

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO ESPACIAL E DISTRIBUIÇÃO DOS CRISTAIS
DE APATITA, TITANITA E ZIRCÃO DO GRANITO IBIÚNA,
BATÓLITO AGUDOS GRANDES, FAIXA RIBEIRA, ESTADO
DE SÃO PAULO

TF N° 22/13

Erilio Santos Soares

Orientadora: Prof.^a. Dr.(a). Lucelene Martins

SÃO PAULO

2022

AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos para essas grandes mulheres que sempre fizeram a diferença na minha vida:

- A minha mãe, Maria Aparecida, por nunca ter duvidado de mim e sempre ter me apoiando em todas as minhas escolhas;
- A minha mãe, Ilda, um anjo em minha vida, que me adotou e me acolheu como filho e sempre me apoiando;
- As minhas irmãs, Telma e Eveline, que sempre me apoiaram em tudo;
- A minha namorada, Sara Martinez, por sempre estar torcendo por mim e me fazendo acreditar que sou capaz;
- A minha orientadora, Lucelene Martins, que desde o primeiro ano de faculdade me acolheu e sempre acreditou em mim, me orientando e sempre me dando ótimos conselhos;

Agradeço a todos do Instituto de Geociências, professores e técnicos. Todos do Laboratório de Caracterização Tecnológica da USP (LCT-USP) em especial ao Daniel e a Liz por toda ajuda dada para este trabalho. Ao laboratório Solintec, ao Christian B. Eckardt, à Elisangela Anacleto e ao Leonardo Morejano, por toda ajuda e oportunidade para este trabalho.

Aos meus grandes amigos Ivan (Pink) e Gabriel (Belo), a Beatriz Pontes (Dana), Sara Souza (Tey) e a Adriana (Leoncio), pessoas que fizeram toda diferença nessa caminhada acadêmica. Agradeço a todos os meus amigos da universidade e todos da turma 60 que fizeram muita diferença nesses anos de graduação, pessoal que sempre apoiou muito em todos os momentos.

Ao professor Guilherme Lenz da Poli e toda equipe técnica dos laboratórios das matérias. Todo o pessoal do LTM da Poli Minas, que sempre torceram por mim todo esse tempo.

Por fim, ao Professor Valdecir de Assis Janasi e ao grupo de estudos graníticos através do projeto FAPESP que possibilitaram o custeio das análises de MEV e MLA apresentados neste trabalho (Proc. FAPESP 19/17550-0).

RESUMO

Minerais acessórios regularmente ocorrem em menos de 1% nas rochas, ainda assim esses minerais incorporam vários elementos químicos de interesse para petrologia, geocronologia e geotermobarometria (ex.: P, Zr, ETR, Y, Ti, U, Th, Pb, Hf entre outros). Os minerais acessórios como zircão, apatita, titanita, monazita, xenotima e allanita estão entre os minerais acessórios mais comuns encontrados nas rochas da crosta continental. Esses minerais possuem características físicas e químicas que os tornam notáveis para o estudo da gênese de rochas graníticas. O reconhecimento desses minerais utilizando técnicas petrográficas convencionais, bem como de sua distribuição espacial e medição da dimensão, por serem muito pequenos, é uma tarefa árdua. O microscópio óptico de luz polarizada tem sido a principal técnica de análise petrográfica para o reconhecimento qualitativo de aspectos sobre a mineralogia, textura e moda das rochas. Fazendo uso desta técnica, algumas medidas quantitativas também são possíveis, entretanto, existem limitações importantes, em especial, com relação aos minerais acessórios. A proposta do presente trabalho é utilizar o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e análise automatizada de imagem, utilizando o software *MLA (Mineral Liberation Analyzer)*, para estudo de seções delgadas do granito Ibiúna (Faixa Ribeira - SE Brasil). O uso de novas tecnologias tem sido cada vez mais útil para o aprofundamento do conhecimento petrogenético. Este trabalho buscou empregar técnicas modernas para a caracterização mineralógica de minerais acessórios do granito Ibiúna. Estes minerais podem ocorrer como grãos pequenos e não podem ser adequadamente observados empregando técnicas convencionais. Assim, neste trabalho nós fomos capazes de identificar mais precisamente as fases minerais acessórios e suas relações texturais utilizando MEV associado ao *MLA*. Com esta técnica, foi possível quantificar a apatita, a titanita e o zircão, bem como determinar sua estreita relação com biotita e anfibólio, concluindo que os primeiros estágios de cristalização do magma foram caracterizados pela saturação nestas fases acessórios.

ABSTRACT

Accessory minerals regularly occur in less than 1% of rocks, yet these minerals incorporate several chemical elements important to petrology, geochronology and geothermobarometry (e.g. P, Zr, REE, Y, Ti, U, Th, Pb, Hf among others). Accessory minerals such as zircon, apatite, titanite, monazite, xenotime and allanite are among the most common accessory minerals found in rocks of the continental crust. These minerals have physical and chemical characteristics that make them remarkable for the study of granitic rock genesis. Due to their very small sizes, the recognition of spatial and size distribution using conventional petrographic techniques is an increasingly difficult task. Polarized light microscopy has been the main technique of petrographic analysis for the qualitative recognition of mineralogical, textural and modal aspects. Some quantitative measures are also possible, however there are some important limitations, especially regarding accessory minerals. The purpose of this work is to use the Scanning Electron Microscope (SEM) and automated image analysis, using the MLA (Mineral Liberation Analyzer) software to study thin sections of the Ibiúna granite (Ribeira Belt - SE Brazil). The use of new technologies has been increasingly helpful for furthering knowledge. This work sought to employ modern techniques for the mineralogical characterization of accessory minerals from Ibiúna granite. These minerals can occur in very small grains and cannot be observed using traditional techniques. Thus, in this work we have been able to identify more accurately the accessory phases and their textural contexts through Scanning Electron Microscopy associated with MLA. With this technique, it was possible to quantify apatite, titanite and zircon, as well as to determine their close relationship with biotite and amphibole, concluding that the early stages of magma crystallization were characterized by saturation in these accessory phases.

Sumário

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	VI
1 INTRODUÇÃO	1
2 METAS E OBJETIVOS	2
3 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	3
3.1. CLASSIFICAÇÃO DE ROCHAS GRANÍTICAS	3
3.2. CONTEXTO TECTÔNICO DO GRANITO IBIÚNA	4
3.3. ANÁLISE TEXTURAL QUANTITATIVA E QUALITATIVA POR MEV-MLA	7
4 MATERIAIS E MÉTODOS	8
4.1. SELEÇÃO DAS AMOSTRAS	8
4.2. ANÁLISE PETROGRÁFICA	8
4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	12
4.3.1. <i>Análise mineralógica quantitativa por software MLA</i>	13
4.3.2. <i>Análise estatística da distribuição dos tamanhos dos minerais acessórios e sua posição textural</i>	15
5 RESULTADOS OBTIDOS	16
5.1. DESCRIÇÃO PETROGRÁFICA	16
5.2. ANÁLISE QUANTITATIVA AUTOMATIZADA POR MEV – MLA	20
5.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA DA DISTRIBUIÇÃO DOS MINERAIS ACESSÓRIOS POR TAMANHO DOS GRÃOS..	24
5.3.1. <i>Titanita</i>	26
5.3.2. <i>Apatita</i>	27
5.3.3. <i>Zircão</i>	28
6 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa tectônico da região Sul-Sudeste do Brasil (simplificado e modificado de Campos Neto, 2000).	6
Figura 2 - Mapa Geológico das principais unidades granitóides de parte do Batólito Agudos Grandes localizado a leste da cidade de São Paulo (SP), entre as cidades de São Miguel Arcanjo e a capital (adaptado de Martins, 2001). Os pontos em vermelho no mapa representam as amostras analisadas por Martins (2001), conjunto também estudado neste trabalho.	6
Figura 3 - Lâminas das amostras do Granito Ibiúna selecionadas para estudo e escaneadas com resolução de 1200 dpi. A dimensão de cada lâmina é de 2,7 por 4,7 cm.	9
Figura 4 - Lâmina da amostra PD-526 digitalizada com equipamento ZEISS Axio Scan Z1 com objetiva de 10x e campo polarizado completo com seleção de áreas de interesse (quadrados vermelhos; detalhe à esquerda da figura).	10
Figura 5 - Lâmina da amostra PD-526 do Granito Ibiúna com a área selecionada para a realização da análise da moda mineral.	12
Figura 6 - Boxplot e função densidade de probabilidade de uma população normal (por Jhguch, fonte: Wikipédia, CC BY-SA 2.5 - https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14524285).	15
Figura 7 - Fotomicrografias (Fotos 1 a 8) das amostras do granito Ibiúna estudadas neste trabalho (PD-01, PD-95, PD506 e PD-526), com destaque para os minerais acessórios e sua relação textural com as fases majoritárias, em especial, os minerais máficos (biotita e anfibólio).	19
Figura 8 - Representação gráfica do percentual das fases minerais principais e acessórios (exceto os minerais opacos) da amostra PD-526, com base na contagem de pontos (n = 2327).	20
Figura 9 - Imagem de BSE (à esquerda) de lâmina inteira da amostra PD-526, imagem 1 e 2 ao centro com detalhes da mineralogia e imagem falsa cor (a direita), obtida a partir da imagem BSE, destacando a mineralogia máfica (azul) e félsica (vermelha).	21
Figura 10 - Imagem BSE de lâmina inteira da amostra PD-526, com falsa cor e reconhecimento das fases minerais por análises EDS pontuais. As imagens da direita (A e B) são detalhes dos minerais acessórios de interesse. Note nos tamanhos a estreita relação dos minerais acessórios com os minerais máficos (biotita e anfibólio), e , também, os diminutos cristais de zircão, que ocorrem como inclusões em todas as demais fases minerais.	22
Figura 11 – Gráfico de pizza de proporção de associação dos minerais acessórios com as demais fases minerais (amostra PD-526). Observação: <i>outros</i> estão relacionados, em especial, com as demais fases acessórias.	23
Figura 12 - Imagem gerada a partir das da imagem de MEV e dados EDS pontuais, destacando a mineralogia acessória (A), e detalhe (à direita) de uma fração do campo visual da lâmina inteira (quadrado vermelho) destacando os minerais acessórios apatita, titanita e zircão (B).	23
Figura 13 – Grãos de apatita, titanita e zircão separados e organizados por tamanho utilizando o <i>MLA</i> . Note: (1) a maior quantidade de grãos de titanita, majoritariamente euédricos; (2) os grandes grãos de apatita, subédricos, quase sempre fraturados; e (3) os pequenos tamanhos dos grãos de zircão euédricos a subédricos. Observação: na individualização automática dos grãos, alguns não puderam ser separados, devido à estreita relação de contato entre eles.	24

Figura 14 - Gráfico distribuição de tamanhos para os minerais, Apatita, Titanita e Zircão. A curva de distribuição acumulado abaixo mostra distribuição de tamanho mais parecida para Apatita e Titanita, enquanto para o Zircão é mais restrita..... 25

Figura 15 – Gráficos de caixa (*Box Plot*) de proporção dos tamanhos dos grãos de Titanita (A), Apatita (B) e Zircão (C) e sua relação textural - distribuídos por fases minerais hospedeiras. Nos diagramas foram considerados somente grãos com mais de 50% de superfície de contato com a fase hospedeira. Os tamanhos dos grãos são dados em micrômetros ao quadrado. Na porção superior de cada figura temos o diagrama de distribuição geral, escala de 0 a 60.000 (micra ao quadrado); e o diagrama maior representa um destaque do diagrama anterior, escala 0 a 7.000 (micra ao quadrado). Neste diagrama maior, as caixas representam 50% dos dados, as barras verticais representam 75% dos dados e os demais pontos representam valores discrepantes (grãos muito grandes, mas em menor número). 26

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Estimativa visual da moda mineral dos granitos Ibiúna estudados neste trabalho..... 17

Tabela 2 - Síntese das descrições das características mineralógicas e texturais das amostras do granito Ibiúna estudadas neste trabalho e observadas ao microscópio petrográfico..... 17

Tabela 3 - Análise estatística da relação textural dos grãos de titanita com as fases hospedeiras (grãos nos quais estão parcialmente ou totalmente inclusos; ver item 4.3.2 para maiores informações). 27

Tabela 4 - Análise estatística da relação textural dos grãos de apatita com as fases hospedeiras (grãos nos quais estão parcialmente ou totalmente inclusos; ver item 4.3.2 para maiores informações). 28

Tabela 5 - Estatística da relação textural dos grãos de zircão com as fases hospedeiras (grãos nos quais estão parcialmente ou totalmente inclusos; ver item 4.3.2 para maiores informações). 28

1 INTRODUÇÃO

Minerais acessórios são aqueles que ocorrem em volumes inferiores a 1% nas rochas, frequentemente em tamanhos micrométricos. Apesar dessas características, os minerais acessórios são essenciais para os estudos petrológicos e isotópicos da crosta continental, já que incorporam vários elementos químicos de interesse, que ocorrem como traço (< 0,1% percentagem em peso) nos magmas e nas rochas (P, Zr, ETR, U, Th, Pb, Hf entre outros; Bea, 1996). Entre os minerais acessórios comuns encontrados nas rochas da crosta continental temos zircão, apatita, titanita, monazita, xenotima e allanita. A combinação de estudos texturais com a análise química e isotópica destes minerais tem apresentado contribuições significativas para a identificação e quantificação de processos de geração e condições de cristalização de magmas, por vezes o comportamento dos elementos traços na natureza (e.g., Harrison e Watson, 1984; Bea, 1996). De particular interesse temos a apatita, titanita e zircão pois eles contribuem para determinar diversos parâmetros de fonte e cristalização dos magmas (e.g., condições de redox dos magmas e condições de temperatura e pressão de cristalização das rochas) e como traçadores em sistemas isotópicos em estudos petrogenéticos e geocronológicos (e.g., Harrison e Watson, 1984; Chu *et al.*, 2009). O mineral Zircão ($ZrSiO_4$) ocorre como acessório em pequena quantidade em uma ampla variedade de rochas e tende a incorporar uma gama de elementos traços, como elementos de alto campo de força (HFSE: Zr, Ti, Hf, U, Nb e Ta) e elementos terras raras (ETR) médios e pesados, importantes traçadores nos estudos petrogenéticos, geotermobarométricos e geocronológicos (e.g., Davis *et al.*, 2003; Watson *et al.*, 2006). A apatita [$Ca_5(PO_4)_3(F, OH, Cl)$] também é um importante mineral acessório, que incorpora P dos magmas, sendo também sensível à incorporação dos ETR médios, HFSE e elementos de grande raio iônico como Sr e Ba, e que tem ganhado interesse como indicador petrogenético das condições de fugacidade de oxigênio durante a cristalização dos magmas (e.g., Belousova *et al.*, 2002; Chu *et al.*, 2009). Já a titanita ($CaTiSiO_5$) também é reconhecida por incorporar uma grande quantidade de ETR e HFSE sensível às condições de cristalização dos magmas (e.g., Frost *et al.*, 2000). As abundâncias totais de Zr e P nas rochas são utilizadas para estimar respectivamente as temperaturas de saturação de zircão e apatita em magmas saturados nestes elementos (e.g., Watson e Harrison, 1983; Harrison e Watson, 1984); sendo essa saturação avaliada em um primeiro momento por evidências petrográficas, como forma e associações texturais. Por isso, é importante compreender a história de cristalização desses minerais, analisando além de suas composições químicas e isotópicas, a distribuição espacial dos grãos, o tamanho destes e relações texturais que também são controlados por fatores físico-químicos (P-T-X).

