



**DIAGRAMA DE FASES LEUCITA-NEFELINA-DIOPSÍDIO A 4GPA E CONDIÇÕES
ANIDRAS:
DESENVOLVIMENTO E IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DE ROCHAS
ULTRAPOTÁSSICAS.**

PORTO ALEGRE, 2015

MÁRCIO ROBERTO WILBERT DE SOUZA

**DIAGRAMA DE FASES LEUCITA-NEFELINA-DIOPSÍDIO A 4GPA E CONDIÇÕES
ANIDRAS:
DESENVOLVIMENTO E IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DE ROCHAS
ULTRAPOTÁSSICAS.**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Porto Alegre, 2015

CIP - Catalogação na Publicação

Souza, Márcio Roberto Wilbert de
DIAGRAMA DE FASES LEUCITA-NEFELINA-DIOPSÍDIO A
4GPA E CONDIÇÕES ANIDRAS: DESENVOLVIMENTO E
IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DE ROCHAS ULTRAPOTÁSSICAS. /
Márcio Roberto Wilbert de Souza. -- 2015.
78 f.

Orientador: Rommulo Vieira Conceição.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre, BR-
RS, 2015.

1. Petrologia Experimental. 2. potássio. 3. manto
superior. 4. rochas alcalinas. 5. gênese de rochas.
I. Vieira Conceição, Rommulo, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso **“DIAGRAMA DE FASES LEUCITA-NEFELINA-DIOPSÍDIO A 4GPA E CONDIÇÕES ANIDRAS: DESENVOLVIMENTO E IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DE ROCHAS ULTRAPOTÁSSICAS”**, elaborado por **“MÁRCIO ROBERTO WILBERT DE SOUZA”**, como requisito parcial para obtenção do grau Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Lauro Valentim Stoll Nardi

Maria do Carmo Ruaro Peralba

Vitor Paulo Pereira

AGRADECIMENTOS

No fim de 2013, voltei a Novo Hamburgo para visitar meus pais. Minha mãe me recebeu com um livro, que encontrou entre papéis antigos da casa: “Guia prático de ciências: Como a Terra Funciona?”. Ali ficou claro: quando eu tinha por volta de 5 ou 6 anos e pedi aquele livro de presente, em uma feira da cidade, eu já havia escolhido minha futura profissão. Só não sabia o nome dela ainda.

Agora, com esta monografia do curso de Geologia em mãos, agradeço a meus pais, primeiramente. O esforço deles não apenas me permitiu fazer um curso de graduação diurno com grande carga horária (ao qual dedicaria quase todo meu tempo): permitiram que eu simplesmente corresse atrás de sonhos, enquanto vivemos num tempo em que as pessoas pensam, primeiramente, no retorno financeiro ao concluírem um curso tradicional A ou B.

Agradeço ao professor Rommulo, não apenas pelas orientações no trabalho, mas pelas conversas em que, além de conhecimento acadêmico, de forma sempre aberta, transmitiu suas experiências de vida. Agradeço também a Álden, Fernanda, Larissa, Susan e Tiago, que me receberam de braços abertos e auxiliaram, quando estava recém entrando no grupo de estudos mantélicos, em março 2011.

Gostaria de agradecer aos professores Naira Balzaretto e Altair Pereira, além de todos os integrantes do LAPMA-IF (Sílvio, Pablo, Aguida, entre outros) pelos conhecimentos compartilhados e auxílio técnico quando necessário.

Por fim, agradeço a todos amigos fizeram parte desta etapa da minha vida, tanto aqueles que viveram a geologia junto comigo, quanto aqueles que apenas vivem nela sem perceber, por que no fim ninguém tem escolha...=D ...em especial: Bruna, Bruno, David <3, Daniel, Diego, Larissa, Matheus, Mauro, Said e William.

RESUMO

Diagramas de fase são preciosas ferramentas no estudo do comportamento de assembleias minerais e evolução de magmas nas Geociências. Esta monografia apresenta as etapas de desenvolvimento do diagrama “Leucita – Nefelina – Diopsídio a 4GPa, sob condições anidras”, e suas implicações para a gênese de rochas alcalinas e ultrapotássicas, assim como em estudos planetologia, buscando entender o atual calor interno do planeta Terra, utilizando o isótopo ^{40}K como elemento chave. O diagrama foi desenvolvido com base em técnicas de petrologia experimental, utilizando pressão de 4GPa (equivalente a 120km de profundidade) e temperaturas de até 1400°C (constituindo condições do topo do manto superior) em uma prensa hidráulica de 1000tonf com câmaras de perfil toroidal. Os experimentos foram analisados utilizando DRX, microsonda eletrônica (análise composicional WDS) e microscópio eletrônico de varredura (imageamento BSE e composições EDS). Entre os resultados obtidos, estão: A) nas condições de 4GPa e temperaturas mencionadas, são estáveis as fases Diopsídio, Onfacita, Nefelina, Kalsilita, Sanidina e Wollastonita, em equilíbrio com líquido; B) nestas condições surge o campo da Wollastonita, forma de baixa pressão das perovskitas, principal mineral constituinte do manto inferior, gerado pela evolução dos piroxênios com o aumento de pressão; C) o campos da kalsilita define a evolução dos magmas alcalinos em direção a uma paragênese Di-Ne-Ks ou Di-Ks-San; D) a onfacita (Cpx) foi capaz de aceitar em sua estrutura até 0,73%óxido de K_2O , na ausência de fases potássicas, mostrando que este mineral pode ser transportador de potássio para ambientes mantélicos, através da substituição de átomos de Ca no sítio M2 do piroxênios. Este último dado contribui com a ideia de que as quantidades de potássio para a Terra silicática são muito maiores do que as atualmente aceitas, que consideram concentrações na ordem de apenas alguns ppm para o manto terrestre.

Palavras-chave: manto, petrologia experimental, potássio, rochas alcalinas, ultrapotássicas.

ABSTRACT

Phase diagrams are important resources in the study of mineral assemblages or evolution of magmas in the geosciences. This work presents the development steps of the diagram “Leucite – Nepheline – Diopside at 4GPa, under dry conditions”, and its implications to the knowledge of alkaline and ultrapotassic rocks genesis environment, as to planetology studies about the Earth’s internal heat (using ^{40}K isotope as key element). The experimental petrology experiments simulated upper mantle environment, with pressure at 4GPa (~120km deep) and temperatures up to 1400°C., in a hydraulic press with 1000tonf and toroidal chambers. The samples was analyzed with XRD, EPMA and SEM-EDS. We can mentions as results of this work: A) at the experimental conditions, the phase diopside, onphacite, nepheline, kalsilite and sanidine are stable; B) at 4GPa the wollastonite stability field comes up. This mineral is a lower pressure form of perovskites, the main cristalyne phase in the lower mantle, and it results of evolution of the diopsides to higher pressures. C) kalsilite stability field define the evolution of magmas to paragenesis Di-Ne-Ks or Di-Ks-San, in functions of its high temperatures. D) onphacite was able to carry up to 1%wt K_2O in the experiments (in the absence of potassic phases), as function of Ca substitution in the M2 site. This last data contribute to the theory that potassium may be more relevant to the Earth’s mantle composition than today postulated, having more than some ppm in its constitution.

Key words: mantle, experimental petrology, potassium, alkaline rocks, ultrapotassic rocks.

LISTA DE FIGURAS

FIGURE 1: GRÁFICO APRESENTANDO A CAPACIDADE DAS PRENSAS UTILIZADAS PELO GRUPO DE PESQUISA DO QUAL O AUTOR É INTEGRANTE. A PRENSA HIDRÁULICA UTILIZADA OPERA EM PRESSÕES DE ATÉ 7.7GPA (APROXIMADAMENTE 300KM DE PROFUNDIDADE) E TEMPERATURAS DE 2000°C.....	15
FIGURE 2: DIAGRAMA TERNÁRIO. ENQUANTO A BASE DO DIAGRAMA REPRESENTA AS COMPOSIÇÕES DO SISTEMA, UM QUARTO VÉRTICE REPRESENTA AS TEMPERATURAS.	20
FIGURE 3: TETRAEDRO DIOPSÍDIO - LEUCITA - NEFELINA - SÍLICA, QUE REPRESENTA A MAIOR PARTE DAS COMPOSIÇÕES DAS ROCHAS ALCALINAS.	22
FIGURE 4: DEVIDO AOS RESPECTIVOS TEMPOS DE MEIA VIDA DE SEUS ISÓTOPOS RADIOATIVOS, O POTÁSSIO TERIA PERDIDO IMPORTÂNCIA COMO FORNECEDOR DE CALOR PARA O PLANETA TERRA, ENQUANTO URÂNIO E TÓRIO TERIAM SE TORNADO MAIS RELEVANTES.	25
FIGURE 5: ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS NA TERRA SILICÁTICA NORMALIZADA AO CONDRITO CARBONÁTICO CI E MG, PLOTADO RELATIVAMENTE A 50% DA TEMPERATURA DE CONDENSAÇÃO A PRESSÃO DE 10 ⁻⁴ ATM, QUE É USADO COMO UMA REPRESENTAÇÃO PARA A SEQUÊNCIA DE CONDENSAÇÃO ANEBULAR. DADOS DE TEMPERATURA DE CONDENSAÇÃO E COMPOSIÇÃO DO CONDRITO CI DE LODDERS E DADOS DA COMPOSIÇÃO DA TERRA SILICÁTICA SÃO DE MCDONOUGH. OBSERVE A POSIÇÃO LIGEIRAMENTE MAIS BAIXA DE K EM RELAÇÃO AO TREND DE VOLATILIZAÇÃO DOS ELEMENTOS LITÓFILOS. (CORGNE ET AL., 2007).	26
FIGURE 6: POSSÍVEIS FASES RESERVATÓRIO DE K EM AMBIENTE MANTÉLICO. (HARLOW, 2004).....	28
FIGURE 7: NO DIAGRAMA DIOPSÍDIO – LEUCITA – NEFELINA A 1 ATM, GUPTA AK. & LIDIAK G.E. (1973) COLOCARAM UMA FASE POTÁSSICA (LEUCITA) EM EQUILÍBRIO COM UMA PARAGÊNESE PERIDOTÍTICA (MANTELICA). A AVALIAÇÃO DESTES SISTEMA SOB PRESSÕES DE 4GPA PODE EVIDENCIAR IMPORTANTES MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DO POTÁSSIO NO MANTO TERRESTRE.....	29
FIGURE 8: COMPONENTES DAS CÉLULAS DE REAÇÃO, DA ESQUERDA PARA A DIREITA: CÁPSULA DE PLATINA, CILINDROS E TUDO DE HBN, CILINDROS DE PIROFILITA, CILINDROS E TUBO DE GRAFITE, GAXETA DE CARBONATO DE CÁLCIO.....	31
FIGURA 9: PERFIL DE UMA CÉLULA DE REAÇÃO MONTADA, SEM GAXETA (EXTERNA AO CONJUNTO).....	32
FIGURA 10: ESQUEMA DE MONTAGEM DO CALIBRANTE DE PRESSÃO. O METAL CALIBRANTE, LOCALIZADO NO CENTRO DO DISCO ISOLANTE, PASSA POR UMA MUDANÇA DE ESTRUTURAÇÃO COM O AUMENTO DE PRESSÃO, EM FAIXAS CONHECIDAS.....	33
FIGURA 11: VISÃO EM CORTE DE UM CALIBRANTE DE TEMPERATURA.	33
FIGURA 12: FORNO DA MARCA CARBOLITE, UTILIZADO NO PREPARO DE VIDROS.	35
FIGURA 13: DIFUSÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS DURANTE O PROCESSO DE DECARBONATAÇÃO, GERA AURÉOLAS ENTRE OS GRÃOS DE ÓXIDO.....	36
FIGURA 14: DEPOIS DE FUNDIDAS, AS MISTURAS QUE COMPÕEM OS VIDROS SÃO VERTIDAS EM CHAPA INOX, PARA RÁPIDO RESFRIAMENTO.	36
FIGURA 15: DRX DO VIDRO DIOPSÍDIO, ANTES (MISTURA) E APÓS FUSÃO (VIDRO).....	37
FIGURA 16: ANTES COM FORMATO DE CADINHO, AS CÁPSULAS DE PLATINA FORAM PREENCHIDAS COM AMOSTRA E FECHADAS COM O AUXÍLIO DE ALICATES, PARA DEPOIS SEREM SOLDADAS.	38

FIGURA 17: BUSHINGS UTILIZADOS PARA Prensar as cápsulas de Pt.	38
FIGURA 18: Solda utilizada no selamento das cápsulas.....	39
FIGURA 19: Prensa hidráulica utilizada nos experimentos	40
FIGURA 20: Câmaras de perfil toroidal, feitas de aço e núcleo de carbeto de tungstênio.	40
FIGURA 21: Esquema de preparação e corte de cápsulas: 1) Pastilhas contendo as cápsulas processadas; 2) Serra utilizada nos cortes; 3) Pastilhas cortadas; 4) Seção polida preparada para análise em MEV ou microsonda.	41
FIGURA 22: Representação do fenômeno da difração, princípio da Lei de Bragg.	42
FIGURA 23: Microsonda eletrônica CAMECA modelo SXFive, utilizado nas análises composicionais quantitativas deste trabalho	44
FIGURA 24: Gráfico ilustrando coeficiente de espalhamento vs. nº atômico. Quanto maior for Z, mais claro será o tom de cinza na imagem amostrada. (Reed, 1996).....	45
FIGURA 25: Espectro gerado a partir de bombardeamento com feixe de elétrons, onde é emitido um espectro contínuo, devido a desaceleração dos elétrons, e outro em linhas, que é característico de cada elemento. Fonte: Reed, 1996.....	45
FIGURA 26: Imagem BSE do experimento 406. Estão presentes quatro fases: três cristalinas (duas euédricas e uma anédrica) em equilíbrio com o líquido.	46
FIGURA 27: Difratoograma da amostra 406, onde aparecem as três fases cristalinas presentes na amostra.....	47
FIGURA 28: Gráfico de composições WDS do experimento 402.....	48
FIGURA 29: Gráfico de dispersão das concentrações de % CaO do experimento 402.	49
FIGURA 30: Gráfico de dispersão das concentrações de % K ₂ O do experimento 402.	49
FIGURA 31: Imagem BSE de uma sessão polida de pó sinterizado (etapa pré-fusão na fabricação de vidros). Repare na borda de reação formada entre um grão de sílica e óxido de cálcio.....	51
FIGURA 32: Difratoograma do vidro diopsídio, antes (mistura) e depois da fusão (vidro).	53
FIGURA 33: Difratoograma do vidro leucita, antes (mistura) e depois da fusão (vidro).....	53
FIGURA 34: Difratoograma do vidro nefelina, antes (mistura) e depois da fusão (vidro).....	54
FIGURA 35: Composições iniciais dos experimentos plotadas num diagrama ternário Lc - Ne - Di. Observe que os experimentos estão numerados apenas em função de sua ordem (1 ao 15).....	55
FIGURA 36: Imagem BSE do experimento 401.	55
FIGURA 37: Difratoograma do experimento 401.....	56
FIGURA 38: Gráfico das % K ₂ O vs. % CaO WDS, para o experimento 401.....	56
FIGURA 39: Imagem BSE do experimento 402. Repare que as 4 fases são claramente visíveis.....	57
FIGURA 40: Difratoograma do experimento 402. Como Ks e Ne possuem picos semelhantes, é possível que tenham sido difusos para o software de análise.....	58
FIGURA 41: Gráfico das % K ₂ O vs. % CaO WDS, para o experimento 402.....	58
FIGURA 42: Imagem BSE do experimento 403. Repare que as arestas da sanidina são difíceis de serem visualizadas na imagem.....	59
FIGURA 43: Difratoograma do experimento 403.	59

FIGURE 44: GRÁFICO DAS %K ₂ O vs. %CAO WDS, PARA O EXPERIMENTO 403.	60
FIGURE 45: IMAGEM BSE DO EXPERIMENTO 404.	61
FIGURE 46: DIFRATOGRAMA DO EXPERIMENTO 404	61
FIGURE 47: GRÁFICO DE %NA ₂ O vs. CAO WDS, PARA O EXPERIMENTO 404.	62
FIGURE 48: IMAGEM BSE DO EXPERIMENTO 405.	62
FIGURA 49: DIFRATOGRAMA DO EXPERIMENTO 405.	63
FIGURA 50: COMPOSIÇÕES %NA ₂ O vs. %CAO WDS PARA O EXPERIMENTO 405..	63
FIGURA 51: IMAGEM BSE DO EXPERIMENTO 406.	64
FIGURA 52: GRÁFICO %K ₂ O vs. %CAO WDS PARA O EXPERIMENTO 406.	65
FIGURA 53: IMAGEM BSE DO EXPERIMENTO 407.	65
FIGURA 54: DIFRATOGRAMA DO EXPERIMENTO 407.	66
FIGURA 55: GRÁFICO DE COMPOSIÇÕES %K ₂ O vs. %CAO WDS PARA O EXPERIMENTO 407.	66
FIGURA 56: IMAGEM BSE DO EXPERIMENTO 409.	67
FIGURA 57: DIFRATOGRAMA DO EXPERIMENTO 409.	68
FIGURA 58: GRÁFICO COMPOSICIONAL %K ₂ O vs. %CAO WDS PARA O EXPERIMENTO 409.	68
FIGURA 59: IMAGEM BSE DO EXPERIMENTO 413	69
FIGURA 60: DIFRATOGRAMA DO EXPERIMENTO 413.	70
FIGURE 61: GRÁFICO COMPOSICIONAO %K ₂ O vs. %CAO WDS PARA O EXPERIMENTO 413.	70
FIGURE 62: IMAGEM BSE DO EXPERIMENTO 415.	71
FIGURE 63: GRÁFICO COMPOSICIONAL %K ₂ O vs. %CAO EDS PARA O EXPERIMENTO 415.	71
FIGURE 64: PLOTANDO-SE OS VALORES DE LÍQUIDO NO GRÁFICO Lc - Ne - Di, PODEMOS POSICIONAR AS FASES CRISTALINAS DA SEGUINTE FORMA.	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: T _D = TEMPERATURA DE DECARBONATAÇÃO, T _F = TEMPERATURA DE FUSÃO DO MINERAL, T= TEMPERATURA UTILIZADA NO FORNO PARA A FUSÃO DO MATERIAL E T= TEMPO UTILIZADO NA FUSÃO.	34
TABELA 2: COMPOSIÇÕES EDS MÉDIAS DAS FASES DO EXPERIMENTO 406. CRUZANDO-AS COM DADOS DO DHZ, FOI POSSÍVEL DISTINGUIR PREVIAMENTE QUAIS AS FASES FORMADAS. ...	47
TABELA 3: TABELA DE COMPOSIÇÕES WDS PARA CADA FASE PRESENTE NO EXPERIMENTO 402	50
TABELA 4: COMPOSIÇÕES POR EDS DOS PONTOS ANALISADOS NA SESSÃO POLIDA (IMAGEM A CIMA). REPARE NO CRESCENTE AUMENTO DAS QUANTIDADES DE CÁLCIO NA DIREÇÃO DO GRÃO DE CAO.....	52
TABELA 5: COMPARAÇÃO DAS PORCENTAGENS EM PESO DE ÓXIDO, TEÓRICAS E EXPERIMENTALMENTE OBTIDAS, DAS COMPOSIÇÕES DOS VIDROS. COM EXCEÇÃO DA DIMINUIÇÃO DA QUANTIDADE DE SÓDIO, NÃO HOVERAM MODIFICAÇÕES RELEVANTES NAS COMPOSIÇÕES.	52
TABELA 6: COMPOSIÇÕES BSE BULK PARA CADA UM DOS EXPERIMENTOS, JÁ NORMALIZADAS PARA OS VÉRTICES DO DIAGRAMA.....	54
TABELA 7: COMPOSIÇÕES WDS PARA AS FASES PRESENTES NO EXPERIMENTO 401.....	56
TABELA 8: COMPOSIÇÕES WDS PARA AS FASES PRESENTES NO EXPERIMENTO 402.....	58
TABELA 9: COMPOSIÇÕES WDS PARA AS FASES PRESENTES NO EXPERIMENTO 403.	60
TABELA 10: COMPOSIÇÕES WDS PARA O EXPERIMENTO 404.	62
TABELA 11: COMPOSIÇÕES WDS PARA AS FASES PRESENTES NO EXPERIMENTO 405.....	63
TABELA 12: DIFRATOGRAMA DO EXPERIMENTO 406.....	64
TABELA 13: COMPOSIÇÕES WDS PARA SA FASES PRESENTES NO EXPERIMENTO 406.....	65
TABELA 14: COMPOSIÇÕES WDS PARA O EXPERIMENTO 407.....	66
TABELA 15: TABELA COMPOSICIONAL WDS PARA O EXPERIMENTO 409.	69
TABELA 16: TABELA COMPOSICIONAL WDS PARA O EXPERIMENTO 413.	70
TABELA 17: TABELA COMPOSICIONAL PARA O EXPERIMENTO 415.....	72
TABELA 18: RESUMO DAS COMPOSIÇÕES DE LÍQUIDO E FASES CRISTALINAS DOS EXPERIMENTOS.	72

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Problemas propostos.....	16
1.1.1 A questão da gênese de rochas Ultrapotássicas	16
1.1.2 A questão do atual calor interno da Terra	16
2. ESTADO DA ARTE	18
2.1 Diagramas de fase	19
2.1.1 Definições e Conceitos Elementares	19
2.1.2 Sistemas ternários	20
2.2.1 Rochas potássicas.....	23
2.3 O calor interno do planeta Terra.	23
2.3.1 O déficit de calor da Terra	25
2.3.2. A concentração de Potássio na Terra	25
2.3.3 Fases potássicas estáveis em condições mantélicas	27
3. METODOLOGIA.....	30
3.1 Célula de reação e preparo dos seus componentes	31
3.1.1 Calibração de pressão	32
3.1.2 Calibração de temperatura	33
3.2 Preparo de amostras	34
3.3 Composições das amostras	37
3.5 Processamentos	39
4. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS	41
4.1 Difractometria de raios-X	41
4.2 Microsonda eletrônica (WDS).....	43
4.3 Microscópio eletrônico de varredura (EDS)	44
4.4 Tratamento de Dados.....	46
5. RESULTADOS	51
5.1 Amostras iniciais.....	51
5.2 Produtos dos processamentos	55
5.2.1 Experimento 401	55

5.2.2	Experimento 402	57
5.2.3	Experimento 403	59
5.2.4	Experimento 404	61
5.2.5	Experimento 405	62
5.2.6	Experimento 406	64
5.2.7	Experimento 407	65
5.2.8	Experimento 409	67
5.2.9	Experimento 413	69
5.2.10	Experimento 415	71
5.3	Diagrama proposto	72
6.	DISCUSSÕES	74
6.1	Sobre o comportamento dos campos de estabilidade no diagrama proposto: ...	74
6.2	Sobre a estabilidade do Potássio.....	75
7.	CONCLUSÕES.....	77
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

1. INTRODUÇÃO

Esta monografia detalha como foi executado e os resultados do projeto temático desenvolvido pelo aluno Márcio Roberto Wilbert de Souza, durante o oitavo, nono e décimo semestres do curso de Bacharel em Geologia, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como atividade de conclusão deste curso. O trabalho foi orientado pelo professor Dr. Rommulo Vieira Conceição, e é considerado uma continuação do trabalho de conclusão da geóloga Susan Martins Drago, em 2011, também orientado pelo professor Rommulo Conceição.

A proposta deste projeto foi desenvolver e aplicar metodologias de petrologia experimental, sob altas pressões e temperaturas, compondo diagramas de fase que ajudem a elucidar questões sobre o ambiente gerador das rochas alcalinas, em especial as ultrapotássicas, e a estabilidade de fases potássicas no manto superior. Foi desenvolvido o diagrama de fases “Leucita-Nefelina-Diopsídio, a 4 GPa sob condições anidras”. Trata-se de um sistema subsaturado em sílica, que faz parte do tetraedro “Diopsídio – Kalsilita – Nefelina - Sílica”, que representa a composição da maior parte das rochas alcalinas, saturadas e subsaturadas em sílica.

A importância de diagramas como este, está na variedade de aplicações a que podem ser submetidos, não apenas por ilustrar gênese e estabilidade de magmas, fases cristalinas ou comportamento de elementos químicos constituintes de rochas, mas também quando nos auxiliam a entender a origem do planeta Terra, dissertando sobre sua evolução e características atuais. A metodologia adotada neste estudo pode ser resumida nos tópicos a seguir:

- 1) Produção de vidros que representem os vértices do diagrama, com fórmulas molares equivalentes aos minerais Leucita (KAlSi_2O_6), Nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e Diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$);
- 2) Mistura destes vidros, em proporções molares calculadas a depender da área do diagrama que se busca definir.

3) Execução de processamentos onde, a partir dos materiais iniciais vítreos, formaram-se fases euédricas em equilíbrio com um líquido, ou *melt*, uma fase amorfa que representa o magma em equilíbrio com sua rocha fonte.

4) Finalmente, análises dos líquidos produzidos, que foram feitas através de técnicas de difração de raios-X (garantindo a cristalinidade das fases formadas), microscópio eletrônico de varredura (para imageamento e análises composicionais prévias, semiquantitativas) e análise composicional por microsonda eletrônica (quantitativa, com erros de até 0,1% em óxidos).

Para que o estudo experimental fosse possível, foi utilizada uma prensa hidráulica de 1000tonf que atinge pressões de até 7.7GPa, dotada de câmaras de perfil toroidal e acoplada a um controlador de temperatura (com capacidade de até 2000°C).

