

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

THAIANE NIEDERAUER DOS SANTOS

HIDROCARBONETOS ABIÓTICOS NO MANTO: EFEITOS PETROGENÉTICOS

PORTO ALEGRE

2023

THAIANE NIEDERAUER DOS SANTOS

HIDROCARBONETOS ABIÓTICOS NO MANTO: EFEITOS PETROGENÉTICOS

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 à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para a obtenção do grau Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Porto Alegre, 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Niederauer dos Santos, Thaianie
Hidrocarbonetos Abióticos no Manto: Efeitos
Petrogenéticos / Thaianie Niederauer dos Santos. --
2023.
83 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, 2023.

1. petrologia experimental. 2. ciclo do carbono. 3.
manto astenosférico. 4. fluidos mantélicos. 5. alta
pressão. I. Vieira Conceição, Rommulo, orient. II.
Título.

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

A comissão organizadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso **HIDROCARBONETOS ABIÓTICOS NO MANTO: EFEITOS PETROGENÉTICOS**, elaborado por **THAIANE NIEDERAUER DOS SANTOS**, como requisito parcial para obtenção do grau Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Msc. Dionatan Ferri Padilha

Msc. Susan Drago

Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

*“Science isn’t about WHY,
It’s about WHY NOT!”*

— Cave Johnson

RESUMO

O carbono é um elemento que, embora receba a classificação geoquímica de atmófilo, está presente em grandes quantidades no interior da Terra. No manto, ele pode assumir diferentes especiações, como carbonato, grafita/diamante, ou ainda fazer parte do sistema de fluidos C-O-H, a depender as condições de pressão, temperatura e oxirredução. Elementos voláteis do sistema C-O-H possuem papel importante para a petrogênese magmática, devido ao efeito da diminuição da temperatura *solidus* das rochas que os contém, e para o ciclo do carbono no Planeta. A existência desses fluidos nas formas de H₂O e CO₂ em diferentes profundidades torna possível a fusão de rochas do manto em condições não usuais e fornece pistas a respeito da ocorrência do vulcanismo intraplaca e sua relação com a heterogeneidade mantélica. Além disso, diversos estudos teóricos e experimentais atestam a capacidade do carbono, em condições compatíveis com as do manto superior e em baixa fugacidade de oxigênio, de polimerizar-se formando cadeias simples e complexas de hidrocarbonetos de forma totalmente abiótica. Desta forma, este trabalho busca investigar experimentalmente o efeito petrogenético dos fluidos do sistema C-O-H a partir de amostras sintéticas que mimetizam o ambiente do manto astenosférico, em condições de fluidos saturadas e supersaturadas. No total, foram produzidos 3 experimentos com condição de voláteis saturada e outros 3 em condições de voláteis supersaturada. Todos os experimentos foram realizados em uma prensa hidráulica de câmara toroidal de 1000 tonf, com o objetivo de simular o ambiente mantélico, atingindo pressão de 5,5 GPa e temperaturas numa faixa de 1200 a 900°C, com duração de 48 horas. Após serem processadas, as amostras foram analisadas qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman. Nos resultados obtidos, observou-se a cristalização de minerais mantélicos olivina, clinopiroxênio, anfibólio, granada e ortopiroxênio, além da identificação de um líquido silicático (*melt*) em um dos experimentos da série supersaturada. No entanto, não foram detectadas quantidades significativas de hidrocarbonetos, mas sim grafita, interpretado como produto da redução parcial do CO₂ presente na amostra original. Trabalhos futuros deverão aumentar a robustez das técnicas analíticas utilizadas, bem como testar outras configurações da cápsula da amostra, a fim de que se confirme se a formação abiótica nas condições do experimento é ou não possível, bem como melhor adequação dos procedimentos adotados durante o processamento para assegurar as condições ideais de sua realização.

Palavras-chave: hidrocarbonetos abiogênicos, petrologia experimental, ciclo geoquímico do carbono, fluidos no manto

ABSTRACT

Carbon is an element that, although it receives the geochemical classification of atmophile, is present in large quantities in the Earth's interior. In the mantle it can assume different speciation, such as carbonate, graphite/diamond, or be part of the C-O-H fluid system, depending on the conditions of pressure, temperature and oxireduction. Volatile elements of the C-O-H system play an important role in magmatic petrogenesis, due to the effect of lowering the solidus temperature of the rocks containing them, and in the carbon cycle on the planet. The existence of these fluids in the forms of H₂O and CO₂ at different depths makes possible the melting of mantle rocks under unusual conditions and provides clues regarding the occurrence of intraplate volcanism and its relation to mantle heterogeneity. Moreover, several theoretical and experimental studies attest the ability of carbon, under conditions compatible with those of the upper mantle and in low oxygen fugacity, to polymerize forming simple and complex hydrocarbon chains in a totally abiotic way. Thus, this work seeks to experimentally investigate the petrogenetic effect of fluids of the C-O-H system from synthetic samples that mimic the asthenospheric mantle environment, under saturated and supersaturated fluid conditions. A total of 3 experiments were produced with saturated volatiles condition and another 3 in supersaturated volatiles condition. All experiments were performed in a 1000 tonf toroidal chamber hydraulic press, in order to simulate the mantle environment, reaching a pressure of 5.5 GPa and temperatures in the range of 1200 to 900°C, with a duration of 48 hours. After being processed, the samples were qualitatively analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. In the results obtained, crystallization of the mantle minerals olivine, clinopyroxene, amphibole, garnet, and orthopyroxene were observed, in addition to the identification of a silicate liquid (melt) in one of the experiments of the supersaturated series. However, no significant amounts of hydrocarbons were detected, but rather graphite, interpreted as a product of the partial reduction of CO₂ present in the original sample. Future work should increase the robustness of the analytical techniques used, as well as test other configurations of the sample capsule, in order to confirm whether or not abiotic formation under the conditions of the experiment is possible, as well as better adequacy of the procedures adopted during processing to ensure optimal conditions for its realization.

Keywords: abiogenic hydrocarbons, experimental petrology, geochemical carbon cycle, fluids in the mantle

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Ilustração esquemática dos maiores fluxos de carbono entre os sistemas exógeno e endógeno da Terra. Valores são o máximo e o mínimo estimados para o período de 200 Ma. MOHO e LAB referem-se, respectivamente, ao limite crosta-manto (descontinuidade de Mohorovičić) e ao limite litosfera-astenosfera. Dados e figura adaptada de Wong et al. (2019).5
- Figura 2: Perfil colunar idealizado de um fragmento ofiolítico. Fonte: Wikimedia Commons <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ofiolite_sequence_EN.svg>. Acesso em 13/06/2022.7
- Figura 3:** gráfico de comparação entre $-\log fO_2$ versus a) temperatura e b) pressão, de alguns dos tampões de oxigênio mais comuns. OIE = olivina-ferro-enstatita; IW = ferro-wustita; EMOG = enstatita-magnesita-olivina-grafita; NNO = níquel-óxido de níquel; FMQ = fayalita-magnetita-quartzo. CW não é um tampão, mas indica a posição do teor máximo de H₂O em fluidos C-O-H. A figura a) indica que rochas vulcânicas ocorrem entre as condições redox FMQ—NNO, enquanto que xenólitos mantélicos estão distribuídos entre as condições FMQ até IW. Fonte: (Foley, 2011) 10
- Figura 4: Abundância relativa de espécies fluidas do sistema C-O-H, em equilíbrio com diamante/grafita em função da fO_2 entre os tampões FMQ e IW. A linha vermelha que indica a concentração máxima de água denota o valor de fO_2 o qual há a maior proporção de H₂O. Fonte: Foley (2011) 11
- Figura 5: Representação esquemática vista em perfil de a) célula de reação e a disposição de seus componentes; b) célula de reação confinada à gaxeta. 19
- Figura 6: Componentes da dupla-cápsula de grafita e ouro. A amostra em pó é inserida no interior da cápsula de grafita, que por sua vez é inserida na cápsula de ouro e selada.20
- Figura 7: a) vista superior da montagem do calibrante com os contatos de cobre, o metal calibrante e a cartolina; b) vista em perfil do calibrante mostrando o contato superior do cobre que conduz eletricidade, que passa da tampa superior de grafita ao

metal calibrante, e o contato inferior que transmite a corrente do metal à tampa inferior de grafita. O diâmetro do disco de cartolina é de cerca de 10 mm.	21
Figura 8: Diagrama esquemático em perfil da montagem para calibração de pressão. O disco calibrante mostrado na figura 2 é posicionado entre os componentes de hBN, em contato com o cilindro seccionado de grafita.....	22
Figura 9: visão em perfil esquemática da configuração para calibração de temperatura.	22
Figura 10: Forno Carbolite® BFL 18/3 do LAPMA, utilizado na decarbonatação.....	25
Figura 11: Prensa hidráulica utilizada nos experimentos. No canto inferior esquerdo estão as câmaras de perfil toroidal.....	27
Figura 12: Diagrama esquemático em perfil das câmaras toroidais entre os dois pistões (em cinza) da prensa hidráulica. Modificado de Quinteiro <i>et al.</i> (2021)	28
Figura 13: Cápsula cerrada e embutida em resina, prestes A amostra está ainda com a cobertura da metalização, durante a preparação para as análises em MEV.	29
Figura 14: Gráfico ilustrando o coeficiente de espalhamento em função do número atômico. Quanto maior Z, mais claro o nível de cinza na imagem BSE gerada (Reed, 2005).	30
Figura 15: componentes de um espectrômetro micro-Raman. A trajetória do <i>laser</i> é a linha vermelha e a trajetória dos fótons que sofreram o efeito Raman é a linha amarela. A grade do espectrômetro decompõe o feixe alterado num conjunto de comprimentos de onda, característicos da amostra (Hinrichs e Vasconcellos, 2014).	32
Figura 16: Conjunto de imagens BSE do experimento MT01. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes em diferentes escalas.	35
Figura 17: Gráficos composicionais das fases obtidas no experimento MT01.	36

Figura 18: Conjunto de imagens BSE do experimento MT06. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes em diferentes escalas.	37
Figura 19: Gráficos composicionais das fases do experimento MT06.	39
Figura 20: Conjunto de imagens BSE do experimento MT07. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes em diferentes escalas.	40
Figura 21: Gráficos composicionais do experimento MT07.	41
Figura 22: Conjunto de imagens BSE do experimento MT03. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes em diferentes escalas.	43
Figura 23: Gráficos composicionais para o experimento MT03.	44
Figura 24: Conjunto de imagens BSE do experimento MT02. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes em diferentes escalas.	46
Figura 25: Gráficos composicionais do experimento MT02.	47
Figura 26: Conjunto de imagens BSE do experimento MT04. A figura (a) mostra o aspecto geral da cápsula, enquanto as figuras (b), (c), (d) mostram detalhes das fases obtidas no experimento em diferentes escalas.	48
Figura 27: Gráficos composicionais das fases silicáticas obtidas no experimento MT04.	49
Figura 28: Gráficos de variação composicional das olivinas da Série Saturada.	51
Figura 29: Gráficos de variação composicional das olivinas da Série Supersaturada.	51
Figura 30: Gráficos de variação composicional dos clinopiroxênios da Série Saturada.	52

Figura 31: Gráficos de variação composicional dos clinopiroxênios da Série Supersaturada.....	53
Figura 32: Gráficos de variação composicional dos anfibólios da Série Saturada. ...	54
Figura 33: Gráficos de variação composicional dos anfibólios da Série Supersaturada.	55
Figura 34: Gráficos composicionais das granadas de todos os experimentos realizados.....	56
Figura 35: Gráficos composicionais dos grãos de ortopiroxênio gerado nos experimentos.....	57
Figura 36: Espectro Raman adquirido da amostra MT01.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: composição (em porcentagem em peso em óxido) dos modelos do eclogito GA1(Yaxley e Green, 1994), peridotito MPY-90(Green, Hibberson e Jacques, 1979), e da mistura do MPY-90 eGA1na proporção 80:20.....	24
Tabela 2: Composições das amostras em relação ao seu teor de voláteis. A composição inicial (Tabela 1) é dividida em duas séries. A série saturada possui adição de 10%peso de ácido oxálico; a série supersaturada possui adicionadas 10%peso de ácido oxálico e 10%peso de água.	26
Tabela 3: Resultados experimentais de todos os experimentos realizados, separados de acordo com a saturação em voláteis e pela temperatura. Legenda: Ol = olivina; Cpx = clinopiroxênio; Opx = ortopiroxênio; Anf = anfibólio; Grt = granada; Onf = onfacita.	34
Tabela 4: Dados EDS das composições <i>bulk</i> (em %peso) e número de Mg para a Série Saturada em voláteis.	34
Tabela 5: Média composicional (em %peso) e número de magnésio (Mg#) para as fases minerais obtidas no experimento MT01.	35
Tabela 6: Composição química média (em %peso) e número de magnésio (Mg#) para as fases minerais obtidas no experimento MT06.	38
Tabela 7: Composições químicas médias (em %peso) e número de magnésio (Mg#) das fases obtidas no experimento MT07.....	40
Tabela 8: Dados EDS das composições <i>bulk</i> (em %peso) e número de Mg para a Série Supersaturada.	42
Tabela 9: Composição média (em %peso) e número de magnésio (Mg#) para as fases minerais obtidas no experimento MT03, a 1100°C.....	43
Tabela 10: Composições médias EDS (em %peso) das fases silicáticas produzidas no experimento MT02	46