O reconhecimento das fases minerais nas rochas é realizado de maneira rotineira em lâminas delgadas analisadas ao microscópio petrográfico, o que permite obter dados qualitativos sobre a mineralogia e textura, além de dados semiquantitativos sobre a proporção das fases minerais (i.e., contagem de grãos utilizando malha regular). Essas informações são

fundamentais para a identificação, classificação e reconstrução da história de cristalização de uma rocha. Porém, os minerais acessórios são frequentemente muito pequenos e, por vezes, impossíveis de serem reconhecidos pelas técnicas de análises convencionais ao microscópio petrográfico. Técnicas como a microscopia eletrônica, em que são usadas as imagens geradas por elétrons retroespalhados (BSE), por um microscópio eletrônico de varredura (MEV), acoplado com sistema de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), contribuem significativamente para a identificação das fases minerais em lâminas delgadas, sendo possível identificar até mesmo texturas internas nos grãos (e.g., mostrando zoneamento interno). Adicionalmente, a quantificação de grãos acessórios em lâminas de rochas tem ganhado avanço significativo com o uso do software *MLA (Mineral Liberation Analyser, FEI Company)*, que permite obter informações quantitativas sobre a mineralogia e distribuição dos grãos (e.g., tamanho, associação com outras fases minerais e formação de aglomerados). Essas informações são fundamentais para definir a história de cristalização das fases minerais acessórios, o momento de sua saturação no magma, que está diretamente relacionado com variações na temperatura e composição química do magma. Além disso, permitem reconhecer diferentes gerações desses minerais na rocha, contribuindo, por exemplo, para identificar a entrada de material residual no magma, preenchimento da câmara magmática ou mesmo mistura de magmas.

O Granito Ibiúna, pertencente ao Batólito Agudos Grandes (Faixa Ribeira), é um hornblenda-biotita granito, que tem a apatita, titanita e zircão entre os seus principais minerais acessórios. Desse modo, a proposta do presente projeto é obter parâmetros quantitativos sobre a distribuição desses minerais no granito Ibiúna fazendo uso de técnicas de imageamento por MEV, integrada ao uso do software *MLA*, a fim de contribuir para caracterizar as condições de geração e cristalização destas rochas.

2 METAS E OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é caracterizar quantitativamente de forma automatizada a associação espacial dos minerais acessórios apatita, titanita e zircão do Granito Ibiúna, utilizando imagem de BSE, de uma lâmina, obtida por MEV e trabalhada com o software *MLA*. Desse modo, pretende-se obter dados quantitativos mais precisos, de forma automatizada, sobre a distribuição, tamanhos e relações texturais dos grãos, para esses minerais acessórios. Os dados obtidos serão utilizados para melhor compreender os mecanismos de cristalização desses minerais acessórios, visando contribuir para a caracterização das condições de geração do Granito Ibiúna.

3 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

3.1. Classificação de Rochas Graníticas

As rochas graníticas, ou seja, rochas compostas essencialmente por quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio, são componentes comuns da crosta continental, e seu estudo contribui para desvendar a formação, crescimento e evolução dos continentes. O termo granito no sentido estrito, de acordo com a classificação da IUGS (*International Union of Geological Sciences*), é utilizado para designar o campo composicional modal dos sienogranitos e monzogranitos, que são rochas que apresentam entre 20 e 60% de quartzo, 35 a 90% de feldspato alcalino e 10 a 65% de plagioclásio em volume. O granito é considerado uma rocha silicática ácida, ou seja, possui mais de 63% de sílica (SiO_2) em sua composição. O termo genérico granitoide é utilizado para designar uma variedade de rochas ígneas félsicas, com baixo índice de cor ($< 25\%$ de minerais máficos, minerais silicáticos mais escuros ricos em ferro e magnésio), compostas majoritariamente por quartzo, feldspato alcalino e plagioclásio, minerais félsicos, em proporções variadas, são elas: álcali feldspato granito, sienogranito, monzogranito, granodiorito e tonalito. A classificação de rochas granitoides é realizada com base na mineralogia, utilizando o famoso diagrama triangular QAP (quartzo, feldspato alcalino, plagioclásio) para rochas plutônicas (Streckeisen, 1976). Para estabelecer a moda lançada no diagrama QAP, é considerada apenas a proporção entre os três minerais citados, ou seja, os minerais félsicos, sendo desconsiderados os demais minerais. Os granitos e as rochas granitoides, em geral, contêm uma grande variedade de outros minerais, sendo os mais comuns como fases majoritárias, além dos já citados, muscovita, biotita, anfibólio, piroxênio, granada e cordierita. A mineralogia acessória mais comum é composta por minerais opacos (e.g., magnetita, ilmenita e hematita), zircão, apatita, titanita, allanita e monazita.

A presença de determinado mineral reflete a composição do magma, que por sua vez reflete em parte a composição de sua fonte, além de ser influenciada por outros fatores, como taxa de fusão, contaminação e cristalização fracionada. As rochas graníticas são formadas principalmente pela fusão parcial de uma variedade de fontes (protólito) crustais, e também pelo fracionamento de magmas básicos, como os basálticos (e.g., Philpotts & Ague, 2009).

A grande diversidade de granitos está relacionada com a diversidade de fonte, ou seja, a rocha que sofreu fusão parcial, e também os graus de fusão parcial progressiva dessa fonte. A cristalização fracionada também pode gerar uma infinidade de magmas, mais ou menos evoluídos, que vão resultar em granitos diversos. E a diversidade final dos granitos também pode ser resultado de assimilação de rochas encaixantes pelo magma, pela mistura de magmas, por exemplo félsicos e máficos, resultando em um magma de composição intermediária. Processos de imiscibilidade de magmas de composição muito diferentes, podem resultar em diversificação do magma, e por consequência da rocha produto da cristalização desse magma. A fusão parcial mais a mistura com material residual (resistente

à fusão) e/ou peritético (produto sólido da fusão) é considerado um fator importante para a diversidade dos granitos, em especial, esse processo contribui para aumentar o caráter máfico de alguns granitos (e.g., Clemens e Stevens, 2012). A fonte dos magmas graníticos também é utilizada para fins de sua classificação, onde, de acordo com o trabalho original de Chappell e White (1974), os granitos podem ser classificados quimicamente como: (1) granitos tipo S, onde o protólito é metassedimentar, o magma é peraluminoso ($Al_2O_3 > CaO+Na_2O+K_2O$) e a rocha contém minerais aluminosos, como biotita, muscovita, granada e cordierita; (2) granitos tipo I, onde o protólito é meta-ígneo, o magma é levemente peraluminoso a metaluminoso ($Al_2O_3 < CaO+Na_2O+K_2O$; e $Al_2O_3 > Na_2O+K_2O$), e a rocha contém minerais como anfibólio e piroxênio. Essa classificação foi posteriormente complementada por esses autores, e ampliada por outros para abranger granitos cuja fonte é de origem diretamente mantélica (cristalização fracionada de basalto), tipo M; e também os granitos anorogênicos, tipicamente alcalinos a peralcalinos ($Na_2O+K_2O > Al_2O_3$), este último resultado da fusão intraplaca no final dos eventos orogênicos já num regime extensional, tipo A (e.g. Os granitos tipo A e M se sobrepõem aos tipos I e S. Essa classificação é denominada de a classificação “sopa de letras” ou S-I-M-A (Clarke, 1992), e muito embora seja considerada clássica, em especial, os tipos I, S e A, mais amplamente aceitos, não são isentos de muita controvérsia na literatura. Outra classificação também amplamente aceita é a de Pearce (1984) sobre o ambiente tectônico dos granitos, que é baseada em pares de elementos traço (Nb – Y, Ta – Yb e Rb – Y+Nb). De acordo com esse trabalho, os granitos podem ser classificados como intraplaca, orogênicos, sin-colisionais e de arco vulcânico.

3.2. Contexto Tectônico do Granito Ibiúna

A Faixa Ribeira, também denominada de Orógeno ou Cinturão Ribeira, corresponde ao segmento central da Província Mantiqueira, que representa um extenso sistema orogênico neoproterozóico de direção NE-SW, desenvolvido durante a amalgamação do paleocontinente Gondwana Ocidental, e se estende do sul da Bahia (Brasil) até o Uruguai (e.g., Heilbron *et al.*, 2004). A Faixa Ribeira se desenvolveu nas margens de fragmentos litosféricos continentais (microplacas), compostos por rochas arqueanas e paleoproterozóicas (idades > 1,7 Ga; Heilbron *et al.*, 2004). Desse modo, a Faixa Ribeira corresponde a terrenos com diferentes histórias geológicas, tectonicamente justapostos, controlados por zonas de cisalhamento, que limitam a porção sul do Cráton do São Francisco, e a porção leste do Cráton Paranapanema (Campos Neto, 2000). As rochas que compõem a faixa são sequências metavulcano-sedimentares, formadas em ambiente de margem passiva, com idades entre 0,8 a 1,4 Ga (e.g., Henrique-Pinto *et al.*, 2018; Campanha *et al.*, 2019). Essas rochas foram retrabalhadas durante o Neoproterozóico (790 – 580 Ma), em vários eventos de convergência que resultaram na amalgamação do Gondwana (Heilbron *et al.*, 2004). A Faixa Ribeira é segmentada na sua porção mais a sul nos Terrenos Apiaí, de interesse deste trabalho, Embu

e Curitiba, e na sua porção mais central nos Terrenos Oriental, Cabo Frio, Ocidental e Paraíba do Sul. O Terreno Apiaí é limitado a norte-nordeste pelo Terreno Embu, e a sul-sudeste pelo Terreno Curitiba (e.g., Campos Neto, 2000; Heilbron *et al.*, 2004; Fig. 1a). A norte, o Terreno Apiaí faz limite com o Terreno São Roque, e a sul-sudoeste suas rochas são recobertas pelas rochas vulcano-sedimentares fanerozóicas da Bacia do Paraná, que também recobrem seu limite e inter-relação com o Cráton do Paranapanema (Campos Neto, 2000; Figura 1). O bloco litosférico definido pelos Terrenos Apiaí e São Roque são limitados a norte pela Nappe Socorro-Guaxupé, pertencente a Faixa Brasília, um cinturão orogênico que se desenvolveu na borda leste do Cráton Paranapanema, e na borda sul do Cráton São Francisco (Fig. 1).

O magmatismo granítico está intimamente associado à evolução tectônica das Faixas Ribeira e Brasília (e.g., Janasi *et al.*, 2001). O principal volume de granitos da porção sul da Faixa Ribeira se expressa em grandes batólitos alongados dominados por rochas de caráter cálcio-alcálico potássico (Janasi e Ulbrich, 1991; Janasi *et al.*, 2001), de sudeste para nordeste, Agudos Grandes (Leite, 2003), de interesse desse trabalho, Três Córregos (Prazeres Filho *et al.*, 2003) e Cunhaporanga (Guimarães, 2000).

O Batólito Agudos Grandes (Fig. 2), representa um magmatismo de vida longa, onde o período sin-orogênico (615-610 Ma), de desenvolvimento do arco magmático, foi amplamente dominado por granitos cálcio-alcálicos potássicos de caráter metaluminoso (Granitos Ibiúna, de interesse desse trabalho, e Tapiraí), associados a pequenos volumes de leucogranitos fracamente peraluminosos (Granito Turvo), imediatamente sucedido (605-600 Ma) por granitos metaluminosos a moderadamente peraluminosos tardi-orogênicos (Granitos Piedade, Roseira, Pilar do Sul e Serra dos Lopes), e na pós-orogênese (565 Ma) temos a colocação de granitos com afinidade tipo-A (Granitos Serra da Batéia e Serra da Queimada).

O granito Ibiúna, tipo mais expressivo do Batólito Agudos Grandes, corresponde principalmente a hornblenda-biotita monzogranitos porfíricos, relativamente máficos (índice de cor entre 12 e 15), com megacristais de feldspato alcálico rosado de até 4 cm (e.g., Martins *et al.*, 2001). A autora também indica que entre os minerais acessórios, frequentemente associados com os minerais máficos, a titanita é o mais abundante, com cristais de até 1,5 mm, e menos frequentes, mas também abundantes são zircão, apatita, allanita, magnetita e ilmenita. Ainda, de acordo com a autora, o granito foi cristalizado em temperaturas de 780 – 800 °C e pressões de colocação em torno de 4 Kbar.

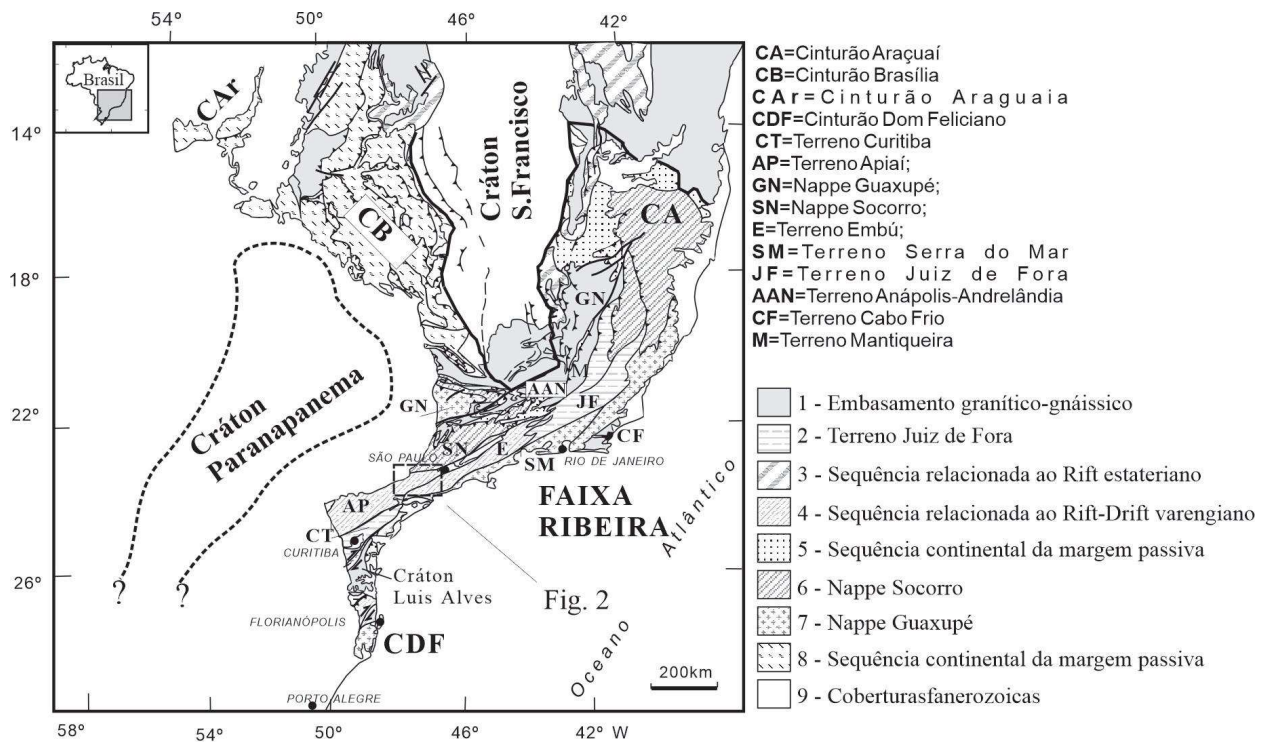


Figura 1 - Mapa tectônico da região Sul-Sudeste do Brasil (simplificado e modificado de Campos Neto, 2000).