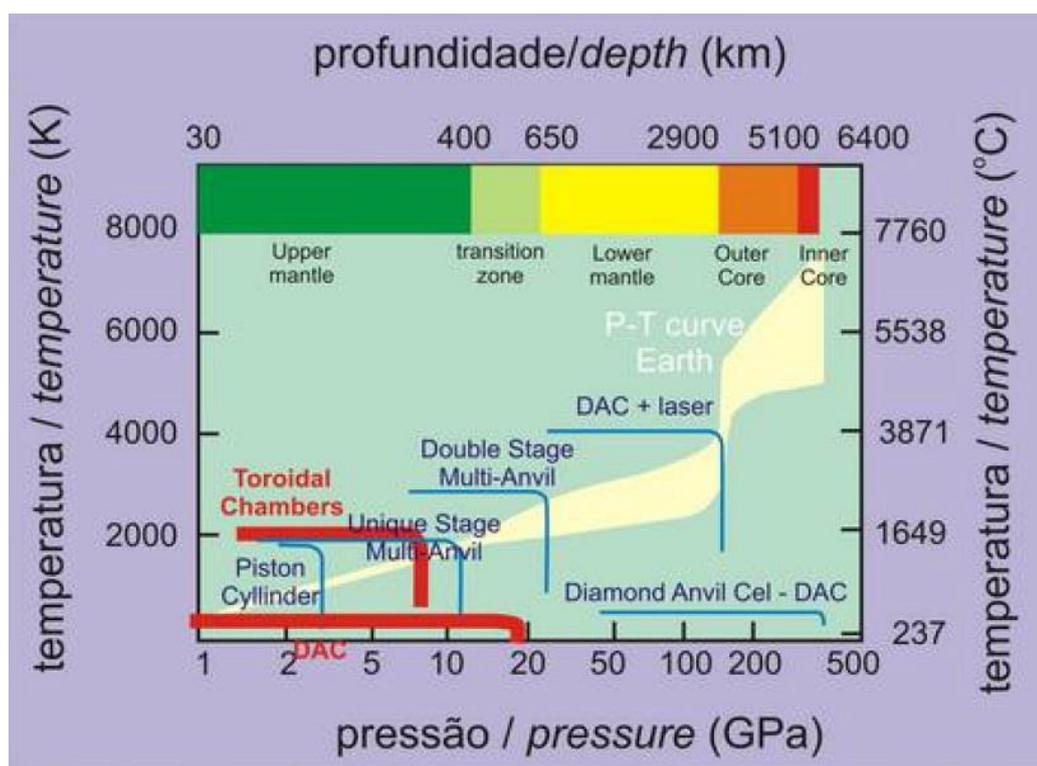


Figure 1: Gráfico apresentando a capacidade das prensas utilizadas pelo grupo de pesquisa do qual o autor é integrante. A prensa hidráulica utilizada opera em pressões de até 7.7GPa (aproximadamente 300km de profundidade) e temperaturas de 2000°C.

1.1 Problemas propostos

1.1.1 A questão da gênese de rochas Ultrapotássicas

As rochas alcalinas, em especial as ultrapotássicas, são importantes para a economia e indústria, por serem associadas a importantes depósitos minerais, como os diamantes. Entretanto, sua ocorrência é menor em comparação a outras rochas (aproximadamente 1% das rochas ígneas expostas na superfície terrestre são alcalinas), além de sua formação ser dependente de eventos de baixas taxas de fusão, ou a ambientes mantélicos enriquecidos. O entendimento do ambiente de geração destas rochas ainda carece de estudos, e pode ser feito através do desenvolvimento de diagramas de fase como o produzido neste trabalho. Observando diagramas como o “Leucita-Nefelina-Diopsídio, a 4GPa e condições anidras” podemos entender as relações entre profundidade de geração das rochas e suas composições químicas, além do comportamento e evolução de seus magmas geradores.

1.1.2 A questão do atual calor interno da Terra

O calor interno do planeta Terra possui três origens: a) a energia recebida por radiação solar; b) a energia gerada no período de acreção planetária; c) a energia gerada por decaimento de isótopos radioativos que fazem parte da composição terrestre.

As duas últimas fontes citadas são as mais importantes. Arévalo Jr. et al. (2009), afirma que a Terra emite 46 ± 6 TW de calor atualmente, dos quais ~ 13 TW seriam gerados por decaimento de elementos radiogênicos. Porém, levando-se em consideração as concentrações calculadas por modelos para os reservatórios terrestres destes elementos, a soma das suas concentrações seria capaz de gerar apenas ~ 5 TW. Desta forma ou existem outras fontes de calor para o interior do planeta, ou as concentrações dos elementos radioativos estão subestimadas.

Os elementos mais importantes como geradores de calor são potássio (isótopo ^{40}K), urânio (isótopos ^{235}U e ^{238}U) e tório (isótopo ^{232}Th). Entre estes, a concentração de potássio considerada para a Terra é a mais discutível. É calculada através da razão K/U (ARÉVALO Jr. et al., 2009), mas ainda existem dúvidas quanto a sua verdadeira concentração para o planeta, em função do comportamento anômalo do potássio em relação ao *trend* dos elementos voláteis terrestres (CORGNE et al., 2007), podendo este ter características levemente calcófilas. Sendo assim, o potássio seria compatível com fases minerais estáveis em ambiente mantélico, que remontam o período de acreção planetária, ou geradas a partir de material carregado através de zonas de subducção a grandes profundidades, como esmectitas potássicas (CARNIEL et al.

2013). A observação do diagrama de fases “Leucita-Nefelina-Diopsídio, a 4GPa e condições anidras”, pode nos ajudar a entender estes mecanismos de transporte do K para grandes pressões, ou entender a evolução de paragêneses ricas em potássio durante tais processos.

2. ESTADO DA ARTE

As rochas alcalinas são um grupo de rochas com variadas composições químicas e mineralógicas, cujas características e comportamento ainda não são bem entendidos. Entre suas principais representantes estão os carbonatitos, lamproítos, lamprófiros e kimberlitos. Elas ocorrem em variados ambientes geológicos, embora estejam normalmente associadas a magmatismo continental. Sua complexidade é tão grande que metade dos nomes atualmente utilizados para designar rochas são voltados para este grupo, mesmo que elas representem apenas 1% do volume total de rochas ígneas expostas no planeta Terra (WINTER, 2001).

O presente trabalho elaborou, através de técnicas de petrologia experimental, o diagrama de fases “Leucita – Nefelina – Diopsídio a 4GPa, sob condições anidras”, com o intuito de melhor entendermos o comportamento e importância deste grupo de rochas sob dois aspectos:

- a) O ambiente gerador destas rochas, e como alguns dos elementos que as constituem reagem em diferentes temperaturas e composições dentro do sistema citado (Lc – Ne – Di), sob a pressão de 4GPa.
- b) Entender melhor a importância do elemento químico potássio, num viés de planetologia, como fonte de calor para o interior do planeta Terra e sua contribuição na manutenção da tectônica de placas.

Este capítulo foi dividido em três partes principais. Na primeira, são abordados alguns aspectos e conceitos básicos sobre os diagramas de fase, para facilitar o desenrolar do texto nos tópicos de Metodologia e Discussões. Na segunda parte, é abordada a importância de estudos de petrologia experimental, quanto a gênese de rochas alcalinas, assim como um breve panorama dos estudos realizados nesta área desde a primeira metade do século passado. Por fim, são abordados os aspectos de planetologia deste trabalho, assim como as razões que motivaram seu desenvolvimento.

2.1 Diagramas de fase

As rochas ígneas representam o resultado final de um longo e complexo processo de formação, evolução e solidificação magmática. O estudo laboratorial de sistemas simples adequados pode fornecer valiosos complementos às observações de campo e a estudos mineralógicos, petrográficos e químicos, permitindo estabelecer analogias que contribuam para a compreensão das características texturais e petrogenéticas destas rochas (RODRIGUES & BRAVO, 1983). Os resultados destes estudos podem ser representados na forma de diagramas de fase: a representação geométrica de campos de estabilidade de elementos químicos, substâncias ou minerais e líquidos em equilíbrio (no caso dos estudos de geologia), em função de parâmetros de pressão (P) temperatura (T) e composição (X).

2.1.1 Definições e Conceitos Elementares

Diagramas de fase podem ser, em muitos casos, teoricamente derivados de estudos de termodinâmica. Porém, a maior parte dos diagramas de fase com interesse geológico são obtidos com base em experimentos de petrologia experimental (RODRIGUES & BRAVO, 1983). Entre tanto, a interpretação destes diagramas depende do entendimento de algumas definições e conceitos básicos.

A) Sistema: Define-se como sistema, qualquer parte do universo que se considere separadamente, com o objetivo de estudar as variações de suas características em virtude do ambiente ao qual está submetido.

B) Fase: Define-se como uma porção homogênea, física e quimicamente distinta do sistema, separada das demais fases por superfícies de delimitação, contínuas ou descontínuas.

C) Componentes: São os constituintes químicos que, em número mínimo, são suficientes para descrever a composição de todas as fases de um sistema diretamente, ou por intermédio de equações químicas. Constituintes não devem ser confundidos com elementos químicos: a água, por exemplo, é um componente de um sistema, por ser uma substância com comportamento homogêneo ao longo de variações no sistema, apesar de ser constituída por dois elementos químicos (hidrogênio e oxigênio).

D) Liberdade do sistema: é um valor que indica o número de variáveis necessárias para se definir o estado de um sistema. Tendo como exemplo um gás: se a temperatura for fixada, determinada massa de gás poderá existir em várias pressões, contanto que o volume seja alterado. No entanto, se afixarmos também outra das variáveis, a terceira estará automaticamente fixa.

2.1.2 Sistemas ternários

Para representar o equilíbrio de um sistema ternário, é necessário utilizar um sistema tridimensional. Duas dimensões são relativas a variações de composição (base do triângulo) e a terceira é relativa a variações de temperatura. Cada uma das arestas da base do triângulo representa as concentrações de um de seus componentes puros, de forma que conhecendo-se duas dessas concentrações (a terceira estará automaticamente definida) teremos a representação da composição do líquido em questão

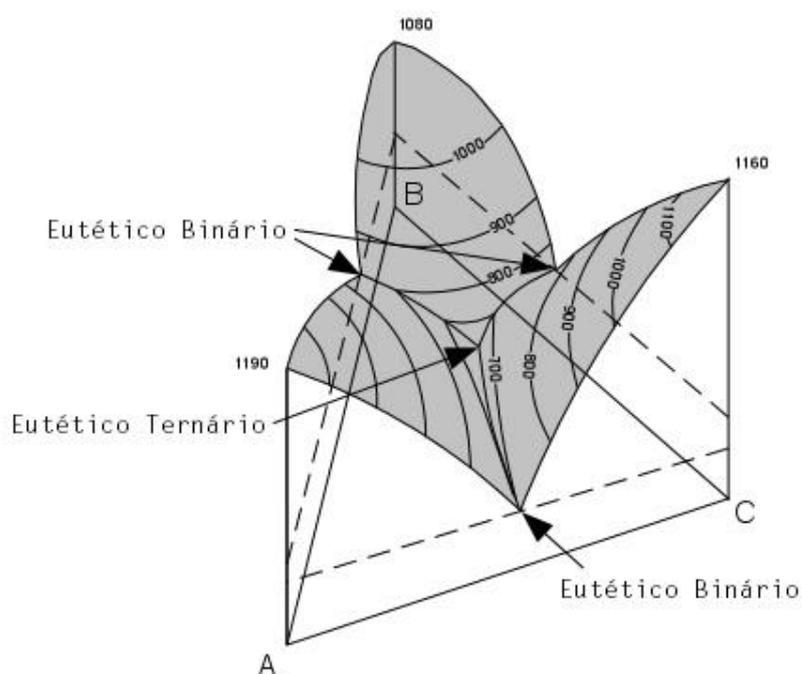


Figure 2: Diagrama ternário. Enquanto a base do diagrama representa as composições do sistema, um quarto vértice representa as temperaturas.

De acordo com a Lei das Fases:

$$F + P = C + 2$$

Onde F é grau de liberdade do sistema, P é número de fases do sistema, C é o número de componentes e “2” refere-se as condições de temperatura e pressão que influem no sistema. Porém, para sistemas ternários de interesse geológico, a pressão pode ser dada como constante, logo:

$$F + P = C + 1$$

Um sistema ternário é representado por um triângulo equilátero com linhas cotéticas, pontos peritéticos e eutéticos, sendo:

A) Linhas cotéticas: São as representações de equilíbrio quando existem 3 fases (P) no sistema (dois sólidos e um líquido), 3 componentes (C), com variância (F) de 1, pois a temperatura pode ser alterada sem perda de qualquer uma das fases. Desta forma, temos:

$$F + 3 = 3 + 1$$

$$F = 3 - 3 + 1 = 1$$

B) Peritético: é um ponto de variância zero (0), num sistema ternário. Neste ponto existirão 4 fases (3 sólidos mais o líquido, ou melt), e uma delas deixará de existir para se transformar em outra, através de alguma reação no sistema. Em sistemas geológicos, o líquido poderá reagir com uma das fases sólidas, até que ela seja consumida por completo gerando uma nova fase. Dessa forma o sistema recebe uma (1) variância, e seguirá sua evolução por uma nova linha cotética:

$$F + 4 = 3 + 1$$

$$F = 4 - 4 = 0$$

C) Eutético: É um ponto de variância zero (0), que representa a composição da última gota de magma a solidificar no sistema (a partir dele o sistema será *subsólido*, ou seja, totalmente cristalizado), ou a composição da primeira gota de magma durante um processo de fusão parcial.

2.2 Gênese de rochas: O grupo das rochas alcalinas

Bowen definiu, em 1935 e 1937, com base em trabalhos de petrologia experimental com vários sistemas silicáticos, que o resíduo natural da evolução das rochas máficas seria, aproximadamente, o sistema Nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) – Kalsilita ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) – Silica (SiO_2), sugerindo que este fosse chamado de *Petrogeny's Residua System*. O sistema alcalino aí definido, porém, recebeu uma série de melhorias, principalmente devido à grande ocorrência de piroxênios nas rochas alcalinas (SOOD, 1981). Desta forma, o sistema recebeu o vértice diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Foi assim constituído o sistema Di – Ne – Ks – Sil, um tetraedro que representa a maior parte das composições de rochas alcalinas (embora descartado o ferro, por fins de simplificação).

No entanto, a compreensão deste sistema quaternário necessita do entendimento dos sistemas ternários que o constituem. Diversos autores, ao longo das últimas décadas, executaram estudos de petrologia experimental, buscando entender tais sistemas. Alguns dos trabalhos mais antigos sobre as rochas alcalinas, datados do século passado, são; o anteriormente citado *Petrogeny's Residua System* (Ne – Ks – Sil) original de Bowen (1935 e 1937); o tetraedro dos basaltos de Yoder e Tilley (1962), que apesar de não ser um trabalho voltado às rochas alcalinas, influenciou fortemente autores posteriores; Sood et al. (1981) que estudou o sistema diopsídio – forsterita – nefelina – albita – leucita; Gupta A. K. (1972) e Gupta A.K. e Lidiak E.G. (1973), que estudaram justamente o sistema Leucita – Nefelina – Diopsídio. Entretanto, a maioria destes trabalhos foram feitos a pressão de 1 atm., de forma que ainda não existem dados suficientes para o total entendimento das rochas alcalinas, especialmente em relação à face Di – Ne – Ks e paralelas, que cruzam a influência do sódio e do potássio nestas paragêneses, como o sistema Lc – Ne – Di discutido nesta monografia.

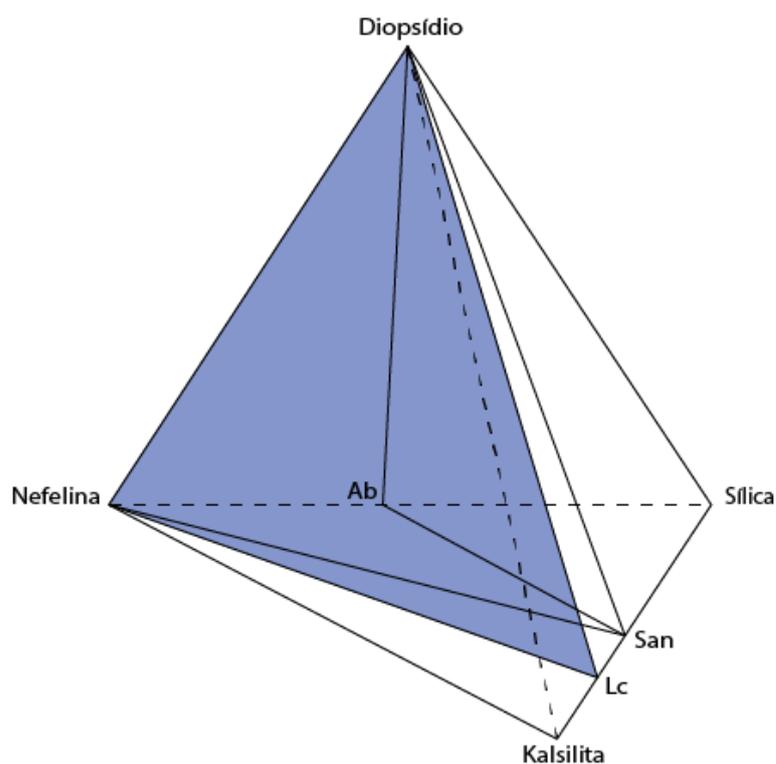


Figure 3: Tetraedro Diopsídio - Leucita - Nefelina - Sílica, que representa a maior parte das composições das rochas alcalinas.

Por ser uma ferramenta tão versátil, diversos autores lançam mão ainda hoje da petrologia experimental, para simular os mais variados ambientes geológicos. Entre alguns trabalhos recentes, estão:: Comportamento da curva cotética Em-Ol no sistema Leucita – Olivina – Quartzo, sob condições anidras em 2GPa (CONCEIÇÃO & GREEN, 2000); A derivação de

magmas potássicos (shoshoníticos) por fusão por descompressão de flogopita+pargasita lherzolito (CONCEIÇÃO & GREEN, 2004); Estudo experimental do sistema diopsídio – nefelina – sanidina a 0,1, 1 e 2GPa [$P(H_2O) = P(\text{total})$]: seu significado na gênese de rochas alcalinas básicas e ultrabásicas (GUPTA *et al.*, 2005).

2.2.1 Rochas potássicas

As rochas potássicas máficas e ultramáficas possuem distinta química e mineralogia. Elas são quimicamente caracterizadas por baixa sílica, baixo SiO_2/K_2O e predominância de K_2O sobre Na_2O . O conteúdo de SiO_2 é usualmente menor que 57% (peso), mas em alguns casos chega a ser menor que 40%. O conteúdo de K_2O é usualmente maior que 2%, mas em algumas áreas chega a ser maior que 19%. A razão K_2O/Na_2O das rochas potássicas é usualmente maior que 1, e maior que 15% em rochas de localidades como West Kimberley. O alto conteúdo de potássio destas rochas e sua instauração em sílica é refletida pela presença de minerais feldspatóides (GUPTA, 1972).

Não é sabido se constituem uma série magmática independente, se são produto de cristalização fracionada de tipos mais comuns de magma, ou se são o resultado da reabsorção de material cristalizado mais antigo. Antes de compreendermos a origem deste grupo de rochas, devemos entender as relações entre as fases que as compõe, assim como suas relações com outras séries de rochas. Entre os minerais mais comuns das rochas potássicas, estão a leucita, augita, melilita e olivina (GUPTA, 1972). Devido a este último fator, foi escolhido como assunto do presente estudo o sistema Leucita – Nefelina – Diopsídio, pois a leucita (uma vez menos insaturada em sílica que a kalsilita) é mais comum em ocorrências naturais.

2.3 O calor interno do planeta Terra.

Sabe-se hoje que a Terra possui em atividade um processo que a distingue de outros planetas rochosos do nosso sistema solar: a tectônica de placas (PLATZ *et al.*, 2015). Além de alterar constantemente o relevo da Terra, e ser responsável por uma gigantesca variedade de processos, a Tectônica é responsável pela manutenção do ciclo geológico de diversos elementos químicos e substâncias (como água e dióxido de carbono), sendo de profunda importância para a vida na Terra.

Existem fatores composicionais e estruturais que permitem a Terra ser geologicamente ativa. Quanto a estrutura, a Terra tem por característica sua estratificação. De acordo com vários

modelos de acreção, nosso planeta teria uma superfície muito mais quente no passado. Desta forma poderia ter ocorrido o chamado “oceano magmático”, à profundidades que variam de 200 a 1000km dependendo do autor. Durante este período, a diferença de densidade entre magma e os minerais que iam cristalizando ao passar do tempo, teriam gerado uma estrutura estratificada (OHTANI, 1985) onde o núcleo seria constituído de ligas metálicas principalmente constituídas por ferro e níquel (interno sólido e externo, líquido), o manto inferior seria constituído principalmente por perovskitas, o manto superior por peridotito e a crosta por materiais com teores de sílica e alumínio maiores (menos densos e com pontos de fusão mais baixos).

Quanto a sua composição, a Terra conta com uma grande concentração de elementos radioativos, que desaceleram seu resfriamento. Ela possui três fontes principais de calor para seu interior:

- a) A energia recebida por radiação solar desde a formação do planeta, que é irrelevante em relação as demais fontes;
- b) Os impactos que geraram o planeta, no período de acreção, que converteram energia cinética em calor, fundindo os constituintes do planeta;
- c) Os elementos radioativos que fazem parte da composição da Terra, que por decaimento geram energia e aquecem o planeta.

Esta terceira fonte é de suma importância para entendermos a temperatura interna atual do planeta. Os três principais radionuclídeos que geram energia para o manto terrestre são o urânio (através dos isótopos ^{235}U e ^{238}U , com tempo de meia vida de 700ma e 4,5Ga, respectivamente), o Tório (^{232}Th , com tempo de meia vida de 14Ga, aproximadamente) e o Potássio (^{40}K , com meia vida de aproximadamente 1,25Ga) (KORENAGA, 2008). Devido a seus tempos de meia vida, e relacionando-se às concentrações atualmente admitidas para estes elementos (discutidas mais adiante), o potássio teria perdido importância em relação aos outros radionuclídeos com o passar do tempo, como representado na Figura 4.

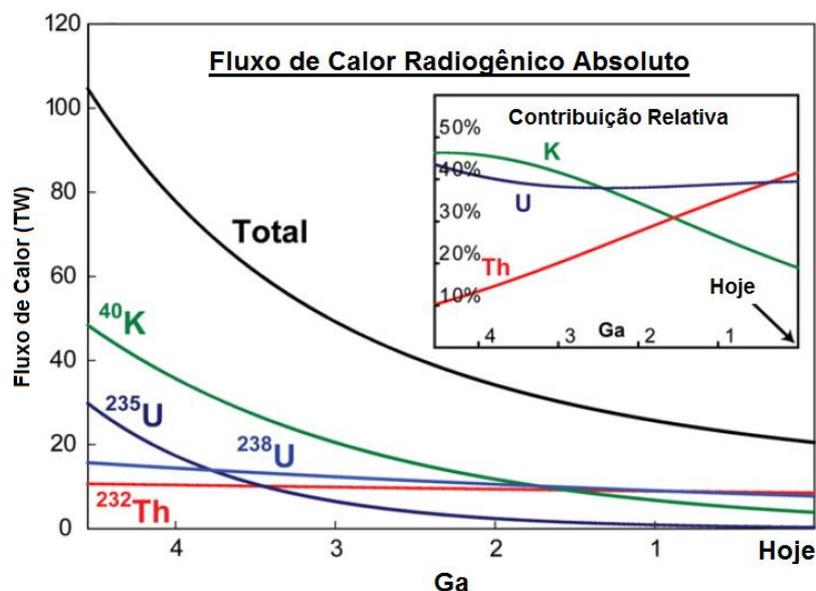


Figure 4: Devido aos respectivos tempos de meia vida de seus isótopos radioativos, o potássio teria perdido importância como fornecedor de calor para o planeta Terra, enquanto urânio e tório teriam se tornado mais relevantes (ARÉVALO Jr. et al., 2009).

2.3.1 O déficit de calor da Terra

Foi definido, através de medições de campo e dados de perfuração submarina, o calor que a Terra emite atualmente para o espaço, como sendo 46TW totais (JAUPARD *et al.*, 2007). Deste total, 7TW (watt equivale a joule por segundo, ou J/s) são emitidos pelos continentes, enquanto 39TW são perdidos através das dorsais e crosta oceânica (que representam o calor perdido pelo manto superior, a soma de energia transferida por condução e convecção desde o núcleo terrestre). Esta quantidade de calor também pode ser dividida: é considerado que dos 39TW, 27TW possuem variadas fontes (incluindo a energia gerada no período de acreção do planeta) e 13TW provém do decaimento dos elementos previamente citados (K, U e Th) (Arevalo Jr. et al., 2009). Entretanto, as concentrações destes elementos atualmente definidas para a Terra silicática (manto e crosta), não são o suficiente para gerar os 13TW que os modelos de convecção da Terra atualmente preveem, sendo capazes de gerar apenas 5TW aproximadamente.

2.3.2. A concentração de Potássio na Terra

A concentração de Potássio para a terra silicática é dada pela razão K/U. Ela foi assim estabelecida, pois potássio e urânio comportam-se de maneira análoga durante a fusão parcial do peridotito (manto superior). Desta forma, estabeleceu-se uma média ponderada entre diversas reservas de magma providas do manto (MORB e OIB), uma K/U de 19.000 ± 2600 e,

finalmente, uma concentração total para o planeta de $280 \pm 120 \mu\text{g/g}$ (considerando a concentração destes elementos no núcleo terrestre como irrelevantes).

Tratando-se das concentrações de urânio e tório, absolutas e relativas, percebe-se que são compatíveis com modelos para composição da Terra total em relação a composições condriticas. Em contraste, K é depletado no planeta em relação ao condrito-CI, por aproximadamente 50%. Isso geralmente é interpretado como sendo devido a volatilização deste elemento pela nébula solar durante o período de formação do planeta. A outros elementos é atribuída a mesma justificativa, como Li, B, Rb e Na, que formam um *trend* de volatilização (CORGNE *et al.*, 2007), como mostrado na Figura 5.

