

Homenagem ao Professor Doutor Manuel Maria Godinho

# L.J.P.F. NEVES, A.J.S.C. PEREIRA, C.S.R. Gomes, L.C.G. PEREIRA, A.O. TAVARES

Imprensa da Universidade de coimbra Coimbra University Press Homenagem ao Professor Manuel Maria Godinho

## Ortognaisse Serra da Cangalha: Interface entre Mapeamento Geológico, Petrografia e Geoquímica

Pedro Douglas da Silva<sup>1</sup>; Júlio Cézar Mendes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Geólogo pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Pós – Graduando pela Universidade de Coimbra (UC), em Engenharia Geológica e de Minas, Departamento de Ciências da Terra. pedrosalguod@ig.com.br
<sup>2</sup>Geólogo, D Sc. Docente da Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras-chave: Faixa Ribeira, Ortognaisses, Geoquímica

#### Resumo

A área de mapeamento deste trabalho situa-se no limite dos estados do Rio de Janeiro e do Espírito Santo, entre os municípios de São José do Calçado e Guaçuí, onde foram definidas quatro unidades de mapeamento: hornblenda-biotita ortognaisse, granada-biotita paragnaisse, granulito e charnockito. O objeto do presente artigo é a caracterização petrográfica e geoquímica do hornblenda-biotita ortognaisse, denominado Ortognaisse Serra da Cangalha. O Ortognaisse Serra da Cangalha tem composição monzogranítica e heterogeneidade textural relacionada à intensidade de deformação imposta às amostras estudadas. A composição mineralógica observada é constituída por quartzo, ortoclásio pertítico, plagioclásio, biotita e hornblenda (essenciais), Cpx (augita), opacos, titanita, zircão, apatita (acessórios) e muscovita, calcita e clorita (secundários). Análises químicas por FRX realizadas em amostras do Ortognaisse Serra da Cangalha evidenciam para esse corpo uma assinatura Cálcio-alcalina de alto K, com tendência fortemente metaluminosa a fracamente peraluminosa. O diagrama TAS revela que as amostras se posicionam próximo ao limite dos campos subalcalino e alcalino, com composições variando de granodioríticas a graníticas/sieníticas, evidenciando o enriquecimento em álcalis da sequência. São importantes os elevados teores de K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O e valores de Ba maiores que 1000 ppm. Uma das amostras de ortognaisse revela concentrações muito inferiores de K<sub>2</sub>O e Ba e maiores teores de Na<sub>2</sub>O e CaO, indicando não ser parte da seguência, podendo estar associada a outra suíte. Desta forma, a geoquímica delimita distintos ortognaisses e o granulito.

#### Key-words: Central Ribeira belt, Orthogneiss, Geochemistry

#### Abstract

The mapping of this area of work falls within the limits of the states of Rio de Janeiro and Espirito Santo, between the towns of São José do Calçado and Guaçuí, which defined four mapping units: hornblende-biotite orthogneiss, garnet-biotite paragneiss, granulite and charnockite. The object of this paper is to characterize petrography and geochemistry of

the hornblende-biotite orthogneiss, called Serra da Cangalha orthogneiss. Mountain of the orthogneiss has Cangalha monzogranitic composition and textural heterogeneity related to the intensity of deformation imposed on the samples. The observed mineralogical composition consists of quartz, feldspar perthitic, plagioclase, biotite and hornblende (core), Cpx (augite), opaques, titanite, zircon, apatite (accessories) and muscovite, calcite and chlorite (secondary). Chemical analysis by XRF performed on samples of Serra da Cangalha orthogneiss evidence for such a signature body-calcium high-K alkaline, with a tendency strongly metaluminous to weakly peraluminous. The TAS diagram reveals that the samples are positioned close to the limit of subalkaline and alkaline fields, with compositions ranging from granodiorite to granite / syenitic, showing enrichment in alkalis of the sequence They are important as high percentages of  $K_2O$  and  $Na_2O$  and values greater than 1000 ppm Ba. One sample of orthogneiss shows much lower concentrations of Ba and  $K_2O$  and higher content of  $Na_2O$  and CaO, indicating not be part of the sequence, and may be associated with another suite. Thus, the geochemistry defines distinct granulite and orthogneiss.

