

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA GÊNESE DE MAGMAS ALCALINOS
SUBSATURADOS EM SÍLICA ATRAVÉS DO SISTEMA KALSILITA-
NEFELINA-DIOPSÍDIO-SÍLICA A 4.0 GPA E CONDIÇÕES ANIDRAS.**

MÁRCIO ROBERTO WILBERT DE SOUZA

ORIENTADOR – Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Porto Alegre – 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA GÊNESE DE MAGMAS ALCALINOS
SUBSATURADOS EM SÍLICA ATRAVÉS DO SISTEMA KALSILITA-
NEFELINA-DIOPSÍDIO-SÍLICA A 4.0 GPA E CONDIÇÕES ANIDRAS.**

MÁRCIO ROBERTO WILBERT DE SOUZA

ORIENTADOR – Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edinei Koester – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Frederico Castro Jobim Vilalva – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Prof. Dr. Lauro Valentin Stoll Nardi – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Dissertação de Mestrado Apresentada
como requisito parcial para obtenção
do título de Mestrado em Geociências

Porto Alegre – 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Jane Tutikian

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Souza, Márcio Roberto Wilbert de

Estudo experimental da gênese de magmas alcalinos subsaturados em sílica através do sistema Kalsilita-Nefelina-Diopsídio-Sílica a 4.0 GPa e condições anidras. / Márcio Roberto Wilbert de Souza. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2017.
[52 f.] il.

Dissertação (Mestrado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2017.

Orientador(es): Rommulo Vieira Conceição

1. Petrologia experimental 2. Potássio 3. Rochas alcalinas 4. Manto superior I. Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Sibila F. T. Binotto

CRB 10/1743

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a meus pais, pelo apoio incondicional que tem prestado até aqui, em todos os aspectos de minha vida.

Ao meu orientador Rommulo, que faz mais do que apenas orientar, mas torna-se um amigo de seus alunos, sempre preocupado em contribuir com nossa evolução profissional e satisfação pessoal.

Aos meus colegas Daniel, Fernanda, Larissa, Roberto e Tiago, pelas conversas, discussões, conselhos e, principalmente, incentivo (e substituições na prensa), sem os quais talvez eu não tivesse seguido este caminho até aqui.

Gostaria de agradecer também a todos os amigos (Matheus, William, Taís, Laércio, entre tantos outros) que de uma forma ou outra deram suporte para este projeto.

E por fim, um agradecimento especial ao David, que com seu companheirismo me motivou todas as vezes que me sentia esgotado.

RESUMO

Apesar de representarem apenas 1% das rochas expostas na superfície da Terra, as rochas alcalinas possuem um grande espectro composicional e são associadas a vários ambientes tectônicos terrestres. Além disso, seu estudo nos ajuda a compreender melhor a evolução térmica e geodinâmica do planeta. Potássio, sódio e cálcio são os principais elementos utilizados na classificação deste grupo de rochas, e as razões entre estes elementos nos dão pistas sobre sua origem. Este estudo experimental utilizou uma prensa hidráulica de 1000 tonf, com câmaras de perfil toroidal acopladas, para estudar o sistema kalsilita-nefelina-diopsídio-sílica anidro, a 4,0GPa (aprox. 120 km de profundidade) e temperaturas até 1400 °C, com foco nos planos lucita-nefelina-diopsídio (Lct-Nph-Di) e kalsilita-nefelina-diopsídio (Kls-Nph-Di). Os produtos dos experimentos foram analisados através de MEV-EDS e DRX. Para o plano Lct-Nph-Di foram encontrados campos de estabilidade para os minerais kalsilita (Kls_{ss}), nefelina (Nph_{ss}), e clinopiroxênios (Cpx_{ss}) (ambos soluções sólidas), wollastonita e sanidina, além de três pontos invariantes: (A) $Kls+Nph+Di+liquido$ ($Lc_{62}Ne_{29}Di_9$) a 1000°C (pseudoeutético); (B) $Kls+Sa+(Di+Wo)+liquido$ ($Lct_{75}Nph_{22}Di_2$) a 1200°C (pseudoperitético), (C) $Kls+Di+Wo+liquido$ ($Lct_{74}Nph_{17}Di_9$) a 1000°C (pseudoeutético). O campo da kalsilita forma uma barreira termal entre os campos composicionais potássico/ultrapotássico e sódico do diagrama. No plano Kls-Nph-Di foram encontrados campos de estabilidade para Kls_{ss} , Nph_{ss} e Cpx_{ss} e duas fases aluminosas (espinélio e coríndon), além do ponto invariante $Kls+Nph+Di(\pm Spl)+liquido$ ($Kls_{47}Nph_{43}Di_{10}$) a 1100°C (pseudoeutético). Nossos dados sugerem que a 4,0 GPa a dissolução de K em Nph_{ss} é estendida para até 39% molar, e de Na em Kls_{ss} para até 27% molar, e que tal solução sólida parcial determina o quão ricos em K ou Na os líquidos gerados pelo sistema serão. Adicionalmente, nossos dados mostram correlações entre concentrações álcalis e sílicas nos líquidos gerados: positiva para K_2O , negativa para CaO , mas irregular para Na_2O (este devendo depender de outros fatores).

Palavras-Chave: Petrologia experimental, rochas alcalinas, potássio, sódio, manto superior.

ABSTRACT

The alkaline rocks represent only 1% of the exposed rocks on the Earth's surface. Despite that, these rocks are a group with a wide compositional spectrum, associated to many tectonic contexts, and their study can help us to better understand the thermal and geodynamic evolution of our planet. Potassium, sodium and calcium are the main elements used in the classification of this group of rocks, and their concentration can give us insights about the origin of these rocks. We have experimentally investigated the Kalsilite–Nepheline–Diopside–Silica system at high pressure and temperature conditions (HPHT), with emphasis on silica-undersaturated volume (Leucite–Nepheline–Diopside and Kalsilite–Nepheline–Diopside planes), both at 4.0GPa (~120km deep) and dry conditions and temperatures up to 1400°C, aiming to better understand the influence of K₂O, Na₂O, and CaO in alkaline silica-undersaturated magmas. For the experiments, we used a 1000 tonf hydraulic press with toroidal chambers, and the run products were analyzed by XRD and SEM-EDS technique. In the Lct-Nph-Di plane we determined the stability fields for kalsilite (Kls_{ss}), nepheline (Nph_{ss}) and clinopyroxene solid solution (CPX_{ss}), wollastonite (Wo) and sanidine (Sa); and three piercing points: (A) Kls+Nph+Di+liquid (Lc₆₂Ne₂₉Di₉) at 1000°C; (B) Kls+Sa+(Di+Wo)+liquid (Lct₇₅Nph₂₂Di₂) at 1200°C, (C) Kls+Di+Wo+liquid (Lct₇₄Nph₁₇Di₉) at 1000°C. Kalsilite stability field represents a boundary between ultrapotassic/potassic vs. sodic compositions. In the plane Kls-Nph-Di, we found the stability fields for Kls_{ss}, Nph_{ss} and CPX_{ss} and two aluminous phases spinel (Spl) and corundum (Crn). This plane have a piercing point in Kls+Nph+Di(±Spl)+liquid (Kls₄₇Nph₄₃Di₁₀) at 1100°C. Our data suggest that pressure extends K dissolution in Nph (up to 39%) and Na in Kls (up to 27%), and that these solid solutions determine eutectic positions in surrounding systems, or how much K-rich will be the generated magmas. Additionally, our data shows positive correlation between K₂O and SiO₂ concentration in magmas, negative correlation between CaO and SiO₂ and no evident correlation with Na₂O.

Keyword: Experimental petrology, alkaline rocks, Sodium, Potassium, Upper mantle.

SUMÁRIO

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
1. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	6
2. INTRODUÇÃO	7
2.1 Concentrações de K₂O, Na₂O e CaO na fonte mantélica	9
2.2 Objetivos	12
3. METODOLOGIA	13
3.1 Preparo das amostras iniciais.....	13
3.2 Composições das amostras iniciais.....	15
3.3 Selamento das cápsulas de platina	15
3.4 Prensa hidráulica e componentes das células de reação.	16
3.5 Calibrações de pressão e temperatura	18
4. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS.....	19
4.1 Difratometria de raios-X.....	19
4.2 Microscópio eletrônico de varredura (EDS).....	20
5. REFERÊNCIAS	23
CAPÍTULO II – ARTIGO CIENTÍFICO NACIONAL	25
1. INTRODUCTION.....	29
1.1 K₂O, Na₂O and CaO mantle source concentration	30
1.2 Objectives of this study	30
2. METHODOLOGY.....	31
2.1 Starting Materials:	31
2.2 Experiments.....	32
2.3 Analytical procedures	33
3. RESULTS AND INTERPRETATIONS	34
3.1 Quality of the experiments	34
3.2 Results for Leucite–nepheline–diopside diagram at 4.0 GPa and dry condition.....	34
3.3 Results for kalsilite – nepheline – diopside at at 4.0 GPa and dry condition.....	40
4. PETROLOGIC INPLICATIONS	42
4.1 Influence of alkalis in silica activity.....	43
5. CONCLUSIONS.....	45
REFERENCES:	46

CAPÍTULO III – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50
CONCLUSÕES	51
FUTUROS DESDOBRAMENTOS	52

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

1. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação objetiva avaliar como variações nas razões dos elementos alcalinos sódio, potássio e cálcio influenciam nos processos genéticos e características de magmas subsaturados em sílica. O corpo do texto está estruturado como segue:

- a) **CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO AO TEMA:** Caracteriza o problema e objetivos propostos. Apresenta a base teórica que sustenta o desenvolvimento do tema e aspectos metodológicos experimentais e analíticos utilizados.
- b) **CAPÍTULO II – ARTIGO CIENTÍFICO NACIONAL:** Apresenta o artigo científico submetido à revista Geologia USP. Série Científica, juntamente com a carta de confirmação de submissão.
- c) **CAPÍTULO III – CONCLUSÕES:** Apresenta as conclusões obtidas no trabalho realizado, de forma semelhante ao apresentado no artigo científico.
- d) **Capítulo IV – NOVAS PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS:** Estabelece novas abordagens, que deverão dar sequência à pesquisa realizada.
- e) **CAPÍTULO V – ANEXOS:** Apresenta a documentação exigida pela Norma 103 do Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), consistida de: Pareceres da banca examinadora (ANEXO I) e histórico curricular completo (ANEXO II).

2. INTRODUÇÃO

As rochas alcalinas são um diversificado grupo de rochas, encontrado em diversos ambientes tectônicos no planeta Terra, mas associadas geralmente a terrenos continentais anorogênicos (Winter, 2001). Apesar de comporem apenas 1% das rochas ígneas expostas na superfície terrestre, seu estudo é de extrema importância, pois estão associadas a importantes mineralizações (como os kimberlitos e diamantes associados), além de serem indispensáveis para entendermos a evolução térmica e geodinâmica do Terra (uma vez que contém elevadas concentrações de elementos radioativos U, Th e K associados).

Elas aparecem no registro geológico a aproximadamente 2,7 Ga, através de derrames fonolíticos e traquíticos, semelhantes aos atuais shoshonitos encontrados em arcos vulcânicos modernos (Blitchert-Toft et al., 1995), de forma que suas espécies mais ricas em potássio parecem ter sido mais comuns no passado do planeta, ou mais resistentes à erosão em relação àquelas sódicas. Os subgrupos alcalinos são classificados segundo Foley (1987), que as classifica em um grande espectro, tanto supersaturadas quanto insaturadas em sílica, utilizando razões entre as concentrações de potássio, sódio e cálcio na forma de óxidos (K_2O , Na_2O e CaO) encontrados em suas composições. Para o presente estudo, a relação mais importante que faremos uso é entre K_2O e Na_2O . Desta forma, a razão K_2O/Na_2O define: rochas sódicas ($K_2O/Na_2O < 1\%$ em peso), potássicas (K_2O/Na_2O entre 1 e 2% em peso) e ultrapotássicas ($K_2O/Na_2O > 2\%$ em peso).

O estudo das rochas alcalinas está intrinsecamente associado à evolução da petrologia experimental. Yoder e Tilley (1962), estudando os processos e composições que regiam a formação de basaltos, determinaram o sistema clinopiroxênio (Cpx) \pm nefelina (Nph) \pm forsterita (Fo) \pm sílica (Si), e chamaram-no “tetraedro do basalto”. Influenciado por este estudo, Sood et al., (1970) elaborou o sistema diopsídio (Di) \pm nefelina \pm kalsilita (Kls) \pm sílica (figura 1), que engloba as principais composições das rochas alcalinas silicáticas, destacando a importância dos elementos Ca, Na e K posicionando-os nos vértices deste sistema, respectivamente.

Embora fossem inicialmente entendidas como membros finais na evolução de magmas, atualmente existe uma série de trabalhos demonstrando evidências

petrológicas, geoquímicas e isotópicas de que tais rochas podem ser originadas diretamente a partir de assembleias mantélicas primitivas [Bea et al. (2013); Conceição et al. (2000); Conceição e Green (2000, 2004); Condamine and Ménard (2014); Gupta et al. (2006); Laporte et al., (2014)], enriquecidas em álcalis e/ou voláteis através de processos anteriores, como a interação com magmas oriundos da fusão parcial de placas subductantes em ambientes tectônicos convergentes. Além disso, a presença de carbonatos, micas (flogopita) e/ou anfibólios (pargasita, richterita) em peridotitos demonstram a atuação de elementos voláteis (sistema C-H-O) no ambiente de geração de magmas alcalinos [Conceição e Green, (2000, 2004)].

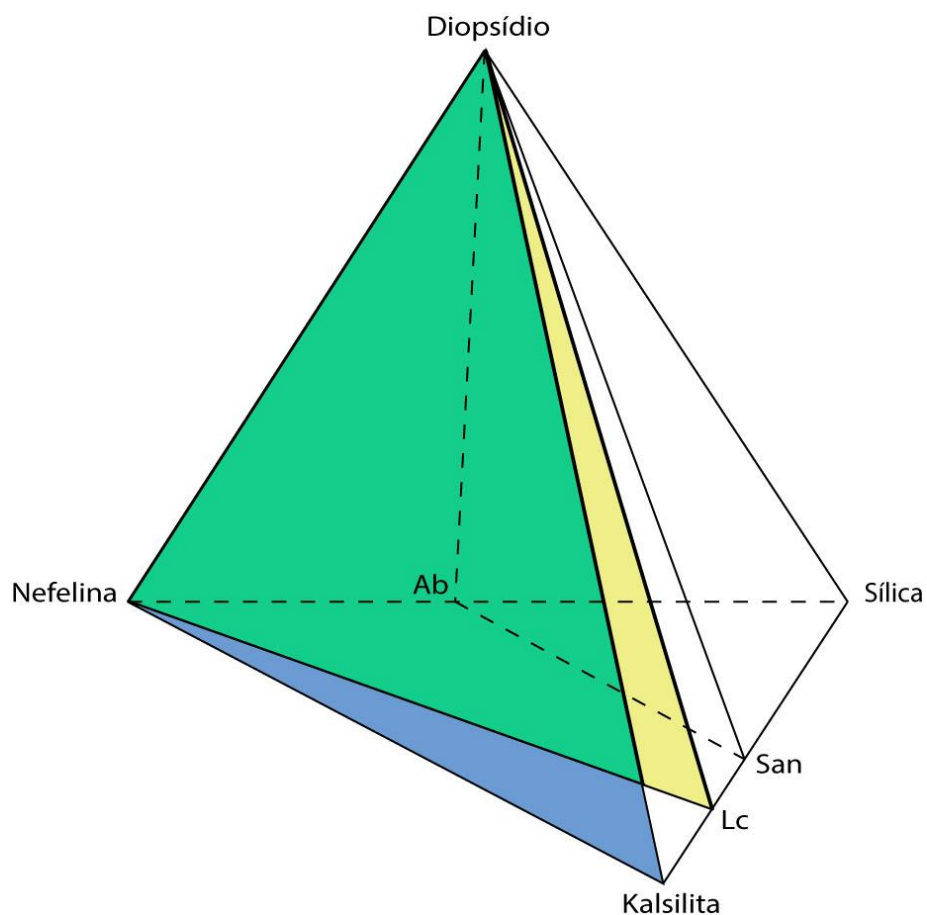


Figura 1: O tetraedro diopsídio – leucita – nefelina – sílica representa a maior parte das composições alcalinas. O presente trabalho estudou este sistema a 4 GPa e condições anidras, dando ênfase para os dois planos destacados em cores, “leucita-nefelina-diopsídio” e “kalsilita-nefelina-diopsídio”.