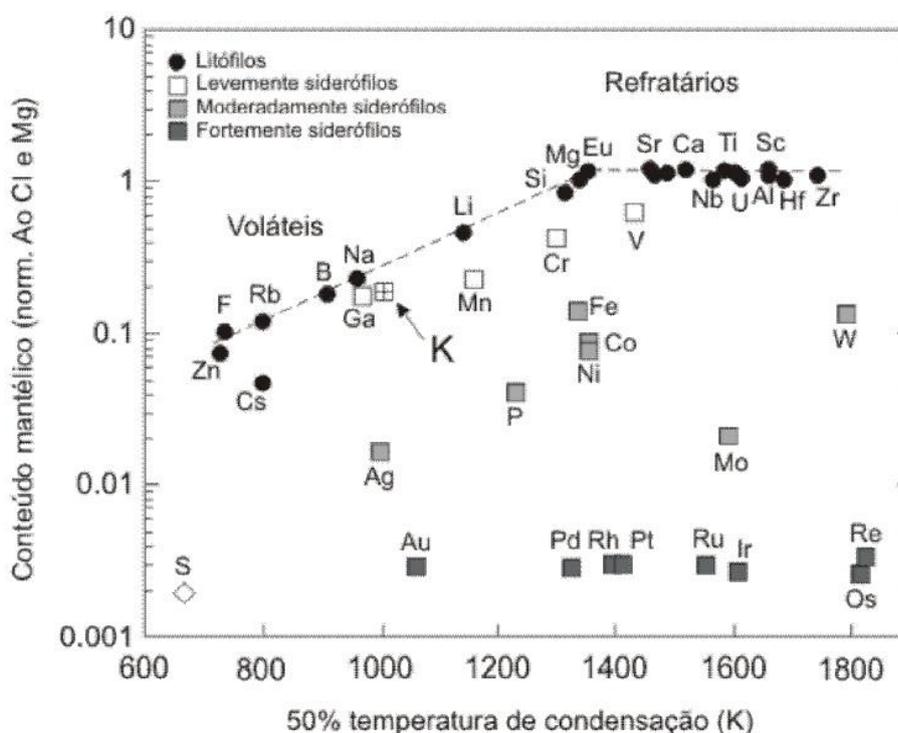


Figure 5: Abundância dos elementos na Terra silicática normalizada ao condrito carbonático CI e Mg, plotado relativamente a 50% da temperatura de condensação a pressão de 10^{-4} atm, que é usado como uma representação para a sequência de condensação anebular. Dados de temperatura de condensação e composição do condrito CI de Lodders e dados da composição da Terra silicática são de McDonough. Observe a posição ligeiramente mais baixa de K em relação ao *trend* de volatilização dos elementos litófilos. (CORGNE *et al.*, 2007).

O potássio encontra-se numa posição logo a baixo do *trend* de volatilização. Isto pode ser interpretado como sendo a representação de um leve comportamento calcófilo ou siderófilo deste elemento. Se esta afirmação estiver correta, ele pode ser constituinte de fases profundas no manto, e tais reservas (que retomariam o período de acreção planetária) justificariam uma

maior concentração de K para a Terra e, conseqüentemente, uma maior importância deste como gerador de calor para o planeta, em relação ao atualmente considerado.

2.3.3 Fases potássicas estáveis em condições mantélicas

Harlow G. E. (1997) estudou através de petrologia experimental o acomodamento do K no sítio M2 de clinopiroxênios. A máxima concentração de K_2O obtida foi de 4,7%, numa pressão de 10GPa (estes experimentos foram feitos utilizando uma prensa *multianvil*), definindo também uma relação positiva entre P, mas não com T, das condições de estudo como determinantes para o acomodamento de potássio no sítio M2. Com base em seus dados, ele sugere que o Cpx seria um hospedeiro de K em ambiente mantélico, assim como seria confiável para avaliar a atividade do K no manto terrestre (ao invés de fases potássicas propriamente ditas). Além disso apresenta um quadro contendo minerais potencialmente reservatórios de K no manto terrestre (Figura 6).

Ele avalia também a possibilidade da Hollandita ser um mineral reservatório de potássio no manto. Apesar deste mineral não ter sido encontrado em rochas naturais, Stachel, Harris, Brey & Joswig, (2000) descrevem inclusões de sanidina em diamantes naturais de Guiné. A Hollandita é uma forma de alta pressão da sanidina, e diamantes só seriam capazes de conter inclusões deste tipo caso tenham sido formados em ambiente rico em potássio.

Mineral	Composição	Estabilidade	Citações
Sanidina	$KAlSi_3O_8$	Até 6GPa, 1200°C	Yagi et al. (1994), Urakawa et al. (1994)
Muscovita fengítica	$KAl_{2-x}Mg_xAl_{1-x}Si_{3+x}O_{10}(OH)_2$	Até 9.5 – 10GPa, 750 – 1050°C Até 8 – 11GPa, 750 – 1050°C	Schmidt (1996), Schmidt e Poli (1998) Domanik e Kolloway (2000)
Flogopita	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ $KMg_3AlSi_3O_{10}(F)_2$	Até ~ 9GPa, 1400°C	Luth (1997) Harlow (2002)
KK-richterita	$KKCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ $K(Ca,K,Na)_2CaMg_5(Si,Al)_8O_{22}(F,O H)_2$	De 6GPa a 1000 °C até > 15GPa a 1400°C De 8GPa a 1100°C até 14GPa a 1400°C até 13GPa a 1400°C	Inoue et al. (1998), Luth (1997), Sudo e Tatsumi (1990), Harlow (2002) Konzett e Fei (2000)
Fase X	$(K)Mg_2Si_2O_7H$	De 9 - 23GPa a 1150 – 1700°C	Luth (1997), Harlow (1997), Inoue et al. (1998), Konzett e Ulmer (1999), Konzett e Fei (2000)
(21)-MHP	$KNa_2Ca_2Mg_6AlSi_{12}O_{34}(OH)_2$	5 – 18GPa a 1100 – 1600°C	Konzett e Jaspel (2003)
K-clinopiroxênio	$K(Al,Cr)Si_2O_6 - Cpx_{ss}$	De 5 – 15GPa a 1000 – 1500°C Kcpx1 a Kcpx20	Harlow (1997), Wang e Takahashi (1999), Safonov et al. (2003)

Si-wadeíta (ou K-wadeíta)	$K_2Si_4O_9$	De 6GPa a 1000°C até ~ 16GPa a 1400°C Até 12GPa a 1500°C	Yagi et al. (1994), Kanzaki et al. (1998) Harlow (1997)
Wadeíta	$K_2ZrSi_3O_9$	1atm a 800°C até > 3GPa a 1300°C	Arima e Edgar (1980) Orlando et al. (2000)
K-cymrita (ou Sanidina hidratada)	$KAlSi_3O_8.nH_2O(n \leq 1)$	De 2.5GPa a 400°C Até 9GPa a 1200°C	Massone (1995), Fasshauer et al. (1997), Thompson et al. (1998) Harlow, E.G. & Davies R. (2004)
KMgF3-perovskita KMgF3		Até \geq 8GPa a 1400°C	Harlow (2002), Thibault (1993)
Fases ricas em Al	$[K,Na]_{0.9}[Mg,Fe]_2[Mg,Fe,Al,Si]_6O_{12}$	\geq 24GPa a 1700 – 1800°C	Gasparik e Litvin (2002)
K-fase I	$(K,Na)_2FeMg_4Si_5O_{16}$ ou $(K,Na)_2Mg_4Si_4O_{13}$	15GPa a 1400°C até 20GPa a < 1900°C	Wang e Takahashi (2000) Gasparik e Litvin (2002)
K-Hollandita	$KAlSi_3O_8$	De ~ 9GPa a > 1000°C até > 25GPa a > 1600°C Até 95GPa a 1300°C	Yagi et al. (1994), Urakawa et al. (1994), Wang e Takahashi (1999) Tutti et al (2001)
Silicatos de K-Ti	$K_2TiSi_3O_9$ $K_4Ti_2Si_7O_{20}$ a $K4TiSi_8O_{20}$	De 1 até 3 GPa a 1100°C De ~ 4 até > 6 GPa a 1100 – 1400°C	Gulliver et al. (1998) Mitchell (1995)
Prederita	$(K,Ba)_2(Ti,Fe^{3+},Fe^{2+})_8O_{16}$	1200 – 1500°C, 3.5 – 5GPa	Foley et al. (1994)
Mathiasita	$K(Ti_{1.3}Cr_4FeZrMg_2)O_{38}$	1300°C, 5GPa	Foley et al. (1994)
LIMA	$(Ba_{0.5}K_{0.5})(Ti_{1.3}Cr_{3.5}FeZrMg_{2.5})O_{38}$	1200 – 1300°C, 3.5 – 5GPa	Foley et al. (1994)
Yimengita	$K(Ti_3Cr_3Fe_2Mg_2)O_{19}$	1200°C, 5GPa	Foley et al. (1994)
HAWYM	$(Ba_{0.5}K_{0.5})(Ti_{1.3}Cr_{4.5}Fe_2Mg_{2.5})O_{19}$	1150 – 1350 .C, 4.3 – 5 GPa	Foley et al. (1994)

Figure 6: Possíveis fases reservatório de K em ambiente mantélico. (HARLOW, 2004).

Trabalhos realizados até hoje sobre a estabilidade de fases minerais com potássio em ambiente mantélico, entretanto, não avaliaram seu comportamento em frente a um processo de fusão parcial (fases cristalinas em equilíbrio com um líquido). Para o presente trabalho, utilizou-se como referência o diagrama de Gupta A.K. e Lidiak G.E (1973) (Figura 8), pois este apresenta leucita em paragênese com diopsídio e olivina, uma representação de fase potássica em equilíbrio com uma paragênese mantélica. A exposição deste mesmo sistema em pressões maiores (4GPa) poderia evidenciar processos de transporte do potássio para o manto, assim como possíveis mecanismos de estabilização deste elemento nas condições de estudo.

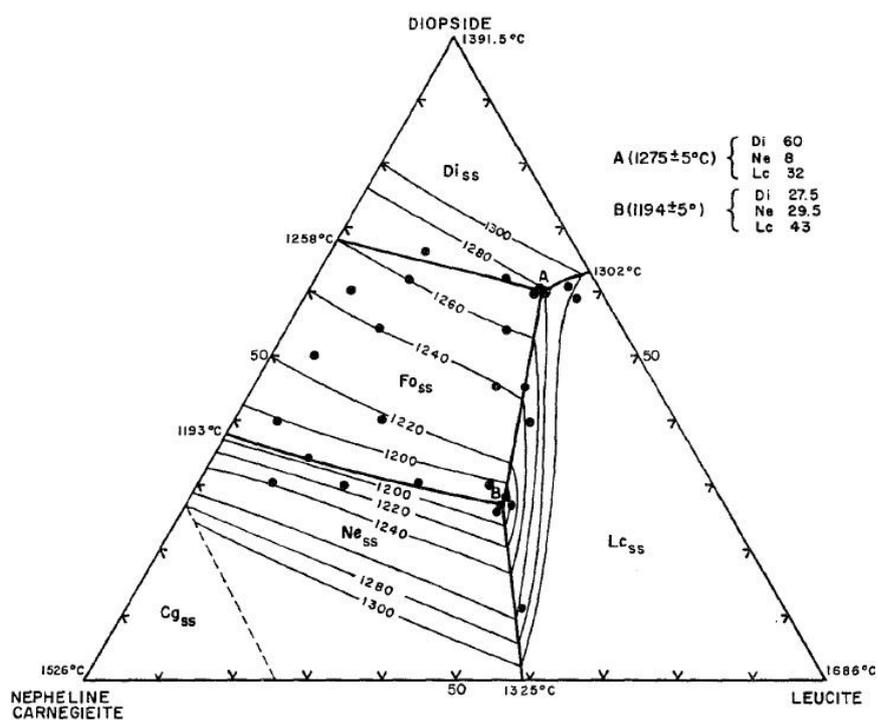


Figure 7: No diagrama Diopsídio – Leucita – Nefelina a 1 atm, Gupta AK. & Lidiak G.E. (1973) colocaram uma fase potássica (leucita) em equilíbrio com uma paragénese peridotítica (mantelica). A avaliação deste sistema sob pressões de 4GPa pode evidenciar importantes mecanismos de estabilização do potássio no manto terrestre.

3. METODOLOGIA

A construção do diagrama de fase foi realizada através de dados de petrologia experimental, numa rotina de trabalho que englobou desde a confecção dos diversos componentes necessários para os processamentos, como as calibrações dos equipamentos utilizados, a confecção das amostras sintéticas de rocha, a operação dos próprios equipamentos necessários nestas tarefas, e se completa com a análise e interpretação de dados em microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS), microsonda eletrônica (*electron probe microanalyzer*, EPMA-WDS) e difração de raios-x. A metodologia de trabalho está resumida nos tópicos a baixo:

a) Preparação de vidros em um forno com temperaturas entre 1300 e 1500°C, de composições estequiometricamente calculadas a partir de carbonatos (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$ e $MgCO_3$) e óxidos (SiO_2 e Al_2O_3), objetivando-se formulas equivalentes aos minerais vértice do diagrama (leucita, nefelina e diopsídio);

b) Preparo dos componentes das células de reação e execução de experimentos sob altas pressões (4GPa) e temperaturas (até 1400°C), com amostras de composições formuladas objetivando as linhas cotéticas e ponto eutético do diagrama, preparadas a partir dos vidros anteriormente mencionados, usando uma prensa com capacidade de 1000 tonf e câmaras de perfil toroidal;

c) Análise das fases cristalizadas formadas em equilíbrio com o líquido, através de EPMA e DRX, além de imageamento via MEV-EDS;

d) Tratamento dos dados obtidos para inserção de pontos no diagrama. Interpretação e discussão referente aos dados.

3.1 Célula de reação e preparo dos seus componentes

Para a realização de experimentos sob altas pressões e temperaturas, é necessário o acoplamento conveniente das amostras à prensa utilizada no processo. Isto é feito via um conjunto de componentes com funções específicas, montados ordenadamente (Figura 8 e 9).



Figure 8: Componentes das células de reação, da esquerda para a direita: cápsula de platina, cilindros e tudo de hBN, cilindros de pirofilita, cilindros e tubo de grafite, gaxeta de carbonato de cálcio.

A Figura 8 mostra os componentes das células de reação, em sua ordem de montagem (da esquerda pra direita):

- Cápsula de platina: É o recipiente das amostras. A opção por cápsulas de platina dentro da cápsula de h-BN se deu devido ao caráter inerte da platina, uma vez que as amostras têm composições estequiometricamente calculadas, mantendo-as assim longe de interferências. Além disso, a platina pode ser fechada com o auxílio de uma solda, selando a amostra no seu interior;

- Cilindro e discos de Nitreto de Boro hexagonal (h-BN): O h-BN permite distribuição homogênea de temperatura e pressão, pois é um sólido macio que proporciona condições “litostáticas”, alta inércia química e boa condutividade térmica;

- Discos de pirofilita: É um filossilicato de alumínio hidratado. Por possuir baixa condutividade térmica, melhora a eficiência de aquecimento e homogeneidade da temperatura do material confinado, além disso, melhora a eficiência na geração de altas pressões (baixa compressibilidade);

- Cilindro e discos de grafite: O grafite funciona como aquecedor do material confinado no interior da configuração, pois conduz a corrente da câmara superior para a inferior, de forma que a resistência à passagem de corrente gera calor;

- Gaxeta de carbonato de cálcio: As gaxetas são confeccionadas a partir de uma mistura de CaCO_3 com 15% de Al_2O_3 , acrescido 20% da massa total de PVA (solução aquosa com concentração de 10%) e água.

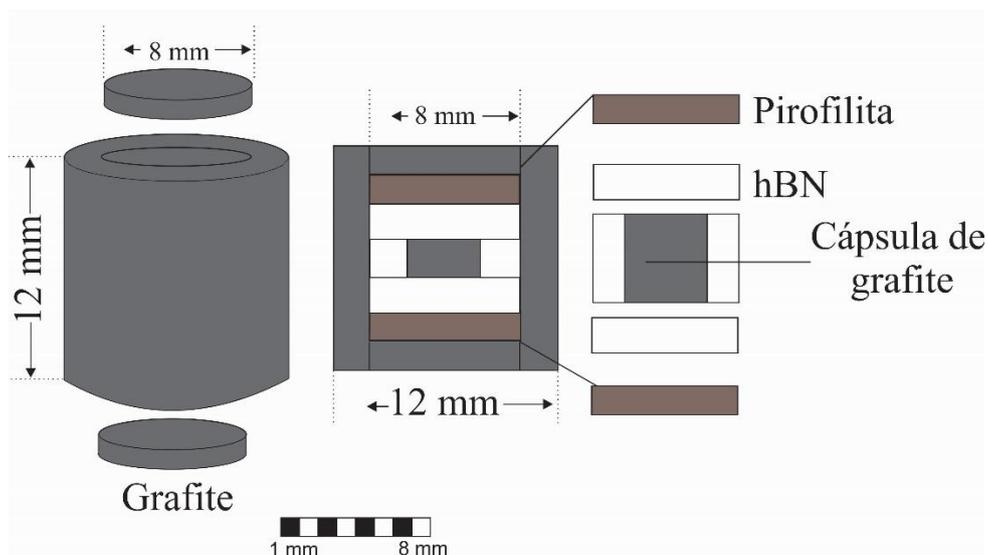


Figura 9: Perfil de uma célula de reação montada, sem gaxeta (externa ao conjunto).

3.1.1 Calibração de pressão

Cada lote de gaxetas produzido deve passar por uma calibração de pressão. São utilizados como calibrantes materiais que, com o aumento da pressão, sofrem mudanças de fase (em pressões definidas) que acarretam em mudanças bruscas na resistividade elétrica. Os calibrantes utilizados são o itérbio (Yb), cuja mudança de fase ocorre em 4,0 GPa, e o Bismuto (Bi), que possui duas transições de fase, em 2,5 e 7,7 GPa. A configuração da célula de processamento é essencialmente a mesma dos experimentos, porém, com o cilindro de grafite seccionado, onde o calibrante (Yb para 4GPa, ou Bi para 2,5 e 7,7GPa) é posicionado, e com um único cilindro de h-BN substituindo todo o conjunto posicionado entre as pirofilitas (Figura 10).

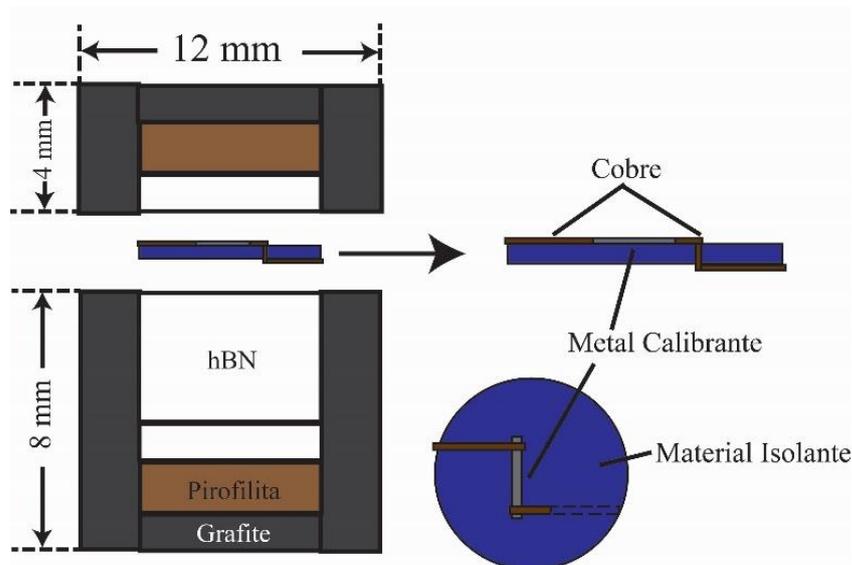


Figura 10: Esquema de montagem do calibrante de pressão. O metal calibrante, localizado no centro do disco isolante, passa por uma mudança de estruturação com o aumento de pressão, em faixas conhecidas.

3.1.2 Calibração de temperatura

A calibração de temperatura é idealmente realizada a cada três meses, e calibra a temperatura atuante na prensa utilizada nos processamentos. É montada uma célula de reação idêntica à das calibrações de pressão, porém trespassada por um tubete de alumina contendo o termopar calibrante (Pt - PtRh13%). A partir daí é feito um processamento no qual a temperatura é sistematicamente elevada, e os valores lidos no computador (tensão em milivolts) são comparados a valores tabelados padrão (correspondência mV x T°C). Com estes valores é elaborada uma curva de calibração de temperatura, que o computador usará nos próximos processamentos na conversão “potência fornecida x temperatura” na amostra.

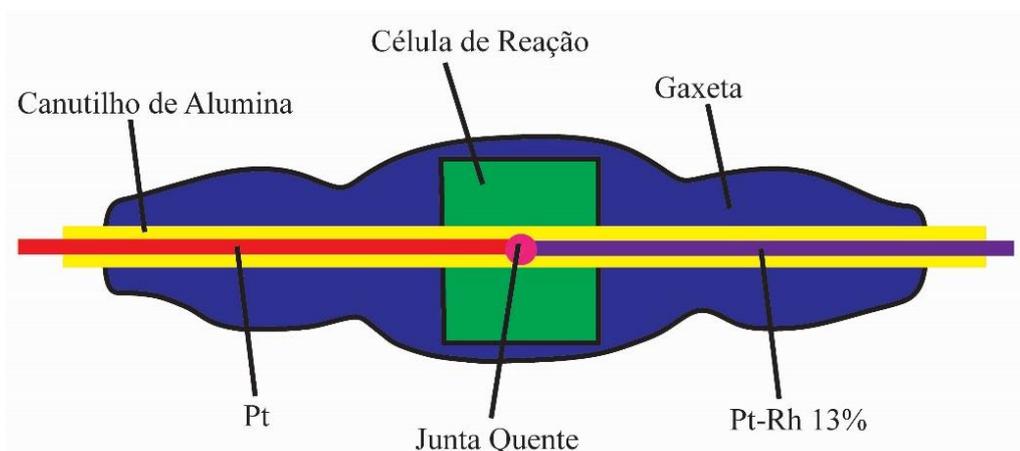


Figura 11: Visão em corte de um calibrante de temperatura.

3.2 Preparo de amostras

A etapa de preparo de amostras foi executada em colaboração com o LAPMA (IF-UFRGS) e no CPGq (IG-UFRGS). As amostras utilizadas nos experimentos são compostas por vidros de composições estequiometricamente calculadas. Vidros são utilizados, pois elementos de uma amostra em estado vítreo são altamente reativos, fator que permite que em experimentos de curta duração reajam rapidamente, simulando processos que demorariam de milhares a milhões de anos para ocorrerem naturalmente. O material inicial dos vidros são óxidos de potássio, sódio, cálcio e magnésio, obtidos através da decarbonatação (extração de CO_2) de carbonatos contendo estes elementos (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 e MgCO_3), além de óxidos de silício e alumínio (SiO_2 e Al_2O_3).

Inicialmente, os reagentes devem ser secos em estufa e armazenados em um dessecador. As massas necessárias são então calculadas convenientemente para cada vidro desejado, pesadas em balança semianalítica e moídas em graal de ágata com acetona para garantir homogeneização. É preparada uma porção de aproximadamente 100 gramas de material para cada vidro, que serão decarbonatadas num forno e depois fundidas, conforme os dados tabelados a baixo:

Tabela 1: Td= temperatura de decarbonatação, Tf= temperatura de fusão do mineral, T= temperatura utilizada no forno para a fusão do material e t= tempo utilizado na fusão.

Composição	Td(°C)	Tf (°C)	T(°C)	t (min)
Leucita (KAlSi_2O_6)	900	1690	1700	30
Nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	900	1500	1600	40
Diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)	1100	1350	1400	30

O forno utilizado para decarbonatação e fusão de materiais é da marca Carbolite, modelo BLF 18/3/3216P1, que possui controlador de temperatura PID com 8 rampas de aquecimento, volume interno da câmara de 3,4 L, temperatura máxima de 1800 °C e temperatura máxima para operação contínua de 1700°C.



Figura 12: Forno da marca Carbolite, utilizado no preparo de vidros.

A decarbonatação é uma importante etapa do procedimento. Nela uma temperatura inferior a de fusão é aplicada na mistura de reagentes, durante 24 horas. Dessa forma, ocorre liberação de CO_2 , que é testada de duas formas: de forma imediata, são pingadas algumas gotas de HCl 0,1% no pó (se não houver liberação de gás, não existe mais dióxido de carbono no pó); para confirmar a ausência do gás no vidro já fundido, é realizada análise de Carbono Hidrogênio Nitrogênio (CHN), no Instituto de Química da UFRGS. Esta análise fornece (com precisão de 0,03% peso) a quantidade de carbono contida numa determinada massa de amostra. As quantidades encontradas são muito inferiores a 0,1%, consideradas desprezíveis.

Outra importância do processo de decarbonatação é a “pré-mistura” dos elementos que compõe os vidros, pois procura-se homogeneidade nas amostras iniciais dos experimentos. A Figura 13 mostra a estrutura formada no pó sinterizado, resultante do processo de difusão dos átomos que compõe os óxidos. Depois de extraído o CO_2 , as amostras são moídas e homogeneizadas novamente, retornando então ao forno, agora em cadinho de platina, para serem finalmente fundidas.

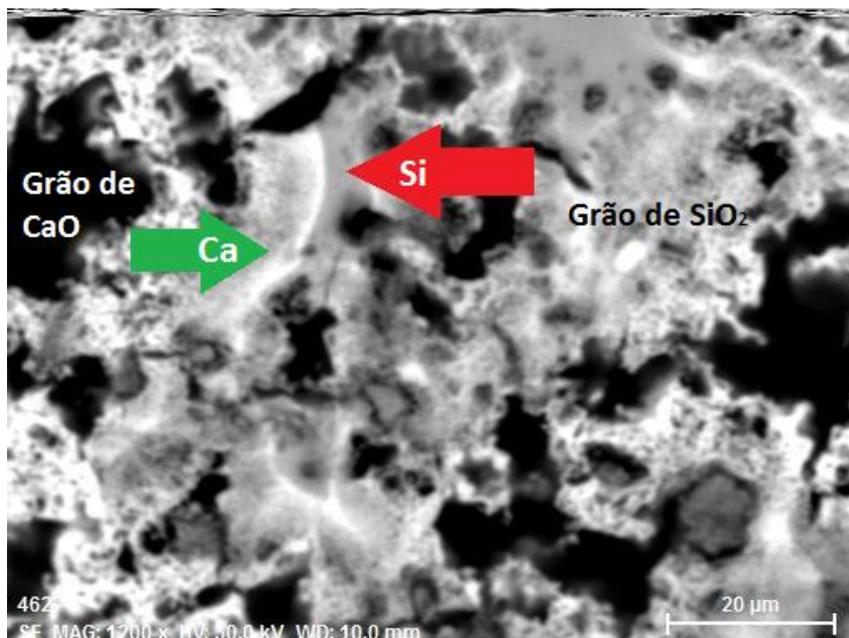


Figura 13: Difusão de elementos químicos durante o processo de decarbonatação, gera auréolas entre os grãos de óxido.



