



Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Geociências



**VINÍCIUS HENRIQUE MARCON**

**CARBONO, ÁGUA E ROCHAS ALCALINAS DO MANTO: ESTUDO DA FUSÃO  
PARCIAL DE UM MANTO METASSOMATIZADO VIA PETROLOGIA  
EXPERIMENTAL**

Porto Alegre

2021

**VINÍCIUS HENRIQUE MARCON**

**CARBONO, ÁGUA E ROCHAS ALCALINAS DO MANTO: ESTUDO DA FUSÃO  
PARCIAL DE UM MANTO METASSOMATIZADO VIA PETROLOGIA  
EXPERIMENTAL**

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

Orientador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Porto Alegre

2021

## CIP - Catalogação na Publicação

Marcon, Vinicius Henrique  
CARBONO, ÁGUA E ROCHAS ALCALINAS DO MANTO: ESTUDO  
DE UM MANTO METASSOMATIZADO VIA PETROLOGIA  
EXPERIMENTAL / Vinicius Henrique Marcon. -- 2021.  
74 f.  
Orientador: Rommulo Vieira Conceição.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,  
BR-RS, 2021.

1. Petrologia Experimental. 2. Rochas Alcalinas. 3.  
Kimberlitos e Carbonatitos. 4. Manto Metassomatizado.  
I. Conceição, Rommulo Vieira, orient. II. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso intitulado **CARBONO, ÁGUA E ROCHAS ALCALINAS DO MANTO: ESTUDO DA FUSÃO PARCIAL DE UM MANTO METASSOMATIZADO VIA PETROLOGIA EXPERIMENTAL** elaborado por **Vinícius Henrique Marcon**, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Comissão Examinadora:**

---

Dra. Larissa Carniel

---

Ms. Susan Drago

---

Profa. Dra. Ruth Hinrichs

## AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo minha família, aos quais devo minha existência como indivíduo, mas também seu apoio enquanto perseguia a formação em geologia na universidade. Agradeço minha mãe por ter me indicado à área de geologia, a qual me levaria a imaginar diversas possibilidades para o meu futuro, como completar um dos meus principais objetivos de vida, fazer ciência. Agradeço aos meus pais pelo grande apoio psicológico e financeiro, tal qual sustentou minha paciência durante meu processo de formação, agradeço também ao meu pai pelo seu exemplo de ética e caráter inabalável como pessoa, que foi (e ainda é) extremamente importante durante minha jornada na academia.

Agradeço ao meu orientador, Rommulo, participar de um grupo de pesquisa excelente, por sua orientação e, principalmente, pelas conversas durante o almoço (compartilhamento de vida). Agradeço também todos os meus colegas do LAGEPE, Alan, Larissa, Luan, Márcio, Pablo, além do ex-colegas Roberto, pelo companheirismo no laboratório, auxílio técnico e questionamento durante o meu tempo lá, principalmente ao Márcio por sua paciência hercúlea e sua disposição em sempre ajudar no laboratório. Agradeço também ao pessoal do LAPMA e LGI por todo auxílio técnico e compartilhamento de conhecimento, professor Altair Pereira, professora Carla Porcher. Agradeço a empresa Petrobrás por financiar o projeto que sustenta minha pesquisa.

Por fim, eu agradeço aos amigos durante está época da minha vida, inicialmente o pessoal com quem convivi em São Leopoldo: Os membros da banda de rock de curtíssima vida, Eduardo e João (popular Duck), o cara que gerenciava o melhor hostel da cidade universitária, Vinícius Gomídes (popular Badeco), os melhores companheiros para cometer atos eticamente duvidosos e discutir geologia aplicada ao mesmo tempo, Henrique Serrat (autodenominado Geleia) e Vinícius Lôndero, além de todas as outras pessoas divertidas de lá que não citei. Daqui de Porto Alegre não posso me esquecer dos membros da famigerada faixa III por me aguentarem, Paul, Henrique, Evandro.

*“Science, my boy, is made up of mistakes, but they are mistakes which it is useful to make, because they lead little by little to the truth.”*

*— Jules Verne, **Journey to the Center of the Earth***

## RESUMO

A área de petrologia experimental como meio para responder problemas geológicos tem sido fundamental para área das geociências desde meados do século 20. Conforme a exploração geológica de rochas alcalinas (kimberlíticas, carbonatíticas) para fins econômicos avança, métodos da petrologia experimental para responder questões que envolvem a origem dessas rochas são cada vez mais requeridos. Esta monografia apresenta um estudo de petrologia experimental sobre a gênese de fusões de características kimberlíticas e carbonatíticas por imiscibilidade líquida. Foram confeccionadas misturas sintéticas, tendo como composição um sistema alcalino delimitado por diopsídio-nefelina-kalsilita, quantidades dos voláteis  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Era esperado que o  $\text{CO}_2$  iria coordenar e forçar partição de Na e Ca para um líquido imiscível carbonatítico e enriquecer um líquido silicático em Mg e K. Também foi testado um método diferente em que foram misturadas composições sintéticas com base na literatura de kimberlitos e carbonatitos em proporções de 50/50 em contato com olivinas de xenólito representativo do manto, supondo que o experimento iria estabilizar composições carbonatíticas e kimberlíticas imiscíveis em equilíbrio. Cada mistura foi colocada em cápsulas para realização de experimentos com duração de 8 horas em uma prensa hidráulica de 1000tonf com câmaras de perfil toroidal em pressões de 4GPa, variando temperaturas de 900°C a 1300°C. Os experimentos foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (MEV), (imageamento BSE e composições WDS). Os experimentos VMT03 a VMT07 não foram capazes de gerar fusões de características kimberlíticas e carbonatíticas por imiscibilidade. Ao invés disso, estabilizaram fusões sódico-potássicas e cálcicas com bastante carbono dissolvido nas fusões, além de possíveis composições de características silico-carbonatíticas (experimentos VMT03 a VMT07). Já o experimento VMT08 produziu uma composição de características kimberlíticas com bastante carbono dissolvido. Em concordância com autores citados neste trabalho, os experimentos fornecem dados para questões sobre as relações genéticas de rochas ultracálcicas, carbonatitos e rochas sódico-potássicas e suas possíveis fontes relacionadas à metassomas no manto litosférico, além de estabilizar fusão de características kimberlíticas em equilíbrio com composições de manto metassomatizado.

**Palavras-chave:** petrologia experimental, kimberlitos, carbonatitos, rochas alcalinas, manto

## ABSTRACT

The field of experimental petrology as a way to answer geological problems has been fundamental to the geosciences since mid 20 century. As geological exploration of alkaline rocks (like kimberlites and carbonatites) with economical ends advances, experimental petrology methods to answer questions that involve the origin of these rocks are more and more required. This work presents a experimental petrology study about the genesis of *melts* with kimberlitic and carbonatitic characteristics trough liquid immiscibility. Firstly, synthetic mixtures were made, with compositions inside the alkaline system delimited by diopside-nepheline-kalsilite, with quantities of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, on high temperatures and pressures, to generate this *melts*. It was expected that the CO<sub>2</sub> would be capable of coordinating and forcing partitioning of Na and Ca to an immiscible carbonatite liquid while enrich a silicatic liquid in K and Mg. It was also used a different method where synthetic compositions based on kimberlite and carbonatite melt composition from literature in 50/50 proportions, in contact with olivine from xenolite representing the mantle, would be able to stabilize immiscible *melts* with carbonatitic and kimberlitic compositions. Each mixture of experiment was encapsulated and the experiments run on a hydraulic press of 1000tonf with toroidal profile chambers, under pressures of 4GPa, varying temperatures from 900°C to 1300°C. Experiments were then open, polished and analyzed in SEM-EDS. The experiments were not capable of generating *melts* with kimberlitic and carbonatitic compositions by liquid immiscibility. Instead, sodic-potassic and calcic *melts* with great amount of carbon dioxide dissolved were produced, in addition to *melts* with possible silicatic-carbonatitic characteristics (experiments VMT03 TO VMT07). On the other hand, VMT08 produced melt with kimberlitic characteristics with CO<sub>2</sub> dissolved. In agreement with other works from authors mentioned in this work, this experiments provide interesting data for questions of genetic relations ultracalcic, carbonatites and sodium-potassic rocks and possible sources related to metassomes in the litospheric mantle, besides stabilizing melt with kimberlitic characteristics under equilibrium with metassomatized mantle compositions.

**Keywords:** experimental petrology, kimberlites, carbonatites, alkaline rocks, mantle

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama nefelina-diopsídio-leucita em 1atm e condições anidras de Gupta & Lidiak (1973). .....	19
Figura 2- Diagrama de fases nefelina-diopsídio-kalsilita à 4 GPa. Nesse sistema alcalino são definidos campos de estabilidade de clinopiroxênio (solução sólida), nefelina, kalsilita. Souza <i>et al.</i> (2018). .....	19
Figura 3- Desenho de zona de subduccao quente e litosfera cratônica. Imagem à esquerda representa a subduccao de placas causa fusão parcial da placa, a fusão resultante infiltra o manto acima e causa o metassomatismo. Na direita é mostrado o mestassomatismo da litosfera cratônica causada por fusões carbonatíticas e silicáticas-carbonáticas na base da litosfera e durante sua infiltração em regiões mais superficiais. Gervasoni <i>et al.</i> (2017). .....	21
Figura 4- Secção cruzada hipotética de cráton arqueano e cinturão móvel acrecionado mostrando a localização do limite astenosfera-listosfera (LAB), os campos de estabilidade de diamante e grafite e a localização das regiões fonte de magmas lamproíticos e kimberlíticos. Lamproítos são mostrados originando-se da interface astenosfera-litosfera (L1, L2, L3). Também são mostradas fontes astenosféricas de 3 tipos de kimberlitos com diamantes (K <sub>1</sub> ,K <sub>2</sub> ,K <sub>3</sub> ) e kimberlito estéril (K <sub>4</sub> ). Imagem de Mitchel (2020). .....	24
Figura 5- Modelo de manto terrestre em regiões intraplaca com ênfase em continentes jovens ou crosta oceânica e litosfera. O modelo é baseado em estudos experimentais de determinação de assembleias de fases, composições de sólidos e <i>melts</i> de lherzolitos e assume quantidades minoritárias de carbono e água no manto superior. Um campo de estabilidade para carbonatito é mostrado, mas o autor sugere que essa fusão é bastante móvel, mesmo em frações bem baixas de fusão e migra ao longo da geoterma até a zona de decarbonatação. Imagem tirada de Green & Falloon (2015). .....	27
Figura 6- Modelo de origem de kimberlitos tipo 1, onde BSE, DMM e HIMU são reservatórios geoquímicos. Imagem tirada de Sharygin <i>et al.</i> (2015). .....	27
Figura 7- Modelo para evolução de fusões kimberlíticas, magmas kimberlíticos e sistemas kimberlíticos. Imagem tirada de Sharygin <i>et al.</i> (2015). .....	28
Figura 8- Imagem dos componentes da configuração para câmara toroidal. Da esquerda pra direita: Gaxeta de carbonato de cálcio, discos e cilindro de grafite, discos de pirofilita, discos e cilindro de h-BN, discos e cilindro de pirofilita, tampa e cápsula de platina, tampa e cápsula de grafite. ....	30

Figura 9- 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.....	31
Figura 10- Visão em corte de um calibrante de temperatura.....	32
Figura 11- Forno da marca Carbolite, utilizado para decarbonatação.....	33
Figura 12- Difusão de elementos químicos durante o processo de decarbonatação gera auréolas entre os grãos de óxido.....	34
Figura 13- Cápsulas e tampas de platina e grafite.....	37
Figura 14- Gráfico mostrando relações físico químicas da terra, geoterma, profundidades e alcance de equipamentos usados em petrologia experimental. O equipamento utilizado neste trabalho é um tipo de toroidal chamber. A imagem foi retirada de Souza (2015). ....	38
Figura 15- Imagem da prensa hidráulica usada nos experimentos. Nas estantes a direita ficam os controladores de pressão e temperatura, bem como os sistema de aquisição de dados. ....	38
Figura 16- Bigornas onde são colocadas as gaxetas e estabelecem o perfil toroidal durante o processamento. ....	39
Figura 17- Esquema de preparação e corte de cápsulas: 1) Pastilhas contendo as cápsulas processadas; 2) Serra utilizada nos cortes; 3) Pastilhas cortadas; 4) Seção polida preparada para análise em MEV ou microsonda. ....	39
Figura 18- Pontos do EDS identificando fases cristalinas do experimento VMT03. Pontos 1 a 11 representam flogopitas e demais pontos são clinopiroxênios.....	44
Figura 19- Imagem de MEV de região com flogopitas + fusão, VMT03. Polígonos amarelos separam as flogopitas na região, polígonos vermelhos as porções da fusão apresentando possível imiscibilidade líquida (não determinado), polígono azul destaca as possíveis bolhas indicando hidratação.....	45
Figura 20- Imagem de comparação com a imagem acima e mapas elementares de sódio e magnésio no EDS. O mapa do sódio mostra enriquecimento nas regiões de fusão. O mapa de Mg delimita bem os cristais de flogopita. ....	45
Figura 21- Gráfico de dispersão mostrando distribuição composicional da flogopita por $MgO_xSiO_2$ . ....	46
Figura 22- Gráfico de distribuição $CaO_xNa_2O$ nos clinopiroxênios mostrando variação na solução sólida. ....	46
Figura 23- Gráfico $SiO_2 \times Al_2O_3$ nos clinopiroxênios. O gráfico indica possível contaminação de alumínio. ....	47

- Figura 24- Experimento VMT04. Pontos 23 a 27 representam a fase rica em carbono; Pontos 28 a 31 a fusão silicática; Pontos 32 a 35 ripas de composição flogopítica; 36 e 37 buracos e por fim, o ponto 38 uma possível bolha. ....48
- Figura 25- Imagem anterior em zoom destacando o tiro dos pontos da região rica em carbono. *Melt C* é delimitado pelas linhas em vermelho e representa as características da possível fusão rica em carbono e *Melt S* o líquido silicático. O círculo em azul destaca possíveis feições de imiscibilidade. ....49
- Figura 26- Razão de Si versus C de todas as análises feitas nas regiões ricas em carbono. ....50
- Figura 27- Imagem em 110x mostrando o caráter geral do experimento. Linhas indicam as fases geradas, descrevendo os diopsídios, a fusão e a fase em desequilíbrio.....51
- Figura 28- Imagem em 500x identificando as fases geradas. Indicando uma fase em desequilíbrio (fase interrompida), fases de clinopiroxênios e a fusão.....51
- Figura 29- Imagem dividindo o que é clinopiroxênio da fase em desequilíbrio (fase interrompida). As fases tem a mesma composição química.....52
- Figura 30- Razão de Si por C de todos os pontos tirados na fusão. É observada variação na quantidade de carbono na fusão.....53
- Figura 31- Distribuição de CPX de acordo com dados de CaO por SiO<sub>2</sub>, mostrando quantidades de cálcio homogêneas no diopsídio.....53
- Figura 32- Conjunto de imagens do Experimento VMT07. Na esquerda o experimento inteiro, com a cápsula, na direita um zoom numa interface na região direita do experimento dividindo fases. Na imagem inferior um zoom maior nessa zona de interface mostrando a massa de diopsídio intercalada por líquido. ....54
- Figura 33- Imagens de mapeamento elementar diferenciando composições da fusão e cristais de diopsídio. O mapeamento mostra a fusão enriquecida em carbono, enquanto a sílica e magnésio estão enriquecidas nas fases sólidas (a massa de diopsídio). ....55
- Figura 34- Gráficos das composições das fases cristalinas no experimento. A região de maior densidade se refere aos diopsídios (azul). Não houve tempo para analisar em quantidade significativa os desvios para caracteriza-los, mas as poucas análises aproximam composições de onfacita e carbonato de cálcio.....56
- Figura 35- Conjunto de imagens do experimento VMT08. Na esquerda superior, imagem geral do experimento dentro da cápsula de grafite + platina; Na direita superior imagem das possíveis fases carbonáticas, dos supostos cristais incompletos e da fusão que os intercala; Na esquerda inferior a imagem em 1000x destacando região com os cristais incompletos e a fusão com polígono vermelho exemplificando sua posição; Na direita inferior a imagem de região

- de interface das olivinas originais (cujas bordas parecem ter começado uma reação de serpentinização) e o resto do experimento, o círculo azul indica a região dos cristais incompletos e do líquido. ....58
- Figura 36- Imagem de uma das regiões do experimento onde é cristalizado a serpentina. Pontos 43, 44, 46, 47, 49, 51, 61 e 62 correspondem a Serpentina. Pontos 45, 48, 52, 55, 56, 57, 58, 60 ao carbonato. Pontos 50, 53, 54, 59 e 63 ao cristal incompleto. As linhas em azul separam os cristais de serpentina do resto do experimento. ....59
- Figura 37- Imagens do mapeamento elementar do experimento no EDS destacando o carbono e o silício e sua relação nas fases. É possível observar enriquecimento em carbono no que aparenta ser os carbonatos e enriquecimento em sílica na olivina e nos cristais incompletos. 59
- Figura 38- Mapeamento elementar no EDS com destaque para Ca, K e Na e disposição espacial K e Na nas fases. O experimento mostra um enriquecimento em sódio no possível carbonato em relação às demais (além de um enriquecimento em cálcio). O potássio aparenta enriquecer onde existem os cristais incompletos e o líquido. A parte superior sem concentrações é a olivina. ....60
- Figura 39- Gráficos das relações composicionais das fases de *Melt*, provável clinopiroxênio e fase incompleta. ....61
- Figura 40- Gráfico de Le Maitre (1989) com composições das fusões dos experimentos com o objetivo de ilustrar algumas características geoquímicas. VMT04C-REC e VMT06-REC são composições com recálculo para CO<sub>2</sub> que estabeleceram quantidades de sílica muito baixas.62
- Figura 41- Composições *bulk* dentro do espectro do sistema composicional nefelina-diopsídio-kalssilita. ....63
- Figura 42- Diagrama nefelina-diopsídio-kalssilita com as composições dos *melts* silicáticos. A linha em azul é apenas uma aproximação da provável divisão dos campos de estabilidade do clinopiroxênio e a flogopita. ....63

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1- Tabela de amostras iniciais.....	36
Tabela 2- Sumarização dos experimentos. ....	43
Tabela 3 - Tabela de composições <i>bulk</i> .....	43
Tabela 4 – Tabela de composição de fases VMT03.....	46
Tabela 5- Composição de fases VMT04. ....	49
Tabela 6 - Composição de fases VMT06. ....	52
Tabela 7 - Composição de fases VMT07. ....	55
Tabela 8- Composição de fases VMT08. ....	60
Tabela 9- <i>Melts</i> em % em peso para plotagem em diagrama de fases diopsídio-nefelina-kalssilita.....	62
Tabela 10- Tabela comparativa com dados da literatura.....	64

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos.....	16
2 ESTADO DA ARTE .....	18
2.1 Sistemas Alcalinos em Petrologia Experimental.....	18
2.2 Metassomatismo Mantélico.....	20
2.3 Lamproítos, Kimberlitos e Carbonatitos .....	21
3 METODOLOGIA.....	29
3.1 Preparo da Célula de Reação e Seus Componentes.....	29
3.1.1 Calibração de Pressão.....	31
3.1.2 Calibração de Temperatura.....	32
3.2 Confeção de Amostras .....	32
3.2.1 Composições das Amostras Finais .....	35
3.3 Selamento das Cápsulas.....	36
3.4 Processamento .....	37
3.5 Técnicas Analíticas.....	39
3.5.1 Microscópio Eletrônico de Varredura .....	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
4.1 VMT03 .....	43
4.2 VMT04 .....	47
4.3 VMT06 .....	50
4.4 VMT07 .....	53
4.5 VMT08 .....	56
4.6 Discussão .....	65
5 CONCLUSÕES .....	67
6 REFERÊNCIAS .....	68

## 1 INTRODUÇÃO

Este trabalho se deu a partir do estudo de rochas alcalinas subsaturadas em sílica, em altas pressões e temperaturas, com presença de voláteis, via métodos de petrologia experimental, análises desses experimentos, além de cálculos e pesquisa bibliográfica para classificação.

Por convenção, rochas alcalinas são consideradas aquelas cujo conteúdo de álcalis (Na e K) excede a razão molecular de feldspato alcalino ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ou  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) de  $[(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}):\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2]$  1::1:6, com deficiência de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  (Shand, 1992). Esta definição permite o reconhecimento, em relação à sílica, de rochas alcalinas saturadas (granitos peralcalinos) e subsaturadas (rochas com feldspatoides como nefelina, leucita, kalssilita) (Mitchel, 2020).

Todas as rochas alcalinas pertencem às séries sódicas ou potássicas, classificação essa determinada a partir da razão  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  ser menor, ou maior/igual a 1, respectivamente. Rochas potássicas ainda são subdivididas em rochas propriamente ditas potássicas, com razão molar  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  entre 1 e 3, e rochas ultrapotássicas com razões maiores que 3 (Foley *et al.*, 1987). Lamproítos, kimberlitos e carbonatitos (algumas espécies específicas) são tipos de rochas alcalinas não tradicionais que foram estudadas neste trabalho.

Lamproítos são considerados um *clan* de rochas potássicas com características mineralógicas e geoquímicas diversas, que só pode ser reconhecido usando esquemas de classificações genético-mineralógicos introduzidos por Scott Smith & Skinner (1984), Mitchell & Bergman (1991), Woolley *et al.* (1996). A aplicação de classificações mineralógicas-genéticas modernas, bem como o reconhecimento de lamproítos em ambientes tectônicos diferentes, referidos como cratônicos ou anorogênicos e orogênicos (Mitchel, 2020) levou a reclassificação de diversos tipos de rochas, como orangeítos para lamproítos (tipo *var. Kaapvaal*) (Mitchel, 2006) e lamproítos para leucititos (Lustrino *et al.*, 2016, 2019).

Kimberlitos são relativamente raros, mas importantes rochas ígneas subsaturadas em sílica, que providenciam observações pertinentes na natureza de processos geoquímicos que modelam o manto litosférico (van Achtebergh *et al.*, 2004). A composição de kimberlitos primários é objeto de bastante debate e não existe concordância sobre o tópico (Kopylova *et al.*, 2007; Kjarsgaard *et al.*, 2009; Kamenetsky *et al.*, 2012). Kimberlitos são rochas derivadas do manto, representam um exemplo de magmatismo intraplaca continental da terra (Sharygin *et al.*, 2015). A presença de diamantes e estimativas de pressão e temperatura em xenólitos

mantélicos indicam profundidades de formação de kimberlitos de até 230km (Nixon, 1995; Agashev *et al.*, 2013).

Carbonatitos são rochas magmáticas com mais de 50% de carbonatos (e.g. Streckeisen, 1980). Em razão de sua presença em ambientes continentais extensionais (e.g. Woolley, 1989), carbonatitos são geralmente associados a magmas profundos derivados do manto (e.g. Wyllie, 1989). Três modelos principais foram propostos para gênese de magmas carbonatíticos, um deles envolve a separação de uma fusão imiscível carbonática e uma fusão silicática (Gittins, 1989), outro a formação de um magma carbonático residual a partir de um magma silicático enriquecido em CO<sub>2</sub> por cristalização fracionada (King, 1949) e por fim, uma fusão parcial direta de um manto peridotítico carbonatado (Dalton & Presnall, 1998a, 1998b). Modelos de gênese dessas rochas geralmente envolvem plumas mantélicas (e.g. Haggerty, 1994, Torsvik *et al.*, 2010), porém também é questionado se a gênese dessas rochas está associada a heterogeneidades no manto, argumento bastante discutido por David Green em diversos trabalhos, (alguns trabalhos pertinentes: Green & Ringwood, 1967; Green & Falloon, 1998; Green & Fallon, 2015).

Por fim, processos metassomáticos são conhecidos por causar heterogeneidade do manto superior (Fumagalli & Klemme, 2015; O'Reilly & Griffin, 2013). Diversos tipos diferentes de agentes metassomáticos foram identificados, variando de fluidos hidratados supercríticos até fusões silicáticas e carbonatíticas. Acredita-se que essas fusões ou fluidos infiltram ou percolam pelo manto litosférico e reagem com as rochas mantélicas. Vários estilos de reações metassomáticas são conhecidas, desde metassomatismo modal, onde novas fases minerais são produzidas, até metassomatismo críptico, onde apenas a composição química do manto é afetada (O'Reilly & Griffin, 2013). Trabalhos experimentais como de Pokhilenko *et al.* (2015) e Gervasoni *et al.* (2017) complementam estudos para possibilidade de evolução de magmas carbonáticos para silicáticos-carbonáticos (Dalton & Presnall, 1998a, 1998b; Foley, 2008).

## 1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar, através da petrologia experimental, a geração de kimberlitos e carbonatitos pela fusão parcial de um manto litosférico. As condições desse estudo foram a de pressão à 4 GPa e temperaturas variando entre 900 °C e 1300 °C. As amostras utilizadas foram composições sintéticas que representem um manto litosférico enriquecido em elementos alcalinos (Na, K), água e carbono. Os experimentos realizados a

partir destas composições iniciais sintéticas tiveram o objetivo de simular a fusão parcial ocorrida na litosfera, para gerar magmas alcalinos silicáticos e carbonatíticos, buscando entender também a influência da fonte (enriquecimento em álcalis) e dos voláteis (água e carbono).

## 2 ESTADO DA ARTE

As rochas alcalinas são um grupo de rochas com variadas composições químicas e mineralógicas, cujas características e comportamento ainda não são bem entendidos. Entre suas principais representantes estão os carbonatitos, lamproítos e kimberlitos. Elas ocorrem em variados ambientes geológicos, mas são comumente associadas ao magmatismo continental (Winter, 2001).

Neste trabalho, via petrologia experimental, foram realizados diversos experimentos com o intuito de gerar fusões silicáticas e carbonatíticas com feições de imiscibilidade líquida, bem como descrever a influência de Na, K, C e H<sub>2</sub>O na gênese dessas rochas.