Uma série de estudos tem sido desenvolvidos nas últimas décadas a fim de entender como os elementos alcalinos influem individualmente nos ambientes geradores de rochas e, para tanto, o uso de sistemas simplificados com dois a quatro componentes tem sido empregados como análogos à rochas naturais

(Conceição e Green 2004). Para entender a influência do potássio na concentração de sílica em magmas alcalinos, Conceição e Green (2000) estudaram o sistema olivina-leucita-quartzo em condições anidras a 0,5 e 2,0 GPa e várias temperaturas. Seus estudos sugerem que magmas alcalinos subsaturados em sílica podem ser gerados a partir de um manto enriquecido em potássio em condições de pressão maiores que 2.0GPa e 1200°C, favorecidos pela presença de CO₂ ou flúor. Já magmas potássicos supersaturados em sílica necessitariam de pressões próximas a 2.0 GPa e temperaturas entre 1200 e 1300°C, com contribuições de água ou CO₂ na fonte. Já Walter e Presnal (1994) estudaram a influência de sódio e cálcio na atividade de sílica de magmas alcalinos anidros. Eles determinaram que sistemas sódicos tendem a produzir magmas subsaturados em sílica à condições de pressão ≥ 1 GPa, enquanto sistemas mais ricos em cálcio geram magmas saturados em sílica.

Porém, para que seja possível entendermos melhor a contribuição de cada um destes elementos (K, Na e Ca) para a geração de magmas e as características que serão atribuídas a estes líquidos, devemos testar diferentes razões entre estes elementos dentro dos sistemas estudados. Desta forma, aplicamos no presente estudo uma abordagem semelhante a usada por Gupta e Lidiak (1973), no qual foram testadas a fases em equilíbrio a 1 atm e condições anidras, a partir de composições iniciais do sistema leucita-nefelina-diopsídio (figura 2). Assim, fases potássicas e sódicas em equilíbrio com uma paragênese mantélica poderiam ser produzidas, e razões entre os elementos Na e K poderiam ser diretamente comparadas a outras características químicas dos magmas gerados, então subordinadas a elas.

2.1 Concentrações de K₂O, Na₂O e CaO na fonte mantélica

De acordo com Lyubetskaya e Kurenaga (2006), o manto primitivo terrestre possui concentrações de CaO = 2.79 ± 0.47 , Na₂O = 0.298 ± 0.141 e K₂O = 0.023 ± 0.005 (todos valores em %peso). Enquanto isto, McDonough e Sun (1995) estimam CaO = 3.53 ± 0.35 , Na₂O = 0.359 ± 0.054 e K₂O = 0.029 ± 0.06 . Desta forma fica claro que não existe um consenso sobre tais concentrações, pois elas variam de modelo a modelo empregado. Mais complicado ainda é tentar determinar concentrações para um modelo de “manto primitivo”, onde os processos de fusão parcial e metassomatismo caoticamente transformam o manto ao longo do tempo.

Entretanto, Menzies et al. (1987) descreve lherzolitos metassomatizados com teores de K_2O excedendo 1 % peso.

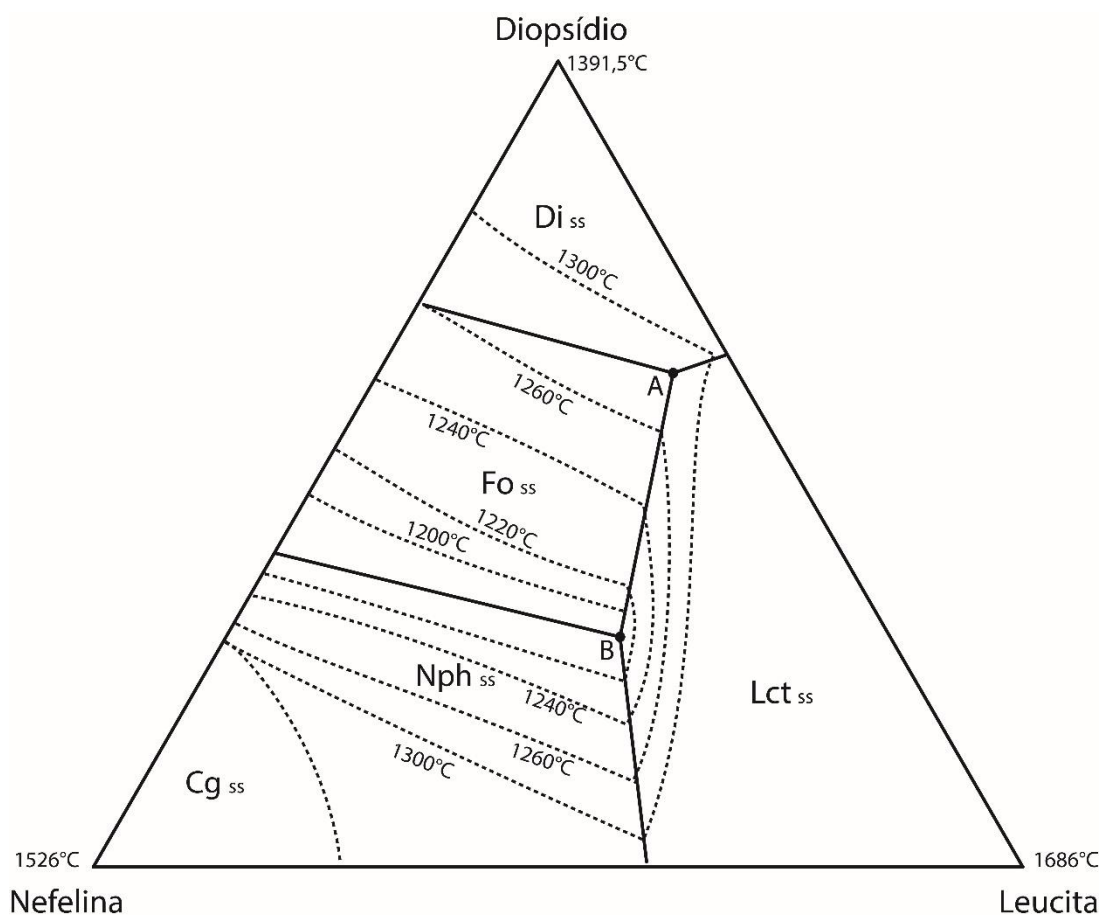


Figura 2: No diagrama leucita – nefelina – diopsídio a 1 atm, Gupta e Lidiak (1973) colocaram uma fase potássica (leucita) em equilíbrio com uma paragênese peridotítica (mantelica). Estão plotados campos de estabilidade para leucita, forsterita (Fo), diopsídio e nefelina (carnegeita, Cg, seria um polimorfo da nefelina), além de dois pontos de quatro fases: “A” a $1275 \pm 5^\circ\text{C}$ ($\text{Lct}_{32}\text{Nph}_8\text{Di}_{60}$) e o eutético “B” a $1194 \pm 5^\circ\text{C}$ ($\text{Lct}_{44}\text{Nph}_{29}\text{Di}_{27}$). Tal associação pode nos dar informações sobre o ambiente de gênese dos magmas alcalinos, e como as características químicas dos magmas gerados são influenciadas pela razão K_2O/Na_2O .

Embora as concentrações de Na e K sejam relativamente baixas no manto como um todo, existem fortes evidências para sua presença em porções inferiores da terra silicática, como é descrito por Plá Cid et al. (2014), que encontrou inclusões de quartzo e (Na,K)Hollandita em diamantes. Carniel et al. (2014) descreve transições de fase em K-esmectitas, demonstrando que argilominerais depositados sobre o assoalho oceânico, uma vez subductados, podem resistir a elevadas

pressões e tornar-se fontes relevantes de potássio para o interior do planeta, atuando na manutenção do ciclo deste e outros elementos químicos.

Um dos interesses especiais a cerca do potássio é sua possível contribuição como fornecedor de calor para o interior do planeta Terra. Nosso planeta possui três fontes principais de energia: radiação solar; energia remanescente do período de acreção planetária; geração de calor por decaimento de elementos radioativos na Terra silicática. Enquanto a radiação solar tem uma mínima importância no balanço térmico do planeta, as outras duas fontes são muito importantes. Os principais elementos responsáveis pela energia de decaimento são o urânio (^{235}U $t_{1/2}= 4,5$ Ga; ^{238}U $t_{1/2}= 0,7$ Ga), tório (^{232}Th $t_{1/2}= 14,05$ Ga) e o potássio (^{40}K $t_{1/2}= 1,25$ Ga) (Jaupard et al., 2007; Arévalo et al., 2009). Porém, devido ao tempo de meia vida mais curto, estima-se que o potássio teria uma importância menor atualmente, relativamente ao início da história da Terra (figura 3).

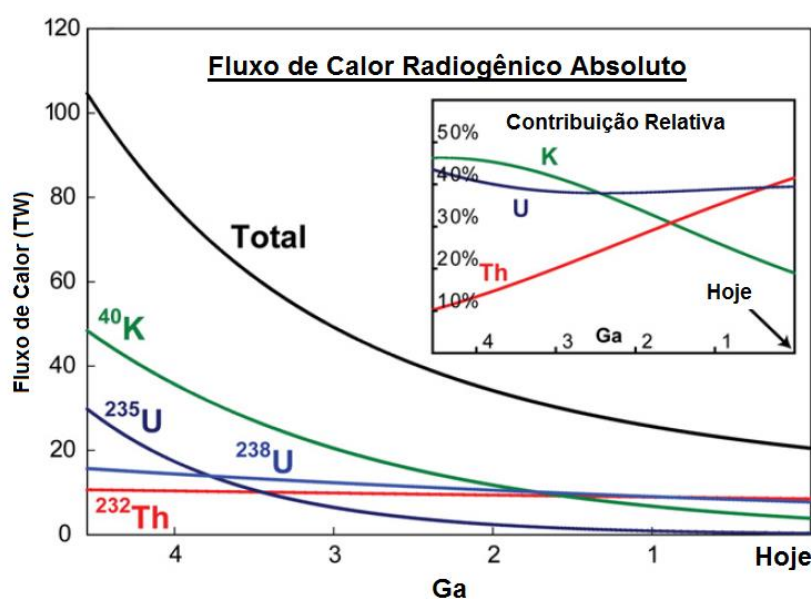


Figura 3: Devido ao tempo de meia vida mais curto em relação ao urânio e tório, potássio teria perdido importância como fornecedor de calor para o manto terrestre ao longo da história da Terra (Arévalo et al., 2009).

Entretanto, os trabalhos de determinação de potássio para o planeta Terra como um todo não levam em consideração que fases mantélicas como diopsídio ou olivina sejam capazes de admitir alguma quantidade de potássio em suas estruturas. Aliado às inclusões descritas por Plá Cid et al. (2014) e os processos de transporte de K demonstrados por Carniel et al. (2014),

2.2 Objetivos

Este estudo tem por objetivo principal melhor compreender a influências de diferentes concentrações dos elementos K, Na e Ca nas características de magmas gerados na porção subsaturada em sílica do tetraedro diopsídio \pm nefelina \pm kalsilita \pm sílica (sistema CMANKS). As condições de estudo utilizadas foram 4,0 GPa (aproximadamente 120km de profundidade, ou o topo do manto superior terrestre), temperaturas até 1400 °C e condições anidras. Neste estudo foi dada ênfase aos planos “kalsilita – nefelina – diopsídio” e “leucita – nefelina – diopsídio”, pertencentes ao tetraedro citato.

Com o uso de uma pressão mais elevada que as utilizadas em estudos anteriores, espera-se melhor compreender as condições de formação de magmas subsaturados em sílica, tais como magmas fonolíticos e traquíticos, além de determinar as fases cristalinas em equilíbrio em tais condições de P e T, e suas respectivas implicações petrológicas.

3. METODOLOGIA

A construção deste estudo foi possível graças ao emprego de técnicas de petrologia experimental, numa rotina de trabalho englobando não só a operação de equipamentos, mas a confecção de cada componente envolvido no processo, como a produção de vidros sintéticos com composições especificamente calculadas ou dos componentes de consumo exigidos para a montagem das células de reação. Por fim, preparo das amostras processadas, análise e interpretação de dados em microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS), e difração de raios-x, completam o ciclo. A metodologia de trabalho pode ser resumida da seguinte forma:

- Preparo 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), sintetizando os minerais vértice do diagrama (kalsilita, leucita, nefelina e diopsídio);

b) Confecção dos componentes das células de reação em um torno mecânico e execução de experimentos sob altas pressões (4,0 GPa) e temperaturas (até 1400°C), numa prensa hidráulica de 1000 tonf, com amostras de composições formuladas buscando as linhas cotéticas e pontos eutéticos ou peritéticos do diagrama.

c) Análise das fases minerais e líquidas (melt) geradas em equilíbrio nos experimentos, utilizando DRX e análises composicionais e imageamento via MEV-EDS, com subsequente tratamento de dados e sua interpretação.

3.1 Preparo das amostras iniciais

A etapa de preparo de amostras foi executada no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA, Instituto de Física-UFRGS). As amostras utilizadas nos experimentos são compostas por vidros de composições estequiometricamente calculadas simulando os minerais vértices dos sistemas em estudo. Vidros são utilizados, pois elementos de uma amostra em estado vítreo são altamente reativos, permitindo que minerais sejam rapidamente produzidos, de forma que a composição inicial empregada atinja rapidamente equilíbrio, trazendo para a escala de tempo de poucas horas a simulação de processos que levariam milhares de anos na natureza.

Depois de calculada a estequiometria necessária para a reprodução dos minerais vértices dos sistemas em estudo (kalsilita – KAlSiO_4 , leucita – KAlSi_2O_6 , Nefelina – NaAlSiO_4 e diopsídio – $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), os reagentes empregados (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 e Al_2O_3) devem ser secos e armazenados em um dessecador. As massas necessárias foram pesadas em balança semianalítica e moídas em graal de ágata com acetona para garantir homogeneização. Foi preparada uma porção de aproximadamente 100 gramas de material para cada vidro, que foram decarbonatadas num forno e depois fundidas, com temperaturas a depender do ponto de fusão do mineral que representam.

Durante o processo de decarbonatação uma temperatura inferior a de fusão é aplicada na mistura de reagentes durante 24 horas. Dessa forma, ocorre liberação de CO_2 , que foi 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); para confirmar a ausência do gás no vidro já fundido, foi realizada análise de Carbono Hidrogênio Nitrogênio (CHNO), 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 foram inferiores a 0,1%, consideradas desprezíveis. Além disso, durante o processo de decarbonatação ocorre um “pré-homogeinização” dos elementos que irão compor os vidros. Depois de extraído o CO_2 , as amostras foram moídas e homogeneizadas novamente, retornando ao forno, agora em cadinho de platina para que fossem finalmente fundidas. As misturas fundidas foram então vertidas em uma chapa inox, para que ocorresse rápido resfriamento, tornando-as finalmente vidro.

Para verificar se houveram mudanças composicionais no vidro durante seu preparo, análises semiquantitativas em MEV-EDS foram realizadas no material após a fusão. Foi também testada amorfização do material, através de DRX (figura 4).

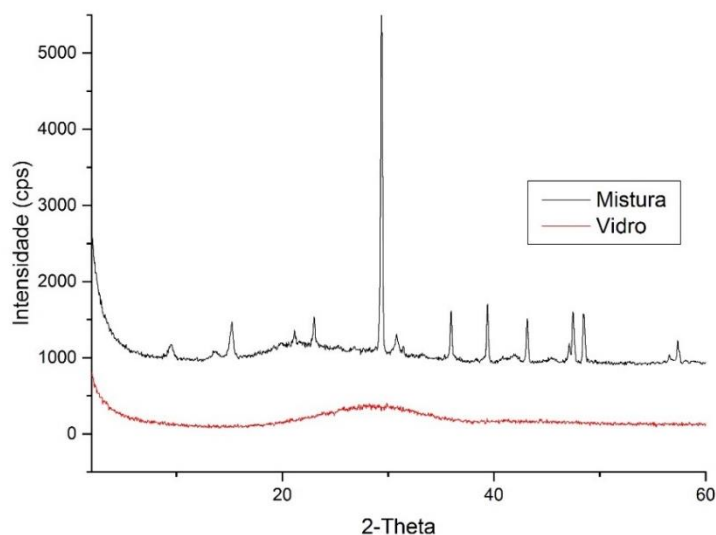


Figura 4: DRX do vidro diopsídio, antes (mistura) e após fusão (vidro). O valor de intensidade no eixo das ordenadas é arbitrário.

3.2 Composições das amostras iniciais

As composições das amostras iniciais dos experimentos foram preparadas a partir das misturas dos vidros anteriormente mencionados, visando o estudo de diferentes áreas dos diagramas. Inicialmente 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 (composições iniciais). 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.

3.3 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 5A). Esta borda é soldada (figura 5B), e novamente com auxílio do alicate é dobrada até que a cápsula entre em um bushing (figura 5C). 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.