#### Introdução

As unidades litológicas da região noroeste do Estado do Rio de Janeiro e sul do Espírito Santo estão situadas no segmento Setentrional da Faixa Ribeira. A área de estudo está geotectonicamente inserida no contexto da Faixa Móvel Ribeira, Província Mantiqueira, formada a partir da aglutinação do megacontinente Gondwana Ocidental, no final do Neoproterozóico por ação da Orogenia Brasiliano – Panafricano, cujo período colisional (diacrónico) entre o Cráton de São Francisco e Congo Ocidental se situa no intervalo 630 – 560 Ma.

As rochas estudadas no presente trabalho derivam de um pretérito mapeamento geológico, que culminou na amostragem de material aflorante na área pertencente aos limites dos Estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, onde se encontra a zona de contato entre rochas granulíticas Paleoproterozóicas do complexo Juiz de Fora e gnaisses provavelmente pertencentes ao Domínio Costeiro do Terreno Oriental, de idade ainda incerta. Durante o desenvolvimento do evento Brasiliano, vários corpos ígneos se colocaram na crosta aí existente. As rochas componentes desses corpos mostram comportamento químico-mineral variado como também foram afetadas em graus diferentes pelos efeitos da compressão e de movimentos transcorrentes ocorridos durante este evento.

A área focalizada neste estudo compõe-se de rochas metamorfisadas em fácies anfibolito alto a granulito que sofreram intensa compressão e deformação durante a orogênese brasiliana assim como também pela atuação de expressiva zona de cisalhamento dextral, a Zona de Cisalhamento de Guaçuí, localizada a cerca de 10 km a oeste da área em questão.

## Objetivos

O objetivo do presente trabalho é a caracterização petrográfica e geoquímica de ortognaisses, charnockitos e granulitos. As rochas coletadas para este trabalho afloram no limite dos Estados do Espírito Santo e Rio de Janeiro, no Brasil, propriamente situadas na porção oriental da região Serrana do Estado do Espírito Santo, entre os municípios de São José do Calçado e Guaçuí.

## Metodologia de Trabalho

A metodologia de trabalho consistiu em nove etapas: (1) Pesquisa Bibliográfica, acerca da geomorfologia, geotectônica e outros contextos de totais relevâncias a este projeto; (2) mapeamento geológico regional e confecção de mapa geológico da área alvo de estudo, (3) laminação e análise petrográfica das rochas amostradas no levantamento de campo, (6) Preparação das amostras, (7) Litogeoquímica de rochas, (8) Tratamento dos dados e (9) Interpretação geológica dos dados e obtenção de resultados. Posteriormente ao mapeamento, amostragem e petrografia foram realizados os procedimentos para a análise química.

A primeira etapa baseou-se numa extensa pesquisa bibliográfica, onde houve a obtenção dos dados sobre a geologia regional e contexto geotectônico, com a finalidade de aprofundar os conhecimentos acerca dos eventos geológicos, tectônicos, geoquímicos e geocronológicos referentes à área em questão.

Na etapa referente a geoquímica, as amostras coletadas foram tratadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geologia da UFRJ, onde foram cumpridos três estágios. O primeiro foi a obtenção da brita das amostras em fragmentador de mandíbula, que é precedida de lavagem e retirada de eventuais capas de alteração. No segundo, as britas foram lavadas e triadas, para que posteriormente fossem quarteadas. Em seguida, no terceiro estágio, o material quarteado foi moído em panela de tungstênio Siebtechnik, onde a granulometria deve atingir frações menores que 200 mesh após 1,5 minutos de moagem.

Na terceira etapa foram analisadas quimicamente rochas gnáissicas e granulíticas relacionadas provavelmente ao Domínio Costeiro do Terreno Oriental da Faixa Ribeira e ao Complexo Juiz de Fora, respectivamente. As análises foram realizadas por espectrometria por fluorescência de raios-X, que determina a concentração de elementos maiores e menores na forma de óxidos e a concentração de elementos traço em ppm (partes por milhão) e por ICP-MS, para a determinação de elementos traço, particularmente ETR. As determinações por FRX foram efetuadas no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Departamento de Geologia da UFRJ, utilizando-se o espectrômetro Philips PW2400, e as análises por ICP foram efetuadas no Acme Analytical Laboratories Ltd, no Canadá.