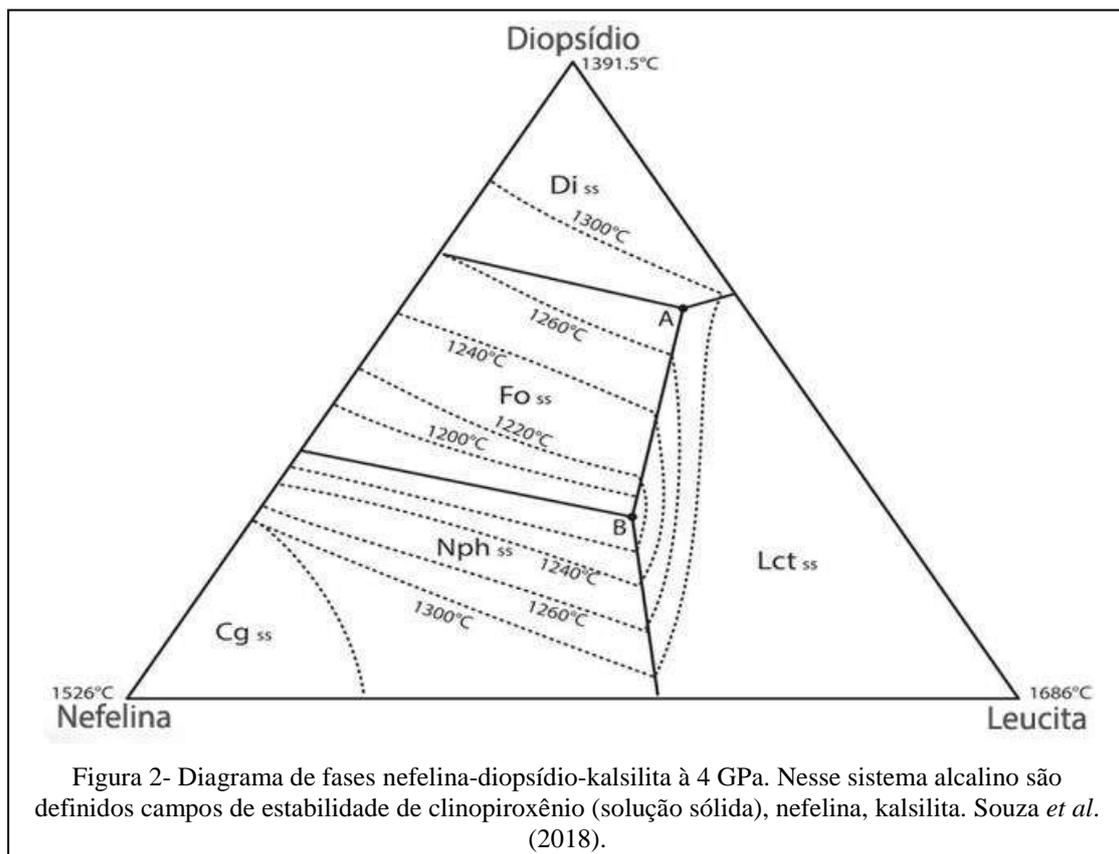
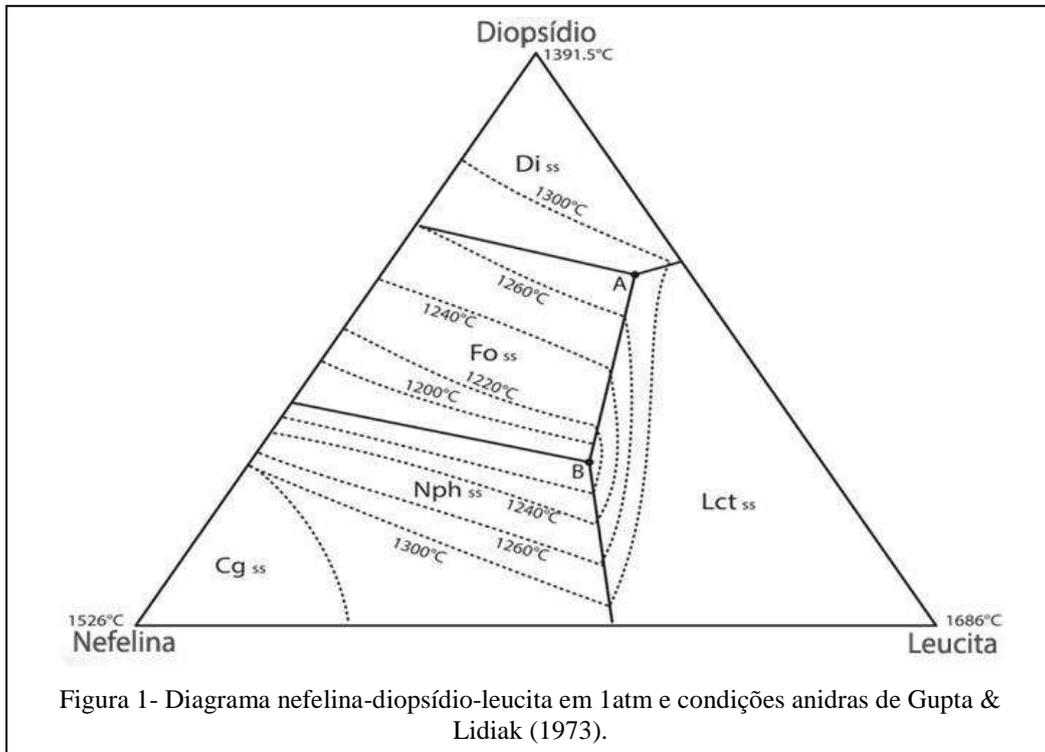
Este capítulo foi elaborado de forma a abordar primeiramente a petrologia experimental no estudo de sistemas alcalinos para facilitar o entendimento do uso dos métodos e raciocínio tomado para o desenvolvimento do trabalho. Posteriormente, revisar processos de metassomatismo que suportam composições usadas para o manto (ver Green & Ringwood, 1967; Green & Falloon, 1998; Green & Fallon, 2015; Sharygin, 2015; Gervasoni *et al.* 2017), bem como as rochas principais estudadas que estão dentro do contexto do trabalho, com foco em suas mineralogias e características geoquímicas e genéticas, com o intuito de elucidar a escolha do problema para resolver e o raciocínio utilizado.

### 2.1 Sistemas Alcalinos em Petrologia Experimental

Com o objetivo de entender o papel de K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O e CaO na composição do manto para gênese de magmas alcalinos, diversos estudos experimentais foram conduzidos em sistemas simples (2 a 4 componentes) como análogos para rochas naturais, determinando composições de *solidus* e *melt* em um extenso escopo de condições de pressão e temperatura (Gupta & Lidiak, 1973; Edgar *et al.*, 1976; Gupta & Green, 1988; Mengel & Green, 1989; Wallace & Green, 1991; Draper & Green, 1999; Conceição & Green, 2000, 2004; Gupta *et al.*, 2006, 2010; Souza *et al.*, 2018).

Gupta & Lidiak (1973) estudaram um sistema subsaturado em sílica leucita-nefelina-diopsídio, determinando campos de estabilidade para nefelina, leucita e para soluções sólidas de diopsídio e fosterita, assim produzindo um werlito enriquecido. Mais tarde, Souza *et al.* (2018) estudaram o sistema kalssilita-nefelina-diopsídio a 4 GPa (giga pascal) em condições anidras, estabelecendo campos de estabilidade de kalssilita, nefelina e solução sólida de

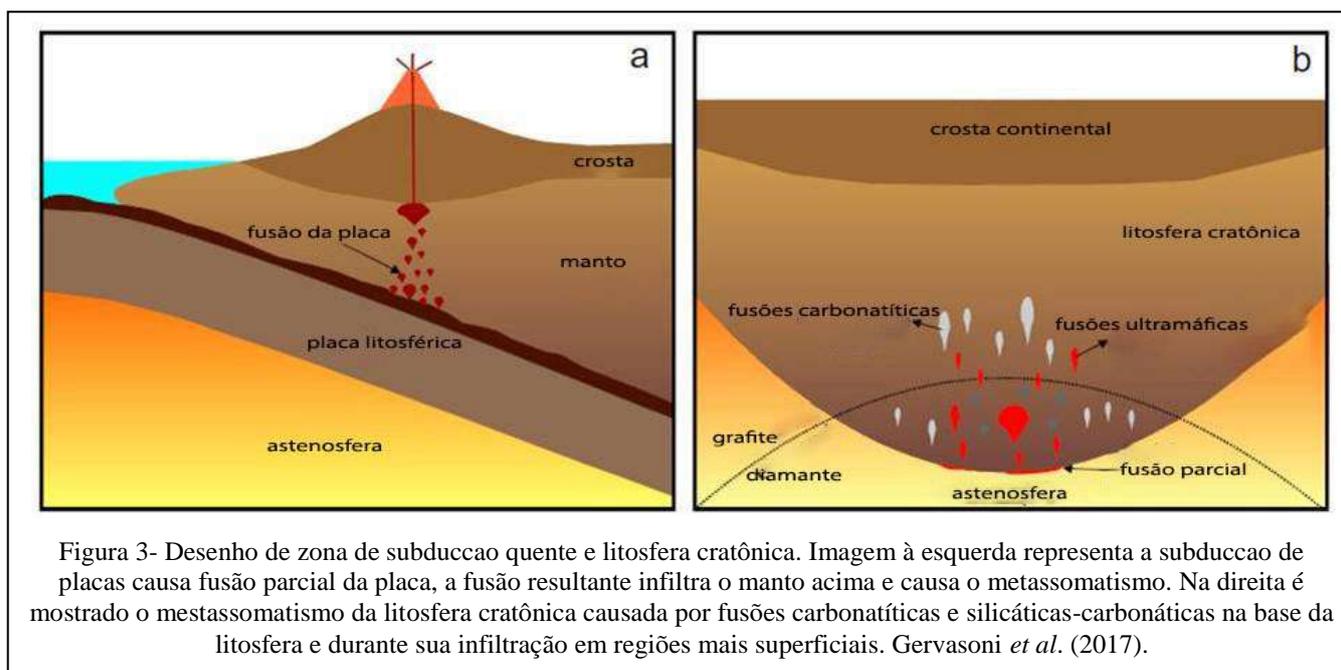
clinopiroxênio, além dos dados experimentais mostrarem correlação positiva entre  $K_2O$  e  $SiO_2$ . As Figuras 1 e 2 representam diagramas de fases que englobam o sistema alcalino estudado.



## 2.2 Metassomatismo Mantélico

É bem conhecido que quantidades significantes de carbonato são provavelmente carregadas para regiões profundas do manto por subducção de placas, em razão da volatilização remover apenas uma pequena quantidade de carbonato (Dasgupta *et al.*, 2005; Kerrick & Connolly, 2001; Molina & Poli, 2000; Yaxley & Green, 1994; Yaxley *et al.*, 1994). O carbonato pode ser armazenado ou extraído por fusão parcial, que produz fusões carbonatíticas (Dasgupta *et al.*, 2005; Wallace & Green, 1988). Essas fusões carbonatíticas são bastante móveis, em razão de sua baixa viscosidade, e assim fazem um papel importante no metassomatismo do manto (Blundy & Dalton, 2000; Klemme *et al.*, 1995; Wallace & Green, 1988). A geração e ascensão de fusões carbonatíticas no manto litosférico causa reações com o peridotito que as englobam, mudando sua mineralogia e/ou composição química (Dasgupta & Hirschmann, 2007). Se as reações metassomáticas não consumirem a fusão carbonatítica inteiramente, a composição da própria pode mudar (Dasgupta & Hirschmann, 2007). Visto isso, alguns estudos experimentais como Russell *et al.* (2012) usam essa evolução composicional para explicar a formação de fusões kimberlíticas da base da litosfera cratônica. Posteriormente, Gervasoni *et al.* (2017) elabora um estudo investigando processos metassomáticos, causados pela reação de fusões carbonatíticas e reações de fusões silicáticas-carbonatadas com rochas do manto litosférico, onde são produzidas fusões com características kimberlíticas.

Ademais, outro exemplo de metassomatismo é encontrado nas partes mais profundas do manto litosférico cratônico, conhecido como um manto litosférico altamente metassomatizado (Foley, 2008; Grégoire *et al.*, 2002; Simon *et al.*, 2007). Fusões carbonatíticas metassomáticas também podem ser comuns nessas regiões (Wang *et al.*, 1996; Zedgenizov *et al.*, 2004), que são provavelmente formados por baixo grau de fusão parcial do peridotito carbonatado (Brey *et al.*, 2008; Dalton & Presnall, 1998a; Dasgupta & Hirschmann, 2007; Wallace & Green, 1988). Adicionalmente, as partes mais profundas da litosfera cratônica podem ser refertilizadas por agentes metassomáticos derivados de regiões mais profundas da astenosfera (Foley, 2008). A figura 3 traz a ilustração desses processos metassomáticos em diferentes tipos de ambientes tectônicos.



### 2.3 Lamproítos, Kimberlitos e Carbonatitos

Lamproíto foi originalmente introduzido como uma rocha rica em K, máfica-ultramáfica. Lamproítos exibem uma extensa faixa textural e composicional em consequência de sua diversa origem mantélica, podendo ser extrusivos, intrusivos e/ou resultado de diferenciação magmática. Assim, é usualmente necessário examinar uma suíte de rochas em um dado campo lamproítico ao invés de basear identificação em um espécime único (Mitchel, 2020).

Mitchell & Bergman (1991) e Wolley *et al.* (1996) consideram que lamproítos podem conter os seguintes minerais primários: Fenocristais de flogopita; Massa poiquilítica de flogopita; Richterita; Olivina fosterítica; Diopsídio; Leucita; Sanidina. A presença de todos esses minerais na rocha não é requerida em ordem para ser classificada lamproíto (Mitchel, 2020).

A natureza subsaturada, potássica dos magmas dos quais lamproítos cristalizam conferem à sua mineralogia algumas características geoquímicas comuns. Portanto, segundo Folley *et al.* (1987) e Mitchell & Bergman (1991), lamproítos cratônicos são ultrapotássicos (razão molar  $K_2O/Na_2O > 3$ ), peralcalinos [ $(K_2O + Na_2O)/Al_2O_3 > 1$ ] com  $[Mg/(Mg + Fe^{2+}) > 70]$ , além de baixo CaO (<10%) e alto  $TiO_2$  (1-7 wt%). Já lamproítos orogênicos, comparados com tipos cratônicos, são relativamente enriquecidos em  $SiO_2$  e CaO, e minerais tipomórficos como richterita são relativamente enriquecidos em sódio como consequência de grandes

quantidades de material subductado na sua fonte. Porém, sua natureza mineralógica heterogênea não é particularmente útil para formular critérios geoquímicos para reconhecimento. As composições *bulk* de maioria dos lamproítos não representam composições de líquido. Além disso, a maioria dos olivina-lamproítos, assim como kimberlitos, tem grandes quantidades de xenocristais mantélicos, além de presença de diamantes, o que já resultou em classificações errôneas no passado de olivina-lamproítos como kimberlitos (Mitchel, 2020).

Portanto, lamproítos exibem uma variação extensa na sua composição modal mineralógica, como consequência do largo número de fases líquidas que podem cristalizar de magmas lamproíticos composicionalmente diversos, apesar de sua origem genética estar relacionada (Mitchel, 2020). Variedades cratônicas têm composição mineralógica e geoquímica distinta em cada província lamproítica, resultado da derivação de magmas parentais modalmente diversos, mas mineralogicamente similares, de manto litosférico metassomatizado (Mitchel, 2020). Lamproítos orogênicos aparecem associados com leucititos, shoshonitos e outras rochas potássicas de origem comumente relacionada com processos de subducção recentes. Lamproítos exibem características geoquímicas e mineralógicas similares aos cratônicos, mas sua gênese é considerada como tendo maior contribuição geoquímica de arcos de ilha subductados recentes ou componentes da litosfera oceânica (Prelevi & Foley, 2007; Lustrino *et al.*, 2016; Miller *et al.*, 1999) em relação a fontes de manto antigo metassomatizado (Mitchel, 2020).

Foley (1992) desenvolveu um modelo explicando a origem do magmatismo lamproítico como sendo fonte de um manto com veios de clinopiroxenitos ricos em flogopita (metassomas). Trabalhos experimentais recentes como em Forster *et al.* (2017a, 2017b) argumentam que hibridização de um manto depletado com metassomas é um processo robusto para explicar a rocha fonte de magmas ultrapotássicos. Além disso, estudos como em Zhang *et al.* (2011) mostram que xenólitos mantélicos ricos em flogopita e xenocristais abundantes de flogopita estão associados com vulcanismo ultrapotássico, sugerindo conexão genética (Forster *et al.*, 2017b).

Forster *et al.* (2017b) propõe um estudo experimental de fusão de uma mistura de MARID-glimerito (MARID sendo uma assembleia mineral de mica, anfibólio, rutilo, ilmenita-dióxido) com harzburgito como rocha fonte à 3-5 GPa. Sendo essas assembleias MARID estáveis em condições de litosfera cratônica de 3-8 GPa, 900 °C à 1300 °C (Konzett *et al.*, 1997). No estudo ele conclui que fusões incongruentes e de reações de MARID são capazes de explicar a composição de vários magmas ultrapotássicos.

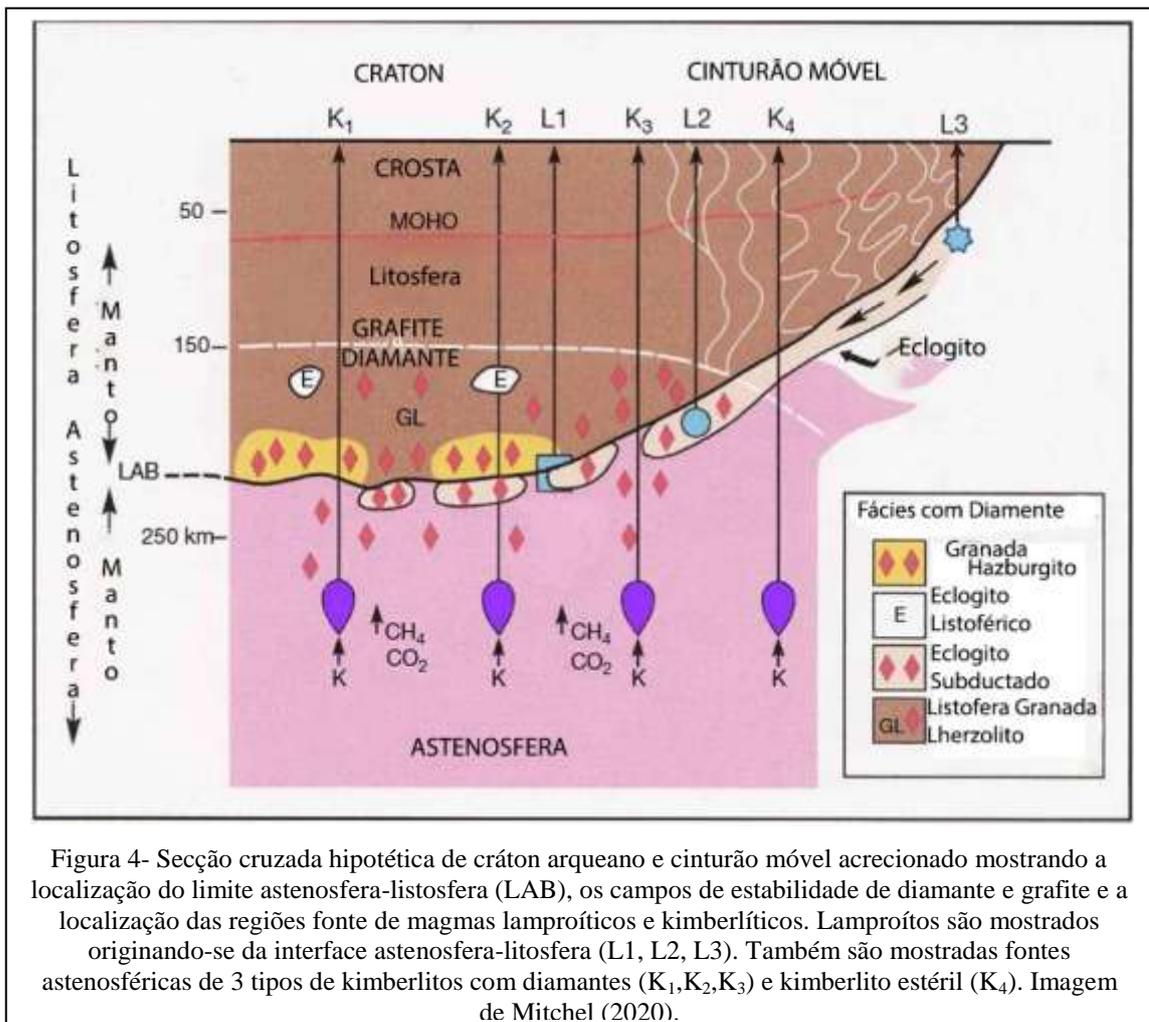
Kimberlitos são rochas magmáticas pós-tectônicas intracontinentais, comumente ocorrendo em crátons arqueanos e plataformas supracrustais associadas (Mitchel, 2020). Mitchel (1986) discute trabalhos históricos sobre essas rochas, como a descrição de depósitos de diamantes sendo encontrados em estruturas em forma de tubos cilíndricos representando conduítes vulcânicos, que mais tarde um “peridotito com micas porfiríticas” seria nomeado de kimberlito.

De acordo com Mitchel (2008), kimberlitos são rochas híbridas contendo xenocristais e minerais primários e não podem ser definidas com base em sua composição *bulk*. Também argumenta que essas rochas não podem ser definidas usando variedades vulcanoclásticas como exemplos porque essas rochas não são representativas de magmas não evoluídos, além de que sofreram contaminação significativa por rochas encaixantes e fluidos externos. Por fim, ele argumenta que apenas variedades hipabissais são úteis para caracterização e estudos geoquímicos de kimberlitos.

Kimberlitos são um grupo de rochas ricas em voláteis ( $H_2O$  e  $CO_2$ ; comumente igual ou acima de 5 e 10% respectivamente), potássicas ( $K_2O/Na_2O > 1$ ; com  $< 0,5$  wt%  $Na_2O$  e até 3% de  $K_2O$ ); ricas em olivina (50% modal), subsaturadas em sílica (Mitchel, 2020). Essa classificação está relacionada à reconstrução de magmas primários kimberlíticos, porém, exemplos como o kimberlito Udachnaya em trabalhos como o de Kamenetsky *et al.* (2012, 2014), argumentam composições e origens primárias diferentes, principalmente por discutir no seu trabalho um kimberlito com alto conteúdo de Na, como rocha fresca.

Estudos experimentais sugerem a origem de kimberlitos relacionados a magmas carbonatíticos (Kamenetsky & Yaxley, 2015; Sharygin *et al.*, 2015). Como exemplo interessante de kimberlitos estudados e tendo sua origem especulada como advinda de regiões mantélicas enriquecidas em carbono e elementos alcalinos, tem-se o kimberlito Jericho em Kopylova *et al.* (2007), cuja composição primária é proposta pela reconstrução composicional partindo da subtração de componentes dos xenocristais. Outro exemplo é o kimberlito Bultfontein no trabalho de Soltys *et al.* (2018), que sugere a composição primária do kimberlito como uma composição transicional silicática-carbonática fundida de lherzolitos carbonatados na astenosfera. A origem de kimberlitos relacionada a magmas carbonatíticos também pode ser vista no kimberlito Udachnaya, a partir do qual, através de estudos petrográficos e geoquímicos, Kamenetsky *et al.* (2012), sugere sua origem a partir da evolução de um magma carbonatado rico em Na, K. Consequente, estudos experimentais relacionam o magma parental de kimberlitos a partir de fusões alcalino-carbonatíticas derivadas do manto, como em Sharygin *et al.* (2015) sobre o kimberlito Udachnaya, enquanto

outros trabalhos discutem processos de imiscibilidade líquida entre fusões carbonatíticas e kimberlíticas para origem dessas rochas (Kamenetsky & Yaxley, 2015). Dessa forma, a origem de rochas kimberlíticas e carbonatitos parece intrínseca. A figura 4 ilustra regiões onde são gerados os magmas primários dessas rochas, composições e estruturas do manto relacionadas.



Estudos recentes como Vladykin & Pirajno (2021), fazem uma revisão sobre a geoquímica, gênese e fontes de rochas carbonatíticas. No artigo, com base em Ginsburg & Samoilov (1983), é considerada a existência de 4 tipos de carbonatitos partindo do ponto de vista genético:

O primeiro tipo de carbonatito está associado a magmas ultramáficos kimberlíticos pouco diferenciados, que ocorrem como veios ou brechas em diatremas contendo xenólitos de kimberlitos. O magma kimberlítico contém porções significantes de componentes carbonáticos, quando a pressão cai bruscamente o magma kimberlítico é separado em partes

carbonáticas e silicáticas, o componente silicático forma brechas e tufos de kimberlitos enquanto a parte carbonática exsolv  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e eles alteram o componente silicático. A solução hidrotermal residual cristaliza como veios quartzo-carbonáticos. Se o magma não sofre explosão, o kimberlito simplesmente cristaliza. O mineral dominante é calcita.

O segundo tipo está associado a complexos ultramáficos alcalinos sódicos. Aqui o componente silicático separa primeiro como fosforitos compostos de calcita, flogopita, fosterita, apatita e magnetita. No artigo é argumentado que a fusão carbonatítica se separa de um magma parental fosforítico silicático. As fases dominantes desses carbonatitos são calcita, dolomita e ankerita.

O terceiro tipo está relacionado a complexos alcalinos potássicos. Esse tipo exhibe diferenciação de uma variedade extensa de rochas, ultramáficas a félsicas e rochas silicáticas-carbonáticas. Os componentes silicáticos e carbonáticos separam-se em um estágio mais tardio da diferenciação magmática, quando granitos e sienitos cristalizam. Minerais silicáticos nesses carbonatitos incluem feldspato alcalino, piroxênios e micas, além de calcita e quartzo.

O quarto tipo são todas as ocorrências de carbonatitos com gênese não esclarecida. Incluindo tipos como o carbonatito Oldoinyo Lengai, cuja gênese ainda é bastante discutida, como em estudos como Ali & Nakai (2020) e Bereski *et al.* (2020).

Por fim, Vladykin & Pirajno (2021), conclui que três tipos de carbonatitos podem ser distinguidos usando os critérios: Alcalinidade das rochas (Na ou K, ou composição intermediária) e tempo em que o líquido carbonatítico separou-se do líquido silicático em diferentes estágios da diferenciação do magma primário. Além de propor a formação de complexos alcalinos primários relacionados ao manto sob influência de plumas mantélicas no manto litosférico em profundidades de 150km à 200 km.