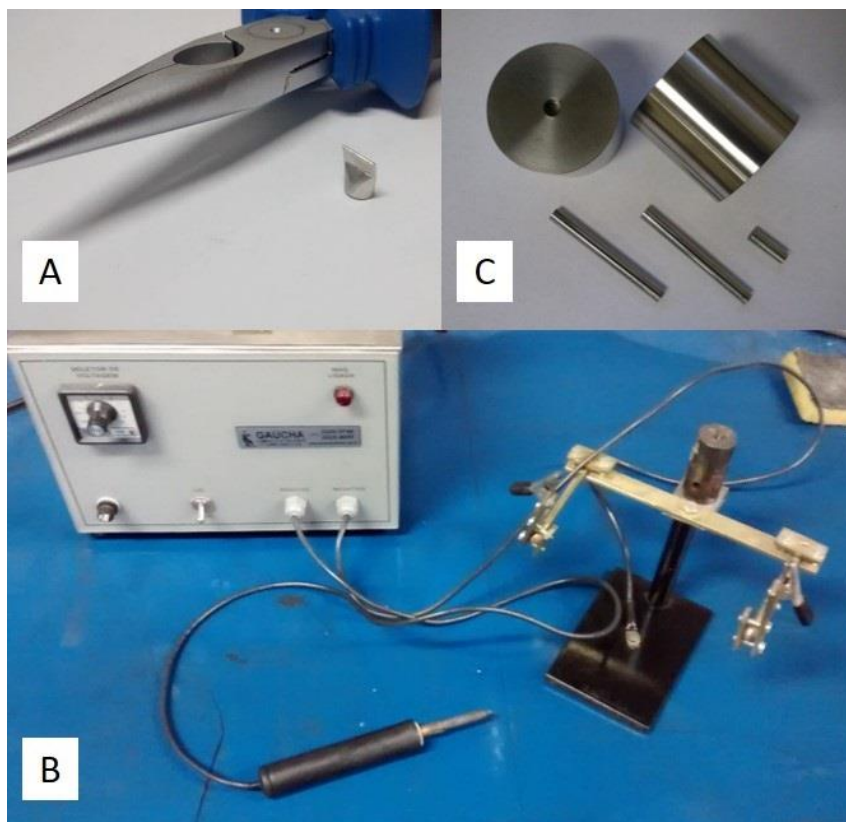


Figura 5: (A) Cápsula de platina com a extremidade superior fechada com auxílio de um alicate, (B) solda com ponteira de grafite utilizada no selamento das cápsulas (C) "bushing" utilizado na reconformação da cápsula, para que possa ser utilizada com os outros componentes das células de reação.

3.4 Prensa hidráulica e componentes das células de reação.

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 6A). Na imagem, eles estão ordenados (da esquerda para direita) conforme serão montados, com o tubo de grafite sendo o componente mais externo da célula de reação, envolto pela gaxeta. Os componentes e suas funções são:

- 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 estequiométricamente calculadas, mantendo-as assim longe de interferências;

- Cilindro e discos de Nitreto de Boro hexagonal (h-BN): este material 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: a 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.

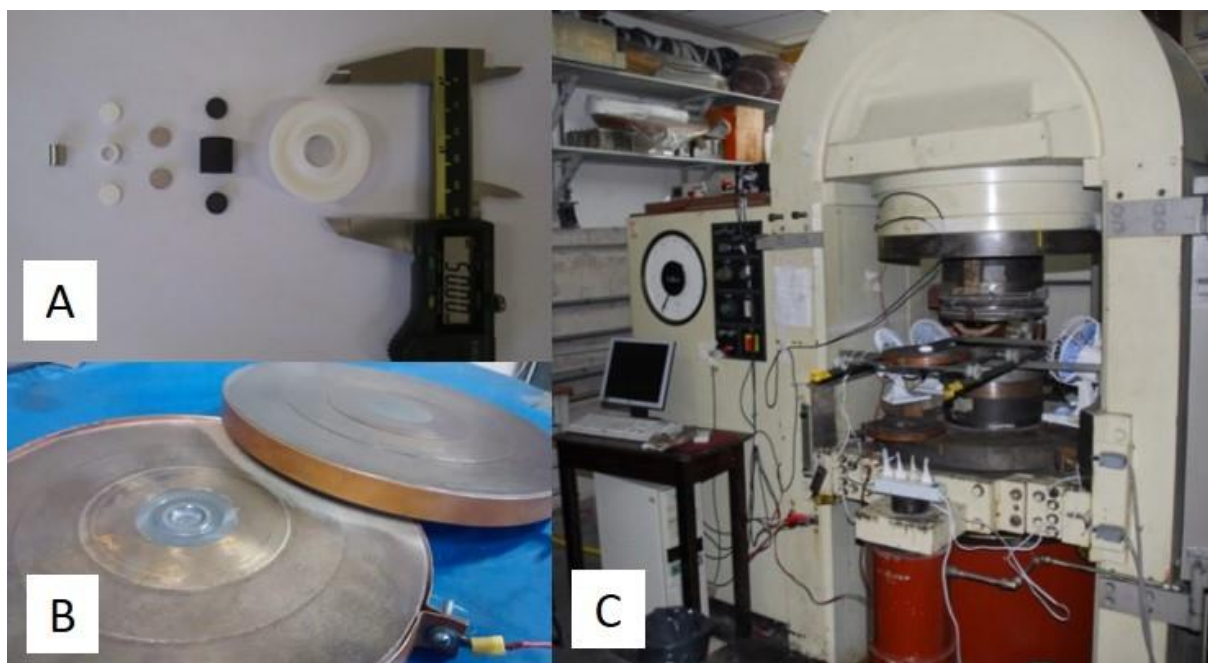


Figura 6: (A) Componentes das células de reação, da esquerda para a direita: cápsula de platina, cilindros e tubo de hBN, cilindros de pirofilita, cilindros e tubo de grafite, gaxeta de carbonato de cálcio; (B) câmaras de perfil toroidal utilizadas junto à prensa, seu perfil direciona a pressão radialmente para o centro do conjunto; (C) prensa hidráulica de 1000 tonf.

A prensa hidráulica utilizada nos processamentos (figura 6C) possui capacidade de 1000tonf. A temperatura utilizada nos processamentos provém de uma corrente elétrica transmitida de uma câmara a outra (figura 6B), e convertida em calor devido a resistividade no material condutor que as une (o cilindro, ou forno, de grafite anteriormente descrito). Os processamentos duram 8 horas, tempo ideal testado em experimentos anteriores, uma vez que a partir deste tempo o sistema já atingiu equilíbrio e não há variação no tamanho dos cristais produzidos.

3.5 Calibrações de pressão e temperatura

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 é posicionado, e com um único cilindro de h-BN substituindo todo o conjunto posicionado entre as pirofilitas (figura 7).

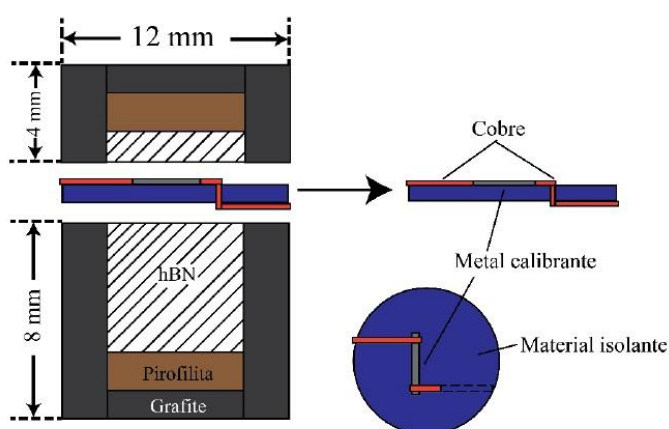


Figura 7: Esquema de montagem do calibrante de pressão. O metal calibrante, localizado no centro do disco isolante, passa por uma mudança de estruturação com o aumento de pressão, em faixas conhecidas.

A calibração de temperatura é realizada *in situ* durante os processamentos (figura 8), com o auxílio de um tubete de alumina contendo o termopar calibrante (Pt - PtRh13%) posicionado o mais próximo possível da cápsula. O sinal captado é lido pelo computador e comparado a uma curva de referência.

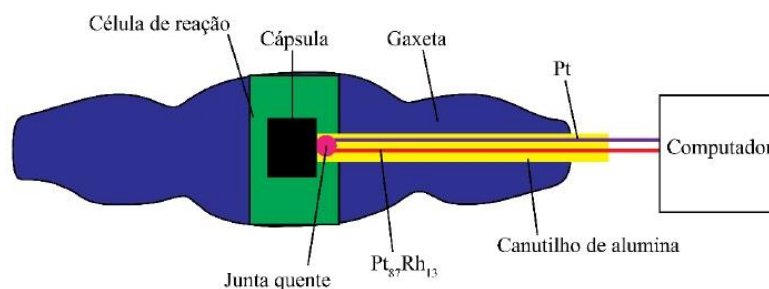


Figura 8: Visão em corte de um calibrante de temperatura.

4. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS

Para que as amostras processadas pudessem ser analisadas, suas cápsulas devem ser abertas. A sequência do processo é mostrada na figura 9. Inicialmente as cápsulas foram embutidas em uma pastilha de resina epóxi. Depois disso, foram serradas com o auxílio de uma serra de bancada resfriada a água: metade da amostra é retirada da cápsula, moída e encaminhada para DRX, enquanto a outra, novamente embutida e então polida para análise em MEV-EDS.



Figura 9: Esquema de preparação e corte de cápsulas: A) Pastilhas contendo as cápsulas processadas; B) Serra utilizada nos cortes; C) Pastilhas cortadas; D) Seção polida preparada para análise em MEV.

4.1 Difractometria de raios-X

Neste estudo foi utilizado um difractômetro de raios X goniômetro Siemens® D500 com geometria Θ - 2Θ e um tubo de cobre com tensão de 40kV. A radiação utilizada foi Cu-K α . Como parâmetros de análise foi utilizada varredura entre 5° e 80°, com passo de 0.05° e tempo de aquisição de 0.5 s/passos, com amostra pulverizada e não-orientada.

O fenômeno da difração é explicado pela *Lei de Bragg* (Holler, 2009),

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Onde n é um número inteiro ordem da difração, λ é o comprimento de onda da radiação, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência da radiação. 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-espalhado 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.

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 Microscópio eletrônico de varredura (EDS)

Foi utilizado neste trabalho um 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 seja mais rápido, este método permite menor resolução quanto as concentrações dos elementos obtidas (Rollinson, 1993). Porém, 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 10).

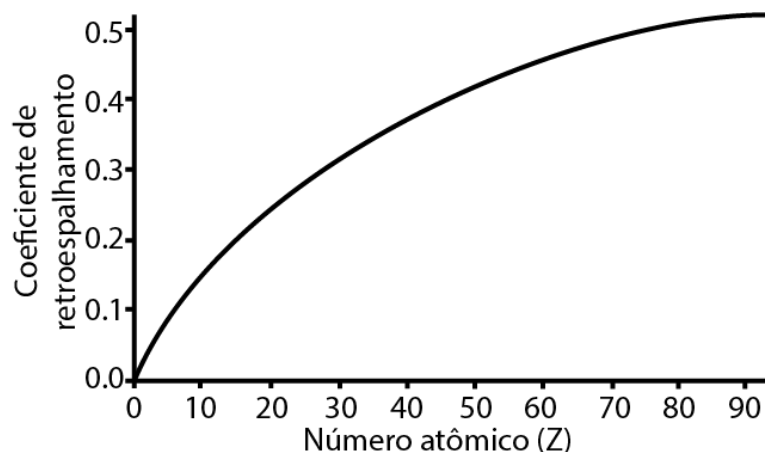


Figura 10: Gráfico ilustrando coeficiente de espalhamento vs. nº atômico. Quanto maior for Z, mais claro será o tom de cinza na imagem amostrada (Reed, 1996).

O MEV 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 11). Devido ao nível de precisão composicional exigido neste trabalho, além praticidade de operação do equipamento, análises composicionais dos líquidos e fases minerais foram realizados no MEV e apenas comparadas a algumas análises em microsonda. Os erros relativos das análises foram muito pequenos. Apenas K e Na demonstraram perdas maiores, ainda assim apenas de aproximadamente 2 a 3%. Trabalhos futuros deverão ser realizados apenas com análises de microsonda, para que discussões mais apuradas sobre as composições de fases cristalinas sejam apuradas

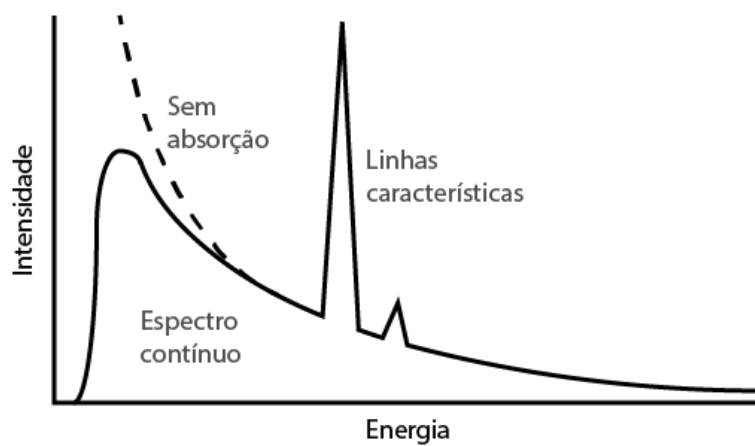


Figura 11: Espectro gerado a partir de bombardeamento com feixe de elétrons, onde é emitido um espectro contínuo, devido a desaceleração dos elétrons, e outro em linhas, que é característico de cada elemento. (Reed, 1996).

5. REFERÊNCIAS

- Arévalo Jr., R, McDonough, F.W., Luong, M., 2009. The K/U ratio of the silicate Earth: Insights into mantle compositions, structure and thermal evolution. *EPSL* 278, 361-369.
- Bea, F., Montero, P., Haissen, F., El Archi, A., 2012. 2.46 Ga kalsilite and nepheline syenites from the Awsard pluton, Reguibat Rise of the West African Craton, Morocco. Generation of extremely K-rich magmas at the Archean–Proterozoic transition. *Prec. Research* 224, 242-254.
- Blichert-Toft, J., Arnt, N.T., Ludden, J.N., 1995. Precambrian alkaline magmatism. *Lithos* 37: 97-111.
- Carniel, L.C., Conceição, R.V., Dani, N., Stefani, V.F., Balzaretto, N.M., Reis R., 2014. Structural changes of potassium-saturated smectite at high pressures and high temperatures: Application for subduction zones. *Appl. Clay Science* 102, 164-171.
- Conceição, R.V., Nardi, L.V.S., Conceição, H., 2000. The Santanópolis syenite: genesis and evolution of Paleoproterozoic shoshonitic syenites in northeastern Brazil. *Int. Geol. Rev.* 42, 941–957.
- Conceição, R.V., Green, D.H., 2000. Behavior of the cotectic curve En–Ol in the system leucite – olivine – quartz under dry conditions to 2.0 GPa. *Geochem. Geophys. Geosystems* 1 (paper No. 200GC000071).
- Conceição, R.V., Green, D.H., 2004. Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite+pargasite lherzolite. *Lithos* 72, 209-229.
- Condamine, P., Ménard, E., 2014. Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: Implications for potassic magmatism. *Earth Planet. Sci. Lett.* 397, 80-92.
- Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H., Toscani, L., 1987. The ultrapotassic rocks: characteristics, classification and constraints for petrographic models. *Earth Sci. Revs.* 24, 81– 134
- Gupta A.K., Lidiak E.G., 1973. The System Diopside-Nepheline-Leucite. *Contrib. Mineral and Petrol.* 41, 231-239.
- Gupta A.K., Chattopadhyay S., Chattopadhyay B., Arima M., 2006. Experimental study of the system diopside–nepheline–sanidine at 0.1, 1 and 2 GPa

[P(H₂O)=P(Total)]: Its significance in the genesis of alkali-rich basic and ultrabasic rocks. *Lithos* 86: 91-109

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

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

Laporte, D., Lambart, S., Schiano, P., Ottolini, L., 2014. Experimental derivation of nepheline syenite and phonolite liquids by partial melting of upper mantle peridotites. *EPSL* 404, 319-331.

Lyubetskaya, T., Kurenaga, J., 2006. Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance. *Journal of Geophysical Research* vol. 112, B03211.

McDonough, W.F., Sun, S.-s., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.

Menzies, M.A., Rogers, N., Tindle, A., Hawkesworth, C.J., 1987. Metasomatic and enrichment processes in lithospheric peridotites, an effect of asthenosphere–lithosphere interaction. *Mantle Metasomatism*. Academic Press, pp. 313–361.

Plá Cid, J., Nardi, L.V.S., Plá Cid, C., Gisbert, P.E., Balzaretti, N.M., 2014. Acid compositions in a veined-lower mantle, as indicated by inclusions of (K,Na)-Hollandite + SiO₂ in diamonds. *Lithos* 196-197, 42-53.

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., Platt R.G., Edgar A.D. 1970. Phase relations in portions of the system diopside-nepheline-kalsilite-silica and their importance in the genesis of alkaline rocks. *Canadian Min.* Vol. 10 no. 3, 380-394.

Walter, M.J., Presnall, D.C., 1994. Melting behavior of simplified Iherzolite in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–Na₂O from 7 to 35 kbar. *J. Pet.* 35, 329– 360.

