoy**, Y.; **Helvacı**, C. (2010) *FC–AFC–FCA and mixing modeler: A Microsoft® Excel® spreadsheet program for modeling geochemical differentiation of magma by crystal fractionation, crustal assimilation and mixing*. Computers & Geosciences, v. 36(3), pp. 383–390.
- Fegley**, B.; **Lewis**, J. S. (1980) *Volatile element chemistry in the solar nebula: Na, K, F, Cl, Br, and P*. Icarus, 41(3), pp. 439–455.
- Fincham**, C. J. B.; **Richardson**, F. D. (1954) *The Behaviour of Sulphur in Silicate and Aluminate Melts*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 223(1152), pp. 40–62.
- Flinders**, J.; **Clemens**, J. D. (1996) *Non-linear dynamics, chaos, complexity and enclaves in granitoid magmas*. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences, 87, pp. 217–223.
- Freestone** I. C. (1989) *Liquid immiscibility*. In: Petrology. Encyclopedia of Earth Science. Springer, Boston, MA.
- French** B. M.; Jezek, P. A.; Appleman, D. E. (1978) *Virgilite: a new lithium aluminum silicate mineral from the Macusani glass, Peru*. American Mineralogist, vol. 63, pp. 461–465.
- Frost**, B. R. (1991) *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, (Lindsley, D. H.; ed.), vol. 25.
- Frost**, B. R.; Barnes, C. G.; Collins, W. J.; Arculus, R. J.; Ellis, D. J.; Frost, C. D. (2001) *A Geochemical Classification For Granitic Rocks*. Journal of Petrology, 42(11), pp. 2033–2048.
- Frost**, T. P.; Mahood, G. A. (1987) *Field, chemical, and physical constraints on mafic-felsic magma interaction in the Lamarck Granodiorite, Sierra Nevada, California*. Geological Society of America Bulletin 99, pp. 272–291.
- GERM** (2021) *GERM Partition Coefficient (Kd) Database*. Geochemical Earth Reference Model. Base de dados acessível em 28 de Julho de 2021: <https://kdd.earthref.org/KdD>.
- Ghiorso**, M. S.; Hirschmann, M. M.; Reiners, P. W.; Kress, V. C. (2002) *The pMELTS: An revision of MELTS aimed at improving calculation of phase relations and major element partitioning involved in partial melting of the mantle at pressures up to 3 GPa*. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 3(5).

- Girard**, G.; Reagan, M. K.; Sims, K. W. W.; Thornber, C. R.; Waters, C. L.; Phillips, E. H. (2017)  $^{238}\text{U} - ^{230}\text{Th} - ^{226}\text{Ra} - ^{210}\text{Pb} - ^{210}\text{Po}$  Disequilibria Constraints on Magma Generation, Ascent, and Degassing during the Ongoing Eruption of Kīlauea. *Journal of Petrology*, 58(6), pp. 1199–1226.
- Glover**, A. S.; Rogers, W. Z.; Barton, J. E. (2012) *Granitic Pegmatites: Storehouses of Industrial Minerals*. *Elements*, 8 (4), pp. 269–273.
- Godfrey**, J. D. (1980) *Geology of the Alexander-Wylie Lakes District, Alberta*. Earth Sciences Report 78–1, Alberta Research Council, Canada.
- Goldschmidt**, V. M. (1926) *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. Skrifter Norske Videnskaps – Akad, Oslo. (I) Matematisk-naturvidenskabelig klasse.
- Gomes**, C. L. (1994) – *Estudo estrutural e paragenético de um sistema pegmatóide granítico. O campo aplitopegmatítico de Arga – Minho (Portugal)*. Tese de Doutoramento. Universidade do Minho. Braga. pp. 695.
- Gomes**, C. L. (2010) *Distribuição espacial dos recursos de materiais cerâmicos pegmatíticos no noroeste de Portugal – Matriz orogénica e metalogénese relacionada*. In: *Ciências Geológicas – Ensino e Investigação e sua História*, 2010, vol. II, pp. 25–35.
- Gomes**, C. L.; **Dias**, P. (2018) *Subsídios para uma sistemática dos jazigos minerais e minérios de lítio de Portugal*. *Boletim de Minas* 52, Edição Especial - Lítio - 2017–2018, pp. 7–47.
- Gomes**, C. L.; **Nunes**, J. L. (2003) – *Análise paragenética e classificação dos pegmatitos graníticos da Cintura Hercínica Centro-Ibérica*. *A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos*, Imprensa da Universidade, II, Coimbra, pp. 85–109.
- Goranson**, R. W. (1931) *The solubility of water in granite magmas*. *American Journal of Science*, 5th series, vol. 22, pp. 481–502.
- Graham** B. (2017) *Mingling of Multiple Crystals Mushes in the Fogo Batholith*. Master of Science Thesis, Memorial University of Newfoundland (Terra Nova), Canada.
- Gualda**, G. A. R.; Ghiorso, M. S.; Lemons, R. V.; Carley T. L. (2012) *Rhyolite-MELTS: A modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems*. *Journal of Petrology*, 53, pp. 875–890.
- Guy** B. (1987) *Non-linear convection problems in Geology*. In: *Irreversible Phenomena and Dynamical Systems Analysis in Geosciences*, C. Nicolis et G. Nicolis editors, Reidel Publishing Company, pp. 511–521.
- Harrison**, T. M.; **Watson**, E. B. (1984) *The behavior of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7), pp. 1467–1477.
- Hawthorne** F. C.; **Huminicki** D. M. C. (2002) *The crystal chemistry of beryllium*. *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America*, 50(1), pp. 333–403.
- Haynes** (2017) *Abundance Of Elements In The Earth'S Crust And In The Sea*. (Ed. Haynes, W. M), CRC Handbook Of Chemistry And Physics, 97<sup>th</sup> Edition (2016–2017), pp. 14–17.
- Hazen**, R. M.; **Ausubel**, J. H. (2016) *On the nature and significance of rarity in mineralogy*. *American Mineralogist*, 101(6), pp. 1245–1251.

- Heinonen**, J. S.; Iles, K. A.; Heinonen, A.; Fred, R.; Virtanen, V. J.; Bohrsen, W. A.; Spera, F. J. (2020) *From Binary Mixing to Magma Chamber Simulator - Geochemical Modeling of Assimilation in Magmatic Systems*. Earth and Space Science Open Archive, pp. 36.
- Hervig**, R.; Moore, G.; Williams, L.; Peacock, S.; Holloway, J.; Roggensack, K. (2002) *Isotopic and elemental partitioning of boron between hydrous fluid and silicate melt*. American Mineralogist 87, pp. 769–774.
- Hess**, P. C. (1971) *Polymer model of silicate melts*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 35(3), pp. 289–306.
- Hess**, P. C.; **Rutherford**, M. J. (1974) *Element fractionation between immiscible melts*. In: Lunar science V, pp. 328–329. Houston: Lunar Science Institute.
- Hildreth**, W.; **Moorbath**, S. (1988) *Crustal contributions to arc magmatism in the Andes of Central Chile*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 98(4), pp. 455–489.
- Hoffman**, A. W. (1981) *Diffusion in natural silicate melts: A critical review*. In Hargraves, R. B. (ed.), Physics of magmatic processes: Princeton, New Jersey, Princeton Univ. Press, pp. 385–418.
- Huang**, F.; Wang, R.; Xie, L.; Zhu, J.; Erdmann, S.; Che, X.; Zhang, R. (2015) *Differentiated rare-element mineralization in an ongonite–topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China: An electron-microprobe study on the evolution from niobium–tantalum-oxides to cassiterite*. Ore Geology Reviews, 65(4), pp. 761–778.
- Huppert**, H. E.; **Turner**, J. S. (1981) *Double-diffusive convection*. Journal of Fluid Mechanics, 106, pp. 299–329.
- Huppert**, H. E.; Stephen, R.; Sparks, J.; and Turner, J. S. (1984) *Some effects of viscosity on the dynamics of replenished magma chambers*. Journal of Geophysical Research - Solid Earth, vol. 89, pp. 6857–6877.
- Hyndman**, D. W. (1984) *A Petrographic and Chemical Section through the Northern Idaho Batholith*. Journal of Geology 92, pp. 83–102.
- Ichikuni**, M. (1979) *Uptake of fluoride by aragonite*. Chemical Geology 27, pp. 207–214.
- Iles**, K. A.; **Heinonen**, J. S. (2019) *Modelling Fractional Crystallisation in Lachlan Fold Belt Granites Using the Magma Chamber Simulator*. Goldschmidt Conference'19, Barcelona, Spain.
- IMA** (2021) *The New IMA List of Minerals – A Work in Progress – Updated: July 2021*. International Mineralogical Association.  
Lista dos minerais disponível em: <http://cnmnc.main.jp>.
- Izbekov**, P. E.; Eichelberger, J. C.; Ivanov, B. V. (2004) *The 1996 eruption of Karymsky Volcano, Kamchatka: historical record of basaltic replenishment of an andesite reservoir*. Journal of Petrology, 45, pp. 2325–2345.
- Jahns**, R.H.; **Burnham**, C.W. (1969) *Experimental studies of pegmatite genesis: I. A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites*. Economic Geology, 64, pp. 843–864.
- Janousek**, V.; Moyen, J-F.; Martin H.; Erban V.; Farrow C. (2016) *Geochemical Modelling of Igneous Processes – Principles And Recipes in R Language - Bringing the Power of R to a Geochemical Community*. Springer Geochemistry, pp. 346 [28], Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Jerram**, D. (2011) *Introdução à vulcanologia*, Oficina de Texto, Brasil.