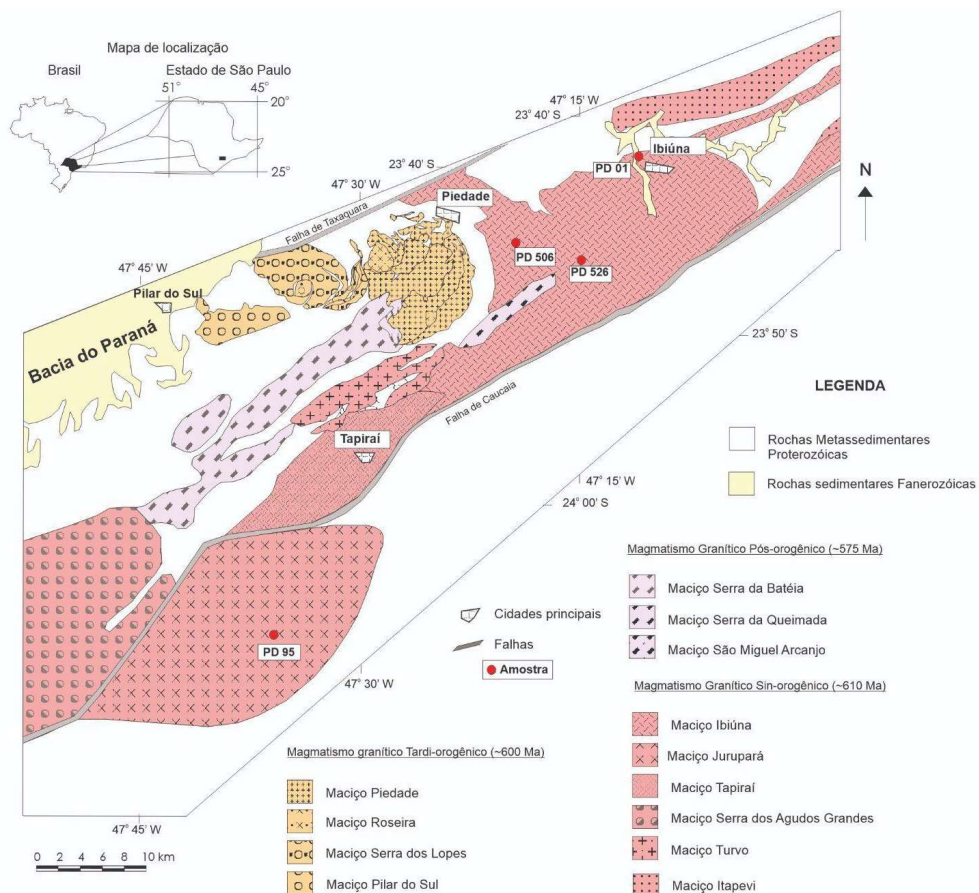


Figura 2 - Mapa Geológico das principais unidades granitóides de parte do Batólito Agudos Grandes localizado a leste da cidade de São Paulo (SP), entre as cidades de São Miguel Arcanjo e a capital (adaptado de Martins, 2001). Os pontos em vermelho no mapa representam as amostras analisadas por Martins (2001), conjunto também estudado neste trabalho.

3.3. Análise Textural Quantitativa e Qualitativa por MEV-MLA

A análise textural por meio de técnicas de observação macroscópica e microscópica é um importante método para se estudar uma rocha e seus constituintes minerais. A microscopia óptica de luz polarizada, ou análise petrográfica, desde muito cedo, tem sido empregada nas geociências para reconhecimento de todos os tipos de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (desde 1851, sendo Henry Clifton Sorby o pioneiro; Folk, 1965). A análise petrográfica por microscópio de luz polarizada permite reconhecer a mineralogia, textura e moda, entre outros aspectos de forma qualitativa dos diferentes tipos de rochas. Análises quantitativas também são realizadas, como, por exemplo, a contagem de pontos em malha regular, visando estabelecer a moda mineral para fins de classificação da rocha. No entanto, análises quantitativas carregam algumas limitações, em especial, relacionadas aos minerais acessórios, que muitas vezes ocorrem com tamanhos diminutos, dificultando sua identificação, que por fim recai na experiência do analista. Mesmo com todas as limitações que carrega, a análise petrográfica é fundamental aos estudos petrogenéticos.

No entanto, a caracterização petrográfica teve um enorme avanço nas últimas décadas com a popularização e a diminuição de custo no uso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Reed, 2005). Neste instrumento, feixes de elétrons acelerados colidem com a amostra de rocha resultando na produção de radiação que pode ser detectada e analisada, permitindo o reconhecimento químico das fases mineralógicas presentes na amostra (Reed, 2005). Já em anos mais recentes, a integração do MEV com softwares desenvolvidos para a caracterização e liberação mineral, como *MLA* (Mineral Liberation Analyzer), vem permitindo a análise automatizada com a finalidade de quantificar as fases minerais. O MEV integrado ao *MLA* tem se mostrado uma excelente técnica, muitas vezes, tendo como uso principal a melhoria contínua de processos industriais e na mineração com foco maior na caracterização de minério (Contessotto, 2017; Uliana, 2009). Deste modo, a identificação e quantificação automática de minerais muito pequenos, como ocorre com a maioria dos minerais acessórios, ganham fôlego com novas técnicas e graças aos avanços em tecnologias de detectores (BSD e EDS), e aos softwares de análise *MLA* (e.g., Fandrich *et al.*, 2007; Sindern e Meyer, 2016). A técnica tem sido empregada de forma promissora para fins de caracterização petrológica de rochas (e.g., Clarke *et al.*, 2022)

O sistema de automação *MLA* (JK Tech Pty Ltd) resulta de um pacote de software para automatização de análise por imagem, desenvolvido para o MEV com analisador EDS (Sylvester, 2012). O software *MLA* utiliza imagens (BSE) de MEV e algumas vezes espectros de raios-X EDS da amostra para realizar sua análise (Gu, 2003; Fandrich *et al.*, 2007). O programa utiliza a imagem de elétrons retroespalhados em tons de cinza, referente ao número atômico médio da área amostrada, que permite a identificação mineral, e calcula dados como liberação, teor, distribuição do tamanho e geometria dos grãos. Assim, utilizando o MEV

combinado com o *MLA*, é possível a identificação das fases minerais combinado com informações sobre a associação textural.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Seleção das Amostras

As amostras utilizadas para este trabalho pertencem à coleção do grupo de pesquisa em granitos do Instituto de Geociências (USP), do qual a orientadora deste trabalho faz parte. Foram escolhidas quatro amostras representativas do típico granito Ibiúna (PD 01, PD 95, PD 506 e PD 526; localização no mapa da Fig. 2). Estas amostras já foram alvo de trabalhos petrográficos, entre outros, anteriores (Martins, 2001; Leite, 2003). Todas as amostras selecionadas tiveram a sua petrografia revisitada neste trabalho, a fim de se escolher uma única amostra (PD 526), em virtude dos altos custos analíticos do método, para a realização dos estudos de MEV-EDS-*MLA*, com foco na mineralogia acessória.

4.2. Análise Petrográfica

A análise petrográfica realizada com microscópio óptico de luz polarizada, é uma técnica clássica de reconhecimento, descrição e análise dos minerais constituintes das rochas. Este tipo de microscópio utiliza as propriedades de absorção e propagação da luz, que é polarizada, na sua interação com um determinado mineral, uma vez que esta interação é afetada pelo arranjo e tipo de átomos que constituem a estrutura cristalina do mineral. Cada mineral possui uma composição química e estrutura cristalina própria e definida, sendo que esses dois fatores determinam como o cristal interage com a luz polarizada do microscópio: a estrutura cristalina irá condicionar velocidades e direções preferenciais de propagação da radiação eletromagnética (sob a forma de luz visível), sua refração e reflexão, enquanto a sua composição química está associada com variações de cor (Klein e Dutrow, 2009).

As quatro amostras do granito Ibiúna selecionadas para o estudo (PD-01, PD-95, PD-506 e PD-526) foram analisadas em seções delgadas polidas, com 30µm de espessura, fazendo uso de um dos microscópios petrográficos modelo Olympus Bx40 de luz transmitida e refletida instalados no Laboratório Didático de Microscopia Petrográfica – Sala 108 – do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP). Este microscópio possui dois polarizadores (o inferior e o superior, também chamado de analisador), assim como uma série de acessórios que permitem manipular a luz incidente na amostra para definir as diferentes propriedades ópticas características da estrutura cristalina das fases estudadas. A junção das diferentes propriedades ópticas facilita a identificação dos minerais em escala de micrômetro.

As quatro seções delgadas foram digitalizadas com um scanner HP 5590 (resolução de 1200 dpi) para delimitar áreas de interesse e obtenção das fotomicrografias (Fig. 3). As fotomicrografias foram obtidas com o microscópio petrográfico Zeiss Axioimager.A2m

acoplado com câmera Axioscan MRc instalado no Laboratório de Óptica da Central Multiusuários Geoanalítica do IGc-USP. O software utilizado para obtenção das fotomicrografias foi o Zeiss Axiovision SE64 Rel. 4.9.1.

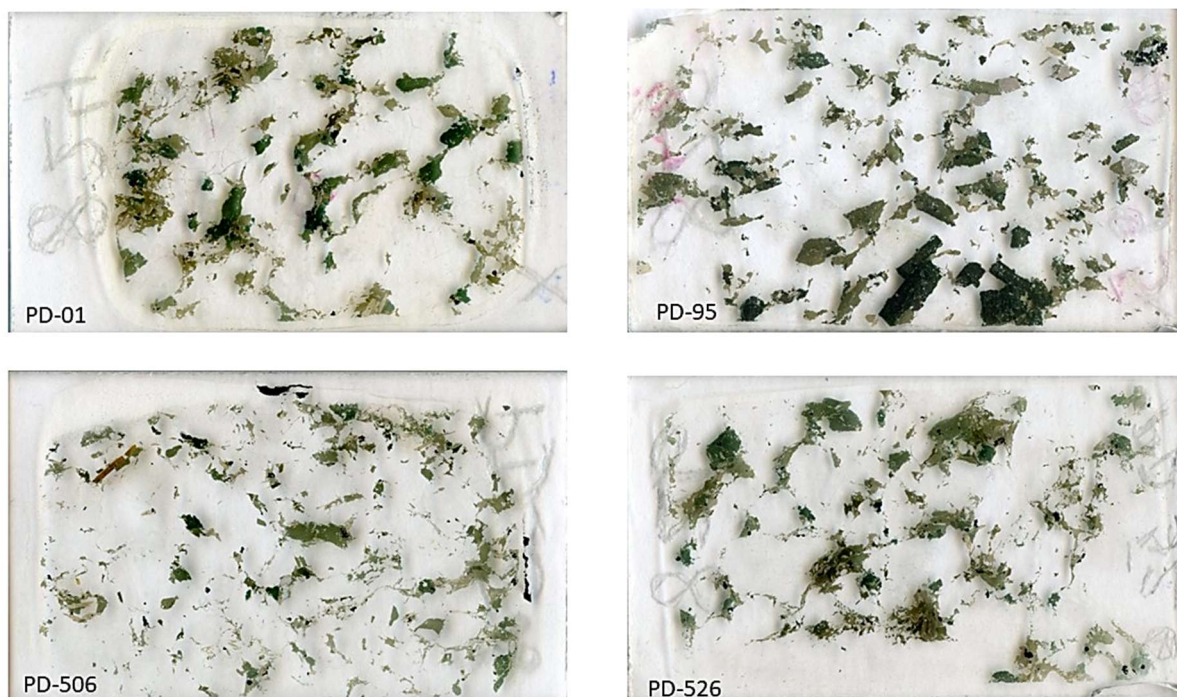


Figura 3 - Lâminas das amostras do Granito Ibiúna selecionadas para estudo e escaneadas com resolução de 1200 dpi. A dimensão de cada lâmina é de 2,7 por 4,7 cm.

Outro recurso utilizado foi a digitalização em alta resolução da seção delgada da amostra PD-526 utilizando o equipamento ZEISS Axio Scan Z1 com lente objetiva de 10x e polarização completa (Fig. 4). A digitalização foi realizada sem custos pela empresa Solintec Consultoria e Serviços de Geologia Ltda, sediada no Rio de Janeiro. Esta digitalização em alta resolução da lâmina inteira permitiu a descrição em detalhe da mineralogia e textura da amostra, pois as imagens obtidas admitem grandes ampliações (25x até 400x). Além disso, foram obtidas imagens em diferentes estágios de giro da platina em luz polarizada, o que permitiu a análise das imagens utilizando o Zen Blue 3.0 (Zeiss Corporation), de uso livre, de modo similar às imagens geradas pela observação com uso do microscópio petrográfico.

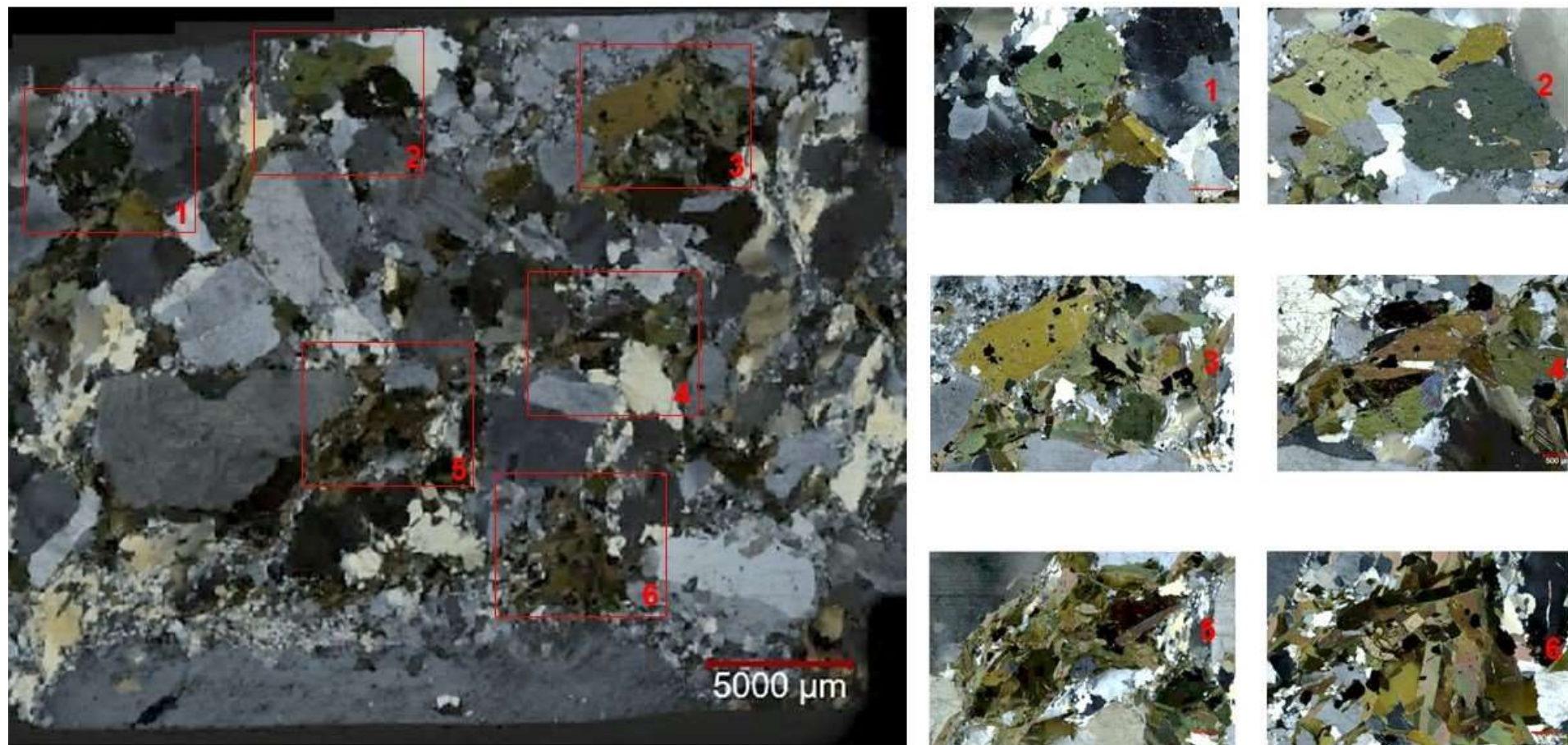


Figura 4 - Lâmina da amostra PD-526 digitalizada com equipamento ZEISS Axio Scan Z1 com objetiva de 10x e campo polarizado completo com seleção de áreas de interesse (quadrados vermelhos; detalhe à esquerda da figura).