### Resultados

Foram individualizados quatro litotipos que correspondem as seguintes unidades mapeadas: (1) Ortognaisse Serra da Cangalha, (2) Granada - Biotita Paragnaisse, (3) Ortogranulito e (4) Charnockito.

O denominado Ortognaisse Serra da Cangalha, refere-se a uma Hornblenda – Biotita Ortognaisse de cor cinza claro, leuco a mesocrática com granulometria média a localmente fina e muito fina, esta última relacionada à área de influência de tensões cisalhantes provavelmente associadas à atuação da Zona de Cisalhamento de Guaçuí (Figuras 1 a e b). Sua ocorrência principal deriva de afloramentos na forma de lajedos, encostas, escarpas íngremes e menos comumente como blocos de tamanhos variados encontrados espalhados sobre o solo.



Figura 1. a) e b): Aspectos Gerais do Ortognaisse Serra da Cangalha.

Apresenta-se localmente migmatizados, observando-se principalmente estruturas estromáticas (Figura 2e) e schöelen (Figura 2d), e menos comumente schlieren e nebulítica.

Em lâmina, a rocha é caracterizada como fanerítica leuco a mesocrática, inequigranular seriada, hipidiomórfica a xenomórfica (figura 3e.) com granulometria fina (0,1 a 1 milímetro) a média (1 a 2,5 milímetros),

localmente com cristais de ortoclásio de até 5 milímetros, e índice de cor variando entre 5 e 40%.



Figura 2. Ortognaisse migmatítico com estrutura schöelen (topo) e Ortognaisse migmatítico com estrutura estromática dobrada (fundo).



Figura 3. Textura de desequilíbrio mineral, com substituição de piroxênio por hornblenda e desta para biotita (direita) e Textura inequigranular seriada do Ortognaisse Serra da Cangalha (esquerda).

De entre os minerais máficos ocorrem, em ordem decrescente de quantidade, biotita, anfibólio de pleocroísmo verde (hornblenda), minerais opacos e clinopiroxênios de tonalidade verde claro e geralmente de alta birrefringência (provável augita diopsídica). Texturas de substituição mineral são comuns entre clinopiroxênio e hornblenda, estando o primeiro muitas vezes como núcleo relíctico no anfibólio (Figura 3d.). A biotita também pode ser resultado de uma fase secundária à hornblenda, mais raramente ao piroxênio. Os minerais opacos são encontrados como fases primárias, na forma de pequenas inclusões ou grãos isolados, ou ainda, como produto da exsolução nas reações que desestabilizam o clinopiroxênio e são formadas hornblenda e biotita.

Os minerais félsicos são representados por quartzo, feldspato potássico (ortoclásio) e plagioclásio (em média An33 - oligoclásio a andesina). Os grãos de quartzo exibem evidências de recuperação, como forte extinção ondulante, e chegam a estar recristalizados em fitas *(ribbon quartz)* ou ainda como pequenos cristais (<0,1mm) junto com feldspatos, formando uma trama que revela agregados de minúsculos cristais de contornos retos a poligonais em meio a grãos maiores de feldspatos e minerais máficos. Os contatos entre estas fases félsicas em geral são irregulares, em forma de lobos e cúspedes, podendo ainda ser poligonal ou reta.

Os minerais acessórios identificados foram titanita, zircão, apatita e allanita. Zircão ocorre sobretudo como pequenas inclusões (granulares ou prismas alongados) nas fases principais, apatita também é comum na forma de inclusão, mas também são observados cristais maiores individualizados, e allanita é mais rara e encontrada em poucas amostras. A titanita apresenta dois modos de ocorrência: envolvendo mineral opaco na forma de auréola, indicando substituição de ilmenita/Ti-magnetita, e como grãos irregulares, anédricos, via de regra associados a biotita e menos comumente hornblenda. Enquanto a primeira associação mineral pode refletir substituição ainda na fase intramagmática (um crescimento tardio de titanita sobre opacos) ou mesmo reequilíbrio metamórfico, a segunda deve resultar de evento metamórfico que gerou biotita, hornblenda e titanita.