Figura 14: Depois de fundidas, as misturas que compõem os vidros são vertidas em chapa INOX, para rápido resfriamento.

As misturas fundidas são então vertidas em uma chapa inox, para que ocorra rápido resfriamento, tornando-as finalmente em vidro. Para verificar se houveram mudanças composicionais do vidro desde a sua preparação até a fusão, análises semiquantitativas em MEV-EDS foram realizadas no material após a fusão. É também testada a característica amorfa do material, através de DRX.

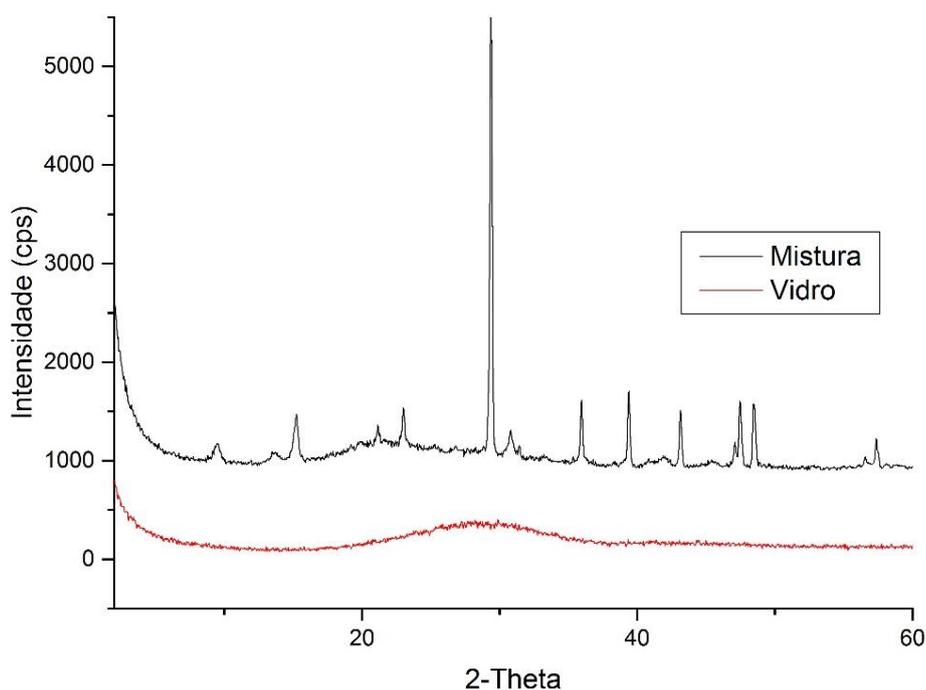


Figura 15:DRX do vidro diopsídio, antes (mistura) e após fusão (vidro).

3.3 Composições das amostras

As composições das amostras dos experimentos foram preparadas a partir das misturas dos vidros leucita (KAlSi_2O_6), nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e diopsídio ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) e recalculadas para peso molar (compatíveis com os vértices do diagrama). Para tanto, os vidros foram moídos em graal de ágata e secos em estufa a 110°C por 1 hora, para depois serem pesados dependendo das quantidades necessárias para cada mistura de amostra. Após, foram homogeneizados em almofariz de ágata com acetona (para evitar que “saltassem” do almofariz), e secos novamente, para então serem estocados em um dessecador antes de serem processados. A integridade composicional das amostras iniciais foi checada novamente em uma análise em área de cada processamento, como rocha total, mostrando a composição real processada já que uma pequena heterogeneidade da amostra pode ocorrer na hora do preenchimento das cápsulas. As composições das amostras iniciais serão abordadas no capítulo de resultados, e podem ser vistas na Tabela 6.

3.4 Selamento das cápsulas de platina

As cápsulas de platina possuem aproximadamente 8 mm de altura e 5 de diâmetro. Devem ser preenchidas com amostra até aproximadamente um terço de sua altura e sua extremidade aberta é fechada com o auxílio de alicates (Figura 16). Esta borda é soldada, e novamente com

auxílio do alicate é dobrada até que a cápsula entre em um bushing (Figura 17). Por fim, com o bushing e pinos de diâmetro igual ao diâmetro interno deste, a cápsula é prensada até um formato compatível com a configuração da célula de reação anteriormente descrita, para então poder ser processada.



Figura 16: Antes com formato de cadinho, as cápsulas de platina foram preenchidas com amostra e fechadas com o auxílio de alicates, para depois serem soldadas.

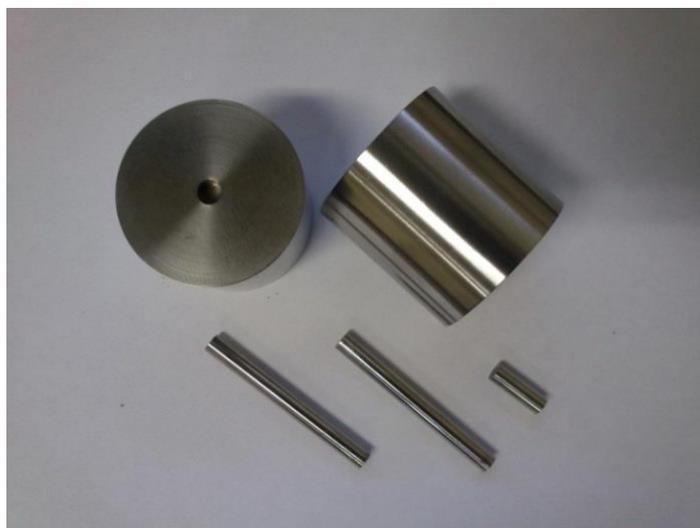


Figura 17: Bushings utilizados para prensar as cápsulas de Pt.



Figura 18: Solda utilizada no selamento das cápsulas.

3.5 Processamentos

Uma vez que as cápsulas de platina estejam prontas para serem utilizadas nos processamentos (com amostra, seladas e prensadas), é montada a célula de reação. A prensa hidráulica utilizada nos experimentos possui capacidade de até 1000 tonf (Figura 19), com sistema de refrigeração à água para minimizar o aquecimento dos pistões nos experimentos com aumento de temperatura. É acoplada a ela um sistema de câmaras toroidais (Figura 20) constituídas anéis concêntricos de aço e núcleo de carbeto de tungstênio. A passagem de corrente (convertida em calor) é feita com o auxílio de anéis de cobre que envolvem as câmaras. O perfil toroidal direciona a força aplicada pela prensa de forma mais homogênea até a amostra, convertendo-a em pressão, e permitindo a utilização de volumes maiores de amostra em relação a outros modelos de câmaras.



Figura 19: Prensa hidráulica utilizada nos experimentos

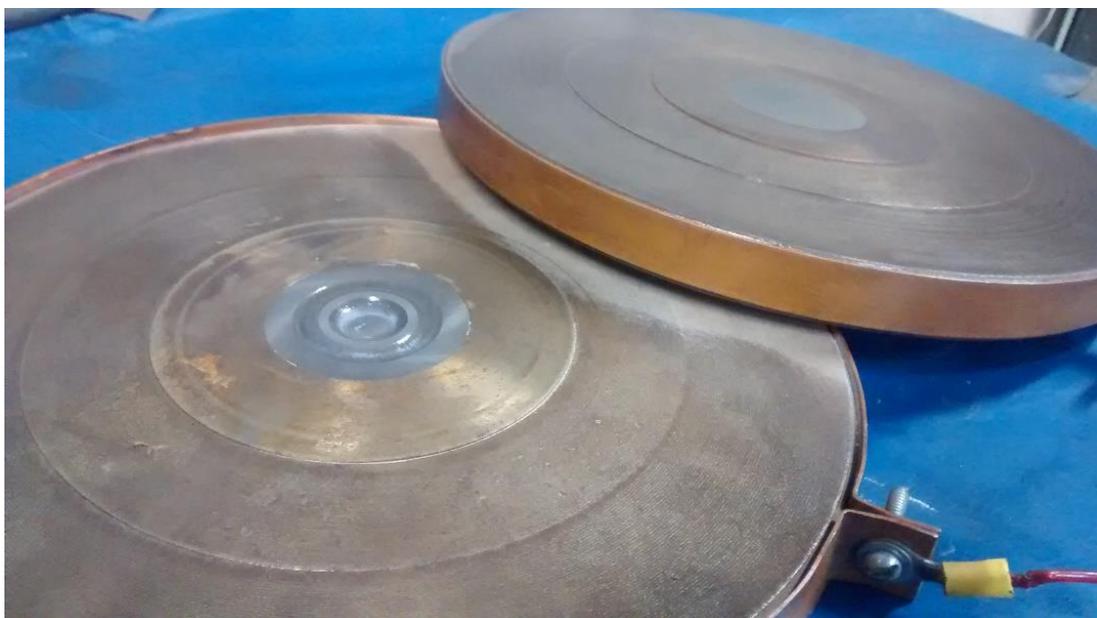


Figura 20: Câmaras de perfil toroidal, feitas de aço e núcleo de carbeto de tungstênio.

4. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS

Para que as amostras processadas possam ser analisadas, suas cápsulas devem ser abertas. Para este fim, são inicialmente embutidas em uma pastilha de resina epóxi. Depois disso, são serradas: metade da amostra é retirada da cápsula, moída e encaminhada para DRX, enquanto a outra é novamente embutida e então polida, para análise em MEV e EPMA.



Figura 21: Esquema de preparação e corte de cápsulas: 1) Pastilhas contendo as cápsulas processadas; 2) Serra utilizada nos cortes; 3) Pastilhas cortadas; 4) Seção polida preparada para análise em MEV ou microsonda.

4.1 Difratomia de raios-X

O fenômeno da difração é explicado pela *Lei de Bragg* (HOLLER, 2009) (Figura 22). Quando um feixe de raios X incide na superfície de um cristal a um ângulo θ , parte dele é espalhado pela camada de átomos na superfície. A parte do feixe não-espalhada penetra na

segunda camada de átomos quando, novamente, uma fração é espalhada e o restante passa para a terceira camada, e assim sucessivamente. O efeito cumulativo desses centros de espalhamento regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe, da mesma forma como a radiação visível é difratada por uma rede de reflexão. A condição para a difração de raios X são (1) o espaçamento entre camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros de espalhamento devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo regular.

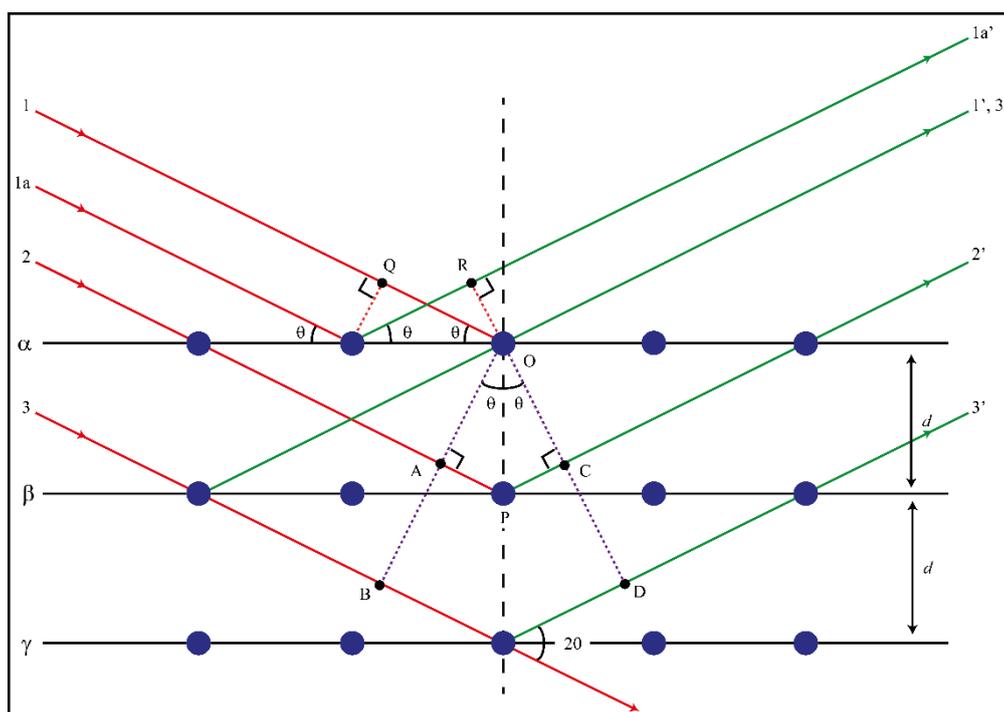


Figura 22: Representação do fenômeno da difração, princípio da Lei de Bragg.

Em 1912, W. L. Bragg tratou a difração de raios X por cristais como representado na figura 21. Nesse caso, um feixe estreito de radiação incide na superfície do cristal em um ângulo θ ; o espalhamento ocorre como um resultado da interação da radiação com átomos localizados em O, P e R. Se a distância

$$AP + PC = n\lambda$$

onde n é um valor inteiro, a radiação espalhada estará em fase em OCD e parecerá que o cristal reflete a radiação X. Mas

$$AP = PC = d \sin \theta$$

onde d é a distância interplanar do cristal. Assim, as condições para a interferência construtiva do feixe no ângulo θ , são:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Esta equação é de fundamental importância e denominada *equação de Bragg*. Observe que os raios X parecem ser refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição:

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

A amostra moída deve então ficar aleatoriamente disposta no plano de foco do difratômetro. Em amostras com granulometria suficientemente fina, existe um número suficiente de grãos orientados em todas as direções, de modo que todas as orientações cristalinas fiquem representadas e disponíveis para difração. Desta forma, cada família de planos do cristal vai ter alguns grãos com orientação paralela ao plano de foco, aparecendo o pico de difração no difratograma.

Os difratogramas gerados são constituídos por gráficos, em cuja abscissa está o ângulo de difração; já na ordenada tem-se o registro da intensidade de raios X detectada. A largura dos picos no difratograma está relacionada com o grau de cristalinidade da amostra. Apenas materiais cristalinos têm distâncias interplanares bem definidas e, portanto, apresentam picos de difração bem estreitos. Quanto maior o número de defeitos do cristal, maior será o alargamento dos picos.

4.2 Microsonda eletrônica (WDS)

Neste trabalho, foram realizadas análises composicionais na microsonda eletrônica da marca CAMECA, modelo SXFive, do Laboratório de Microsonda Eletrônica do IGeo – UFRGS. O princípio das análises em microsonda é o excitação da amostra por um feixe de elétrons, com análise de raios-X secundários de acordo com seu comprimento de onda (wavelength-dispersive spectrometer, ou WDS). As intensidades das contagens na área analisada são então comparadas com um padrão, gerando as concentrações, e fazendo apropriadas correções de matriz. Em suma, utiliza de uma forma um pouco diferente a mesma *Lei de Bragg* da DRX.

Seu mérito está na excelente resolução espacial, pois o feixe da microsonda é de aproximadamente 1 μm de diâmetro. Assim ela pode analisar pequenas áreas e é especialmente útil quando aplicada a amostras sintéticas (ROLLINSON, 1993), fornecendo dados quantitativos.



Figura 23: Microsonda eletrônica CAMECA modelo SXFive, utilizado nas análises composicionais quantitativas deste trabalho

4.3 Microscópio eletrônico de varredura (EDS)

Foi utilizado neste trabalho o microscópio eletrônico JEOL 6610-LV, do Laboratório de Geologia Isotópica do IGeo – UFRGS. Diferente da microsonda, o microscópio eletrônico utiliza um sistema EDS (energy dispersive scanning) fazendo mão de um espectro de energia vs. intensidade do espectro (e não comprimento de onda vs. intensidade), permitindo simultânea análise dos elementos de interesse. Embora mais rápido, este método permite menor resolução quanto as concentrações dos elementos obtidas (ROLLINSON, 1993). Contudo, o MEV é capaz de produzir imagens mais nítidas e maiores aumentos.

Uma diferença de potencial é aplicada em um filamento de tungstênio, que emite um feixe de elétrons (este será alinhado e focado de acordo com o conjunto de lentes do equipamento). Ao atingir a superfície da amostra (condutora, devido a deposição de uma película de carbono), parte do feixe é refletido na forma de elétrons retroespalhados (*back scattering elétrons*, ou BSE). Ao serem detectados estes elétrons, o equipamento é capaz de formar uma imagem de diferenças composicionais em tons de cinza, uma vez que quanto maior o número atômico dos elementos que compõe a região, maior será o espalhamento (Figura 24).

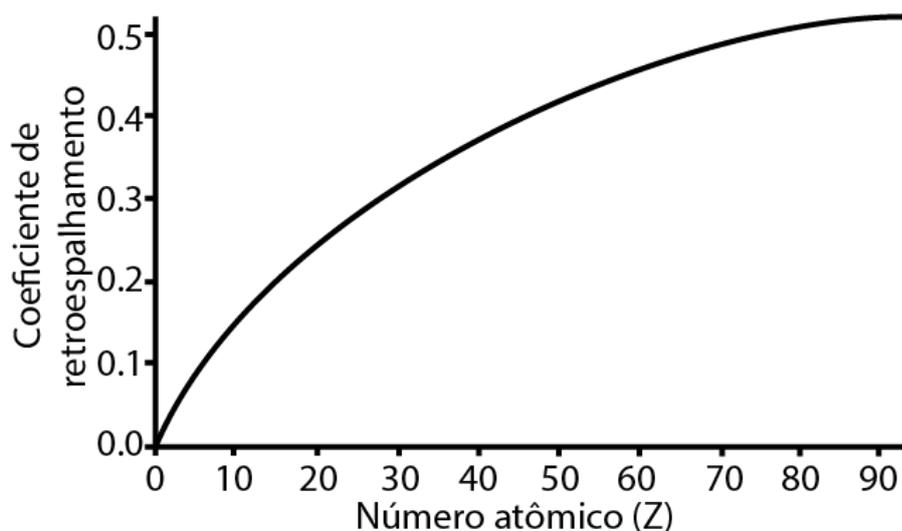


Figura 24: Gráfico ilustrando coeficiente de espalhamento vs. n° atômico. Quanto maior for Z, mais claro será o tom de cinza na imagem amostrada (REED, 1996).

Devido a praticidade de operação do equipamento, análises composicionais dos líquidos e fases minerais também foram realizados no MEV, como complemento a aquelas obtidas pela microsonda (quando houvesse pouca estatística, por exemplo). Ele identifica os elementos que compõe as amostras através de um espectro de linhas característico devido a sua interação com o feixe de elétrons. As concentrações obtidas são semiquantitativas, em função das intensidades dos picos de cada elemento na amostra.

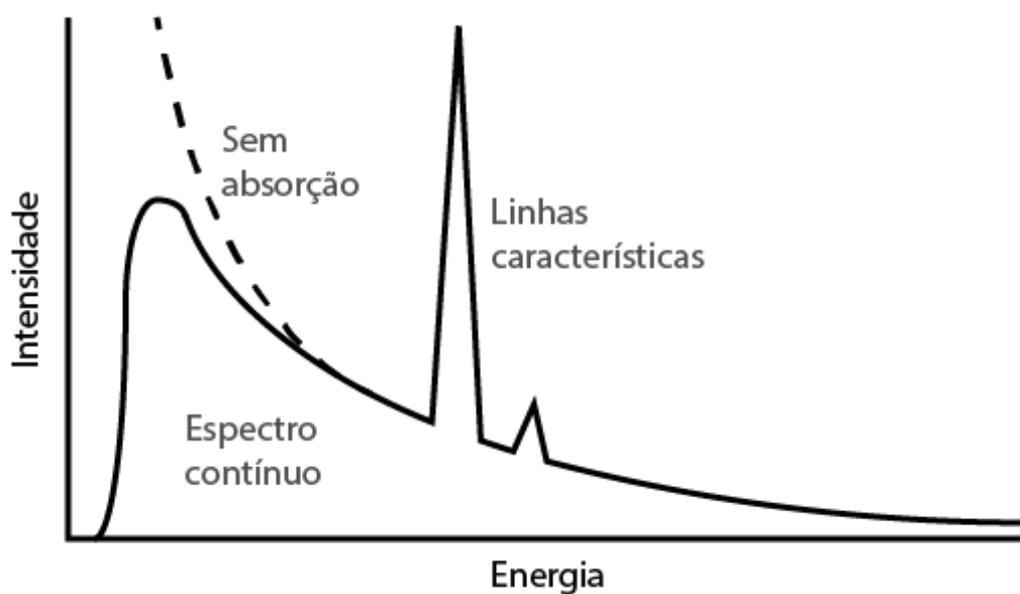


Figura 25: Espectro gerado a partir de bombardeamento com feixe de elétrons, onde é emitido um espectro contínuo, devido a desaceleração dos elétrons, e outro em linhas, que é característico de cada elemento. (REED, 1996).

4.4 Tratamento de Dados

Foram realizados ao todo 15 experimentos (os experimentos 408, 410, 411, 412 e 414 apresentaram texturas de não equilíbrio, sendo excluídos na avaliação de dados). Em seus códigos, “4” representa a pressão utilizada (4GPa) e os dois demais algarismos representam a ordem dos processamentos (de 01 a 15).

Para cada experimento, foram executadas análises em MEV, DRX e EPMA. As únicas exceções foram os experimentos 413 e 415, pois as amostras não puderam estar prontas antes da data de análise na microsonda.

Inicialmente, com posse dos dados de MEV (imagens BSE e composições EDS), foi possível através de imageamento ver as fases formadas em cada experimento. Tomemos por exemplo o experimento 407:

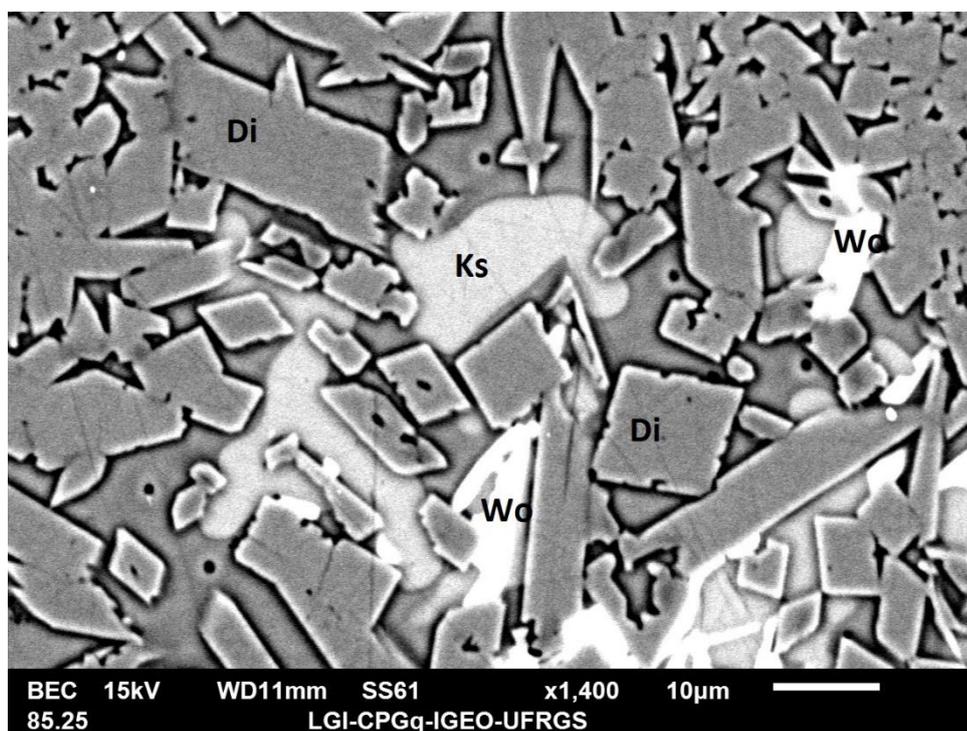


Figura 26: Imagem BSE do experimento 406. Estão presentes quatro fases: três cristalinas (duas euédricas e uma anédrica) em equilíbrio com o líquido.

Com base na composição EDS %óxido e comparação com tabelas de %óxido para minerais (DEER, HOWIE & ZUSSMAN, 1992), foi possível pré-estabelecer as fases existentes em cada experimento.

Tabela 2: Composições EDS médias das fases do experimento 406. Cruzando-as com dados do DHZ, foi possível distinguir previamente quais as fases formadas.

Experimento 406								
	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Total	Mineral
fase 1	1,29	16,64	5,50	52,49	0,17	23,91	100,00	Diopsídio
fase 2	0,48	1,76	2,32	49,14	0,72	45,59	100,00	Wollastonita
fase 3	2,34	1,36	30,49	40,27	22,60	2,93	100,00	Kalsilita
fase 4	0,69	3,29	6,38	23,65	3,92	12,07	50,00	Líquido

Em seguida, foram realizadas análises DRX das amostras, para conferir a cristalinidade das fases encontradas.

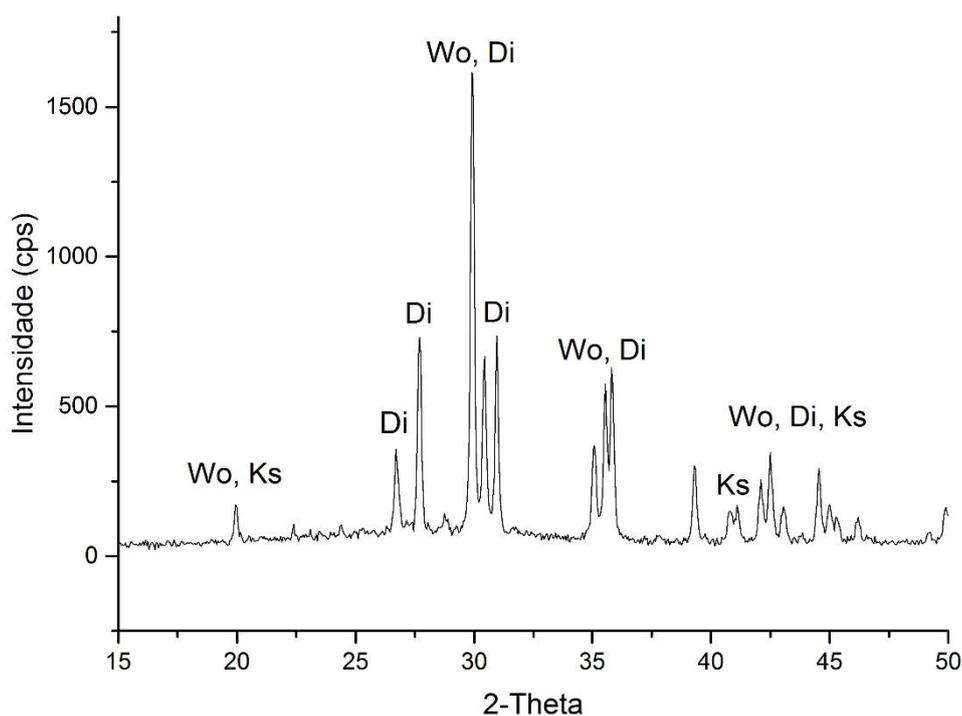


Figure 27: Difratograma da amostra 406, onde aparecem as três fases cristalinas presentes na amostra.