Tabela 11: Composições EDS das fases silicáticas obtidas no experimento MT04..48

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C_xH_y : fórmula geral de hidrocarbonetos

C-O-H: sistema carbono-oxigênio-hidrogênio

IW: tampão ferro-wustita

°C: graus centígrados

GPa: Gigapascal (10^9 Pa)

a.u.: unidades arbitrárias

BSE: elétrons retroespalhados (*backscattered electrons*)

fO_2 : fugacidade de oxigênio

hBN: nitreto de boro hexagonal

MEV: microscópio eletrônico de varredura

tonf: tonelada-força

EDS: espectrômetro por dispersão de energia (*energy dispersion spectroscopy*)

LAPMA: Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados

LAGEPE: Laboratório de Geologia e Petrologia Experimental

DAC: bigorna de célula de diamante (*Diamond anvil-cell*)

MORB: basalto de dorsal mesoocênica (*mid-ocean ridge basalt*)

w.t.%: porcentagem em peso (*percentage by weight*)

Ol: olivina

Cpx: clinopiroxênio

Opx: ortopiroxênio

Anf: anfibólio

Grt: granada

SUMÁRIO

1.1. Justificativa	2
1.2. Objetivos.....	3
2. ESTADO DA ARTE	4
2.1. Carbono: da superfície ao interior.....	4
2.2. O ambiente mantélico	6
2.2.1. Modelos de composição do manto	6
2.2.2. Fugacidade de oxigênio.....	8
2.2.3. Especiação dos fluidos C-O-H no manto	11
2.3. Óleo e gás abiogênicos: identificação da origem e mecanismos de polimerização.....	12
2.3.1. Processos de geração abiótica de hidrocarbonetos	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Métodos experimentais	18
3.1.1. Preparo da célula de reação e componentes	18
3.1.2. Calibração de equipamentos	20
3.1.3. Preparação das amostras sintéticas.....	23
3.1.4. Processamento.....	26
3.2. Métodos Analíticos	28
3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
3.2.2. Espectroscopia Raman.....	31
4. RESULTADOS	33
4.1. Série Saturada	34

5. DISCUSSÃO.....	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem o objetivo de investigar de forma experimental os efeitos petrogenéticos de fluidos do sistema C-O-H e a possibilidade de formação de hidrocarbonetos de forma abiótica no manto terrestre. Para este objetivo, foram utilizadas a pesquisa bibliográfica, as técnicas de petrologia experimental e análises dos resultados com técnicas específicas.

A presença de *hotspots* e a geração anômala de magmas, além da natureza e o volume das manifestações vulcânicas na litosfera, são evidências da heterogeneidade geoquímica e petrológica do manto superior. Tal heterogeneidade é causada tanto pela subducção de antigas placas tectônicas, quanto por processos ígneos que ocorrem no interior do manto. A subducção introduz elementos voláteis como água e carbono em profundidade, e diminui a temperatura mínima para iniciar a fusão das rochas do manto (Anderson, 2007). Com a fusão incipiente, o líquido silicático (magma) gerado ascende devido à menor densidade e acumula-se no manto superior, onde pode entrar em erupção onde a litosfera é menos resistente, como em zonas de sutura e em situações de afinamento crustal (Anderson, 2007). Desta forma, para compreender melhor a gênese de magmas em profundidade, é necessário investigar a interação de fluidos que possuam essas características com as rochas mantélicas (Zhang e Duan, 2009)

Já a ocorrência de hidrocarbonetos simples, em especial o metano, no interior da Terra já é conhecida, com sua presença confirmada em inclusões fluidas em diamantes e eclogitos (Matjuschkin *et al.*, 2020; Tao *et al.*, 2018). Nos últimos anos, diversos estudos teóricos e experimentais chamam a atenção para o potencial de geração abiótica de hidrocarbonetos de cadeias mais longas e complexas, que são termodinamicamente estáveis em temperaturas maiores que 1300°C e pressão maior que 3 GPa. (Kolesnikov, Kutcherov e Goncharov, 2009; Kolesnikov, Saul e Kutcherov, 2017; Spanu *et al.*, 2011). No entanto, devido às dificuldades inerentes à investigação do interior da Terra *in situ*, o conhecimento sobre as variações composicionais do sistema C-O-H no manto terrestre sob altas pressões e altas temperaturas ainda é limitado (Zhang e Duan, 2009). Abordagens experimentais sobre o tema com o objetivo de

estudar essa interação foram realizadas até o momento usando reagentes puros (e.g, CaCO_3), sendo poucos os que se dedicassem a utilizar amostras sintéticas que mimetizam a composição do manto astenosférico.

Portanto, este trabalho tem como linha geral um estudo experimental e qualitativo dos efeitos petrogenéticos na possibilidade de geração de hidrocarbonetos no manto astenosférico contaminado com eclogitos provenientes de antigas placas litosféricas subduzidas. Esse contexto geológico é semelhante ao proposto para algumas regiões do supercontinente Gondwana antes da abertura e formação do Oceano Atlântico (Ferreira, Conceição e Mizusaki, 2022). As condições escolhidas para este trabalho são de 5,5 GPa e temperaturas em torno de 900 e 1200°C (correspondente a aproximadamente 170km de profundidade), num ambiente de manto astenosférico enriquecido com porções eclogíticas, sendo estas provenientes de antigas placas oceânicas subduzida abaixo da litosfera cratônica, similares àquelas relacionadas ao Continente Gondwânico antes da abertura do Atlântico.

1.1. Justificativa

Este trabalho é executado como parte do projeto “Estudo experimental da interação de rochas sedimentares e fluidos/líquidos magmáticos (alcalinos e toleíticos) aplicado à geração abiogênica de hidrocarbonetos de cadeia longa e mudanças no sistema permo-poroso dos reservatórios”, coordenado pelo Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição em parceria com a Petrobrás.

Embora a maior parte do carbono no óleo e gás seja de origem biótica, análises de amostras de hidrocarbonetos provenientes de diferentes bacias produtoras do Brasil indicam uma notável contribuição de fluidos magmáticos, provavelmente CO_2 , com assinatura de origem inorgânica e mantélica (Prinzhofer, Dos Santos Neto e Battani, 2010; Szatmari, Fonseca e Miekeley, 2011). Este dado demonstra a importância de um estudo aprofundado da interação entre fluidos, magma e rochas das bacias sedimentares, e a possibilidade de gerar hidrocarbonetos abióticos.

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é investigar experimentalmente os efeitos petrogenéticos de fluidos do sistema C-O-H em paragênese mantélica. Os objetivos secundários incluem: a) a verificação das fases minerais cristalizadas nas amostras, e b) a possibilidade de conversão do CO₂ em cadeias de hidrocarbonetos nas condições compatíveis com as do manto astenosférico.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Carbono: da superfície ao interior

O carbono, além de ser o quarto elemento mais abundante do planeta Terra (Henderson, 1982), exerce um papel fundamental para a vida, a regulação do clima, e uma série de processos geológicos (Fischer *et al.*, 2020). Ele é considerado um elemento atmófilo pela classificação geoquímica de Goldschmidt (McDonough e Sun, 1995) e, desta forma, preferencialmente assume a fase gasosa num sistema geoquímico, (*i.e.*, o principal reservatório terrestre é a atmosfera). Mesmo assim, o carbono é encontrado tanto no ambiente endógeno quanto o exógeno; do núcleo à crosta terrestre (Fischer *et al.*, 2020; Rohrbach *et al.*, 2014; Yaxley e Green, 1994).

A tectônica de placas é o principal fator responsável pelo equilíbrio dinâmico entre a entrada e saída dos elementos no planeta Terra, sendo força motriz da reciclagem desses elementos. A subducção é o principal mecanismo de aporte ao manto, transportando tanto sedimentos carbonáticos precipitados no fundo do oceano, quanto a própria crosta oceânica alterada; enquanto o vulcanismo é responsável pelo retorno do carbono à superfície, novamente sob a forma gasosa de CO₂ (Figura1) (Dasgupta, Hirschmann e Withers, 2004).

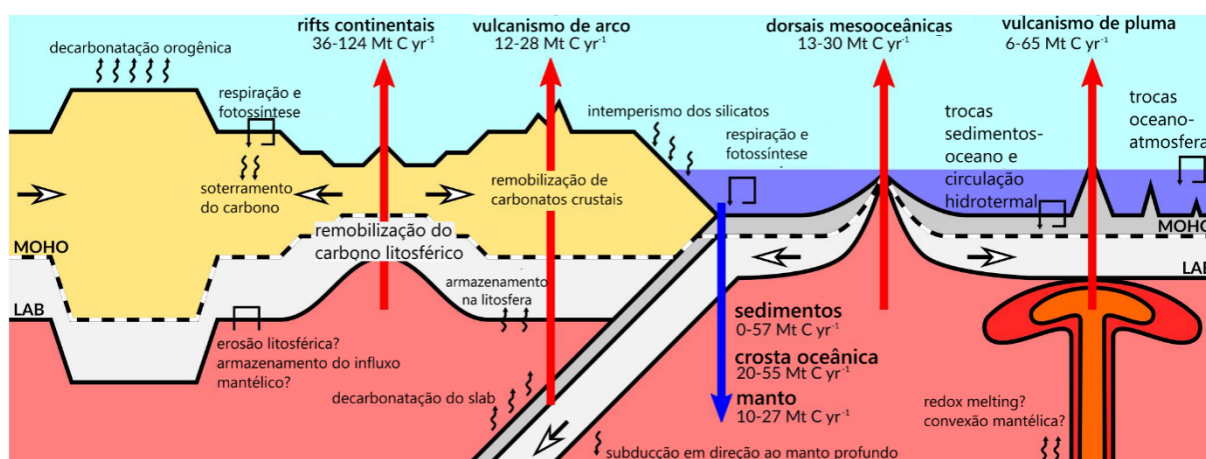


Figura 1: Ilustração esquemática dos maiores fluxos de carbono entre os sistemas exógeno e endógeno da Terra. Valores são o máximo e o mínimo estimados para o período de 200 Ma. MOHO e LAB referem-se, respectivamente, ao limite crosta-manto (descontinuidade de Mohorovičić) e ao limite litosfera-astenosfera. Dados e figura adaptada de Wong et al. (2019).

Durante a subducção, sedimentos de fundo marinho, a crosta oceânica alterada e a litosfera levam carbono e outros elementos voláteis e incompatíveis ao manto astenosférico através de minerais carbonáticos e hidratados. Grande parte do carbonato (CO_3^{2-}) resiste a reações de desvolatilização, desidratação e fusão da placa subduzida, e transporta carbono a maiores profundidades sob a forma de eclogitos carbonatados, ou ainda sob sua forma elemental (grafita ou diamante), que são estáveis nas condições termobáricas e oxirredutoras do manto em profundidade (Dasgupta e Hirschmann, 2010; Dasgupta, Hirschmann e Withers, 2004; Poli *et al.*, 2009; Tao *et al.*, 2018).

Elementos como hidrogênio e carbono exercem influência nos processos de fusão mantélica e composições magmáticas. Esses elementos podem ocorrer como fase fluida ou vapor; como componentes estequiométricos em silicatos hidratados (e.g.: anfibólios, micas); em minerais menores ou acessórios (e.g.: diamante ou grafita, carbonatos, apatitas); dissolvido em líquidos carbonatíficos ou silicáticos; ou ainda como defeitos em minerais nominalmente anidros (Green, 2015).

Carbonatos são uma espécie química bastante reativa (Poli *et al.*, 2009). No manto, se este material sofrer processos de fusão parcial, há a gênese de magmas carbonatíficos (Gervasoni *et al.*, 2017; Green e Wallace, 1988; Yaxley *et al.*, 2019), que por suas características (baixa viscosidade e alta mobilidade), atuam de forma importante

nos processos de metassomatismo mantélico (Gervasoni *et al.*, 2017; Green e Wallace, 1988).

O carbono pode também formar fases fluidas com o oxigênio e hidrogênio com especiações como H₂O, CO₂, CH₄, H₂, CO, O₂ e C₂H₆, além de suas misturas (Matveev *et al.*, 1997; Zhang e Duan, 2009). Tais fluidos são resistentes em altas pressões e, inclusive, estáveis em regiões mantélicas profundas, conforme observadas inclusões fluídas de diamantes de 150 km de profundidade (Walter *et al.*, 2011).