Winter, 2001

Yoder, H.S., Tilley, C.E., 1962. Origin of basalt magmas: an experimental study of the natural and synthetic rock systems. *J. Petrol.* 3, 342– 532

CAPÍTULO II – ARTIGO CIENTÍFICO NACIONAL

Email de confirmação de submissão do artigo:

de: Daniel Machado <publigc@usp.br>

para: "Sr. Márcio Roberto Wilbert de Souza" <rwsmarcio@gmail.com>

data: 6 de fevereiro de 2017 21:55

assunto: [GEOUSP] Agradecimento pela submissão

enviado por: usp.br

assinado por: usp.br

Sr. Márcio Roberto Wilbert de Souza,

Agradecemos a submissão do trabalho "The genesis of alkaline silica-undersaturated magmas through the Kalsilite-Nepheline-Diopside-Silica system at 4.0 GPa and dry conditions" para a revista Geologia USP. Série Científica.

Acompanhe o progresso da sua submissão por meio da interface de administração do sistema, disponível em:

URL da submissão:

<http://www.revistas.usp.br/guspssc/author/submission/126120>

Login: rwsmarcio

Em caso de dúvidas, entre em contato via e-mail.

Agradecemos mais uma vez considerar nossa revista como meio de compartilhar seu trabalho.

Daniel Machado

Geologia USP. Série Científica

Geologia USP. Série Científica

<http://www.revistas.usp.br/guspssc>

The genesis of alkaline silica-undersaturated magmas through the Kalsilite-Nepheline-Diopside-Silica system at 4.0 GPa and dry conditions.

Márcio Roberto Wilbert de Souza – Instituto de Geociências, UFRGS.

Rommulo Vieira Conceição – Instituto de Geociências, UFRGS.

Daniel Grings Cedeño – Instituto de Geociências, UFRGS.

Roberto Vicente Schmitz Quinteiro – Instituto de Geociências, UFRGS.

Contato primeiro autor: +55 51 993294910

Email: rwsmarcio@gmail.com

Resumo: Os processos e ambientes definidores da gênese de rochas alcalinas tem sido um debatido tema entre os geólogos nas últimas décadas. Potássio, sódio e cálcio são os principais elementos utilizados na classificação destas rochas, e suas concentrações nos oferecem indícios sobre processos petrogenéticos. Este é um estudo experimental sobre o sistema Kalsilita-Nephelina-Diopsídio-Sílica em condições mantélicas, com ênfase em sua parte subsaturada em sílica (planos leucita-Nefelina-Diopsídio e Kalsilita-Nefelina-Diopsídio), a 4 GPa (profundidade de aprox. 120 km), até 1400°C e condições anidras. Nosso objetivo é melhor compreender como K₂O, Na₂O, e CaO influem na gênese de magmas ricos em álcalis e subsaturados em sílica. Para o plano Lct-Nph-Di foram determinados o campos de estabilidade para a kalsilita (Kls_{ss}), nefelina (Nph_{ss}) e clinopiroxênios (CPX_{ss}), ambos soluções sólidas, além de wollastonita (Wo) e sanidina (Sa); foram definidos os pontos invariantes: (A) pseudo-eutético Kls+Nph+Di+líquido (Lc₆₂Ne₂₉Di₉) a 1000°C; (B) Kls+Sa+(Di+Wo)+líquido (Lct₇₅Nph₂₂Di₂) a 1200°C, (C) pseudo-eutético Kls+Di+Wo+líquido (Lct₇₄Nph₁₇Di₉) a 1000°C. O campo da kalsilita representa um alto termal entre os extremos composicionais potássico/ultrapotássico vs. sódico neste diagrama. No plano Kls-Nph-Di, encontramos campos de estabilidade para Kls_{ss}, Nph_{ss} e CPX_{ss} além de pequenas quantidades de espinélio (Spl) e Coríndon (Crn), além de um ponto pseudo-eutético Kls+Nph+Di(±Spl)+líquido (Kls₄₇Nph₄₃Di₁₀) a 1100°C. Nossos dados sugerem que aumento de pressão estende a dissolução de K em Nph_{ss} (até 39%), e de Na em Kls (até 27%). Quando presentes, estas soluções sólidas determinam os quão ricos em K ou Na serão os magmas gerados nestes sistemas. Adicionalmente, nossos dados mostram correlação positiva entre concentração de K₂O e sílica em magmas/rochas, negativas entre CaO e sílica e nenhuma relação direta entre Na₂O e sílica.

Palavras-chave: Petrologia experimental; Rochas alcalinas; Potássio; Manto.

Abstract: The process and environments that rule the genesis of alkaline rocks have been an active theme among geologists in the last few decades. Potassium, sodium and calcium are the main elements used in the classification of this group of rocks, and their concentration can give us insights about the origin of these rocks. We have experimentally investigated the Kalsilite–Nepheline–Diopside–Silica system at high pressure and temperature (HPHT), with emphasis on silica-undersaturated volume (Leucite–Nepheline–Diopside and Kalsilite–Nepheline–Diopside planes), at 4.0GPa (~120km deep), temperatures up to 1400°C and dry conditions, aiming to better understand the influence of K₂O, Na₂O, and CaO in alkali-rich silica-undersaturated magmas genesis. In the Lct-Nph-Di plane we determined the stability fields for kalsilite (Kls_{ss}), nepheline (Nph_{ss}) and clinopyroxene solid solution (CPX_{ss}), wollastonite (Wo) and sanidine (Sa); and three piercing points: (A) pseudo-eutectic Kls+Nph+Di+liquid (Lc₆₂Ne₂₉Di₉) at 1000°C; (B) Kls+Sa+(Di+Wo)+liquid (Lct₇₅Nph₂₂Di₂) at 1200°C, (C) pseudo-eutectic Kls+Di+Wo+liquid (Lct₇₄Nph₁₇Di₉) at 1000°C. Kalsilite stability field represents a boundary between ultrapotassic/potassic vs. sodic compositions. In the plane Kls-Nph-Di, we found the stability fields for Kls_{ss}, Nph_{ss} and CPX_{ss} and two aluminous phases in smaller proportions, spinel (Spl) and corundum (Crn). This plane have a piercing point in Kls+Nph+Di(±Spl)+liquid (Kls₄₇Nph₄₃Di₁₀) at 1100°C. Our data suggest that pressure extends K dissolution in Nph (up to 39%) and Na in Kls (up to 27%), and that these solid solutions, if present, determinate how much K,Na-rich will be the generated magmas. Additionally, our data shows positive correlation between K₂O and SiO₂ concentration in magmas, negative correlation between CaO and SiO₂ and no evident correlation with Na₂O.

Key-words: Experimental petrology; Alkaline rocks; Potassium; Mantle.

1. INTRODUCTION

The processes and environments related to the genesis of alkaline rocks on Earth has been an active theme among geologists over the last few decades. Yoder and Tilley (1962), using the concept of the basalt tetrahedron, determined the clinopyroxene (Cpx) \pm nepheline (Nph) \pm forsterite (Fo) \pm silica (Si) system. Such work influenced Sood et al. (1970) to elaborate the diopside (Di) \pm nepheline \pm kalsilite (Kls) \pm silica system, tetrahedron that comprises the majority of alkaline rocks compositions and highlight potassium, sodium, and calcium in its vertices. The concentration of these elements (K, Na and Ca) and their ratios are used in the classification of the alkaline rock groups (Foley, 1987), but exactly how each of them influence the genesis and the characteristics of alkaline magmas is still a debated issue.

Although alkaline rocks were initially associated only to the final steps of magmatic evolution in island arcs or intracontinental environments, current geochemical and isotopic signatures showed that these rocks can be originated on the partial melting of primitive assemblages (from the mantle sources) enriched in alkalis via several processes, like interaction with fluids and metasomatism caused by liquids originated from partial melting of subducting slabs [Conceição et al. (2000); Conceição and Green (2004); Bea et al. (2013); Condamine and Ménard (2014); Laporte et al., (2014)]. Moreover, the presence of carbonates, mica (phlogopite) and/or amphiboles (pargasite, richterite) in peridotite xenoliths carried by alkaline rocks (like kymberlites or lamproites), denotes the presence of H₂O and CO₂ [C–H–O system; Conceição and Green (2000, 2004)] on the mantle source.

To test the influence of K₂O, Na₂O, and CaO concentrations into the genesis of alkaline rocks, several past experimental studies have been conducted using simple systems (between two and four components) as analogues for natural rocks, determining the solidus and near-solidus melt compositions in a wide range of pressure and temperature conditions (Gupta and Lidiak, 1973; Edgar et al., 1976; Gupta and Green, 1988; Mengel and Green, 1989; Wallace and Green, 1991; Draper and Green, 1999; Conceição and Green, 2000; Conceição and Green, 2004; Gupta et al. (2006); Gupta et al., 2010].

With the aim to understand the influence of K₂O concentration on silica activity in alkaline magmas, Conceição and Green (2000) simulated a K-rich olivine–leucite–quartz system in dry conditions, at 0.5 to 2.0 GPa and varied temperatures. Their results suggests that K-rich silica-oversaturated magmas (with very low Na₂O content) with minor contents of water and CO₂ could be produced by partial melts of potassic-harzburgite or phlogopite-bearing lherzolite, at pressures of up to nearly 2 GPa and temperatures between 1200°C and 1300°C. For alkaline SiO₂ undersaturated magma production, partial melting of a potassium enriched mantle (lherzolite or harzburgite) needs pressure higher than 2.0 GPa and 1200°C conditions, favored by presence of CO₂ or fluorine. Walter and Presnal (1994) studied the Na₂O and CaO relations on alkaline magmas and their influence on the silica concentration in these liquids. They showed through experimental studies that sodic systems at ≥ 1 GPa produce silica-undersaturated melts, while calcic systems at the same pressure produce just silica-saturated melts, both in anhydrous conditions.

Conceição and Green (2000) and Walter and Presnal (1994) analyzed sodic and potassic systems separately in their experiments. Using another approach, Gupta & Lidiak (1973) studied the silica-subsaturated join Lct-Nph-Di at 1 atm, testing variable concentrations of K₂O and Na₂O. In such work they determined the stability fields for the nepheline, leucite, diopside and forsterite solid solutions. This way they produced a leucite bearing wehrlite (piercing point Lct+Di+Fo at 1280 °C), and determined an eutectic Nph₂₉+Di₂₇+Lc₇₇ at $\sim 1200^\circ\text{C}$. In more recent work, Gupta et al. (2006) studied the Sa+Nph+Di silica-undersaturated system at 1 and 2 GPa with $P(\text{H}_2\text{O}) = P_{\text{total}}$, determining the stability fields of

diopside, nepheline, and sanidine. In such work they found an eutectic $\text{Nph}_{31}+\text{Sa}_{65}+\text{Di}_4$ in 670°C at 1 GPa and $\text{Nph}_{24}+\text{Sa}_{73}+\text{Di}_3$ in 640°C at 2 GPa, which shows a slight shift of the eutectic to Sa vertex direction with pressure increase.

1.1 K_2O , Na_2O and CaO mantle source concentration

There are no specific values for the concentrations of alkaline elements for the Earth's mantle, it varies by model to model. According to Lyubetskaya and Kurenaga (2006), the primitive Earth's mantle have concentrations (in wt%) of 2.79 ± 0.47 for CaO, 0.298 ± 0.141 for Na_2O and 0.023 ± 0.005 for K_2O . McDonough and Sun (1995) estimate 3.53 ± 0.35 for CaO, 0.359 ± 0.054 for Na_2O and 0.029 ± 0.06 for K_2O . Enriched mantle are even more difficult to estimate, due to their great heterogeneity. However, Menzies et al. (1987) describes metasomatized lherzolites in which K_2O exceeds 1%, that could represent metasomatized mantle composition.

Although concentrations for Na and K are considered relatively low in the mantle as a whole, there are evidences for the presence of such elements in the deep mantle, such as inclusions of (Na,K)-Hollandite in diamonds produced by melting of pelagic metasediments carried to deep mantle depths via ancient subducted oceanic slabs (Plá Cid et al., 2014). Carniel et al. (2014) demonstrated that pelagic K-rich smectites plays the main role carrying potassium to deep Earth via subduction. This sediment input can represent an important source of potassium, not only to the mantle wedge, but to the Earth's mantle as a whole.

Potassium is an element of special interest in the mantle. Beyond the contribution for the genesis of K-enriched magmas with all important mineralization as diamond, gold and rare earth elements, it is also important due to ^{40}K isotope decay contribution as a heat source to the inner Earth. With a 1.25 Ga half-life, once in the mantle or in deep Earth, as suggested by the works of Plá Cid et al. (2014) and Carniel et al. (2014), potassium, together with uranium (^{235}U $t_{1/2} = 4.5$ Ga; ^{238}U $t_{1/2} = 0.7$ Ga) and thorium (^{232}Th $t_{1/2} = 14.05$ Ga) could contribute to the heat source along the Earth's history (Jaupart et al., 2007; Arévalo et al., 2009).

1.2 Objectives of this study

In this work, we performed experiments at 4.0 GPa (~120 km deep) of pressure and temperatures up to 1400°C , in the diopside–nepheline–kalsilite–silica tetrahedron (CMANKS system), emphasizing the Lct-Nph-Di and Kls-Nph-Di planes, at anhydrous conditions, in order to discriminate the role of K_2O , Na_2O and CaO in parameters like silica saturation of melts, derived from sodium- and potassium-enriched mantle. For this work, we started with compositions similar to the systems studied by Gupta and Lidiak (1973) [Di+Nph+Lct, at 1 atm and dry conditions] and Gupta et al. (2006) [Di+Nph+Sa+ H_2O , at 1 and 2 GPa]. With the use of higher pressures in relation to previous works, we can better understand the conditions of formation of some silica-undersaturated melts, like trachytes and phonolites, and determinate the crystalline phases produced in such conditions and their respective petrologic implications. Although mica- and/or amphibole-bearing mantle rocks are today accepted like the source rocks for alkaline magmas (Conceição and Green, 2004; Condamine et al., 2014; Laporte et al., 2014), our experiments use nominally water-free samples in order to better discriminate the role of K_2O , Na_2O , and CaO . To the date, there is no study of the Lct-Ne-Di or Kls-Ne-Di joins at 4.0 GPa or higher pressures.

2. METHODOLOGY

2.1 Starting Materials:

The starting materials were prepared based on the method described by Conceição and Green (2004). Mixtures of carbonates (CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 , and K_2CO_3) and oxides (Al_2O_3 and SiO_2) were produced aiming to synthesize glasses with diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), nepheline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), kalsilite (KAlSi_2O_6), and leucite (KAlSi_2O_6) stoichiometric compositions (the vertices of the diagrams). These mixtures were simultaneously decarbonated (CO_2 releasing) and sintered at 1000°C for ~24 hours, before being grounded in an agate mortar with acetone to complete homogenization. After that, the mixtures were melted in a high temperature furnace at 1350°C for 30 minutes in a platinum crucible, and then quickly poured and cooled into a cold stain steel plate. Each produced glass was then grounded in an agate mortar with acetone and stored in an oven at 110°C to keep it dry. All glasses were analyzed by X-ray diffraction (XRD) to ensure complete amorphization of the material and SEM-EDS analysis was performed to determinate if glass composition had no variation after melting (table 1).

Initial samples used in the experiments were mixtures with different proportions of the produced glasses. The proportions were calculated depending on the area of interest in the phase diagrams. Little variations in the initial samples compositions can occurs during its preparation, in relation to its previously calculated values. Due to this, SEM-EDS broad area analysis were performed after each experimentation to precisely determinate initial samples composition. Platinum capsules were used in the experiments because of its inertial property and high fusion temperature, preventing interaction with samples.

Table 1: EDS broad area analysis for the produced glasses. C-Kls, C-Lct, C-Nph and C-Di columns shows previously calculated wt% oxide stoichiometric composition.

Table 1 – EDS analysis for produced glasses compositions								
% wt	Kls	C-Kls	Lct	C-Lct	Nph	C-Nph	Di	C-Di
SiO ₂	35,75	37,99	50,12	55,06	43,61	42,29	56,25	55,5
Al ₂ O ₃	33,17	32,23	24,91	23,36	36,35	35,89	0,01	0
MgO	0,02	0	0,03	0	0,01	0	16,92	18,61
CaO	0,02	0	0,02	0	0,01	0	26,75	25,89
K ₂ O	30,73	29,78	24,91	21,57	0,02	0	0,04	0
Na ₂ O	0,3	0	0,03	0	20	21,81	0,02	0
Total	99,99	100	100,02	99,99	100	99,99	99,99	100

Table 2: Average EDS broad area analysis for the Lct-Nph-Di and Kls-Nph-Di systems experiments, representing the precise initial compositions. STD is the standard deviation.