Finalmente, com uso das análises WDS da microsonda eletrônica, foi possível determinar as composições químicas das fases presentes em cada experimento. Com o auxílio de um gráfico plotando as concentrações de K_2O e CaO (uma vez que potássio e cálcio

comportam-se de forma diferente entre as fases presentes) foi possível estabelecer padrões entre as análises. Como exemplo, observe o gráfico composicional referente ao experimento 402 (Figura 28).

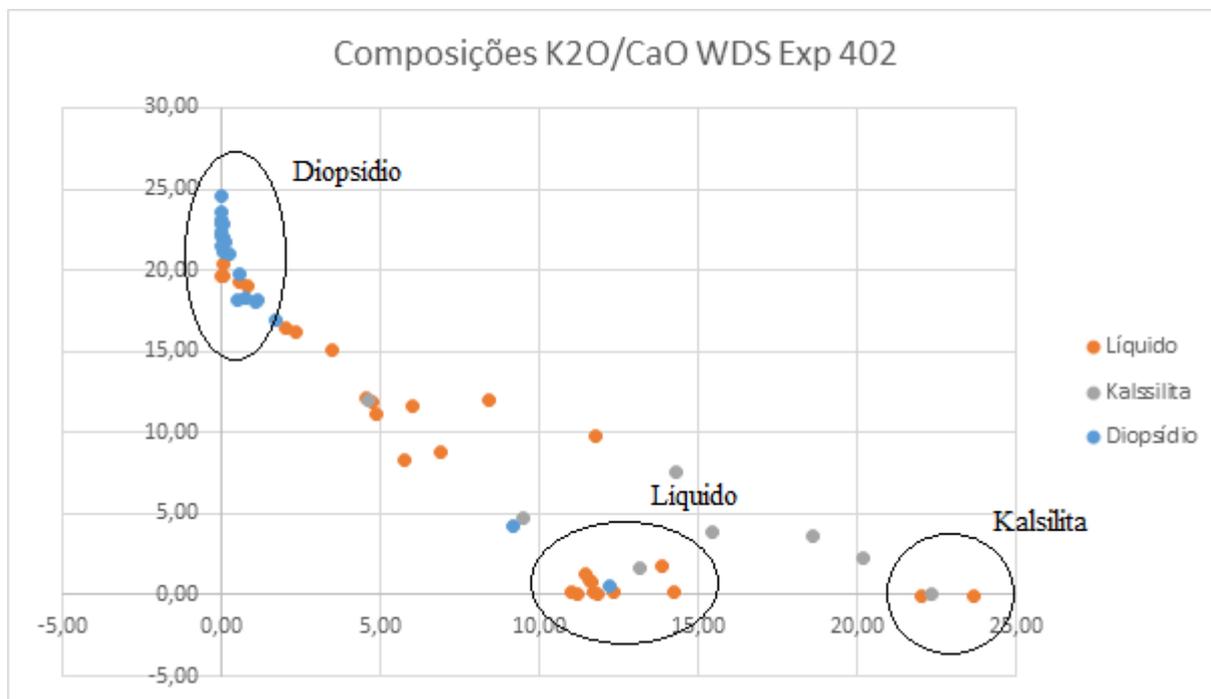


Figura 28: Gráfico de composições WDS do experimento 402.

Observe que, apesar de dividida em séries na hora em que foram selecionados os pontos para análise (os pontos de análise eram distribuídos de forma a representarem todas as fases visíveis nas imagens obtidas pela microsonda), as composições obtidas nem sempre correspondem às fases esperadas. Isto acontece devido a misturas entre as fases durante as análises, pois o feixe de elétrons da microsonda produz uma “pera de interação” quando atinge a amostra, interagindo com mais de uma fase por vez. Isto produz um *trend* de composições intermediárias às fases, que não são representativos de coisa alguma.

Devido ao pequeno número de amostragem, foi difícil estabelecer um padrão estatístico para definir as composições mais representativas. Apesar disso, utilizaram-se histogramas para ajudar a defini-las, como visto nas Figuras 29 e 30.

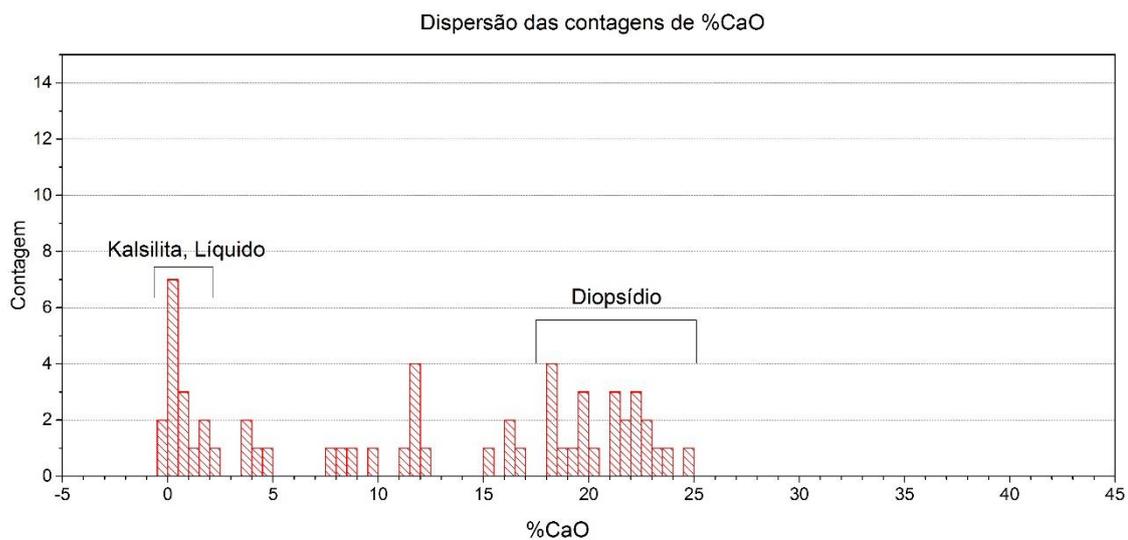


Figura 29: Gráfico de Dispersão das concentrações de %CaO do experimento 402.

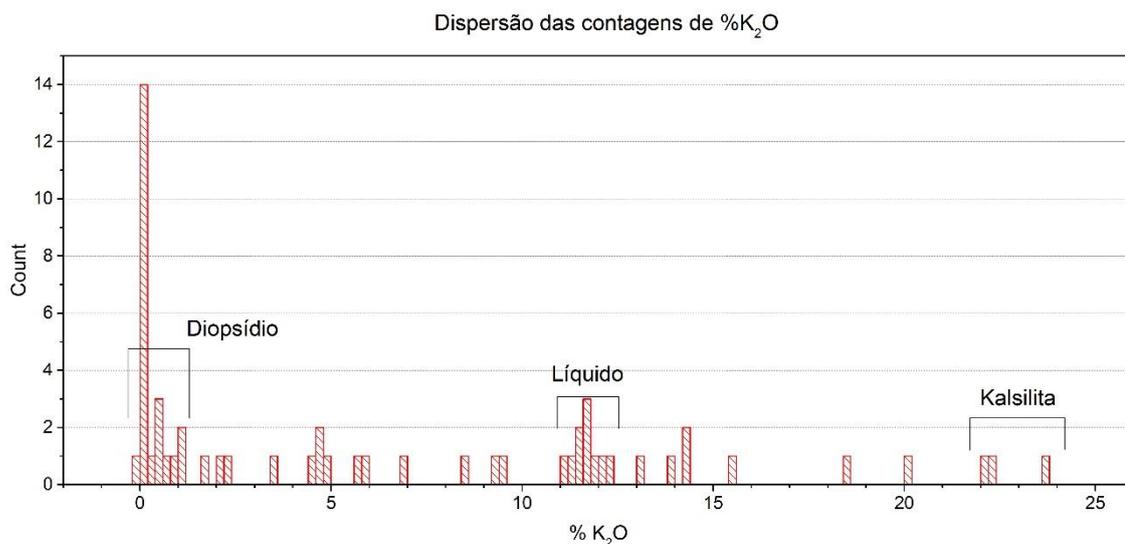


Figure 30: Gráfico de Dispersão das concentrações de %K₂O do experimento 402.

Com base nos histogramas e nos gráficos de dispersão de composição, estabeleceram-se linhas de cortes para as composições. Para o caso do experimento 402 temos que:

- a) Diopsídio: $0 \leq K_2O \leq 2\%$; $18 \leq CaO \leq 25\%$
- b) Kalsilita: $22 \leq K_2O \leq 24\%$; $0 \leq CaO \leq 2\%$
- c) Líquido: $11 \leq K_2O \leq 13\%$; $0 \leq CaO \leq 3\%$

E finalmente, as composições para cada uma das fases presente no experimento é:

Tabela 3: Tabela de composições WDS para cada fase presente no experimento 402

Fase	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Total
Diopsídio	2,667435	13,30456	11,14454	51,20043	0,281257	20,9198	99,51799
Kalsilita	5,163167	0,066867	32,4625	39,4723	22,68407	-0,033	99,8159
Líquido	13,61836	0,404388	33,08513	41,65891	11,69769	0,371213	100,8357

Os dados composicionais obtidos para as fases “líquido”, são posteriormente recalculadas para os vértices do diagrama de fases, de forma que:

$$\frac{\%A \text{ óxido}}{1 \text{ mol de } A \text{ óxido}} = X_A \text{ em 1 mol de amostra}$$

Onde A é um elemento qualquer e X_A sua fração molar para 1 mol de amostra. Como a sílica é o único elemento presente nos três vértices do diagrama, a distribuição do total de sílica pelos eixos Leucita, Nefelina e Diopsídio será representativo da distribuição da fase em questão no diagrama (neste caso o líquido). Porém, K2O e Na2O possuem dois átomos de seu cátion por mol e para mantermos as proporções de K:Al:Si, Na:Al:Si e Ca:Mg:Si em cada mineral, teremos:



Utilizando a fração molar dos cátions, para manter a estequiometria, teremos:

$$4(X_K) + 2(X_{Na}) + (X_{Ca} + X_{Mg}) = X_{Si \text{ total}}$$

Onde $4(X_K)$ é XSi na Leucita, $2(X_{Na})$ é XSi na Nefelina e $(X_{Ca} + X_{Mg})$ é XSi no Diopsídio. Por fim, utilizando uma regra de três simples temos o valor de %molar a ser plotado em cada um dos três eixos do diagrama:

$$\frac{X_{Si (Lc, Na \text{ ou } Di)} * 100}{X_{Si \text{ total}}} = \%molar$$

Serão assim obtidos três valores de %molar, uma para cada eixo do diagrama.

5. RESULTADOS

5.1 Amostras iniciais

As amostras utilizadas nos experimentos foram produzidas a partir de vidros previamente preparados, com composições estequiometricamente calculadas para equivalerem aos minerais Leucita, Nefelina e diopsídio. A primeira etapa na produção dos vidros foi a decarbonatação das misturas preparadas utilizando carbonatos (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$ e $MgCO_3$) e óxidos (SiO_2 e Al_2O_3). A Figura 30 mostra o efeito de difusão que ocorre durante a decarbonatação, formando “auréolas” de mistura entre os grãos de óxido.

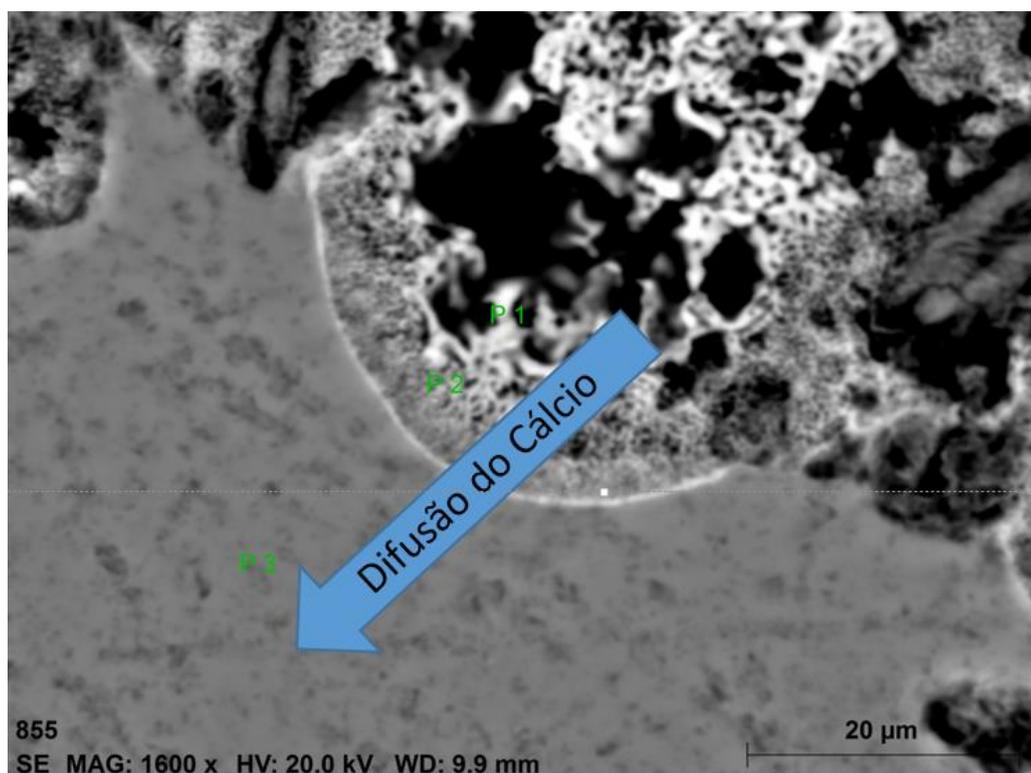


Figure 31: imagem BSE de uma sessão polida de pó sinterizado (etapa pré-fusão na fabricação de vidros). Repare na borda de reação formada entre um grão de sílica e óxido de cálcio.

Tabela 4: Composições por EDS dos pontos analisados na sessão polida (imagem a cima). Repare no crescente aumento das quantidades de cálcio na direção do grão de CaO.

Óxido	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
SiO ₂	38.70	43.39	52.42
CaO	46.05	39.26	29.58
MgO	14.20	16.03	16.67

Após feita a decarbonatação, procedeu-se à fusão, com subsequente análise em EDS para que fosse certificado se a estequiometria dos vidros persistiu. Com base nestes dados foi constatado que não houveram modificações substanciais na estequiometria dos vidros. Contudo, a maior alteração foi a da quantidade de sódio perdido na Nefelina, provavelmente em função das altas temperaturas necessárias para a fusão do vidro.

Tabela 5: Comparação das porcentagens em peso de óxido, teóricas e experimentalmente obtidas, das composições dos vidros. Com exceção da diminuição da quantidade de sódio, não houveram modificações relevantes nas composições.

%peso	Lc	Teórico	Ne	Teórico	Di	Teórico
SiO₂	49,12	55,06	44,61	42,29	56,25	55,5
Al₂O₃	24,91	23,36	38,35	35,89	0,01	0
MgO	0,03	0	0,01	0	16,92	18,61
CaO	0,02	0	0,01	0	26,75	25,89
K₂O	24,91	21,57	0,02	0	0,04	0
Na₂O	0,03	0	17,00	21,57	0,02	0

Foram também realizadas análises de DRX para garantir a amorfização total do material após o processo de fusão, conforme mostram as Figuras 32, 33 e 34.

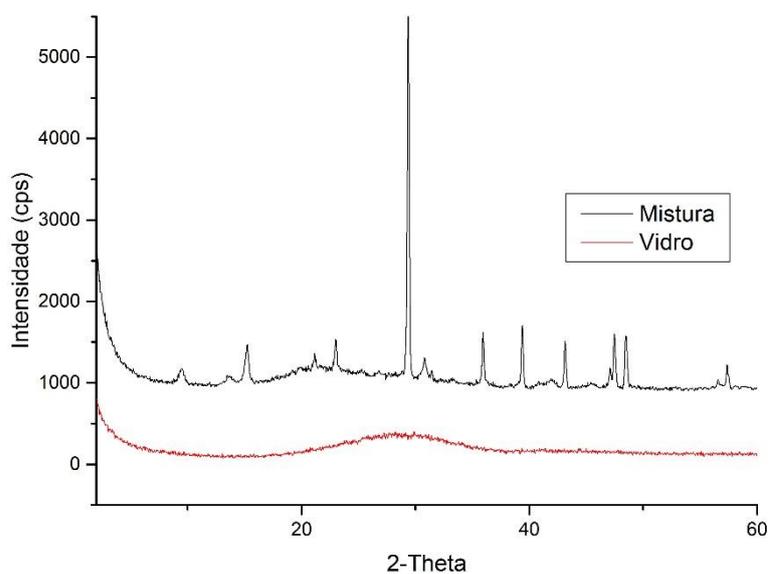


Figura 32: Difratoograma do vidro Diopsídio, antes (Mistura) e depois da fusão (Vidro).

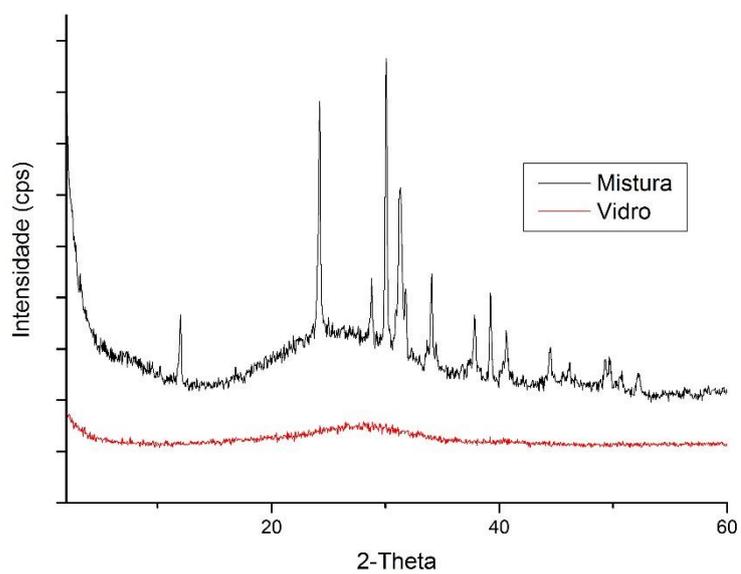


Figura 33: Difratoograma do vidro Leucita, antes (Mistura) e depois da fusão (Vidro).

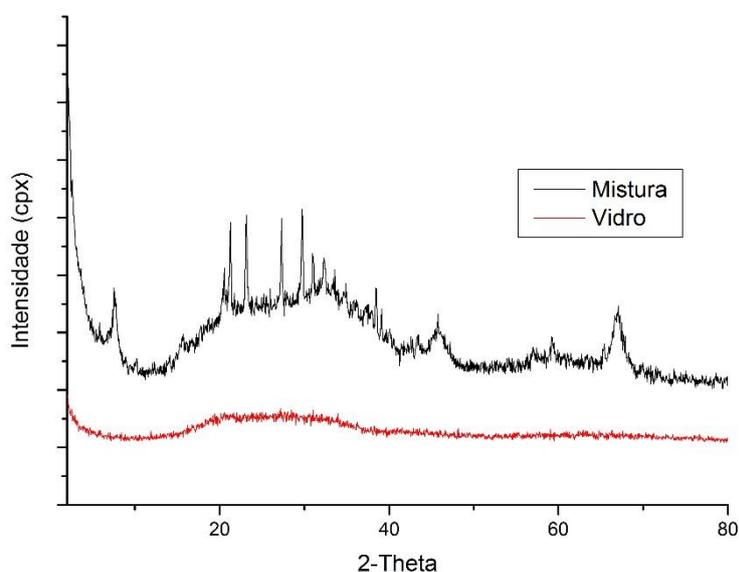


Figura 34: Difratograma do vidro Nefelina, antes (Mistura) e depois da fusão (Vidro).

Após conferida a estequiometria dos vidros e amorfização, procedeu-se a elaboração das amostras iniciais utilizadas nos experimentos. Cada mistura foi calculada buscando-se as linhas cotéticas e possíveis peritéticos e eutéticos do diagrama. Depois de realizados os experimentos, uma análise *bulk* (total), das sessões polidas determinou a real composição das amostras (uma vez que pequenas heterogeneidades podem ter ocorrido durante a mistura dos vidros). Na Tabela 6 estão as composições iniciais de cada experimento. Estas composições foram plotadas no diagrama da Figura 35.

Tabela 6: Composições BSE *bulk* para cada um dos experimentos, já normalizadas para os vértices do diagrama.

Bulk nº	Lc	Di	Ne
401	65,70156	21,98977	12,30867
402	13,98227	68,39927	17,61846
403	71,07219	17,54295	11,38486
404	17,09737	12,24899	70,65363
405	33,11016	19,95553	46,93431
406	17,61606	75,19375	7,190185
407	30,87112	52,5451	16,58378
409	9,598674	64,51753	25,8838
413	12,87502	78,27073	8,85425
415	11,3676	58,38592	30,24648

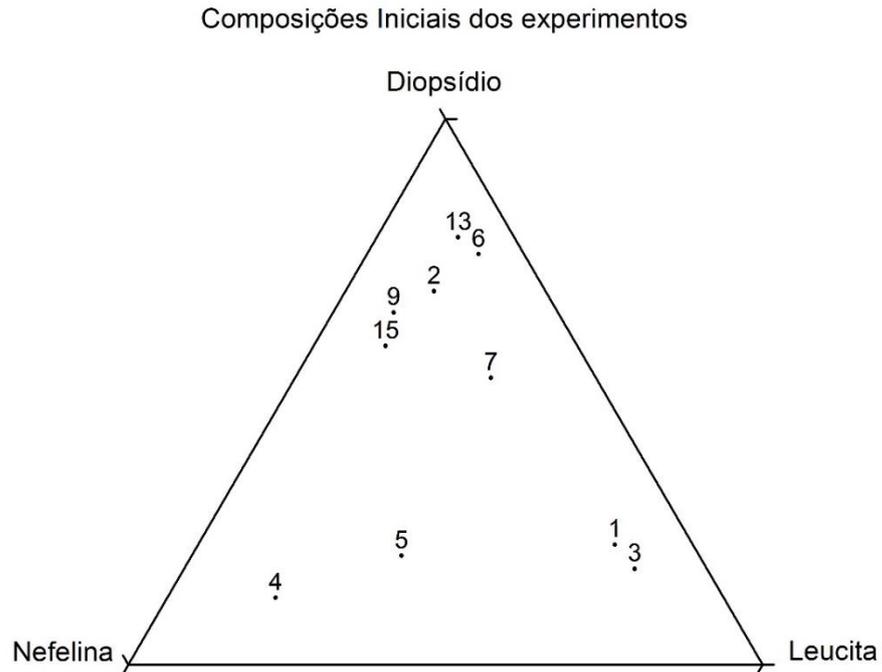


Figura 35: Composições iniciais dos experimentos plotadas num diagrama ternário Lc - Ne - Di. Observe que os experimentos estão numerados apenas em função de sua ordem (1 ao 15)

5.2 Produtos dos processamentos

5.2.1 Experimento 401

Temperatura utilizada de 1400°C. Foram encontradas as fases Diopsídio, Kalsilita e Sanidina em equilíbrio com um líquido.

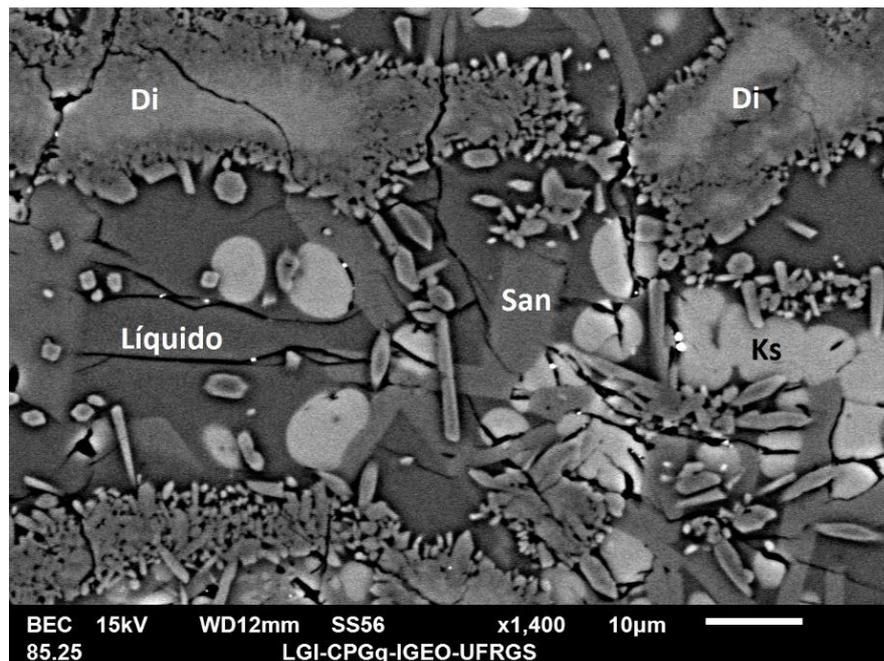


Figura 36: Imagem BSE do experimento 401.