2.2. O ambiente mantélico

2.2.1. Modelos de composição do manto

O interior da Terra é modelado como camadas concêntricas que podem ser individualizadas de acordo com suas propriedades. Referente a sua estrutura interna, a distinção entre crosta e manto se dá pela diferença composicional (química e mineralógica). Ainda, levando em consideração a reologia inferida a partir da velocidade de ondas sísmicas, o manto superior é constituído por parte da litosfera e a astenosfera (Condie, 2015). A litosfera, composta pela crosta e pelo manto litosférico, comporta-se de forma rúptil e possui, em média, aproximadamente 100 km de espessura, com maiores valores (~40 km) concentrados em áreas continentais, enquanto a litosfera oceânica possui apenas 12 km de espessura. A astenosfera, por sua vez, possui comportamento dúctil e deforma-se plasticamente, sofrendo convecção na escala de tempo geológico.

Idealmente, dados geofísicos obtidos do interior da Terra devem ser interpretados em termos mineralógicos e petrológicos. O conhecimento da petrologia do ambiente é obtido principalmente a partir do estudo de xenólitos mantélicos e ofiolitos, que são fragmentos de crosta oceânica e do manto que sofreram obducção e exposição durante processos de colisão com a crosta continental. Sua seção-tipo idealizada possui, na base, uma camada de peridotito que é interpretada como representativa do manto superior (Figura 2). Peridotitos são rochas plutônicas ultramáficas que possuem proporções variáveis de olivina, ortopiroxênio,

clinopiroxênio e uma fase aluminosa (que, a depender da pressão e profundidade, pode ser espinélio ou granada). O limite entre a astenosfera e a litosfera (LAB – *Lithosphere Asthenosphere Boundary*) está incluso nos peridotitos.

Além dos dados observacionais, é importante a construção de modelos experimentais para complementar o corpo de conhecimento sobre o ambiente mantélico. O termo ‘pirólito’ foi cunhado por Ringwood (1962) para descrever o modelo de composição peridotítica do manto superior dominado por olivina e ortopiroxênio, que ao sofrer fusão parcial, gera líquido de composição basáltica do tipo MORB. O modelo foi sintetizado a partir da mistura da composição basáltica com harzburgito (interpretado como o resíduo gerado após a extração do magma de uma fonte lherzolítica) (Green, 2015).

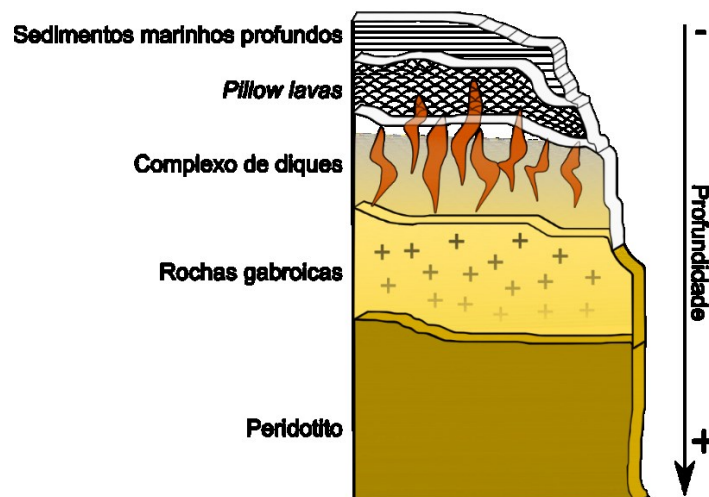


Figura 2: Perfil colunar idealizado de um fragmento ofiolítico. Fonte: Wikimedia Commons <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ofiolite_sequence_EN.svg>. Acesso em 13/06/2022.

Ferreira *et al.* (2022), num artigo que busca a compreensão do relacionamento entre os magmatismos toleítico e alcalino associados aos processos que levaram à abertura do Gondwana, sugerem um modelo de evolução da litosfera antes e durante a sua abertura, cujo manto já estava enriquecido em placas que subduziram e que eclogitizaram. Os autores se basearam em dados numéricos, geofísicos e geológicos para propor que a litosfera, ao sofrer sucessivos eventos extensionais durante a fragmentação do Gondwana, provocou a geração de células de convecção térmica na astenosfera metassomatizada, que, por sua vez, fundiram parcialmente a litosfera

previamente enriquecida e heterogênea. O enriquecimento e a heterogeneidade mantélica ainda, de acordo com os autores, é devido a existência de porções eclogíticas remanescentes de antigas subducções do momento da aglutinação do supercontinente.

O ambiente típico de formação das associações toleíticas é preferencialmente distensivo, com sua gênese envolvendo baixa quantidade de fluidos, alta taxa de fusão e efeito térmico abrangente. Por outro lado, a gênese das associações alcalinas envolve a participação de alta atividade de fluidos em suas fontes, remobilização de muitos elementos no manto, incluindo elementos voláteis (CO₂ e CH₄), porém com um efeito térmico pontual e menor expressão espacial (Wilson, 1986).

2.2.2. Fugacidade de oxigênio

A especiação do carbono no interior da Terra é geralmente mais conhecida como uma função apenas da pressão e temperatura. Entretanto, o estado de oxidação igualmente controla a especiação e a estabilidade das fases que o carbono se apresenta, mas ainda são pouco entendidas no contexto da subducção (Tao *et al.*, 2018). O potencial de oxirredução de um sistema pode ser quantificado em termos da fugacidade de oxigênio (fO₂).

A fugacidade de oxigênio é definida como a atividade química do elemento em um sistema, sendo uma variável termodinâmica controlável em laboratório e que pode ser inferida a partir da assembleia mineral em equilíbrio (Clark, 1999). Valores de fO₂ são normalmente referidos a tampões (*buffers*), que são reações de oxirredução apresentadas através do equilíbrio entre fases minerais que, a princípio, ocorrem em diferentes ambientes geológicos. Estes valores de fugacidade são geralmente descritos usando a notação “ $\pm \Delta \log$ ” em relação a um tampão pertinente, calculado em função da temperatura do meio estudado. De modo geral, a fO₂ diminui com o aumento da pressão, a partir de valores mais altos, como os do tampão hematita-magnetita (HM, equação 1) em regiões próximas da superfície, até valores mais baixos, como o tampão ferro-wustita (IW, equação 2) (Frost, 1991) em profundidade,

abaixo de 250 km até regiões mais próximas do núcleo (Carniel, 2017; Rohrbach e Schmidt, 2011).



A Figura 3 mostra uma comparação entre alguns tampões de acordo com a pressão e temperatura. É importante destacar, ainda, que o estado de oxidação do manto varia em muitas ordens de magnitude, tanto lateral quanto verticalmente (Ballhaus e Frost, 1994; Foley, 2011, p. 201; Frost e McCammon, 2008).

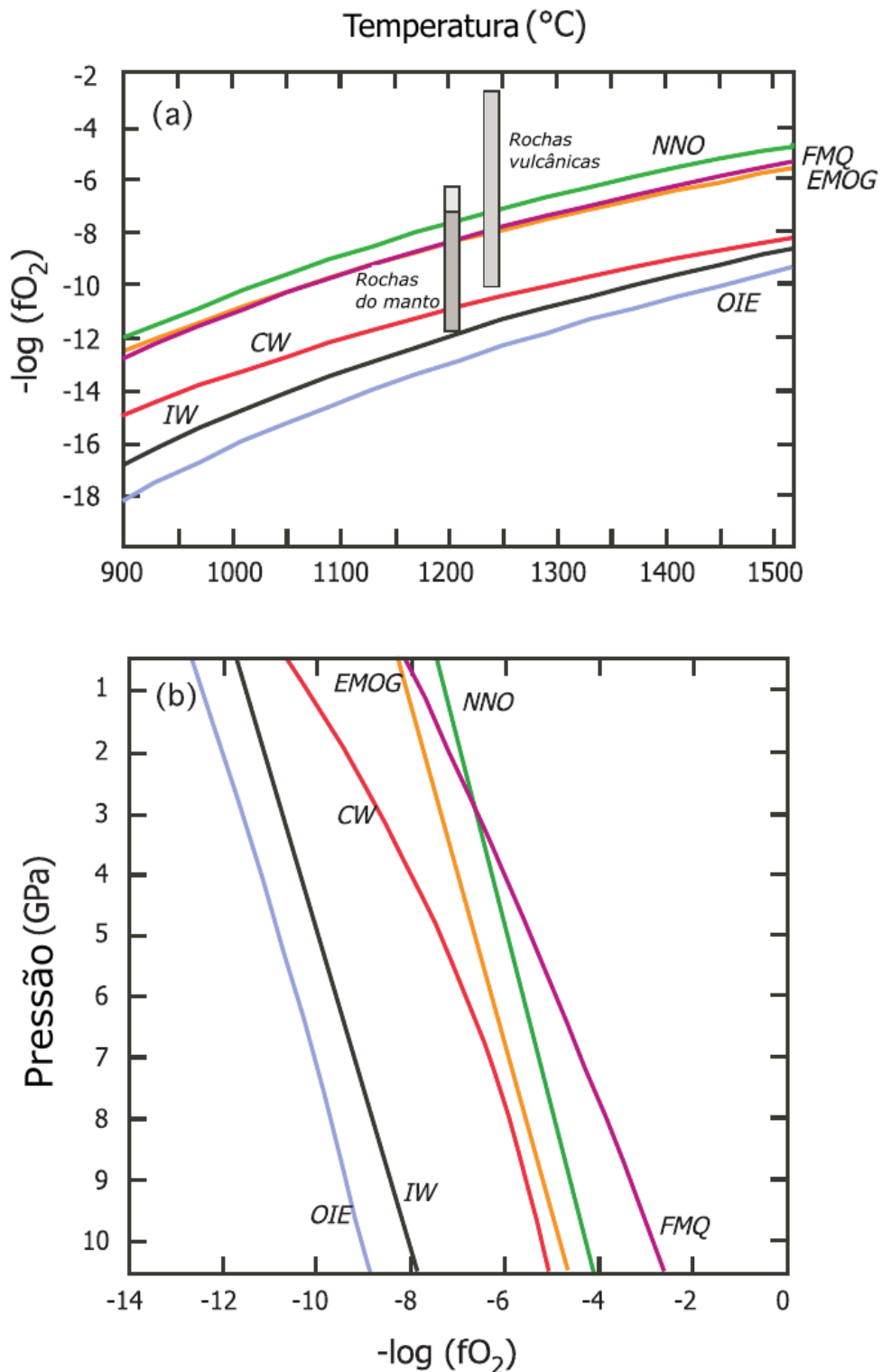


Figura 3: gráfico de comparação entre $-\log fO_2$ versus a) temperatura e b) pressão, de alguns dos tampões de oxigênio mais comuns. OIE = olivina-ferro-enstatita; IW = ferro-wustita; EMOG = enstatita-magnesita-olivina-grafita; NNO = níquel-óxido de níquel; FMQ = fayalita-magnetita-quartzo. CW não é um tampão, mas indica a posição do teor máximo de H_2O em fluidos C-O-H. A figura a) indica que rochas vulcânicas ocorrem entre as condições redox FMQ—NNO, enquanto que xenólitos mantélicos estão distribuídos entre as condições FMQ até IW. Fonte: (Foley, 2011)

Métodos para determinação da fO_2 do manto incluem o cálculo da razão Fe^{2+}/Fe^{3+} , razões de elementos traço em rochas vulcânicas que são sensíveis ao equilíbrio redox (como V/Sc); oxibarmetria em minerais e xenólitos mantélicos, no estudo de diamantes e suas inclusões; e também na evidência da presença de minerais como carbonato, cuja estabilidade é restrita a condições específicas de fO_2 (Foley, 2011).

2.2.3. Especiação dos fluidos C-O-H no manto

A especiação dos voláteis do sistema de fluidos C-O-H (Figura 4) em equilíbrio com uma paragênese silicática é definida pelas condições de oxirredução de um ambiente geológico, determinando assim qual a forma estável do carbono (como grafita, diamante, carbonatos (Frost e McCammon, 2008) ou hidrocarbonetos). Além do equilíbrio entre fases, são suscetíveis às reações de oxirredução a solubilidade e a mobilidade de elementos no ambiente mantélico, como o próprio ferro e outros metais de múltiplas valências.