- Jiang**, D. S.; Xu, X. S.; Xia, Y.; Erdmann, S. (2018) *Magma mixing in a granite and related rock association: Insight from its mineralogical, petrochemical, and "reversed isotope" features*. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 123, pp. 2262–2285.
- Jones** J. H. (1995) *Experimental trace element partitioning*. In Rock physics and phase relations: A Handbook of Physical Constants (ed. Ahrens, T. J.), AGU, 3, pp. 73–104.
- Keskin**, M. (2002) *FC-modeler: a Microsoft s Excel & spreadsheet program for modeling Rayleigh fractionation vectors in closed magmatic systems*. Computers & Geosciences 28, pp. 919–928.
- Kilinc**, A.; Carmichael, I. S. E.; Rivers, M. L.; Sack R. O. (1983) *The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 83, pp. 136–140.
- Kolbe**, P. (1965) *Geochemical Investigation of Granodiorites and Granites, with Reference to the Snowy Mountains Granites, Australia, and the Cafe Granite, South Africa*. Doctor of Philosophy Thesis, Australian National University.
- Kovalenko**, V. I.; **Kovalenko**, N. I. (1976) *Ongonite (Topaz-bearing Quartz Keratophyre)-Subvolcanic Analogue of Rare-metal Li-F*. Granite Nauka Press, Moscow (1976), p. 128 (in Russian).
- Kovalenko** V. I.; Kuz'min M. I.; Ceden C.; Vladykin, N. V. (1970) *Lithium-fluorine quartz kerato-phyre (ongonite) a new variety of sub-volcanic magmatic dykes*. Ezhegodnik 1969, Siberian Institute of Geochemistry, Irkutsk, pp. 85–99 (in Russian).
- Kozłowski**, A. (2002) *Lithium In Rock-Forming Quartz In The Northern Contact Zone Of The Karkonosze Massif, SW Poland*. Mineralogical Society of Poland – Special Papers, vol. 20, pp. 120–123.
- Krafft**, M.; **Keller**, J. (1989) *Temperature Measurements in Carbonatite Lava Lakes and Flows from Oldoinyo Lengai, Tanzania*. Science, 245(4914), pp. 168–170.
- Kumar**, S. (2014) *Magmatic Processes: Review of Some Concepts and Models*. In: Kumar, S.; Singh, R. N. (eds), Modelling of Magmatic and Allied Processes, Society of Earth Scientists Series, Springer International Publishing Switzerland.
- Kumar** K. V.; **Rathna** K. (2014) *Geochemical Modelling of Melting and Cumulus Processes: A Theoretical Approach*. In: Kumar S.; Singh R. N. (eds), Modelling of Magmatic and Allied Processes. Society of Earth Scientists Series. Springer, Cham (Switzerland), pp. 246 (vd. 52).
- Kuritani**, T.; Kitagawa, H.; Nakamura, E. (2005) *Assimilation and Fractional Crystallization Controlled by Transport Process of Crustal Melt: Implications from an Alkali Basalt–Dacite Suite from Rishiri Volcano, Japan*. Journal of Petrology, 46(7), pp. 1421–1442.
- Kutsev**, Y. S. (1967) *Some petrogenetic aspects of  $Fe_2O_3$ : FeO ratio in igneous rocks*. International Geology Review, 9(11), pp. 1500–1503.
- Langmuir**, C. H. (1989) *Geochemical consequences of in situ crystallization*. Nature, 340 (6230), pp. 199–205.
- Larsen**, E. S. (1929) *The temperatures of magmas*. American Mineralogist; vol. 14, pp. 81–94.

- Lasky, S. G. (1934)** *Ferric-ferrous ratio in contact-metamorphic deposits; discussion*. Economic Geology, Society of Economic Geology, Inc., vol. 29(2), pp. 203–206.
- Le Bas, M. J.; Streckeisen, A. L. (1991)** *The IUGS systematics of igneous rocks*. Journal of the Geological Society, London, vol. 148, pp. 825–833.
- Lechler, P. J.; Desilets, M. O. (1987)** *A review of the use of loss on ignition as a measurement of total volatiles in whole-rock analysis*. Chemical Geology, 63(3–4), pp. 341–344.
- Lécuyer, C. (2018)** *Boron*. In: Encyclopedia of Geochemistry, Ed. William M. White, Springer International Publishing, pp. 156–161.
- Leeman, W. P.; Vitalino, C. J.; and Prinz, M. (1976)** *Evolved lavas from the Snake River plain: Craters of the Moon National Monument*. Idaho. Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 56, pp. 35–60.
- Liddell, H. G.; Scott, R. (1940)** *A Greek-English Lexicon*. Oxford: Clarendon Press, 1940.
- Linnen, R. L.; van Lichtervelde, M.; Černý, P. (2012)** *Granitic Pegmatites as Sources of Strategic Metals*. Elements, 8 (4): 275–280.
- Liu, X. M.; Rudnick, R. L.; Hier-Majumder, S.; Sirbescu, M. L. C. (2010)** *Processes controlling lithium isotopic distribution in contact aureoles: A case study of the Florence County pegmatites, Wisconsin*. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 11(8), pp. 21.
- London, D. (1987)** *Internal differentiation of rare-element pegmatites: Effects of boron, phosphorus, and fluorine*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(3), pp. 403–420.
- London, D. (1992)** *The application of experimental petrology to the genesis and crystallization of granitic pegmatites*. The Canadian Mineralogist, 30 (3), pp. 499–540.
- London, D. (1992b)** *Phosphorus in S-type magmas: The P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites, and rhyolites*. American Mineralogist, vol. 77, pp. 126–145.
- London, D. (1996)** *Granitic pegmatites*. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences, 87, pp. 305–319.
- London, D. (2005)** *Geochemistry of Alkali and Alkaline Earth Elements in Ore-Forming Granites, Pegmatites, and Rhyolites*. In: Linnen, R. L. and Sampson, I.M. Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits pp. 175–199.
- London, D. (2008)** *Pegmatites*. The Canadian Mineralogist, Special Publication, Issued by the Mineralogical Association of Canada.
- London, D. (2009)** *The Origin of Primary Textures in Granitic Pegmatites*. 47(4), pp. 697–724.
- London, D. (2013)** *Crystal-Filled Cavities in Granitic Pegmatites: Bursting the Bubble*. Rocks & Minerals, 88(6), pp. 527–538.
- London, D.; Hervig, R. L.; Morgan, G. B. (1988)** *Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite systems: experimental results with Macusani glass at 200 MPa*. Contributions to Mineralogy and Petrology, 99(3), pp. 360–373.