Um exemplo importante de carbonatito considerado como base para este estudo experimental foram os natrocarbonatitos (carbonatito com composição sódica com minerais dominantes como Nyereirita) do vulcão Oldoinyo Lengai na Tanzânia, descritos inicialmente por Dawson (1962a, 1962b) e Du Bois *et al.* (1963), onde Ali & Nakai (2020), tentando descobrir se houve origem na interface manto-núcleo, suportam que a contribuição crustal é negligenciável, mas as fusões não seriam tão profundas quanto esperado, ou se fossem, teriam grande contribuição mantélica na sua composição. Em Berkesi *et al.* (2020), sobre origem, armadilhamento e extrusão de lavas dos Oldoinyo Lengai, é discutida, com base em estudos de inclusões fluídas, a existência de processos de imiscibilidade importantes, onde as fases imiscíveis carbonatíticas e nefeliníticas existiriam durante o armadilhamento e degaseificação do fluido alcali-carbonatítico. Além disso, no estudo também é sugerido a co-

evolução de fusões carbonatíticas e nefelino-phonolíticas partindo de temperaturas altas (1100 °C), onde houve processos de mistura e desmistura ao longo da diminuição de profundidade que afetaram a evolução dos magmas alcalinos e carbonatíticos.

Consequente a isso, Oldoinyo Lengai é o único vulcão de natrocarbonatito ativo no mundo (Dawson, 1998) e um modelo aceito para petrogênese de natrocarbonatitos é imiscibilidade entre fusões fortemente peralcalinas nefeliníticas saturadas em CO<sub>2</sub> e carbonatíticas (Church & Jones, 1995). Finalmente, fontes mantélicas para a origem do magmatismo de Oldoinyo Lengai são sugeridas (Paslick *et al.* 1995; Bell & Tilton 2001; Bell & Simonetti, 2010; Furman *et al.*, 2006; Janney *et al.*, 2002; Dawson, 2012; Jung *et al.*, 2019).

Kamenetsky & Yaxley (2015) estudaram experimentalmente a possibilidade da imiscibilidade de líquidos carbonatíticos-silicáticos no manto terem capacidade de impulsionar a ascensão de magmas kimberlíticos, no qual é proposto um cenário em que o *emplacement* do kimberlito é resultado de um processo dirigido por digestão de uma rocha encaixante peridotítica por carbonatitos alcalinos, levando à geração de fusões imiscíveis carbonáticas-silicáticas em altas pressões e saturação de CO<sub>2</sub> do componente silicático da fusão. A resultante exsolução de voláteis abaixa a densidade e viscosidade do magma e causa propagação por quebra e *emplacement* do kimberlito, com sua carga de material ultramáfico e crustal, na crosta. Este estudo experimental foi usado como referência para o corrente trabalho, levando-se em consideração as composições usadas e processos estudados. A figura 5 ilustra estabilização de um magma carbonatítico e projeção da sua possível estabilidade, relacionando campos de estabilidade do manto litosférico e astenosférico. A figura 6 mostra um modelo de geração de magmas primários kimberlíticos com influência de composições carbonatíticas e outras influências geoquímicas relacionadas. A figura 7 ilustra um modelo para gênese e evolução de fusões kimberlíticas primárias, considerando relações físico-químicas, espaciais e temporais, além de processos petrológicos.

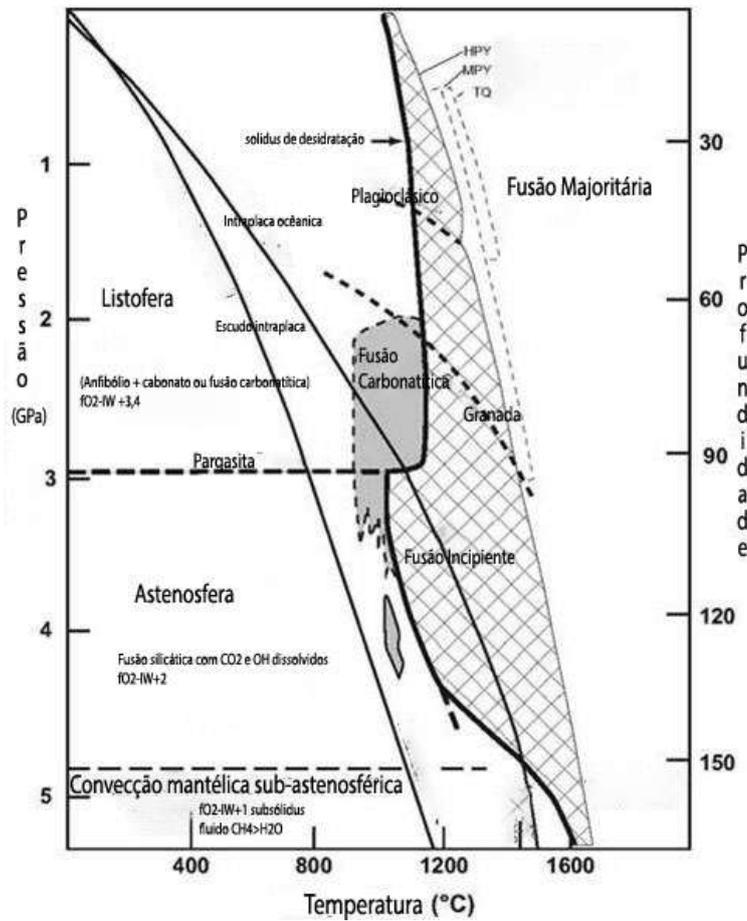


Figura 5- Modelo de manto terrestre em regiões intraplaca com ênfase em continentes jovens ou crosta oceânica e litosfera. O modelo é baseado em estudos experimentais de determinação de assembleias de fases, composições de sólidos e *melts* de lherzolitos e assume quantidades minoritárias de carbono e água no manto superior. Um campo de estabilidade para carbonatito é mostrado, mas o autor sugere que essa fusão é bastante móvel, mesmo em frações bem baixas de fusão e migra ao longo da geoterma até a zona de decarbonatação. Imagem tirada de Green & Falloon (2015).

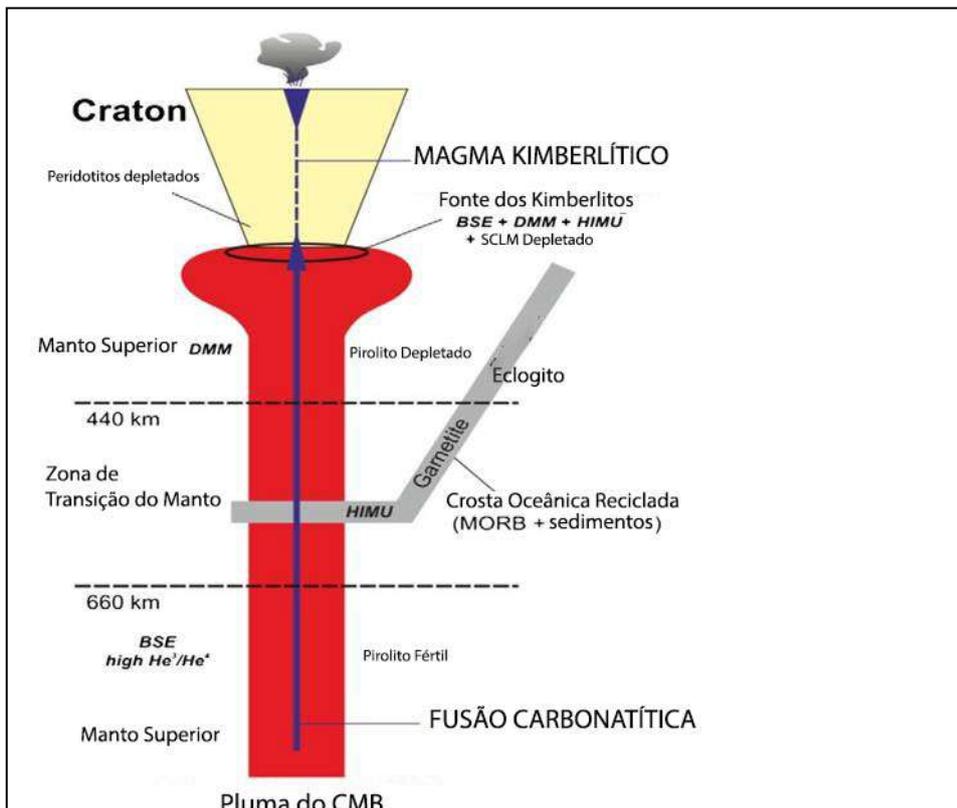


Figura 6- Modelo de origem de kimberlitos tipo 1, onde BSE, DMM e HIMU são reservatórios geoquímicos. Imagem tirada de Sharygin *et al.* (2015).

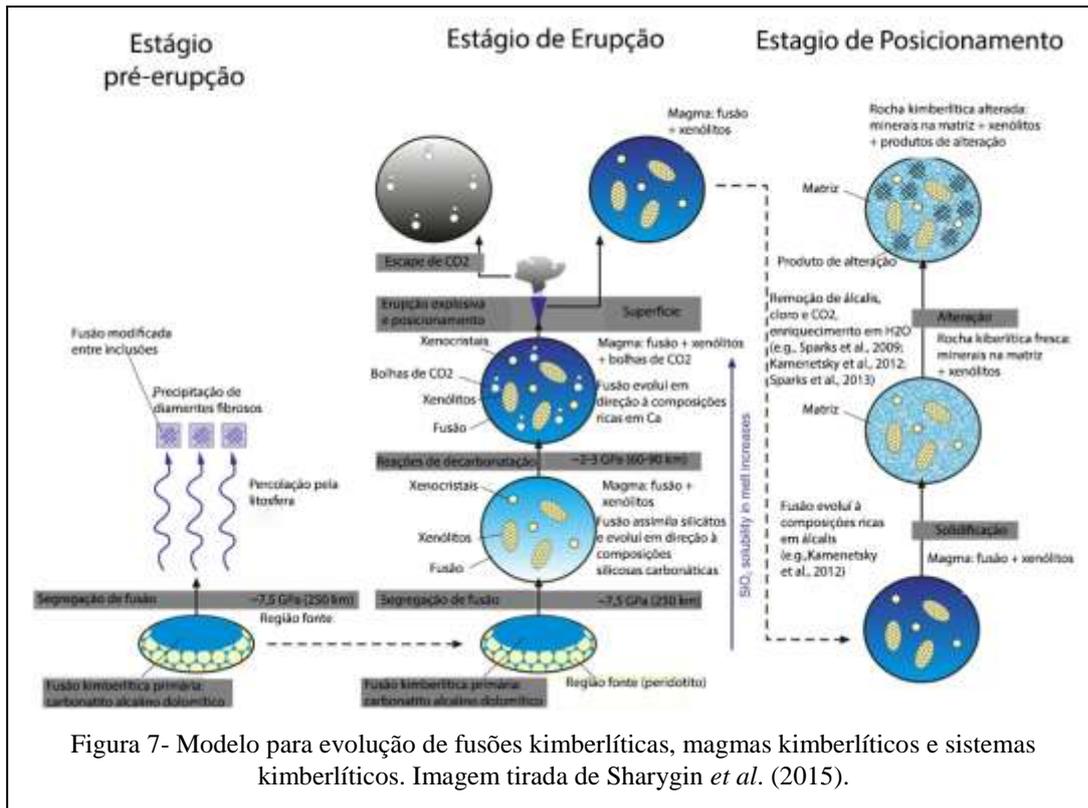


Figura 7- Modelo para evolução de fusões kimberlíticas, magmas kimberlíticos e sistemas kimberlíticos. Imagem tirada de Sharygin *et al.* (2015).

Portanto, considerando a complexidade na gênese e caracterização geoquímica dessas rochas, para este estudo foi considerado que o sistema alcalino nefelina-diopsídio-kalsilita em altas pressões e temperaturas, em condições de hidratação e enriquecimento em CO<sub>2</sub> poderia englobar composições de características kimberlíticas e lamproíticas em razão de que processos de imiscibilidade com CO<sub>2</sub> poderiam gerar composições carbonatíticas (CO<sub>2</sub> segregaria uma composição carbonatítica rica em cálcio e sódio através do particionamento geoquímico desses elementos para essa fusão por supostamente ser mais compatível para esses elementos do que o líquido silicático) que forçariam a evolução composicional de uma fusão silicática para características kimberlíticas. O processo também poderia evoluir a fusão para características lamproíticas, não necessariamente kimberlíticas, o que poderia ser usado para prever que composições poderiam ser usadas pra estabilizar fusões kimberlíticas e carbonatíticas imiscíveis propriamente.

### 3 METODOLOGIA

O desenvolvimento do trabalho foi realizado a partir de dados gerados via petrologia experimental, em uma rotina de trabalho que envolveu desde a confecção de diversos componentes necessários para os processamentos nas máquinas de alta pressão, como sua calibração, produção de amostras sintéticas de rocha, operação de equipamentos necessários nestas tarefas, o que é completado na análise e interpretação de dados gerados, utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS). Esta metodologia pode ser resumida em:

- a) Preparação de amostras sintéticas sinterizadas, de composições calculadas estequiometricamente a partir de carbonatos ( $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  e  $MgCO_3$ ), óxidos ( $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $TiO_2$ ) e hidróxido ( $Mg(OH)_2$ );
- b) Calibração de equipamentos e preparo de componentes de células de reação, execução de experimentos sob altas pressões e temperatura com composições formuladas objetivamente segundo literatura, preparadas a partir das amostras anteriormente mencionadas, usando uma prensa com capacidade de 1000 tonf e câmaras de perfil toroidal;
- c) Análise das fases geradas (cristais e vidro), através de MEV-EDS;
- d) Tratamento dos dados obtidos para comparação com literatura, interpretação e discussão desses dados.

Inicialmente foram obtidas composições finais que estavam dentro de um espectro composicional delimitado por minerais vértices (nefelina, kalssilita, diopsídio). Posteriormente, as composições finais produzidas equivalem a composições de rochas obtidas na literatura misturadas em diferentes proporções.

#### 3.1 Preparo da Célula de Reação e Seus Componentes

A realização de experimentos em altas pressões e temperaturas requer o acoplamento conveniente das amostras à prensa utilizada no processo. Isto é feito partindo da montagem de componentes com composições específicas de maneira ordenada, vistos na figura 8.

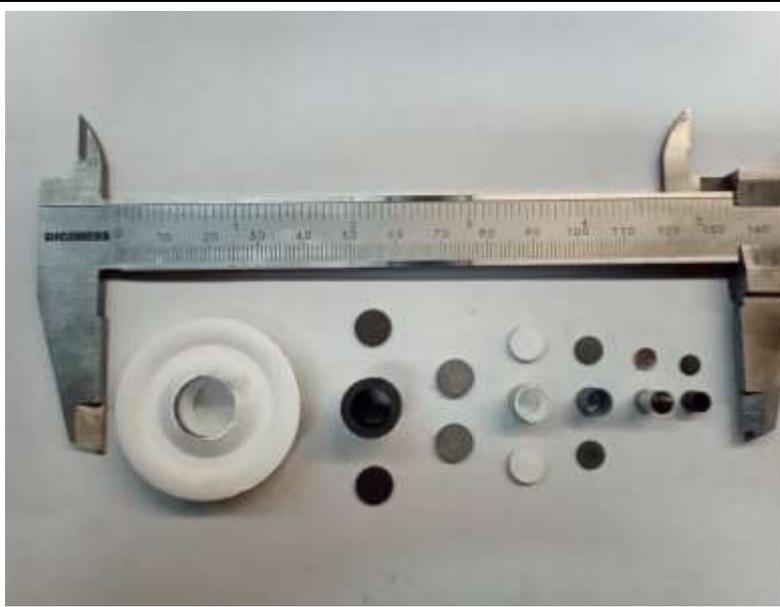


Figura 8- Imagem dos componentes da configuração para câmara toroidal. Da esquerda pra direita: Gaxeta de carbonato de cálcio, discos e cilindro de grafite, discos de pirofilita, discos e cilindro de h-BN, discos e cilindro de pirofilita, tampa e cápsula de platina, tampa e cápsula de grafite.

A figura 8 mostra os componentes da célula de reação, sendo sua ordem de montagem da direita pra esquerda:

- Cápsula de grafite: Recipiente onde é colocado a amostra a ser processada, seu uso é necessário em experimentos com ferro para que não exista perda do elemento, já que não tem capacidade de formar ligas nas faixas de temperatura e pressão dos experimentos realizados como cápsulas metálicas como a de platina. Também é usada para alcançar condições próximas de um *buffer* de fugacidade de oxigênio CCO (líquido supercrítico oxidante de carbono, Thompson & Kushiro, 1972);

- Cápsula de platina: A cápsula de platina tem um caráter inerte, funcionando como o selador do sistema, impedindo a perda de voláteis;

- Cilindro e discos de pirofilita: Permite um reforço para impedir a perda de voláteis do sistema, além de possuir baixa condutividade térmica, o que melhora a eficiência e homogeneidade da temperatura do material confinado, além de ter baixa compressibilidade, aumentando a eficiência para gerar altas pressões;

- Cilindro e discos de nitreto de boro hexagonal (h-BN): permite distribuição homogênea de temperatura e pressão, é um sólido macio que proporciona condições hidrostáticas, alta inércia química e boa condutividade térmica;

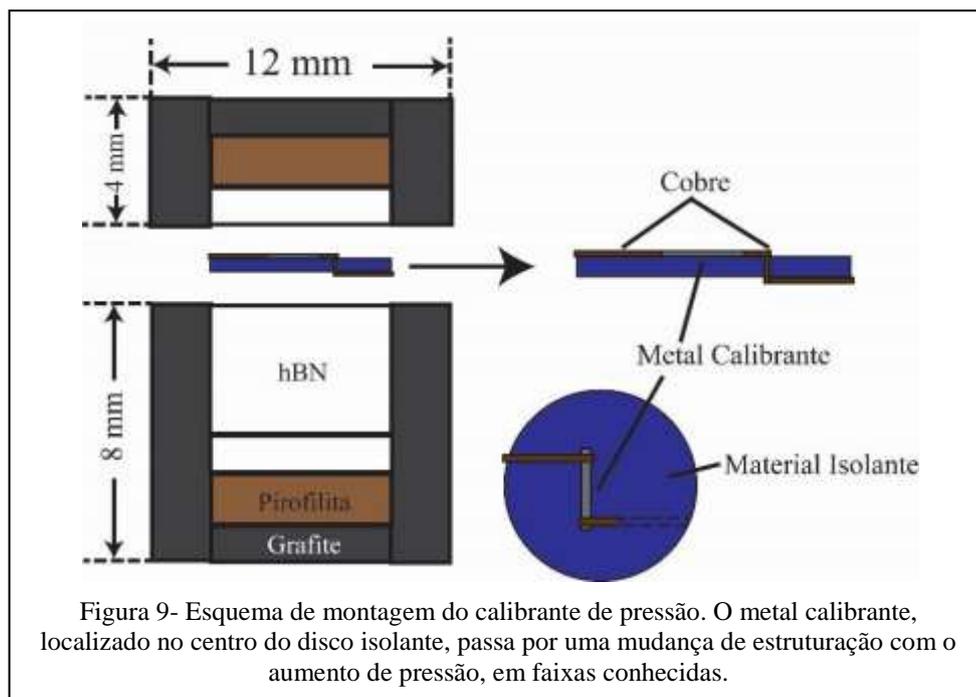
- Discos de pirofilita: Assim como os componentes menores, são usados para melhorar a eficiência e homogeneidade da temperatura do material, além da baixa compressibilidade auxiliar na geração de pressão.

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

- Gaxeta de carbonato de cálcio: As gaxetas são confeccionadas a partir de uma mistura de  $\text{CaCO}_3$  com 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , acrescido de 20% da massa total de álcool polivinil (PVA) (solução aquosa com concentração de 10%) e água.

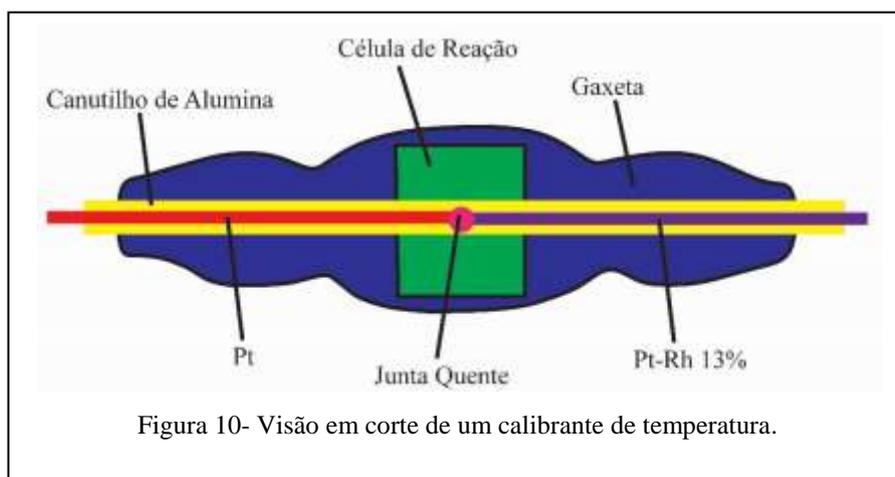
### 3.1.1 Calibração de Pressão

Cada lote de gaxetas produzido deve passar por uma calibração de pressão. São utilizados como calibrantes materiais que, com o aumento da pressão, sofrem mudanças de fase, em pressões definidas, que acarretam mudanças bruscas na resistividade elétrica. Os calibrantes utilizados são o itérbio (Yb), cuja mudança de fase ocorre em 4,0 GPa, e o bismuto (Bi), que possui duas transições de fase, em 2,5 e 7,7 GPa. A configuração da célula de processamento é essencialmente a mesma dos experimentos, porém, com o cilindro de grafite seccionado, onde o calibrante (Yb para 4 GPa, ou Bi para 2,5 e 7,7 GPa) é posicionado, e com um único cilindro de h-BN substituindo todo o conjunto posicionado entre as pirofilitas. A figura 9 ilustra o esquema de montagem do calibrante de pressão.



### 3.1.2 Calibração de Temperatura

A calibração de temperatura é idealmente realizada a cada três meses, e calibra a temperatura atuante na prensa utilizada nos processamentos. É montada uma célula de reação idêntica à das calibrações de pressão, porém trespassada por um tubete de alumina contendo o termopar calibrante (Pt - PtRh13%). A partir daí é feito um processamento no qual a temperatura é sistematicamente elevada, e os valores lidos no computador (tensão em milivolts) são comparados a valores tabelados padrão (correspondência mV x T°C). Com estes valores é elaborada uma curva de calibração de temperatura, que o computador usará nos próximos processamentos na conversão “potência fornecida x temperatura” na amostra. A figura 10 mostra o esquema para um calibrante de temperatura.



### 3.2 Confeção de Amostras

A etapa de preparo de amostras foi executada em colaboração com o LAPMA (IF-UFRGS). As amostras utilizadas nos experimentos são compostas por misturas sintéticas sinterizadas de composições estequiometricamente calculadas. Misturas sinterizadas são pós de misturas de óxidos que sofrem um processo de difusão após aquecimentos prolongados, fazendo com que os elementos de uma amostra em estado sinterizado sejam altamente reativos, fator que permite que em experimentos de curta duração reajam rapidamente, simulando processos que demorariam de milhares a milhões de anos para ocorrerem naturalmente. O material inicial dessas misturas são óxidos de potássio, sódio, cálcio e magnésio, obtidos através da decarbonatação (extração de CO<sub>2</sub>) de carbonatos contendo estes elementos (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>), além de óxidos de silício, alumínio, titânio e

ferro ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ) e hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Dois tipos de amostras foram confeccionados, os primeiros foram nomeados com códigos KV01 e KV02 (kalssilita referente ao diagrama com um vértice de kalssilita e V referente aos voláteis  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), quanto ao segundo tipo, o código da amostra desse tipo usado foi nomeada K-C-50/50 (K para kimberlito, C para carbonatito e os números representam a proporção de rocha na mistura).

As massas necessárias são calculadas convenientemente para cada mistura final desejada, onde existirá uma quantidade em peso que deverá ser decarbonatada e outra que não (devido ao fato dos experimentos considerarem quantidades de carbono e água durante o processamento), essas são pesadas em balança analítica e moídas em gral de ágata com acetona para garantir homogeneização. É preparada uma porção de aproximadamente 1 g de material para cada mistura final, então é separado a quantidade que vai ser decarbonatada no forno em um cadinho de platina por 12 horas, depois pesado e homogeneizado novamente na acetona em um gral de ágata e então, homogeneizada (aquecida no forno por 24 horas), depois pesada, moída e misturada em gral de ágata com acetona para obter a mistura final homogeneizada da composição desejada.

O forno (observado na figura 11) utilizado para decarbonatação de materiais é da marca Carbolite, modelo BLF 18/3/3216P1, que possui controlador de temperatura PID com 8 rampas de aquecimento, volume interno da câmara de 3,4 L, temperatura máxima de  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  e temperatura máxima para operação contínua de  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ .



Figura 11- Forno da marca Carbolite, utilizado para decarbonatação.

A decarbonatação é uma importante etapa do procedimento. Nela uma temperatura inferior a de fusão é aplicada na mistura de reagentes, durante 12 horas. Dessa forma, ocorre liberação de  $\text{CO}_2$ , que é testada de duas formas: de forma imediata, são pingadas algumas gotas de  $\text{HCl}$  0,1% no pó (se não houver liberação de gás, não existe mais dióxido de carbono no pó); para confirmar a ausência do gás no composto, é realizada análise de carbono hidrogênio nitrogênio (CHN), no Instituto de Química da UFRGS. Esta análise fornece (com precisão de 0,03% peso) a quantidade de carbono contida numa determinada massa de amostra. As quantidades encontradas são muito inferiores a 0,1%, consideradas desprezíveis.