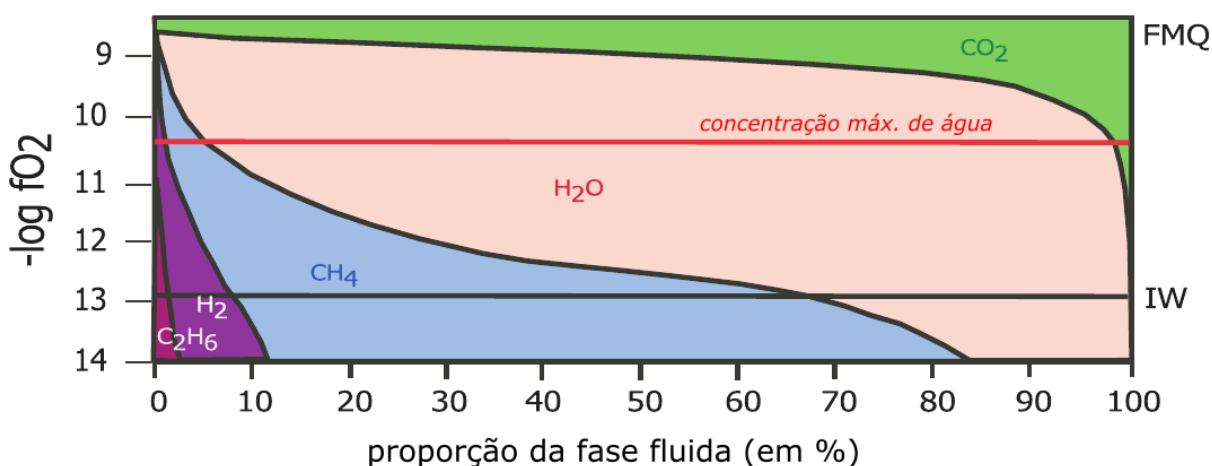


Figura 4: Abundância relativa de espécies fluidas do sistema C-O-H, em equilíbrio com diamante/grafita em função da fO_2 entre os tampões FMQ e IW. A linha vermelha que indica a concentração máxima de água denota o valor de fO_2 o qual há a maior proporção de H_2O . Fonte: Foley (2011)

Desta forma, o estado de oxirredução do manto (e a fO_2) é a variável que determina qual a forma presente do carbono, variando entre: oxidada (CO_2 , carbonato), neutra (grafita/diamante), ou reduzida (CH_4) (Carniel, 2017; Rohrbach e Schmidt, 2011). Na profundidade de 150 km, em pressões entre 2,5 e 3,5 GPa e em

valores de fO_2 de $IW + 1$, a zona de estabilidade do carbonato é seguida pela zona de estabilidade do carbono elemental (diamante e grafita, assumindo quantidades suficientes de C e H_2O), condições as quais também estão em equilíbrio fluido rico em $CH_4 + H_2O$. (Foley, 2011; Stagno e Frost, 2010). Já em 250 km de profundidade, as condições de oxirredução do manto superior são compatíveis com a estabilidade do ferro nativo (tampão IW), inclusive com presença pervasiva de carbetos metálicos (Frost e McCammon, 2008; Rohrbach *et al.*, 2007, 2014).

2.3. Óleo e gás abiogênicos: identificação da origem e mecanismos de polimerização

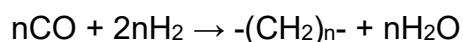
A hipótese mais comum para a geração de óleo e gás é a partir da decomposição de matéria orgânica de origem biótica (principalmente, microorganismos fotossintetizantes) em ambientes anóxicos sob determinadas pressões e temperaturas, e sua posterior migração, acumulação e preservação nas rochas reservatórios (Tissot e Welte, 1984). Reservatórios deste tipo contabilizam a maior parte das reservas de óleo e gás conhecidas, com ocorrência em escala global. No entanto, em menor número, são também conhecidos reservatórios de óleo e gás (sobretudo metano) de origem abiótica, mas restritos em ocorrência localizada e, geralmente, não viáveis economicamente para exploração (Etiope e Lollar, 2013).

O metano abiótico pode ser distinguido em duas classes: aquele derivado de fontes magmáticas ou mantélicas, e o outro, este mais abundante, produzido por reações entre rocha e água ou rocha e gás (por exemplo, serpentinização e hidrogenação). A maior parte das ocorrências de gás abiótico é ligada a processo de serpentinização de rochas ultramáficas em condições superficiais ou próximas e em baixas temperaturas (menor que $150^\circ C$), em locais como Turquia, Omã, Filipinas, Nova Zelândia, Grécia, Itália, Japão, entre outros (Etiope e Lollar, 2013). Já o metano de origem mantélica/magmática inclui o metano primordial, trazido à Terra por cometas e meteoritos durante a fase de acreção planetária e o metano originado por reações de alta temperatura ($500-1500^\circ C$) no manto, produzido pela redução do carbonato ou,

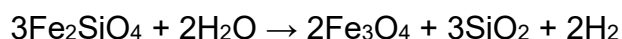
ainda, a hidrólise ou hidrogenação de carbetos metálicos existentes no ambiente mantélico profundo (Etiope e Lollar, 2013).

2.3.1. Processos de geração abiótica de hidrocarbonetos

A polimerização redutiva, processo pelo qual cadeias de hidrocarbonetos são capazes de crescer a partir de compostos simples de carbono inorgânico, é uma técnica já bem conhecida e utilizada na indústria desde antes da Segunda Guerra Mundial (Glasby, 2006). Em 1912, o químico francês Paul Sabatier (vencedor do prêmio Nobel de Química daquele ano) promoveu pela primeira vez a geração abiótica de metano em laboratório a partir da hidrogenação de CO₂, ao reagir CO₂ e H₂ em um catalisador metálico. Mais tarde, em 1925, Franz Fischer e Hans Tropsch aperfeiçoaram o rendimento da reação de Sabatier, obtendo cadeias mais complexas do que o CH₄, reagindo o CO (que é mais reativo que CO₂) e H₂. Este processo é conhecido hoje como síntese do tipo Fischer-Tropsch (FTTS – *Fischer-Tropsch-type synthesis*) (Etiope e Schoell, 2014), cuja fórmula geral é:



Em reações de serpentinização, para a geração metano abiogênico é necessário um agente redutor (e.g.: metal de transição de múltiplas valências, tais como Fe, Ni ou Co) para converter o hidrogênio da água em hidrogênio molecular (H₂). Neste tipo de interação entre rocha e fluidos, há a oxidação de Fe²⁺ de minerais como olivinas e piroxênios (Reação 3), e a precipitação de minerais com Fe³⁺ tais como magnetita; como produto, há a liberação de H₂ (Allen e Seyfried, 2004; Sai Prasad *et al.*, 2008):



Na segunda metade do século XX, Thayner (1966) e Szatmari (1989) sugeriram que estas reações seriam possíveis em ambientes geológicos onde ocorre a serpentinização de peridotitos. Isto foi verificado com a descoberta de campos hidrotermais na Dorsal Mesooceânica do Atlântico (Allen e Seyfried, 2004, 2003), onde foram detectadas grandes quantidades de H₂, além de metano e hidrocarbonetos

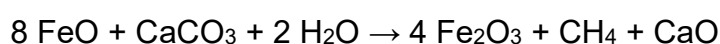
alifáticos com cadeias de C₁₆ a C₂₉. Em ambientes continentais, foi registrada a ocorrência de moléculas orgânicas mais simples nos escudos canadenses e fino-escandinavos (Sudbury, no Canadá; Juuka e Pori, na Finlândia), cujas assinaturas isotópicas apontam origem abiótica (Sherwood Lollar *et al.*, 1993, 2002).

Posteriormente, alguns autores (Kenney *et al.*, 2002; Mukhina, Kolesnikov e Kutcherov, 2017; Scott *et al.*, 2004) demonstraram experimentalmente que as reações FTTS são possíveis em altas pressões (entre 2 e 8 GPa) e altas temperaturas (entre 900 e 1300°C).

2.4. Abordagens experimentais voltadas à geração de hidrocarbonetos abióticos em alta pressão e alta temperatura

Diversos estudos já propuseram e testaram experimentalmente a gênese abiótica de hidrocarbonetos (Chen *et al.*, 2008; Kenney *et al.*, 2002; Kolesnikov, Saul e Kutcherov, 2017; Matjuschkin, Woodland e Yaxley, 2018; Mukhina, Kolesnikov e Kutcherov, 2017; Scott *et al.*, 2004; Serovaiskii e Kutcherov, 2020; Sonin *et al.*, 2014; Tao *et al.*, 2018). No entanto, os trabalhos experimentais utilizaram apenas reagentes puros e condições ideais para produzir reações derivadas do processo FTTS.

Kenney *et al.* (2002) produziram moléculas de hidrocarbonetos a partir da polimerização redutiva de carbonatos. Os reagentes iniciais utilizados foram CaCO₃, FeO e água, submetidos a pressões de até 5 GPa e temperaturas de até 1500°C. Verificaram que as primeiras moléculas (n-alcenos com cadeias de até C₁₀) foram geradas a partir de 30 kbar, com pico máximo de produção alcançado em 50 kbar e 1500°C. Posteriormente, Scott *et al.* (2004) utilizaram uma prensa do tipo *diamond anvil-cell* (DAC), também com os reagentes CaCO₃, FeO e água, mas sob condições de 2 a 8 GPa de pressão e 1000 a 1300°C de temperatura. Os resultados obtidos sugerem que a produção de metano é favorecida a 500°C e pressões inferiores a 7 GPa, a partir da redução do carbonato para gerar metano, sugerindo a seguinte reação:



O uso da DAC no estudo permitiu a análise *in situ* dos produtos, enquanto que outras técnicas necessitam o resfriamento rápido das amostras, com análise realizada somente após a execução dos experimentos.

Mukhina *et al.* (2017), utilizando os mesmos reagentes, realizaram os experimentos em uma prensa com câmaras toroidais, aplicando pressões de até 6,6 GPa e temperaturas de até 600°C. Um diferencial deste estudo foi a utilização de cápsulas de aço, assegurando a fugacidade de oxigênio em condições redutoras equivalentes ao tampão IW. Além disso, a equipe deste estudo desenvolveu um aparato extrator do material gasoso de dentro das cápsulas, permitindo a análise por cromatografia gasosa. Os produtos obtidos foram hidrocarbonetos alifáticos e benzeno.

Estes três estudos citados acima utilizam cápsulas de ferro em seus experimentos. No entanto, uma desvantagem de usar cápsulas deste material é que o ferro permite a difusão de hidrogênio muito facilmente, o que compromete a estequiometria e rendimento das reações (Sokol *et al.*, 2009). Em contrapartida, é possível evitar este efeito com o emprego da técnica da dupla-cápsula, utilizada por Sokol *et al.* (2009, 2010).

Nesta técnica, uma cápsula interna de um material qualquer de interesse (geralmente grafita, por exemplo) é colocada dentro de uma segunda cápsula feita de um material metálico (que possa ser selada). Entre as duas cápsulas, é posto um preenchimento de algum material que, com o aumento de temperatura, será decomposto e gerará um componente idêntico ao que se espera perder na cápsula interna. Como exemplo, um preenchimento de talco pode ser empregado, que liberará água ao ser aquecido e compensará as perdas da cápsula interna, cujos componentes da amostra inicial podem conter H₂O.

Alternativamente, ao invés de se usar uma dupla cápsula de ferro, pode ser utilizada uma capsula de outro material que seja inerte e resista às condições experimentais que forem submetidas. O ouro é um material conhecido pela sua baixa reatividade química, mas seu ponto de fusão relativamente baixo (mesmo quando submetido a altas pressões) limita sua aplicabilidade. Ligas metálicas com outros

elementos como platinoídes, como AuPt ou AuPd podem solucionar este quesito por apresentarem maior resistência mecânica; por outro lado sabe-se que tanto a platina quanto o paládio são capazes de despolimerizar cadeias de hidrocarbonetos (Matjuschkin, Woodland e Yaxley, 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada neste trabalho está dividida em métodos experimentais e métodos analíticos. Os métodos experimentais visam a confecção de análogos sintéticos às rochas do manto, e a subsequente reprodução das condições de altas temperaturas e pressão que simulem o ambiente a ser investigado. Os métodos analíticos, por sua vez, são utilizados para obter resultados que auxiliem na caracterização e interpretação dos produtos dos experimentos.

Os experimentos são realizados em amostras sintéticas, preparadas com base em componentes estequiometricamente calculados a partir de óxidos e carbonatos, representando uma composição modelo do manto astenosférico fértil (*MPY-90* (Green, Hibberson e Jacques, 1979)) adicionado de porções eclogíticas (*GA1* (Yaxley e Green, 1994)), numa proporção 80% *MPY-90* e 20% *GA1* (Tabela 1). As misturas iniciais são postas dentro de cápsulas feitas de materiais que variam em função dos objetivos e condições de processamento. No presente trabalho, cápsulas de ouro e grafita são utilizadas em uma configuração de dupla cápsula. Tais cápsulas são, ainda, dispostas dentro de um conjunto de componentes que formam a “célula de reação” (descrita em detalhes na seção 3.1 deste capítulo).