- London, D.;** Hunt, L. E.; Duval, C. L. (2020) *Temperatures and duration of crystallization within gem-bearing cavities of granitic pegmatites*. *Lithos*, vols. 360–361.
- Ma, Z.; Balzano, L.; Peters, G. W. M. (2012)** *Pressure Quench of Flow-Induced Crystallization Precursors*. *Macromolecules*, 45(10), pp. 4216–4224.
- Machado, F. (1965)** *Elementos de Vulcanologia*. Junta de Investigação do Ultramar; Estudos, Ensaios e Documentos, n.º 119.
- Mallmann, G.;** Fonseca, R.O.C.; Silva, A.B. (2014) *An experimental study of the partitioning of trace elements between rutile and silicate melt as a function of oxygen fugacity*. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, Rio de Janeiro, vol.86, n.º 4.
- Manga, M.;** Stone, H. A. (1995) *Low Reynolds number motion of bubbles, drops and rigid spheres through fluid–fluid interfaces*. *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 287, pp. 279–298.
- Manning, D.A.C. (1981)** *The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb*. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76(2), pp. 206–215.
- Maria, A. (1997)** *Introduction to modeling and simulation*. In *Proceedings of the 29<sup>th</sup> Winter Simulation Conference (WSC'97)*, pp. 7–13.
- Marks, M. A. W.;** Rudnick, R. L.; McCammon, C.; Vennemann, T.; Markl, G. (2007) *Arrested kinetic Li isotope fractionation at the margin of the Ilimaussaq complex, South Greenland: evidence for open-system processes during final cooling of peralkaline igneous rocks*. *Chemical Geology* 246(3–4), pp. 207–230.
- Marsh, B. D. (2002)** *On bimodal differentiation by solidification front instability in basaltic magmas, part 1: basic mechanics*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(12), pp. 2211–2229.
- McIntire, W. L. (1963)** *Trace element partition coefficients—a review of theory and applications to geology*. 27(12), pp. 1209–1264.
- McKenzie, D.;** Bickle, M. J. (1988) *The Volume and Composition of Melt Generated by Extension of the Lithosphere*. *Journal of Petrology*, 29(3), pp. 625–679.
- McLeod, J. R.;** Bohron, W. A. (2019) *Quantifying Magma Recharge and Assimilation at Parinacota Volcano, Northern Chile (52 Ka- Recent)*. *Goldschmidt Abstracts*.
- MCS (2021)** *Magma Chamber Simulator*, UC Santa Barbara, Santa Barbara, California, U.S.A. Acedido em 28 de Julho de 2021: <https://mcs.geol.ucsb.edu>.
- Metrich, N.;** Mandeville, C. W. (2010) *Sulfur in Magmas*. *Elements*, 6(2), pp. 81–86.
- Mikulski, S. Z.;** Bagiński, B.; Dzierżanowski, P. (2004) *The CHIME age calculations on monazite and xenotime in aplogranite from the Szklarska Poreba Huta*. *Mineralogical Society of Poland, Special Papers*, vol. 24, pp. 287–290.
- Miller, C. F. (1985)** *Are strongly peraluminous magmas derived from pelitic sedimentary sources?* *Journal of Geology*, 93, pp. 673–689.
- Mindat (2021):** *Macusanite*. [mindat.org](http://mindat.org). Hudson Institute of Mineralogy. Acedido em 28 de Julho de 2021: <https://www.mindat.org/min-2820.html>.

- Mlynarczyk, M.; Williamsjones, A. (2005)** *The Role of Collisional Tectonics in the Metallogeny of the Central Andean Tin Belt*. Earth and Planetary Science Letters, 240(3–4), pp. 656–667.
- Morgavi, D. (2013)** *Magma Mixing Interaction Between Rhyolitic and Basaltic Melt*. Doctoral Dissertation an der Fakultät für Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Morgavi D.; Arienzo I.; Montagna C.; Perugini D.; Dingwell D.B. (2017)** *Magma Mixing: History and Dynamics of an Eruption Trigger*. In: Gottsmann J.; Neuberg J.; Scheu B. (eds) *Volcanic Unrest, Advances in Volcanology*. Springer, Cham.
- Mursky, G. A.; Thompson, R. M. (1958)** *A specific gravity index for minerals*. The Canadian Mineralogist. 6(2), pp. 273–287.
- Mysen, B. O. (2004)** *Element partitioning between minerals and melt, melt composition, and melt structure*. Chemical Geology, 213(1–3), pp. 1–16.
- Naldrett, A. J. (2004)** *Theoretical considerations*. In: *Magmatic Sulfide Deposits*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 21–66.
- Nash, W. P.; Crecraft, H. R. (1985)** *Partition coefficients for trace elements in silicic magmas*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49(11), pp. 2309–2322.
- Nernst, W. (1891)** *Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 8U(1), pp. 110–139.
- Niggli, P. (1929)** *Ore Deposits of Magmatic Origin: Their Genesis and Natural Classification*. Traduzido do alemão por H. C. Boydell. pp. xi + 93. London: Thomas Murby & Co., 1929.
- Nisbet, E. G.; Cheadle, M. J.; Arndt, N. T.; Bickle, M. J. (1993)** *Constraining the potential temperature of the Archaean mantle: A review of the evidence from komatiites*. Lithos, 30(3–4), pp. 291–307.
- Okrusch, M.; Frimmel, H. (2020)** *Mineralogy, An Introduction to Minerals, Rocks, and Mineral Deposits*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. KG Publisher, pp. 719, (vd. 301).
- Ostwald, A. M.; Udry, A.; Gazel E.; Payré, V. (2020)** *Assimilation-Fractional Crystallization on Mars as a Formation Process for Felsic Rocks*. 51<sup>st</sup> Lunar and Planetary Science Conference, U.S.A.
- Pallister, J. S.; Hoblitt, R. P.; Reyes, A. G. (1992)** *A basalt trigger for the 1991 eruptions of Pinatubo volcano?* Nature, vol. 356, pp. 426–428.
- Pasek, M. A. (2015)** *Phosphorus as a lunar volatile*. Icarus, 255, 18–23.
- Patwardhan, K.; Marsh, B. D. (2011)** *Dynamics of the Development of the Isle au Haut Gabbro–Diorite Layered Complex: Quantitative Implications for Mafic–Silicic Magma Interactions*. In: *Journal of Petrology*, 52(12), pp. 2365–2395.
- Perugini, D.; De Campos, C. P.; Ertel-Ingrisch, W.; and Dingwell, D. B. (2012)** *The space and time complexity of chaotic mixing of silicate melts: implications for igneous petrology*. Lithos, vol. 155, pp. 326–340.
- Perugini, D.; Poli, G.; and Mazzuoli, R. (2003)** *Chaotic advection, fractals and diffusion during mixing of magmas: evidence from lava flows*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 124, pp. 255–279.

- Phelps**, P. R.; Lee, C. A.; Morton, D. M. (2020) *Episodes of fast crystal growth in pegmatites*. Nature Communications, 2020; 11 (1).
- Pichavant** M.; Valencia Herrera J.; Boulmier S.; Briquieu L.; Joron J. L.; Juteau M.; Marin L.; Michard A.; Sheppard S. M. F.; Treuil M.; Vernet M. (1987) *The Macusani glasses, SE Peru: evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas*. In: Mysen, B. O. (ed.) *Magmatic processes: physicochemical principles*. The Geochemical Society, Special Publication, 1, pp. 359–373.
- Pires**, C. A. C. (1998) *Processos geodinâmicos e a gênese das rochas ígneas*. Série Didáctica - Ciências Aplicadas, 115; Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.
- Powell**, R. (1984) *Inversion of the assimilation and fractional crystallization (AFC) equations; characterization of contaminants from isotope and trace element relationships in volcanic suites*. Journal of the Geological Society, 141(3), pp. 447–452.
- Propach**, G.; **Gillessen**, B. (1984) *Petrology of garnet-, spinel-, and sillimanite-bearing granites from the bavarian forest, West Germany*. *Tschermaks Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 33(1), pp. 67–75.
- Rayleigh**, L. (1896) *Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 42:259, pp. 493–498,
- Roeder**, P. L.; **Emslie**, R. F. (1970) *Olivine-liquid equilibrium*. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 29(4), pp. 275–289.
- Rollinson** H. R. (1993) *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. , Chapter 4, pp. 108–111, Longman, London.
- Rosner**, M.; Erzinger, J.; Franz, G.; Trumbull, R. B. (2003) *Slab-derived boron isotope signatures in arc volcanic rocks from the Central Andes and evidence for boron isotope fractionation during progressive slab dehydration*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(8).
- Ryan**, J.G.; **Langmuir**, C. H. (1993) *The systematics of boron abundances in young volcanic rocks*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, pp. 1489–98.
- Salmon**, S. (2005) *The production of dioritic magmas by fluid infiltration in the plutonic igneous complex at Sorel Point, Jersey, Channel Islands*. *Journal of Geoscience in South-West England*, vol. 11(2).
- Schmidt**, J. S. (2015) *Examining the Thermochemistry and Trace Element Geochemistry of Magma Mixing and Hybridization by Exploratory Modeling*. Master of Science Thesis in Geological Sciences, University Of California, Santa Barbara, U.S.A.
- Schmitt**, W.; Palme, H.; Wänke, H. (1989) *Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Mo, and W and some implications for the early evolution of the Earth*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(1), pp. 173–185.
- Schott** J. (1983) *Thermal diffusion and magmatic differentiation: a new look at an old problem*. *Bulletin de Minéralogie, Actes* 106–1–2, pp. 247–262.