O granada-biotita gnaisse é uma rocha paraderivada observada em blocos, cortes de estradas, drenagens e lajedos, ocorrendo em ampla variação granulométrica, de fina a grossa em escala de afloramento, leucocrática a mesocrática. Sua foliação geralmente é bem definida por lâminas biotíticas, sendo localmente protomilonítica com o desenvolvimento de quartzo fitado e matriz muito recristalizada. Apresenta agregados de minerais máficos, frequentes granadas vermelhas e marrons e esparsos porfiroblastos de K-feldspato. Em lâmina, a sua granulometria é média, com grãos variando de 0,1 a 3,0 milímetros, podendo apresentar cristais maiores de granada com até 4 milímetros. Os minerais são anédricos a subédricos e recristalização mineral é evidente em grãos de quartzo e feldspatos; esses últimos mostram clara sericitização, principalmente a microclina. Os contatos entre minerais variam de retos e irregulares a lobados e cuspados. A textura em geral é gnáissica (lepidoblástica), no entanto textura granoblástica ocorre como resultado de recristalização da rocha.

Ortogranulito Juiz de Fora: rochas desta unidade ocorrem em afloramentos de corte de estrada, em encostas e como blocos isolados. É um litotipo com índide de cor muito variado, desde leuco a, mais raramente, melanocrático, de granulação fina a média, cor verde a preta, geralmente com foliação pouco desenvolvida e avançado grau de recristalização. São por vezes laminados, mostrando lâminas claras e escuras que são marcadoras da orientação da rocha. A orientação dos minerais, por sua vez, torna-se mais evidente na superfície de alteração, formando linhas realçadas pela erosão que destacam a foliação principal da rocha, assim como estruturas dobradas, eventualmente observadas. A mais significativa ocorrência desta rocha na área mapeada é em uma pedreira abandonada próxima à cidade de Guaçuí, área de predomínio do Ortognaisse Serra da Cangalha. Em seção delgada a rocha é fanerítica fina com grãos hipidiomórficos, entre 0,1 e 0,6 milimetros, com amostras variando de isotrópica a visivelmente orientada. Apresenta de 5 até 40% de minerais máficos, intensa alteração de feldspatos e recristalização de quartzo, sendo rica em fases opacas e possuindo ocasionais grãos de granada e titanita. Minerais máficos mais frequentes: ortopiroxênio, clinopiroxênio, anfibólio (hornblenda), opacos e biotita, em agregados e lâminas máficas onde pode se observar relações de substituição entre estes minerais do centro para as bordas. Localmente observa-se tremolita como provável produto de reação retrometamórfica sobre hornblenda e clinopiroxênio. Os minerais félsicos são plagioclásio e quartzo, ocorrendo alguns feldspatos não geminados e com extinção ondulante que podem ser ortoclásio ou mais provavelmente serem plagioclásios sem maclas. Os contatos entre os minerais variam entre irregulares, poligonais e lobados.

O charnockito ocorre apenas em dois pontos visitados, na forma de pequenos lajedos e blocos dispersos no solo. A rocha é isotrópica mesocrática, tem cor verde e granulometria média, não apresentando qualquer estrutura visível. Possui xenólitos bem assimilados de gnaisse rico em granada e no lajedo pode-se observar que ela ocorre em contato brusco com gnaisse leucocrático. Em lâmina, a rocha é fanerítica isotrópica inequigranular seriada, com minerais subédricos a anédricos e índice de cor de cerca de 25%. A mineralogia essencial é plagioclásio, ortoclásio, quartzo, ortopiroxênio, clinopiroxênio, biotita e hornblenda, como minerais acessórios tem-se opacos, apatita e zircão. Os feldspatos são pouco alterados para sericita e rara calcita e os piroxênios mostram frequente transformação para mineral de cor vermelho alaranjada, associando-se notadamente a fases opacas, e contendo inclusões de apatita e zircão. Os feldspatos possuem comum hábito tabular e inclusões de opacos, biotita, zircão e apatita. Orto e clinopiroxênios encontram-se por vezes em contato direto, evidenciando cogeneticidade, e via de regra são substituídos nas bordas e fraturas por hornblenda e biotita, com expressiva exsolução de opacos.