Table 2 - EDS Bulk Compositions (initial samples)										
Lct-Nph-Di system										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total	Leucite	Nepheline	Diopside
402	4.45	10.91	15.46	49.06	2.58	17.55	100.00	13.10	17.15	69.75
STD	0.17	0.36	0.64	0.24	0.24	0.48				
403	3.01	2.85	22.37	52.50	14.31	4.96	100.00	70.34	11.25	18.41
STD	0.13	0.20	0.25	0.21	0.19	0.34				
403II	3.19	3.36	21.95	52.26	13.57	5.66	100.00	66.73	11.92	21.35
STD	0.15	0.15	0.18	0.18	0.33	0.23				
404	16.97	1.96	31.53	43.49	3.09	2.96	100.00	16.83	70.17	0.10
STD	0.23	0.16	0.30	0.22	0.08	0.23				
405	11.50	2.87	27.10	47.14	6.24	5.16	100.01	33.15	46.44	20.41
STD	0.09	0.04	0.06	0.06	0.09	0.11				
406	1.95	52.42	10.66	9.19	3.64	22.13	100.00	17.62	7.19	75.19
STD	0.33	0.05	1.39	0.47	0.68	2.40				
406II	2.42	12.60	8.82	52.36	3.50	20.31	100.00	16.49	8.65	74.86
STD	0.055	0.085	0.045	0.03	0.03	0.08				
407	4.39	8.30	16.08	51.40	6.21	13.63	100.00	30.87	16.58	52.55
STD	0.07	0.17	0.23	0.06	0.15	0.26				
409	6.81	10.39	14.97	49.63	1.92	16.28	100.00	9.60	25.88	64.52
STD	0.77	0.56	0.81	0.16	0.28	1.31				
413	2.67	12.93	8.45	52.38	3.14	20.44	100.00	14.73	9.53	75.75
STD	0.20	0.67	0.81	0.14	0.64	0.84				
415	8.05	9.53	16.41	48.83	2.30	14.87	100.00	11.37	30.25	58.39
STD	0.28	0.31	0.47	0.17	0.17	0.44				
Kls-Nph-Di system										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total	Kalsilite	Nepheline	Diopside
k402	9.57	2.28	33.56	38.79	11.47	4.33	100.00	35.48	44.83	19.70
STD	0.16	0.02	0.23	0.19	0.14	0.10				
k403	1.39	11.98	14.21	48.11	5.07	19.25	100.00	12.42	5.40	82.18
STD	0.04	0.65	0.72	0.27	1.37	1.03				
k404	1.52	10.91	16.53	47.43	5.55	18.07	100.00	13.97	6.19	79.84
STD	0.09	0.50	0.77	0.24	0.57	0.70				
k405	5.84	10.96	16.04	48.30	1.33	17.53	100.00	3.52	23.52	72.95
STD	0.06	0.06	0.21	0.13	0.01	0.13				

2.2 Experiments

The high pressure and temperature (HPHT) experiments were conducted in the High Pressure and Advanced Material Laboratory at Federal University of Rio Grande do Sul (LAPMA-UFRGS), using a 1000 tonf hydraulic press with coupled toroidal profile chambers. This configuration allows a homogeneous distribution of pressure during experiments. With this apparatus, experiments can reach pressures up to 7.7 GPa and temperatures up to 2000°C. As all experiments in this study were conducted at 4.0 GPa, pressure calibrations were performed using metallic ytterbium (Yb), which has a phase transition at this pressure. Experimental run times was 8 hours. Experiments performed in the described apparatus have

pressure and temperature accuracies of ± 0.5 GPa and $\pm 25^\circ\text{C}$, respectively (Alabarse, 2009). Some experiments were performed twice to verify the reproducibility of this methodology.

The pressure cell consist of a graphite heater, which encloses a hexagonal boron nitride (hBN) sleeve (a soft material that helps to distribute pressure homogeneously), which comprises a inertial platinum capsule containing the sample. Above and below the hBN sleeve, two calcinated pyrophyllite disks are placed as temperature insulators. The Pt capsules are filled with sample and welded to seal it, reaching a cylindrical form with 5 mm diameter and 4 mm height. Loaded capsules were weighted before and after being welded to ensure no material loss during experimentation. The entire configuration is placed into a toroidal gasket (made of CaCO_3 , Al_2O_3 , and polyvinyl acrylate), which is placed between the toroidal plates.

In all experiments, pressure was gradually applied at room temperature, until it reaches 4.0 GPa. Pressure is waited to stabilize for 15 minutes before heating start. For each experiment, temperature was increased slowly up to 100°C higher than the desired value for 30 minutes. After that, temperature was lowered to the target condition. Temperature was measured *in situ* with a type-B thermocouple (Pt–Pt₈₇Rh₁₃) encapsulated in Al_2O_3 sleeves. At the end of each experiment temperature was turned off. Quench rate is estimated to be $200^\circ\text{C}/\text{min}$, which guarantees a drop of temperature of 200 to 400°C right after ending the experiment. Each experiment product was mounted in epoxy resin and sectioned in half: one part goes to SEM-EDS analysis, and the other part is powdered in a agate mortar for XRD analysis.

2.3 Analytical procedures

Experimental run products were analyzed by two techniques: X-ray powder diffraction (XRD, at LAPMA-UFRGS) and scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy [SEM-EDS, at Isotopic Geology Laboratory (LGI) of Geosciences Institute, IGeo – UFRGS]. Few samples were either analyzed by WDS electron microprobe for comparison with EDS data, and no relevant variations was found between the two techniques. However, WDS have lower potassium loss (up to 1 wt%) and lower standard deviation. Future works may replace EDS for WDS data, for best precision.

XRD analyses were conducted to determine the mineral crystallized in each experiment. A Siemens D500 XRD powder diffractometer equipped with a $\text{CuK}\alpha$ source and a graphite monochromator in the secondary beam was used. The diffractogram of all samples were obtained from 5° to 80° with a step of 0.05° and acquisition time of 0.5 s/step.

SEM-EDS analyses were used to determine compositions of each phase in the experiments (melt and crystalline phases). EDS was also used to elemental mapping and back-scattered/secondary electron imaging. A JEOL 6610-LV was used, with an accelerating voltage of 15 kV, specimen current of 10 nA and spot size of ca. $1\ \mu\text{m}$ (voltage and specimen current by Conceição & Green, 2004). A curve of counting time and K- and Na-loss was made and counting times of 60s was used to reduce K and Na loss by volatilization.

3. RESULTS AND INTERPRETATIONS

Experiment results for melt and crystalline phase compositions are summarized in tables 3 and 4. Figures 1 and 3 are phase diagrams showing stability fields for the produced phases in our experiments. X-ray diffraction (figure 3) aid the identification of some phase sin some experiments.

3.1 Quality of the experiments

Our experiments were drawn to produce large pools of melt in equilibrium with all mineral phases. In all experiments, homogenization of each phase composition is assured by the low standard deviation on average analysis. For the determination of the *liquidus* phase composition, analysis was run in broad area, to prevent K and Na loss.

The quality of our experiments is verified by the euhedral habit of the produced crystals, absence of either compositional zonation in minerals and/or skeletal crystals in the runs. These features show that phases in our experiments are in equilibrium and that the quench was efficient. The run time of the experiments was tested based on the equilibrium among phases and was set for 8 hours for all experiments. Some experiments (403, 406) were performed twice to guarantee reproducibility, and no significant changes were found in their products. The standard deviation of the analyzed phases is minimal (tables 3 and 4), which ensure the high quality of our experiments.

3.2 Results for Leucite–nepheline–diopside diagram at 4.0 GPa and dry condition

Stability fields for sanidine (Sa), kalsilite (Kls), nepheline (Nph), wollastonite (Wo) and clinopyroxene (Cpx), together with piercing points and cotectic lines for the Lct-Nph-Di system are given in figure 1 (all mineral abbreviation from Whitney and Evans, 2010). Experimental conditions, products composition and proportion are given in table 3. Kalsilite, nepheline and clinopyroxene are solid solutions. Cpx_{ss} composition vary from diopside (Di – calcic) to omphacite (Omp – when the jadeite (Jd) component is higher than 20%) closer to nepheline vertex (experiments 404, 405 and 415). Classification and nomenclature of pyroxenes are after Morimoto (1989). Three four-phases piercing points were determined in the Lct-Nph-Di phase diagram: the Kls+Nph+Di plus a liquid (Lc₆₂Ne₂₉Di₉) at 1000°C; the Kls+San+Di plus liquid (Lct₇₆Nph₁₈Di₆) at 1200°C; and the Kls+Di+Wo plus liquid (Lct₇₃Nph₁₈Di₉) at 1000°C.

Table 3: Experimental temperature and produced phases for Lct-Nph-Di phase diagram, at 4.0 GPa and anhydrous condition (EDS analyzes). Pyroxenes shows end members (Di and Jd) between parentheses. Omphacite occurs if Jd ≥ 20. STD is for standard deviation. Normalized values for melt compositions (Lct, Nph and Di) are plotted in phase diagram (figure 1).

Experiment	Phase	T °C	Crystalline products	Composition % wt						Position in the Diagram			
				Na2O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total	Lct	Nph	Di
402	Melt	1000	Di + Kls + Nph	6.23	0.89	25.39	55.15	10.23	2.11	100.00	62.48	28.92	8.59
	STD			0.27	0.05	0.16	0.29	0.31	0.08				
	Di (Di ₉₄ Jd ₆)			1.59	14.87	9.91	50.12	0.00	23.50	100.00			
	STD			0.54	0.74	1.72	0.82	0.00	0.89				
	Kls			5.22	0.21	33.26	39.48	21.53	0.32	100.02			
	STD			0.14	0.04	0.19	0.19	0.13	0.06				

	Nph			13.07	0.57	33.48	41.27	10.99	0.62	100.00			
	STD			0.14	0.22	0.49	0.60	0.36	0.27				
403	Melt	1200	Di + Kls + Sa	3.63	0.64	25.10	57.91	11.65	1.07	100.00	76.48	18.10	5.42
	STD			0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01				
	Di (Di90Jd10)			1.46	15.68	7.09	51.76	0.19	23.81	100.00			
	STD			0.28	0.75	1.97	0.92	0.13	0.74				
	Sa			0.85	0.02	19.86	64.64	14.23	0.41	100.00			
	STD			0.03	0.01	0.35	0.26	0.16	0.05				
	Kls			2.59	0.10	32.90	39.21	24.90	0.30	100.00			
	STD			0.01	0.02	0.11	0.25	0.16	0.01				
403II	Melt	1200	Di + Kls + Sa	4.33	0.26	24.82	57.38	12.54	0.66	100.00	77.10	20.25	2.65
	STD			0.13	0.02	0.13	0.29	0.33	0.07				
404	Melt	1400	Omp+ Nph	sub	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Omp (Di57Jd43)			6.32	9.69	16.95	51.12	0.12	15.80	100.00			
	STD			0.44	0.42	1.20	0.95	0.07	0.47				
	Nph			18.64	0.29	35.38	41.58	3.74	0.41	100.04			
	STD			0.73	0.11	0.45	1.09	0.16	0.06				
405	Melt	1200	Omp+Nph	sub	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Omp (Di44Jd56)			8.40	6.05	19.95	53.59	0.55	11.46	100.00			
	STD			0.39	0.29	0.19	1.04	0.15	0.97				
	Nph			14.22	0.10	34.91	40.29	10.16	0.34	100.01			
	STD			0.13	0.04	0.13	0.07	0.08	0.04				
406	Melt	1000	Di + Kls + Wo	3.54	0.08	23.20	59.22	11.01	2.95	100.00	73.46	17.94	8.60
	STD			0.65	0.05	0.10	0.57	0.95	0.23				
	Di (Di93Jd7)			0.95	17.63	4.25	52.79	0.02	24.37	100.00			
	STD			0.06	0.21	0.32	0.18	0.02	0.12				
	Kls			2.31	0.24	32.39	39.04	25.02	1.01	100.00			
	STD			0.01	0.35	0.62	0.51	0.90	0.65				
	Wo			0.46	1.81	1.64	49.33	0.28	46.49	100.00			
	STD			0.22	1.29	0.59	0.24	0.18	2.00				
406II	Melt	1000	Di + Kls + Wo	3.55	0.38	21.88	59.14	11.22	3.83	100	71.24	17.14	11.62
	STD			0.04	0.18	0.11	0.06	0.18	0.10				

Table 3 - Lct-Nph-Di EDS Melt Compositions – (continued)

Experiment	Phase	T °C	Crystalline products	Composition % wt						Position in the Diagram			
				NaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Total	Lct	Nph	Di
407	Melt	1300	Di	5.41	1.51	23.95	53.84	9.94	5.35	100.00	57.86	23.91	18.23
	STD			0.11	0.06	0.08	0.19	0.13	0.10				
	Di (Di87Jd13)			1.28	16.80	4.03	53.12	0.00	24.76	100.00			
	STD			0.14	0.38	0.78	0.34	0.00	0.34				
409	Melt	1300	Di	11.85	2.17	25.31	49.36	5.25	6.05	100.00	29.07	49.83	21.10
	STD			0.23	0.06	0.36	0.30	0.05	0.06				
	Di (Di89Jd11)			1.83	15.40	8.06	51.03	0.00	23.67	99.99			
	STD			0.12	0.44	1.03	0.54	0.00	0.23				
413	Melt	1200	Di + Kls	6.42	1.22	19.60	52.19	13.76	6.80	100.00	61.96	21.97	16.07
	STD			0.15	0.10	0.08	0.15	0.22	0.42				
	Di (Di89Jd11)			1.59	15.80	6.43	51.89	0.32	23.97	100.00			
	STD			0.26	0.72	1.41	0.72	0.27	0.57				

				Kls	2.78	0.30	32.41	39.22	25.09	0.20	100.00		
				STD	0.20	0.03	0.11	0.20	0.17	0.07			
415	Melt	1200	Di + Nph	15.41	3.07	19.50	50.07	5.77	6.17	99.99	26.41	53.55	20.05
				STD	0.69	0.42	0.97	1.43	0.46	0.62			
				Omp (Di ₅₇ Jd ₄₃)	2.78	14.67	8.57	51.90	0.02	22.07	100.01		
				STD	0.26	0.40	1.23	0.80	0.00	0.24			
				Nph	16.78	0.45	34.36	41.08	7.15	0.20	100.02		
				STD	0.05	0.04	0.14	0.17	0.08	0.01			

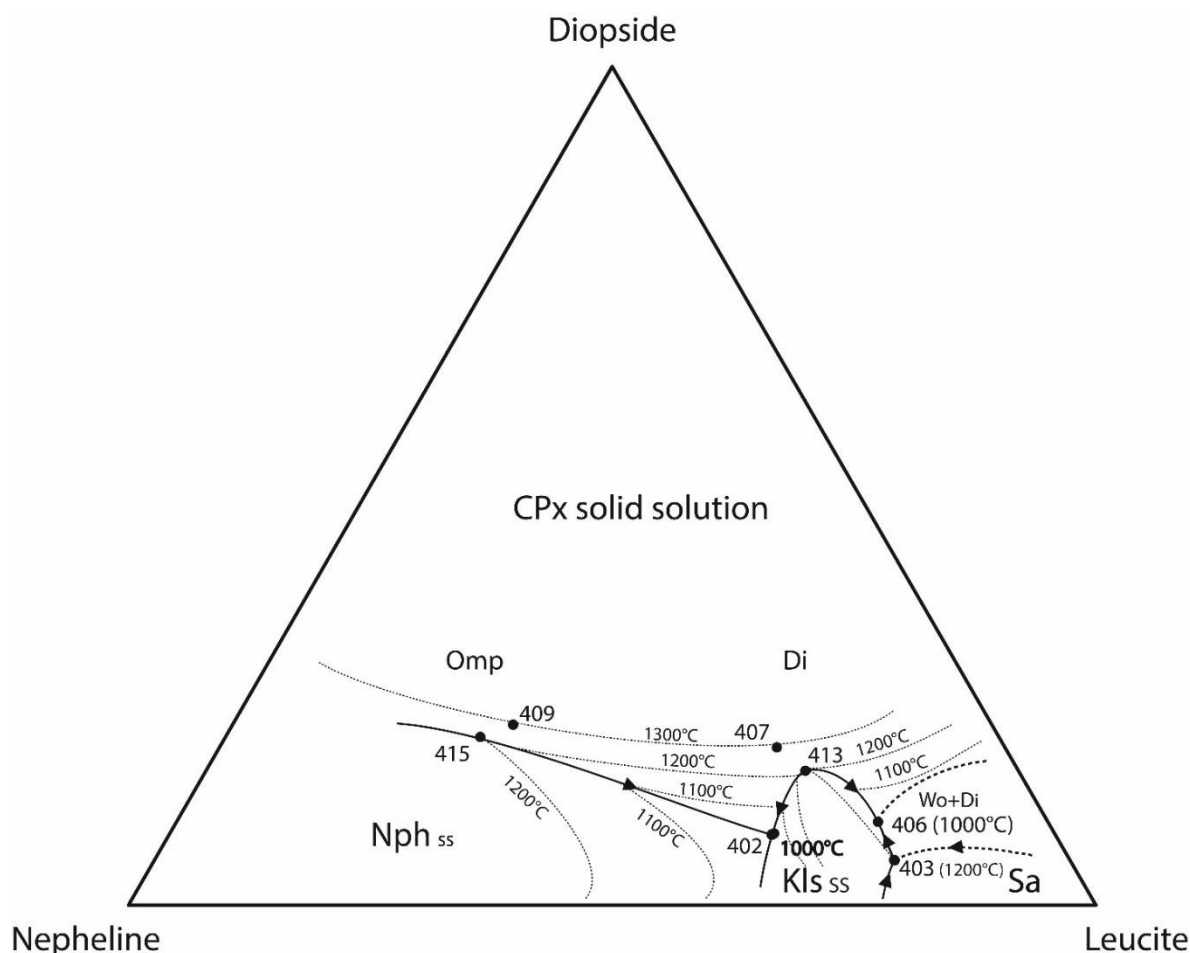


Figure 1 Lct-Nph-Di Phase diagram at 4 GPa and dry conditions. Kls_{ss}, Nph_{ss}, Sa, Cpx_{ss} and Wo stability fields are shown in the graphic. Experiment 402 (Kls+Nph+Di), 403 (Kls+Sa+Di) and 406 (Kls+Wo+Di) are piercing points. Solid and dashed lines are determined and inferred cotectic lines, respectively. Point 413 is a thermal high, defining a boundary between the ultrapotassic (at right) and potassic to sodic (at left) stability fields.