- Secchi**, F.; Cincotti, F.; Cherchi, G.; Sarria, E. (2001) *Geological and petrographical aspects of late-Hercynian intrusive sequences from southern Ogliastra area (SE Sardinia, Italy)*. *Periodico Di Mineralogia*, 70(3), pp. 303–332.
- Semenov**, A. N.; **Polyansky**, O. P. (2017) *Numerical modeling of the mechanisms of magma mingling and mixing: A case study of the formation of complex intrusions*. *Russian Geology and Geophysics* 58, pp. 1317–1332.
- Seyfried**, W. E.; **Ding**, K. (1995) *The hydrothermal chemistry of fluoride in seawater*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(6), 1063–1071.
- Sha**, L. K.; **Chappell**, B. W. (1999) *Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22), pp. 3861–3881.
- Shand**, S. J. (1943) *The Eruptive Rocks*. 2<sup>nd</sup> edition, New York, John Wiley, pp. 444.
- Shannon**, R. D. (1976) *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. *Acta Crystallographica*. A32, pp. 751–767.  
Base de dados dos raios iônicos disponível em: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon>.
- Shaw**, D. M. (1970) *Trace element fractionation during anatexis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(2), pp. 237–243.
- Silva**, V. (2002) *Qualificação dos recursos de minerais cerâmicos pegmatíticos. Contributo para a gestão dos recursos pegmatíticos do Minho*. Tese de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, pp. 151.
- Simmons**, S. (2007) *Pegmatite genesis: Recent advances and areas for future research*. In: *Granitic Pegmatites: The state of the art*, International Symposium, Memórias 8, 3–6, Porto.
- Simmons**, W. B.; Pezzotta, F.; Shigley, J. E.; Beurlen, H. (2012) *Granitic Pegmatites as Sources of Colored Gemstones*. *Elements*; 8 (4), pp. 281–287.
- Simmons**, W. B. S.; **Webber**, K. L. (2008) *Pegmatite genesis: state of the art*. *European Journal of Mineralogy*, 20(4), pp. 421–438.
- Sinclair**, W. D. (1996) *Granitic pegmatites*, in *Geology of Canadian Mineral Deposit Types*. (eds) Eckstrand, O.R.; Sinclair, W. D.; Thorpe, R. I.; Geological Survey of Canada, Geology of Canada, no. 8, pp. 503–512. (also Geological Society of America, The Geology of North America, v. P–1).
- Sklyarov**, E. V.; **Fedorovsky**, V. S. (2006) *Magma mingling: Tectonic and geodynamic aspects*. *Geotektonika*, no. 2, pp. 47–64.
- Słaby**, E.; **Martin**, H. (2008) *Mafic And Felsic Magma Interaction In Granites: The Hercynian Karkonosze Pluton (Sudetes, Bohemian Massif)*. *Journal of Petrology*, 49(2), pp. 353–391.
- Smakula**, A.; Sils, V. (1955) *Precision Density Determination of Large Single Crystals by Hydrostatic Weighing*. *Physical Review*, 99(6), pp. 1744–1746.
- Smith**, J. V.; **Brown** W. L. (1988) *Feldspar Minerals*. Vol. 1. Springer-Verlag.

- Smithies**, R. H.; Howard, H. M.; Evins, P. M.; Kirkland, C. L.; Kelsey, D. E.; Hand, M.; Wingate, M. T. D.; Collins, A. S.; Belousova, E. (2011) *High-Temperature Granite Magmatism, Crust-Mantle interaction and the Mesoproterozoic Intracontinental Evolution of the Musgrave Province, Central Australia*. *Journal of Petrology*, 52, pp. 931–958.
- Snyder**, D.; **Tait**, S. (1996) *Magma mixing by convective entrainment*. *Nature*, 379, pp. 529–531.
- Spallanzani**, Roberta; C., Sarah B.; Oelze, M.; Koga, K.; Wilke, M.; Fanara, S.; Sieber, M. J. (2020), *Li and B diffusivity in hydrated silicate melts: an experimental study*. European Geosciences Union (EGU) General Assembly Conference Abstracts.
- Sparks**, R. S. J.; **Marshall**, L. A. (1986) *Thermal and mechanical constraints on mixing between mafic and silicic magmas*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 29, pp. 99–124.
- Spera**, F. J.; Schmidt, J. S.; Bohron, W. A.; Brown, G. A. (2016) *Dynamics and thermodynamics of magma mixing: Insights from a simple exploratory model*. *American Mineralogist*, vol. 101, pp. 627–643.
- Spera**, F.; **Scruggs**, M. (2016) *Fractional Crystallization and Assimilation*. In: *Encyclopedia of Geochemistry* (ed. White, W. M.), Springer International Publishing Switzerland.
- Stecher** O. (1998) *Fluorine geochemistry in volcanic rock series: examples from Iceland and Jan Mayen*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18), pp. 3117–3130.
- Štemprok**, M. (1991) *Ongonite from Ongon Khairkhan, Mongolia*. *Mineralogy and Petrology*, 43, pp. 255–273.
- Stewart** D. B. (1978) *Petrigenesis of lithium-rich pegmatites*. *American Mineralogist*, vol. 63, pp. 970–980.
- Stiny** J. (1929) *Die Bildung der Gesteine und ihrer Bestandteile; die wissenschaftliche Einteilung der Gesteine*. In: *Technische Gesteinkunde*. Springer, Vienna.
- Stix** J.; Layne G. D.; Spell T. L. (1995) *The behavior of light lithophile and halogen elements in felsic magma: geochemistry of the post-caldera Valles Rhyolites, Jemez Mountains Volcanic Field, New Mexico*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 67, pp. 61–77.
- Streckeisen**, A. (1967) *Classification and nomenclature of igneous rocks*. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, vol. 107, pp. 144–240.
- Streckeisen**, A. (1974) *Classification and nomenclature of plutonic rocks recommendations of the IUGS subcommission on the systematics of Igneous Rocks*. *Geologische Rundschau*, 63(2), pp. 773–786.
- Tait**, S. R.; Wörner, G.; Van Den Bogaard, P.; Schmincke, H.-U. (1989) *Cumulate nodules as evidence for convective fractionation in a phonolite magma chamber*. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 37(1), pp. 21–37.
- Teague**, A. J.; Hanley J.; Seward, T. M.; Reutten, F. (2011) *Trace-element distribution between coexisting aqueous fumarole condensates and natrocarbonatite lavas at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania*. *Special Paper of the Geological Society of America*, 478, pp. 159–172.
- Teng**, F.; Rudnick, R. L.; McDonough, W. F.; Wu, F. (2009) *Lithium isotopic systematics of A-type granites and their mafic enclaves: Further constraints on the Li isotopic composition of the continental crust*. *Chemical Geology*, 262, pp. 415–424.

- Thomas**, N.; Tait, S.; Koyaguchi, T. (1993) *Mixing of stratified liquids by the motion of gas bubbles: application to magma mixing*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 115, pp. 161–175.
- Tomascak** P. B. (2004) *Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the Earth and planetary sciences*. In: Johnson C. M.; Beard B. L.; Albarède, F. (eds) *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 55(1), pp. 153–195.
- Tomascak**, P. B., Magna T.; Dohmen R. (2016) *Li Partitioning, Diffusion and Associated Isotopic Fractionation: Theoretical and Experimental Insights*. In (Advances in Isotope Geochemistry) - Advances in Lithium Isotope Geochemistry, Chapter 4, pp. 47–118, Springer International Publishing, Switzerland.
- Toop**, G. W.; **Samis**, C. S. (1962) *Activities of ions in silicate melts*. Transactions of the Metallurgical Society of America, vol. 224, pp. 878–887.
- Toplis**, M. J.; Libourel, G.; Carroll, M. R. (1994) *The role of phosphorus in crystallisation processes of basalt: An experimental study*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(2), pp. 797–810.
- Toselli**, A. J. (2010) *Elementos Basicos de Petrologia Ignea*. Miscelánea Insugeo n° 18, Instituto Superior de Correlación Geológica, 2009–2010, Universidad Nacional de Tucumán, Argentina.
- Tuttle**, O. F.; **Bowen** N. L. (1958) *Origin of granite in the light of experimental studies in the system NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O*. Geological Society of America Memoirs, 74, pp. 147.
- Villanova**, M. T.; **Frank**, N. D. (1995) *Serra do Bom Futuro, Rondônia: a volcanic-breccia pipe-hosted tin mineralization*. In: Dall'Agnol, R.; Macambira, M. J. B.; Costi, H. T. ed. *International Symposium on Rapakivi Granite and Related Rocks*, 6, Belém, 1995.
- Villaros**, A.; **Pichavant**, M. (2019) *Mica-liquid trace elements partitioning and the granite-pegmatite connection: The St-Sylvestre complex (Western French Massif Central)*. Elsevier, *Chemical Geology*, 528.
- Vogel**, T. A.; Hidalgo, P. J.; Patino, L.; Tefend, K. S.; Ehrlich, R. (2008) *Evaluation of magma mixing and fractional crystallization using whole-rock chemical analyses: Polytopic vector analyses*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(4), pp. 27.
- Watson**, E. B. (1976) *Two-Liquid Partition Coefficients: Experimental Data and Geochemical Implications*. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 56, pp. 119–134.
- Watson**, E. B. (1979) *Diffusion of Cs ions in H<sub>2</sub>O-saturated granitic melt*. *Science*, 205(4412), pp. 1259–1260.
- Watson**, E. B. (1979b) *Apatite saturation in basic to intermediate magmas*. *Geophysical Research Letters*, 6(12), pp. 937–940.
- Watson**, E. B.; **Baker**, D. R. (1991) *Chemical Diffusion in Magmas: An Overview of Experimental Results and Geochemical Applications*. In: Perchuk L. L.; Kushiro I. (eds) *Physical Chemistry of Magmas*. Advances in Physical Geochemistry, vol 9. Springer, New York, U.S.A.
- Webster**, J. D.; Holloway, J. R.; Hervig, R. L. (1989) *Partitioning of lithophile trace elements between H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> fluids and topaz rhyolite melt*. *Economic Geology*, 84, pp. 116–134.
- Weidendorfer**, D.; Mattsson, H. B.; Ulmer, P. (2014) *Dynamics of magma mixing in partially crystallized magma chambers: textural and petrological constraints from the basal complex of the Austurhorn intrusion (SE Iceland)*. *Journal of Petrology*, 55 (9), pp. 1865–1903.