A classificação petrográfica das amostras estudadas a partir da porcentagem modal, segundo o diagrama ternário QAP (Figura 4) mostra um protólito para o ortognaisse Serra da Cangalha que varia de (monzo) granito a granodiorito. O granulito tem composições variando de diorito a quartzomonzonito, chegando a tonalito. O charnockito revela composição granodiorítica e quartzomonzodiorítica.



Figura 4. Classificação das rochas metamórficas de protólito ígneo plutônico, segundo Streckeisen (1976).

Com o intuito de caracterizar geoquimicamente as rochas estudadas, particularmente o ortognaisse Serra da Cangalha, foram realizadas dezessete análises químicas de rocha total (elementos maiores, menores e traços, incluindo os terras raras). Foram selecionadas quatorze amostras de hornblenda-biotita ortognaisse, duas de charnockito e uma de granulito. As análises apresentam valores totais entre 98,21 e 100,32%, retratando a boa qualidade das mesmas, enquanto o percentual de LOI (*lost on ignition* ou perda ao fogo), inferior a 0,51%, mostra expressiva proporção de minerais anidros e pequeno grau de alteração das amostras. Dentre os ortognaisses, valores de SiO<sub>2</sub> entre 58,23 e 74,75% em peso revelam uma sequência expandida que possui evidência de cogeneticidade. Destaque para teores relativamente elevados de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e K<sub>2</sub>O e altos conteúdos de Ba e Zr, considerando-se a composição modal e química dos ortognaisses. Concentrações de MgO relativamente baixas são dignas de nota.

O diagrama Binário TAS (Figura 5a) mostra que a maioria das amostras se situa próximo ao limite dos campos subalcalino e alcalino, com composições dos ortognaisses variando de granodioríticas a graníticas / sieníticas e o granulito e charnockitos são gabróico-dioríticos. Os ortognaisses são predominantemente subalcalinos, evidenciados por um enriquecimento maior em SiO<sub>2</sub> do que nos álcalis (K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O), com composições intermediárias a ácidas (58,0 a 74,9% de SiO<sub>2</sub>).

O diagrama SiO<sub>2</sub> x  $K_2O$  de Peccerillo e Taylor (1976) indica para o Ortognaisse Serra da Cangalha e charnoquito uma assinatura cálcio-alcalina de alto K (Figura 5b), contrastando com um caráter cálcio-alcalino a toleítico para o granulito e ortognaisse paleoproterozóico, evidenciando novamente a distinção química entre os litotipos.

Na caracterização do magmatismo, os diagramas de variação ou Harker são de suma importância na caracterização geoquímica de rochas magmáticas, pois determinam as assinaturas químicas entre os membros de uma suíte de rochas, através da percepção de *trends* que caracterizam modificações químicas, podendo representar assim estágios na evolução de um magma.

Em função da variação observada nos teores de  $SiO_2$  das amostras estudadas, este óxido foi escolhido como índice de diferenciação para análise preliminar do comportamento dos elementos maiores, menores (expressos em % de peso dos seus óxidos) e traços (expressos em partes por milhão – ppm), durante a cristalização das rochas, permitindo assim uma avaliação de possíveis processos de fracionamento que atuaram durante a cristalização primária das rochas estudadas.

Nos diagramas de Harker para os elementos maiores (Figura 6) são observados teores elevados de  $K_2O$  para os ortognaisses Serra da Cangalha, porém uma das amostras de ortognaisse, com símbolo de cor azul, revela concentrações muito inferiores em  $K_2O$  e enriquecimento em Na<sub>2</sub>O e CaO, indicando não ser parte da sequência, sendo então provavelmente associada a outra suíte. Para as amostras do Ortognaisse Serra da Cangalha, os *trends* observados são mais comumente retilíneos subparelelos entre si, sugerindo um processo de mistura de magmas como o mais atuante nestas rochas, visto que esses caminhos evolutivos lineares são mais típicos de processos de misturas magmáticas e/ou de assimilação. Ao mesmo tempo, a definição de *trends* correlacionando as amostras do Ortognaisse Serra da Cangalha aponta para uma provável cogeneticidade entre elas. As amostras de charnockito e do granulito evidenciam rochas ricas em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e CaO.