A análise petrográfica permitiu selecionar a seção delgada PD-526 para estudos petrográficos mais detalhados e obtenção de dados quantitativos por MEV e *MLA*. A amostra escolhida, passou por cuidadosa e detalhada observação das relações texturais entre os minerais, e nesta amostra, também foi realizada a contagem modal em malha de pontos. O cuidado na descrição petrográfica advém de que a textura resultante em uma rocha é o produto da sobreposição de processos de cristalização, fusão, reações em estado sólido e deformação (rúptil e dúctil), podendo ser vista como uma fotografia dos momentos finais da formação da rocha. Assim, com a análise petrográfica, é possível identificar relações temporais entre as fases minerais, assim como feições de instabilidade (como bordas de reação) e deformação parcial.

A moda mineral da amostra PD-526 foi realizada pela contagem de pontos em uma área representativa. A área total da lâmina foi dividida em quatro partes idênticas, obtendo assim as dimensões de altura e largura para cada $\frac{1}{4}$ de área da lâmina. As dimensões obtidas para estas foram de 15mm na vertical e 22,5mm na horizontal. Determinadas estas medidas, foi possível estabelecer a região central da lâmina como de interesse, área onde fez-se a contagem, uma vez que possui uma boa distribuição e representatividade da mineralogia da amostra (Fig. 5). A moda foi realizada com microscópio petrográfico e *charriot* (base que se move nas direções leste-oeste e norte-sul; com passo ajustável) acoplado, fazendo uso de um contador de pontos manual. O passo para a contagem foi ajustado em 0,4mm, uma vez que a amostra possui uma matriz de granulometria média-grossa, o que proporcionou número aproximado de 58 pontos na direção leste-oeste e 40 passos na direção norte-sul, totalizando aproximadamente 2300 pontos. Para as demais amostras, foi obtida uma estimativa modal de campo visual utilizando o microscópio Olympus Bx40 do Laboratório Didático de Microscopia Petrográfica – Sala 108 – do IGc-USP.

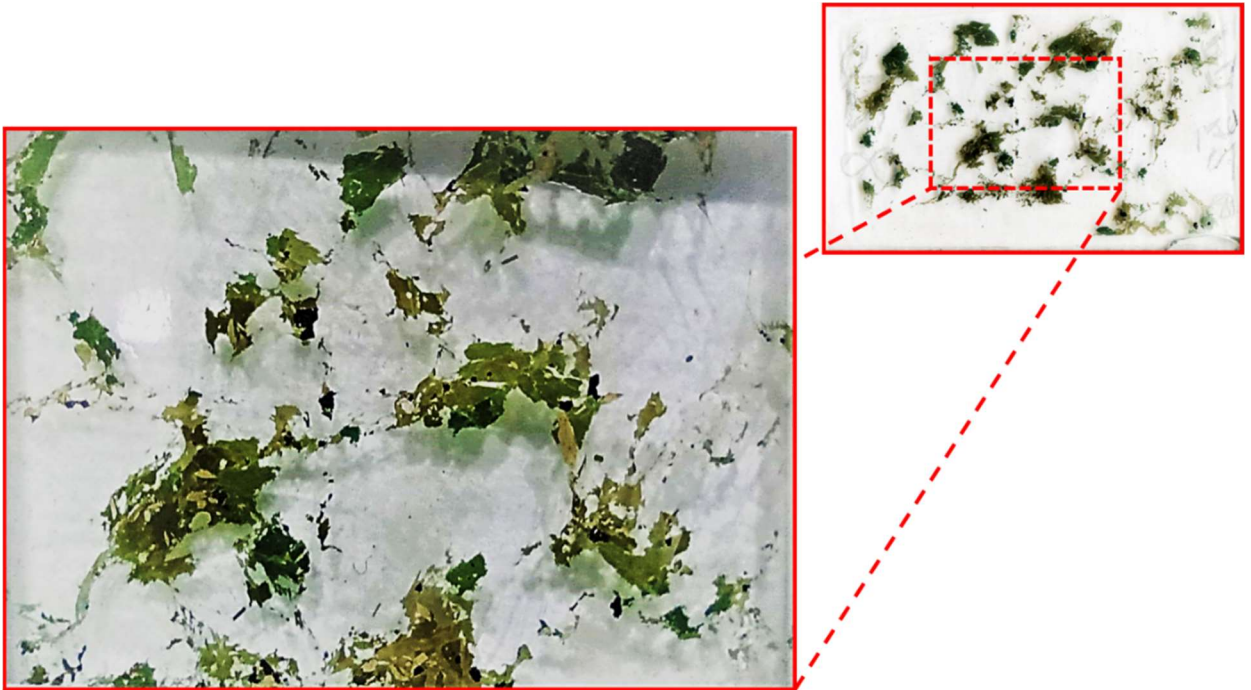


Figura 5 - Lâmina da amostra PD-526 do Granito Ibiúna com a área selecionada para a realização da análise da moda mineral.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que nos permite alcançar aumentos superiores ao microscópio óptico, podendo chegar a aumentos de até 900.000 vezes, mas usualmente são usados aumentos de até 10.000 vezes. A análise de MEV é iniciada com a irradiação de um feixe de elétrons sobre uma amostra. O feixe varre uma área ou volume selecionado da amostra e o resultado da interação do feixe com a superfície da amostra é a emissão de uma série de radiações como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos e elétrons Auger (e.g., Klauss, 2003; Costa, 2016; Goldstein *et al.*, 2017).

As partes principais de um microscópio eletrônico de varredura são: (1) coluna por onde passa o feixe de elétrons; (2) lentes condensadoras que alinham o feixe dando foco a imagem durante a varredura; (3) câmara de amostra; (4) detectores; (5) e as fontes geradoras de elétrons, sendo as mais comuns, o filamento de tungstênio, cristal de hexaboreto de lantânio e o FEG (Field Emission Gun). Atualmente, o FEG tem sido mais utilizado devido sua vida útil maior, em comparação a outros filamentos, apresentando boa estabilidade, que resulta em maior qualidade na obtenção de imagens (e.g., Zanchetta, 2021).

Dentro da câmara de amostra ocorre a interação do feixe de elétrons com a amostra, e é também onde se encontram os detectores que analisam os diferentes tipos de radiação resultante desta interação. O MEV gera dois tipos de imagens resultantes de diferentes interações, uma é a imagem de alta resolução obtida pelos elétrons secundários, que são captadas pelo detector de elétrons secundários (SED – Secondary Electrons Detector); outra

é a gerada por elétrons retroespalhados. Sua característica é a variação de tons de cinza que está relacionada com a variação do número atômico médio dos elementos químicos de uma determinada área do mineral analisado, sendo captada pelo detector de elétrons retroespalhados (BSE – Backscattered Electrons Detector). Já os detectores de raios-X por dispersão de energia (EDS – Energy Dispersive x-ray Spectrometry), são frequentemente acionados após a obtenção da imagem de BSE, sendo muito utilizado para fazer análises químicas semiquantitativas pontuais ou de um perfil (e.g., Contessotto, 2017; Goldstein, 2017; Zanchetta, 2021).

Foi obtida imagem BSE de lâmina inteira para a amostra PD-5256, visando a análise mineralógica quantitativa por software *MLA*.

4.3.1. Análise mineralógica quantitativa por software *MLA*

Em 1997 foi apresentado pela primeira vez o software JKMRC Mineral Liberation Analyzer (JKTech-MLA Company), posteriormente foi vendido para FEI Company em 2009, mostrando um avanço no campo da determinação automatizada de minerais baseadas em MEV (Sylvester, 2012). O *MLA* representava na época um método único em que combinava análise de imagem BSE e identificação mineral por raios-X EDS, fornecendo a caracterização automatizada quantitativa para análise de liberação mineral, resultados importantes na determinação de processamento mineral. As técnicas avançadas de análise implementadas pelo *MLA* hoje são apresentadas como grande avanço de uma ferramenta fundamental para o desenvolvimento científico e industrial, fornecendo informações mineralógicas automatizadas e otimizadas (e.g., Gu, 2003; Fandrich *et al.*, 2007; Contessotto, 2017; Schulz *et al.*, 2020).

A mineralogia automatizada baseada em Microscopia Eletrônica de Varredura inicialmente foi projetada para a caracterização de minérios e produtos do processamento mineral (e.g., Contessotto, 2017). As medições começam com a coleta de imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e sua manipulação por meio de rotinas com software de análise de imagens. Num primeiro momento da análise, ocorre a segmentação dos grãos, onde o software trata as imagens BSE conferindo-lhes falsas cores, limitando assim a mineralogia. Reconhecida a mineralogia, são obtidos espectros de raios-X (EDS) para uma química mineral pontual, assim a classificação não fica limitada ao espectro de tons de cinza da imagem BSE. A classificação dos espectros de EDS é feita por comparação automatizada pelo software com listas de referência (banco de dados dos minerais) (e.g., Contessotto, 2017; Schulz *et al.*, 2020). Nos últimos anos, ocorreu o aumento da velocidade e a precisão das análises, permitindo assim o aprimoramento da automação da medição. Desse modo, os sistemas modernos de análise mineral baseado em MEV com a integração de imagens de BSE e análises de raio-x EDS ganhou notável relevância no cenário industrial e pesquisa (Gu, 2003; Fandrich *et al.*, 2007).

A configuração do software *MLA* é combinada ao MEV em uma plataforma de hardware e software específica para análise e processamento automatizado de imagens. Para a obtenção de bons resultados, é necessária uma boa estabilidade do feixe de elétrons e dos detectores no momento da aquisição da imagem BSE. Estes são fatores críticos para a qualidade da análise, uma vez que a imagem é usada em combinação com o espectro de EDS para a discriminação mineral. Para permitir níveis de cinza constantes da imagem BSE, as distâncias de trabalho são definidas antes da medição. A calibração da imagem garante que um mineral ou fase específica sempre tenha o mesmo nível de cinza. Normalmente, o nível de cinza da imagem BSE pode ser calibrado usando materiais de referência de diferentes tons de cinza, como ouro, cobre e quartzo. O uso de quartzo ou cobre para calibrar imagens BSE para materiais escuros ou intermediários, melhora a qualidade dos resultados obtidos (e.g., Gu, 2003; Fandrich *et al.*, 2007; Contessotto, 2017; Schulz *et al.*, 2020; Zanchetta, 2021).

O software *MLA* de análise e processamento de imagens BSE, controla as medições automatizadas a semiautomáticas, permite o processamento completo dos dados e a extração abrangente de resultados (Gu, 2003; Fandrich *et al.*, 2007). Após a coleta de uma imagem BSE para um determinado quadro ou área, várias etapas de processamento da imagem são realizadas; um exemplo são as versões do software *FEI-MLA* (versão 3.1.4, FEI Company, Hillsboro, OR, EUA), com funções capazes de realizar: (a) remoção de fundo; (b) desaglomeração; (c) limpeza de partículas subdimensionadas e/ou de partículas que tocam o limite; e (d) segmentação de estruturas de partículas internas (Schulz *et al.*, 2020; Zanchetta, 2021).

As análises MEV-EDS-*MLA* obtidas para a amostra PD-526 (lâmina inteira) foram obtidas no LCT (Laboratório de Caracterização Tecnológica) da Escola Politécnica da USP. Este laboratório conta com sistemas de análise de imagens *MLA – Mineral Liberation Analyser* (FEI®) software de análise quantitativa de minerais e materiais, sistema automatizado com controle remoto do microscópio eletrônico de varredura, Quanta-650F, e sistema de microanálise química EDS Quantax-Bruker. Para a obtenção das imagens BSE as condições do MEV foram: distância e trabalho de 14mm; corrente 20Kv, brilho 76, contraste 43 e magnificação de 200x. A obtenção das imagens MEV-EDS e tratamento dos dados no *MLA* demandou um tempo de 5 horas, a um custo de R\$ 390,00/hora. Para otimizar o uso do equipamento para imagem de lâmina inteira, visando melhorar a estatística, foi necessário restringir a análise mineral a apenas os minerais acessórios de interesse e seu entorno. Desse modo, foram mapeados os grãos de apatita, titanita e zircão, sendo reconhecidas também as suas relações texturais. Esse método permitiu a redução do tempo de análise para menos de um quarto do tempo originalmente previsto para uma única lâmina.

4.3.2. Análise estatística da distribuição dos tamanhos dos minerais acessórios e sua posição textural

A distribuição de tamanhos (área em micra ao quadrado) dos minerais acessórios de interesse (apatita, titanita e zircão), em relação aos minerais associados, foi feita utilizando diagramas de caixa (*Box Plot*), uma vez que estes permitem observar a tendências de valores entre um conjunto de dados. Estes gráficos são compostos de seis elementos: os quartis (Q1, Q2 e Q3), os limites inferior e superior (também chamados de fio de bigode) e os pontos discrepantes (*outliers*). As partes deste tipo de diagramas estão na Figura 6.

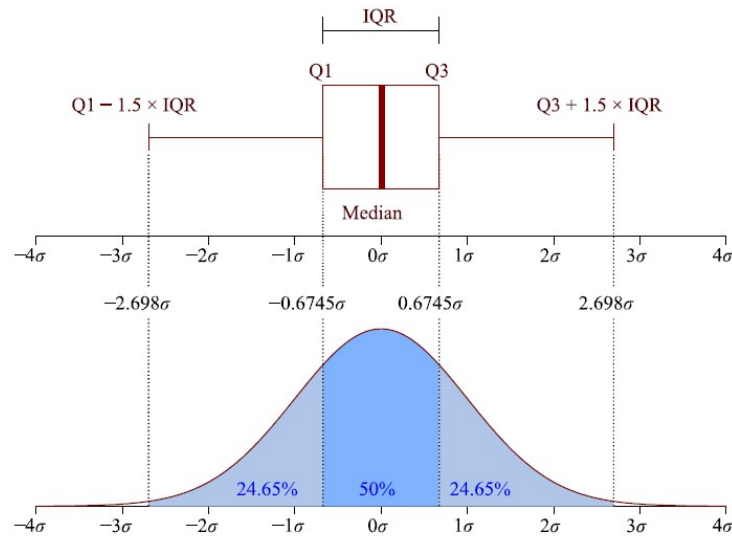


Figura 6 - Boxplot e função densidade de probabilidade de uma população normal (por Jhguch, fonte: Wikipédia, CC BY-SA 2.5 - <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=14524285>).

Cada conjunto de dados é dividido em quartis (Q1, Q2 e Q3), sendo que o Q2 corresponde à mediana (informação central) do conjunto de dados (metade dos valores do conjunto são maiores que Q2 e a outra metade são menores). O Q1 corresponde à mediana dos valores menores a Q2 e Q3 à mediana dos valores maiores. A caixa corresponde a 50% dos valores mais frequentes do conjunto. Os limites inferior e superior (LI e LS) são calculados de acordo com as equações 1 e 2, e os valores discrepantes são todos os valores menores ao limite inferior ou superiores ao limite superior. Para o LI, quando é usado o menor valor do conjunto quando o resultado da equação aponta valores negativos, dado que não existem áreas negativas.

$$LI = Q1 - 1,5 \times (Q3 - Q1) = Q1 - 1,5 \times IQR \quad (1)$$

$$LS = Q3 + 1,5 \times (Q3 - Q1) = Q3 + 1,5 \times IQR \quad (2)$$

Note que, pela forma que o gráfico é construído, é garantido pelos menos 75% dos dados não serão classificados como valores discrepantes (Fig. 6).

Foram considerados como inclusões todos os grãos desses minerais que possuem 50% ou mais da sua borda associada unicamente a um mineral. Para cada mineral acessório,

e a partir desse primeiro filtro, foi feito um diagrama de caixa para cada mineral associado ao mineral acessório, com sua distribuição de tamanho.