**Whitney, D. L.; Evans, B. W. (2010)** *Abbreviations for names of rock-forming minerals*. American Mineralogist, vol. 95, pp. 185–187.

**Wiebe, R.A. (1973)** *Relation between coexisting basaltic and granitic magmas in a composite dike*. American Journal of Science, vol. 273, pp. 130–151.

**Wiesmaier, S.; Morgavi, D.; Renggli C. J.; Perugini, D.; De Campos, C. P.; Hess, K. U.; Ertel-Ingrisch, W.; Lavallee, Y.; Dingwell D. B. (2015)** *Magma mixing enhanced by bubble segregation*. Solid Earth, 6, pp. 1007–1023.

**Winter, J. D. (2015)** *Principles of igneous and metamorphic petrology*. Pearson India Education Services.

**Woods, A. W.; Cowan, A. (2009)** *Magma mixing triggered during volcanic eruptions*. Earth and Planetary Science Letters, vol. 288, pp. 132–137.

**Wright, T. L.; and P. C. Doherty (1970)** *A linear programming and least squares computer method for solving petrologic mixing problems*. Geol. Soc. Am. Bull., 81, pp. 1995–2008.

**Yaroshevsky, A.A. (2006)** *Abundances of chemical elements in the Earth's crust*. Geochemistry International, vol. 44, pp. 48–55. Texto original russo publicado em: Geokhimiya, 1, pp. 54–62.

**Yong, T.; Hui, Z.; Guizhen, S. (2013)** *Phosphorus in alkali feldspars as an indicator for prospecting for pegmatite-type rare-metal ore deposits in Altay, NW China*. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 13(1), pp. 3–10.

**Zou, H. (1998)** *Trace element fractionation during modal and nonmodal dynamic melting and open-system melting: a mathematical treatment*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(11), pp. 1937–1945.

**Zou, H. (2007)** *Quantitative geochemistry*. Imperial College Press, London.

# **APÊNDICE 1**

## DEMONSTRAÇÕES

**i)** Quando um magma  $M$  contém uma determinada concentração de um elemento-traço  $i$  ( $C_{0,M}^i$ ) e é composto por uma fase líquida  $l$  e uma fase sólida  $s$ , a concentração de  $i$  na fase líquida do magma ( $C_{l,M}^i$ ) é dada pela seguinte equação:

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [W_{s,M}^i \times (K_{s,l}^i - 1) + 1]$$

onde  $W_{s,M}$  é a fração da massa do sólido ( $M_s$ ) no magma ( $W_{s,M} = M_s/M_M$ ) e  $K_{s,l}^i$  é o coeficiente de partilha de  $i$  entre o sólido e o líquido. Esta equação encontra-se na tese de Schmidt (2015). De facto,

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i \times C_{l,M}^i / C_{0,M}^i = C_{0,M}^i \times (M_{l,M}^i / M_{l,M}^i) / (M_{0,M}^i / M_{0,M}^i)$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i \times (M_{0,M}^i / M_{l,M}^i) \times (M_{l,M}^i / M_{0,M}^i)$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i \times (M_{0,M}^i / M_{l,M}^i) \times (M_{l,M}^i / (M_{l,M}^i + M_{s,M}^i))$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [ (M_{l,M}^i / M_{0,M}^i) \times (M_{l,M}^i + M_{s,M}^i) / M_{l,M}^i ]$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [ (M_{l,M}^i / M_{0,M}^i) \times (M_{s,M}^i / M_{l,M}^i + 1) ]$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [ (M_{l,M}^i \times M_{s,M}^i) / (M_{0,M}^i \times M_{l,M}^i) + M_{l,M}^i / M_{0,M}^i ]$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [ (M_{l,M}^i \times M_{s,M}^i) / (M_{0,M}^i \times M_{l,M}^i) + (M_{0,M}^i - M_{s,M}^i) / M_{0,M}^i ]$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [ (M_{s,M}^i / M_{s,M}^i) \times (M_{l,M}^i \times M_{s,M}^i) / (M_{0,M}^i \times M_{l,M}^i) + (1 - M_{s,M}^i / M_{0,M}^i) ]$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [W_{s,M}^i \times (M_{s,M}^i / M_{s,M}^i) \times (M_{l,M}^i / M_{l,M}^i) + 1 - W_{s,M}^i]$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [W_{s,M}^i \times (C_{0,M}^i / C_{l,M}^i) + 1 - W_{s,M}^i] = C_{0,M}^i / [W_{s,M}^i \times K_{s,l}^i + 1 - W_{s,M}^i]$$

$$C_{l,M}^i = C_{0,M}^i / [W_{s,M}^i \times (K_{s,l}^i - 1) + 1]$$

**ii)** Quando um magma  $M$  contém uma determinada concentração de um elemento-traço  $i$  ( $C_{0,M}^i$ ) e é composto por uma fase líquida  $l$  e duas fases sólidas ( $a$ ,  $b$ ), a concentração de  $i$  na fase líquida ( $C_{l,M}^i$ ) é dada pela seguinte equação:

$$C_l^i / C_0^i = 1 / [(W_{a,M} \times (K_{a,l}^i - K_{b,l}^i)) + (1 - W_{l,M}) \times K_{b,l}^i + W_{l,M}]$$

onde  $W_{l,M}$  é a fração da massa do líquido no magma e  $K_{r,l}^i$  e  $K_{s,l}^i$  são os coeficientes de partilha de  $i$  entre o sólido  $r$  e o líquido, e entre o sólido  $s$  e o líquido, respetivamente. De facto, considerando  $m_a$ ,  $m_b$  e  $m_l$  as massas das fases  $a$ ,  $b$  e  $l$ , tem-se:

$$W_a = m_a / (m_a + m_b + m_l)$$

$$W_b = m_b / (m_a + m_b + m_l)$$

$$W_l = m_l / (m_a + m_b + m_l)$$

$$W_a + W_b + W_l = 1$$

$$C_a^i = K_{a,l}^i \times C_l^i$$

$$C_b^i = K_{b,l}^i \times C_l^i$$

$$C_{0,M}^i = W_a \times C_a^i + W_b \times C_b^i + W_l \times C_l^i$$

$$C_{0,M}^i = W_a \times K_{a,l}^i \times C_l^i + W_b \times K_{b,l}^i \times C_l^i + W_l \times C_l^i$$

$$C_{0,M}^i = (W_a \times K_{a,l}^i + W_b \times K_{b,l}^i + W_l) \times C_l^i$$

$$C_{0,M}^i / C_l^i = W_a \times K_{a,l}^i + W_b \times K_{b,l}^i + W_l$$

$$C_{0,M}^i / C_l^i = W_a \times K_{a,l}^i + (1 - W_a - W_l) \times K_{b,l}^i + W_l$$

$$C_{0,M}^i / C_l^i = W_a \times K_{a,l}^i + K_{b,l}^i - W_a \times K_{b,l}^i - W_l \times K_{b,l}^i + W_l$$

$$C_{0,M}^i / C_l^i = W_a \times (K_{a,l}^i - K_{b,l}^i) + (1 - W_l) \times K_{b,l}^i + W_l$$

$$C_l^i / C_{0,M}^i = 1 / [(W_a \times (K_{a,l}^i - K_{b,l}^i) + (1 - W_l) \times K_{b,l}^i + W_l)]$$

# **APÊNDICE 2**

## MASSAS DOS LÍQUIDOS DE RECARGA E DOS LÍQUIDOS RESIDUAIS

Para se obter a menor quantidade possível de líquido final, é necessário ajustar finamente a massa da recarga, o que pode tornar a realização das simulações uma tarefa algo fastidiosa. Por vezes basta alterar uma centésima na massa do líquido da recarga para que a quantidade de líquido no final da simulação varie consideravelmente. Isto revela que a simulação é bastante sensível às condições iniciais, quando se pretende obter a menor quantidade de líquido possível no final da simulação. No entanto, o quimismo da evolução magmática não é afetada por essa sensibilidade.