Para simular as condições do interior da Terra em laboratório, são executados experimentos em uma prensa hidráulica de 1000 toneladas força (tonf) com câmaras de perfil toroidal, com capacidade de atingir pressões de até 7,7 GPa e temperaturas de até 1700°C. A prensa toroidal, assim como os equipamentos necessários para a confecção dos componentes das células de reação, integram a infraestrutura do Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental (LAGEPE) do Instituto de Geociências, e do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS.

Para a caracterização dos resultados dos experimentos de alta pressão e alta temperatura, foram realizadas análises das amostras sólidas com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS), e a análise da fase fluida por espectroscopia

Raman. A obtenção destes resultados analíticos, por fim, possibilita a comparação com a literatura do estado da arte, levando à sua posterior interpretação e discussão.

3.1. Métodos experimentais

3.1.1. Preparo da célula de reação e componentes

O objetivo da célula de reação é a preparação da amostra que se pretende trabalhar à prensa, e as condições de temperatura e pressão utilizadas nos processamentos. Para tanto, é necessária a montagem da célula de reação e seus componentes, detalhados na ordem de fora para dentro (Figuras 5 e 6):

- Gaxeta: meio transmissor de pressão e selo mecânico da célula de reação. É confeccionada a partir da mistura de pós de CaCO_3 e Al_2O_3 acrescida com álcool polivinílico em solução aquosa a 10%, e água deionizada. Os ingredientes são secados em estufa, moídos, peneirados e modelados com dimensões padronizadas, de forma a terem cerca de 18 g de massa, 12 mm de espessura e 30 mm de diâmetro;
- Cilindro e discos de grafita: possuem elevada capacidade térmica e elétrica, e por isso atuam como forno, gerando calor a partir da condução da corrente elétrica da câmara superior à inferior;
- Discos de pirofilita calcinada: a pirofilita é um filossilicato de alumínio que, quando calcinado, tem como função melhorar a eficiência e homogeneidade da temperatura da amostra. Possui baixa compressibilidade e auxilia a geração da pressão. Também serve de isolante térmico, devido a sua baixa condutividade térmica;
- Discos e cilindro de nitreto de boro hexagonal (hBN): responsável pela distribuição homogênea de temperatura e pressão. É um sólido macio que, neste contexto, proporciona condições próximas à hidrostática, com alta inércia

química e boa condutividade térmica;

- Jaqueta de pirofilita *in natura*: consiste num cilindro e dois discos de pirofilita sem qualquer processamento, e serve como reforço contra a perda de voláteis durante o experimento;
- Cápsula de ouro (externa): a cápsula de ouro é resistente a temperaturas de até 1400 °C e atua como selante do sistema, impedindo a perda material da cápsula. Junto com a cápsula de grafita, forma um sistema de dupla-cápsula (Figura 7) e auxilia na estabilidade da baixa fugacidade de oxigênio;
- Cápsula de grafita (interna): é o recipiente onde é colocada a amostra para o processamento. Ela é necessária em experimentos com ferro (seja este contido na composição da amostra ou do material da cápsula), de modo que não ocorram trocas entre o material da cápsula externa e das misturas iniciais.

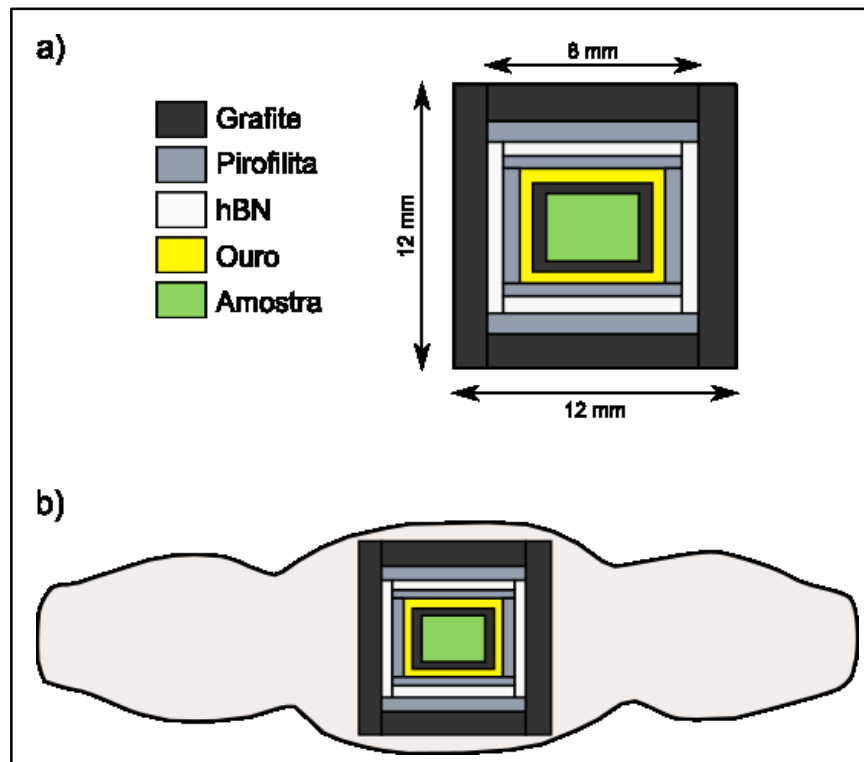


Figura 5: Representação esquemática vista em perfil de a) célula de reação e a disposição de seus componentes; b) célula de reação confinada à gaxeta.



Figura 6: Componentes da dupla-cápsula de grafita e ouro. A amostra em pó é inserida no interior da cápsula de grafita, que por sua vez é inserida na cápsula de ouro e selada.

3.1.2. Calibração de equipamentos

3.1.2.1. Calibração de pressão

Após a confecção do lote de gaxetas, é necessário submetê-las a calibrações, com o objetivo de correlacionar a pressão de óleo no interior da prensa com a pressão litostática na célula de reação. A calibração é realizada a partir de materiais que sofrem mudanças de fase de acordo com a pressão submetida, de modo que ao medir a resistividade elétrica no interior da célula de reação, quedas abruptas do sinal coincidem com as transições de fase conhecidas. Os materiais utilizados são o itérbio (Yb), cuja transição de fase ocorre a 4,0 GPa, e o bismuto (Bi), com transições de fase a 2,5 e 7,7 GPa.

O calibrante é montado a partir de um disco de cartolina (material isolante), com um terminal de cobre na parte superior e outro na parte inferior, em contato com o Yb ou Bi, conforme esquematizado na Figura 7. Os terminais de cobre também estão

em contato com o cilindro de grafita de modo a transmitir a corrente elétrica do exterior para o interior da célula de reação.

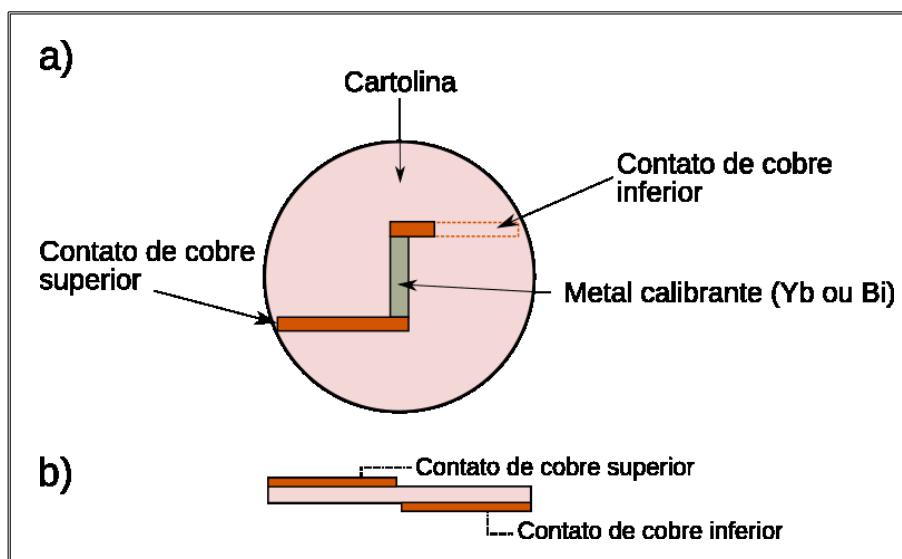


Figura 7: a) vista superior da montagem do calibrante com os contatos de cobre, o metal calibrante e a cartolina; b) vista em perfil do calibrante mostrando o contato superior do cobre que conduz eletricidade, que passa da tampa superior de grafita ao metal calibrante, e o contato inferior que transmite a corrente do metal à tampa inferior de grafita. O diâmetro do disco de cartolina é de cerca de 10 mm.

No procedimento de calibração, a célula de reação é montada de forma similar a do processamento, com a exceção de um cilindro de hBN substituindo a cápsula de reação, e o calibrante posicionado em contato com o cilindro de grafita seccionado (Figura 8).

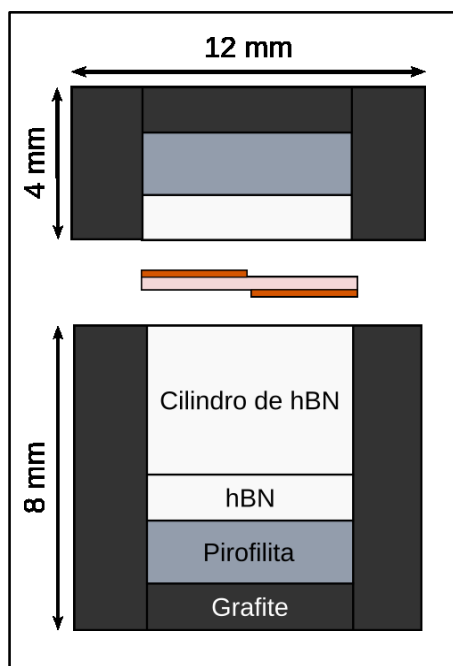


Figura 8: Diagrama esquemático em perfil da montagem para calibração de pressão. O disco calibrante mostrado na figura 2 é posicionado entre os componentes de hBN, em contato com o cilindro seccionado de grafita.

3.1.2.2. Calibração de temperatura

A calibração de temperatura é feita a partir de um termopar Pt-Pt₈₇Rh₁₃ inserido no interior da gaxeta contendo a célula de reação. O termopar é inserido longitudinalmente junto de um canutilho isolante, atravessando todo o conjunto, de forma que a junta quente (ponto de solda que une os dois fios) esteja posicionada no centro da célula de reação (Figura 9).

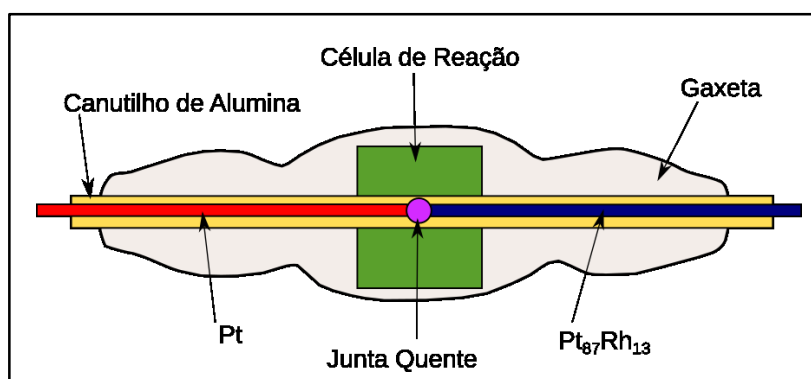


Figura 9: visão em perfil esquemática da configuração para calibração de temperatura.

Para cada pressão trabalhada, há uma calibração de temperatura. O processamento é realizado aumentando-se sistematicamente a temperatura na junta quente ao longo de um intervalo de potências aplicadas. Os dados de tensão (em mV) são lidos no computador, e então comparados com valores tabelados que descrevem a temperatura em função do potencial. Em seguida, elabora-se a curva de calibração da temperatura que será utilizada nos próximos processamentos, na conversão “potência fornecida *versus* temperatura” na amostra.

3.1.3. Preparação das amostras sintéticas

A composição das amostras utilizadas (Tabela 1) são preparadas a partir da mistura estequiometricamente calculada de pós de carbonatos (MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 e K_2CO_3) e óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , FeO , MnO , NiO e P_2O_5). Essas misturas sintéticas são sinterizadas, ou seja, são misturas de pós de óxidos que passam por um processo de difusão após aquecimento prolongado. Os elementos de uma amostra sinterizada são altamente reativos, o que permite realizar rapidamente experimentos de processos que levariam milhões de anos na natureza.

A composição foi escolhida com o objetivo de mimetizar um modelo de composição do manto astenosférico fértil (denominada *MPY-90*) sugerida por Green *et al.*(1979), e a representação da litosfera oceânica reciclada sob a forma de eclogito (denominada *GA1*) sugerida por Yaxley e Green (1994). Desta forma, para representar o ambiente do manto astenosférico em contato com porções eclogíticas, as duas composições são misturadas seguindo a proporção de 80% *MPY-90* e 20% *GA1* carbonatado.