5 RESULTADOS OBTIDOS

5.1. Descrição Petrográfica

As quatro amostras escolhidas e analisadas como representativas do granito Ibiúna (PD-01, PD-95, PD-506 e PD-526) também foram estudadas por Martins (2001) e Leite (2003). Martins (2001) apresentou a moda (quartzo, feldspato alcalino, plagioclásio e máficos) para as amostras PD01 e PD95; e também a descrição detalhada da mineralogia e textura para as quatro amostras. Leite (2003) não realizou a moda destas amostras, mas apresentou as características petrográficas para um grande conjunto de amostras de granito do Batólito Agudos Grandes, entre elas as quatro amostras de interesse.

Neste trabalho a petrografia das amostras foi revisitada e refeita, permitindo a identificação das fases minerais e seus aspectos e relações texturais, bem como a realização da moda mineral (% em volume) por campo visual e por contagem de pontos (somente da amostra PD-526).

Na Tabela 1 é apresentada a estimativa modal de campo visual obtida para as quatro amostras representativas do granito Ibiúna. Na Tabela 2 é apresentada uma síntese das principais características texturais destas amostras. As amostras são homogêneas, mas apresentam sinais de deformação (*e.g.*, extinção ondulante e formação de microgrãos de quartzo). De acordo com a estimativa modal, as quatro amostras podem ser classificadas como biotita-anfibólio monzogranitos. Nestas quatro amostras, os minerais acessórios são zircão, titanita, apatita e allanita; e ocorrem frequentemente associados (como inclusões ou nas bordas) com os minerais máficos (anfibólio e biotita) e magnetita, demonstrando a estreita relação dessas fases (Fig. 7; Fotos 1 a 8). A magnetita também é um mineral com frequentes hábitos euédricos, e ocorre como inclusões em biotita, anfibólio e plagioclásio. A titanita, frequentemente euédrica, é o principal mineral acessório, ou seja, aparece em maior volume, em todas as amostras, e alcança tamanhos de até 1,5 mm (Fig. 7; Fotos 1, 2, 5 e 8). Apenas os grãos maiores de titanita apresentam inclusões vermiformes de titano-hematita e ferro-ilmenita. A apatita também é um acessório frequente, e alcança dimensões de até 2,5 mm; ocorre frequentemente alongada e fraturada, em especial os grãos maiores. As dimensões dos grãos desses dois minerais variam entre as amostras, de grãos micrométricos a milimétricos; porém a titanita é sempre o mineral acessório mais frequente. O zircão é um acessório comum, porém forma grãos muito pequenos, de poucos micrometros a no máximo 200 micras, com halos pleocróicos bem desenvolvidos quando inclusos em biotita. O pequeno tamanho dos cristais de zircão dificulta a observação de seu hábito. Allanita, embora mais rara, também é um mineral acessório importante nestas rochas e sempre forma cristais

grandes, milimétricos, de até 3 mm. Os minerais félsicos, mesmo ocorrendo em maior volume, pouco se relacionam com os minerais acessórios; com exceção do zircão que ocorre incluso em quartzo e plagioclásio.

Tabela 1 - Estimativa visual da moda mineral dos granitos Ibiúna estudados neste trabalho.

Determinação visual das proporções minerais por amostra (%)				
Minerais	PD01	PD95	PD506	PD526
Quartzo	10	10	15	15
K-feldspato	25	19	22	18
Plagioclásio	22	21	28	22
Biotita	10	10	10	15
Hornblenda	20	25	20	25
Apatita	2	5	1	1
Titanita	1	5	2	2
Zircão	5	3	1	1
Allanita	1	0	0	0
Opacos	4	2	1	1
Total (%)	100 (%)	100 (%)	100 (%)	100 (%)

Tabela 2 - Síntese das descrições das características mineralógicas e texturais das amostras do granito Ibiúna estudadas neste trabalho e observadas ao microscópio petrográfico.

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS E TEXTURAIS					
MINERAIS FÉLSICOS				MINERAIS MÁFICOS	
Amostras	Quartzo	K-feldspato	Plagioclásio	Biotita	Hornblenda
PD01	Anédrico, intersticial, mas também vermicular quando em contato com plagioclásio; granulação fina-média. Contatos irregulares e extinção ondulante.	Subédrico, com pertitas, cristais centimétricos, formas alongadas e tabulares.	Subédrico, variando de 0,1 a 1,1 cm, sua maioria tabular. Formam mosaicos poliminerálicos juntamente com o qrtz e o k-feldsp.	Subédrica, como inclusões em sua foliação de zircão e titanita. Granulação variada média a grossa. Possui inclusões de Titanita, Apatita e Zircão.	Subédrica, não ocorre orientação preferencial, mostrando-se como agregados, inclusões de cristais de apatita, titanita e zircão são bastante comuns.
PD95					
PD506					
PD526					
MINERAIS ACESSÓRIOS					
Amostras	Apatita	Titanita	Zircão	Allanita	Magnetita
PD01	Euédrica, ocorre como inclusões na hornblenda e na biotita, cristais muito finos.	Euédrica, granulação média, presente na foliação da biotita, apresentando como agregados.	Euédrico, cristais muito finos, apresenta-se como inclusões na biotita e hornblenda.	Euédrica, granulação fina, com alguns cristais médios, poucos vistos estão presentes na foliação da hornblenda.	Normalmente associados aos minerais máficos, aparece como grãos idiomórficos, com contornos irregulares e cores tipicamente acinzentadas.
PD95					
PD506					
PD526					



Foto 1 – Fotomicrografia da amostra PD01 - ao centro titanita subédrica, com inclusões de opacos, associada ao anfibólio e biotita (nicóis cruzados).

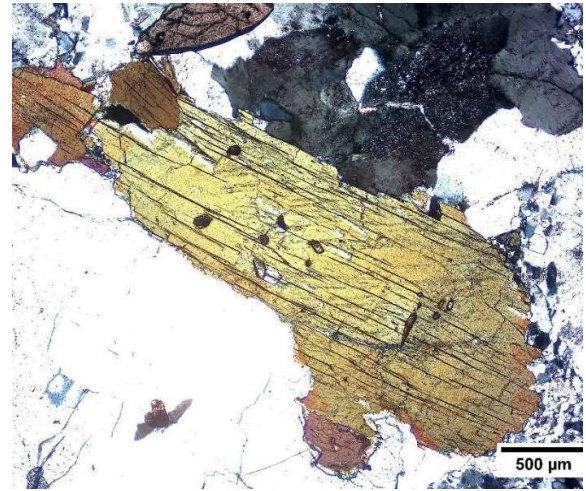


Foto 2 - Fotomicrografia da amostra PD01– anfibólio com inclusão de pequenos grãos de apatita (incolor) e zircão (relevo alto). No alto da foto temos um cristal euédrico de titanita em contato com biotita.



Foto 3 - Fotomicrografia da amostra PD95 – detalhe de um grão de anfibólio com diversas inclusões de apatita e zircão.



Foto 4 - Fotomicrografia da amostra PD95 – ao centro grãos euédricos de titanita; à direita anfibólio com inclusões de pequenos grãos de apatita e magnetita.



Foto 5 - Fotomicrografia da amostra PD506 – agregados de anfibólio e biotita; detalhe para os grãos euédricos alongados de grande dimensão (ao centro-superior) (nicóis cruzados).

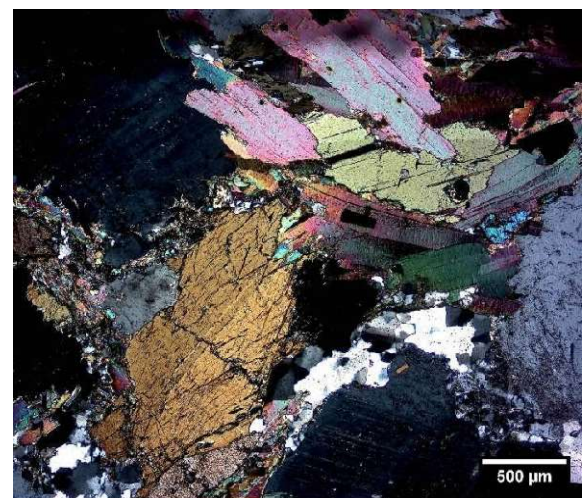


Foto 6 - Fotomicrografia da amostra PD506 – agregados de biotita e anfibólio; detalhe para os pequenos grãos de zircão inclusos em biotita (com halo pleocróico) (nicóis cruzados).

(Cont. Figura anterior)

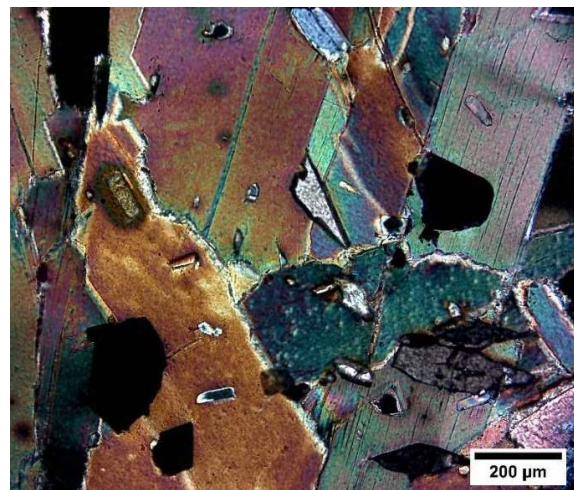


Foto 7 - Fotomicrografia da amostra PD526 – destaque para os diversos grãos de zircão inclusos na biotita, com halos pleocróicos bem marcados; na porção superior destaca-se para o grão de apatita também incluído na biotita (nicóis cruzados).

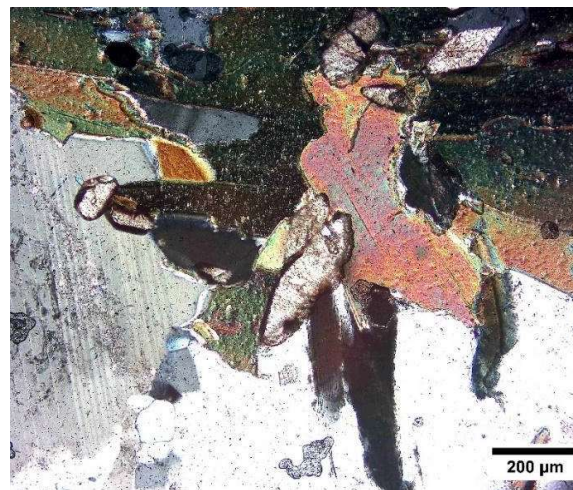


Foto 8 - Fotomicrografia da amostra PD526 – destaque para os grãos euédricos de titanita ao centro em associação com biotita (nicóis cruzados).

Figura 7 - Fotomicrografias (Fotos 1 a 8) das amostras do granito Ibiúna estudadas neste trabalho (PD-01, PD-95, PD506 e PD-526), com destaque para os minerais acessórios e sua relação textural com as fases majoritárias, em especial, os minerais máficos (biotita e anfibólio).

De acordo com a observação das relações texturais, a sequência de cristalização dos granitos estudados é a comumente estabelecida: (1) os minerais acessórios são precocemente cristalizados, pois ocorrem como inclusões nos demais minerais; no entanto, esses minerais também ocorrem nas bordas, em especial dos minerais máficos, indicando que sua cristalização se deu em um longo intervalo de tempo; (2) magnetita é uma fase bastante precoce, pois ocorre inclusa em diversas fases como, por exemplo, o anfibólio; (3) biotita ocorre como palhetas subédricas, mas está frequentemente associada às bordas da hornblenda; (4) feldspato alcalino também apresenta grãos com contornos euédricos, mas é comumente anédrico e, por vezes, intersticial; (5) quartzo é sempre anédrico e intersticial, indicando ser a última fase a se cristalizar.

Foi realizada a contagem de pontos para obtenção da moda mineral da amostra PD-526, escolhida para o detalhamento por MEV-EDS-MLA (Fig. 8). A moda mineral desta amostra mostrou que a estimativa visual (Tabela 1) superestimou a proporção de minerais máficos, que passou de 45 para 22%, mas confirmou que a titanita é o mineral acessório mais abundante (1,6% do total), sendo a apatita o segundo mais abundante (1,0% do total); já o zircão, fase acessória que apresenta os tamanhos mais diminutos, perfaz 0,2% do total dos minerais contados (Fig. 8)

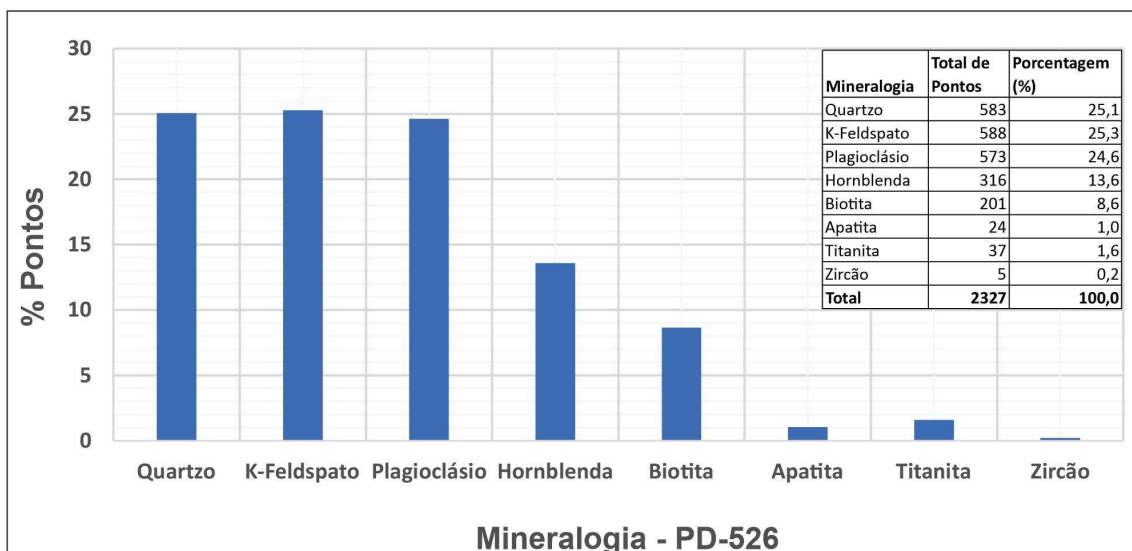


Figura 8 - Representação gráfica do percentual das fases minerais principais e acessórios (exceto os minerais opacos) da amostra PD-526, com base na contagem de pontos (n = 2327).

5.2. Análise quantitativa automatizada por MEV – MLA

A caracterização petrográfica convencional permitiu entender a forte relação entre as fases minerais acessórias e as máficas (anfibólio e biotita). No entanto, é difícil estabelecer esta correlação de forma quantitativa utilizando apenas a análise petrográfica convencional, uma vez que cristais muito diminutos, como no caso do zircão, são difíceis de serem reconhecidos. Por isso, a amostra PD-526 foi submetida a caracterização mineralógica por MEV-EDS, com obtenção de imagem BSE de alta resolução de lâmina inteira (Fig. 9), a fim de se melhor compreender a relação modal e textural entre as fases. Também foi feita a quantificação das fases acessórias por *MLA*, utilizando estas mesmas imagens, a fim de se estabelecer uma sequência de distribuição e cristalização envolvendo todas as fases minerais presentes na amostra.