A Tabela A2.1 mostra as quantidades precisas das massas iniciais dos líquidos magmáticos de recarga utilizados. Esta informação é importante para efeitos de reprodução dos testes realizados. A Tabela A2.2 apresenta as massas e as temperaturas dos líquidos magmáticos residuais obtidos no final das simulações, realizadas com dois a sessenta gramas de líquidos gábrico, diorítico, granodiorítico e granítico biotíticos misturados com cem gramas de líquido aplogranítico.

Tabela A2.1 – Massas iniciais dos líquidos magmáticos de recarga usados nos testes (líquidos gábrico, diorítico, granodiorítico e granítico, todos biotíticos).

	2 g	5 g	10 g	20 g	30 g	40 g	50 g	60 g
gabro bt	2.01	5.00	10.03	20.07	30.02	40.02	50.06	60.00
diorito bt	2.03	5.43	10.14	20.08	30.00	40.00	50.00	60.00
granod bt	2.03	5.04	10.03	20.01	30	40.12	50.06	60.01
granito bt	2.00	5.00	10.04	20.00	30.03	40.01	50.00	60.02

Tabela A2.2 – Temperaturas (T) e massas (M) dos líquidos obtidos no final das simulações.

	GABRO Bt		DIORITO Bt		GRANODIORITO Bt		GRANITO Bt	
	T (°C)	M (g)	T (°C)	M (g)	T (°C)	M (g)	T (°C)	M (g)
2 g	673	0.6	673	0.6	102	0.5	673	0.4
5 g	669	0.6	672	0.6	669	0.4	669	0.4
10 g	614	0.9	495	0.1	674	0.8	663	0.1
20 g	717	2.0	498	0.1	676	1.4	665	0.4
30 g	732	6.4	703	1.2	672	1.1	670	0.8
40 g	732	9.9	603	0.1	672	1.4	670	0.9
50 g	727	12.2	719	1.6	667	1.2	675	1.7

# **APÊNDICE 3**

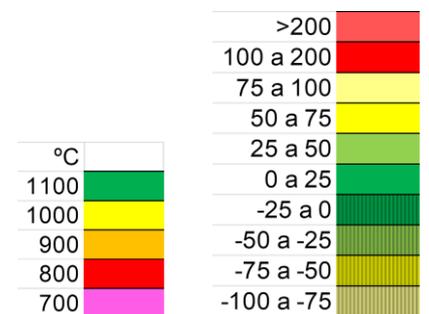
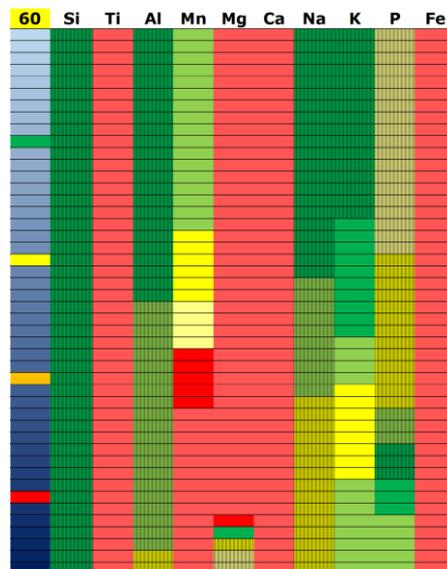
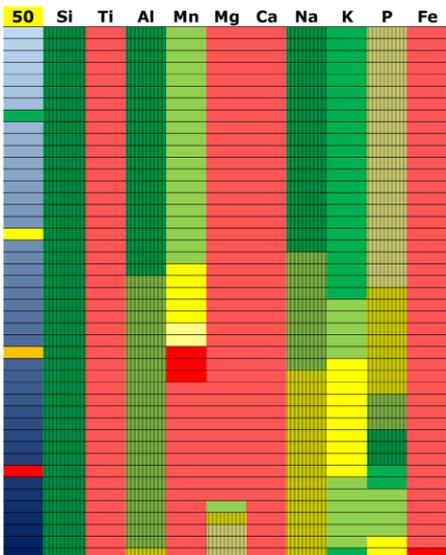
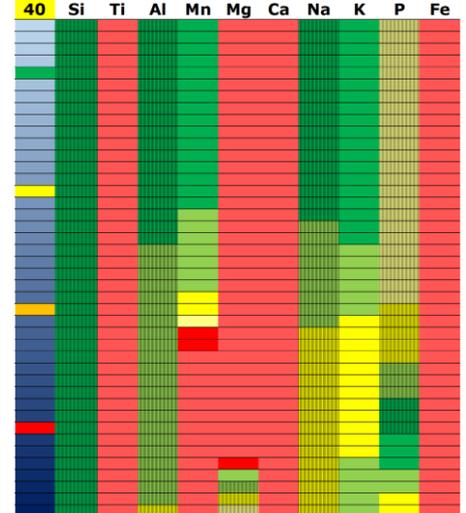
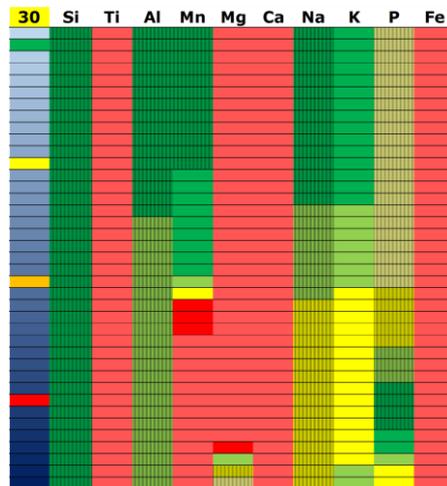
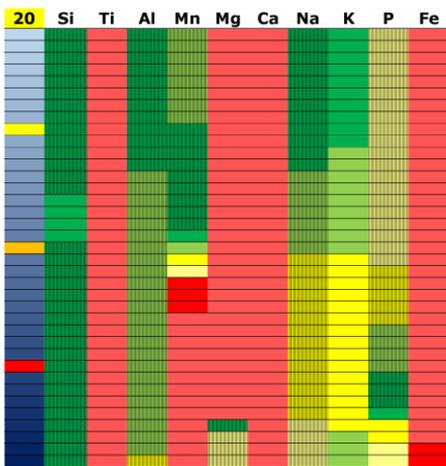
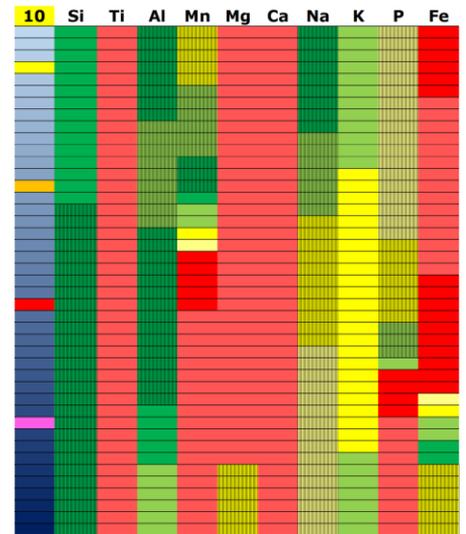
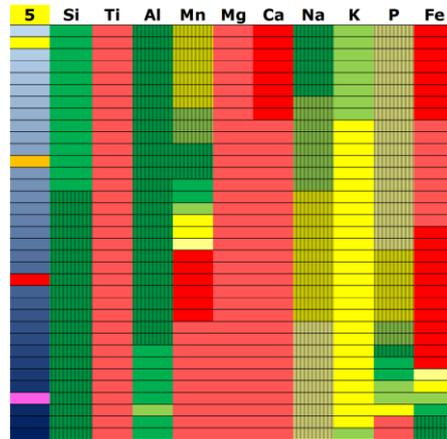
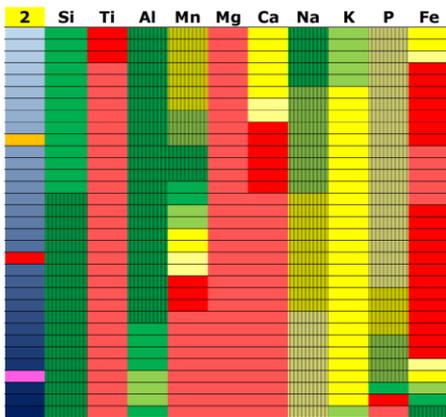
## MINERAIS GERADOS