Tabela 1: composição (em porcentagem em peso em óxido) dos modelos do eclogito *GA1*(Yaxley e Green, 1994), peridotito *MPY-90*(Green, Hibberson e Jacques, 1979), e da mistura do *MPY-90* e *GA1* na proporção 80:20.

	GA1	MPY90	80MPY90 + 20GA1
SiO₂	50.35	44.93	44.99
TiO₂	1.49	0.17	0.42
Al₂O₃	16.53	4.39	6.67
Cr₂O₃	0.00	0.43	0.34
FeO	9.83	7.20	9.77
MnO	0.17	0.10	0.11
MgO	7.94	38.73	31.85
CaO	9.60	3.40	4.54
Na₂O	3.49	0.40	1.00
K₂O	0.44	0.00	0.09
NiO	0.00	0.25	0.20
P₂O₅	0.16	0.00	0.03
H₂	0.00	0.00	0.00
CO₂	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	100.00	100.00

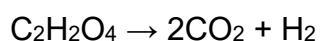
A preparação das amostras é iniciada a partir do cálculo das massas dos reagentes necessários, que são pesados em balança analítica. Os carbonatos foram levados a um forno Carbolite (Figura 10) em cadinho de platina por 12 horas, em temperatura menor que a de fusão, para a volatilização do CO₂. O produto deste processo são os óxidos MgO, CaO, Na₂O e K₂O.

Em seguida, para garantir a homogeneização das amostras antes dos experimentos, os pós passam por uma nova etapa de aquecimento por 24 horas. Então, as amostras foram pesadas, moídas e misturadas em gral de ágata com acetona, e secas em uma estufa para obter a mistura final da composição desejada. Foram produzidas misturas com massa para 12 g de *MPY-90* e 6 g de *GA1*, com o objetivo de produzir futuramente outros experimentos com a mesma composição.



Figura 10: Forno Carbolite® BFL 18/3 do LAPMA, utilizado na decarbonatação.

Como o objetivo deste trabalho foi verificar a síntese abiótica de hidrocarbonetos a partir de carbono mantélico, uma quantidade de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) foi acrescida à amostra. O ácido oxálico, ao sofrer decomposição térmica, funciona como um precursor para os voláteis CO_2 e H_2 , conforme a equação abaixo:



Esses compostos mimetizam a estabilidade de algumas fases carbonáticas e hidratadas durante o processo de subducção. Como a identificação de hidrocarbonetos de forma analítica é difícil, e requer teores mínimos razoavelmente acima do limite de detecção da técnica utilizada, as quantidades de CO_2 foram aumentadas, visando a melhor análise dos produtos dos experimentos.

Metade das amostras usadas neste trabalho receberam, além da adição do ácido oxálico, uma quantidade extra de água (10% peso) para supersaturar o teor de voláteis, de forma a favorecer as reações de polimerização redutiva. As amostras com água em excesso são chamadas neste trabalho de *supersaturadas em voláteis*, enquanto as com apenas ácido oxálico são rotuladas como *saturadas em voláteis*. A

Tabela 2 mostra as composições das séries saturada e supersaturada em voláteis, estequiometricamente calculadas para incluir os teores de CO₂, H₂ e H₂O.

Tabela 2: Composições das amostras em relação ao seu teor de voláteis. A composição inicial (Tabela 1) é dividida em duas séries. A série saturada possui adição de 10%peso de ácido oxálico; a série supersaturada possui adicionadas 10%peso de ácido oxálico e 10%peso de água.

Óxido	Série Saturada (0,8MPY + 0,2GA1 + 10wt% ácido ox.)	Série supersaturada (0,8MPY + 0,2GA1 + 10wt% ácido ox. + 10wt% H ₂ O)
SiO₂	41.352	37.593
TiO₂	0.390	0.355
Al₂O₃	6.127	5.570
Cr₂O₃	0.309	0.281
FeO	8.987	8.170
MnO	0.102	0.093
MgO	29.272	26.611
CaO	4.170	3.791
Na₂O	0.915	0.832
K₂O	0.079	0.072
NiO	0.180	0.163
P₂O₅	0.029	0.026
H₂	0.180	0.163
CO₂	7.908	7.189
H₂O	0.000	9.091
Total	100.000	100.000

Por fim, a mistura final de cada amostra foi posta dentro da cápsula de grafita que, por sua vez, foi inserida na cápsula de ouro. A última é então soldada, e então a célula de reação pode ser acoplada na gaxeta e levada até a prensa para a execução do experimento.

3.1.4. Processamento

Com a célula de reação pronta e montada na gaxeta, os experimentos foram realizados em uma prensa hidráulica de capacidade de 1000 tonf com sistema de câmaras toroidais (Figura 11) do LAGEPE. Com ela, é possível atingir pressões de

até 7,7 GPa (o equivalente a ~250 km de profundidade), temperaturas de até 1500°C por períodos de até 70 horas, e temperaturas de 2000°C por períodos de até 40 minutos. A prensa hidráulica é composta de um pistão situado na base que se move para cima e comprime o par de câmaras com perfil toroidal contra o pistão fixo da prensa.

O perfil toroidal das câmaras (Figura 12), somado à célula de reação, permite a distribuição mais homogênea da pressão na prensa. Ambos pistões e câmaras são constituídos por anéis concêntricos de aço, e um núcleo duro de vídia (carbeto de tungstênio), com cintamento externo de cobre, que transmitem corrente entre os conjuntos inferior e superior de câmara e pistão. A forma toroidal faz com que a força gerada pela compressão do pistão contra o outro se transforme numa pressão quase hidrostática (similar àquela litostática de rochas em ambientes isolados de esforços transpressivos ou cisalhantes), que é transmitida à amostra.



Figura 11: Prensa hidráulica utilizada nos experimentos. No canto inferior esquerdo estão as câmaras de perfil toroidal.

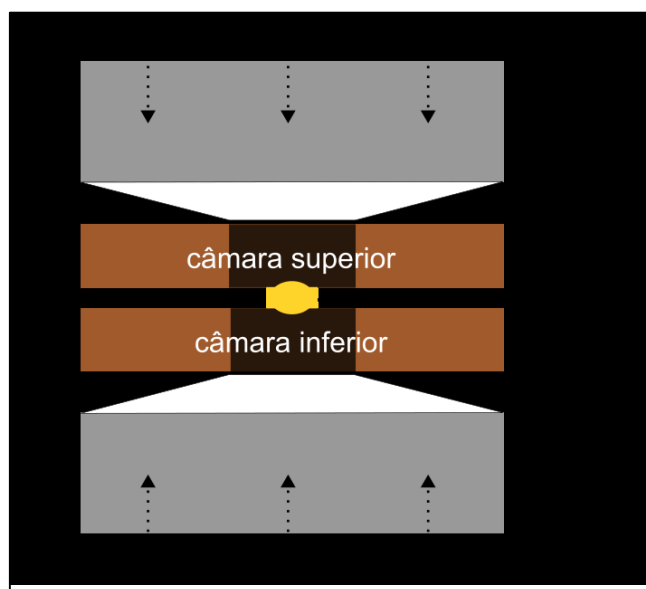


Figura 12: Diagrama esquemático em perfil das câmaras toroidais entre os dois pistões (em cinza) da prensa hidráulica. Modificado de Quinteiro *et al.* (2021)

O aquecimento indutivo da amostra é realizado por um controlador de potência com aplicação da corrente elétrica, que é transmitida através da amostra pelo cilindro de grafita da célula de reação, sendo o calor gerado por efeito Joule. As pastilhas de pirofilita concentram o calor e garantem o aquecimento homogêneo da amostra. Para evitar o superaquecimento, a água do sistema de resfriamento circula com uma temperatura de aproximadamente 14°C ao redor dos pistões. O monitoramento da pressão e temperatura é feito por computador, equipamentos eletrônicos e dispositivos medidores de tensão e corrente elétrica acoplados à prensa.

3.2. Métodos Analíticos

Para dar início à análise dos resultados do experimente, é feita com a abertura da cápsula (Figura 13). A cápsula é embutida em uma pastilha de resina epóxi e, em seguida, serrada e polida para análise no MEV e por espectroscopia Raman.

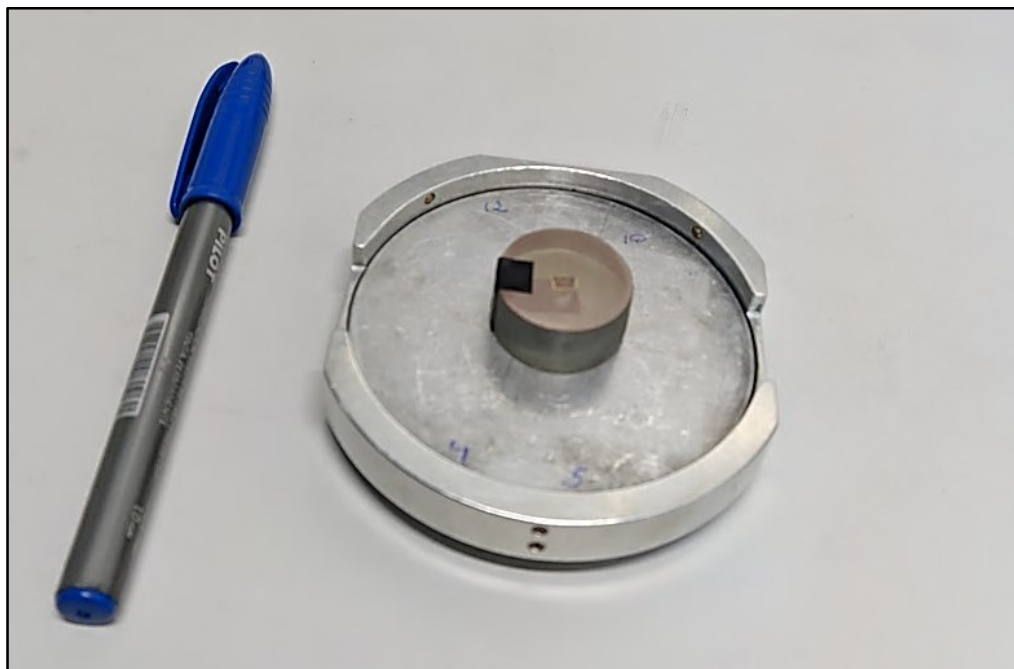


Figura 13: Cápsula cerrada e embutida em resina, prestes A amostra está ainda com a cobertura da metalização, durante a preparação para as análises em MEV.

3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) produz imagens de alta resolução de uma amostra, ao escanear sua superfície com um feixe direcionado de elétrons. Neste trabalho, foi utilizada para analisar a morfologia final do material após o processamento e possibilitar a pré-definição das fases sólidas com base na detecção da porcentagem em óxido pelo sistema EDS (*energy dispersive scanning*), que analisa o espectro da energia *versus* intensidade do espectro.

O funcionamento da técnica ocorre com a aplicação de uma diferença de potencial no filamento de tungstênio localizado no canhão de elétrons. Essa diferença de potencial excita os elétrons, que são ejetados e direcionados até a superfície da amostra. Parte deste feixe é refletido em elétrons retroespalhados (*backscattered*

electrons – BSE), enquanto que a superfície da amostra é ionizada e seus elétrons ejetados, com menor energia, após a colisão (*secondary electrons* – SE).

No modo BSE, as diferenças composicionais são evidenciadas seguindo o princípio de que o coeficiente de retroespalhamento aumenta proporcionalmente ao número atômico (Figura 14). Já na imagem por SE, o contraste é topográfico, com os tons mais claros representando as faces e bordas da amostra orientada para o detector, e tem o propósito de analisar sua morfologia física após a realização do experimento. Em ambos os casos, as imagens são em tons de cinza.

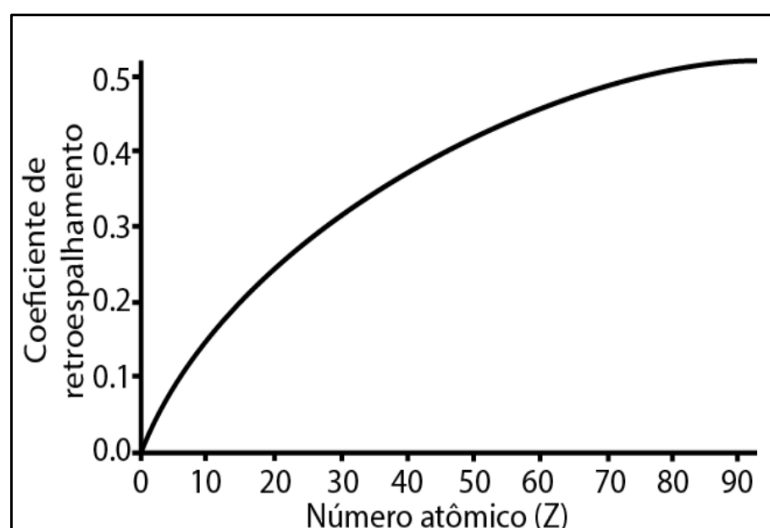


Figura 14: Gráfico ilustrando o coeficiente de espalhamento em função do número atômico. Quanto maior Z, mais claro o nível de cinza na imagem BSE gerada (Reed, 2005).