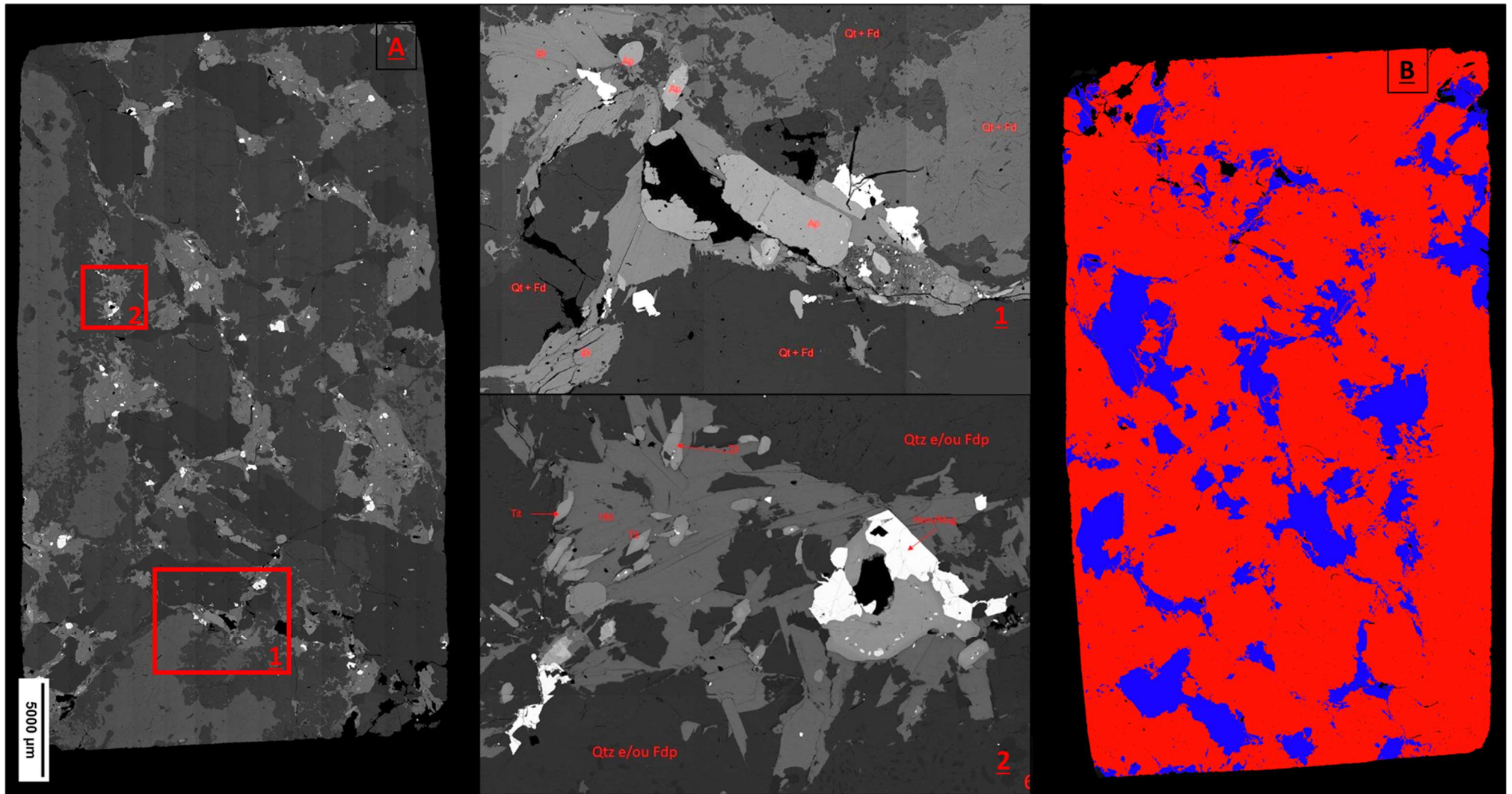


Figura 9 - Imagem de BSE (à esquerda) de lâmina inteira da amostra PD-526, imagem 1 e 2 ao centro com detalhes da mineralogia e imagem falsa cor (a direita), obtida a partir da imagem BSE, destacando a mineralogia máfica (azul) e félsica (vermelha).

Para otimização da sessão de MEV-EDS-MLA da amostra PD-526, foram obtidas imagens e dados envolvendo apenas a mineralogia acessória de interesse, guardadas as suas relações texturais com o entorno, para se estabelecer quais as fases hospedeiras ou em relação direta com esses minerais (Fig. 10).

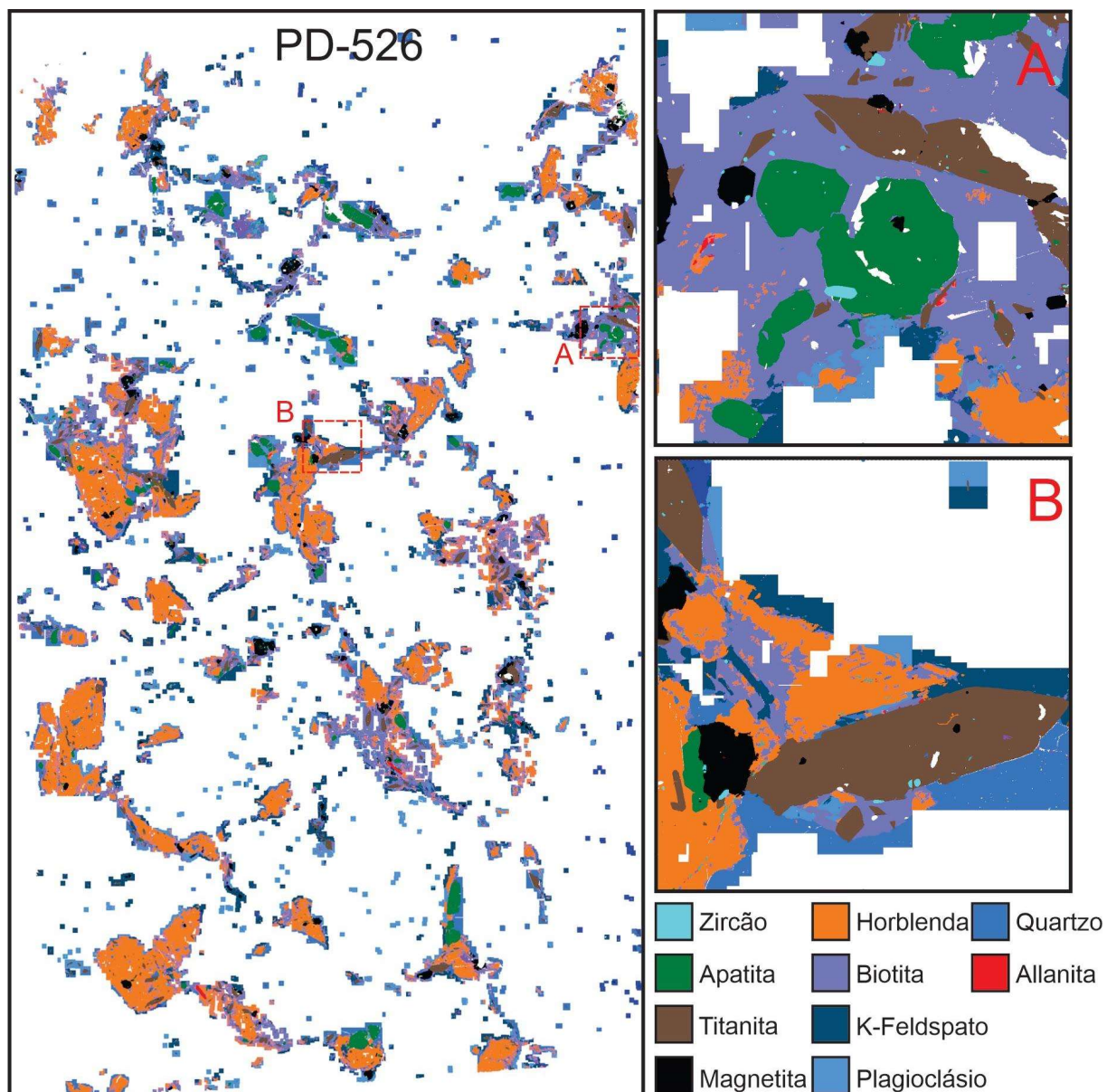


Figura 10 - Imagem BSE de lâmina inteira da amostra PD-526, com falsa cor e reconhecimento das fases minerais por análises EDS pontuais. As imagens da direita (A e B) são detalhes dos minerais acessórios de interesse. Note nos tamanhos a estreita relação dos minerais acessórios com os minerais máficos (biotita e anfibólio), e também, os diminutos cristais de zircão, que ocorrem como inclusões em todas as demais fases minerais.

As informações obtidas com uso do software *MLA* destacaram principalmente os tamanhos dos grãos de apatita, titanita e zircão, e a proporção de cristais de cada um destes minerais inclusos em outras fases minerais. Como já havia sido observado de forma qualitativa na análise petrográfica, titanita e apatita ocorrem associados principalmente com as fases

máficas (anfíbólio e biotita - superior a 50%; Fig. 11); sempre com maior destaque para a biotita; e entre as fases félsicas, quartzo e plagioclásio se relacionam com essas fases em igual proporção; porém a apatita é o acessório que mais se relaciona com estas fases (Fig. 11). No caso do zircão, as principais fases a ele associadas também são biotita e anfíbólio; no entanto, a magnetita também ocorre mais frequentemente associada a este mineral, em comparação com os demais minerais acessórios (Fig. 11). Entre as fases félsicas, o feldspato alcalino pouco se associa aos minerais acessórios.

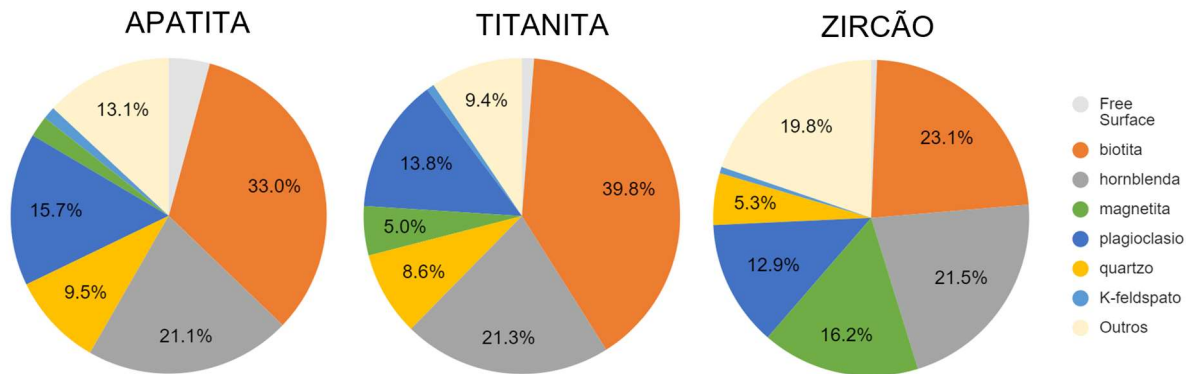


Figura 11 – Gráfico de pizza de proporção de associação dos minerais acessórios com as demais fases minerais (amostra PD-526). Observação: *outros* estão relacionados, em especial, com as demais fases acessórias.

Na imagem BSE-EDS de lâmina inteira, somente com os minerais acessórios de interesse, é possível observar a distribuição homogênea dos grãos na área total da lâmina, mas com clara associação e concentração das três fases acessórias (Fig. 12). A proporção modal (% de área) dos minerais acessórios na área total da lâmina foi de 2,16, sendo: apatita (0,91), titanita (1,21) e zircão (0,03).

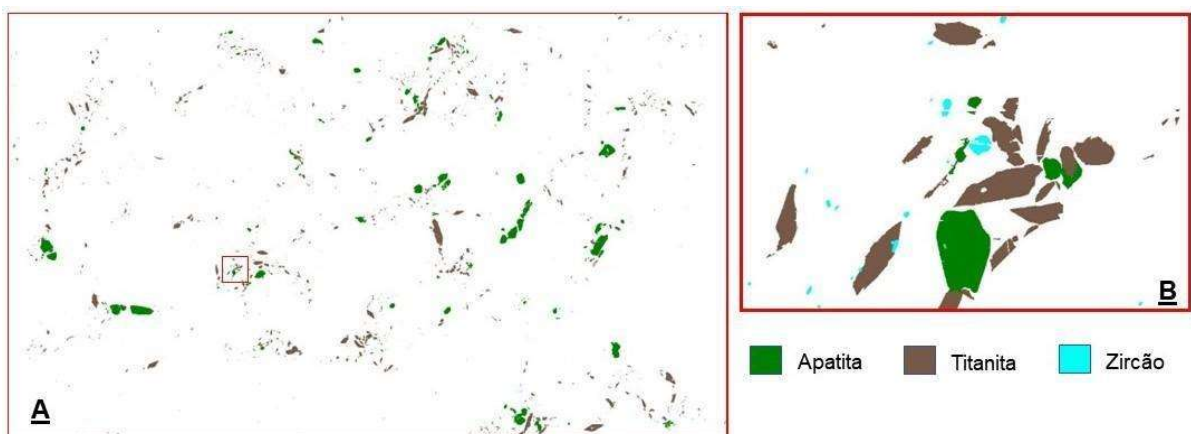


Figura 12 - Imagem gerada a partir das da imagem de MEV e dados EDS pontuais, destacando a mineralogia acessória (A), e detalhe (à direita) de uma fração do campo visual da lâmina inteira (quadrado vermelho) destacando os minerais acessórios apatita, titanita e zircão (B).

Na Figura 13 é possível observar os grãos dos minerais acessórios de interesse individualizados e organizados por tamanho (relação largura e comprimento), num total de 5.438 grãos. Titanita apresenta o maior número de grãos individualizados (2968),

majoritariamente euédricos; já a apatita apresenta pelo menos duas populações de apatita, com uma, configurando finas agulhas de alguns micras, frequentemente euédricas e associadas às fases félsicas, e outra de grãos bem maiores subédricos e fraturados associados aos aglomerados de minerais máficos. O zircão é o acessório de menor volume, e ocorre como grãos muito finos euédricos a subédricos.

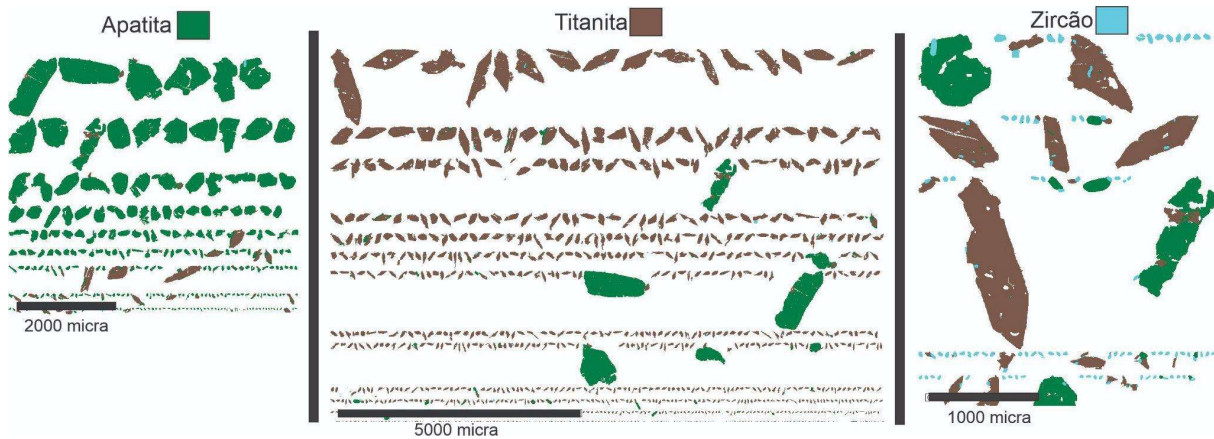


Figura 13 – Grãos de apatita, titanita e zircão separados e organizados por tamanho utilizando o *MLA*. Note: (1) a maior quantidade de grãos de titanita, majoritariamente euédricos; (2) os grandes grãos de apatita, subédricos, quase sempre fraturados; e (3) os pequenos tamanhos dos grãos de zircão euédricos a subédricos. Observação: na individualização automática dos grãos, alguns não puderam ser separados, devido à estreita relação de contato entre eles.