Outra importância do processo de decarbonatação é a “pré-mistura” dos elementos que compõe as misturas, pois se procura homogeneidade nas amostras iniciais dos experimentos, isso seria a homogeneização, apesar dela ocorrer durante a decarbonatação, é feito um segundo aquecimento no forno de 24 horas após um tratamento de homogeneização da amostra que perdeu o  $\text{CO}_2$ , porque nem sempre a mistura sofre homogeneização após decarbonatação e é preciso “estressar” esse processo de difusão para ter um composto reativo. A figura 12 mostra a difusão de elementos durante o processo de decarbonatação.

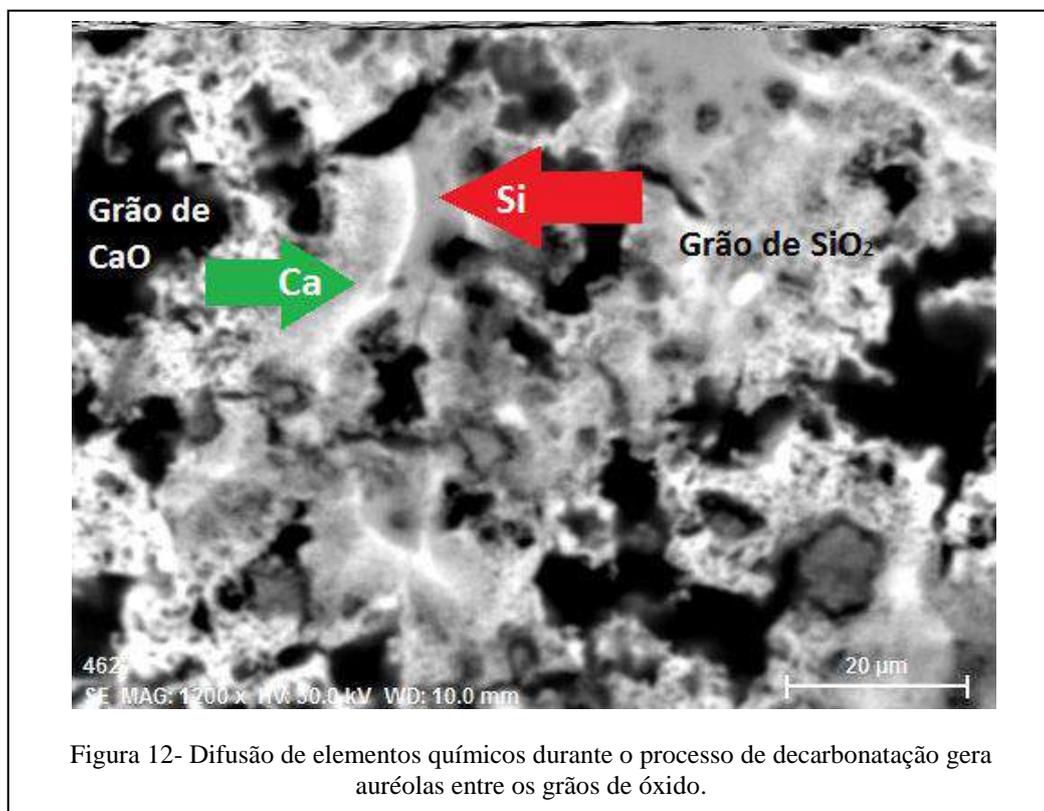


Figura 12- Difusão de elementos químicos durante o processo de decarbonatação gera auréolas entre os grãos de óxido.

### 3.2.1 Composições das Amostras Finais

Inicialmente as composições das amostras dos experimentos foram preparadas a partir das misturas de óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e carbonatos ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ) para obter composições minerais referentes a nefelina ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), kalsilita ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) e diopsídio ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) e recalculadas para peso molar (compatíveis com os vértices do diagrama ternário do sistema utilizado para testar o objetivo).

Os componentes foram pesados de acordo com as quantidades necessárias para cada mistura de amostra (composição situada dentro do espectro do diagrama), as composições iniciais das amostras KV01 e KV02 foram, respectivamente: 35,48% kalsilita, 44,83% nefelina e 19,70% de diopsídio; 5% kalsilita, 5% nefelina e 90% de diopsídio. Esses valores foram então recalculados considerando quantidades de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  na amostra final que foram adicionados.

Após, foram homogeneizados em gral de ágata com acetona e então secos, para então serem estocados em uma estufa antes de serem processados, com isso, a adição de  $\text{H}_2\text{O}$  no sistema para esses experimentos foi realizada logo antes do fechamento da cápsula com a amostra, essa amostra é pesada antes para calcular a quantidade de água a ser colocada segundo sua massa, o que é feito através de uma seringa milimétrica, procedimento tinha o objetivo de supersaturar o sistema em voláteis.

Posteriormente, as composições das amostras para experimento passaram da mistura de composições minerais referentes ao diagrama de fases, para mistura de composições de rochas referentes a exemplos da literatura (proporções de carbonatito e kimberlito), que seguiram o mesmo processo metodológico, porém agora as amostras finais tornam-se “rochas” e as amostras dos experimentos combinações de proporções dessas rochas (ao invés de combinação das composições minerais citadas), além de que houve a adição de compostos novos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) para adequar a composição dessas rochas (o hidróxido substituiu o processo de injeção de água por seringa, já que a supersaturação em  $\text{H}_2\text{O}$  não era necessária), as composições da mistura de rochas da amostra K-C-50/50 tiveram como base dados de rocha dos artigos de Keller & Zaitsev (2012), Soltys *et al.* (2018).

Posteriormente, houve também a adição de olivina natural (na forma de grãos minerais separados e esmagados) de xenólitos coletados pelo grupo de pesquisa que foram estudados em Jalowitzki *et al.* (2008), estes grãos foram adicionados a composição sintética final a ser processada para servirem como composições minerais estáveis do manto, essas olivinas foram colocadas como camadas entre a mistura sintética para forçar a cristalização de olivina no

sistema. 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 heterogeneidade da amostra pode ocorrer devido a eventuais falhas na sua confecção, na hora do preenchimento das cápsulas e na injeção de água no sistema.

Tabela 1- Tabela de amostras iniciais.

<b>TABELA DE AMOSTRAS INICIAIS</b>												
<b>Código da amostra</b>	<b>% peso em óxidos</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>FeO</b>	<b>TiO<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Total</b>
<b>KV01</b>	-	<b>24,21</b>	<b>35,55</b>	<b>0,955</b>	<b>2,52</b>	<b>11,22</b>	<b>5,54</b>	-	-	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>99,99</b>
<b>KV02</b>	-	<b>42,95</b>	<b>5,08</b>	<b>13,40</b>	<b>18,65</b>	<b>1,13</b>	<b>0,803</b>	-	-	<b>10%</b>	<b>8%</b>	<b>100,009</b>
<b>K-C-50/50</b>	-	<b>13,36</b>	<b>0,62</b>	<b>14,24</b>	<b>18,10</b>	<b>4,78</b>	<b>18,25</b>	<b>4,78</b>	<b>0,72</b>	<b>1,27</b>	<b>23,99</b>	<b>100,09</b>

### 3.3 Selamento das Cápsulas

As cápsulas de grafite são confeccionadas com cerca de 4 mm de altura, 4 mm de diâmetro externo e 3 mm internos. A cápsula de platina tem 6 mm altura, 5 mm diâmetro externo e 4,5 mm interno. Esses valores são ajustados considerando que uma cápsula vai dentro da outra e devem ficar com dimensões próximas. As duas cápsulas podem ser vistas na figura 13.

É preciso ajustar a altura da cápsula de platina (ela não vem pronta na mesma altura da cápsula de grafite), para isso, coloca-se um tarugo de grafite na cápsula de platina e então a cápsula é cortada na altura necessária para ficar justa com a cápsula de grafite que irá dentro (o tarugo impede a deformação da cápsula durante o corte) geralmente uma diferença de 0,1-0,2 mm na altura (a cápsula de platina fica um pouco maior para garantir que durante a

soldagem da tampa de platina o grafite não seja afetado). Após isso, a amostra é colocada, a cápsula de grafite é fechada e colocada dentro da cápsula de platina, que então tem sua tampa soldada na cápsula para ser selada.



Figura 13- Cápsulas e tampas de platina e grafite.

### 3.4 Processamento

Uma vez que as cápsulas de platina estejam prontas para serem utilizadas nos processamentos (com amostra, seladas), é montada a célula de pressão isostática. A prensa hidráulica (figura 15) utilizada nos experimentos possui capacidade de até 1000 tonf, com sistema de refrigeração à água para minimizar o aquecimento dos pistões nos experimentos com aumento de temperatura. É acoplada a ela um sistema de câmaras toroidais (figura 16) constituídas de anéis concêntricos de aço e núcleo de carbeto de tungstênio. A passagem de corrente elétrica (convertida em calor) é feita com o auxílio de anéis de cobre que envolvem as câmaras. O perfil toroidal direciona a força aplicada pela prensa de forma mais homogênea até a amostra, convertendo-a em pressão, e permitindo a utilização de volumes maiores de amostra em relação a outros modelos de câmaras. O monitoramento da temperatura e pressão se dá por computador e por equipamentos eletrônicos acoplados à prensa, bem como dispositivos medidores de tensão e corrente elétrica. A figura 14 ilustra as relações físico-químicas dos ambientes estudados e a capacidade de diferentes tipos de prensas de atingi-los.

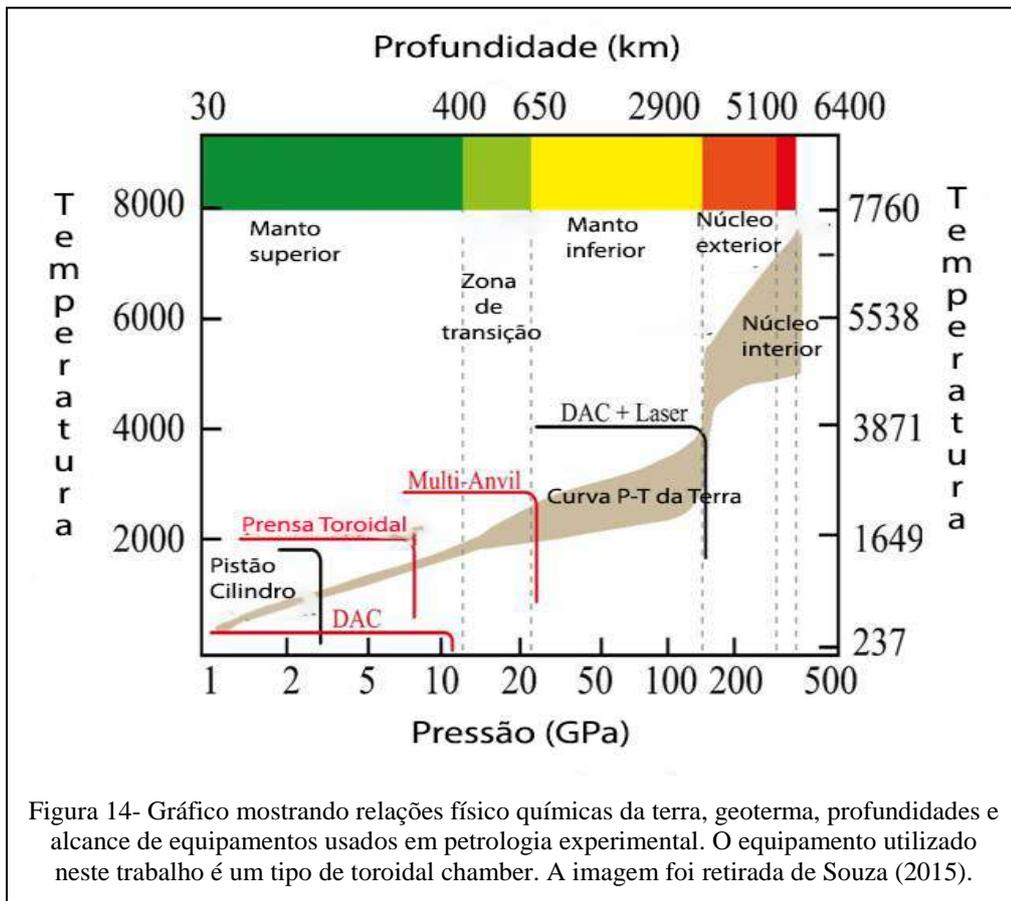


Figura 14- Gráfico mostrando relações físico químicas da terra, geoterma, profundidades e alcance de equipamentos usados em petrologia experimental. O equipamento utilizado neste trabalho é um tipo de toroidal chamber. A imagem foi retirada de Souza (2015).



Figura 15- Imagem da prensa hidráulica usada nos experimentos. Nas estantes à direita ficam os controladores de pressão e temperatura, bem como o sistema de aquisição de dados.



Figura 16- Bigornas onde são colocadas as gaxetas e estabelecem o perfil toroidal durante o processamento.

### 3.5 Técnicas Analíticas

Para que as amostras processadas possam ser analisadas, suas cápsulas devem ser abertas. Para este fim, são inicialmente embutidas em uma pastilha de resina epóxi. Depois disso, são serradas, onde uma das metades é novamente embutida em epóxi, polida e levada para análise. A figura 17 ilustra o processo de preparação da amostra para análise.



### 3.5.1 Microscópio Eletrônico de Varredura

Foi utilizado neste trabalho o microscópio eletrônico JEOL 6610-LV, do Laboratório de Geologia Isotópica do IGeo – UFRGS. O MEV é capaz de produzir imagens nítidas em grande aumento. O microscópio eletrônico utiliza um sistema EDS (energy dispersive scanning) usando um espectro de energia vs. intensidade do espectro, permitindo simultânea análise dos elementos de interesse. Embora mais rápido, o método permite menor resolução quanto às concentrações dos elementos obtidas se comparados a equipamentos como microsonda eletrônica (ROLLINSON, 1993).

Nesta técnica, 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 à deposição de uma película de carbono ou ouro), parte do feixe é refletido na forma de elétrons retroespalhados (*back scatter electrons*, 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. As amostras são metalizadas em carbono ou ouro para favorecer a reflexão de elétrons (película depositada), os experimentos foram analisados com metalização em ouro para melhor identificar composições com carbono.

Experimentos com fases sólidas (cristais) tiveram suas fases pré-definidas com base na %óxidos do EDS e comparados com tabelas de (DEER et al., 1992) disponíveis, além de referências específicas como McKie & Frankis (1977).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 2 sumariza os experimentos realizados neste trabalho. O código do experimento está dividido em VMT (Voláteis Manto Temático) e dois algarismos que representam sua ordem de processamento. Ao todo, foram realizados 8 experimentos, dos quais os experimentos 01, 02 foram descartados por problemas técnicos durante seu processamento. O experimento 05 apresentou grande gradiente térmico e segregação de fases, e também foi descartado. Os experimentos de VMT03 a VMT07 foram realizados com base em estudos anteriores, exemplos pertinentes já citados como Souza (2018) e Keller e Zaitsev (2012), esses experimentos foram realizados dentro de um intervalo composicional de magmas silicáticos subsaturados em sílica, alcalinos sódicos e potássicos (nefelíníticos, kalssilíticos, melilíticos), considerando que com a relação de fases num sistema específico, seria possível prever e produzir feições de imiscibilidade líquida e composições carbonatíticas, lamproíticas, kimberlíticas (não necessariamente dentro desse sistema composicional, mas ajudar a prever a partir dele quais as condições e composições para estabilizar as composições almejadas evoluindo a partir de sistema ricos em álcalis). Esses experimentos foram realizados apenas em cápsulas de platina, mais tarde no experimento VMT08, devido a presença de ferro do sistema, foi usada a configuração com cápsula de grafite dentro de platina. Cada experimento teve duração de 8 horas.

O experimento VMT08 tentou reproduzir faces de imiscibilidade líquida entre composições kimberlíticas e carbonatíticas em contato com olivina (representativa do manto), baseado em Kamenetsy & Yaxley (2015), que sugerem a origem de kimberlitos relacionados a magmas carbonatíticos.

Inicialmente, com posse dos dados de imageamento BSE e de composições EDS obtidas no MEV, foi possível distinguir as fases formadas em cada experimento, obter análises composicionais, além da análise de *bulk* (composição real aproximada da amostra colocada em experimento em peso de óxidos).

Primeiramente todas as análises foram feitas sem os dados de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, posteriormente foram realizados cálculos para tentar determinar quantidades aproximadas de CO<sub>2</sub> com base em dados de análise elementar no EDS, porém, não houve tempo de realizar esse tipo de análise em todos os experimentos. O cálculo baseia-se em estabelecer um valor de conversão derivado da razão de peso elementar pelo peso molecular em óxido e com isso, dividir a percentagem elementar dada pelo EDS por esse valor, para obter uma aproximação do valor em óxido, a fórmula é mostrado abaixo:

$$\text{Fator de Conversão} = \text{Peso Molecular}_{(\text{elemento})} / \text{Peso Molecular}_{(\text{óxido})}$$

$$\text{Peso em óxido estimado (wt\%)} = \% \text{ Elementar}_{(\text{EDS})} / \text{Fator de Conversão}$$

Esse cálculo não considera a disponibilidade de oxigênio pra suprir todos os elementos, portanto não é possível chegar ao valor exato e não fecha 100%, mas se comparado os valores calculados aproximados e os valores em óxidos do EDS dos experimentos, é uma boa aproximação para maioria dos óxidos. Por exemplo: Experimento VMT03 tem 53,185% de SiO<sub>2</sub> pelo EDS em óxidos, usando o método de cálculo, considerando quantidade elementar do VMT03, obteve-se o valor de 55,31%.

Depois de estimado todos os valores, incluindo o CO<sub>2</sub>, foi feito um recálculo para 100% para tentar estimar proporções reais aproximadas, já que o cálculo também não considera a existência de voláteis.

Cada resultado de experimento será discutido individualmente, com apresentação de tabelas, gráficos e imagens pertinentes. Depois, serão apresentados gráficos e tabelas dos dados em conjunto para auxiliar na discussão, a tabela 3 apresenta as composições de *bulk* dos experimentos. As figuras 38 e 39 servem para mostrar os experimentos dentro do sistema estudado, a tabela 10 visa comparar dados de experimentos com grandes quantidades de carbono com dados da literatura.

Tabela 2- Sumarização dos experimentos.

Código do experimento	VMT03	VMT04	VMT06	VMT7	VMT08
Fases cristalinas observadas	Cpx + Pho		Cpx	Cpx	Carbonato + Sperlentina+ Olv
Fase líquida gerada	Liq silicático sódico-potássico	Liq Silicático sódico-potássico + Liq Silico-carbonatítico	Liq silicático rico em carbono	Liq silicático rico em Carbono	Liq silicático subsaturado em sílica (características kimberlíticas)
Temperatura e Pressão	900 °C, 4 GPa	1100 °C, 4 GPa	900 °C, 4 GPa	1100 °C, 4 GPa	1300 °C, 4 GPa

Tabela 3 - Tabela de composições *bulk*.

COMPOSIÇÕES <i>BULK</i>					
Código do Experimento	VMT03 (KV01)	VMT04 (KV01)	VMT06 (KV02)	VMT07 (KV02)	VMT08 (K-C-50/50)
Pressão e temperatura	4 GPa, 900 °C	4 GPa, 1100 °C	4 GPa, 900 °C	4 GPa, 1100 °C	4 GPa, 1300 °C
% óxido	-	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	52,37	50,4	54,375	53,27	24,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,68	23,87	2,91	3,04	0,91
K <sub>2</sub> O	1,27	8,72	0,025	0,12	3,095
Na <sub>2</sub> O	6,5	5,65	0,525	0,58	20,36
MgO	5,63	4,42	16,635	15,98	23,755
CaO	9,6	6,94	25,28	26,68	20,25
TiO <sub>4</sub>	-	-	-	-	3,955
FeO	-	-	-	-	3,585
<b>Total</b>	<b>100,05</b>	<b>100,003</b>	<b>99,75</b>	<b>99,67</b>	<b>100</b>

Não foi possível quantificar a quantidade de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O para as composições de *bulk*, os dados apresentados são análises de EDS de quantificação de óxidos.

O experimento VMT03 foi realizado primeiramente com base no trabalho de Souza *et al.* (2018), reproduzindo o experimento Ka02 que tinha produzido um ponto pseudo eutético em um diagrama de fases nefelina-diopsídio-kalsilita, só que em temperaturas menores (900 °C) e com adição de voláteis em supersaturação.

Neste experimento supersaturado em voláteis, com base em dados de MEV-EDS, três fases foram geradas, duas fases cristalinas, clinopiroxênio cálcio-sódico (solução sólida de onfacita e diopsídio) enriquecido em alumínio, a mica potássico-magnésiana flogopita e um líquido silicático rico em CO<sub>2</sub>. Essas fases podem ser observadas nas figuras 18, 19 e 20. A composição do líquido foi determinada via análises do EDS e cálculos, duas composições podem ser observadas na tabela 3, são as composições baseadas na quantificação em óxidos do EDS e em quantificação elementar no EDS e recálculo para óxidos, tentando obter um valor aproximado do CO<sub>2</sub>. As micas apresentam conteúdo de sílica de 41 a 45% em peso, K<sub>2</sub>O 9 a 10% em peso, com maior variação em quantidades de MgO de 14 até 22% em peso, além de correlação negativa de MgO e SiO<sub>2</sub>. Os clinopiroxênios apresentam quantidades de SiO<sub>2</sub> variando de 53-54% em peso, Na<sub>2</sub>O 6-8% em peso, CaO 8-13% em peso e MgO 3-8% em peso, além de possuir quantidades anômalas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (observadas na figura 23), provavelmente devido à contaminação durante a confecção das amostras. As composições médias do experimento estão sumarizados na tabela 4. As variações composicionais pertinentes são mostradas nas figuras 21 e 22.

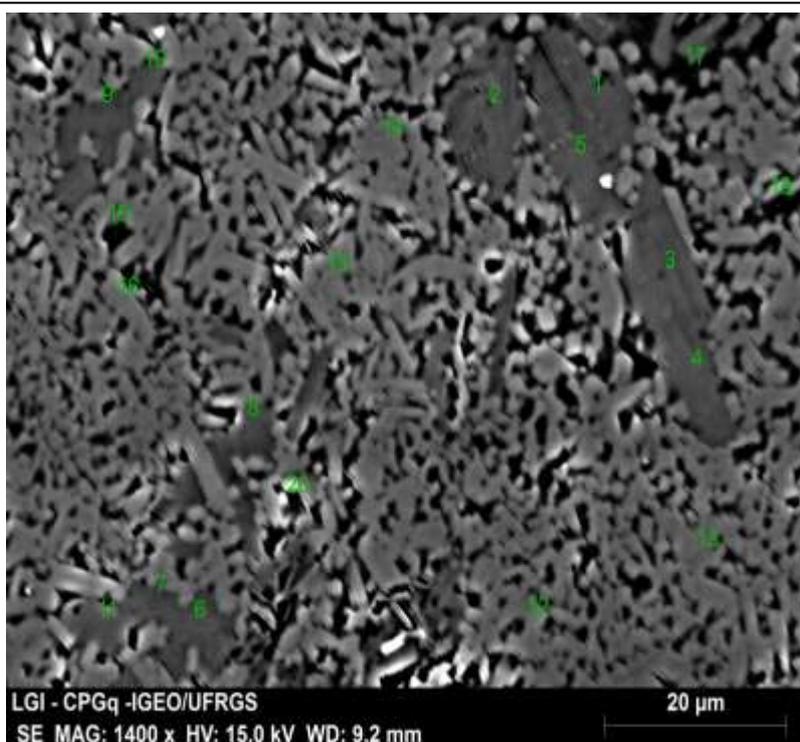


Figura 18- Pontos do EDS identificando fases cristalinas do experimento VMT03. Pontos 1 a 11 representam flogopitas e demais pontos são clinopiroxênios.

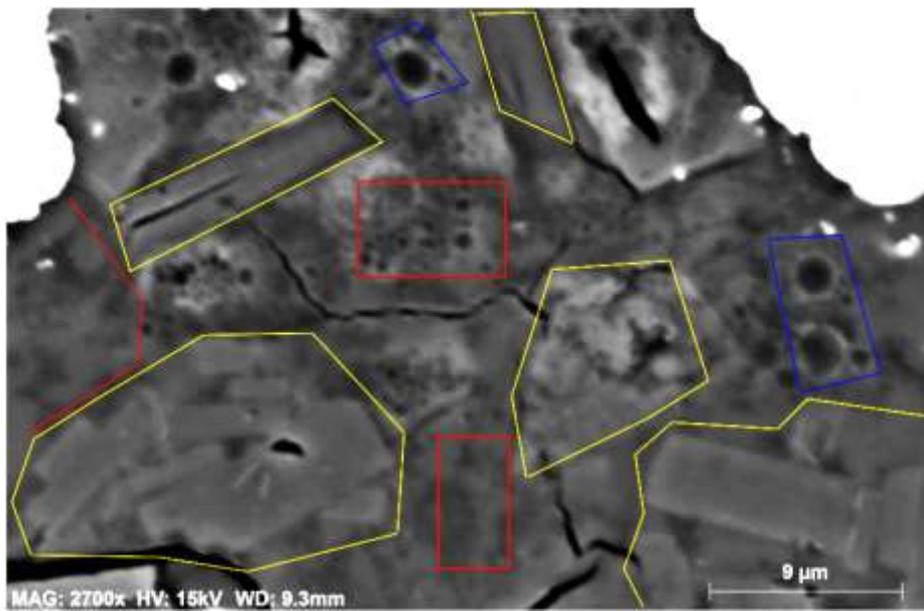


Figura 19- Imagem de MEV de região com flogopitas + fusão, VMT03. Polígonos amarelos separam as flogopitas na região, polígonos vermelhos as porções da fusão apresentando possível imiscibilidade líquida (não determinado), polígono azul destaca as possíveis bolhas indicando hidratação.