Comparing our data to the one from Gupta and Lidiak (1973) and Singh et al. (2000), who studied the Nph-Di-Kls and Di-Nhp systems, respectively, both under dry conditions, olivine decreases progressively its stability with pressure increase in an alkaline enriched system. Gupta and Lidiak (1973) found olivine in 1 atm and temperature up to 1280°C, while Singh et al. (2000) found it in 0,1 GPa and temperature up to 950°C. At 4GPa (this study) olivine stability field is absent in a potassium-, sodium- and calcium-enriched environment. On the other hand, clinopyroxene stability field grows and includes the solid solution composition to omphacite (Di₄₄₋₅₇Jd₅₆₋₄₃) near Nph field in the diagram. Our Cpx and Omp show values for K₂O up to 0,12 wt% (experiment 403). In opposition to Luth (1997), Cpx in

our study did not take significant K_2O content in its composition in absence of K-rich phases (experiment 415).

The experiment 402 is a pseudo-eutectic, in which kalsilite, nepheline and diopside ($Di_{94}Jd_6$) solid solutions are in equilibrium with liquid ($Lc_{62}Ne_{29}Di_9$), at $1000^\circ C$ (figure 2A). This point position is near the boundary between sodic and potassic fields in the phase diagram. Both Kls and Nph have hexagonal structure (Klein and Dutrow, 2012), and have a limited range for Na-K solid solution. The existence of a pseudo-eutectic with these minerals is consistent with Schairer (1950), who first determinate the Nph-Kls- SiO_2 phase diagram at 1 atm, and Gupta and Lidiak (1973), who worked on the Lct-Nph-Sa phase diagram. Gupta et al. (2010) studied the binary system “Kalsilite–Nepheline” at 2GPa and stated that Nph can carry up to 28.7% of Kls in their structure, while Kls carry only 12.4% of Nph. Our data at 4.0 GPa suggests that the solubility of potassium in nepheline and sodium in kalsilite is higher. At this pressure Nph can contain up to 35% of Kls, while Kls contain up to 26.9% of Nph.

Point 403 defines a pseudo-peritectic in which Kls+San+($Di_{90}Jd_{10}$)+Wo and liquid ($Lct_{76}Nph_{18}Di_6$) are in equilibrium at $1200^\circ C$ (figure 2D). Wo in experiment 403 is only XDR detectable, due Point 403 liquid phase composition had a decrease in the K_2O/Na_2O ratio in relation to its initial composition ($K_2O/Na_2O = 4.75_{initial} \rightarrow 3.2_{final}$). This condition is buffered by simultaneous crystallization of two potassic phases (sanidine and kalsilite).

Wollastonite occurs also in experiment 406, a pseudo-eutectic with Di+Kls+Wo and liquid ($Lct_{73}Nph_{18}Di_9$) in equilibrium at $1000^\circ C$ (figure 2E). The position of this pseudo-eutectic point suggests a high thermal cotectic between it and the experiment 402. Such high thermal is near 413 point (see figures 1 and 2B). Liquid phase compositions of experiments 415, 402 and 413 shows an increase in the K_2O/Na_2O ratio in relation to the initial compositions ($K_2O/Na_2O_{(415)} = 0.28_{initial} \rightarrow 0.37_{final}$; $K_2O/Na_2O_{(402)} = 0.58_{initial} \rightarrow 1.64_{final}$; $K_2O/Na_2O_{(413)} = 1.17_{initial} \rightarrow 1.82_{final}$). This data shows that point 402 had the most expressive K_2O/Na_2O increase, almost three times its initial value. In this experiment Nph crystallization increases K_2O/Na_2O ration, until K_2O concentration is enough to start kalsilite precipitation. Meanwhile, experiment 413 had lower K_2O/Na_2O increasing in relation to 402, due to the exclusive kalsilite alkaline phase. In such condition, the high thermal (point 413) between them defines the impossibility of having both potassic/ultrapotassic and sodic magmas from the same metasomatic mantle source, subordinated to the Kls stability field presence.

Wollastonite (Ca_2SiO_3) occurs in point 406 and 403. It is a pyroxenoid and show no solid solution with Di (Morimoto, 1989). This mineral can occurs in several associations, but is commonly related to metamorphic association with limestones or carbonatites (Greenwood, 1967). Some more recent works exploring associations with Wo are ijolites from Prairie Lake Carbonatite Complex (Canada) (Zurevinski and Mitchell, 2015), carbonatite lavas from Ol Doniyo Lengay (Klaudius and Keller, 2006), or even in exotic samples as chondrites (Krot et al., 2014). The occurrence of this mineral in our CO_2 -free experiments could be explain by its close relation with kalsilite (figure 2E). As the Kls crystallizes, relative concentration of SiO_2 increases in the liquid, until Wo becomes stable. Due to the CaO concentration in the experiment 406, Wo crystallizes instead Sa.

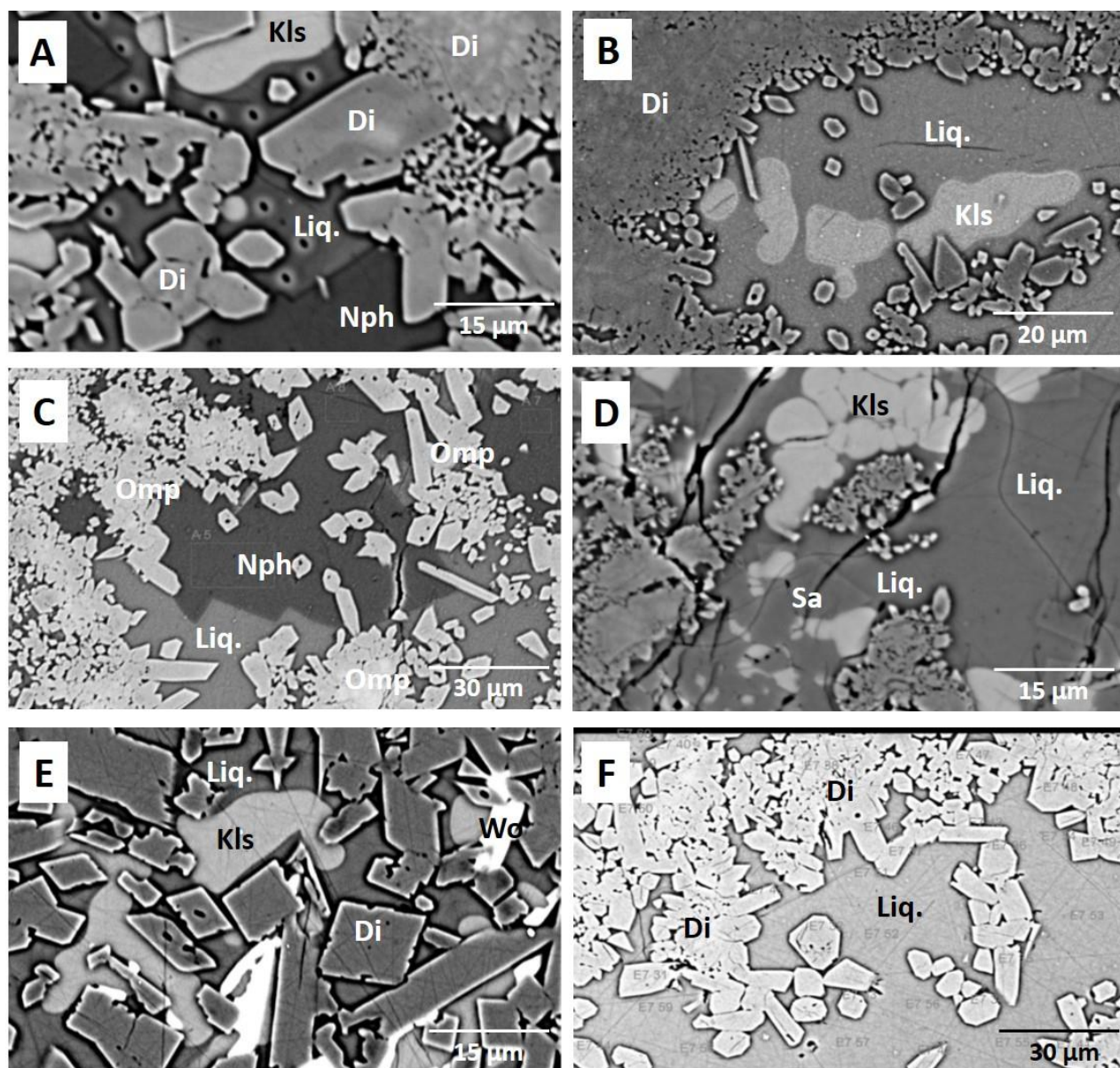


Figure 2: BSE images of some experiments for the Lct-Nph-Di system: (A) pseudo-eutectic four-phase point (402) with Kls+Nph+Di crystalline phases plus liquid ($Lc_{62}Ne_{29}Di_9$) at 1000°C; (B) experiment 413 with Di+Kls in equilibrium with a liquid ($Lc_{62}Nph_{21}Di_{17}$); (C) experiment 415 with Omp+Nph in equilibrium with liquid ($Lc_{29}Nph_{50}Di_{21}$) at 1200°C; (D) four-phase pseudo-peritectic point (experiment 403) with Kls+Sa+(Di+Wo) crystalline phases in equilibrium with liquid ($Lc_{75}Nph_{22}Di_2$) (E) four phase pseudo-eutectic point (experiment 406) with Kls+Di+Wo in equilibrium with liquid ($Lc_{74}Nph_{17}Di_9$), Kls is always close to Wo crystals; (F) experiment 407 is an example of two-phase point, as experiments 404, 405 and 409.

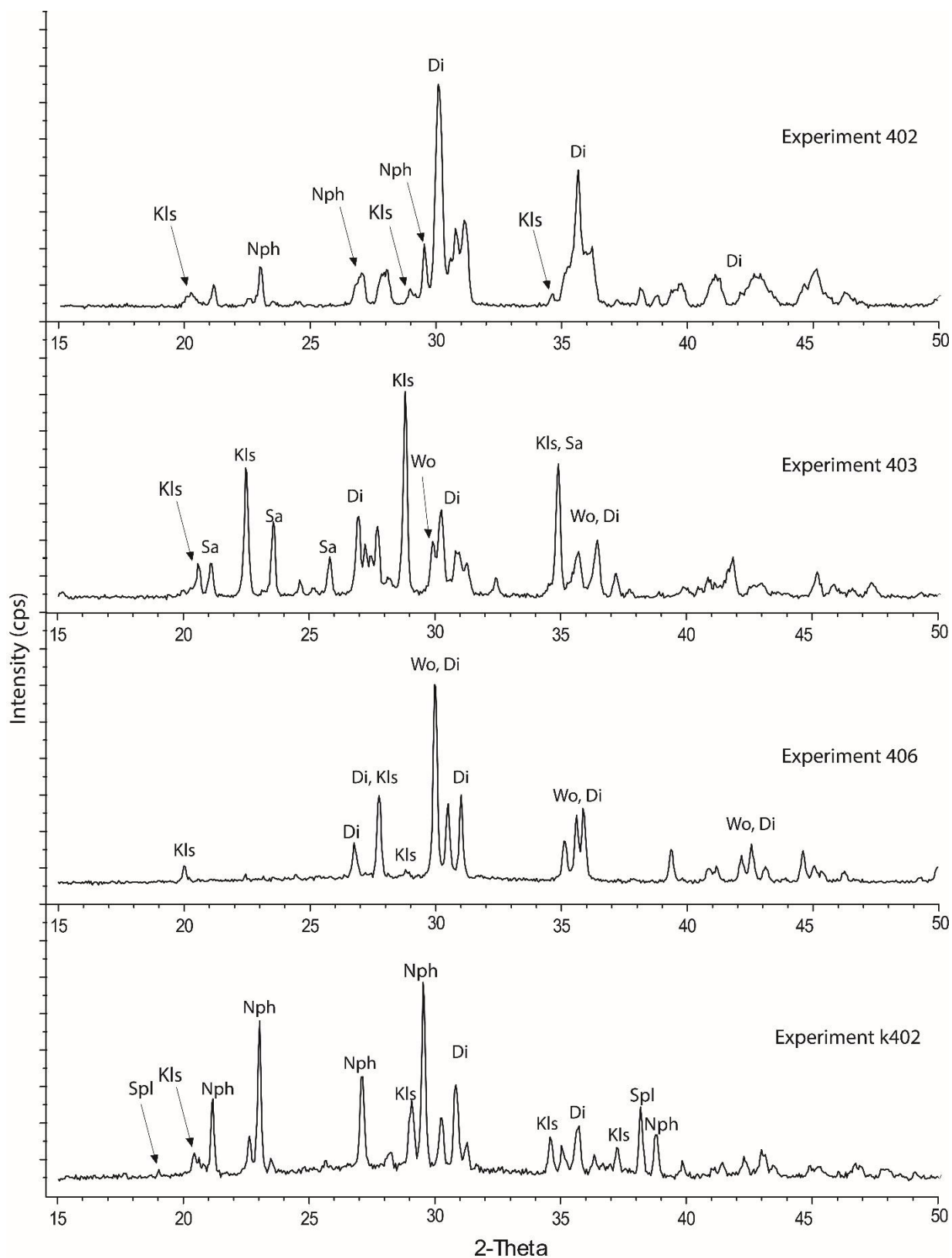


Figure 3: XRD analysis for the four-phase points of the Lct+Nph-Di (experiments 402, 403 and 406), and the Kls-Nph-Di (experiment k402) systems.

3.3 Results for kalsilite – nepheline – diopside at at 4.0 GPa and dry condition

Stability fields for Kls, Nph, and Cpx_{ss} (Di and Omp), together with a pseudo-eutectic point and cotectic lines were determined in the Kls-Nph-Di system (figure 3). Experimental conditions and products are given in table 4.

Table 4: Experimental temperature and produced phases for Kls-Nph-Di phase diagram, at 4.0 GPa and anhydrous condition (EDS analyzes). Pyroxenes shows end members (Di and Jd) between parentheses. Omphacite occurs if $Jd \geq 20$. STD is for standard deviation. Normalized values for melt compositions (Kls, Nph and Di) are plotted in phase diagram in figure 3.