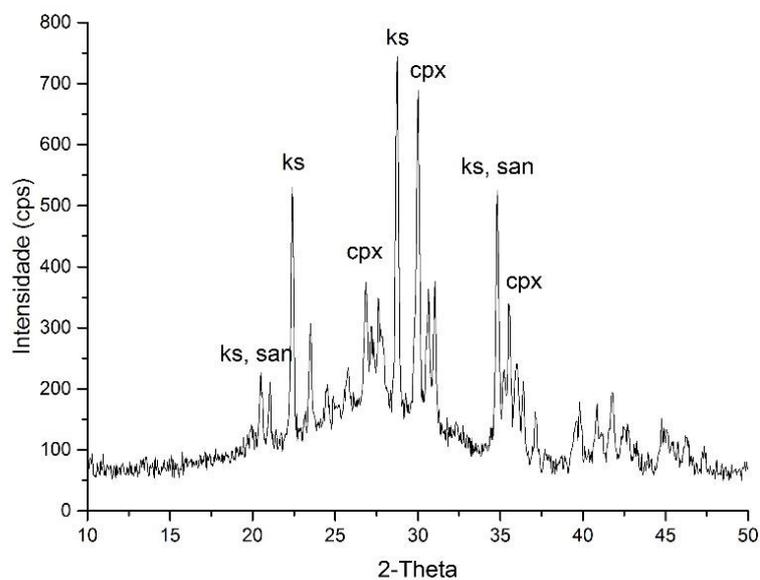


Figura 37: Difratograma do experimento 401

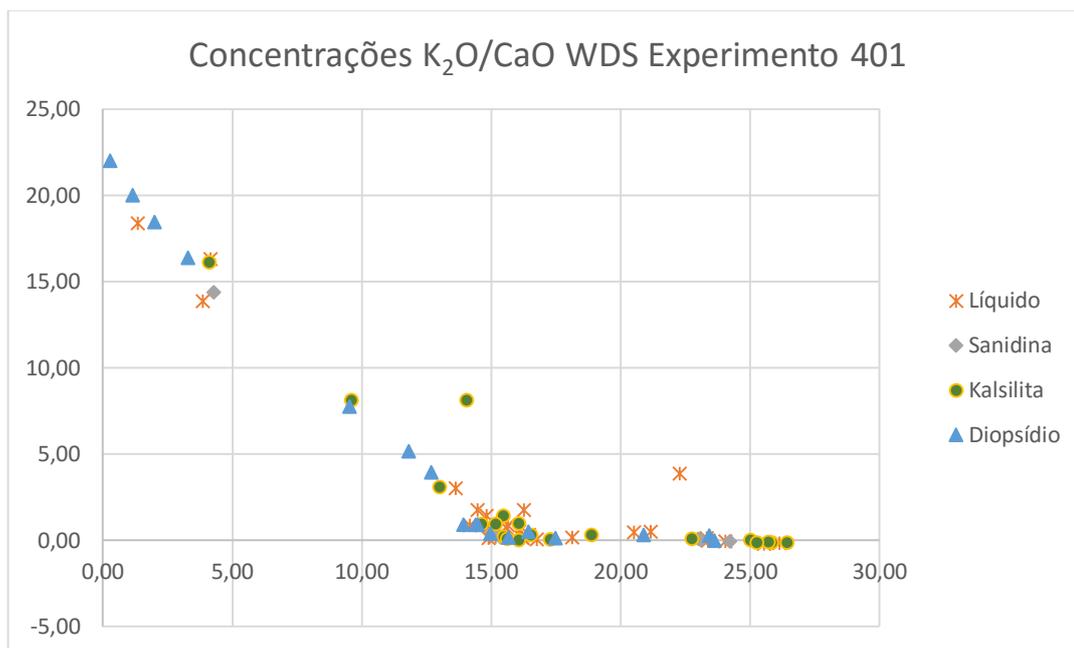


Figura 38: Gráfico das %K₂O vs. %CaO WDS, para o experimento 401.

Tabela 7: Composições WDS para as fases presentes no experimento 401.

401	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total
Diopsídio	2,3893	12,87428	11,48163	50,1156	1,1963	19,6961	97,75318
Kalsilita	2,541431	0,268856	30,40859	40,59988	24,17038	0,216569	98,20571
Sanidina	0,985573	0,009991	18,74055	62,44851	15,68007	0,138445	98,00315
Líquido	4,047679	0,716153	23,58174	53,20818	15,14921	1,061242	97,76421

5.2.2 Experimento 402

Temperatura utilizada de 1300°C. Segundo as imagens BSE (e nas composições EDS), encontrou-se 4 fases: Diopsídio, Nefelina, Kalsilita e Líquido. Nefelina não foi encontrado via WDS (isto pode ter ocorrido devido à falta de estatística na análise). Kalsilita não aparece na DRX, fato que pode ser explicado pelos padrões da Ks e da Ne serem muito semelhantes por formarem solução sólida, de forma que um sobrepujou o outro. Foi considerado que as duas estavam presentes no experimento, pois as imagens deixam isto claro, ao mesmo tempo que cada uma das fases foi detectada por duas técnicas.

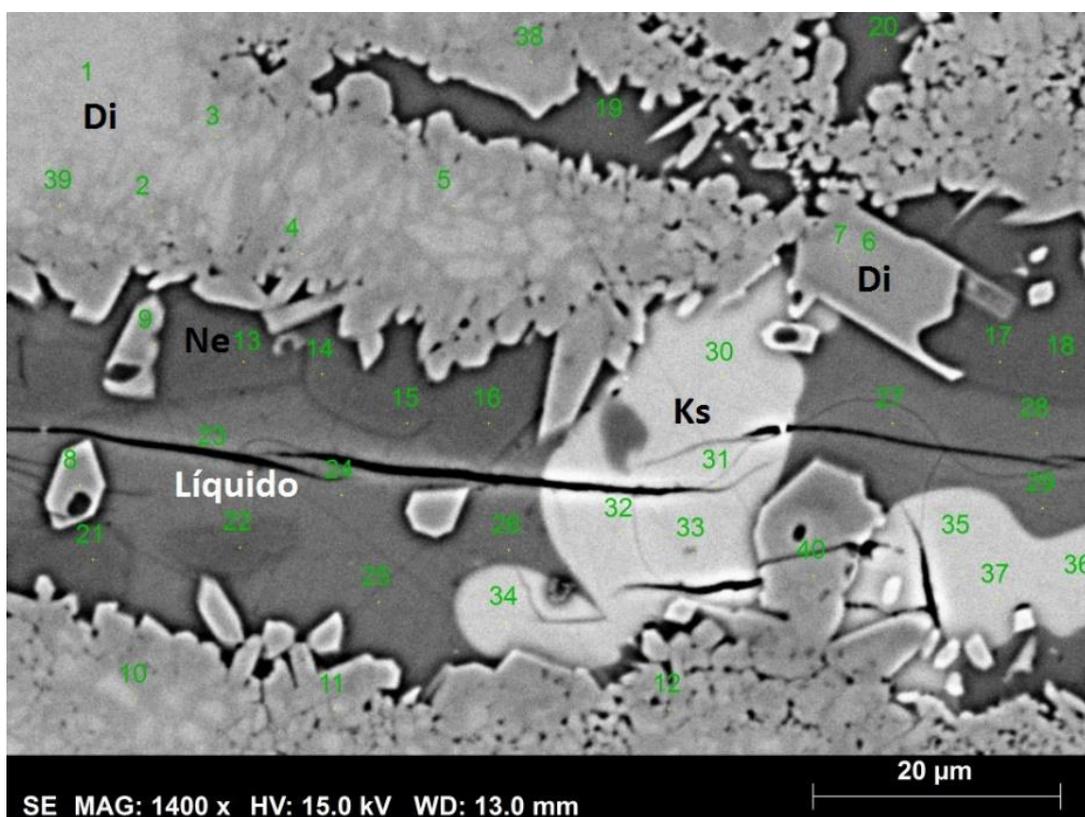


Figura 39: Imagem BSE do experimento 402. Repare que as 4 fases são claramente visíveis.

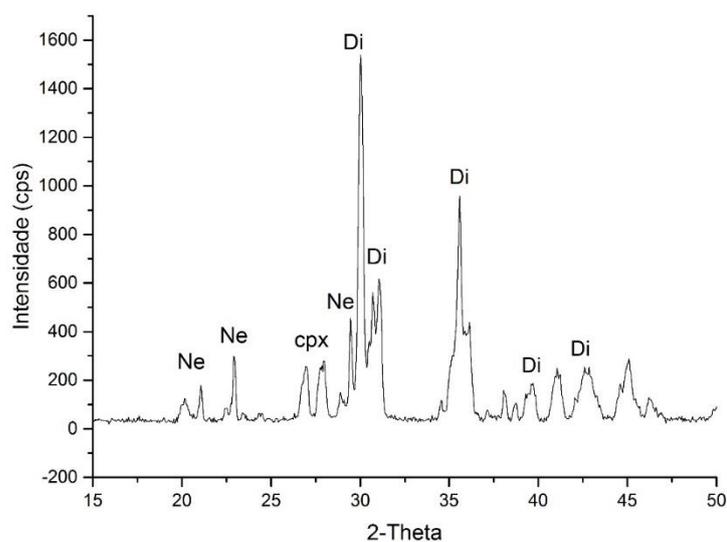


Figura 40: Difratograma do experimento 402. Como Ks e Ne possuem picos semelhantes, é possível que tenham sido difusos para o software de análise.

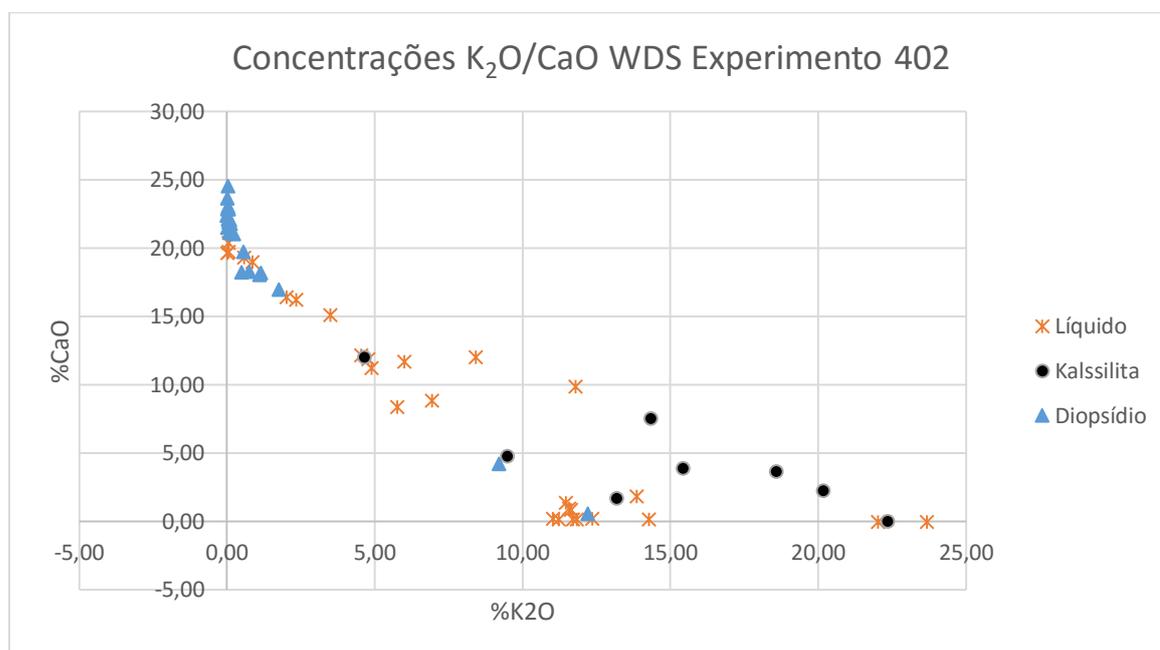


Figura 41: Gráfico das %K₂O vs. %CaO WDS, para o experimento 402.

Tabela 8: Composições WDS para as fases presentes no experimento 402.

402	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total	
Diopsídio	2,6674	13,3040	11,1445	51,2004	0,28125	20,9198	99,5179	WDS
Kalsilita	5,1631	0,0668	32,4625	39,4723	22,6840	-0,033	99,8159	WDS
Nefelina	13,618	0,4043	33,0851	41,6589	11,6976	0,3712	100,8357	WDS
Líquido	8,92	0,97	24,45	51,63	11,93	2,1033	100,0033	EDS

5.2.3 Experimento 403

Temperatura utilizada de 1200°C. Este experimento possui as fases Diopsídio, Kalsilita, Nefelina e líquido presentes. Devido ao tamanho dos cristais de Di na amostra, podem ter havido contaminações nas análises desta fase.

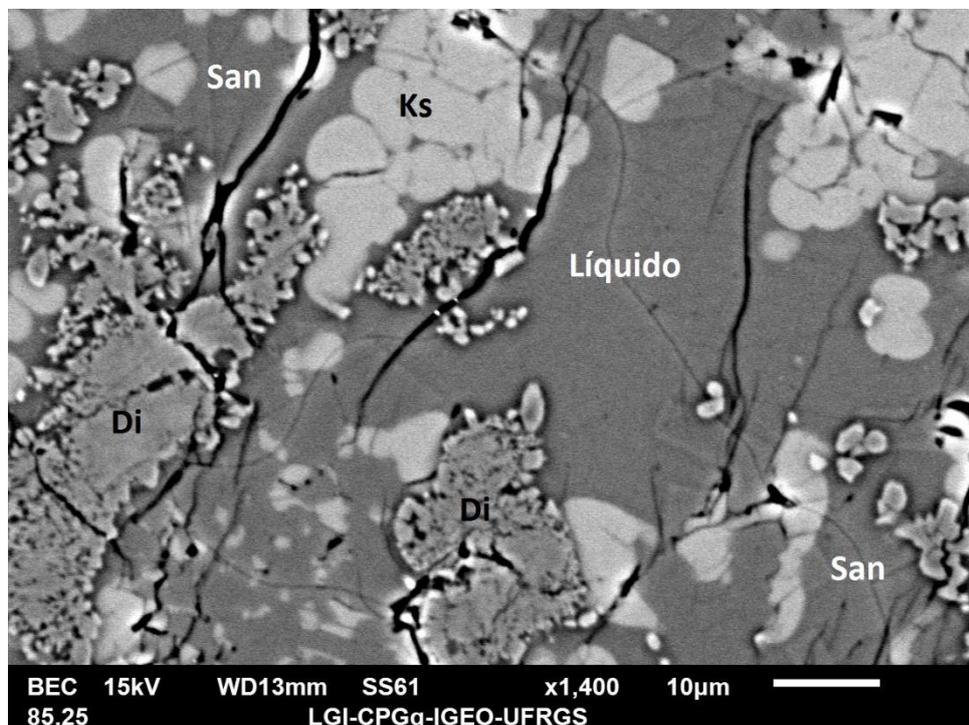


Figura 42: Imagem BSE do experimento 403. Repare que as arestas da Sanidina são difíceis de serem visualizadas na imagem.

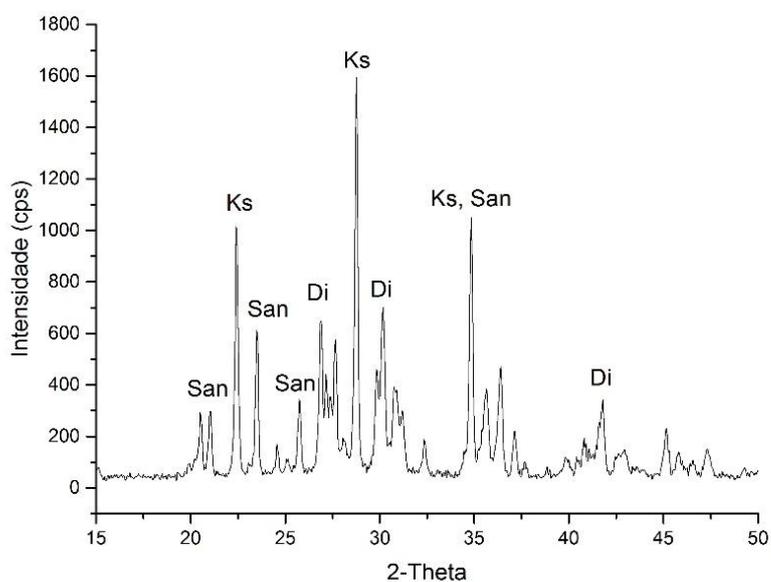


Figure 43: Difratograma do experimento 403.

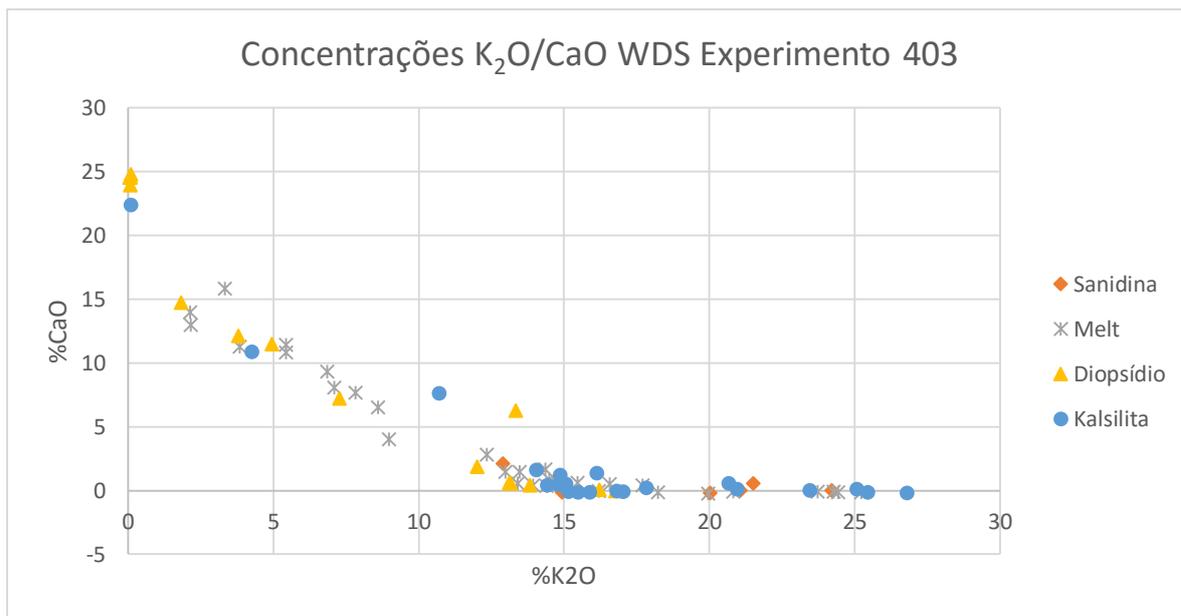


Figure 44: Gráfico das % K_2O vs. %CaO WDS, para o experimento 403.

Tabela 9: Composições WDS para as fases presentes no experimento 403.

403	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total
Diopsídio	0,49242	16,07682	5,31462	52,55438	0,0657	24,50116	99,0051
Kalsilita	2,37275	0,068075	30,23409	39,52076	24,77479	-0,04489	96,92556
Sanidina	0,950773	0,315627	18,69878	62,44111	15,51482	0,369236	98,29035
Líquido	5,10097	0,50853	23,07919	52,21543	14,38988	0,95815	96,25215

5.2.4 Experimento 404

Temperatura utilizada de 1400°C. Teve todo seu líquido convertido em Nefelina. Isso indica que para a temperatura utilizada, tal composição encontra-se em *subsolidus*, de forma que não pode ser representado no diagrama (que só aceita composições de líquido plotadas).

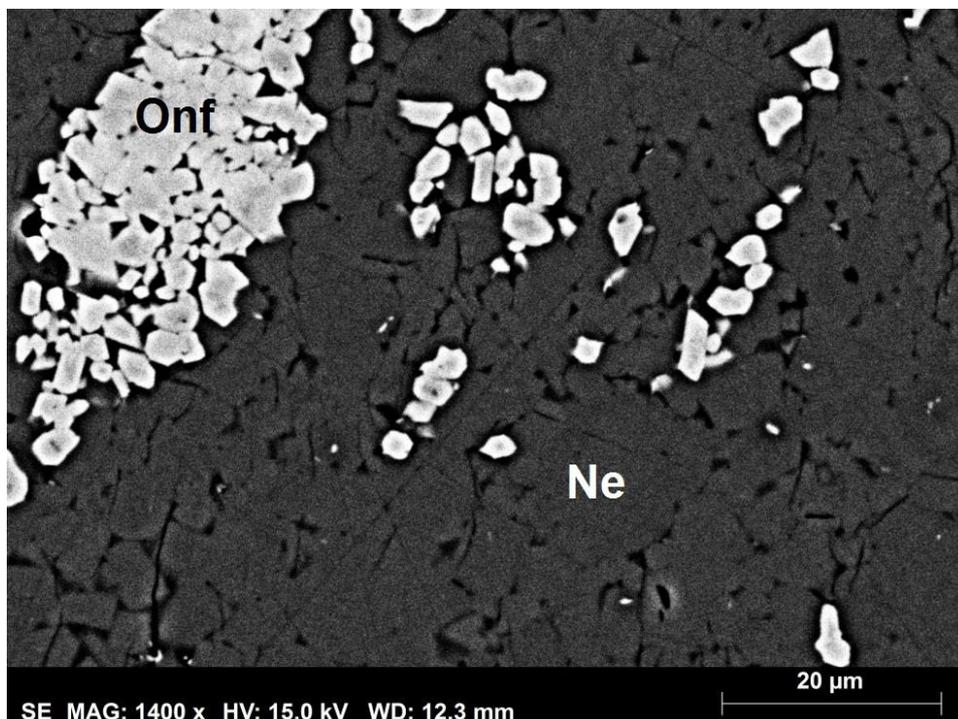


Figure 45: Imagem BSE do experimento 404.

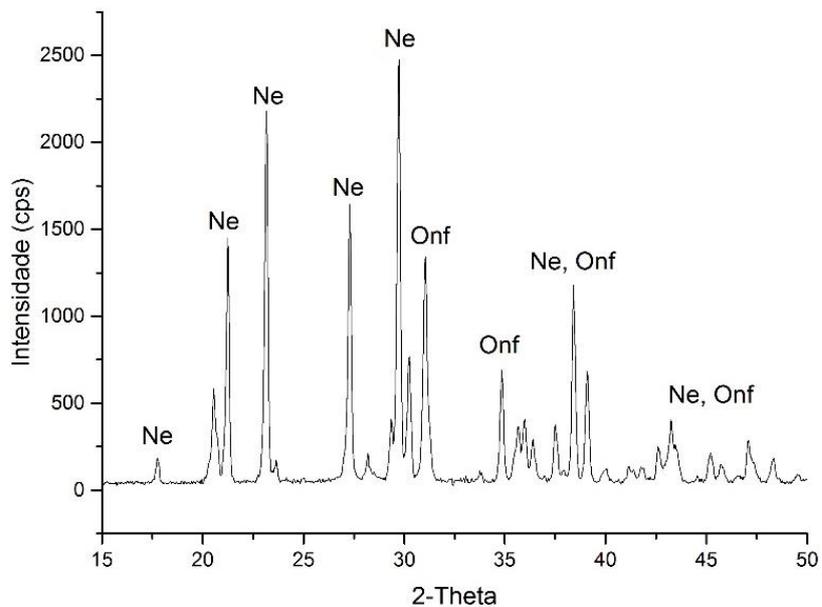


Figure 46: Difratoograma do Experimento 404

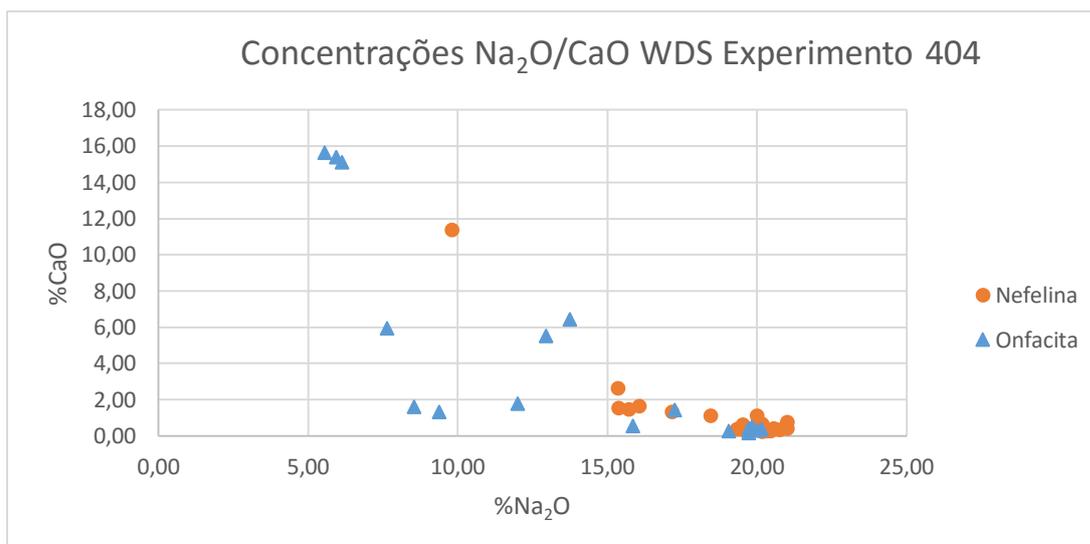


Figure 47: Gráfico de $\% \text{Na}_2\text{O}$ vs. CaO WDS, para o experimento 404.

Tabela 10: Composições WDS para o experimento 404.

404	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Total
Onfacita	5,8667	10,43723	14,7241	52,29583	0,075	15,39903	98,7979
Nefelina	20,15565	0,199555	34,78249	42,01937	3,824618	0,485	101,4666

5.2.5 Experimento 405

Condições de experimento a 1000°C . Assim como o experimento 404, este encontra-se em *subsolidus*. Possui as fases Ne e Onf, e valores de quase 1% de K_2O em algumas análises de Cpx (média de 0,73%).