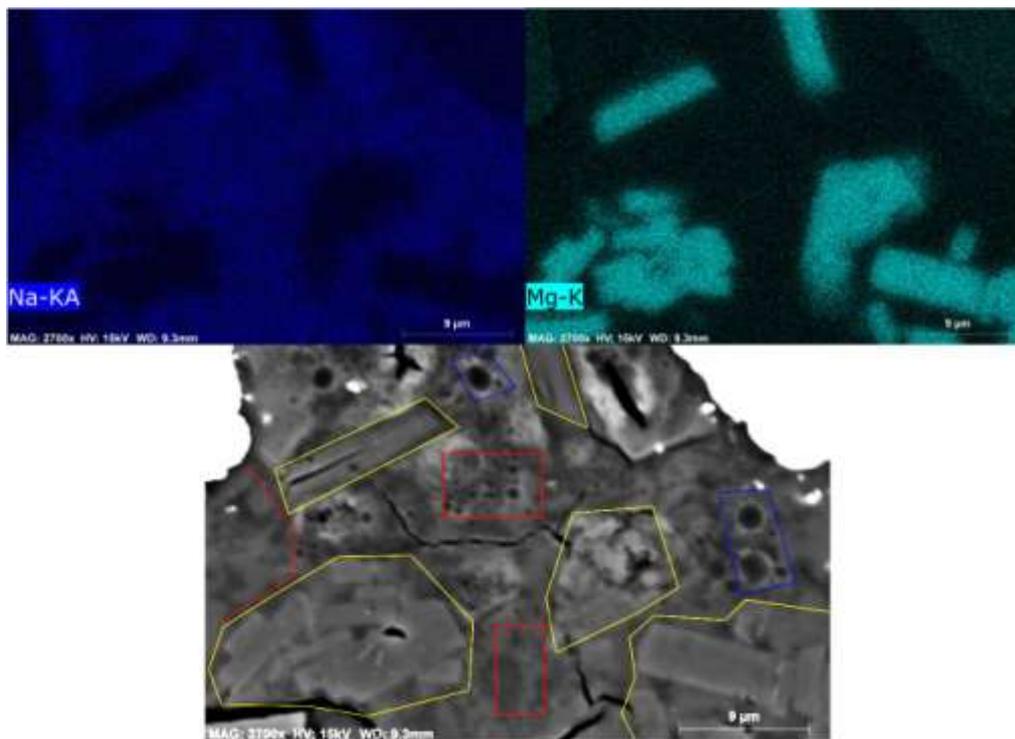


Figura 20- Imagem de comparação com a imagem acima e mapas elementares de sódio e magnésio no EDS. O mapa do sódio mostra enriquecimento nas regiões de fusão. O mapa de Mg delimita bem os cristais de flogopita.

Composições de Fases VMT03 (%óxidos)				
Elementos	Composição flogopita	Composição clinopiroxênio	Composição fusão	Composição Fusão Recalculada
SiO <sub>2</sub>	43,59	54,53	53,18	47,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,44	20,2	27,11	25,21
K <sub>2</sub> O	10,27	0,52	11,37	10,68
Na <sub>2</sub> O	0,55	7,81	6	5,96
CaO	0,27	11,12	1,46	1,33
MgO	20,88	5,83	0,86	0,2
CO <sub>2</sub>	-	-	-	9,08
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100,01</b>	<b>99,98</b>	<b>100,004</b>

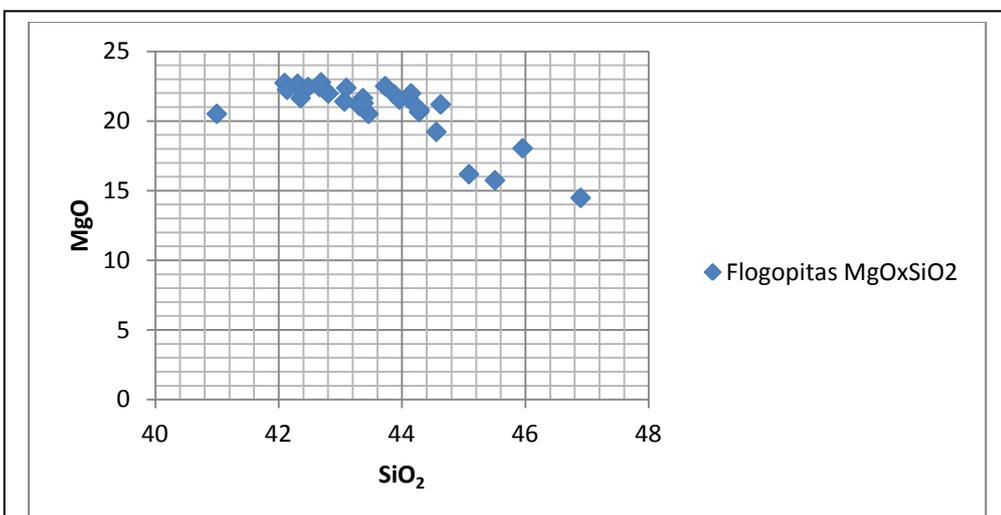


Figura 21- Gráfico de dispersão mostrando distribuição composicional da flogopita por MgOxSiO<sub>2</sub>.

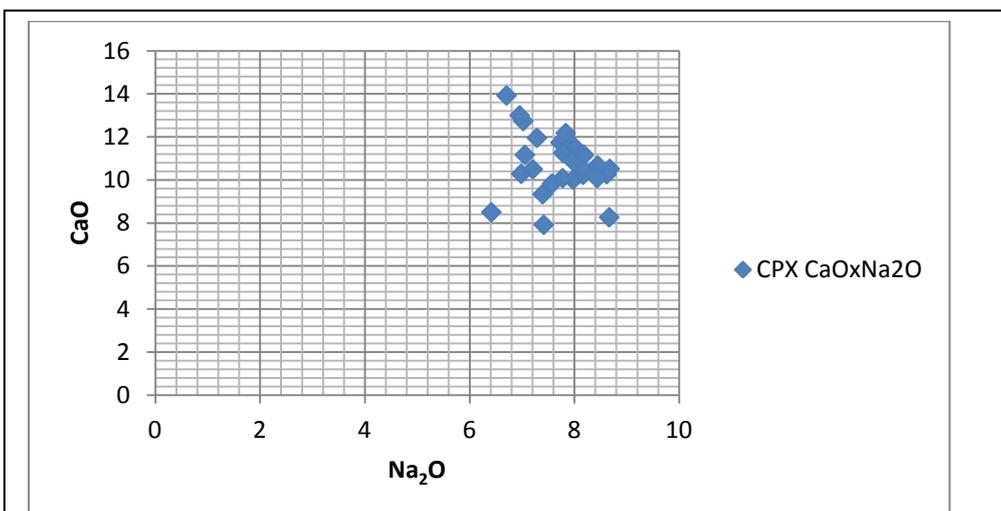


Figura 22- Gráfico de distribuição CaOxNa<sub>2</sub>O nos clinopiroxênios mostrando variação na solução sólida.

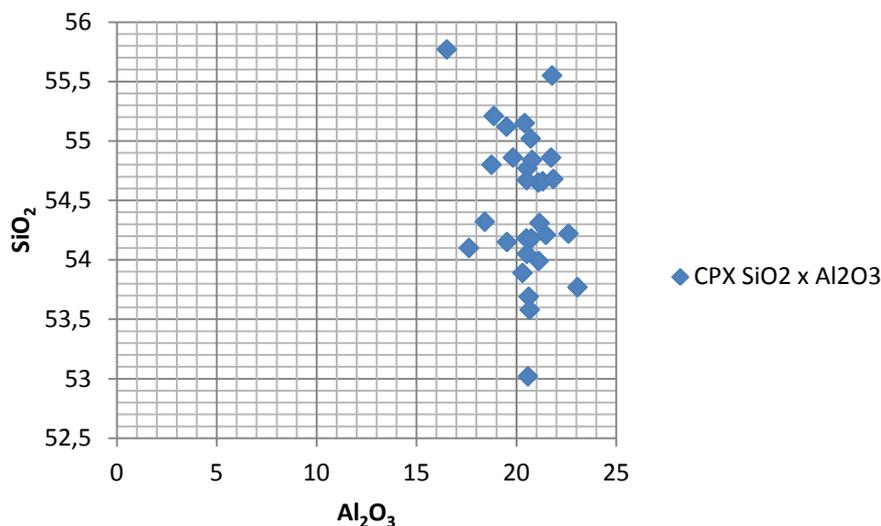


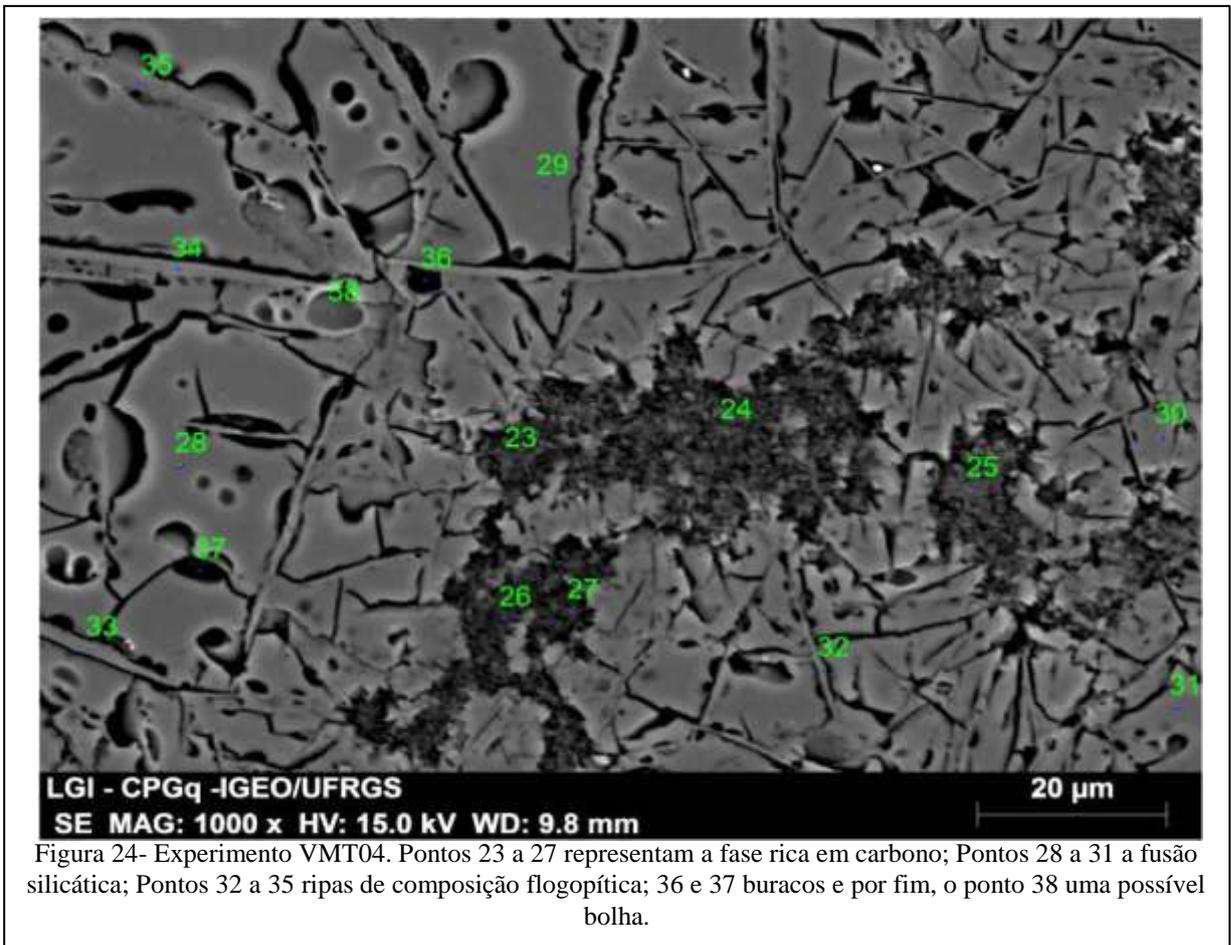
Figura 23- Gráfico  $\text{SiO}_2$  x  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos clinopiroxênios. O gráfico indica possível contaminação de alumínio.

#### 4.2 VMT04

O experimento VMT04 usou a mesma amostra inicial do VMT03, colocado em temperaturas maiores ( $1100^\circ\text{C}$ ), com o objetivo de produzir uma quantidade maior de fase líquida, possibilitando observar melhor a existência de imiscibilidade, caso ocorra. Além da imiscibilidade, nesta temperatura, observa-se migração composicional do líquido gerado e possíveis mudanças de fases com o aumento de temperatura, prevendo que isso poderia levar ao aumento de sódio e cálcio no líquido pela desestabilização do piroxênio, cristalizar mais flogopita e forçar imiscibilidade (supondo que uma supersaturação nesses elementos poderia causar tanto precipitação de cristais quanto insolência de líquido) entre um líquido carbonático calco-sódico e um líquido silico-potássico,

Com base nos dados de MEV e EDS, o experimento VMT04 aparenta ter satisfeito às expectativas e gerado duas fases líquidas, uma rica em carbono e uma silicática alcalina. Minerais tipo *quench* (minerais de resfriamento brusco) de flogopita, cristalizaram, porém, como aparentou ser um vidro de textura de resfriamento rápido, foi considerada como parte do líquido silicático. A figura 23 é uma amplificação em detalhe na região do líquido rico em carbono. Nesta figura, observa-se o líquido silicático (*Melt S*) com uma textura homogênea contendo os minerais aciculares de flogopita, e o líquido enriquecido com carbono (*Melt C*) e o círculo azul destacando uma região representativa de regiões com possível feição de imiscibilidade aparecendo no experimento. A tabela 4 consta a quantificação de análises do MEV-EDS em óxidos, bem como quantificação elementar recalculada para aproximar a quantidade de  $\text{CO}_2$  na fusão. A figura 24 apresenta a distribuição da relação Si x C nas análises feitas nos líquidos ricos em carbono. O recálculo para aproximar a quantidade de  $\text{CO}_2$

usou apenas dados de análise em área (portanto, não todos os pontos distribuídos nas figuras) para diminuir o erro estatístico, porém, como mostrado nas imagens 23, possíveis eventos de imiscibilidade não completos podem ocorrer nas regiões ricas em carbono, o que pode afetar a análise do EDS para determinar a composição real dessa possível fusão. As análises que demonstram quantidades maiores de carbono (como os pontos 23 a 27 na imagem 24) foram pontuais e em pouca quantidade para serem usados para tentar estimar com exatidão a composição dessa fusão.



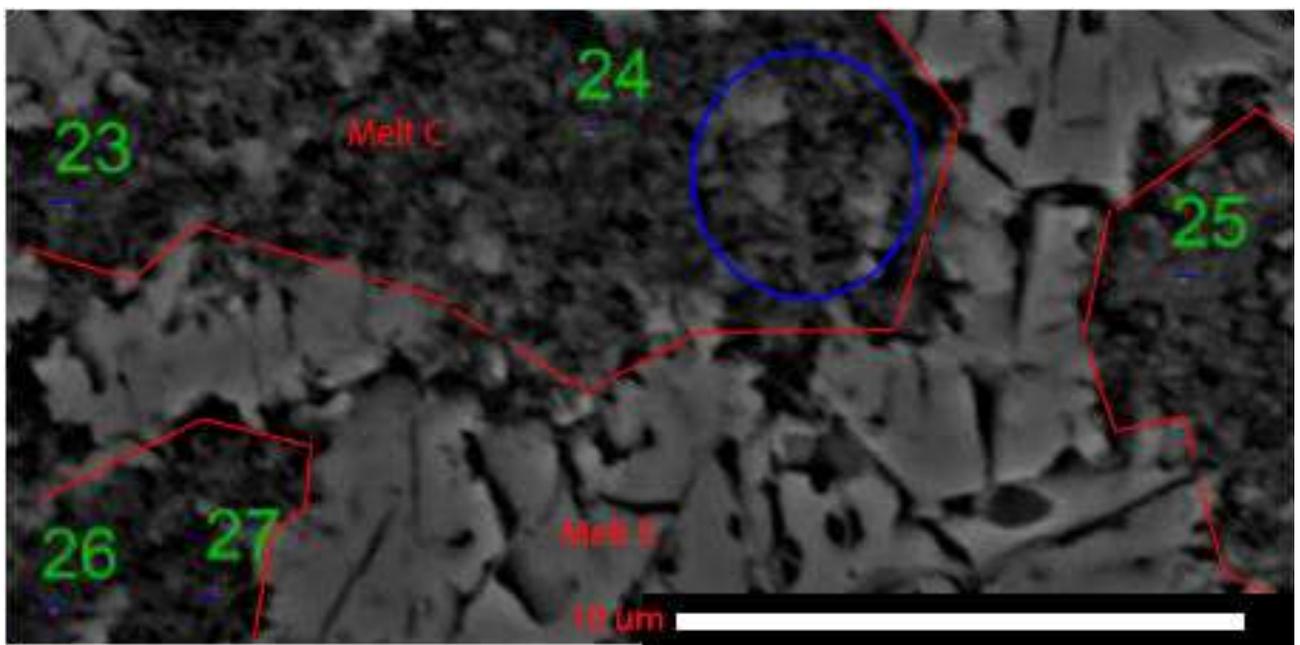
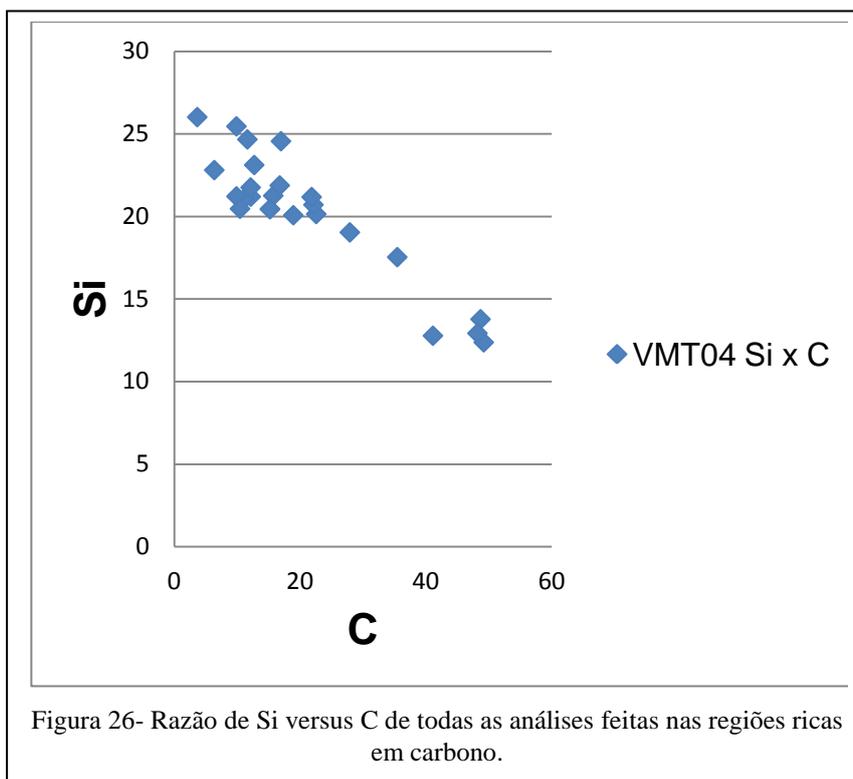


Figura 25- Imagem anterior em zoom destacando o tiro dos pontos da região rica em carbono. *Melt C* é delimitado pelas linhas em vermelho e representa as características da possível fusão rica em carbono e *Melt S* o líquido silicático. O círculo em azul destaca possíveis feições de imiscibilidade.

Tabela 5- Composição de fases VMT04.

Composições de Fases VMT04 (%óxidos)			
Elementos	<i>Melt S</i>	<i>Melt C</i>	<i>Melt C</i> recalculado
SiO <sub>2</sub>	50,73	50,56	33,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,11	23,81	15,76
K <sub>2</sub> O	8,88	9,01	6,04
Na <sub>2</sub> O	5,075	6,88	4,98
CaO	7,42	4,43	2,65
MgO	3,77	5,23	3,52
CO <sub>2</sub>	-	-	33,51
Total	99,98	99,92	100,01



### 4.3 VMT06

O experimento VMT06 foi realizado supondo que poderia ser gerado um líquido rico em carbono em equilíbrio com minerais carbonáticos, o qual causaria a imiscibilidade de um líquido silicático rico em magnésio e potássio, que cristalizaria clinopiroxênio, flogopita e talvez olivina devido ao enriquecimento em magnésio.

Com base nos dados de MEV-EDS, o experimento VMT06 gerou três fases, uma fase cristalina de diopsídio, uma fase líquida silicática e uma fase em desequilíbrio com composição semelhante a dos clinopiroxênios. A fase em desequilíbrio tem a mesma composição dos clinopiroxênios, aparentemente, pela textura, algum evento de mudança brusca na temperatura de fusão ocasionou nessa feição (talvez perda de voláteis, já que a temperatura se manteve constante) ou não houve tempo para cristalizar essa porção em equilíbrio quando o experimento foi terminado. As composições médias e recalculadas podem ser vistas na tabela 5, a determinação da composição da fusão foi com base em dados de análises em área. Esse experimento aparenta ter ficado fora de equilíbrio e não houve tempo para repeti-lo. As figuras 27, 28 e 29 mostram o caráter do experimento em diversos aumentos. As figuras 30 e 31 ilustram variações composicionais na fusão (em relação ao carbono) e nos clinopiroxênios.

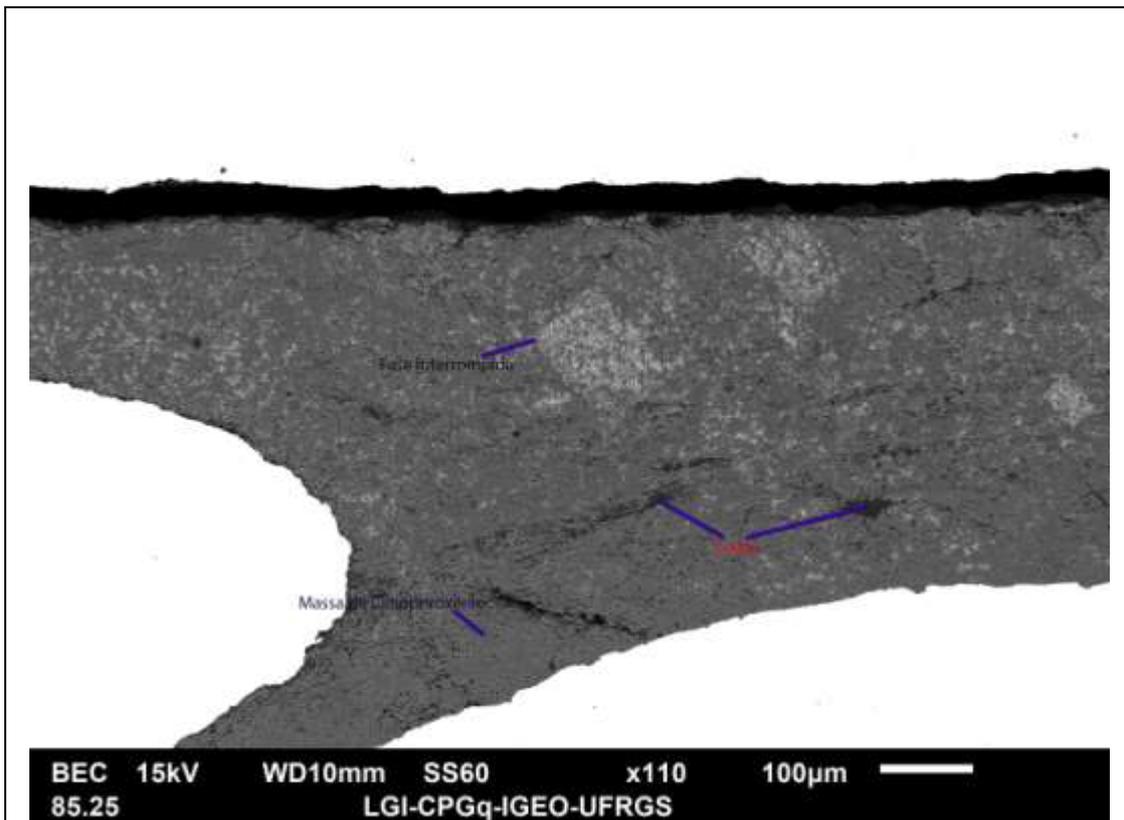


Figura 27- Imagem em 110x mostrando o caráter geral do experimento. Linhas indicam as fases geradas, descrevendo os diopsídios, a fusão e a fase em desequilíbrio.

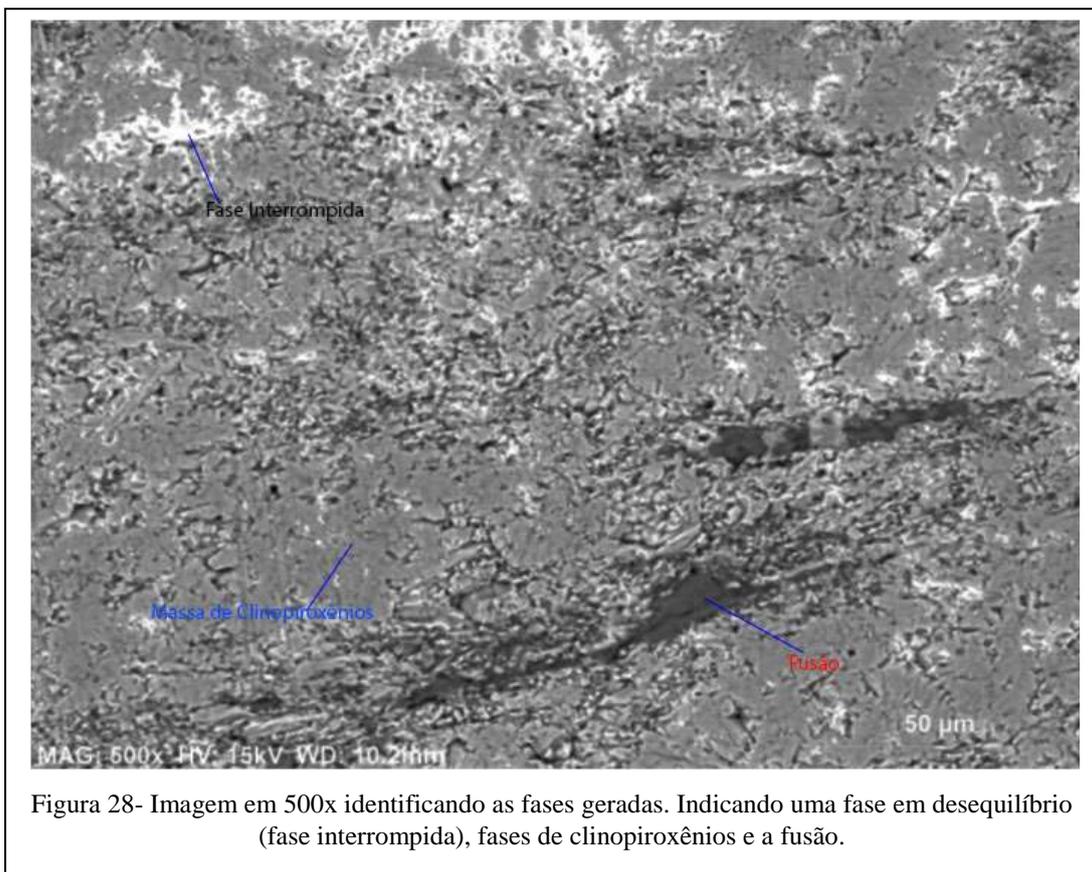


Figura 28- Imagem em 500x identificando as fases geradas. Indicando uma fase em desequilíbrio (fase interrompida), fases de clinopiroxênios e a fusão.