Neste trabalho, as imagens de MEV geradas são de BSE, com o objetivo de verificar as alterações químicas após o processamento da amostra, aliado ao sistema EDS, que realiza a espectroscopia dos elétrons retroespalhados de forma qualitativa e “semi-quantitativa”. As limitações do EDS incluem a não-detecção de elementos químicos de número atômico inferior a quatro e a resolução analítica quantitativa relativamente baixa, principalmente se comparado a outras técnicas como espectrometria de massa e microsonda eletrônica. De qualquer forma, no MEV-EDS é possível a realização de análises químicas pontuais de modo rápido, visto que a técnica requer pouco preparo da amostra: metalização com Au ou grafita e acoplamento a uma pré-câmara a vácuo.

O modelo de microscópio eletrônico utilizado neste trabalho é o MEV-EDS Jeol® 6610-LV do Laboratório de Geologia Isotópica do Instituto de Geociências – UFRGS, que possui resolução espacial de 3 nm com voltagem de até 30 kV e 15 nm com voltagem de 1 kV (no modo alto vácuo). Esse equipamento permite imagear amostras com magnificações superiores a 10.000 vezes, tanto para análise composicional quanto topográfica da amostra.

3.2.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não-destrutiva para análise de inclusões fluidas, com diversas aplicações que vão desde detecção qualitativa de componentes sólidos, líquidos ou gasosos, até a identificação de íons poliatômicos em solução. Uma das principais vantagens é a caracterização química e estrutural de amostras de até 1 μm de diâmetro, uma resolução que outros métodos espectroscópicos não alcançam (Frezzotti, Tecce e Casagli, 2012).

Moléculas, organizadas num arranjo periódico, possuem modos normais de vibração que funcionam como “impressões digitais” características do conjunto. O princípio da técnica, então, consiste na incidência de radiação monocromática na amostra, excitando suas moléculas constituintes, que em sequência, decaem ao seu estado fundamental, emitindo energia na forma de fótons. Estes fótons podem possuir frequência igual à incidente (espalhamento Rayleigh, elástico) ou diferente (espalhamento Raman, inelástico), sendo que apenas uma pequena fração da luz sofre o espalhamento Raman, que é medido pela técnica.

A instrumentação da técnica consiste numa fonte de luz monocromática (*laser*), que é direcionada à amostra. Como a maior parte do laser é refletida pela amostra sem alteração na sua cor, é necessário um filtro holográfico (*notch*), que deixa passar apenas os fótons com comprimento de onda alterado. Essa fração é analisada por um espectrômetro óptico que dispersa a luz com o auxílio de grades de difração. Diferentes comprimentos de onda são detectados simultaneamente (com uma câmara *Charged Couple Device* – CCD) ou sequencialmente (com um monocromador e uma

fotomultiplicadora), dependendo do equipamento (Hinrichs e Vasconcellos, 2014). A Figura 15 esquematiza o funcionamento de um espectrômetro micro-Raman.

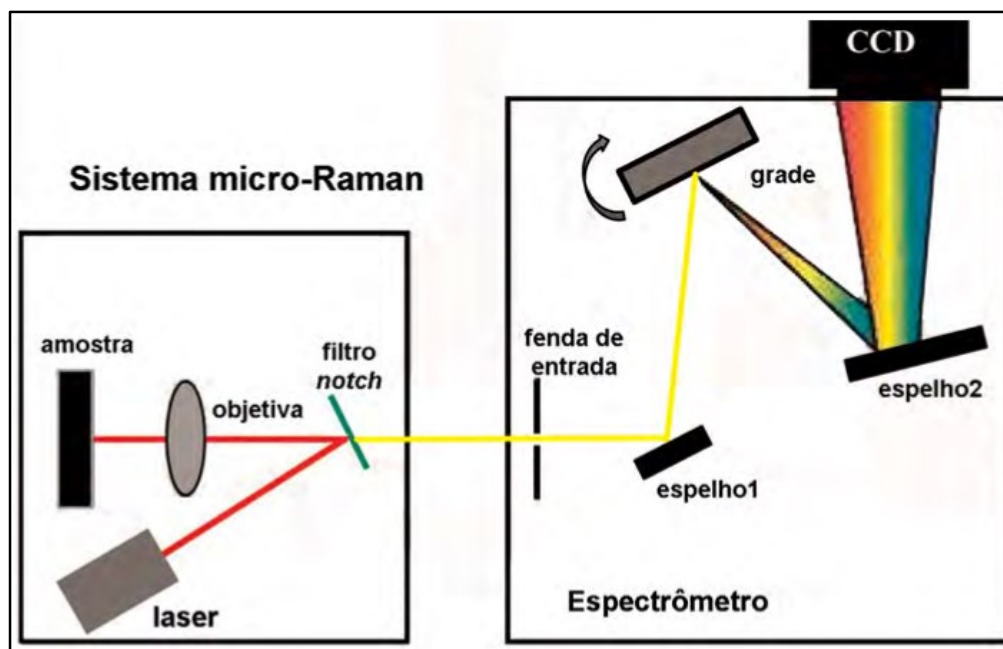


Figura 15: componentes de um espectrômetro micro-Raman. A trajetória do *laser* é a linha vermelha e a trajetória dos fótons que sofreram o efeito Raman é a linha amarela. A grade do espectrômetro decompõe o feixe alterado num conjunto de comprimentos de onda, característicos da amostra (Hinrichs e Vasconcellos, 2014).

O espectro Raman é um gráfico com a intensidade da luz medida (em unidades arbitrárias) na ordenada, e a frequência da luz espalhada (em unidades de número de onda, cm^{-1}) na abscissa. Como referência, o espalhamento Rayleigh é 0 cm^{-1} . As bandas Raman correspondem a picos, com número de onda característico, no sinal obtido.

Neste trabalho, a espectroscopia Raman é utilizada para a identificação qualitativa de componentes das inclusões fluidas geradas, tendo suas bandas Raman identificadas e comparadas com dados da literatura. O equipamento utilizado é um sistema micro-Raman localizado no LAPMA, modelo LabRAM HR Evolution. O instrumento é composto de um laser de Nd-YAG com potência de 10 mW e comprimento de onda de $\lambda = 532 \text{ nm}$, acoplado a um microscópio Olympus para a focalização do feixe sobre a amostra, numa ordem de cerca de $5 \mu\text{m}$, e a coleta da radiação retroespalhada.

4. RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir dos experimentos realizados, conforme técnicas e metodologias descritas no Capítulo 3. Ao todo, foram realizados 6 experimentos, sendo metade realizado em condições saturadas de voláteis, e a outra metade em condições supersaturadas. Neste trabalho, todos os experimentos foram realizados a 5,5 GPa (equivalente a cerca de 135 km de profundidade), temperaturas entre 1200 e 900°C, e duração de 48 horas para assegurar a cristalização e equilíbrio dos minerais. Estes experimentos estão resumidos na Tabela 3, organizados de acordo com a saturação de voláteis e por temperatura em ordem decrescente. Uma vez com posse de dados de imageamento BSE e de composições EDS obtidas no MEV, foi possível distinguir as fases formadas no experimento a partir de dados disponíveis na literatura (Deer, Howie e Zussman, 2013). Os resultados dos experimentos a seguir são apresentados de acordo com a sua saturação de voláteis. As Tabelas 4 e 5 mostram a composição *bulk* de cada amostra da série saturada e supersaturada, respectivamente. Cada resultado de experimento é discutido em tópicos individuais e em ordem decrescente de temperatura, com a apresentação imagens, tabelas e gráficos composicionais pertinentes. Em sequência, para basear a discussão final do trabalho, são apresentados gráficos e tabelas das fases em conjunto. Após a apresentação dos dados de MEV-EDS, o espectro Raman obtido é mostrado.

Tabela 3: Resultados experimentais dos experimentos realizados, separados de acordo com a saturação em voláteis e pela temperatura. Legenda: Ol = olivina; Cpx = clinopiroxênio; Opx = ortopiroxênio; Anf = anfibólio; Grt = granada; Onf = onfacita.

#	Saturação de Voláteis	Pressão (GPa)	Temperatura (°C)	Duração (h)	Fases
MT01	Saturada	5,5	1200	48	Ol + Cpx + Onf + Grt
MT06		5,5	1100	48	Ol + Cpx + Anf + Grt + Opx
MT07		5,5	1000	48	Ol + Cpx + Anf
MT03	Supersaturada	5,5	1100	48	Ol + Cpx + liq?
MT02		5,5	1000	48	Ol + Cpx + Anf
MT04		5,5	900	48	Ol + Cpx + Anf + Grt + Opx

4.1. Série Saturada

Tabela 4: Dados EDS das composições *bulk* (em %peso) e número de Mg para a Série Saturada em voláteis.

#	MT01	MT06	MT07
T(°C)	1200	1100	1000
SiO ₂	44,87	54,54	43,10
Al ₂ O ₃	1,96	0,84	2,17
CaO	4,85	0,44	5,02
MgO	29,06	30,07	30,48
K ₂ O	0	0,05	0,03
Na ₂ O	1,34	1,15	1,79
FeO	13,54	12,58	15,31
TiO ₂	0,2	0,04	0,22
MnO	0,65	0,04	0,34
CrO ₃	0,48	0,24	0,48
NiO ₂	3,06	0	1,06
Mg#	79,4	81,1	78,52

4.1.1. MT01 – Saturada em voláteis 1200°C

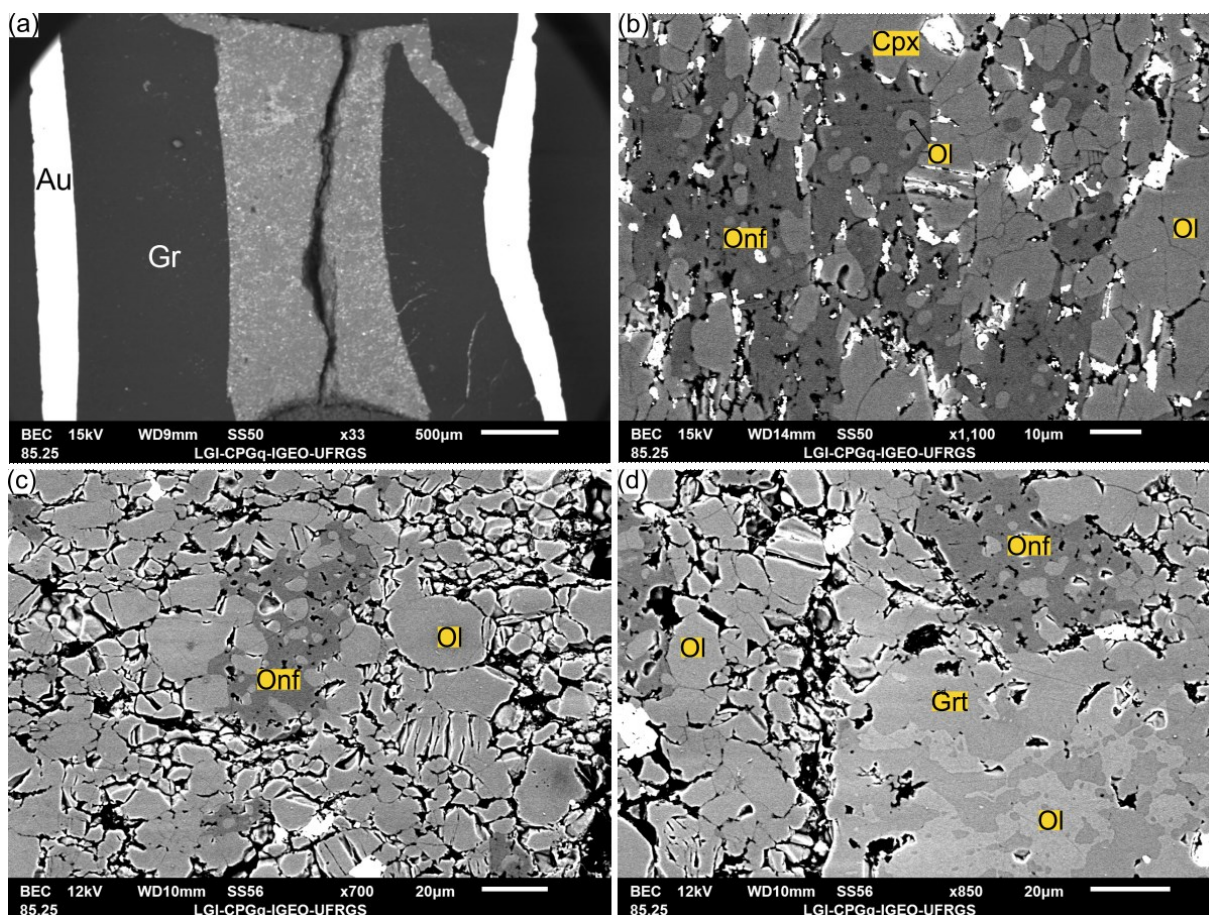


Figura 16: Conjunto de imagens BSE do experimento MT01. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes da amostra em diferentes escalas.