A Tabela A3.1 indica, com o símbolo #, as fases minerais geradas pelo simulador, quando se adiciona uma quantidade variável (de 0 a 60 g) de líquido diorítico biotítico a 100 g de líquido aplogranítico, bem como as temperaturas médias a que essas fases começaram a ser geradas e o desvio máximo registado em torno da temperatura média. Estas temperaturas resultam da média das temperaturas obtidas para cada uma das quantidades adicionadas de líquido diorítico biotítico. É de destacar a formação de quartzo a alta temperatura. Isto deve-se a ao facto de não se usar nenhum tampão de fugacidade de oxigénio (usando um tampão qualquer, o quartzo começa a cristalizar a cerca de 760 °C). As fases geradas sem qualquer adição de líquido diorítico biotítico (0 g) são obviamente iguais às obtidas com o líquido aplogranítico não contaminado. Note-se que apesar do líquido magmático ter uma temperatura inicial de 1200 °C, primeiramente limita-se a arrefecer até atingir 1032 °C, altura em que se começam a formar virtualmente os primeiros minerais.

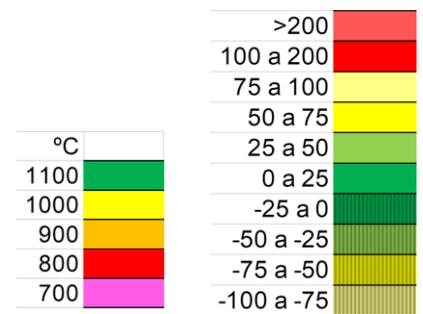
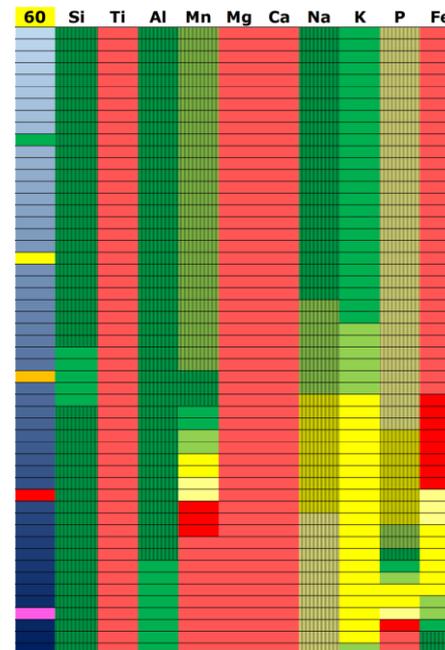
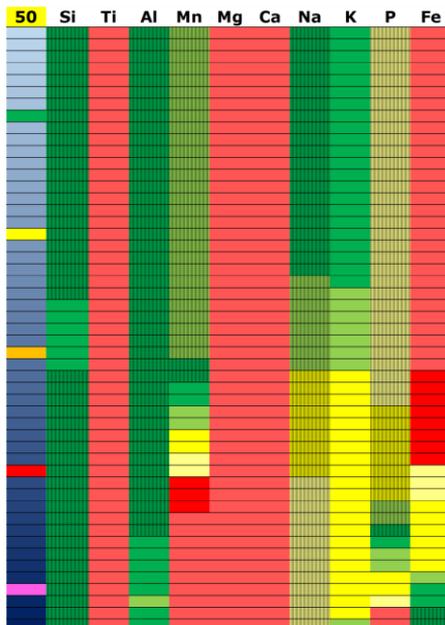
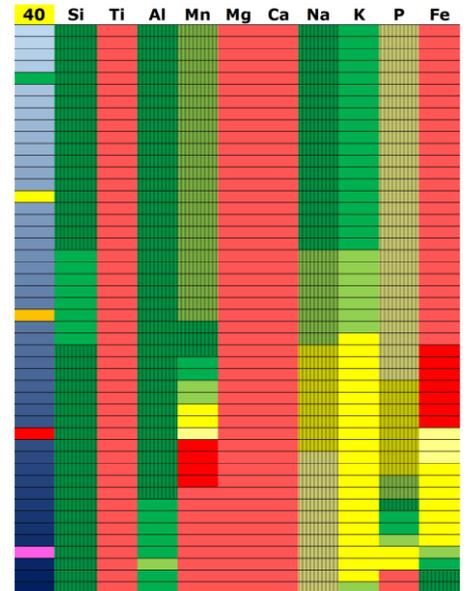
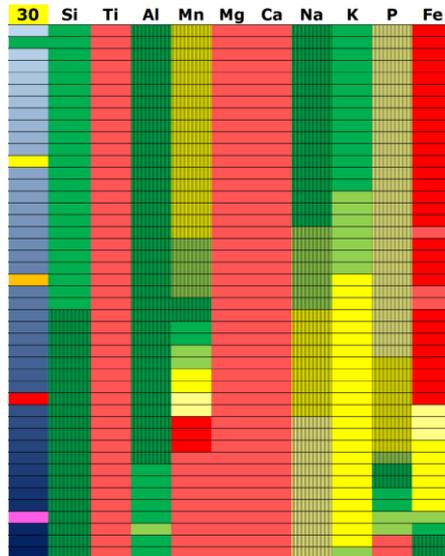
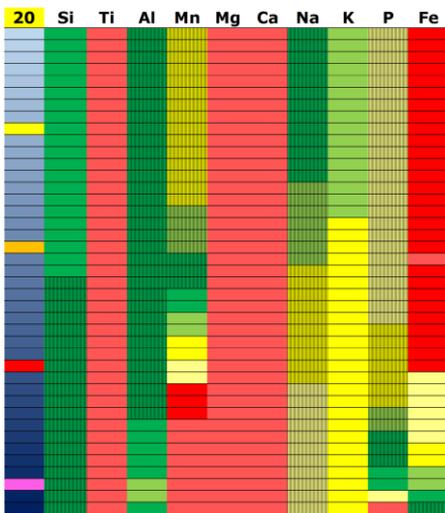
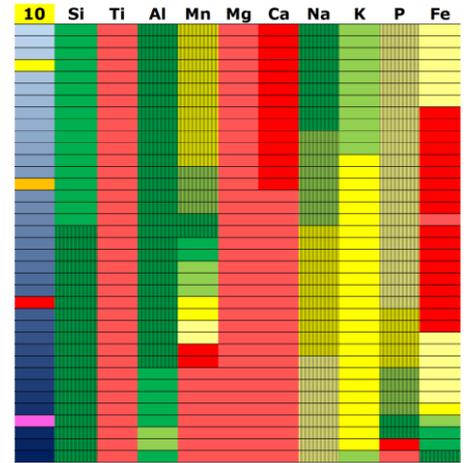
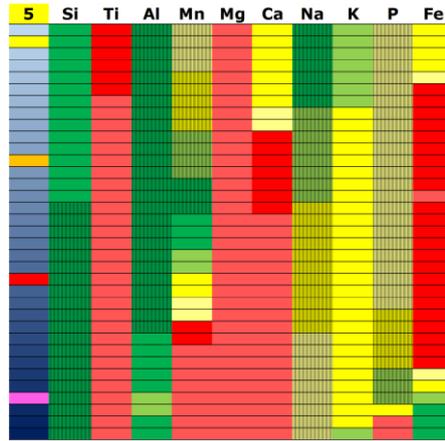
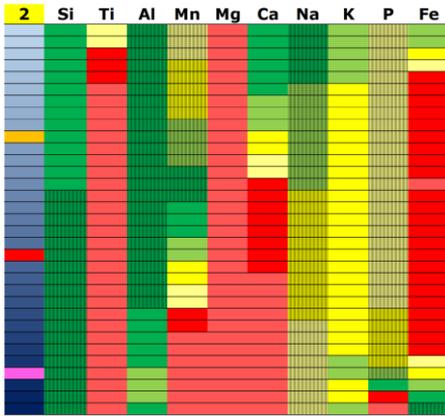
Tabela A3.1 – Minerais gerados pelo MCS, para misturas de 100 g de líquido aplogranítico com 0 a 60 g de líquido diorítico biotítico. Temperaturas médias do início da cristalização virtual das fases minerais e respetivos desvios máximos ( $\Delta T$ ), em graus Celsius.