Table 4 - Kls-Nph-Di EDS Melt Compositions													
Experiment	Phase	T °C condition	Crystalline products	Composition % wt							Position in the Diagram		
				Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Total	Kls	Nph	Di
k402	Melt	1100	Omp + Kls + Nph + Spl	8,31	1,28	28,81	45,83	14,07	1,69	100,00	47,49	42,65	9,86
	STD			0,15	0,01	0,06	0,10	0,15	0,01				
	Omp (Di76Jd24)			3,49	8,82	25,31	39,79	0,22	22,36	100,00			
	STD			0,20	0,54	3,04	2,22	0,17	0,35				
	Kls			5,15	0,01	35,55	34,53	24,69	0,07	100,00			
	STD			0,03	0,02	0,06	0,06	0,07	0,05				
	Nph			13,27	0,02	37,11	36,14	13,25	0,22	100,00			
	STD			0,09	0,02	0,06	0,06	0,07	0,02				
	Spl			0,02	29,25	70,41	0,25	0,06	0,02	100,00			
	STD			0,02	0,08	0,08	0,12	0,03	0,02				
k403	Melt	1100	Di + Kls + Crm	1,21	0,85	23,90	54,21	18,87	0,95	100,00	83,90	8,14	7,96
	STD			0,05	0,29	0,96	1,67	0,67	0,54				
	Di (Di93Jd7)			0,99	15,73	7,89	50,32	0,24	24,83	100,00			
	STD			0,15	0,61	1,02	0,43	0,25	0,42				
	Kls			1,47	0,23	32,81	38,71	26,43	0,36	100,00			
	STD			0,07	0,15	0,34	0,30	0,37	0,13				
	Crm			0,18	0,39	96,16	2,06	1,08	0,09	100,00			
	STD			0,02	0,04	1,58	0,87	0,67	0,04				
k404	Melt	1300	Di	2,92	4,59	23,75	47,46	14,65	6,63	100,00	48,81	14,76	36,42
	STD			0,02	0,25	0,41	0,03	0,24	0,41				
	Di (Di96Jd4)			0,61	14,14	13,73	46,37	0,07	25,08	100,00			
	STD			0,03	0,28	0,64	0,36	0,04	0,11				
k405	Melt	1300	Di	12,71	4,43	25,35	48,01	4,15	5,35	100,00	12,53	58,29	29,18
	STD			0,39	0,16	0,92	0,16	0,39	1,03				
	Di (Di87Jd13)			1,83	14,36	11,09	49,29	0,01	23,41	100,00			
	STD			0,16	0,77	1,55	0,80	0,01	0,20				

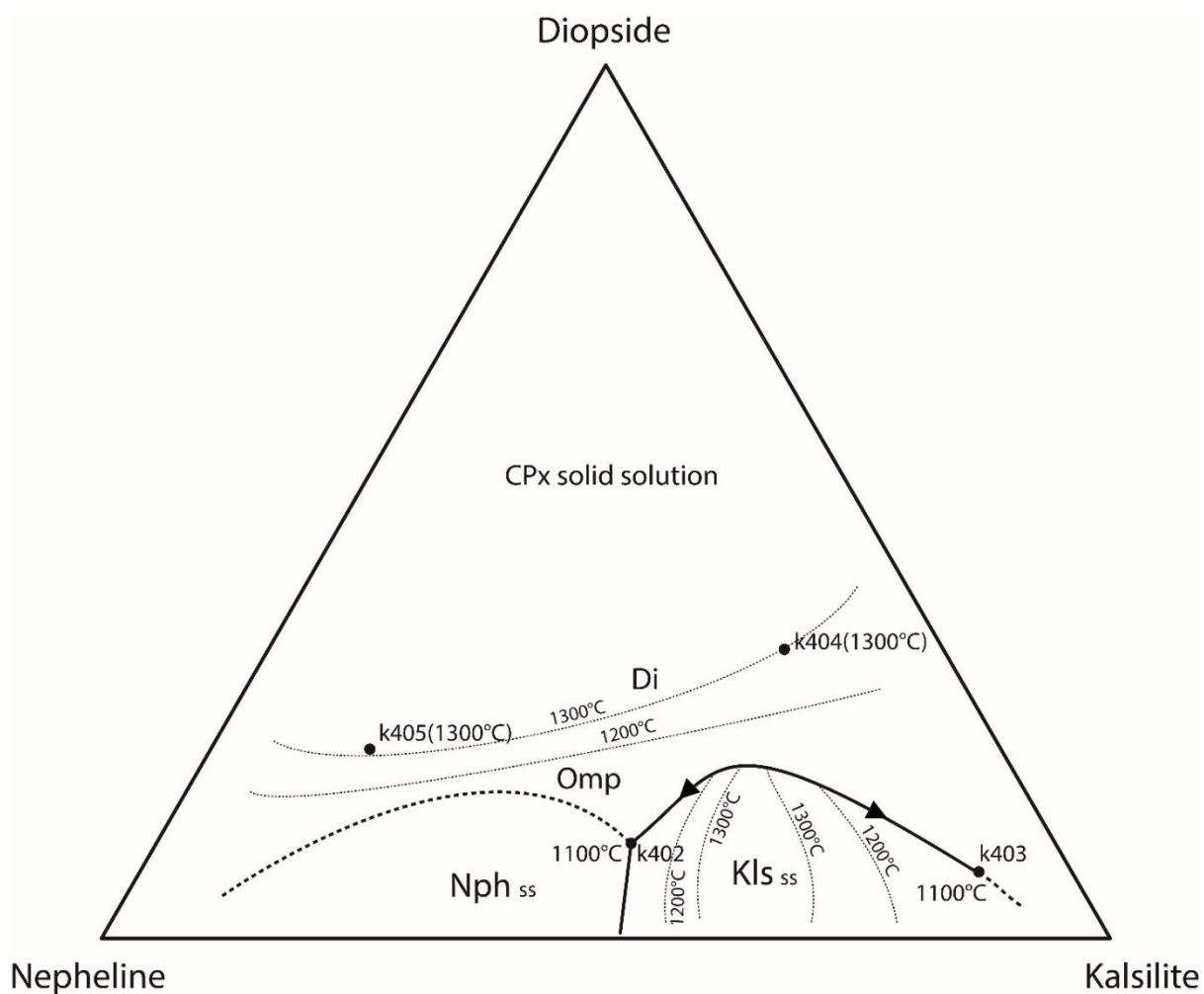


Figure 4: Kfs-Nph-Di phase diagram at 4 GPa and dry conditions. Kfs_{ss}, Nph_{ss} and Cpx_{ss} stability fields are shown in the graphic. Experiment k402 is a pseudo-eutectic point with Kfs+Nph+Di+(Spl), in equilibrium with liquid (Kfs₄₇Nph₄₃Di₁₀) at 1100°C,. Solid and dashed lines are defined and inferred cotectic lines, respectively.

The study of Kfs-Nph-Di system aims to test the effects of a more silica undersaturated compositions in the previous determined mineral assemblage (Lct-Nph-Di system phases). As result, we observed that kalsilite stability field grows, while Nph field retracts. In this way, the pseudo-eutectic Lc₆₂Ne₂₉Di₉ (exp. 402) is shifted to Kfs₄₇Nph₄₃Di₁₀ position (k402). This is buffered by the higher acceptance of K by Nph composition in relation to the Lct-Nph-Di system values (Kfs compound in Nph increase from 35%_{Lct-Nph-Di} to 39%_{Kfs-Nph-Di}) and by lower Na acceptance in Kfs (from 27%_{Lct-Nph-Di} to 24%_{Kfs-Nph-Di}). As expected, olivine did not appear in this system, due to the restriction imposed by high alkaline concentration, in agreement with Lct-Nph-Di produced data.

The piercing point k402 is a pseudo-eutectic, with Kfs+Nph+Omp±Spl (spinel) crystalline phases in equilibrium with a liquid (Kfs₄₇Nph₄₃Di₁₀) at 1100°C. Nph, Omp (Di₇₆Jd₂₄), and Spl are euhedral (figure 5A). In experiment k403, a very small amount of corundum (Crn) occurs in equilibrium with Kfs+Di plus liquid (Kfs₈₄Nph₈Di₈) at 1100°C.

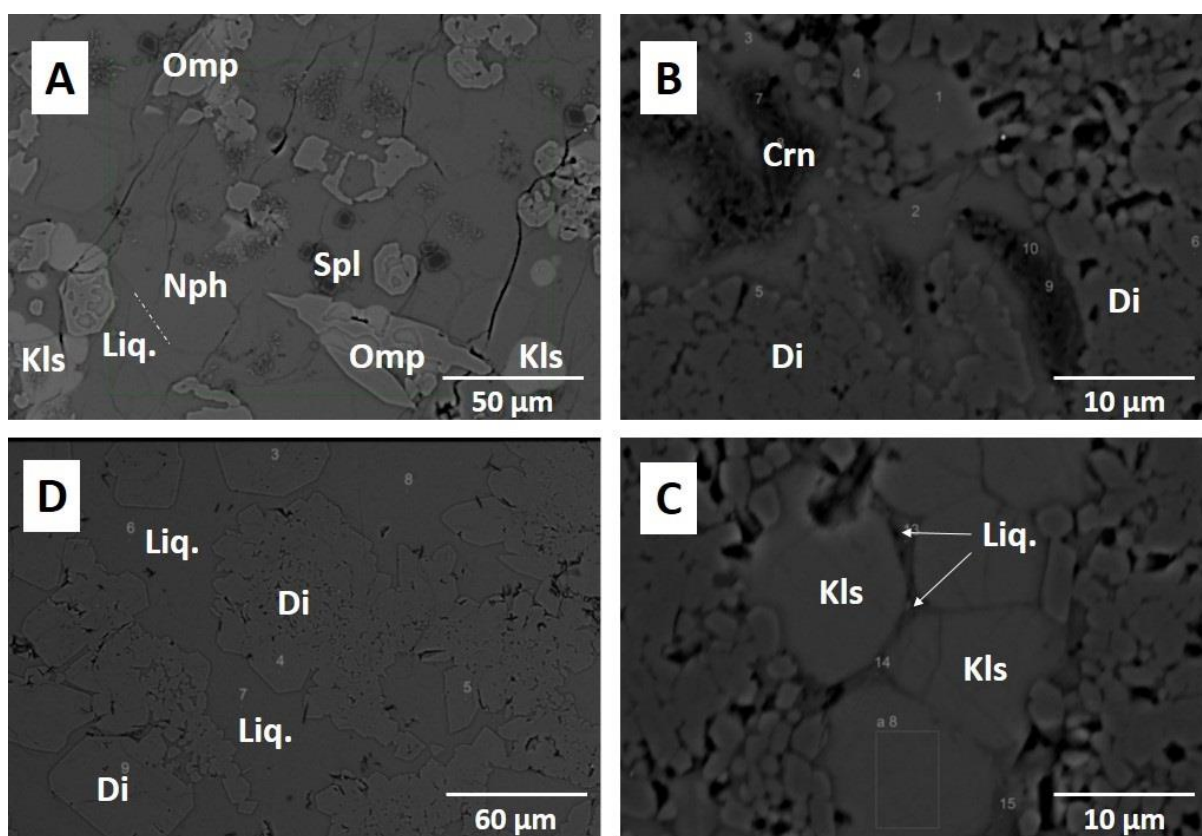


Figure 5: BSE images of experiments runs for Kls–Nph–Di system: (A) experiment k402 is a pseudo-eutectic point with Kls+Nph+Omp (presence of Spl) plus a liquid ($\text{Kls}_{47}\text{Nph}_{43}\text{Di}_{10}$) at 1100°C ; (B) experiment k403 with Kls+Di (in the presence of Crn) plus a liquid ($\text{Kls}_{84}\text{Nph}_8\text{Di}_8$); (C) represent the two phase experiments k404 and k405.

4. PETROLOGIC INPLICATIONS

Gupta et al. (2006) shows that nephelinites and phonolites compositions could be represented on the San-Nph-Di plane at 1.0 and 2.0 GPa. In the present work we used Lct-Nph-Di and Kls-Nph-Di systems at 4.0 GPa, that is more silica-undersaturated than Gupta et al. (2006) work, in an attempt to represent more primitive environments and strongly emphasize the differences between sodic and potassic primitive liquids. Nephelinites and syenites (and their volcanic equivalents phonolites and trachyte) are commonly represented by Nph+CPx+k-Feldspar (usually Sa) assemblage (Gupta et al., 2006). However, at 4.0 GPa (~120 km deep) kalsilite became stable, and its presence create a thermal barrier (thermal high in experiment 403, figure 1) between Sa and Nph fields. Without a eutectic in equilibrium with Nph+Sa nephelinites and potassic syenites assembles cannot be produced during rocks crystallization path. Our data suggests that nephelinites and potassic syenites cannot crystallize in upper mantle conditions, determining a pressure limit bellow 4.0 GPa or shallower than 120 km depth in the environments capable to produce such rocks.

Our data shows clinopyroxene in equilibrium with Kls+Sa or Nph+Kls at 4.0 GPa, or alkali-rich phases in equilibrium with a common mantelic mineral (CPx). Stability studies about K-rich phases in mantelic environment are not conclusive, because assemblages in equilibrium with such phases can influence their P-T limits. Wendlandt and Eggler (1980) argues that kalsilite is more stable than sanidine in depths higher than 100 km (~3.5 GPa), while in more recent data Hirao et al. (2008) shows K-feldspar stability up to ~8 GPa and 1000°C . On the other hand, Liu (1987) argued that wadeite-type $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ is a more plausible

potassic phase at pressures higher than 5 GPa in function of its octahedral structure. Comparing our data to that of Gupta et al. (2006) at 2.0 GPa (in which only Sa are stable), we show the stability increasing of Kls in relation to Sa with higher depths. This way we show the contribution of Kls as K-rich phase capable to transport potassium to deeper portions of the mantle, until hollandite became the main potassic phase at pressure higher than 9 GPa (Yagi et al., 1994).

4.1 Influence of alkalis in silica activity

Figure 7 shows binary plots comparing alkali and silica wt% compositions. The data are both experimental (present study) and natural compositions of alkaline silica-undersaturated rocks from various locations around the world (Comin-Chiaramonti et al., 1997; Zhu et al., 2016; Konopelko et al., 2014). Silica enrichment in low-degree melts of lherzolites has been observed in experimental studies, mainly in consequence of high concentration of alkalis, which depolymerize the liquid and decreases its silica activity (Laporte et al., 2014). The depolymerization effect have to be compensated by increase of SiO₂ wt% in the melt (Ryerson, 1985). This effect was documented up to 3.0 GPa (Davis and Hirschmann, 2013), but our data extend it to at least 4.0 GPa.

Our data suggest positive correlations between K₂O wt% and silica concentration in the source of magmas (figure 6A), in agreement with Conceição and Green (2000, 2004). However, sodium concentration do not shows uniform correlation with SiO₂ wt% in our data or natural occurrences (figura 6B). This way, sodium correlation with silica has to be other factors dependent (pressure, temperature or mineralogical assembles). Calcium shows negative correlation with SiO₂ wt% in the experiments and natural data (figure 6C). As calcium is more compatible than the other alkaline elements, its correlation with silica seems to be dependent of the melt degree of the magma source. High and low concentrations of calcium reflects higher and lower degrees of melting in the source of magmas, respectively.

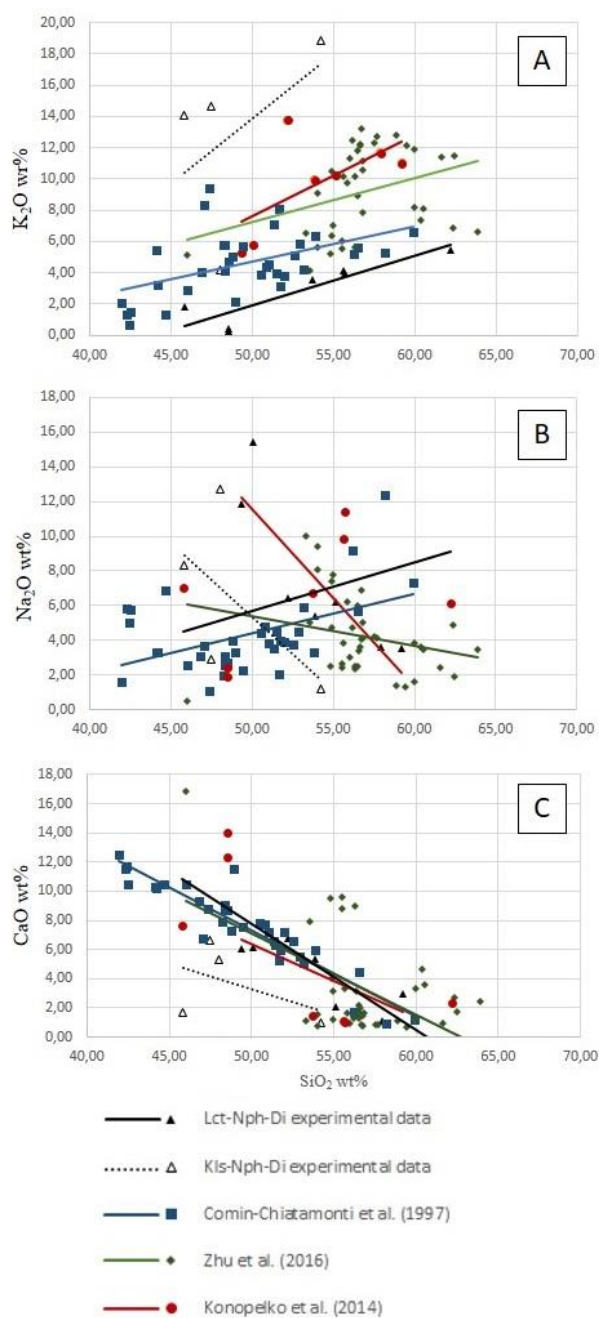


Figure 6: Binary plots (oxide wt%) between alkali (K₂O, Na₂O and CaO) and SiO₂ wt%. Experimental data are composition of liquids in equilibrium from Lct-Nph-Di and Kls-Nph-Di systems, represented by solid and open triangles. Other data represents groups of alkaline rocks related in formation around the world: solid squares for phonolites, tephrites, nephelinites and gabbros from eastern Paraguay (Comin-Chiaramonti et al., 1997), solid circles for syenites, trachytes and phonolites from NE – China (Zhu et al., 2016) solid diamonds for gabbros and syenites from central Kyrgystan (Konopelko et al., 2014). Trendlines shows positive (K₂O), irregular (Na₂O) and negative (CaO) relations between alkalis and SiO₂ wt%.