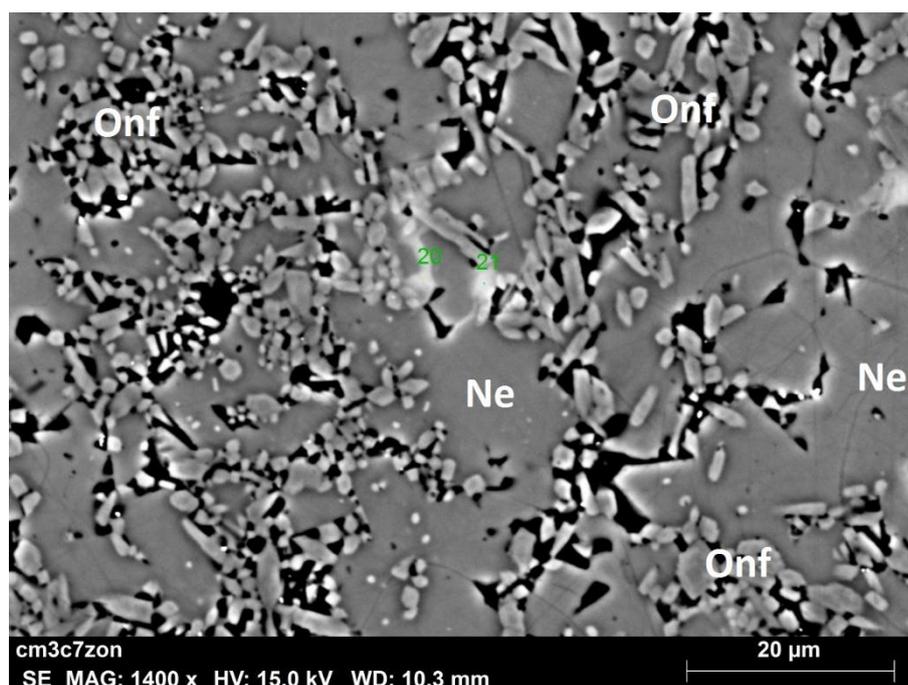


Figure 48: Imagem BSE do experimento 405.

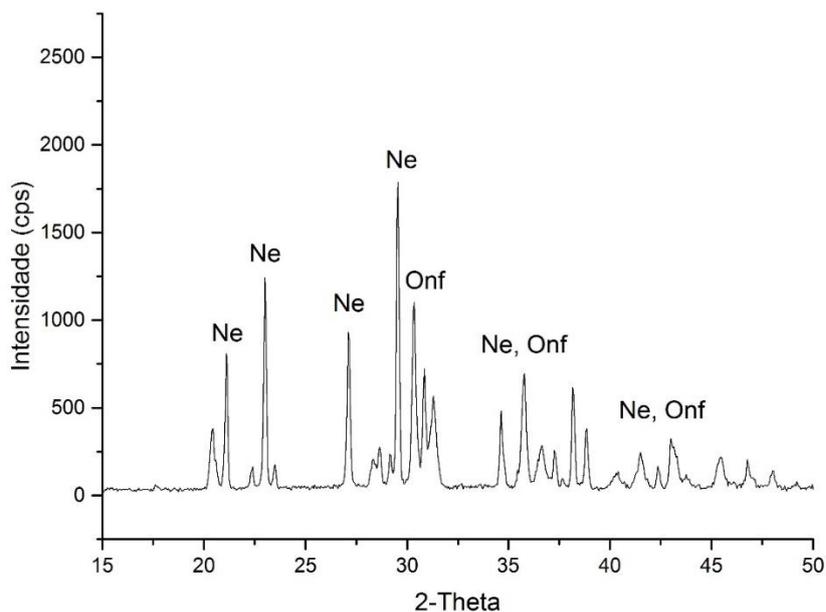


Figura 49: Difratoograma do experimento 405.

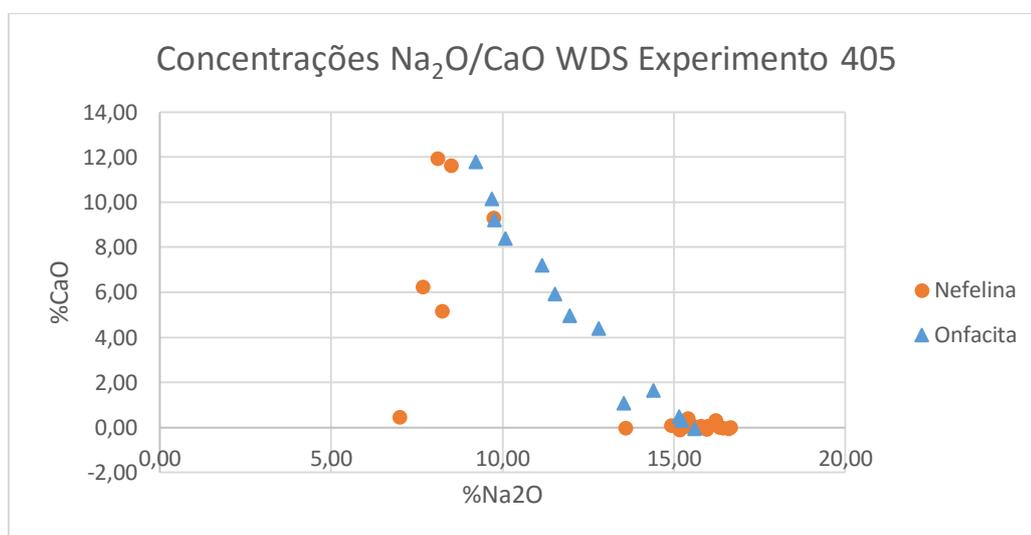


Figura 50: Composições %Na₂O vs. %CaO WDS para o experimento 405.

Tabela 11: Composições WDS para as fases presentes no experimento 405.

405	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total
Onfacita	9,171083	6,979867	17,89133	53,71	0,735517	10,66445	99,15227
Nefelina	15,62158	0,148075	34,1489	39,86864	9,856655	0,162525	99,80635

5.2.6 Experimento 406

Experimento realizado a temperatura de 1000°C. Encontrou-se as fases Wollastonita, Diopsídio, Kalssilita em equilíbrio com o líquido.

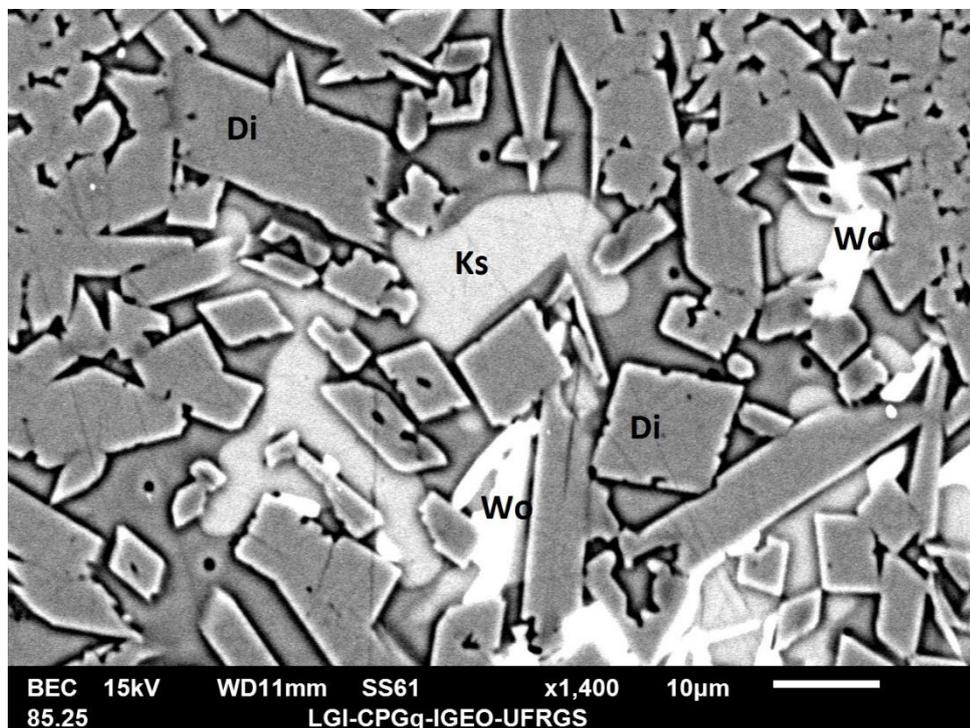
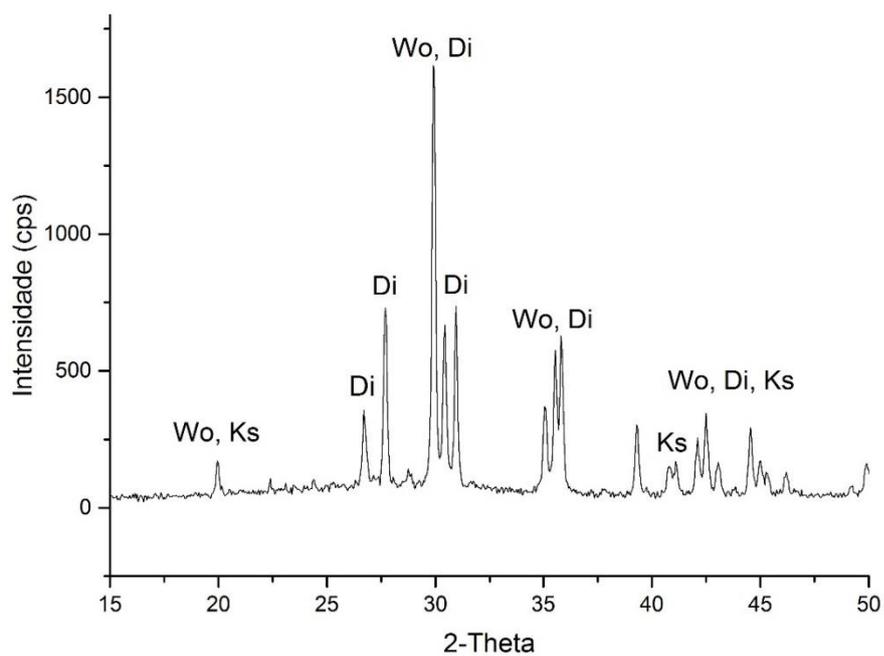


Figura 51: Imagem BSE do experimento 406.

Tabela 12: Difratoograma do experimento 406



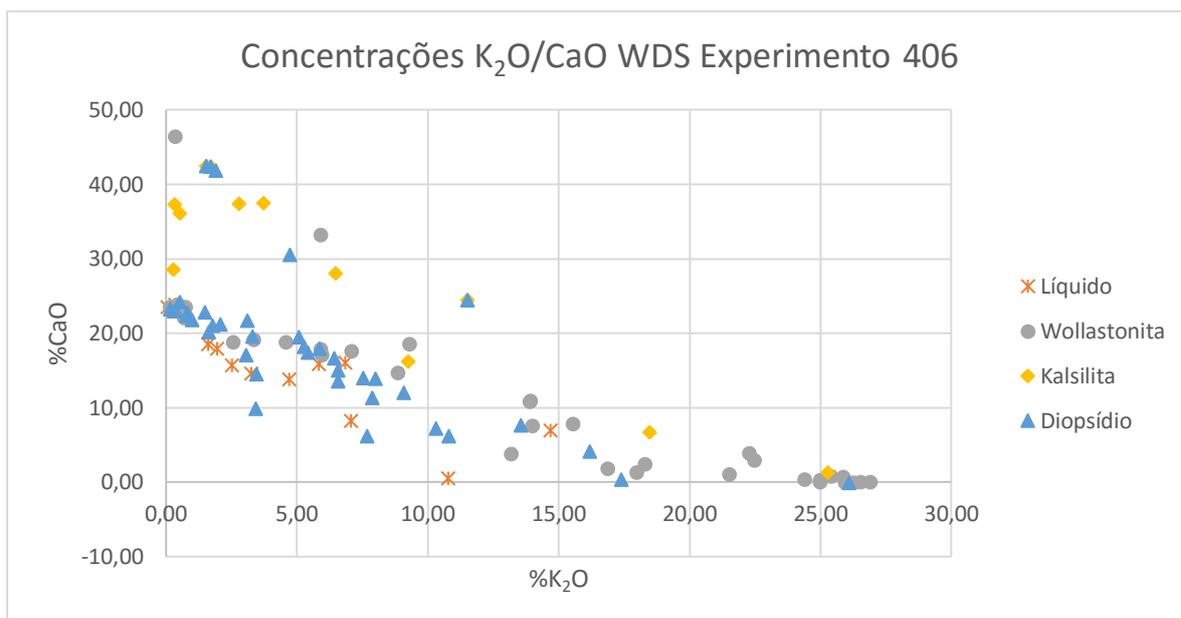


Figura 52: Gráfico % K_2O vs. % CaO WDS para o experimento 406.

Tabela 13: Composições WDS para as fases presentes no experimento 406.

406	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	Total
Diopsídio	1,27863	14,5874	6,09767	52,78676	1,36572	22,92451	99,04071
Kalsilita	2,67046	0,16959	31,5291	38,49368	25,72985	0,273762	98,86651
Wollastonita	0,2164	0,73237	1,93515	50,32188	1,361925	43,31155	97,87923
Melt	2,02545	10,6342	11,3250	51,67952	6,130978	16,49123	98,28642

5.2.7 Experimento 407

Neste experimento, realizado a $1300^{\circ}C$, cristalizou apenas a fase Diopsídio.

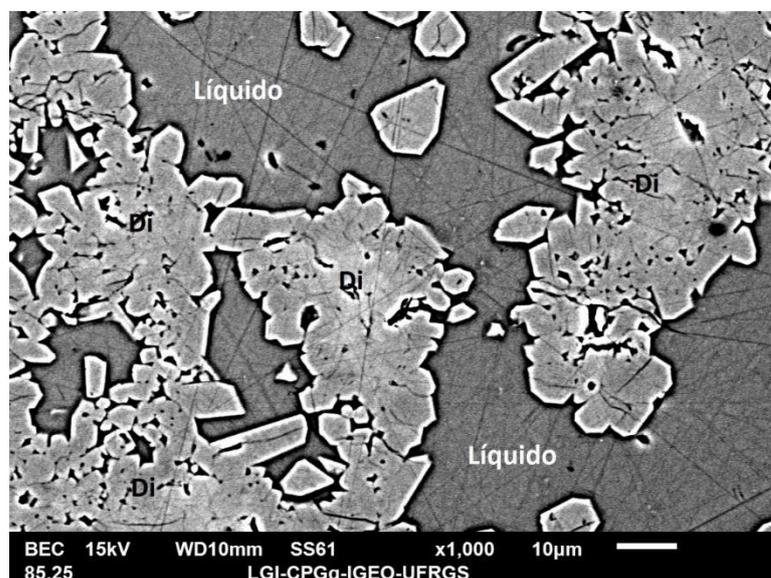


Figura 53: Imagem BSE do experimento 407.

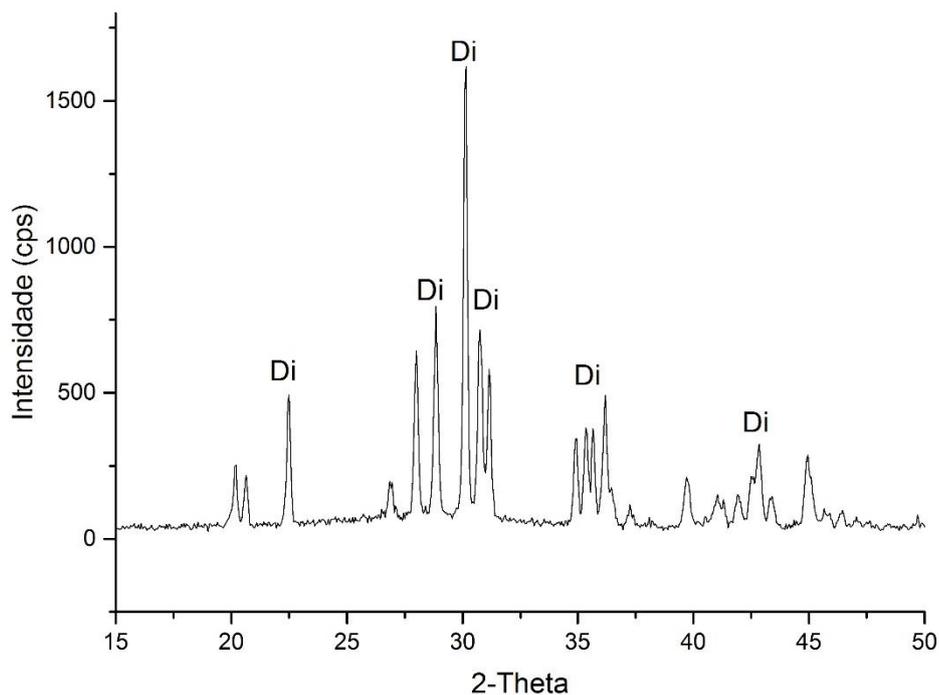


Figura 54: Difratograma do experimento 407.

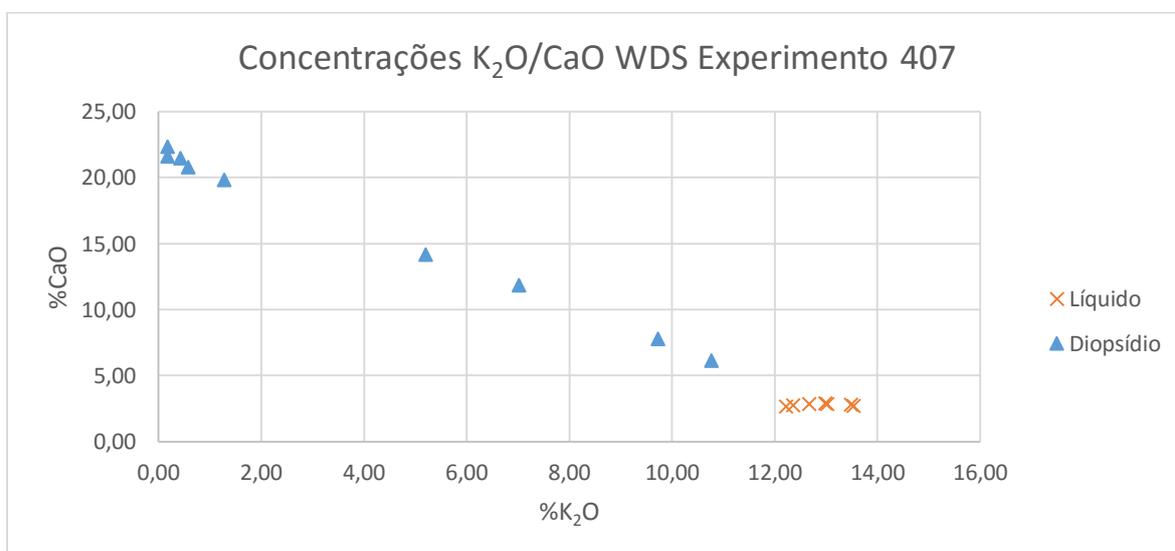


Figura 55: Gráfico de composições %K₂O vs. %CaO WDS para o experimento 407.

Tabela 14: Composições WDS para o experimento 407.

407	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total
Diopsídio	2,0271	14,06973	9,255775	52,2851	0,5416	21,14893	99,32825
Líquido	6,205729	2,413571	22,02163	51,38964	12,39029	3,781957	98,20281

5.2.8 Experimento 409

Temperatura utilizada de 1300°C, formando uma isoterma com o experimento 407, ambos apenas com diopsídio cristalizado. Além disso, este experimento é o que possui os maiores cristais, alguns tendo em torno de 0,1mm.

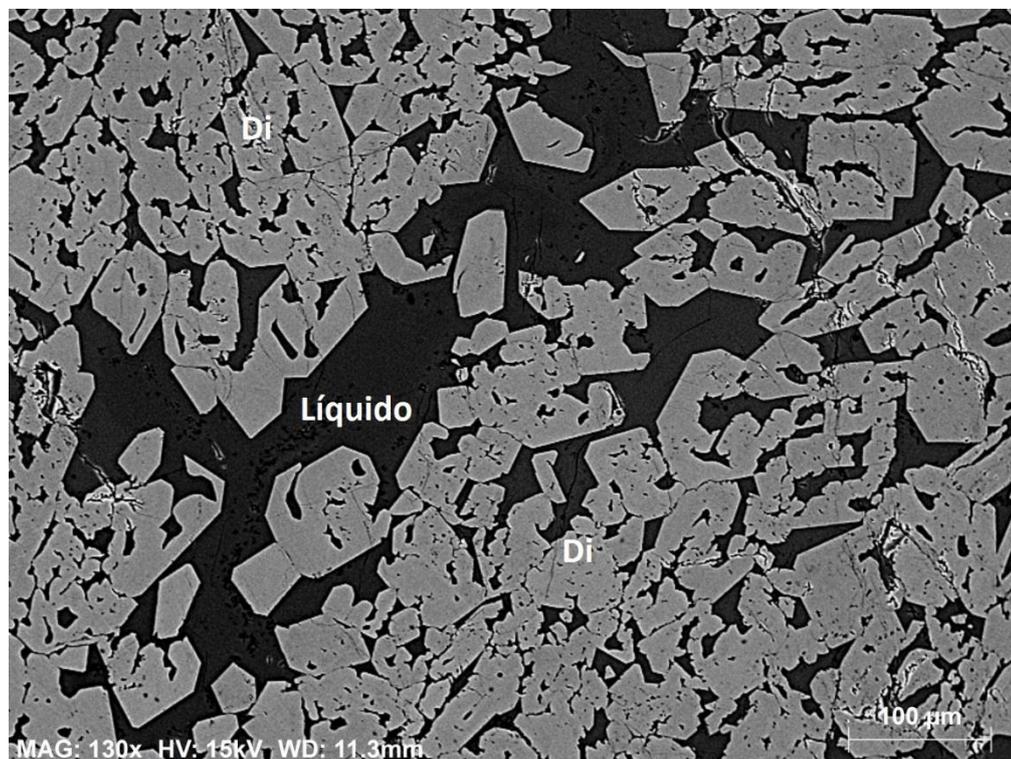


Figura 56: Imagem BSE do experimento 409.

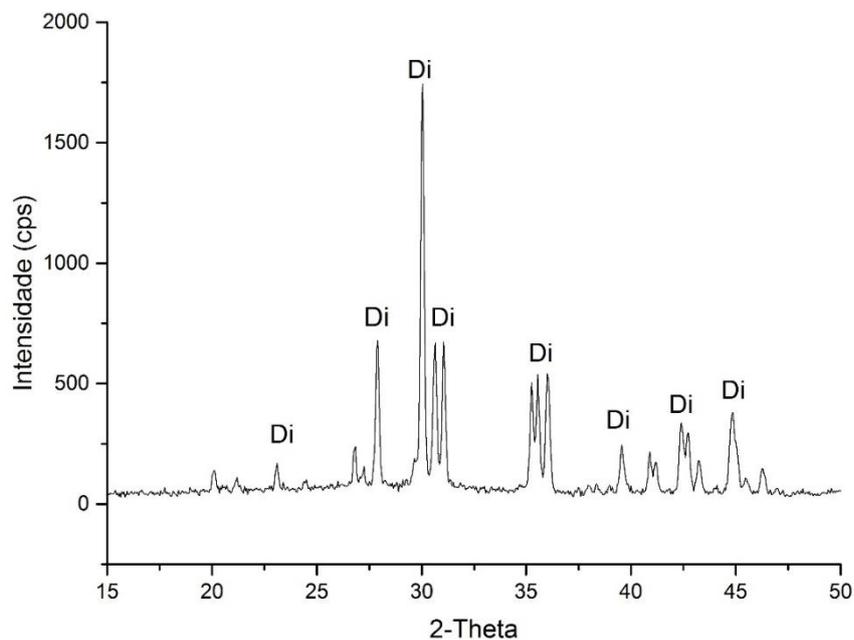


Figura 57: Difratograma do experimento 409.

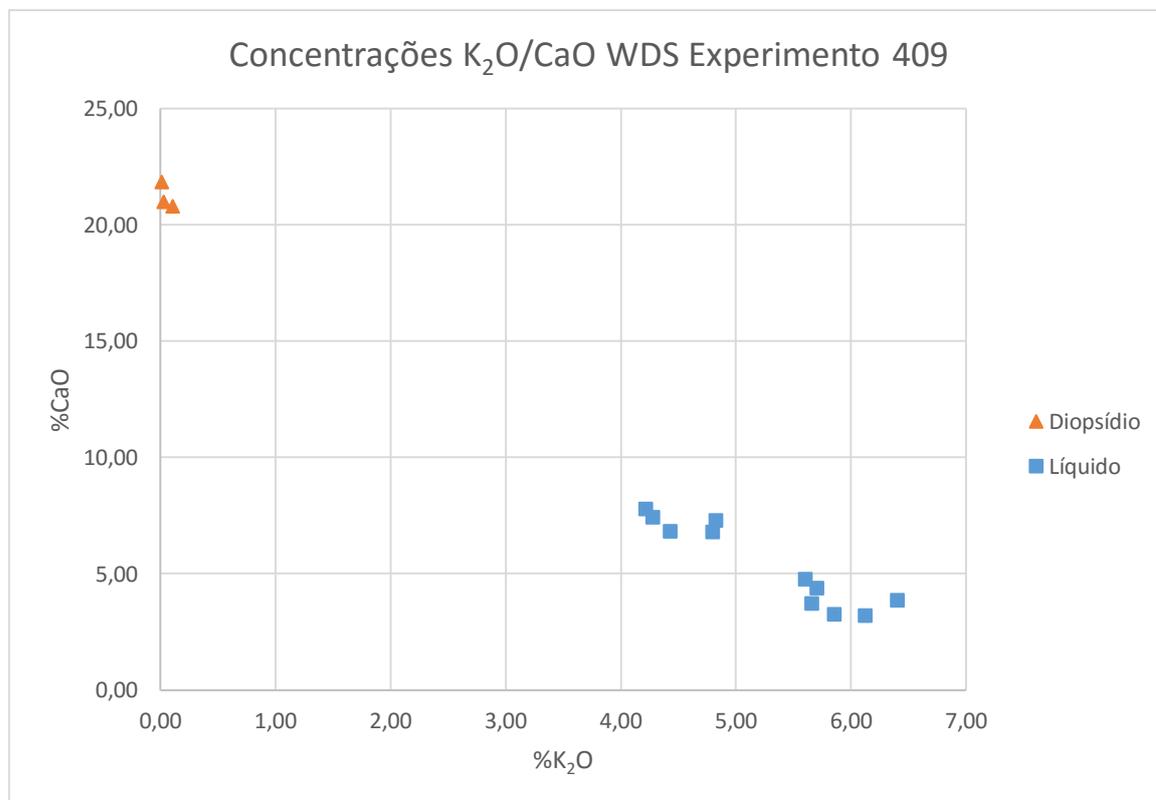


Figura 58: Gráfico composicional % K_2O vs. % CaO WDS para o experimento 409.

Tabela 15: Tabela composicional WDS para o experimento 409.