(g)	Qz	Fsp	Spl	Amp	Pl	Ox	Amp	Pl	Ap	Bt	Spn	Sil	Ap	Ms
0	#	#	#	#		#		#		#		#		
2	#	#	#	#		#		#		#		#	#	
5	#	#	#	#	#	#				#		#	#	
10	#	#	#	#	#	#				#		#	#	#
20	#	#	#	#	#	#			#	#		#		#
30	#	#	#	#	#	#	#		#	#				
40	#	#	#	#	#	#			#	#	#			
50	#	#	#	#	#	#			#	#	#			
60	#	#	#	#	#	#			#	#	#			
<b>T (°C)</b>	<b>1032</b>	<b>982</b>	<b>947</b>	<b>892</b>	<b>857</b>	<b>833</b>	<b>783</b>	<b>753</b>	<b>751</b>	<b>724</b>	<b>714</b>	<b>686</b>	<b>674</b>	<b>576</b>
<b><math>\Delta T</math></b>	<b>0</b>	<b>11</b>	<b>20</b>	<b>34</b>	<b>36</b>	<b>39</b>	<b>0</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>16</b>	<b>19</b>	<b>13</b>	<b>2</b>	<b>1</b>

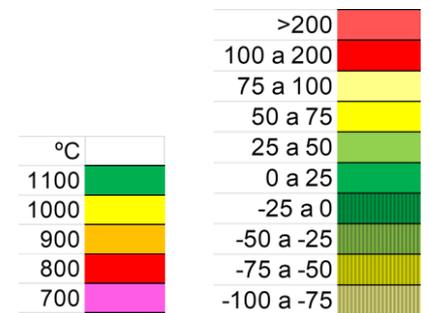
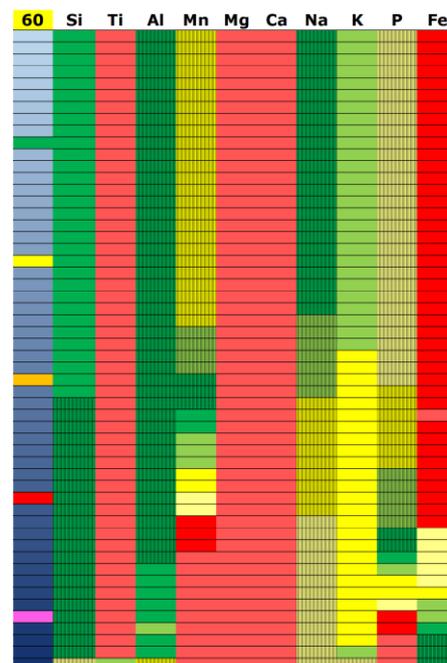
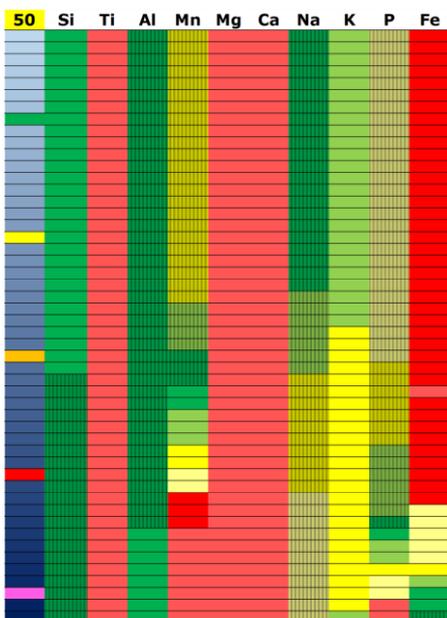
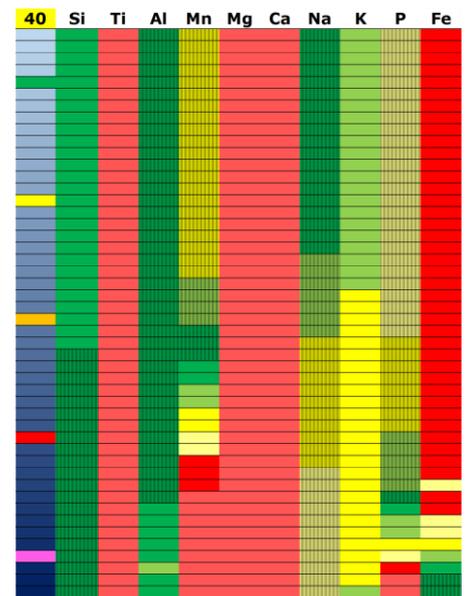
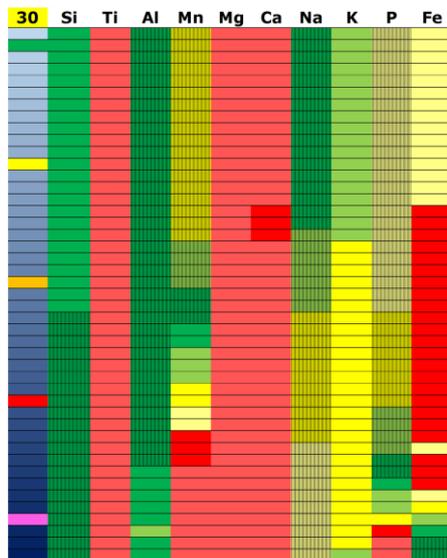
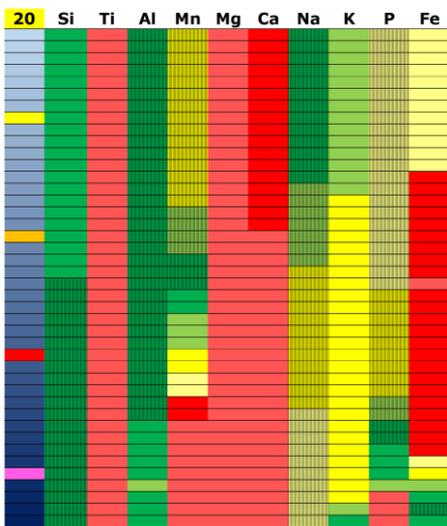
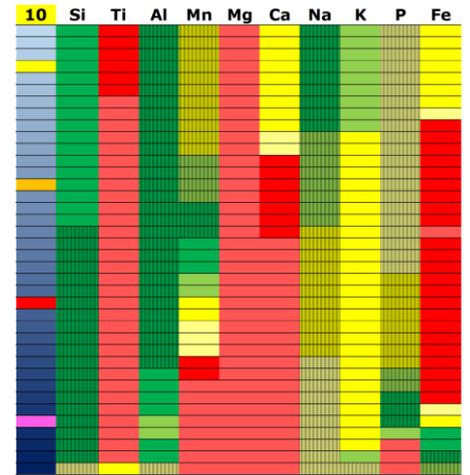
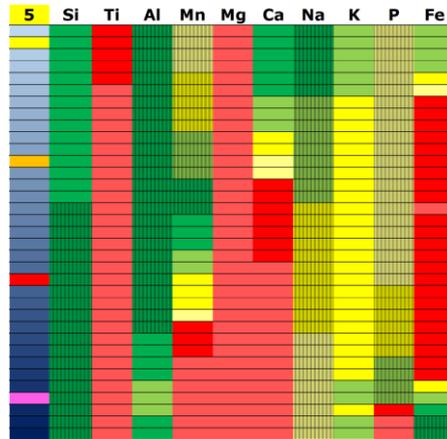
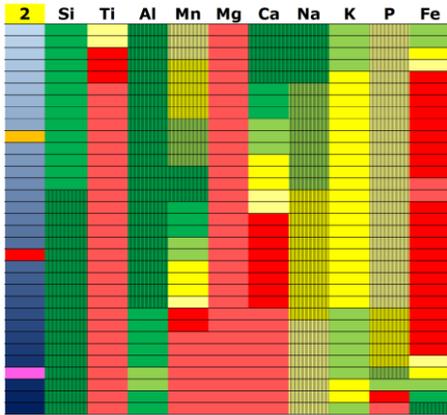
# **APÊNDICE 4**



Cromogramas da mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 g de líquido **GÁBRICO** biotítico (quantidade indicada no cabeçalho, em fundo amarelo).



Cromogramas da mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 g de líquido **GRANODIORÍTICO** biotítico (quantidade indicada no cabeçalho, em fundo amarelo).



Cromogramas da mistura de 100 g de líquido aplogranítico com 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 g de líquido **GRANÍTICO** biotítico (quantidade indicada no cabeçalho, em fundo amarelo).