5.3. Análise estatística da distribuição dos minerais acessórios por tamanho dos grãos

No gráfico de distribuição de tamanho dos grãos, é possível observar que o zircão se concentra em tamanhos entre 10 e 100 μ m (Fig. 14). Já a apatita e a titanita têm uma distribuição de tamanhos dos grãos aproximadamente dentro do mesmo intervalo, de 10 a 1000 μ m, com predominância de cristais muito maiores que 100 μ m; sendo que a apatita apresenta os maiores grãos, podendo alcançar tamanhos de quase 2000 μ m.

Na Figura 15 é apresentada a análise estatística com base na densidade de probabilidade da distribuição dos grãos de interesse (apatita, titanita e zircão) por tamanho e posição textural (fase na qual o grão está completo ou parcialmente incluído; sendo aqui considerado apenas grãos com mais de 50% de superfície de contato com o mineral que o hospeda (ver item 4.3.2). A distribuição de tamanhos utilizou o dado fornecido pelo *MLA* da área de cada grão (em micra ao quadrado) para confecção de diagramas de caixa (*Box Plot*; Fig. 15).

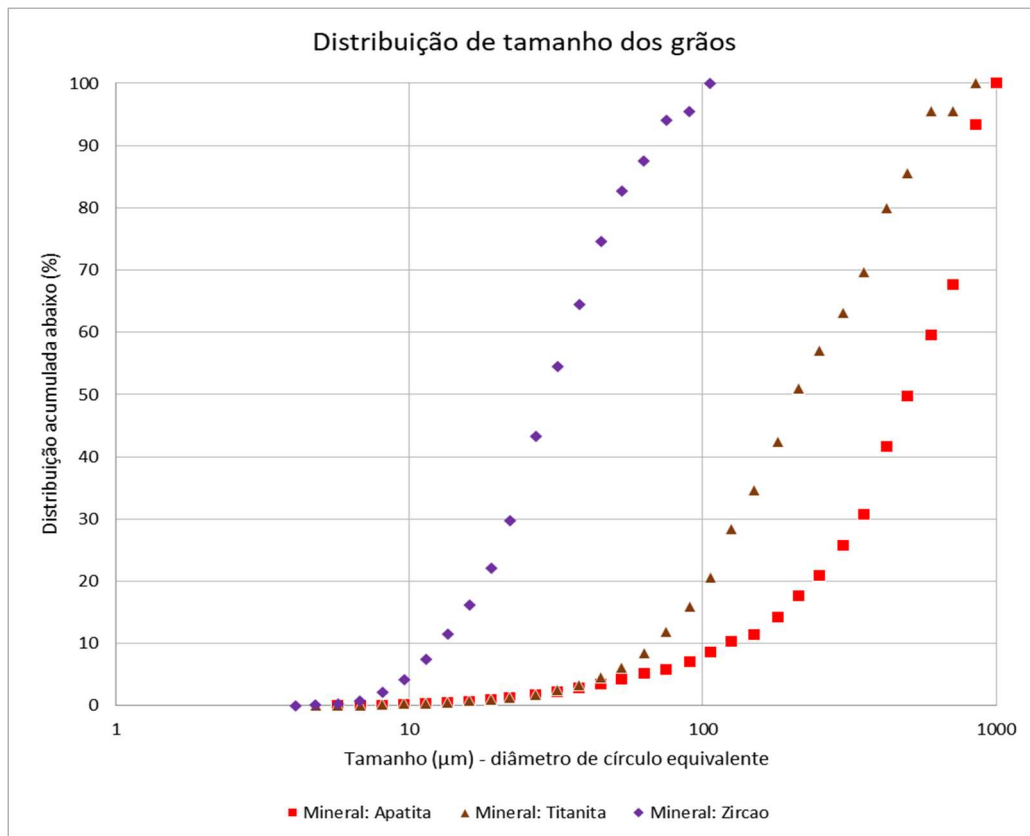


Figura 14 - Gráfico distribuição de tamanhos para os minerais, Apatita, Titanita e Zircão. A curva de distribuição acumulada abaixo mostra distribuição de tamanho mais parecida para Apatita e Titanita, enquanto para o Zircão é mais restrita.

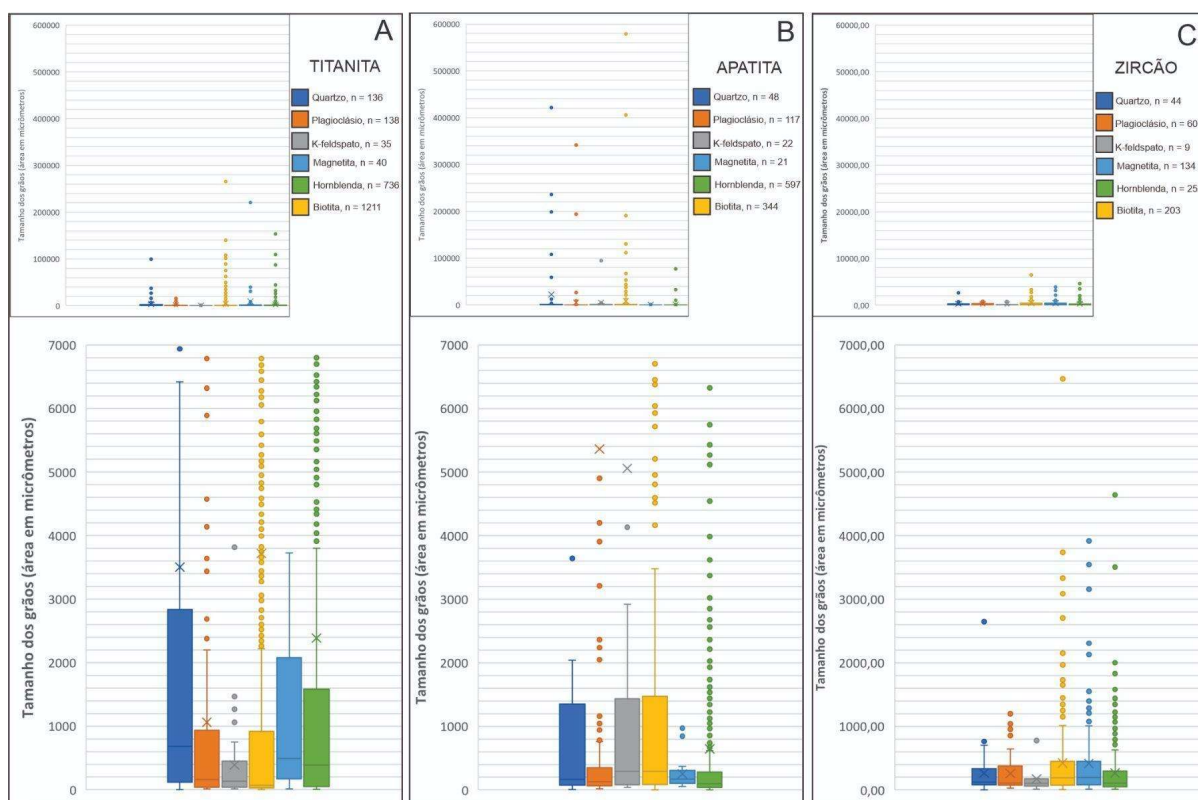


Figura 15 – Gráficos de caixa (*Box Plot*) de proporção dos tamanhos dos grãos de Titanita (A), Apatita (B) e Zircão (C) e sua relação textural - distribuídos por fases minerais hospedeiras. Nos diagramas foram considerados somente grãos com mais de 50% de superfície de contato com a fase hospedeira. Os tamanhos dos grãos são dados em micrômetros ao quadrado. Na porção superior de cada figura temos o diagrama de distribuição geral, escala de 0 a 60.000 (micra ao quadrado); e o diagrama maior representa um destaque do diagrama anterior, escala 0 a 7.000 (micra ao quadrado). Neste diagrama maior, as caixas representam 50% dos dados, as barras verticais representam 75% dos dados e os demais pontos representam valores discrepantes (grãos muito grandes, mas em menor número).

É importante destacar que o critério de considerar os grãos dos minerais acessórios com mais de 50% de superfície de contato com outro mineral, como sendo uma condição de que esse o hospeda, não é isento de erro; uma vez que, frequentemente, grãos muito grandes não estão inclusos em outras fases, mas apenas em contato com elas. Esta observação é facilmente conferida pela análise petrográfica. Porém, ao longo do texto, será utilizada a expressão *incluso*, ou *incluído*, para quando mais de 50% da superfície do grão acessório estiver em contato com outra fase mineral. Abaixo seguem as considerações para cada um dos minerais acessórios em relação à distribuição de tamanho por fase mineral hospedeira, sendo considerados os dados não discrepantes.

5.3.1. Titanita

De acordo com o método descrito anteriormente, foram consideradas 2296 grãos de titanita (em média, com aprox. menos de 15% de grãos com tamanhos discrepantes), sendo: 35 inclusos no feldspato potássico, 40 na magnetita, 136 no quartzo, 138 no plagioclásio, 736 na hornblenda e 1211 na biotita. Os parâmetros dos diagramas de caixa para a titanita estão na Tabela 3. No diagrama *box* da Figura 15A podemos observar que os grãos de titanita

associados ao quartzo ocorrem em tamanhos de até $\sim 6700 \mu\text{m}^2$, com 50% dos grãos entre $\sim 100 \mu\text{m}^2$ e $2700 \mu\text{m}^2$. As inclusões associadas à hornblenda se apresentam em tamanhos de até $\sim 3800 \mu\text{m}^2$, com 50% dos grãos entre $\sim 100 \mu\text{m}^2$ e $\sim 2600 \mu\text{m}^2$. Enquanto as inclusões em magnetita se apresentam em tamanhos de até $\sim 4800 \mu\text{m}^2$, com 50% dos grãos entre $\sim 100 \mu\text{m}^2$ e $\sim 2000 \mu\text{m}^2$. Já as inclusões de titanita associadas ao plagioclásio e biotita estão mais restritas a tamanhos menores (75% dos grãos abaixo de $\sim 2300 \mu\text{m}^2$). Já o feldspato alcalino, além de ter poucas inclusões de titanita, apresenta inclusões restritas à tamanhos menores que $1000 \mu\text{m}^2$. Resumidamente, a titanita ocorre como grãos maiores quando associadas ao quartzo, magnetita e hornblenda, porém cabe destacar que há três vezes mais grãos de titanita inclusos (ou com grande área de contato) com o quartzo do que magnetita; e também há cinco vezes mais inclusões de titanita na hornblenda do que no quartzo. Além disso, embora as inclusões de titanita na biotita sejam menores, estas inclusões são duas vezes mais comuns do que as inclusões de titanita na hornblenda.

Tabela 3 - Análise estatística da relação textural dos grãos de titanita com as fases hospedeiras (grãos nos quais estão parcialmente ou totalmente inclusos; ver item 4.3.2 para maiores informações).

Minerais	Grãos	LI (calc)	LI (min)	Q1	Q2	Q3	LS	# outliers	% outliers
Quartzo	136	-3866,7	3,4	118,7	683,5	2775,7	6761,1	13	9,56
Plagioclásio	138	-1293,7	13,6	38,2	159,4	926,1	2258,0	16	11,59
K-feldspato	35	-511,4	13,6	40,7	135,7	408,8	960,8	5	14,29
Biotita	1211	-1295,8	3,4	27,1	71,2	909,1	2232,1	239	19,74
Magnetita	40	-2592,9	13,6	184,0	491,9	2035,3	4812,3	6	15,00
Hornblenda	736	-2238,9	6,8	50,9	388,4	1577,4	3867,1	96	13,04

5.3.2. Apatita

Para o caso da apatita foram considerados 1149 grãos (em média, com aprox. menos de 15% de grãos com tamanhos discrepantes), sendo: 21 inclusos na magnetita, 22 no feldspato potássico, 48 no quartzo, 117 no plagioclásio, 344 na biotita e 597 na hornblenda. Os parâmetros dos diagramas de caixa para a apatita estão na Tabela 4. No diagrama *box* da Figura 15B podemos observar que as inclusões associadas à biotita ocorrem em tamanhos de até $\sim 3500 \mu\text{m}^2$, com 50% dos grãos entre $\sim 100 \mu\text{m}^2$ e $1500 \mu\text{m}^2$; enquanto as inclusões associadas ao plagioclásio e a hornblenda estão mais restritas a tamanhos menores (75% dos grãos abaixo de $\sim 800 \mu\text{m}^2$). Já as inclusões em magnetita apresentam 50% dos grãos entre $\sim 100 \mu\text{m}^2$ e $300 \mu\text{m}^2$; e as inclusões associadas ao feldspato potássico ocorrem em tamanhos de até $\sim 3000 \mu\text{m}^2$, com 50% dos grãos entre $\sim 100 \mu\text{m}^2$ e $\sim 1200 \mu\text{m}^2$. Por fim, as inclusões associadas ao quartzo são de até $\sim 2600 \mu\text{m}^2$, com 50% dos grãos entre $\sim 100 \mu\text{m}^2$

e 1100 μm^2 . Em resumo, os grãos de apatita ocorrem como inclusões maiores no quartzo, feldspato potássico e biotita; porém cabe destacar que há duas vezes mais grãos de apatita inclusos no quartzo do que no feldspato potássico; e sete vezes mais inclusões de apatita na biotita do que no quartzo. Além disso, embora as inclusões de apatita na hornblenda tendam ser menores (75% dos grãos abaixo de 600 μm^2), estas inclusões são duas vezes mais comuns do que as inclusões de apatita na biotita.

Tabela 4 - Análise estatística da relação textural dos grãos de apatita com as fases hospedeiras (grãos nos quais estão parcialmente ou totalmente inclusos; ver item 4.3.2 para maiores informações).

Minerais	Grãos	LI (calc)*	LI (min)*	Q1	Q2	Q3	LS	# outliers	% outliers
Quartzo	48	-1438,3	10,2	78,0	166,2	1088,9	2605,2	8	16,67
Plagioclásio	117	-354,5	20,4	67,8	128,9	349,4	771,7	18	15,38
K-feldspato	22	-1674,9	37,3	90,7	291,7	1267,8	3033,5	2	9,09
Biotita	344	-1938,2	3,4	90,7	291,7	1443,4	3472,4	53	15,41
Magnetita	21	-161,1	54,3	118,7	173,0	305,3	585,2	2	9,52
Hornblenda	597	-320,6	3,4	40,7	95,0	281,6	642,8	74	12,40

5.3.3. Zircão

Para a análise do zircão foram considerados 702 grãos (em média, com aprox. menos de 10% de grãos com tamanhos discrepantes), sendo: 9 inclusos no feldspato potássico, 44 no quartzo, 60 no plagioclásio, 134 na magnetita, 203 na biotita e 252 na hornblenda. Os parâmetros dos diagramas de caixa para a apatita estão na Tabela 5. No diagrama *box* da Figura 15C é possível observar que as inclusões de apatita associadas ao feldspato potássico são as menores, com mais de 75% dos grãos de zircão restritos a tamanhos abaixo de $\sim 340 \mu\text{m}^2$. Enquanto as inclusões no quartzo, no plagioclásio e na hornblenda aparecem restritas a tamanhos intermediários (75% dos grãos abaixo de $\sim 750 \mu\text{m}^2$). Já as inclusões associadas à magnetita e biotita ocorrem em tamanhos de até $\sim 1000 \mu\text{m}^2$, com 50% dos grãos entre $\sim 80 \mu\text{m}^2$ e $\sim 450 \mu\text{m}^2$. Resumidamente, os grãos de zircão ocorrem como inclusões maiores na biotita e na magnetita, porém cabe destacar que há 1,5 vezes mais grãos de zircão inclusos na biotita do que magnetita. No entanto, em comparação com a titanita e apatita, o zircão ocorre mais frequentemente associado à magnetita. Embora as inclusões de zircão na hornblenda sejam menores (75% dos grãos abaixo de $\sim 670 \mu\text{m}^2$), estas inclusões são mais comuns do que as inclusões do zircão na biotita.