409	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Total
Diopsídio	2,282425	13,99085	9,704525	52,38023	0,180725	21,05378	99,59245
Líquido	11,62789	3,281273	22,92318	47,13272	5,262327	5,3933	98,6207

5.2.9 Experimento 413

Neste experimento, realizado a 1200°. Encontraram-se as fases Ks e Di, em equilíbrio com o líquido.

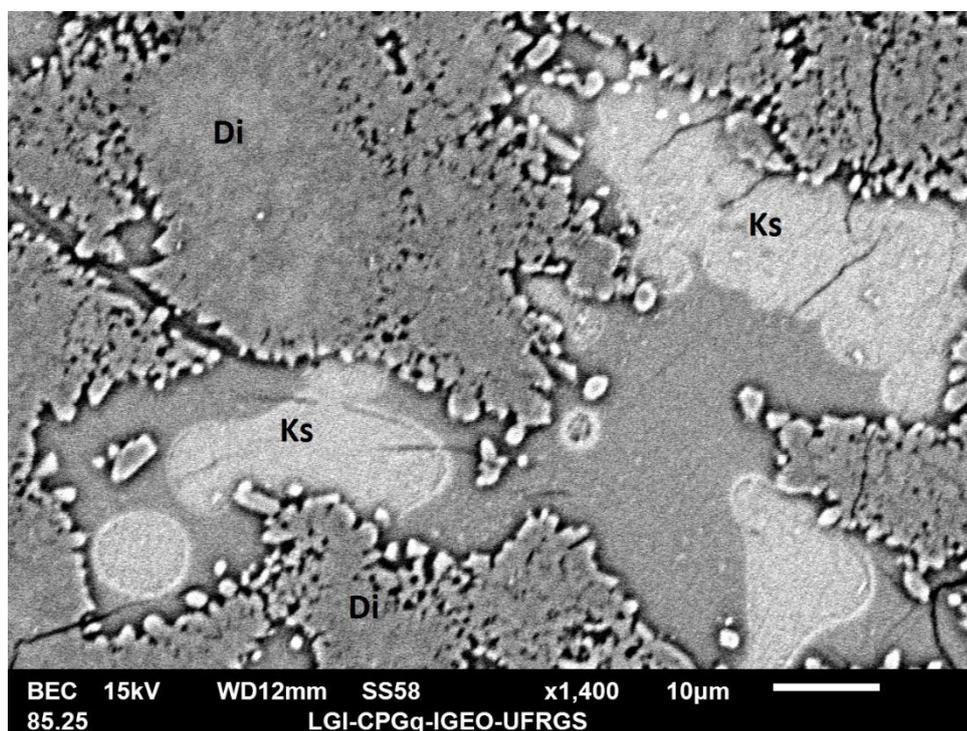


Figura 59: Imagem BSE do experimento 413

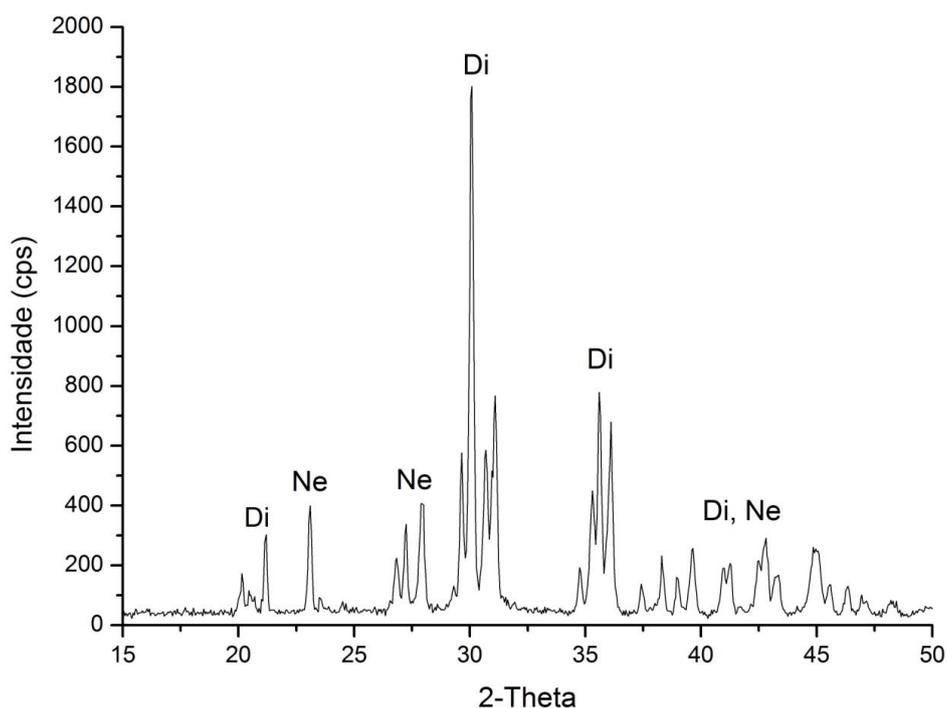


Figura 60: Difratograma do experimento 413.

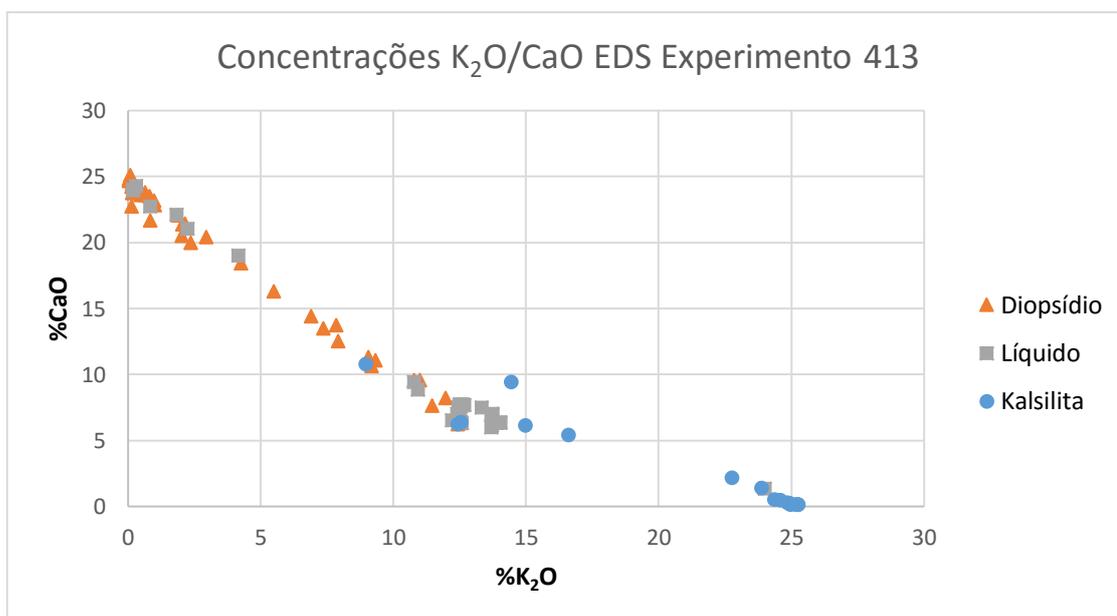


Figure 61: Gráfico composicional %K₂O vs. %CaO WDS para o experimento 413.

Tabela 16: Tabela composicional WDS para o experimento 413.

413	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total
Diopsídio	1,611905	15,60286	6,773333	51,79476	0,435714	23,78333	100,0019
Kalsilita	2,903	0,368	32,181	39,341	24,845	0,361	99,999
Líquido	5,547143	1,305714	20,00333	53,83571	12,40571	6,91	100,0076

5.2.10 Experimento 415

Temperatura de experimento de 1200°. Devido a problemas no laboratório, esta amostra não possui análise DRX. Mesmo assim com base no imageamento BSE, e composições EDS foi possível identificar Diopsídio e Nefelina em contato com um líquido.

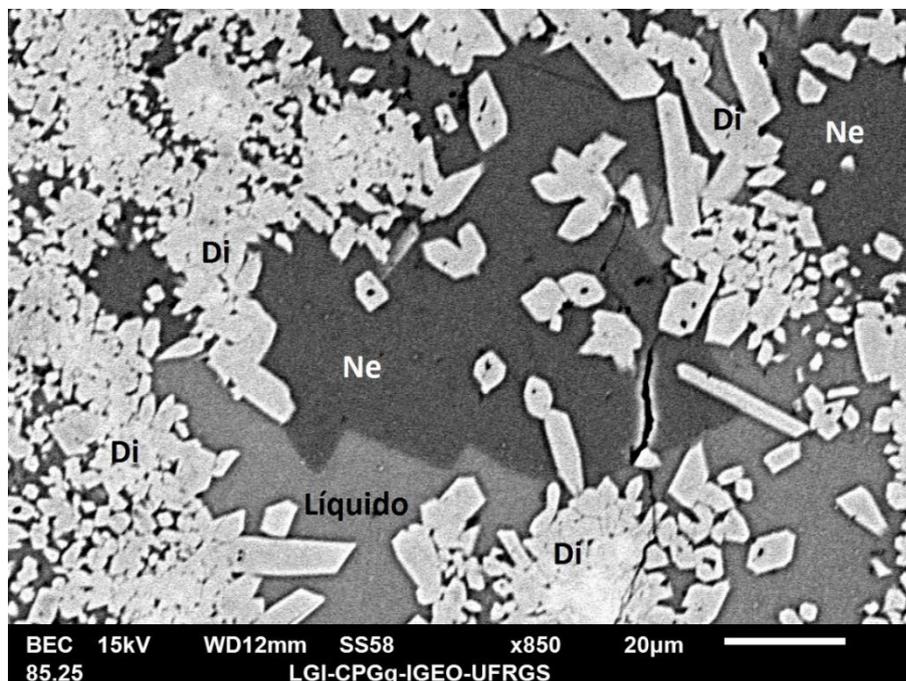


Figure 62: Imagem BSE do experimento 415.

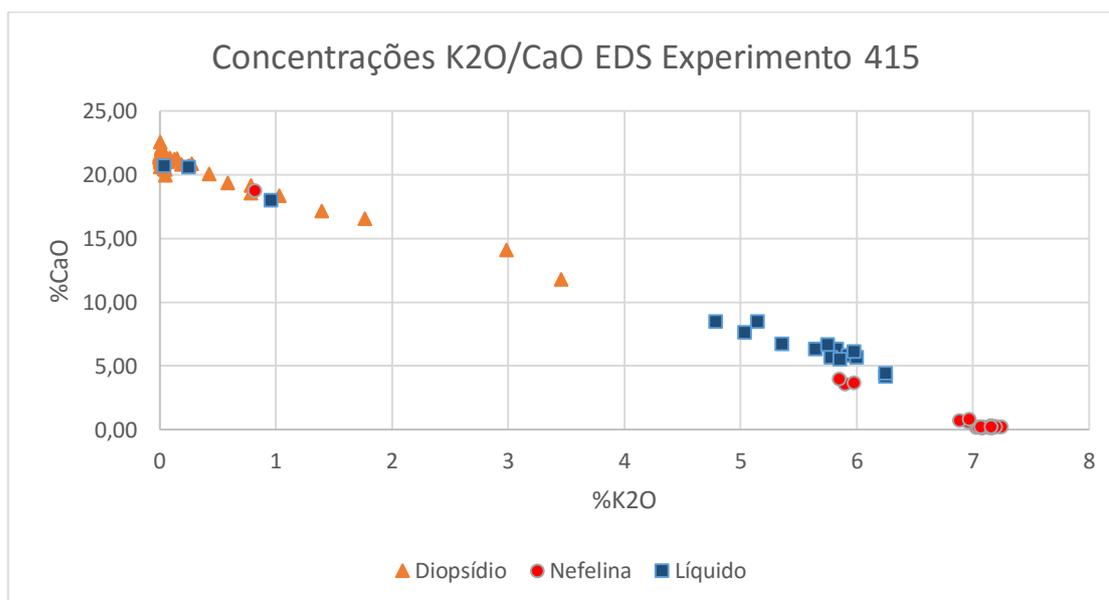


Figure 63: Gráfico composicional %K₂O vs. %CaO EDS para o experimento 415.

Tabela 17: Tabela composicional para o experimento 415.

415	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	Total
Diopsídio	3,334615	13,56308	10,24692	51,50615	0,052308	21,27923	99,98231
Nefelina	16,79357	0,473571	34,23357	41,15357	7,132143	0,22	100,0064
Líquido	13,779	2,514	19,593	52,23	5,792	6,092	100

5.3 Diagrama proposto

A partir dos dados apresentados ao longo desta sessão, é possível estabelecer a Tabela 18, que contém as composições dos líquidos dos experimentos realizados, normalizados para os vértices do diagrama proposto (Figura 65), finalmente obtendo o diagrama “Leucita – Nefelina – Diopsídio a 4GPa, sob condições anidras”, postulado nesta monografia.

Tabela 18: Resumo das composições de líquido e fases cristalinas dos experimentos.

Experimento	T °C	Líquido			Fases Cristalinas
		Lc	di	Ne	
1	1400	79,36034	4,5266	16,11306	Di + Ks + San
2	1300	59,18141	7,19314	33,62545	Di + Ks + Ne
3	1200	75,87354	3,68818	20,43828	Di + Ks + San
6	1000	64,46091	15,3033	20,23579	Di + Ks + Wo
7	1300	53,63108	20,41204	25,95688	Di
9	1300	28,78668	22,87707	48,33625	Di
13	1200	61,15505	18,0653	20,77965	Di + Ks
15	1200	28,5463	19,84804	51,60566	Di + Ne

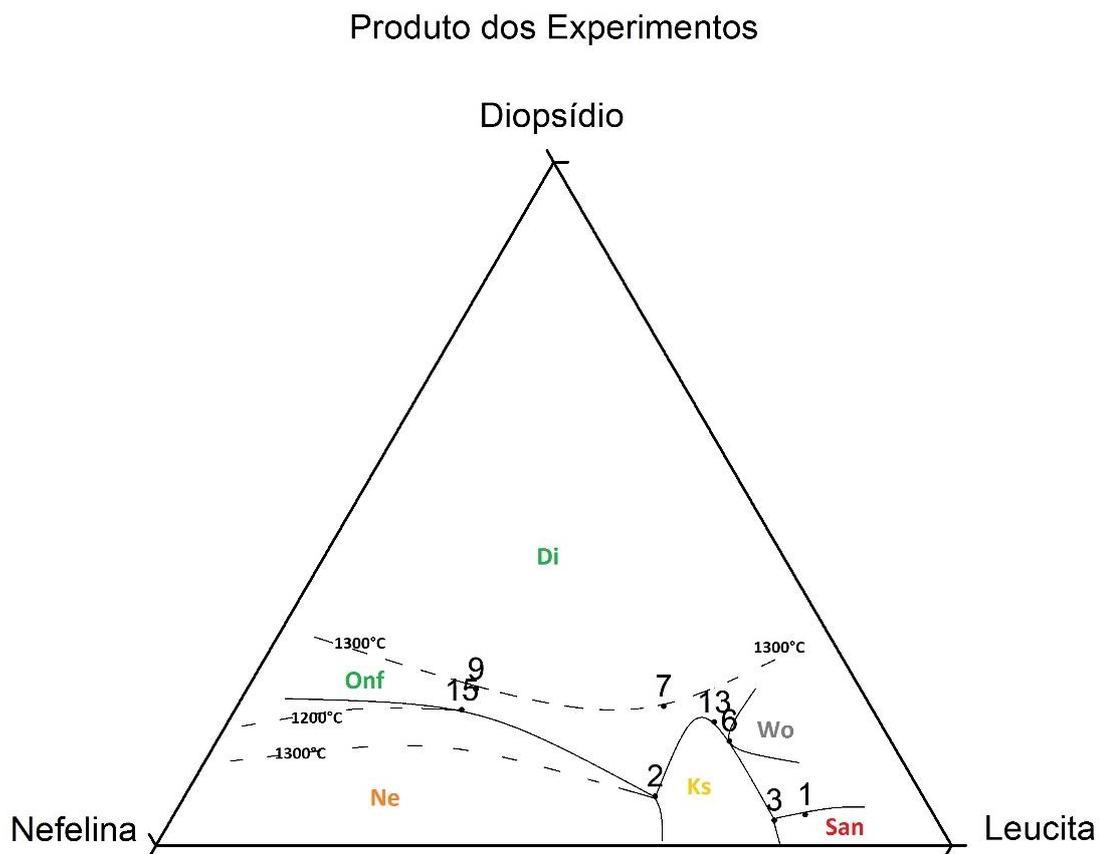


Figure 64: Plotando-se os valores de líquido no gráfico Lc - Ne - Di, podemos posicionar as fases cristalinas da seguinte forma.

6. DISCUSSÕES

6.1 Sobre o comportamento dos campos de estabilidade no diagrama proposto:

Quando comparamos o diagrama obtido neste trabalho, o Leucita – Nefelina – Diopsídio a 4GPa anidro, em relação ao diagrama a 1 atm de Gupta A.K. e Lidiak G.E. (1973), percebe-se a expansão do campo dos diopsídio, em detrimento dos campos da nefelina e, principalmente, da leucita. Este último não é mineral estável em condições mantélicas, e acaba por ser substituído pelas fases potássicas Sanidina e Kalsilita.

O surgimento do campo de estabilidade da Wollastonita é um ponto interessante, uma vez que este mineral possui composição idêntica a das perovskitas (neste caso silícáticas, CaSiO_3), principal mineral formador de assembleias no manto inferior (OHTANI, 1985). Isso indica que trabalhar com estas composições em faixas de pressão maiores nos colocam no caminho certo para o estudo de fases profundas do potássio, pois a assembleia de fato é representativa do ambiente objetivado. Serão necessários outros experimentos, em pressões mais elevadas, para entender como o campo deste mineral irá se comportar, mas é provável que passe a crescer, uma vez que as perovskitas cálcicas sejam o caminho natural do diopsídio durante o aumento de pressão do sistema, como pode ser visto em Akaogi *et al.* (2003).

A ocorrência da onfacita nas condições de 4GPa é muito interessante. Este mineral é marcador de paragêneses eclogíticas, fazendo parte da solução sólida Jadeíta – Diopsídio. Deverá ser muito importante em futuros estudos, pois o aumento de pressão garantiu sua estabilidade para temperaturas de até 1200°C.

Outro ponto importante em relação ao diagrama de Gupta A.K. e Lidiak G.E. (1973), é o desaparecimento do campo da olivina (forsterita). Certamente foi por excesso de sílica no sistema, ou talvez por falta de MgO no sistema. De toda forma, com a continuação deste trabalho espera-se sanar estes problemas, muito provavelmente utilizando a kalsilita como vértice, no lugar da leucita, ou testando-se a influência de outros vértices, como um baseado em MgO.

Precisa ser estudada também a adição de voláteis ao sistema. Em Gupta *et al.* (2005), percebe-se que o ponto eutético de um sistema Di – Ne – San desloca em direção do vértice do potássio com o aumento de pressão (na presença de água). No diagrama proposto neste trabalho isto não ocorreu, e até mesmo alguns experimentos (404 e 405) ficaram em subsólidos. A diminuição do ponto de ebulição proporcionada pela água deve resultar em experimentos interessantes.

Por fim, com o aparecimento do campo da kalsilita, surge um alto termal que define a evolução dos magmas para uma paragênese Di – Ne – Ks, ou Di – San – Ks. Ela deverá ser comparada com ocorrências de rochas naturais, mas devido ao tempo disponível para a execução deste trabalho, ainda não foi realizado.

6.2 Sobre a estabilidade do Potássio

A presença da sequência kalsilita > sanidina no diagrama demonstra a influência do vértice da sílica no sistema. Enquanto isso, a maior retração do “campo do potássio” (San + Ks) em relação ao “campo do sódio” (Ne) demonstra também a maior propensão do potássio de migrar para o *melt*.

Em contra ponto, o experimento 405 revelou uma quantidade de 0,73% de K₂O em sua fórmula, como disputa entre K e Ca pelo sítio M2, uma vez que não existe uma fase potássica para admiti-lo em sua estrutura. Mesmo que seja aparentemente pouco em comparação com K-piroxênios em trabalhos de outros autores (HARLOW, 1997), é a maior quantidade de potássio medido em um Cpx de qualquer um dos processamentos, e chega a ser entre no mínimo 2 e no máximo 10 vezes maior do que em paragênese com fases potássicas. Em segundo lugar aparece o experimento 406 com 0,37%. Porém, ao contrário do que afirma Harlow, os experimentos revelaram maiores quantidades de K em Cpx em relação positiva com a temperatura, e não com a pressão, embora devido a pequena amostragem não é possível fazer muitas postulações a respeito.

A estabilidade da sanidina corrobora com os dados de Yagi et al. (1994) e Urakawa et al. (1994), que afirmam que este mineral seria estável a pressões de pelo menos 1200°C. Além disso remete aos trabalhos de Stachel, Harris, Brey & Joswig, (2000), que encontraram inclusões de sanidina em diamantes, fato que interessa pois tais inclusões só poderiam ocorrer em ambiente relativamente abundante em potássio, para gerar minerais com composições como a hollandita. Tais ambientes poderiam ser enriquecidos através do transporte a partir de zonas

de subducção, com K inicialmente carregado por esmectitas (CARNIEL, 2013), transformadas em micas e depois fases potássicas estáveis, ou pelos piroxênios com potássio em sua estrutura. Serão necessários experimentos em pressões maiores para avaliar o comportamento destes minerais, pois até aqui só foram utilizadas pressões de 4GPa.

7. CONCLUSÕES

A partir do trabalho realizado, pode-se aprimorar as técnicas de petrologia experimental utilizadas pelo grupo de pesquisa do qual este autor faz parte, sendo produzidos belos experimentos com texturas claras de equilíbrio. Com as atualizações propostas para a metodologia, novos horizontes estão abertos para a petrologia experimental produzida na UFRGS: capsulas soldadas, ao invés de apenas prensadas, permitiram real isolamento das amostras, dando condições para experimentos contendo voláteis; com a aquisição da microsonda pelo IGeo, análises WDS mais precisas e adequadas aos experimentos são possíveis; o MEV do LGI produziu imagens mais nítidas, permitindo observar fases não percebidas anteriormente.

Constatou-se que os piroxênios mantêm quantidades significativas de potássio em sua estrutura, mesmo que exista um líquido em equilíbrio (para onde o potássio poderia migrar). Aliando ao surgimento de Wollastonita no sistema, torna-se um forte indicio de que este mineral poderá ser transportador de potássio para condições do manto inferior, e experimentos sob maiores pressões tornam-se necessários para entender o comportamento destas fases com o aumento de pressão.

Com os conhecimentos aqui obtidos, fica claro que as quantidades de potássio para o planeta Terra devem ser maiores do que as atualmente propostas, que consideram sua presença no manto como de apenas alguns ppm. Desta forma ainda nos resta realizar experimentos que mostrem destinos ainda mais profundos deste elemento no planeta, buscar métodos que nos indiquem o *quanto* dele está presente nestes ambientes e, finalmente, formar modelos que traduzam estes dados. No futuro serão realizados, também, experimentos com adição de voláteis em suas composições, para que estes representem melhor ambientes naturais.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Arevalo R. Jr.; McDonough W.F.; Luong M. 2009. The K/U ratio of the silicate Earth: Insights into mantle composition, structure and thermal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, vol 278, p 361 – 369.

Carniel, L.C.; Conceição, R.V.; Dani, N; Stefani, V.F.; Balzaretti, N.M., Reis, R. 2013. *Applied Clay Science*. Vol. 102, p. 164- 171.

Conceição, R.V.; Green, D.H. 2000. Behavior of the cotectic curve En-Ol in the system leucite-olivine-quartz under dry conditions to 2.0GPa. *Geochimistry Geophysics Geoystems* vol. 1.

Conceição R.V.; Green, D.H. 2003. Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite+pargasite lherzolite. *Lithos* vol. 72, p. 209 – 229.

Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. 1993. *An introduction to the Rock-Forming Minerals*. Hong-Kong: Longman.

Gupta, A.K. The system forsterite-diopside-akermanite-leucite and it's significance in the origin of potassium-rich mafic and ultramafic volcanic rocks. *American Mineralogist*, vol. 57, p. 1242 – 1259.

Gupta A.K.; Chattopadhyay, S.; Chattopadhyay, B.; Arima, M. 2005. *Lithos*, vol. 86, p. 91 – 99.

Holler, F.J.; Skoog, D.A.; Crouch, S.R. 2009. *Princípios de análise instrumental*. Nova Iorque: Bookman.

Harlow, G. E. 1997. K in clinopyroxene at high pressure and temperature: an experimental study. *American Mineralogist*, vol. 82, p. 259 – 269.

Harlow, G.E.; Davies, R. 2004. Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions. *Lithos*, vol. 77, p. 647 – 653.

Jaupart, C.; Labrose, S.; Mareschal, J.C. 2007. *Treatise on Geophysics, vol. 7: The mantle*, cap. 7.06, p 223-270. Los Angeles: Elsevier.

- Korenaga, J. 2008. Urey ratio and the structure and evolution of Earth's mantle. *Reviews of Geophysics*, vol. 46 RG2007, doi:10.1029/2007RG000241.
- Ohtani, E., 1985. The primordial terrestrial magma ocean and its implications for stratification of the mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 38, p. 70 – 80.
- Reed, S. J. B. (1996, 2007). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge, Gb: Cambridge University Press.
- Rollinson H.R. 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Essex: Pearson Prentice-Hall.
- Sood, M. K. 1981. *Modern Igneous Petrology*. New York: Wiley-Interscience Publication.
- Stachel, T., Harris, J. W., Brey, G. P. & Joswig, W. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusions parageneses. *Contributions To Mineralogy And Petrology*, 140: 16-27.
- Rodrigues B. & Bravo M., 1983
- Platz, T.; Byrne, P.K.; Massironi, M.; Hiensinger, H. 2015. Volcanism and tectonism across the inner Solar System: An overview. *In: Platz, T.; Massironi, M.; Byrne, P.K.; Hiensinger, H. (eds.). Volcanism and Tectonism Across the Inner Solar System – GS Special Publication 401*. Londres: The Geological Society.
- Winter, J.D. 2001. *An introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. New Jersey: Prentice-Hall. Cap. 19, p 362.
- Yoder, H.S.; Tilley, C.E. 1962. Origin of basalts magmas: An experimental study of natural and synthetic rock systems. *Journal of Petrology*, vol. 3, p. 342 – 532.