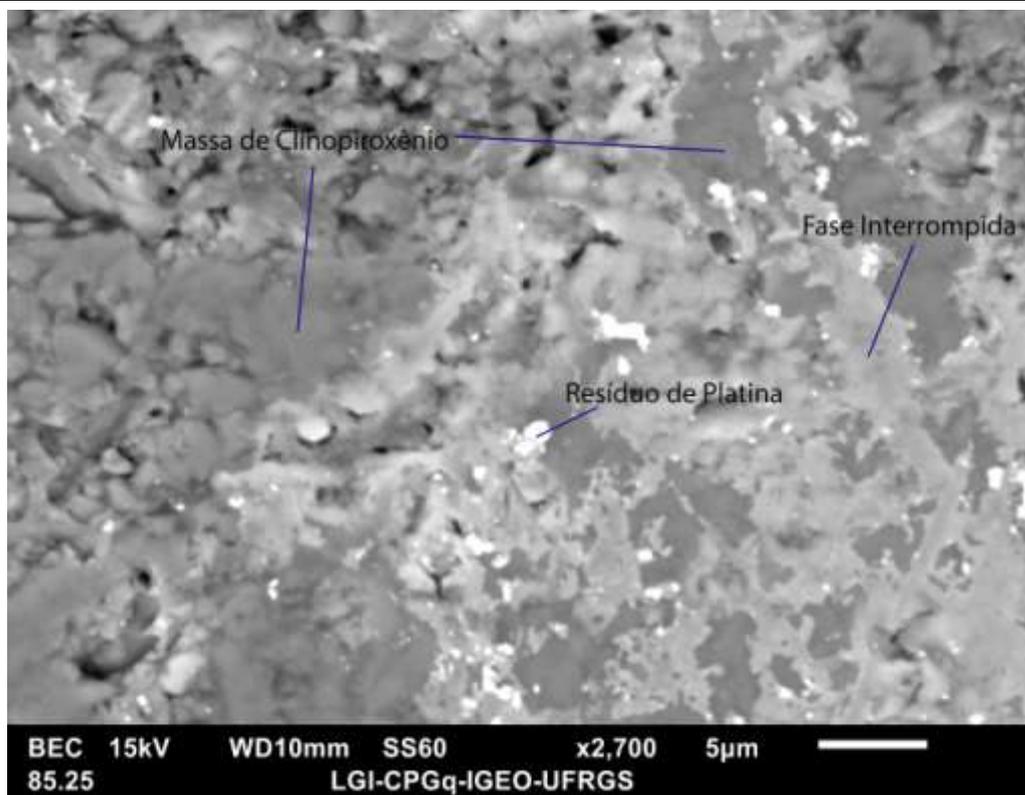
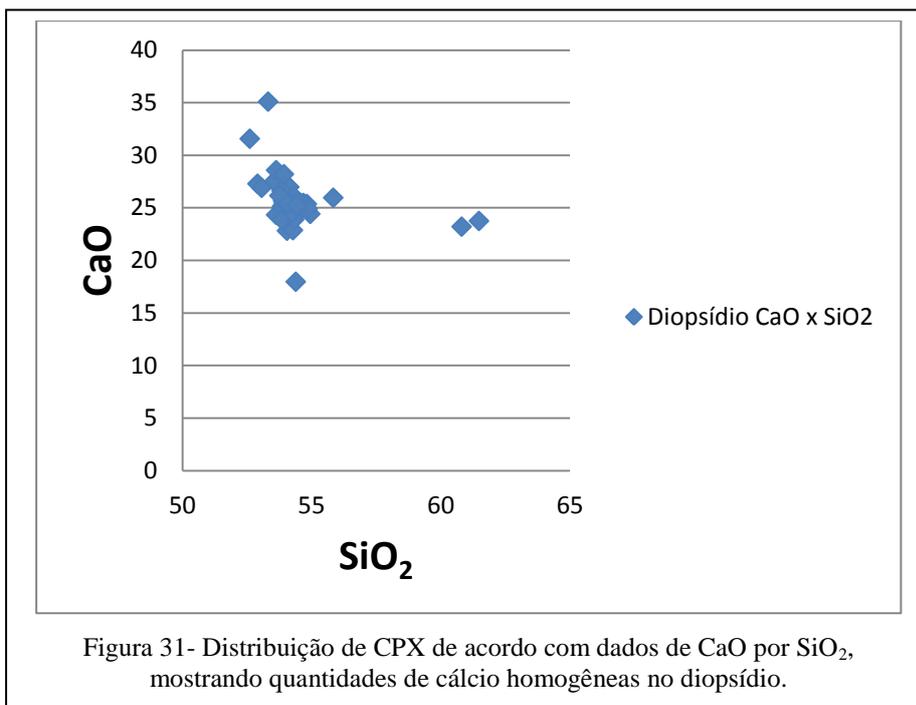
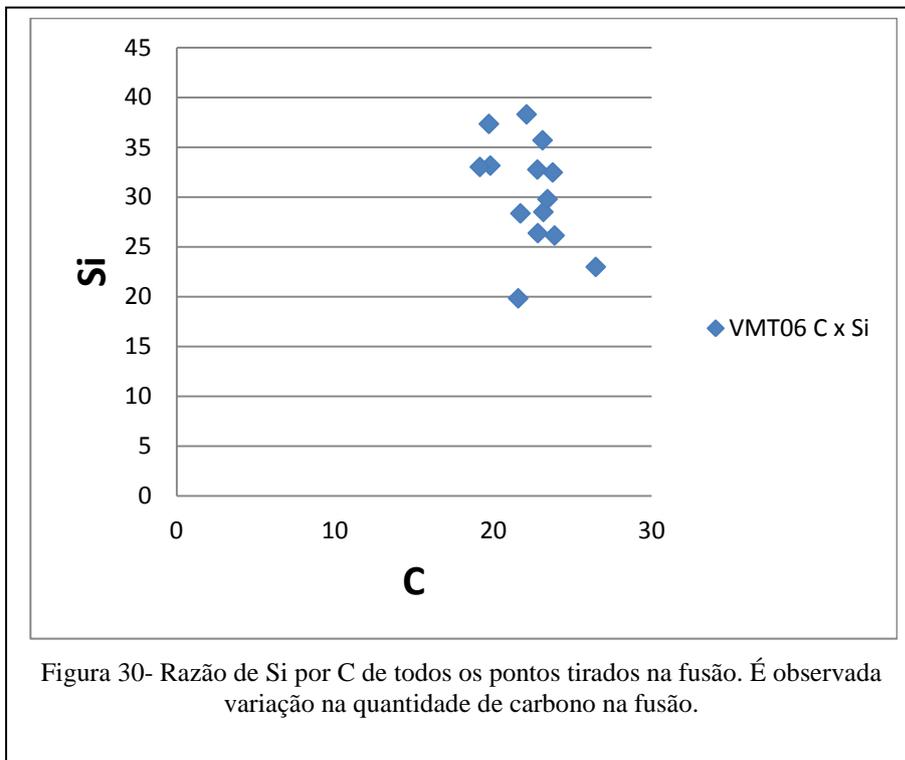


Figura 29- Imagem dividindo o que é clinopiroxênio da fase em desequilíbrio (fase interrompida). As fases tem a mesma composição química.

Tabela 6 - Composição de fases VMT06.

<b>Composição de Fases VMT06 (%Óxidos)</b>				
<b>Elementos</b>	<b>Diopsídio</b>	<b>Fase em Desequilíbrio</b>	<b>Composição da Fusão</b>	<b>Composição da Fusão Recalculada</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>54,41</b>	<b>55,03</b>	<b>58,76</b>	<b>24,21</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2,58</b>	<b>2,34</b>	<b>23,4</b>	<b>9,47</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,017</b>	<b>0,027</b>	<b>5,57</b>	<b>2,42</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,49</b>	<b>0,28</b>	<b>5,83</b>	<b>1,84</b>
<b>CaO</b>	<b>25,5</b>	<b>26,18</b>	<b>4,49</b>	<b>2,31</b>
<b>MgO</b>	<b>16,67</b>	<b>16,13</b>	<b>1,96</b>	<b>0,65</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>59,10</b>
<b>Total</b>	<b>99,67</b>	<b>99,99</b>	<b>100,01</b>	<b>100</b>



#### 4.4 VMT07

O experimento VMT07 foi repetição do experimento VMT06 em temperaturas maiores com o mesmo objetivo, supondo a produção maior de uma líquido que diferenciaria menos a medida em que processos de insolvença e cristalização fossem acontecendo.

Com base nos dados de EDS, o experimento produziu duas fases, uma fase cristalina de clinopiroxênio e uma fase líquida silicática, aparentemente com bastante carbono

dissolvido. Algumas análises realizadas apresentaram composições diferentes para algumas fases, porém, não houve tempo para analisar com cuidado e criar um arcabouço estatístico para tentar caracterizar esses desvios (determinar possíveis fases diferentes). Aparentemente essas fases se aproximam de composição de onfacitas enquanto que outras de carbonato de cálcio (apesar da análise ter dado uma pequena quantidade de sílica, supõe-se que devido ao tamanho da fase e do limite de detecção, o EDS capturou parte da composição silicosa em sua volta). Os dados como distribuições composicionais são vistos na figura 34, além de suas composições médias na tabela 6. Também não houve tempo de realizações de análises de elemento no EDS, portanto não foi possível recalculer para estimar  $\text{CO}_2$  na fusão ou no suposto carbonato. Nas figuras 32 e 33 as características do experimento são mostradas.

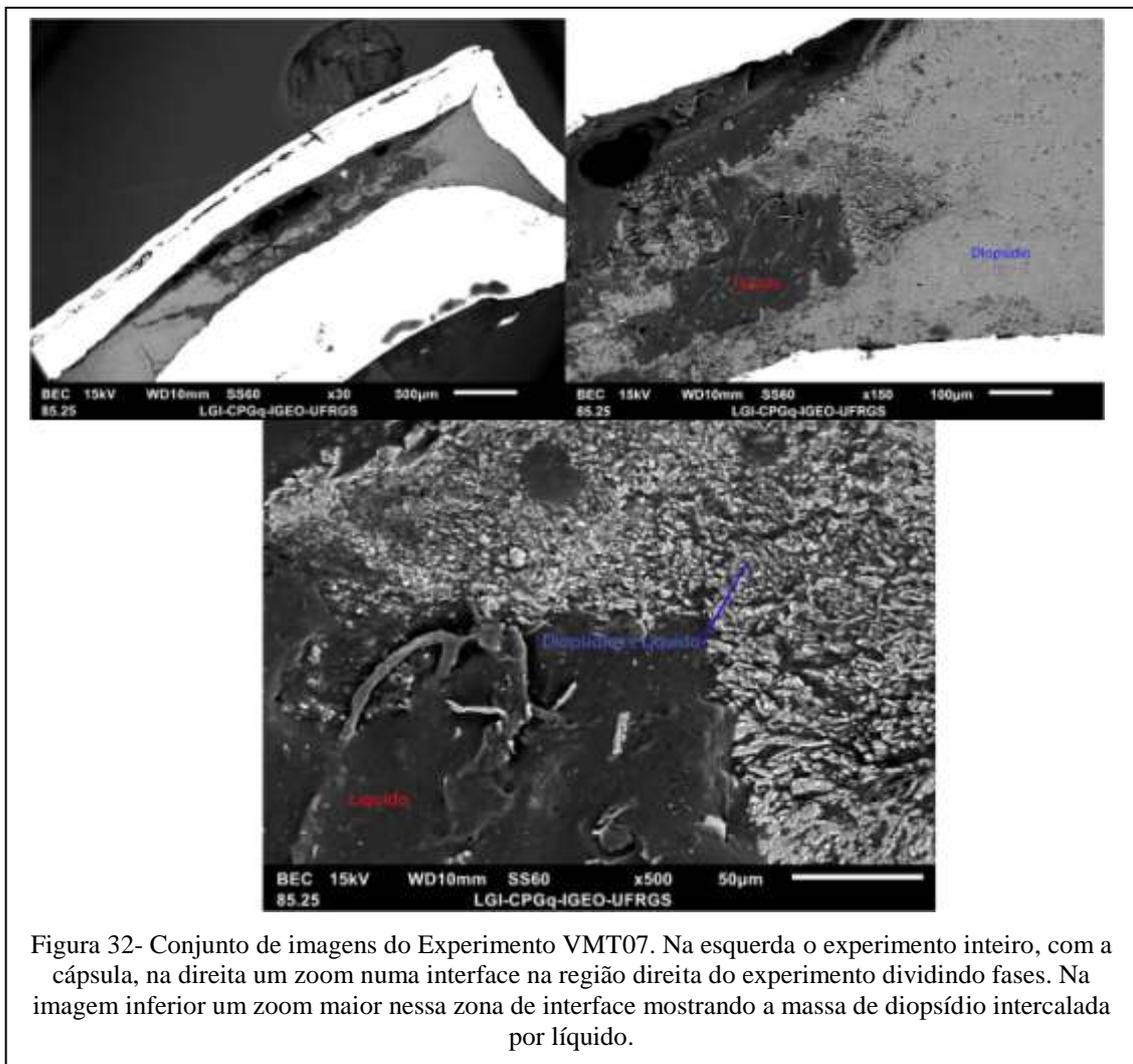


Figura 32- Conjunto de imagens do Experimento VMT07. Na esquerda o experimento inteiro, com a cápsula, na direita um zoom numa interface na região direita do experimento dividindo fases. Na imagem inferior um zoom maior nessa zona de interface mostrando a massa de diopsídico intercalada por líquido.

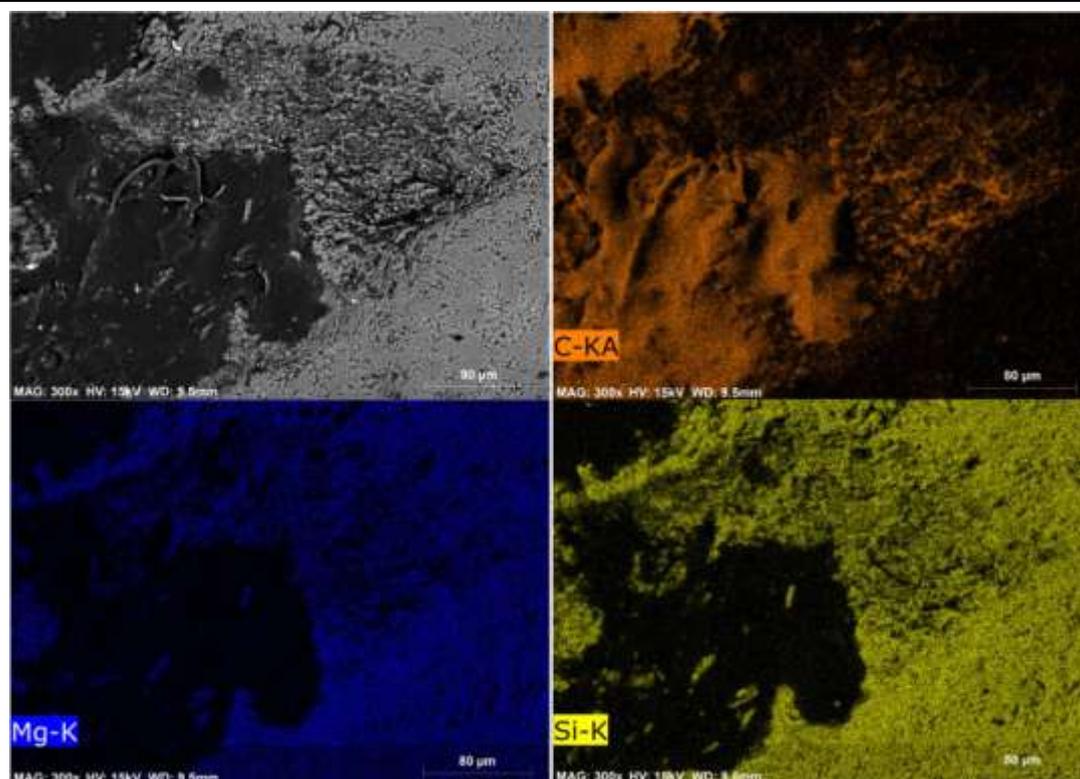


Figura 33- Imagens de mapeamento elemental diferenciando composições da fusão e cristais de diopsídio. O mapeamento mostra a fusão enriquecida em carbono, enquanto a sílica e magnésio estão enriquecidas nas fases sólidas (a massa de diopsídio).

Tabela 7 - Composição de fases VMT07.

<b>Composição de Fases VMT07 (%Óxidos)</b>				
<b>Elementos</b>	<b>diopsídio</b>	<b>Possível onfacita</b>	<b>Possível carbonato de cálcio</b>	<b>Composição da Fusão</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>53,88</b>	<b>49,35</b>	<b>14,3</b>	<b>45,06</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2,62</b>	<b>4,34</b>	<b>0,095</b>	<b>4,5</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,074</b>	<b>0,27</b>	<b>0,23</b>	<b>1,17</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,67</b>	<b>13,63</b>	<b>0,71</b>	<b>6,86</b>
<b>CaO</b>	<b>27,3</b>	<b>18,84</b>	<b>83,06</b>	<b>32,3</b>
<b>MgO</b>	<b>15,45</b>	<b>13,56</b>	<b>1,61</b>	<b>10,15</b>
<b>Total</b>	<b>99,994</b>	<b>99,99</b>	<b>100,005</b>	<b>100,04</b>

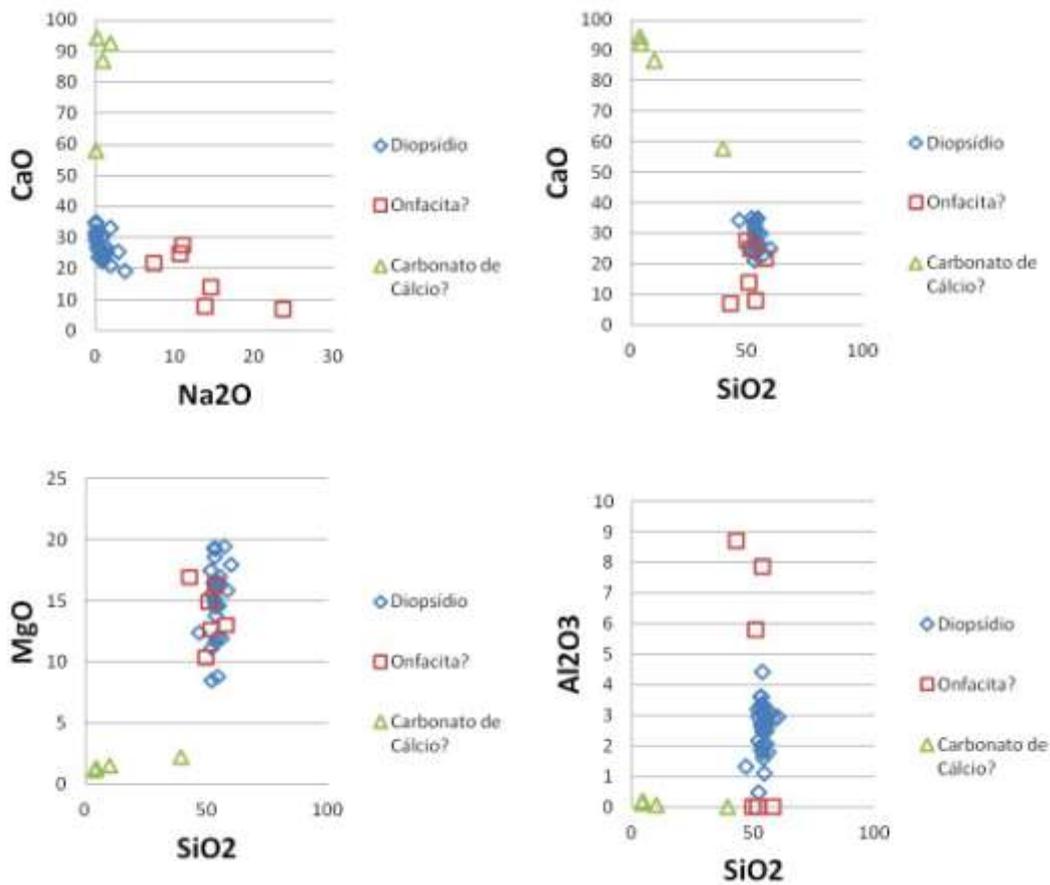


Figura 34- Gráficos das composições das fases cristalinas no experimento. A região de maior densidade se refere aos diopsídios (azul). Não houve tempo para analisar em quantidade significativa os desvios para caracteriza-los, mas as poucas análises aproximam composições de onfacita e carbonato de cálcio.

#### 4.5 VMT08

O experimento VMT08 foi realizado partindo da amostra K-C 50/50, prevendo que poderia observar imiscibilidade líquida nessa mistura de carbonatito e kimberlito, onde os componentes carbonatíticos iriam se separar dos componentes kimberlíticos devido a supersaturação em  $\text{CO}_2$  e grande quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$  (simplicadamente, o carbonatito se separaria do kimberlito em alta temperatura e pressão). Neste experimento, foram colocadas duas camadas de olivina com granulometria grossa para forçar a cristalização de uma paragênese mantélica com olivina.

Os dados de *bulk* se referem apenas à composição *bulk* do que derivou da mistura sintética, não contando as olivinas.

Com base nos dados de MEV-EDS, no experimento foi possível observar cinco fases distintas, olivina (referente a olivina colocada inicialmente), uma fase com composição parecida com Carlosturanita (figura 36), um tipo de serpentina referenciado originalmente em Compagnoni *et al.* (1985), uma fase mineral silicática em desequilíbrio, uma fase de líquido silicático e uma fase mineral possivelmente carbonática sódico-cálcicas. A fase mineral em

desequilíbrio tem uma composição que intercala com composições da fusão com qual tem contato, observa-se um início de fase cristalina, mas possivelmente não houve tempo de experimento para esse mineral crescer e se formar. Os cristais do possível carbonato aparentam ter uma composição similar à Nyerereita, mineral referenciado em McKie & Frankis (1977). As olivinas originais parecem ter reagido com o resto do experimento e formaram as supostas serpentinas (como pode ser visto nas figuras 35 e 36), mas em sua maioria se mantiveram relativamente estáveis em suas regiões de concentração e parecem ter controlado a cristalização dos silicatos por fornecer quantidades extras de magnésio para o sistema.

A figura 35 mostra a imagem do experimento em geral, bem como secções específicas com as diferentes fases minerais, enquanto a figura 36 destaca uma região onde os pedaços de olivina se transformaram em serpentina. Já a figura 37 apresenta os mapeamentos elementares do EDS comparando dados de sílica e carbono no experimento, enquanto que a figura 38 apresenta mapeamento elementar comparando quantidades de cálcio, sódio e potássio.

Na tabela 8 são sumarizadas as fases e suas composições, bem como a composição média do líquido mais a fase em desequilíbrio supondo que a fase instável pode ser considerada parte do melt. As correlações entre alguns óxidos são mostradas na figura 39.