Tabela 5 - Estatística da relação textural dos grãos de zircão com as fases hospedeiras (grãos nos quais estão parcialmente ou totalmente inclusos; ver item 4.3.2 para maiores informações).

Minerais	Grãos	LI (calc)	LI (min)	Q1	Q2	Q3	LS	# outliers	% outliers
Quartzo	44	-280,7	3,4	80,6	122,1	321,4	682,7	4	9,09
Plagioclásio	60	-319,3	27,1	81,4	110,2	348,6	749,3	5	8,33
K-feldspato	9	-98,4	13,6	64,5	101,8	173,0	335,8	1	11,11
Biotita	203	-485,1	6,8	74,6	193,4	447,8	1007,5	20	9,85
Magnetita	134	-468,1	13,6	81,4	196,7	447,8	997,3	15	11,19
Hornblenda	252	-316,7	13,6	50,9	105,2	296,0	663,6	22	8,73

6 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

É importante lembrar que a caracterização mineralógica e textural de uma rocha fomenta discussões sobre as mudanças composicionais dos magmas e das rochas em resposta aos processos de cristalização fracionada, mistura de magmas e deformação, entre outros. É também importante destacar que a cristalização em estágios iniciais permite a formação de grãos de formatos mais euédricos, e são as que refletem quais compostos estavam em sobressaturação no magma, promovendo sua cristalização precocemente, sendo esta acompanhada pelas mudanças no fundido (Bowen, 1912). E ainda de acordo com o mesmo autor, os minerais que cristalizam nos estágios finais apresentam hábitos mais anédricos, pois há menos espaço disponível para seu crescimento, e tendem assim a representar uma composição residual dos magmas.

De modo geral, a análise petrográfica convencional da amostra PD-526 permitiu a classificação do granito como sendo um biotita-hornblenda monzogranito; sendo uma rocha de matriz de granulação média-grossa, textura porfirítica, com megacristais tabulares de até 4 cm, típico representante do granito Ibiúna. De acordo com a análise textural da seção delgada, a sequência de cristalização se iniciou com a cristalização dos minerais acessórios e posteriormente com os minerais máficos, anfibólio e biotita; e na sequência ocorreu a cristalização do plagioclásio, feldspato alcalino e quartzo, nesta ordem. O quartzo foi o último mineral a se cristalizar, ocupando os interstícios. É importante lembrar que a amostra apresenta uma textura porfirítica de granulação média-grossa, e a confecção da seção delgada analisada privilegiou a área de matriz. Desse modo, o estabelecimento da relação dos minerais acessórios com o feldspato alcalino não pode ser adequadamente estabelecida.

Os minerais acessórios, em especial os de tamanho reduzido, possuem hábitos euédricos, indicando cristalização precoce, no início do resfriamento do magma, sob altas temperaturas, com saturação já no início da cristalização em P, Ti e Zr. Os tamanhos pequenos dos grãos que ocorrem como inclusão, indicam que logo no início da cristalização, a nucleação desses minerais foi favorecida pela supersaturação, em detrimento do crescimento; sendo que nos mesmos sítios de sua formação, houve favorecimento da cristalização do anfibólio e biotita, fases hospedeiras majoritárias.

Dentre os minerais acessórios, a titanita euédrica é o mais abundante. Os cristais maiores de titanita apresentam frequentes inclusões vermiformes de titano-hematita e ferro-ilmenita. Estas texturas indicam que esses grãos maiores de titanita podem ter sido formados às expensas da ilmenita (ver reação abaixo), que indicaria o aumento gradativo da fugacidade de oxigênio dos magmas no curso de sua cristalização. E neste mesmo processo, durante a cristalização desses magmas graníticos cálcio-alcálicos, temo o exemplo do piroxênio também se desestabiliza (não se aplica para este estudo), gerando anfibólio; sendo que

algumas texturas observadas favorecem essa interpretação (e.g., quartzo vermiforme, com auréola da magnetita, nos núcleos de alguns grãos de anfibólio). Todas as texturas acima descritas indicam a seguinte reação: hedenbergita + ilmenita + O₂ = titanita + magnetita + quartzo, e também a formação do anfibólio às expensas do piroxênio (Wones, 1989). Esta seria uma das prováveis razões para que pequenos cristais de zircão estejam presentes como inclusões frequentes no anfibólio, pois o anfibólio em sua formação não incorpora tanto Zr quanto o piroxênio; e, desse modo, o excesso desses elementos no sítio da reação acima citada favorece a saturação local desses elementos e a consequente cristalização de zircão. A pouca variação no tamanho dos grãos de zircão, sempre muito pequenos, e a sua distribuição aleatória, indica que sua cristalização é favorecida pela saturação local de zircônio em virtude da lenta difusão deste elemento na estrutura dos demais minerais (e.g., Clarke *et al.*, 2022). O zircão é a fase que mais ocorre como inclusão em magnetita, mineral que também apresenta características de cristalização precoce, como contornos retilíneos e ocorrência como grãos inclusos nos minerais máficos. A formação da titanita parece então ser favorecida pelo aumento da fugacidade de oxigênio do magma ao longo da cristalização do granito, que promove desestabilização da ilmenita, liberando titânio, que é incorporado principalmente na estrutura da titanita, e, também, da biotita; sendo que ambos os minerais ocorrem frequentemente associados (Wones, 1989).

Já a apatita, embora também esteja mais frequentemente associada com as fases máficas, entre os acessórios, é o que mais se relaciona com os feldspatos, em especial, o plagioclásio, em geral com os grãos menores e euédricos. Isto pode ser explicado uma vez que os núcleos críticos são formados, o seu aumento de tamanho reduz rapidamente o grau de supersaturação no magma, passando a favorecer o crescimento dos grãos ainda nos estágios iniciais de cristalização, o que explica a população de grãos de grandes dimensões deste mineral (Suzuki *et al.*, 1992).

A análise modal por contagem de pontos realizada por petrografia convencional da amostra PD-526 mostrou resultado similar ao obtido pelo método automatizado BSE-EDS-*MLA*; mostrando que um trabalho cuidadoso do analista permite obter dados quantitativos confiáveis. No entanto, para além da moda, dados estatísticos relevantes de distribuição dos grãos só puderam ser obtidos pelo método automatizado (*MLA*). Os dados obtidos por *MLA* mostraram a forte relação entre os minerais acessórios e os minerais máficos; também mostram uma tendência de os minerais acessórios ocorrerem em tamanhos pequenos, de poucas dezenas a poucas centenas de micra. Existem muito mais minerais acessórios em tamanhos pequenos associados aos minerais máficos do que nos minerais félsicos. No caso, os grãos maiores estão muito mais associados às bordas desses minerais félsicos do que propriamente inclusos nestas fases. Diferentemente do observado por Clarke *et al.* (2022), não foi possível estabelecer uma relação direta entre a área de contato e o tamanho dos

grãos. Apatita, titanita e zircão têm seus cristais menores ocorrendo como inclusões em todos os minerais principais, sem preferência de borda ou núcleo, porém com maior preferência para os minerais máficos (anfíbólio e biotita), com destaque para a biotita. Já os cristais maiores de titanita e apatita ocorrem principalmente associados às bordas destes últimos grãos, indicando cristalização posterior ou concomitante. Os dados obtidos permitem concluir que os estágios iniciais de cristalização do magma foram dominados pela saturação em apatita, zircão e titanita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bea, F., 1996, Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of Petrology*, 37(3), p. 521-552.
- Belousova, E.A., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Fisher, N.I., 2002. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(5): 602-622
- Bowen, N.L. 1912. The order of crystallization in igneous rocks. *The Journal of Geology*, 20(5), p.457-468.
- Campanha, G.A.D.C., Faleiros, F.M., Cawood, P.A., Cabrita, D.I.G., Ribeiro, B.V., Basei, M.A.S., 2019, The Tonian Embu complex in the Ribeira Belt (Brazil): revision, depositional age and setting in Rodinia and West Gondwana: *Precambrian Research*, 320, p. 31-45.
- Campos Neto. M.C., 2000, Orogenic Systems from Southwestern Gondwana: an Approach to Brasiliano-Pan African Cycle and Orogenic Collage in Southeastern Brazil. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho. A., Campos, D.A. (Eds.): *Tectonic Evolution of South American*. In: XXXI International Geological Congress. Rio de Janeiro. Brazil, p. 335-365.
- Chappell, B.W., 1974, Two contrasting granite types: *Pacif. Geol.*, 8, p. 173-174.
- Cherniak, D. J. Watson, E.B., 2001, Pb diffusion in zircon: *Chemical Geology*, 172(1-2), p. 5-24.
- Chu, M. F., Wang, K. L., Griffin, W. L., Chung, S. L., O'Reilly, S. Y., Pearson, N. J., Iizuka, Y., 2009, Apatite Composition: Tracing Petrogenetic Processes in Trans Himalayan Granitoids: *Journal of Petrology*, 50(10), p. 1829–1855.
- Clarke, D.B. 1992. *Granitoid Rocks*. Springer, London. 284p.

- Clarke, D.B., Renno, A.D., Hamilton, D.C., Gilbricht, S., Bachmann, K., 2022, The spatial association of accessory minerals with biotite in granitic rocks from the South Mountain Batholith, Nova Scotia, Canada. *Geosphere*, 18(1), pp.1-18.
- Clemens, J.D., Stevens, G. 2012. What controls chemical variation in granitic magmas? *Lithos*, 134, p.317-329.
- Contessotto, R., 2017, Classificação de domínios mineralógicos e caracterização de minérios de níquel da mina de Santa Ri-a - BA, em apoio à geometalurgia [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Costa, Fernanda Rodrigues Torres Da., 2016, Microscopia Eletrônica de Varredura: Potencialidades e aplicações. [Monografia Bacharelado em Química]: Maranhão, Universidade Federal do Maranhão.
- Davis, D. W., Krogh, T. E., & Williams, I. S. (2003). Historical development of zircon geochronology. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 53(1), 145-181.
- Egydio-Silva, M., Vauchez, A., Fossen, H., Cavalcante, G. C. G., & Xavier, B. C. (2018). Connecting the Araçuaí and Ribeira belts (SE–Brazil): Progressive transition from contractional to transpressive strain regime during the brasiliano orogeny. *Journal of South American Earth Sciences*, 86, p.127-139.
- Faleiros, F.M., da Cruz Campanha, G.A., Martins, L., Vlach, S.R.F. and Vasconcelos, P.M., 2011, Ediacaran high-pressure collision metamorphism and tectonics of southern Ribeira Belt (SE Brazil): evidence for terrane accretion and dispersion during Gondwana assembly: *Precambrian Research*, 189(3-4), p. 263-291.
- Fandrich, R., Gu, Y., Burrows, D., & Moeller, K. (2007). Modern SEM-based mineral liberation analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 84(1-4), p. 310-320.
- Folk, R.L. 1965. Henry Clifton Sorby (1826–1908), the Founder Of Petrography, *Journal of Geological Education*, 13:2, p. 43-47.
- Goldstein, Joseph I., *et al.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer, 2017.
- Gu, Y. (2003). Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis an introduction to JKMRC/FEI mineral liberation analyser. *J. Miner. Mater. Charact. Eng*, 2(1), 33-41.
- Guimarães, G.B., 2000, As rochas granitóides do complexo granítico Cunhaporanga, PR: aspectos geológicos, geofísicos, geoquímicos e mineralógicos [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 213 p.

- Harrison, T.M., Watson, E.B., 1984, The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7), p. 1467-1477.
- Heilbron, M., Pedrosa-Soares, A.C., Campos Neto, M.D.C., Silva, L.D., Trouw, R.A.J., Janasi, V.A., 2004, Província Mantiqueira, *In Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, p. 203-235.
- Henrique-Pinto, R., de Assis Janasi, V. and da Cruz Campanha, G.A., 2018, U-Pb dating, Lu-Hf isotope systematics and chemistry of zircon from the Morro do Polvilho meta-trachyte: constraints on sources of magmatism and on the depositional age of the São Roque Group: *Geologia USP. Série Científica*, 18(2), p. 45-56.
- Janasi, V.A., Leite, R.J., Van Schmus, W.R., 2001, U-Pb chronostratigraphy of the granitic magmatism in the Agudos Grandes Batholith (west of Sao Paulo, Brazil) —implications for the evolution of the Ribeira Belt: *Journal of South American Earth Sciences*, 14(4), p. 363-376.
- Janasi, V.A., Ulbrich, H.H., 1991, Late Proterozoic granitoid magmatism in the state of São Paulo, southeastern Brazil: *Precambrian Research*, 51(1-4), p. 351-374.
- Klauss, P., 2003, Estudo da Obtenção de Imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectros na Microanálise por Energia Dispersiva. [Monografia Bacharelado em Química]: Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina.
- Klein, C., Dutrow, B., 2009, Manual de ciência dos minerais. Bookman Editora.
- Leite, R.J., 2003, Petrogênese e geocronologia U-Pb do magmatismo granítico tardi a pós-orogênico no batólito Agudos Grandes (SP) [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.
- Martins, L., 2001, Condições de cristalização de granitos sin- e tardi-orogênico da porção central do batólito agudos grandes, SP, com base em geoquímica de minerais e rochas [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 127 p.
- Nery, G. P., 2016, Caracterização tecnológica de minérios auríferos por análise automatizada de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Pearce, J.A., Harris, N.B., Tindle, A.G., 1984, Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks: *Journal of Petrology*, 25(4), p. 956-983.
- Philpotts, A.R., Ague, J.J. 2009. Principles of igneous and metamorphic petrology (2nd ed.). Cambridge, UK: Cambridge University Press, p. 139–143.

- Prazeres Filho, H.J., Harara, O.M., Basei, M.A.S., Passarelli, C.R., Siga Jr, O., 2003, Litoquímica, geocronologia U-Pb e geologia isotópica (Sr-Nd-Pb) das rochas graníticas dos batólitos Cunhaporanga e Três Córregos na porção sul do Cinturão Ribeira, Estado do Paraná: Geologia USP. Série Científica, 3, p. 51-70.
- Reed, S.J.B., 2005. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge University Press.
- Schulz, B., Sandmann, D., & Gilbricht, S. (2020). SEM-based automated mineralogy and its application in geo-and material sciences. *Minerals*, 10(11), 1004.
- Sindern, S., Meyer, F.M., 2016, Automated quantitative rare earth elements mineralogy by scanning electron microscopy: *Physical Sciences Reviews*, 1(9), p. 1-10.
- Suzuki, K., Adachi, M., Yamamoto, K. and Nakai, Y. 1992. Intra-grain distribution of REE and crystallization sequence of accessory minerals in the Cretaceous Busetsu Granite at Okazaki, central Japan. *Geochemical Journal*, 26(6), p.383-394.
- Streckeisen, A., 1976, To each plutonic rock its proper name. *Earth Science Reviews*, 12(1), p. 1-33.
- Sylvester, P.J. 2012. Use of the mineral liberation analyzer (MLA) for mineralogical studies of sediments and sedimentary rocks. *Mineralogical Association of Canada Short Course*, 42, pp.1-16.
- Uliana, D., 2009, Caracterização tecnológica do minério de fosfato do complexo alcalino de Salitre, MG – área Fosfertil [Dissertação de Mestrado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Virmond, A. L., 2016, Análise Textural, Química, Geocronológica e isotopia de Hf de Zircão: Implicações na Evolução do Granito Nazaré Paulista (SP) [Monografia Bacharelado em Geologia]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.
- Watson, E. B., Wark, D. A., & Thomas, J. B. (2006). Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151(4), 413-433.
- Watson, E.B., Harrison, T.M., 1983, Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth and Planetary Science Letters*, 64(2), p. 295-304.
- Wones, D.R. 1989. Significance of the assemblage titanite + magnetite + quartz in granitic rocks. *Am. Mineral.*, 74: p. 744-749.
- Zanchetta, Liz de Mello., 2021, Efeito do teor de filer calcário na microestrutura de materiais cimentícios: uma análise multiescala [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica Universidade de São Paulo.