5. CONCLUSIONS

With the study of the Lct-Nph-Di system at 4.0 GPa and dry conditions, we establish the stability fields for Kls_{ss} , Nph_{ss} and Cpx_{ss} solid solutions, plus Wo and Sa. Three piercing points were determined in this system: experiment 402 is a pseudo-eutectic with $\text{Kls}+\text{Nph}+\text{Di}$ crystalline phases in equilibrium with liquid ($\text{Lc}_{62}\text{Ne}_{29}\text{Di}_9$) at 1000°C; experiment 403 is a piercing point with $\text{Kla}+\text{Sa}+\text{Di}+\text{Wo}$ in equilibrium with liquid ($\text{Lct}_{75}\text{Nph}_{22}\text{Di}_2$) at 1200°C, and experiment 406 is another pseudo-eutectic with $\text{Kls}+\text{Di}+\text{Wo}$ in equilibrium with liquid ($\text{Lct}_{74}\text{Nph}_{17}\text{Di}_9$) at 1000°C. Point 413 ($\text{Lct}_{62}\text{Nph}_{21}\text{Di}_{17}$) is a thermal high that prevents sodic and potassic/ultrapotassic magmas from the same mantle source. With the Kls -Nhp-Di plane, we determined the stability fields for Kls_{ss} , Nph_{ss} and Cpx_{ss} . This plane has a pseudo-eutectic with $\text{Kls}+\text{Nph}+\text{Di}+(\text{Spl})$ in equilibrium with liquid ($\text{Kls}_{47}\text{Nph}_{43}\text{Di}_{10}$) at 1100°C.

Our data suggest that in more silica-undersaturated system, K dissolution in Nph is higher, up to 35% (in Lct-Nph-Di) and 39% (in Kls-Nph-Di), while Na dissolution in Kls is up to 27% (in Lct-Nph-Di) and 24% (in Kls-Nph-Di). The solubility of K in Nph_{ss} and Na in Kls_{ss} is determinant on the position of the pseudo-eutectic $\text{Nph}+\text{Kls}+\text{Cpx}+\text{liquid}$ (point 402 in the Lct-Nph-Di plane, and k402 in the Kls-Nph-Di plane). The more Nph is K-rich, more shifted to the potassic/ultrapotassic field the pseudo-eutectic will be. The opposite effect happens if Kls is more Na-rich (the pseudo-eutectic is shifted to sodic field of the diagram).

In agreement with previous works, experimental data shows positive correlation between K_2O and SiO_2 wt% concentration in the liquids in equilibrium with produced crystalline phases. However, sodium does not show any relation, while calcium has a negative correlation with SiO_2 content on liquids.

REFERENCES:

- Arevalo Jr., R., 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*, 278, 361–369.
- Alabarse, F.G., (2009). *Análise da estabilidade estrutural da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas*. Dissertação (Mestrado). Porto Alegre: Instituto de Geociências - UFRGS.
- Bea, F., Montero, P., Haissen, F., El Archi, A., (2012). 2.46 Ga kalsilite and nepheline syenites from the Awsard pluton, Reguibat Rise of the West African Craton, Morocco. Generation of extremely K-rich magmas at the Archean–Proterozoic transition. *Precambrian Research*, 224, 242-254.
- Carniel, L.C., Conceição, R.V., Dani, N., Stefani, V.F., Balzaretto, N.M., Reis R., (2014). Structural changes of potassium-saturated smectite at high pressures and high temperatures: Application for subduction zones. *Applied Clay Science*, 102, 164-171.
- Carmichael, I.S.E., Nicholls, J., Smith, A.L., (1970). Silica activity in igneous rocks. *American Mineralogist*, 55, 246-263.
- Comin-chiaramonti, P., Cundari, A., Piccirillo, M., Gomes C.B., Castorina, F., Censi, P., De Min, A., Marzolini, A., Speziale, S., Velázquez, V.F., (1997). Potassic and Sodic Igneous Rocks from Eastern Paraguay: their Origin from the Lithospheric Mantle and Genetic Relationships with the Associated Paraná Flood Tholeiites. *Journal of Petrology*, 38, 495-528.
- Conceição, R.V., Nardi, L.V.S., Conceição, H., (2000). The Santanópolis syenite: genesis and evolution of Paleoproterozoic shoshonitic syenites in northeastern Brazil. *International Geology Review*, 42, 941–957.
- Conceição, R.V., Green, D.H., (2000). Behavior of the cotectic curve En–Ol in the system leucite – olivine – quartz under dry conditions to 2.0 GPa. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 1 (paper No. 200GC000071).
- Conceição, R.V., Green, D.H., (2004). Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite+pargasite lherzolite. *Lithos* 72, 209-229.
- Condamine, P., Ménard, E., (2014). Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: Implications for potassic magmatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 397, 80-92.
- Davis, F.A., Hirschmann, M.M., (2013). The effects of K₂O on the compositions of near-solidus melts of garnet peridotite at 3 GPa and the origin of basalts from enriched mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166, 1029–1046.
- Draper, D.S., Green, T.H., (1999). P, T phase relations of silicic, alkaline, aluminous liquids: new results and applications to mantle melting and metasomatism. *Earth and Planetary Science Letters*, 170, 255–268.
- Edgar, A.D., Green, D.H., Hibberson, W., (1976). Experimental petrology of a highly potassic magma. *Journal of Petrology*, 17, 339–356.
- Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H., Toscani, L., (1987). The ultrapotassic rocks: characteristics, classification and constraints for petrographic models. *Earth and Planetary Science Letters*, 24, 81– 134

- Greenwood, H.J. (1967). Wollastonite: stability in H₂O-CO₂ mixtures and occurrence in a contact-metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada. *American Mineralogist*, vol. 52.
- Gupta A.K., Lidiak E.G., (1973). The System Diopside-Nepheline-Leucite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 41, 231-239.
- Gupta, A.K., Green, D.H., (1988). The liquidus surface of the system forsterite – kalsilite – quartz at 28 kb under dry conditions, in presence of H₂O and CO₂. *Mineralogy and Petrology*, 39, 163–174.
- Gupta A.K., Chattopadhyay S., Chattopadhyay B., Arima M., (2006). Experimental study of the system diopside–nepheline–sanidine at 0.1, 1 and 2 GPa [P(H₂O)=P(Total)]: Its significance in the genesis of alkali-rich basic and ultrabasic rocks. *Lithos*, 86: 91-109
- Gupta, A.K., Dwivedi, M.M., Bhattachariya, H., Dasgupta, S. (2010). Silica-undersaturated portion of the system nepheline – kalsilite – SiO₂ at 2 GPa [P(H₂O) = P(total)]. *Canadian Mineralogist*, 48, 1297-1313.
- Hirao, N., Ohtani, E., Kondo, T., Sakai, T. & Kikegawa, T., (2008). Hollandite II phase in KAlSi₃O₈ as a potential host mineral of potassium in the Earth's lower mantle. *Physics of the Earth And Planetary Interiors*, 166: 97-104.
- Jaupart, C., Labrosse, S., Mareschal, J.-C., (2007). Temperatures, heat and energy in the mantle of the Earth. In: Schubert, G. (Ed.), *Treatise of Geophysics* (2nd edition), p. 223-270. Oxford: Elsevier.
- Liu, L-G., 1987. High-pressure phase transitions of potassium aluminosilicates with an emphasis on leucite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95 : 1-3
- Klaudius, J., Keller, J., (2006). Peralkaline silicate lavas at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Lithos* 91, 173-190
- Klein, C., Dutrow, B., (2007). *Manual of Mineral Science*. Michigan: Wiley.
- Konopelko, D., Biske, G., Seltmann, R., Petrov, S.P., Lepekthina., E, (2014). Age and petrogenesis of the Neoproterozoic Chon-Ashu alkaline complex, and a new discovery of chalcopyrite mineralization in the eastern Kyrgyz Tien Shan. *Ore Geology Reviews*, 61, 175-191.
- Krot, A.N., Nagashima, Z., Wasserburg, G.L, Huss, G.R., Papanastassiou, D., Davis, A.M., Hutcheon, I.D., Bizzarro, M., (2014). Calcium-aluminum-rich inclusions with fractionation and unknown nuclear effects (FUN CAIs): I. Mineralogy, petrology, and oxygen isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, 206-247.
- Laporte, D., Lambart, S., Schiano, P., Ottolini, L., (2014). Experimental derivation of nepheline syenite and phonolite liquids by partial melting of upper mantle peridotites. *Earth and Planetary Science Letters*, 404, 319-331.
- Lyubetskaya, T., Kurenaga, J., (2006). Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance: I. Method and results. *Journal of Geophysical Research*, vol. 112.
- McDonough, W.F., Sun, S.-s., (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- Mengel, K., Green, D.H., (1989). Stability of amphibole and phlogopite in metasomatized peridotite under water-saturated and water-undersaturated conditions. Fourth International

Kimberlite Conference, Perth. *Geological Society of Australia. Special Publication*, vol. 14, pp. 571–581.

Menzies, M.A., Rogers, N., Tindle, A., Hawkesworth, C.J., (1987). Metasomatic and enrichment processes in lithospheric peridotites, an effect of asthenosphere-lithosphere interaction. *Mantle Metasomatism. Academic Press*, p. 313–361.

Morimoto, N., (1989). Nomenclature of Pyroxenes. *Mineralogical Journal*, vol. 14, n° 5, 198-221.

Plá Cid, J., Nardi, L.V.S., Plá Cid, C., Gisbert, P.E., Balzaretto, N.M., (2014). Acid compositions in a veined-lower mantle, as indicated by inclusions of (K,Na)-Hollandite + SiO₂ in diamonds. *Lithos*, 196-197, 42-53.

Ryerson, F.J., (1985). Oxide solution mechanisms in silicate melts: Systematic Variations in the activity coefficient of SiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, 637-649.

Schairer, J.F., (1950). The albite-feldspar join in the system NaAlSiO₄-KAlSiO₄-SiO₂. *Journal of Geology*, 58, 512-517.

Singh, P., Arima, M., Gupta, A.K., (2000). Phase equilibrium constraints on the petrogenesis of nephelinites with reference to the system diopside–nepheline under variable P–T conditions in the presence or absence of water. *Journal of Mineralogy and Petrology Sciences*, 95, 113–124.

Sood M.K., Platt R.G., Edgar A.D. (1970). Phase relations in portions of the system diopside-nepheline-kalsilite-silica end their importance in the genesis of alkaline rocks. *Canadian Mineralogist*, vol. 10 no. 3, 380-394.

Sueda, Y., Irifune, T., Yamada, A., Inoue, T., Liu, X., Funakoshi K., (2006). The phase boundary between CaSiO₃ perovskite and Ca₂SiO₄ + CaSi₂O₅ determined by in situ X-ray observations. *Geophysical Research Letters*, vol. 33.

Wallace, M.E., Green, D.H., (1991). The effect of bulk rock compositions on the stability of amphibole in the upper mantle: implications for solidus positions and mantle metasomatism. *Mineralogy and Petrology*, 44, 1–19.

Walter, M.J., Presnall, D.C., (1994). Melting behavior of simplified lherzolite in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–Na₂O from 7 to 35 kbar. *Journal of Petrology*, 35, 329–360.

Wendlandt, R.F., Eggler, D.H., (1980). The origins of potassic magmas: 1. melting relations in the systems KA1SiO₄-MgzSiO₄-SiO₂ and KA1SiO₄-MgO-SiO₂-CO₂ to 30 kilobars. *American Journal of Science* 280: 385-420.

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

Wyman D.A., Ayer J.A., Conceição R.V., Sage R.P., (2006). Mantle processes in an Archean oroge: Evidence from 2.67 Ga diamond-bearing lamprophyres and xenoliths. *Lithos*, 89, 300 – 328.

Yagi, A., Suzuki, T., Akaogi, M., (1994). High Pressure Transitions in the System KA1Si₃Os-NaAlSi₃Os. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 12-17.

Yoder, H.S., Tilley, C.E., (1962). Origin of basalt magmas: an experimental study of the natural and synthetic rock systems. *Journal of Petrology*, 3, 342–532

Zhang, I., Chen, R-x., Zheng, Y-f., Hu, Z., Xu, L., (2017). Whole-rock and zircon geochemical distinction between oceanic- and continental-type eclogites in the North Qaidam orogen, northern Tibet. *Gondwana Research*, 44, 67-88.

Zhu, Y-s., Yang, J-h., Sun, J-f., Zhang, J-h., Wu, F-y., (2016). Petrogenesis of coeval silica-saturated and silica-undersaturated alkaline rocks: Mineralogical and geochemical evidence from the Saima alkaline complex, NE China. *Journal of Asian Earth Science*, 117, 184-207.

Zurevinski, S.E., Mitchell, R.H., (2015). Petrogenesis of orbicular ijolites from the Prairie Lake complex, Marathon, Ontario: Textural evidence from rare processes of carbonatitic magmatism. *Lithos*, 239, 234-244.

CAPÍTULO III – CONSIDERAÇÕES FINAIS

CONCLUSÕES

Através do estudo do plano Lct-Nph-Di a 5,0 GPa e condições anidras, foram estabelecidos campos de estabilidade para Kls_{ss} , Nph_{ss} e CPx_{ss} (ambas soluções sólidas), além de Wo e Sa. Três pontos invariantes foram determinados: experimento 402 é um pseudoeutético com a paragênese $\text{Kls}+\text{Nph}+\text{Di}$ em equilíbrio com líquido ($\text{Lc}_{62}\text{Ne}_{29}\text{Di}_9$) a 1000°C; experimento 403 é um pseudoperitético com $\text{Kla}+\text{Sa}+\text{Di}+\text{Wo}$ em equilíbrio com o líquido ($\text{Lct}_{75}\text{Nph}_{22}\text{Di}_2$) a 1200°C, experimento 406 é um pseudoeutético com $\text{Kls}+\text{Di}+\text{Wo}$ em equilíbrio com o líquido ($\text{Lct}_{74}\text{Nph}_{17}\text{Di}_9$) a 1000°C. O ponto 413 ($\text{Lct}_{62}\text{Nph}_{21}\text{Di}_{17}$) representa um alto termal existente no campo da kalsilita, e mostra por que líquidos ultrapotássicos não podem ser gerado da mesma fonte mantélica que aqueles sódicos. Já para o plano Kls -Nph-Di foram determinados campos de estabilidade para Kls_{ss} , Nph_{ss} e CPx_{ss} , além das fases aluminosas espinélio e coríndon. Este plano possui um pseudoeutético com $\text{Kls}+\text{Nph}+\text{Di}+(\text{Spl})$ em equilíbrio com líquido ($\text{Kls}_{47}\text{Nph}_{43}\text{Di}_{10}$) a 1100°C.

Nossos dados mostraram que em sistemas mais insaturados em sílica e com elevadas pressões, a dissolução de K na composição de Nph é de até 35% (no plano Lct-Nph-Di) e 39% (no Kls -Nph-Di), enquanto a dissolução de Na em Kls é de até 27% (no Lct-Nph-Di) e 24% (no plano Kls -Nph-Di). Além disso, a dissolução de K ou Na nos feldspatóides determina a variação nas posições dos pontos invariantes dos sistemas e, conseqüentemente, em quão ricos em K ou Na serão os magmas gerados (quando gerados em equilíbrio com Kls_{ss} ou Nph_{ss}).

Adicionalmente, em concordância com trabalhos anteriores, dados experimentais (além de comparações com amostras naturais) confirmaram a correlação positiva entre K_2O e quantidade de sílica nos líquidos gerados. Entretanto, sódio não possui correlação direta com os teores de sílica, enquanto cálcio apresenta correlação negativa.

FUTUROS DESDOBRAMENTOS

Através dos sistemas estudados foi possível estabelecer relações de como composições ricas em álcalis se comportam com o aumento de pressão e as fases minerais e líquido em equilíbrios nessas condições. Entretanto, mais estudos devem ser realizados para contextualizar os dados obtidos com ambientes naturais de geração de rocha.

Duas abordagens serão levadas em conta. Primeiramente a adição de voláteis é importante, pois ela é determinante na estabilidade de vários minerais e algumas fases só são geradas com a adição de H_2O e CO_2 , como a flogopita e a pargasita. Assim, ambientes de formação de outros tipos de rochas será possível, como carbonatitos e kimberlitos. Outra abordagem será aumento e diminuição de pressão. Os estudos realizados até aqui mostram que rochas alcalinas subsaturadas em sílica (como sienitos e nefelinitos) cristalizam em porções mais rasas do planeta, enquanto que para entendermos a ocorrência de minerais como hollandita, precisamos completar “lacunas” no caminho percorrido pelo K e SiO_2 , com minerais estáveis durante todo o trajeto de subducção até a base do manto terrestre.