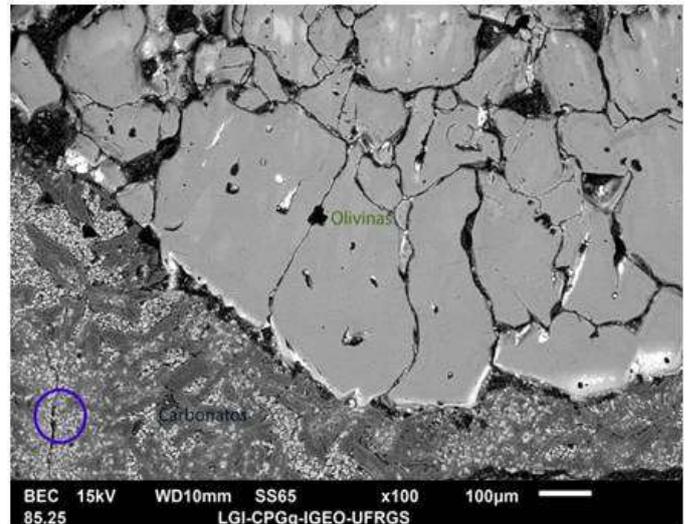
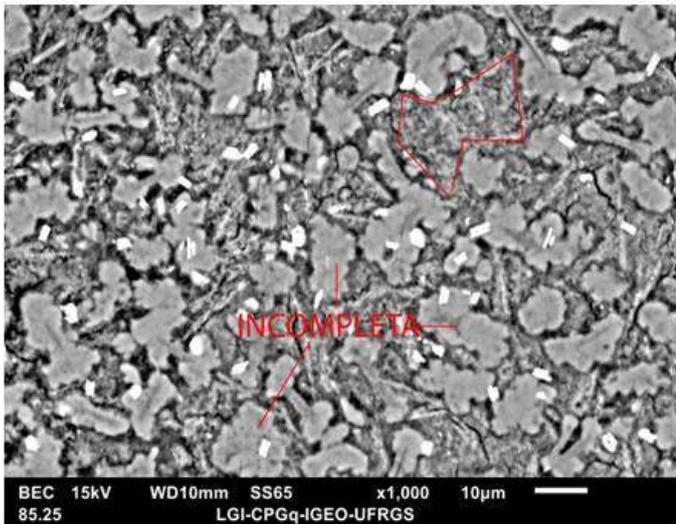
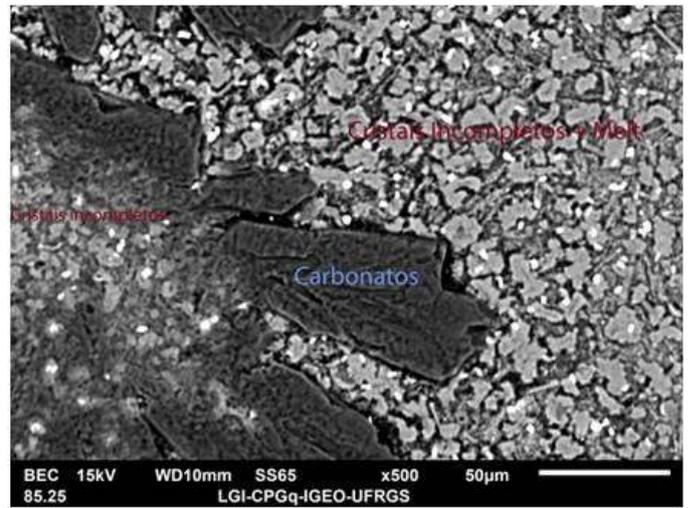
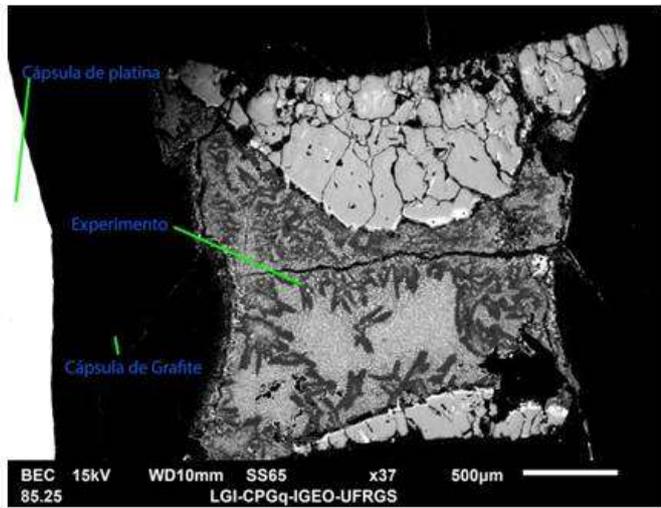


Figura 35- Conjunto de imagens do experimento VMT08. Na esquerda superior, imagem geral do experimento dentro da cápsula de grafite + platina; Na direita superior imagem das possíveis fases carbonáticas, dos supostos cristais incompletos e da fusão que os intercala; Na esquerda inferior a imagem em 1000x destacando região com os cristais incompletos e a fusão com polígono vermelho exemplificando sua posição; Na direita inferior a imagem de região de interface das olivinas originais (cujas bordas parecem ter começado uma reação de serpentinização) e o resto do experimento, o círculo azul indica a região dos cristais incompletos e do líquido.

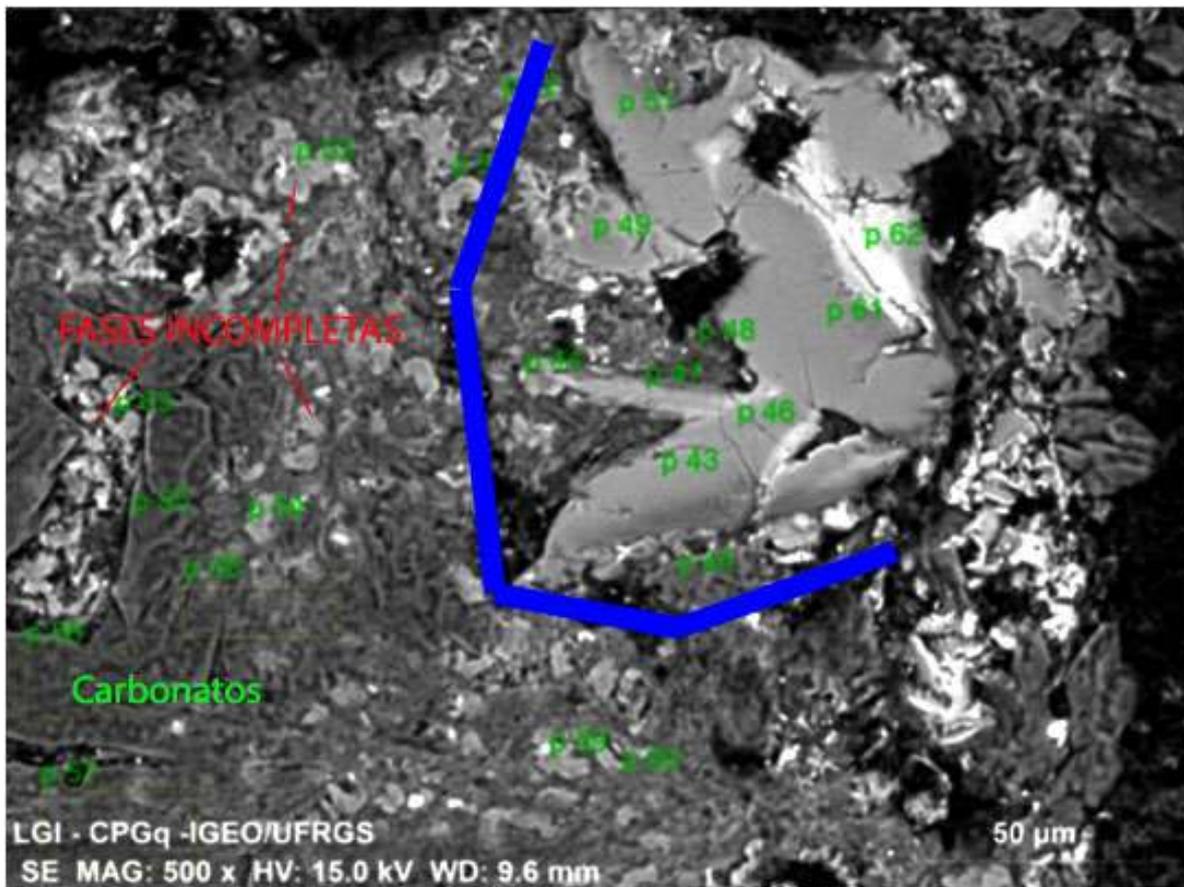


Figura 36- Imagem de uma das regiões do experimento onde é cristalizado a serpentina. Pontos 43, 44, 46, 47, 49, 51, 61 e 62 correspondem a Serpentina. Pontos 45, 48, 52, 55, 56, 57, 58, 60 ao carbonato. Pontos 50, 53, 54, 59 e 63 ao cristal incompleto. As linhas em azul separam os cristais de serpentina do resto do experimento.

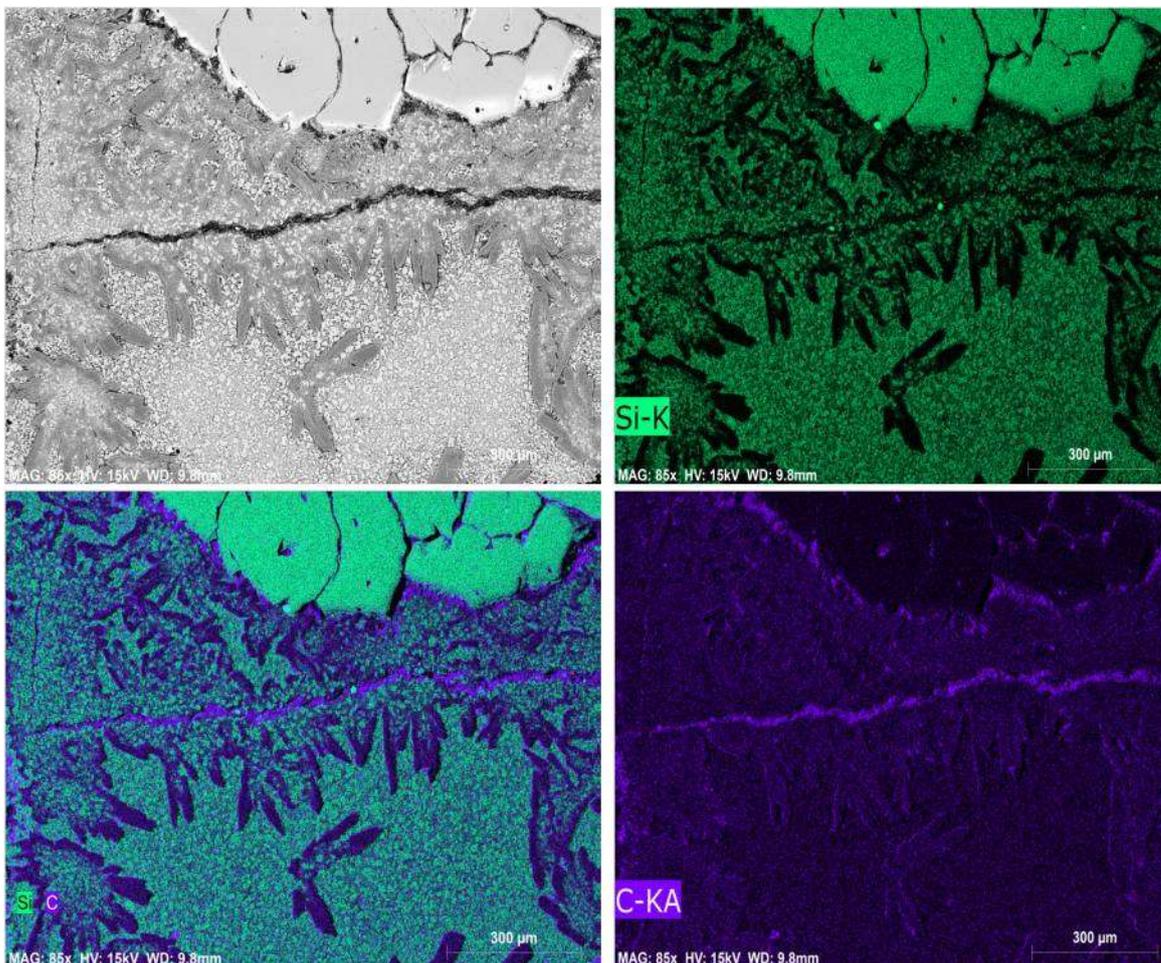


Figura 37- Imagens do mapeamento elemental do experimento no EDS destacando o carbono e o silício e sua relação nas fases. É possível observar enriquecimento em carbono no que aparenta ser os carbonatos e enriquecimento em sílica na olivina e nos cristais incompletos.

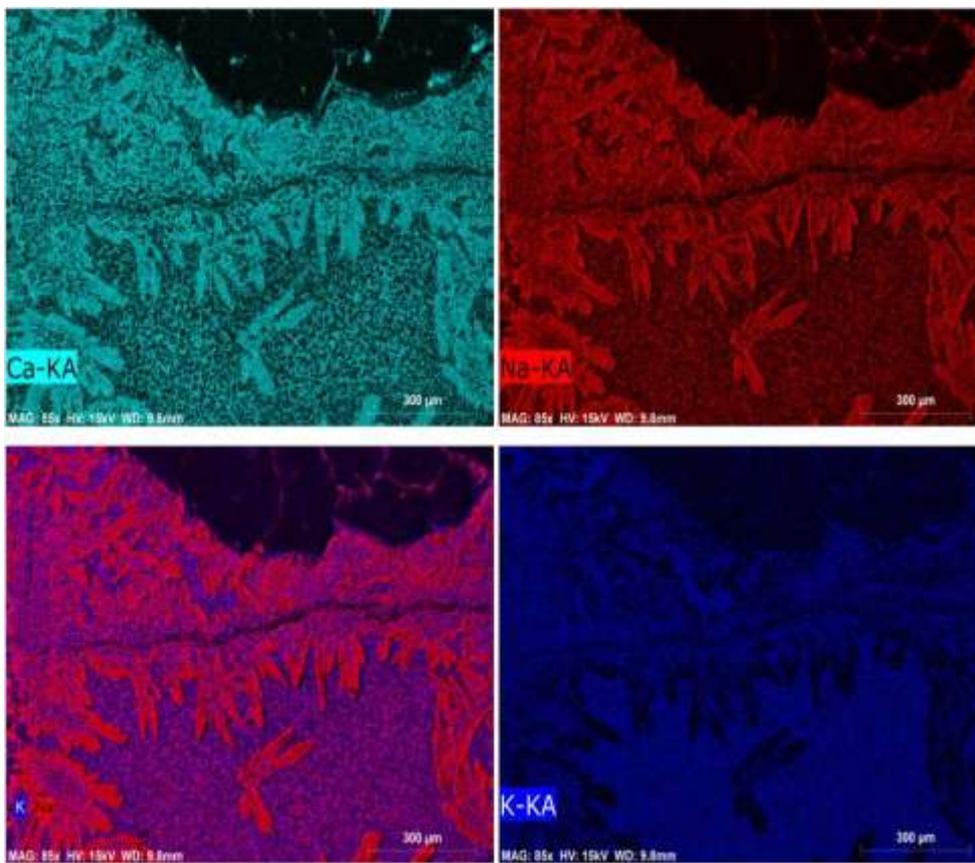


Figura 38- Mapeamento elementar no EDS com destaque para Ca, K e Na e disposição espacial K e Na nas fases. O experimento mostra um enriquecimento em sódio no possível carbonato em relação às demais (além de um enriquecimento em cálcio). O potássio aparenta enriquecer onde existem os cristais incompletos e o líquido. A parte superior sem concentrações é a olivina.

Tabela 8- Composição de fases VMT08.

Composição de Fases VMT08 (%óxidos)						
Componentes	olivina	carlostanita	Fase Incompleta	Carbonato	Líquido	Líquido + Fase Incompleta
SiO <sub>2</sub>	40,99	34,01	32,5	0,66	24,78	28,64
MgO	56,08	47,3	32,85	0,68	12,4	22,63
Na <sub>2</sub> O	0,46	0,56	7,8	40,29	14	10,87
CaO	0,2	6,62	12,8	57,4	37,4	25,08
TiO <sub>2</sub>	0,06	7,43	5,9	0,1	3,5	4,60
FeO	2,06	3,84	3,33	0,31	3,23	3,3
K <sub>2</sub> O	0,02	0,058	3,64	0,13	4,71	4,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,12	1,42	0,23	0,04	0,73
Total	100,02	99,94	100,24	99,8	100,06	100,05

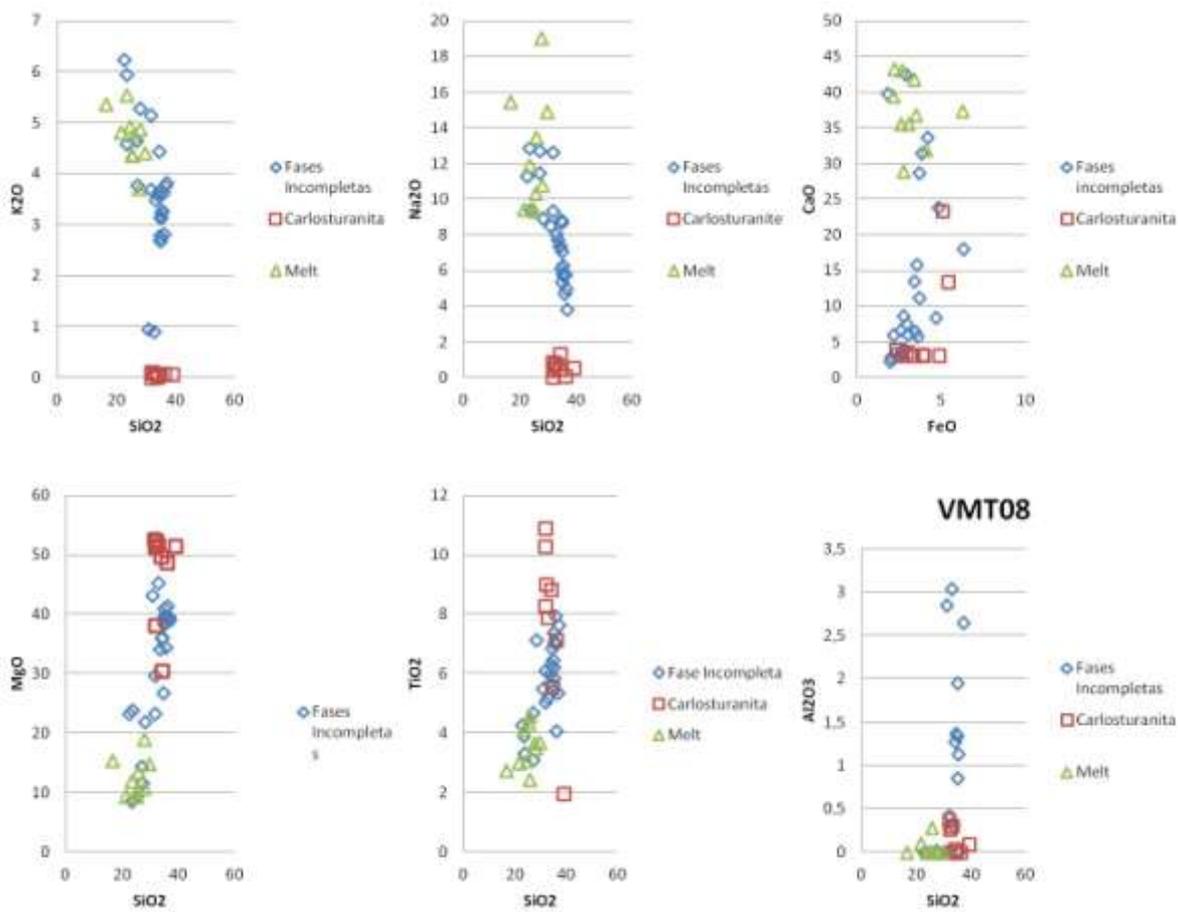


Figura 39- Gráficos das relações composicionais das fases de *Melt*, provável clinopiroxênio e fase incompleta.

A partir daqui são colocados dados pertinentes de vários experimentos em conjunto para sumarização e auxílio da discussão final. A figura 40 ilustra alguns dos comportamentos geoquímicos das composições de líquido obtidas. A tabela 8 corresponde à sumarização dos experimentos como já discutido. A tabela 9 demonstra as composições obtidas para plotar dentro do sistema diopsídio-nefelina-kalssilita das figuras 41 e 42, como o experimento VMT08 não está dentro desse sistema, não aparece nessa tabela. Por fim, a tabela 10 é uma tabela de comparação de dados tirados da literatura e dados de alguns experimentos.



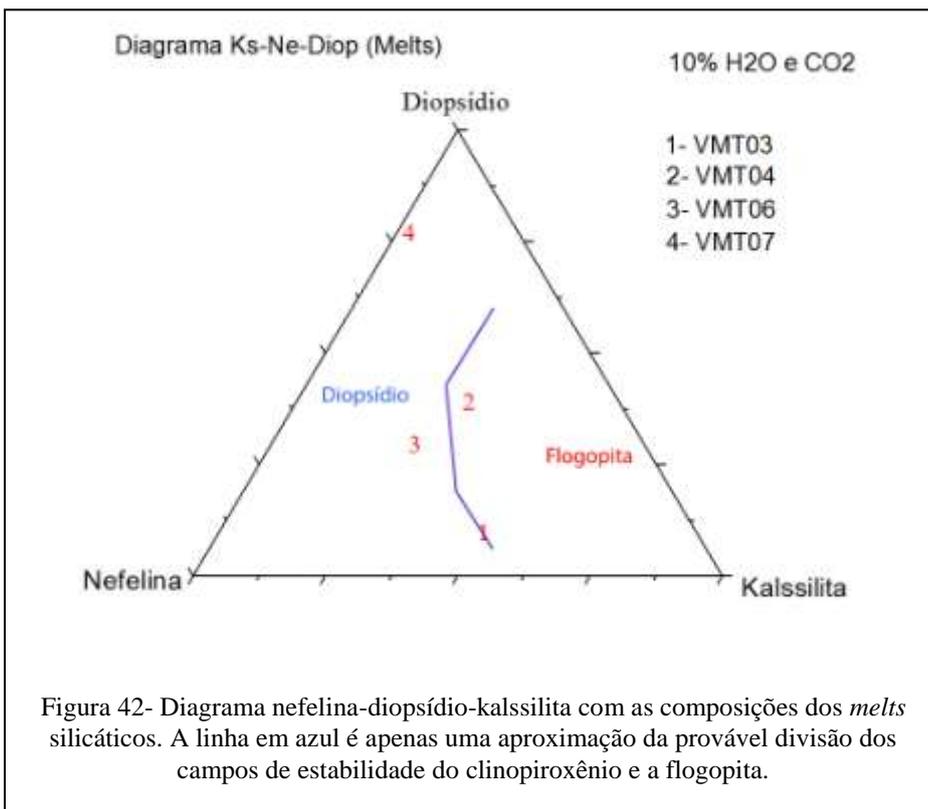
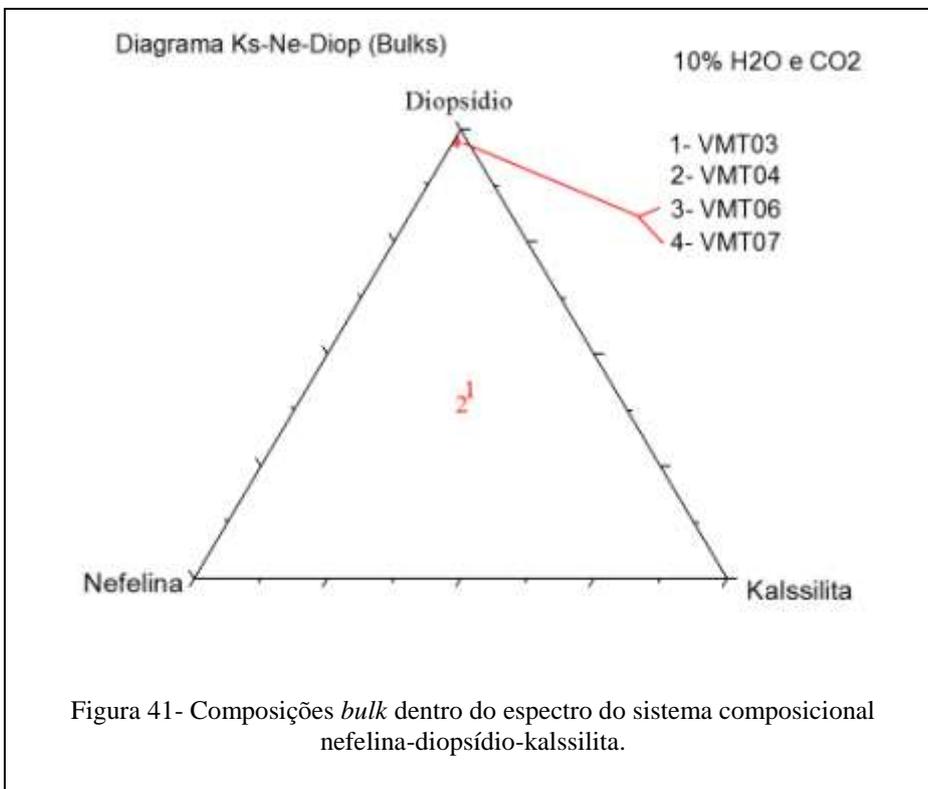


Tabela 10- Tabela comparativa com dados da literatura.

<b>TABELA COMPARATIVA</b>						
<b>Dados da literatura</b>			<b>Dados de líquido dos experimentos</b>			
	<b>Oldoinyo Lengai (Keller <i>et al.</i>, 2012)</b>	<b>Kimberlito Udachnaya (Kamenetsky <i>et al.</i>, 2012)</b>	<b>VMT04C recalculado</b>	<b>VMT06 recalculado</b>	<b>VMT08</b>	<b>VMT08 (líquido + Fase incompleta)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>0,25</b>	<b>28,89</b>	<b>33,55</b>	<b>24,21</b>	<b>24,78</b>	<b>28,64</b>
<b>MgO</b>	<b>0,49</b>	<b>32,93</b>	<b>3,52</b>	<b>0,65</b>	<b>12,4</b>	<b>22,63</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>36,31</b>	<b>1,9</b>	<b>4,98</b>	<b>1,84</b>	<b>14</b>	<b>10,87</b>
<b>CaO</b>	<b>17,51</b>	<b>12,55</b>	<b>2,65</b>	<b>2,31</b>	<b>37,4</b>	<b>25,08</b>
<b>TiO<sub>4</sub></b>	<b>0,011</b>	<b>1,29</b>			<b>3,5</b>	<b>4,60</b>
<b>FeO</b>	<b>0,05</b>	<b>8,36</b>			<b>3,23</b>	<b>3,3</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>8,56</b>	<b>1,32</b>	<b>6,04</b>	<b>2,42</b>	<b>4,71</b>	<b>4,2</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,011</b>	<b>1,86</b>	<b>15,76</b>	<b>9,47</b>	<b>0,04</b>	<b>0,73</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>36,19</b>	<b>9,02</b>	<b>33,51</b>	<b>59,10</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Total</b>	<b>99,38</b>	<b>98,12</b>	<b>100,01</b>	<b>100</b>	<b>100,06</b>	<b>100,05</b>

## 4.6 Discussão

Os experimentos dentro desse sistema estabilizaram fusões de sódicas-potássicas em equilíbrio com onfacitas e flogopitas (VMT03, VMT04), estando dentro de um sistema de rochas nefeliníticas-kalssilíticas como estudado por Souza *et al.* (2018). As fases produzidas se assemelham a partes do manto fortemente metassomatizadas, estudadas em trabalhos como Gervasoni *et al.* (2017) e Foley (1992), além de semelhança com composição de MARID de Forster *et al.* (2018), porém em um sistema mais simplificado (veio de clinopiroxênio + flogopita). Em concordância com esses trabalhos, esses experimentos produziram veios metassomáticos e fusões dentro do sistema composicional nefelinítico-kalssilítico. Já o experimento VMT07 tem características basaníticas, produz fusões cálcicas, que tem algumas características semelhantes à ankaramitos (ou magmas parentais dessa rocha) como do arco Vanatu (Barsdell, 1988), como o vulcão Aoba, estudado petrologicamente e geoquimicamente por Eggins (1993), estudado experimentalmente por Schmidt *et al.* (2004) e argumentado por Green *et al.* (2004) como tendo sua origem lherzolito metassomatizado com influência de fusão por voláteis como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Enquanto isso, o experimento VMT06, se desconsiderado recálculo para CO<sub>2</sub>, tem uma composição traquítica.