Nos diagramas de Harker para os elemenos menores, os ortognaisses são mais pobres em  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$  e MnO quando comparados aos charnockitos e granulito. Estes últimos são enriquecidos em sua fase inicial nesses elementos. Os *trends* definidos continuam sendo primordialmente retilíneos e subparalelos.

Nos diagramas de Harker para os elementos traços observam-se valores superiores a 1000 ppm para Ba e também altos valores de Zr e Rb nos ortognaisses Serra da Cangalha, contrastando com baixos teores de Rb e Ba do ortognaisse paleoproterozóico. Essas concentrações enfatizam o enriquecimento em álcalis nos ortognaisses Serra da Cangalha e corroboram a afinidade geoquímica do Ba e Rb com o K, pois são alocados nos sítios cristalográficos ocupados pelo último em K-feldspatos e biotita.

Avaliando-se o comportamento dos elementos traços nos diagramas de Harker, apesar de certa dispersão das amostras ainda são evidentes dois trends retilíneos paralelos entre si, como já salientado, para os elementos maiores e menores, o que reforça a possível predominância de processos de mistura de magmas na evolução da sequência.

Desta maneira, a interpretação dos diagramas de Harker para vários dos elementos dosados aponta para uma assinatura química de provável cogeneticidade para amostras do Ortognaisse Serra da Cangalha, que se diferencia claramente do ortognaisse paleoproterozóico e do granulito e charnockitos, possivelmente relacionados a fontes distintas.

No diagrama AFM (Ferro total / álcalis  $(K_2O + Na_2O) / MgO)$  os ortognaisses e charnockitos posicionam-se predominantemente no campo de rochas da série cálcio-alcalina, enquanto o granulito, mais enriquecido em elementos cafêmicos, plota no campo de rochas toleíticas (Figura 7).



Legenda:

Ortognaisse paleoproterozóico 

Figura 5. a) Diagrama TAS (COX et al. 1979) & b) Diagrama de Série Magmática de Peccerillo e Taylor (1976).



Legenda:

Ortognaisse paleoproterozóico 

Figura 6. Diagramas de Harker dos elementos maiores para todo o conjunto de rochas analisadas.



Legenda:

Ortognaisse Serra da Cangalha / Granulito Juiz de Fora / Charnoquito /
 Ortognaisse paleoproterozóico

Figura 7. Diagrama AFM (Irvine & Baragar 1971).

### Conclusões

A partir do mapeamento geológico e de critérios petrográficos foi possível identificar os seguintes litotipos na área compreendida entre os municípios de Guaçuí e São José do Calçado: hornblenda-biotita ortognaisse, granada-biotita paragnaisse, granulito e charnockito. Os estudos geoquímicos conseguiram separar claramente dois tipos de ortognaisses, o Serra da Cangalha, principal foco deste estudo, e um datado como paleoproterozóico, além do granulito e charnockito.

A assinatura petrográfica e geoquímica do Ortognaisse Serra da Cangalha sugere: (i) O diagrama QAP mostra que o protólito do Serra da Cangalha é essencialmente monzogranítico e esse posicionamento praticamente num único campo infere cogeneticidade para estes gnaisses; (ii) O diagrama de Harker demonstra enriquecimento em álcalis no Ortognaisse Serra da Cangalha, evidenciado pelos altos valores de K<sub>2</sub>O e moderados de Na<sub>2</sub>O; (iii) Os diagramas utilizados para caracterizar o magmatismo são coerentes com as análises químicas obtidas, onde está caracterizada uma sequência expandida pertencente a Série cálcio–alcalina a álcali-cálcica de alto K.

#### Bibliografia

- Horn, A. H. (2006) Programa Geologia do Brasil : Folha Espera Feliz 1:100.000 : SE-24-V-A-IV. Relatório final do Projeto Pronageo da CPRM / UFMG - Belo Horizonte.
- Irvine, T. N., Baragar, W.R.A. (1971) A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. Can. Jour. Earth Science; 8, 523-548.
- Peccerillo A., Taylor S.R. (1976) Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. Contrib. Mineral. Petrol.; 58, 63-81.