Consequente, se os cálculos das estimativas de CO<sub>2</sub> nos líquidos estiverem aproximando as composições reais de magma, apenas os líquidos silicáticos dos experimentos VMT03 E VMT04 estão ainda dentro de um sistema silicático subsaturado, enquanto que nos experimentos VMT04 (considerando o suposto líquido rico em carbono) e VMT06 já poderiam estar dentro de um sistema sílico-carbonatítico (Le Maitre, 2002) com a grande quantidade de CO<sub>2</sub> presente, no caso do experimento VMT06, porém, não foi detectado fase cristalina carbonática em equilíbrio pelo EDS e e a grande quantidade de diopsídio e uma fase em desequilíbrio com a mesma composição do clinopiroxênio não corroboram um sistema equilibrado de carbonatito ou sílico-carbonatítico como na literatura. Como não foi possível realizar análise elementar no VMT07, não foi possível quantificar uma composição rica em CO<sub>2</sub> (apesar do mapa elementar ter mostrado enriquecimento em C no líquido), e apesar de ter gerado uma fase possivelmente de carbonato de cálcio. A falta de maior quantidade de análises impede uma determinação concreta, pode-se supor que, como o experimento VMT06, tenderia a ser mais enriquecido em CO<sub>2</sub> (provavelmente menos enriquecido que o VMT06 devido ao maior grau de fusão pela temperatura maior). O experimento VMT04 foi o único experimento que foi possivelmente capaz de reproduzir a feição de imiscibilidade líquida, o experimento VMT03 apresenta texturas que poderiam representar imiscibilidade

entre dois líquidos, porém o tamanho dessas supostas feições é tão pequeno que o EDS não detecta diferenças químicas.

Esses experimentos aparentam demonstrar que esse sistema do diagrama diopsídio-nefelina-kalsilita não é capaz de separar fusões de características kimberlíticas e carbonatíticas, isto é, mesmo as grandes quantidades de CO<sub>2</sub> não conseguem coordenar e forçar partição de Na e Ca para um líquido carbonatítico enquanto enriquece um líquido silicático em Mg e K. O tempo dos experimentos é outro fator que poderia estar afetando o desenvolvimento das fases geradas, a falta de tempo pode ter feito com que composições incompletas de cristais fossem cristalizadas e segregações imiscíveis não terem acontecido ou evoluído até sua composição real em equilíbrio. O experimento VMT06 demonstra estar fora de equilíbrio.

Devido às complexidades encontradas ao realizar experimentos guiados por diagramas de fases quando se mudam variáveis como quantidade de voláteis, além da temperatura, o experimento VMT08, como dito anteriormente, procurou outra rota. O experimento não foi capaz de gerar uma feição de imiscibilidade líquida aparentemente, ao invés disso, estabilizou uma composição peridotítica carbonatada (olivina, carbonatos e serpentina) em equilíbrio com uma fusão de características kimberlíticas semelhantes de trabalhos como de Kamenetsky *et al.* (2012, 2014), Sharygin *et al.* (2015) e Gervasoni *et al.* (2017), com grande enriquecimento em cálcio. Como não foi possível quantificar o carbono na fusão, não é possível estimar a quantidade de CO<sub>2</sub> no melt, mas é observado grande quantidade de carbono na fusão a partir do mapeamento elementar, o que provavelmente mostra que a fusão em equilíbrio permaneceu uma mistura silicática-carbonática devido a não ocorrência de imiscibilidade.

Os experimentos realizados demonstraram várias características de não atingirem equilíbrio completo e houve falta de tempo para repetição de experimentos ou realização de análises por diferentes métodos e, portanto, criação de um bom arcabouço estatístico e desenvolvimento do trabalho.

Para trabalhos futuros (como mestrado) esses dados podem ser reanalisados em diferentes equipamentos e métodos, complementados com novos experimentos para gerar melhores dados para desenvolvimento de estudos relacionados a magmas e sistemas alcalinos e carbonatíticos por via de petrologia experimental. Algumas das medidas adotadas seria o aumento do tempo de experimentos e análises de fases por difratometria de raios x (DRX) ou Microscopia Eletrônica.

## 5 CONCLUSÕES

O estudo realizado ajudou a desenvolver e melhorar técnicas de petrologia experimental utilizadas pelo grupo de pesquisa do qual o autor faz parte, referente a trabalhos experimentais com presença de voláteis ( $H_2O$  e  $CO_2$ ). Como por exemplo, a necessidade de uso de jaquetas de pirofilite para proteger o experimento da perda de voláteis ou uso de cápsulas de grafite para controlar o ferro no experimento (impedir que forme ligas com a platina).

O estudo não foi capaz de gerar fusões de características kimberlíticas e carbonatíticas com feições de imiscibilidade líquida (quantidade  $CO_2$  não foi capaz de coordenar e segregar composições para transformar a fusão silicática e se separar), tanto dentro do sistema delimitado pelo diagrama diopsídio-nefelina-kalsilita em alta temperatura e pressão, quanto pelo método de mistura de composições kimberlíticas com carbonatíticas em conjunto com um manto representado pela olivina de xenólito.

Possivelmente, o sistema sódico-potássico estudado não tem capacidade para gerar esses tipos de características de fusão (kimberlíticas) mesmo com grandes quantidades de  $CO_2$  presentes, não foi possível segregar composições carbonatíticas ricas em sódio e cálcio de composições silicáticas ricas em magnésio e potássio nesse sistema. Além disso, o tempo dos experimentos parece não ser o bastante para condicionar desenvolvimento completo das fases.

Ao invés disso, o estudo produziu dados interessantes para questões sobre as possíveis relações genéticas de magmas carbonatíticos, rochas ultracálcicas subsaturadas e rochas sódico-potássicas, além de questões sobre fontes mantélicas fortemente metassomatizadas capazes de gerar esses tipos de fusões, como já foi bastante discutido por autores pretéritos citados nesse estudo. Em concordância com trabalhos anteriores, também mostrou a possibilidade de magmas cálcicos e alcalinos sódico-potássicos suportar grandes quantidades de  $CO_2$  dissolvido em regiões do manto.

Concomitante com trabalhos da literatura, o estudo também constatou estabilização de uma fusão com características kimberlíticas em condições litosféricas, com alta quantidade de  $CO_2$  dissolvido, em equilíbrio com uma composição de manto metassomatizado carbonatado.

O estudo realizado deixa várias questões em aberto sobre magmas alcalinos e carbonatíticos. Os dados produzidos podem ser reutilizados, analisados novamente e complementados com novos experimentos para melhorar sua qualidade e ajudar no desenvolvimento de trabalhos futuros.

## 6 REFERÊNCIAS

- Agashev, A.M., Ionov, D.A., Pokhilenko, N.P., Golovin, A.V., Cherepanova, Y. & Sharygin, I.S. 2013. Metasomatism in lithospheric mantle roots: constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. *Lithos* 160–161: 201–215.
- Ali, A. & Nakai, S. 2020. Multi-element isotope study of natrocarbonatites (1993 lava flows) from Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania: Implications for core-mantle interactions. *Journal of African Earth Sciences*, 162: 103725.
- Barsdell, M. 1988. Petrology and petrogenesis of clinopyroxene-rich tholeiitic lavas, Merelava Volcano, Vanuatu. *Journal of Petrology* 29: 927–964.
- Bell, K. & Tilton, G.R. 2001. Nd, Pb and Sr isotopic compositions of East African Carbonatites: evidence for mantle mixing and plume inhomogeneity. *J. Petrol.* 42: 1927–1945.
- Bell, K. & Simonetti, A. 2010. Source of parental *melts* to carbonatites-critical isotopic constraints. *Mineral. Petrol.* 98, 77–89.
- Bereski, M., Bali, E., Bodnar, R.J., Szabó, Á. & Guzmics, T. 2020. Carbonatite and highly peralkaline nephelinite *melts* from Oldoinyo Lengai Volcano, Tanzania: The role of natrite-normative fluid degassing. *Gondwana Research* 85: 76–83.
- Blundy, J. & Dalton, J. 2000. Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139: 356–371.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., Giris, A.V. & Lahaye, Y. 2008. Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. *Journal of Petrology* 49: 797–821.
- Church, A.A. & Jones, A.P. 1995. Silicate-carbonate immiscibility at Oldoinyo Lengai. *Journal of Petrology* 36: 869–889.
- Conceição, R. V. & Green, D.H. 2000. Behavior of the cotectic curve Em-Ol in the system leucite-olivine-quartz under dry conditions to 2.0GPa. *Geochemistry Geophysics Geosystems* vol.1.
- Conceição, R. V. & Green, D.H. 2004. Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite+pargasite lherzolite. *Lithos* vol. 72: 209–229.
- Compagnoni, R., Ferraris, G. & Mellini, M. 1985. Carlosturanite, a new asbestiform rock-forming silicate from Val Varaita, Italy. *American Mineralogist*, 70: 767–772.
- Dalton, J.A., Presnall, D.C. 1998a. The continuum of primary carbonatitic–kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> at 6 GPa. *Journal of Petrology* 39: 1953–1964.

- Dalton, J.A., Presnall, D.C. 1998b. Carbonatitic *melts* along the solidus of model lherzolite in the system CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> from 3 to 7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131: 123–135.
- Dasgupta, R. & Hirschmann, M.M. 2007. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154: 635–645.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M. & Dellas, N. 2005. The effect of *bulk* composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149: 288–305.
- 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.
- Dawson, J.B. 1962a. The geology of Oldoinyo Lengai. *Bull. Volcanol.* 24, 349–387.
- Dawson, J.B. 1962b. Sodium carbonate lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika. *Nature* 195: 1075–1076.
- Dawson, J.B. 1998. Peralkaline nephelinite–natrocarbonatite relationships at Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Journal of Petrology* 39: 2077–2094.
- Dawson, J.B. 2012. Nephelinite-melilite-carbonatite relationships: evidence from Pleistocene-recent volcanism in northern Tanzania. *Lithos*, 152: 3–10.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. 1993. *An introduction to the Rock-Forming Minerals*. Hong-Kong: Longman.
- Du Bois, C.G.B., Furst, J., Guest, N.J. & Jennings, D.J., 1963. Fresh natro carbonatite lava from Oldoinyo L'Engai. *Nature* 197, 445–446.
- Edgar, A. D., Green, D. H. & Hibberson, W. 1976. Experimental petrology of a highly potassic magma. *Journal of Petrology*, 17: 339–356.
- Eggins, S. M. 1993. Origin and differentiation of picritic arc magmas, Ambae (Aoba), VanuAatu. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 114: 79–100.
- Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H. & Toscani, L. 1987. The ultrapotassic rocks: Characteristics, classification and constraints for petrogenetic models. *Earth Science Reviews* 24: 81–134.
- Foley, S. 1992. Vein-plus-wall-rock melting mechanisms in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas. *Lithos* 28 (3–6): 435–453.
- Foley, S.F. 2008. Rejuvenation and erosion of the cratonic lithosphere. *Nature Geoscience* 1: 503–510.

- Förster, M.W., Prelević, D., Schmueck, H.R., Buhre, S., Veter, M., Mertz-Kraus, R., Foley, S.F. & Jacob, D.E. 2017a. Melting and dynamic metasomatism of mixed harzburgite + glimmerite mantle source: implications for the genesis of orogenic potassic magmas. *Chem. Geol.* 455: 182–191.
- Förster M.W., Prelevic, D., Schmuck, H.R., Buhre, S., Marschall, H.R., Mertz-Kraus, R. & Jacob, D.R. 2017b. Melting phlogopite-rich MARID: Lamproites and the role of alkalis in olivine-liquid Ni-partitioning. *Chemical Geology* 476: 429–440.
- Furman, T., Kaleta, K.M., Bryce, J.G. & Hana, B.B. 2006. Tertiary mafic lavas of Turkana, Kenya: constraints on East African plume structure and the occurrence of high volcanism in Africa. *J. Petrol.* 47: 1221–1244.
- Fumagalli, P. & Klemme, S. 2015. Mineralogy of the Earth: phase transitions and mineralogy of the upper mantle. In: Schubert, G. (Ed.). *Treatise on Geophysics*. Elsevier, Oxford, 7–31.
- Gervasoni, F., Klemme, S., Rohrbach, A., Grutzner, T. & Berndt, J. 2017. Experimental constraints on mantle metasomatism caused by silicate and carbonate *melts*. Institut für Mineralogie, Westfälische Wilhelms-Universität, Corrensstrasse 24, 48149 Münster, Germany. *Lithos* 282–283: 173–186.
- Green, D.H & Ringwood, A.E. 1967. The genesis of basaltic magmas. *Contrib Mineral Petrol* 15: p103–190
- Green, D.H. & Fallon, T.J. 1998. Pyrolite: A Ringwood Concept and Its Current Expression. In: Jackson. I. *The Earth's mantle : composition, structure, and evolution*. Cambridge, New York, Cambridge Press, 1998, 311–380.
- Green, D.H. Schmidt, M.W. & Hibberson, W.O. 2004. Island-arc Ankarites: Primitive *Melts* from Fluxed Refractory Lherzolitic Mantle. *JOURNAL OF PETROLOGY*, 45(2): 391–403.
- Green, D.H. & Fallon, T.J. 2015. *Mantle-derived magmas: intraplate, hot-spots and mid-ocean ridges*. Science China Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg 60 (22): 1873–1900.
- Ginsburg, A.I. & Samoilov, V.S. 1983. On carbonatite problem. *ZVMO* 2: 164–176.
- Gittins, J. 1989. The origin and evolution of carbonatite. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, p.580–599.
- Grégoire, M., Bell, D.R. & Le Roex, A.P. 2002. Trace element geochemistry of phlogopite-rich mafic mantle xenoliths: their classification and their relationship to phlogopitebearing peridotites and kimberlites revisited. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142: 603–625.
- 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 H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. *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(H<sub>2</sub>O)=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 – SiO<sub>2</sub> at 2 GPa [P(H<sub>2</sub>O) = P(total)]. *The Canadian Mineralogist*, 48: 1297–1313.

Haggerty, S.E. 1994. Superkimberlites: a geodynamic diamond window to the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters* 122: 57–69.

Holler, F.J., Skoog, D.A. & Crouch, S.R. 2009. *Princípios de Análise Instrumental*. Nova Iorque, Bookman.

Iacovino, K. 2020. TOOLS FOR PETROLOGISTS. Disponível em <<http://www.kaylaiacovino.com/tools-for-petrologists/>>. Acesso em: Março/2020.

Jalowitzki, T. L. R., Conceição, R.V., Bertotto, G.W. & Orihashi. Y. 2008. CONTRIBUIÇÃO DE FLUÍDOS DA PLACA DE NAZCA À FONTE DO MAGMA ALCALINO DO TIPO OIB ASSOCIADO A UMA PLUMA MANTÉLICA NO NORTE DA PATAGÔNIA, ARGENTINA. *Geochimica Brasiliensis*, 22(2): 073–090.

Janney, P.E., Le Roex, A.P., Carlson, R.W. & Viljoen, K.S. 2002. A chemical and multi isotope study of the western Cape Olivine Melilitite Province, South Africa: implications for the sources of kimberlites and the origin of the HIMU signature in Africa. *J. Petrol.* 43: 2339–2370.

Jung, S.G., Choi, S.H., Ji, K.H., Ryu, J- s. & Lee, D- c. 2019. Geochemistry of volcanic rocks from Oldoinyo Lengai, Tanzania: implications for mantle source lithology. *Lithos*, 350–351, 105223.

Kamenetsky, V., Kamenetsky, M.B., Golovin, A.V., Sharygin, V.V. & Maas, R. 2012. Ultra-fresh salty kimberlite of the Udachnaya East pipe (Yakutia) Russia: A petrological oddity or a fortuitous discovery? *Lithos* 152: 173–186.

Kamenetsky, V. S., Golovin A. V., Maas R., Giuliani A., Kamenetsky M. B. & Weiss Y. 2014. Towards a new model for kimberlite petrogenesis: Evidence from unaltered kimberlites and mantle minerals. *Earth Sci. Rev.* 139: 145–167.

Kamenetsky, V.S. & Yaxley, G.M. 2015. Carbonate–silicate liquid immiscibility in the mantle propels kimberlite magma ascent. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 158: 2015 48–56.

Keller, J. & Zaitsev, A.N. 2012. Geochemistry and petrogenetic significance of natrocarbonatites at Oldoinyo Lengai, Tanzania: Composition of lavas from 1988 to 2007. *Lithos* 148: 45–53.

- Kerrick, D. & Connolly, J. 2001. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth and Planetary Science Letters* 189: 19–29.
- King, B.C. 1949. The Napak area of Karamoja, Uganda. Geological Survey of Uganda, Memoir V, p.57.
- Kjarsgaard, B.A., Pearson, D.G., Tappe, S., Nowell, G.M. & Dowall, D.P. 2009. Geochemistry of hypabyssal kimberlite from Lac de Gras, Canada with comparisons to a global database and applications to the parental magma problem. *Lithos* 112: 236–248.
- Klemme, S., van der Laan, S.R., Foley, S.F. & Günther, D. 1995. Experimentally determined trace and minor element partitioning between clinopyroxene and carbonatite melt under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 133: 439–448.
- Kopylova, M.G., Matveev, S. & Raudsepp, M. 2007. Searching for parental kimberlite melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 3616–3629.
- Konzett, J., Sweeney, R.J., Thompson, A.B. & Ulmer, P. 1997. Potassium amphibole stability in the upper mantle: an experimental study in a peralkaline KNCMASH system to 8.5 GPa. *J. Petrol.* 38 (5): 537–568.
- Lustrino, M., Agostini, S., Chalal, Y., Fedele, L., Stagno, V., Colombi, A., & Bouguerra, A. 2016. Exotic lamproites or normal ultrapotassic rocks? The late Miocene volcanic rocks from Kef Hahouner, NE Algeria, in the frame of the circum-Mediterranean lamproites. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 327: 539–553.
- Lustrino, M., Fedele, L., Agostini, S., Prelevi, D., & Salari, G. 2019. Leucitites within and around the Mediterranean area. *Lithos* 324–325: 216–233.
- McKie, D. & Frankis, E. J. 1977. Nyerereite: A new volcanic carbonate mineral from Oldoinyo Lengai, Tanzania. *Zeitschrift für Kristallographie*, 145: 73–95.
- Mengel, K. & Green, D. H. 1989. Stability of amphibole and phlogopite in metasomatized peridotite under water-saturated and water-undersaturated conditions. IV International Kimberlite Conference, *Annals*, 14: 571–581.
- Miller, C., Schuster, R., Klötzli, U., Frank, W & Purtscheller, F. 1999. Post-collisional potassic and ultrapotassic magmatism in SW Tibet: Geochemical and Sr-Nd-Pb-O isotopic constraints for mantle source characteristics and petrogenesis. *Journal of Petrology* 40: 1399–1424.
- Mitchell, R.H. 1986. *Kimberlites: Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*. New York: Plenum Press.
- Mitchell, R.H. & Bergman, S.C. 1991. *Petrology of Lamproites*. New York, Plenum Press, 443p.

Mitchell, R.H. 2006. Potassic magmas derived from metasomatized lithospheric mantle: Nomenclature and relevance to exploration for diamond-bearing rocks. *Journal of the Geological Society of India* 67: 317–327.

Mitchel, R.H. 2008. Petrology of hypabyssal kimberlites: Relevance to primary magma compositions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 174: 1–8.

Mitchel, R.H. 2020. Potassic Alkaline Rocks: Leucitites, Lamproites and Kimberlites. In: Alderton, D. & Elias, S. A. *Encyclopedia of Geology, Second Edition*. Department of Geology, Lakehead University, Thunder Bay, ON, Canada, p. 215–239.

Molina, J. & Poli, S. 2000. Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-bearing basalts. *Earth and Planetary Science Letters* 176: 295–310.

Nixon, P.H., 1995. A review of mantle xenoliths and their role in diamond exploration. *Journal of Geodynamics* 20: 305–329.

O'Reilly, S.Y. & Griffin, W.L. 2013. Mantle metasomatism. In: Harlow, D.E. & Austrheim, H. (Eds.). *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock: The Role of Fluids in Terrestrial and Extraterrestrial Processes*. Springer, New York, 471–534.

Paslick, C., Halliday, A., James, D. & Dawson, J.B. 1995. Enrichment of the continental lithosphere by OIB *melts*: isotopic evidence from the volcanic province of northern Tanzania. *Earth Planet. Sci. Lett.* 130: 109–126.

Prelevi, D & Foley, S.F. 2007. Accretion of arc-oceanic lithospheric mantle in the Mediterranean: Evidence from extremely high-Mg olivines and Cr-rich spinel inclusions in lamproites. *Earth and Planetary Science Letters* 256: 120–135.

Pokhilenko, N.P., Agashev, A.M., Litasov, K.D. & Pokhilenko, L.N. 2015. Carbonatite metasomatism of peridotite lithospheric mantle: implications for diamond formation and carbonatite-kimberlite magmatism. *Russian Geology and Geophysics* 56: 280–295.

Rollinson H.R. 1993. *Using Geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Essex: Pearson Prentice-Hall.

Russell, J.K., Porritt, L.a., Lavallée, Y. & Dingwell, D.B. 2012. Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. *Nature* 481: 352–356.

Schmidt, M. W., Green, D. H. & Hibberson, W. O. 2004. Ultra-calcic *melts* generated from lherzolithic mantle. *Journal of Petrology* 45, in press.

Scott Smith, B.H. & Skinner, E.M.W. 1984 Diamondiferous lamproites. *Journal of Geology* 92: 433–438.

Shand, S. J. (1922). The Problem of the Alkaline Rocks. *Proceedings of the Geological Society of South Africa*, 25: 19–33.

- Sharygin, I.S., Litasov, K. D., Shatskiy, A., Golovin, A. V., Ohtani, E. & Pokhilenko, N. P. 2015. Melting phase relations of the Udachnaya-East Group-I kimberlite at 3.0–6.5 GPa: Experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite *melts* and implications for mantle plumes. *Gondwana Research* 28: 1391–1414.
- Simon, N.S.C., Carlson, R.W., Pearson, D.G. & Davies, G.R. 2007. The origin and evolution of the Kaapvaal cratonic lithospheric mantle. *Journal of Petrology* 48: 589–625.
- Soltys, A., Giuliani, A. & Philips, D. 2018. A new approach to reconstructing the composition and evolution of kimberlite *melts*: A case study of the archetypal Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). *Lithos*, 304–307: 1–15.
- Souza, M. R. W., Conceição, R.V., Cedeño, D.G. & Quinteiro, V.S.Q. 2018. Study of silica-undersaturated magmas through the Kalsilite-Nepheline-Diopside-Silica system at 4.0 GPa and dry conditions. *Revista do Instituto de Geociências – USP. Instituto de Geociências, São Paulo*, 18(2): 87–102.
- Souza, M. R. W. 2015. DIAGRAMA DE FASES LEUCITA-NEFELINA-DIOPSÍDIO A 4GPA E CONDIÇÕES ANIDRAS: DESENVOLVIMENTO E IMPLICAÇÕES NA GÊNESE DE ROCHAS ULTRAPOTÁSSICAS. Porto Alegre, 79p. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia, Instituto de Geociências, UFRGS.
- Streckeisen, A. 1980. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites and melilitic rocks. IUGS Subcommittee on the systematics of igneous rocks. *Geologische Rundschau* 69: 194–207.
- Thompson, R.N. & Kushiro, I. 1972. The oxygen fugacity within graphite capsules in piston — cylinder apparatus at high pressures. *Carnegie Inst. Wash. Yearbook* 71: 615–616.
- Torsvik, T.H., Burke, K., Steinberger, B., Webb, S.J. & Ashwal, L.D. 2010. Diamonds sampled by plumes from the core–mantle boundary. *Nature* 466: 352–355.
- Van Acheterbergh, E., Griffin, W.L., O'Reilly, S.Y., Pearson, N.J., Kivi K. & Doyle, B.J. 2004. Melt inclusions from the deep Slave lithosphere; implications for the origin and evolution of mantle-derived carbonatite and kimberlite. *Lithos*, 76 (1–4): 461–474.
- Vladykin, N.V. & Pirajno, F. 2021. Types of carbonatites: Geochemistry, genesis and mantle sources. *Lithos*, 386–387, 105982.
- 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.
- Wang, A., Pasteris, J.D., Meyer, H.O.A. & Dele-Duboi, M.L. 1996. Magnesite-bearing inclusion assemblage in natural diamond. *Earth and Planetary Science Letters* 141: 293–306.
- Winter, J.D. 2001. *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. New Jersey: Prentice-Hall. Cap. 19: 362.

Woolley, A.R. 1989. The spatial and temporal distribution of carbonatites. In: Bell, K. (Ed.), *Carbonatites - Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, p.15–37.

Woolley, A.R., Bergman, S.C., Edgar A.D., Le Bas, M.J., Mitchell R.H., Rock N.M.S. & Scott Smith, B.H. 1996. Classification of lamprophyres, lamproites, kimberlites, and the kalsilite, melilite and leucite-bearing rocks. *Canadian Mineralogist* 34: 175–186.

Wyllie, P. 1989. Origin of carbonatites: evidence from phase equilibrium studies. *Carbonatites: Genesis and Evolution*. Unwin Hyman, London, 500–545.

Yaxley, G.M. & Green, D.H. 1994. Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime. *Earth and Planetary Science, Letters* 128: 313–325.

Yaxley, G.M., Green, D.H. & Klapova, H. 1994. The refractory nature of carbonate during partial melting of eclogite: evidence from high pressure experiments and natural carbonate-bearing eclogites. *Mineralogical Magazine* 58A: 996–997.

Zedgenizov, D.A., Kagi, H., Shatsky, V.S. & Sobolev, N.V. 2004. Carbonatitic *melts* in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy. *Mineralogical Magazine* 68: 61–73.

Zhang, Y.L. Liu, C.Z., Ge, W.C., Wu, F.Y. & Chu, Z.Y. 2011. Ancient sub-continental lithospheric mantle (SCLM) beneath the eastern part of the Central Asian Orogenic Belt (CAOB): implications for crust-mantle decoupling. *Lithos* 126: 233–247.