Tabela 5: Média composicional (em %peso) e número de magnésio (Mg#) para as fases minerais obtidas no experimento MT01.

Fase	Olivina	Clinopiroxênio	Onfacita	Granada
SiO ₂	39,6	55,4	53	42,28
Al ₂ O ₃	0,1	3,9	9,2	19,62
CaO	0,2	15,6	6	6,07
MgO	37	13,3	18	13,86
K ₂ O	0	0	0,3	0,01
Na ₂ O	0,3	2,3	5	0,04
FeO	18,9	5,3	6,3	12,57
TiO ₂	0,1	0,3	0,4	0,83
MnO	1,1	0,5	0,1	2
Cr ₂ O ₃	0,1	1,1	0,3	0,57
NiO	2,6	2,2	1,6	2,15
Total	100	100	100,1	100
Mg#	80,9	82	83,8	66,49

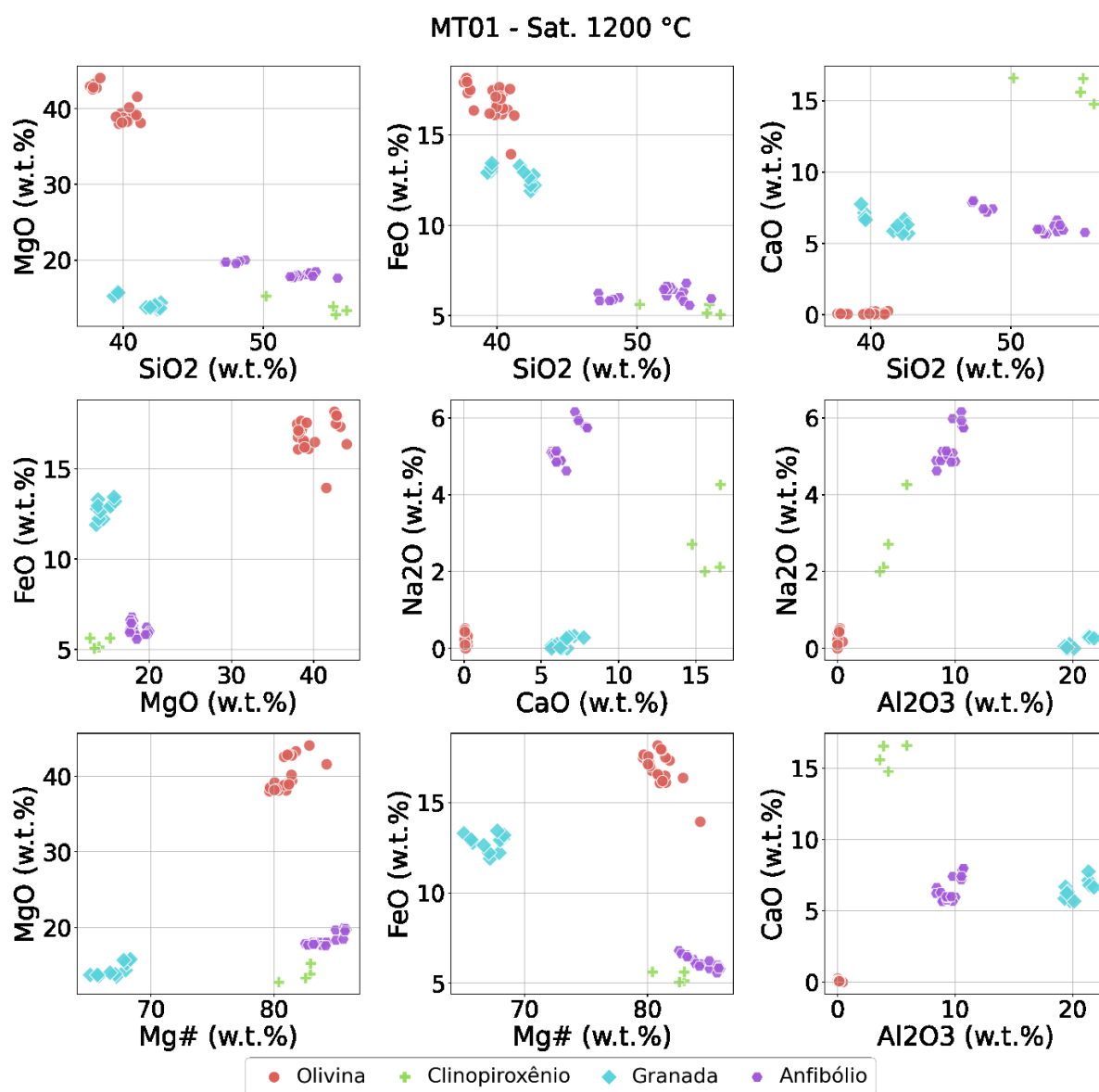


Figura 17: Gráficos composicionais das fases obtidas no experimento MT01.

O primeiro experimento foi realizado a 1200°C de temperatura, 5,5 GPa de pressão e duração de 48h. Três fases sólidas foram geradas: olivina, clinopiroxênio cálcico-sódico, anfibólio e granada, que são visíveis na Figura 16 e cujas composições químicas médias podem ser encontradas na Tabela 5. De modo geral, a matriz é composta majoritariamente por olivina e, ocasionalmente, clinopiroxênio. Os fenocristais de onfacita são anédricos e longos, com frequentes inclusões de olivina. A granada (Figura 16-d), anédrica, está intercrescida com cristais igualmente anédricos de olivina e parece ocorrer exclusivamente nessa associação.

Em relação ao peso, as olivinas apresentam conteúdo de sílica de 37 a 41%, MgO de 38 a 44%, FeO de 16 a 18%, com Mg# entre 79 e 84. Os clinopiroxênios apresentam quantidade de SiO₂ entre 50 e 55%, Al₂O₃ 3,6 - 5,9%, CaO 14 - 17%, Na₂O 2 - 4,5% e MgO com variação de 12,8 - 15,3%. Já as onfacitas possuem teores de sílica entre 47 e 53%, Al₂O₃ 8 - 11%, CaO 5 - 8%, MgO 18 - 20% e FeO entre 6 e 8%. Os gráficos das variações composicionais das fases geradas neste experimento podem ser visualizados na Figura 17.

4.1.2. MT06– Saturada em voláteis 1100°C

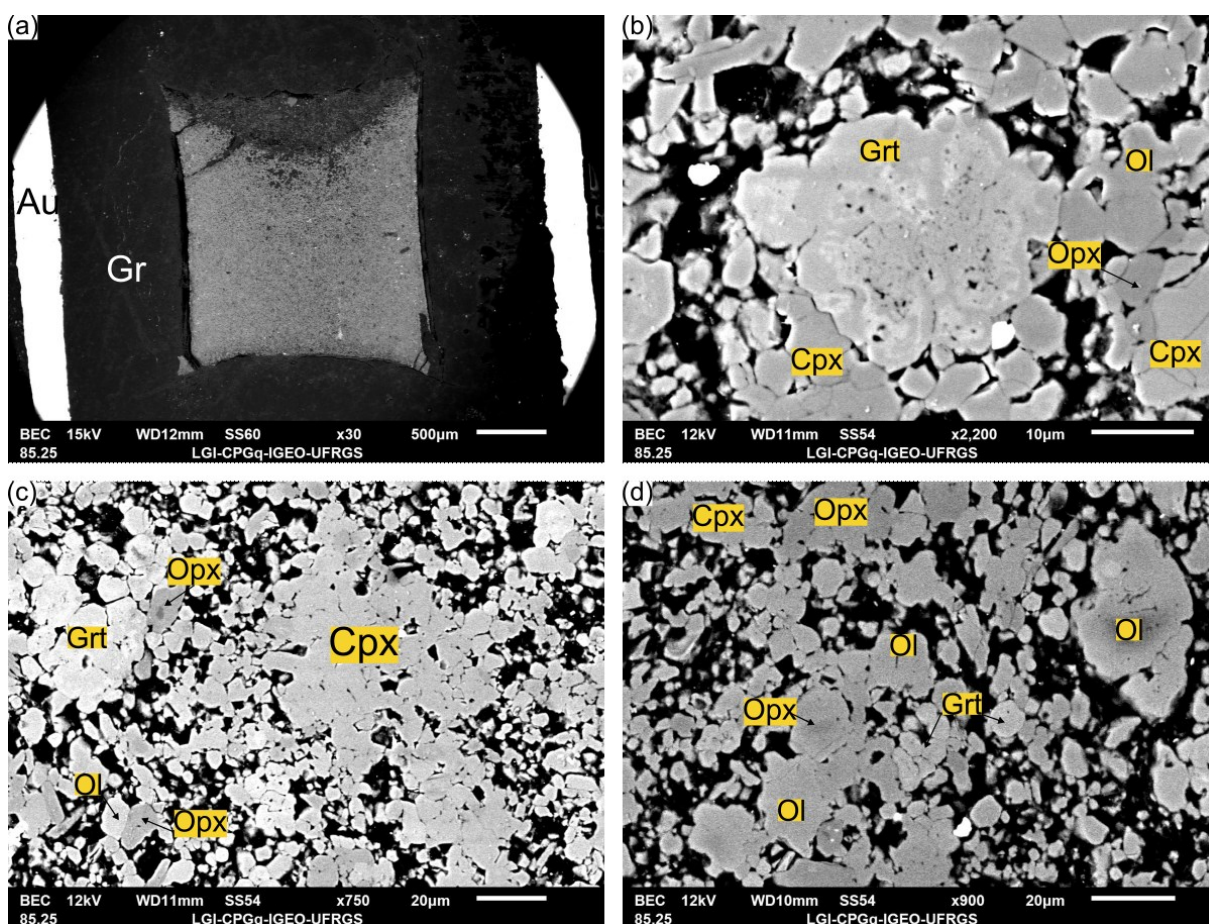


Figura 18: Conjunto de imagens BSE do experimento MT06. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes da amostra em diferentes escalas.

Tabela 6: Composição química média (em %peso) e número de magnésio (Mg#) para as fases minerais obtidas no experimento MT06.

Fase	Olivina	Ortopiroxênio	Clinopiroxênio	Granada
SiO₂	38,44	55,50	54,48	40,29
Al₂O₃	0,17	0,83	3,53	19,09
CaO	0,23	1,00	15,29	4,63
MgO	39,39	28,52	13,86	13,32
K₂O	0,04	0,03	0,02	0,03
Na₂O	0,97	0,64	3,30	0,34
FeO	19,43	12,00	7,27	19,07
TiO₂	0,08	0,11	0,31	0,47
MnO	0,19	0,26	0,25	0,86
Cr₂O₃	0,07	0,26	0,80	0,87
NiO	0,99	0,84	0,90	1,03
Total	100,01	100,00	100,00	100,00
Mg#	78,43	80,69	77,36	55,57

O experimento MT06 foi realizado a 1100°C de temperatura e pressão de 5,5 GPa, sob condições saturadas de voláteis. Com base nos dados de MEV-EDS, quatro fases sólidas foram cristalizadas: olivina, clinopiroxênio, granada e ortopiroxênio (Figura 18). De forma semelhante ao experimento MT01, a matriz é composta essencialmente por olivina e clinopiroxênio em agregados. As granadas ocorrem de forma subordinada, com cristais menores e sem o intercrescimento com a olivina, ao contrário do experimento anterior. Os ortopiroxênios são raros e esparsos. Não houve a cristalização de onfacita.

A Tabela 6 mostra a composição química média das fases obtidas, enquanto que as variações composicionais das fases em relação ao seu peso podem ser vistas nos gráficos da Figura 19. Em relação ao peso, as olivinas possuem conteúdo de sílica entre 36 e 40%, com MgO 30-43%, FeO de 14 a 25%, com Mg# entre 78 e 84. Os clinopiroxênios apresentam quantidade de SiO₂ entre 50 e 56%, Al₂O₃ entre 2,3-4,5%; CaO 11-20%; Na₂O 2-5% e MgO com variação de 12 a 17%. As granadas possuem teores de sílica entre 38 e 41%; Al₂O₃ 15-21%; MgO 10-19%; FeO 16-26% e CaO entre 3 e 6%. Já os ortopiroxênios possuem teores de sílica entre 51 e 56%; MgO 23-35% e FeO entre 1 e 12%. Os gráficos das variações composicionais das fases geradas neste experimento podem ser visualizados na Figura 19.

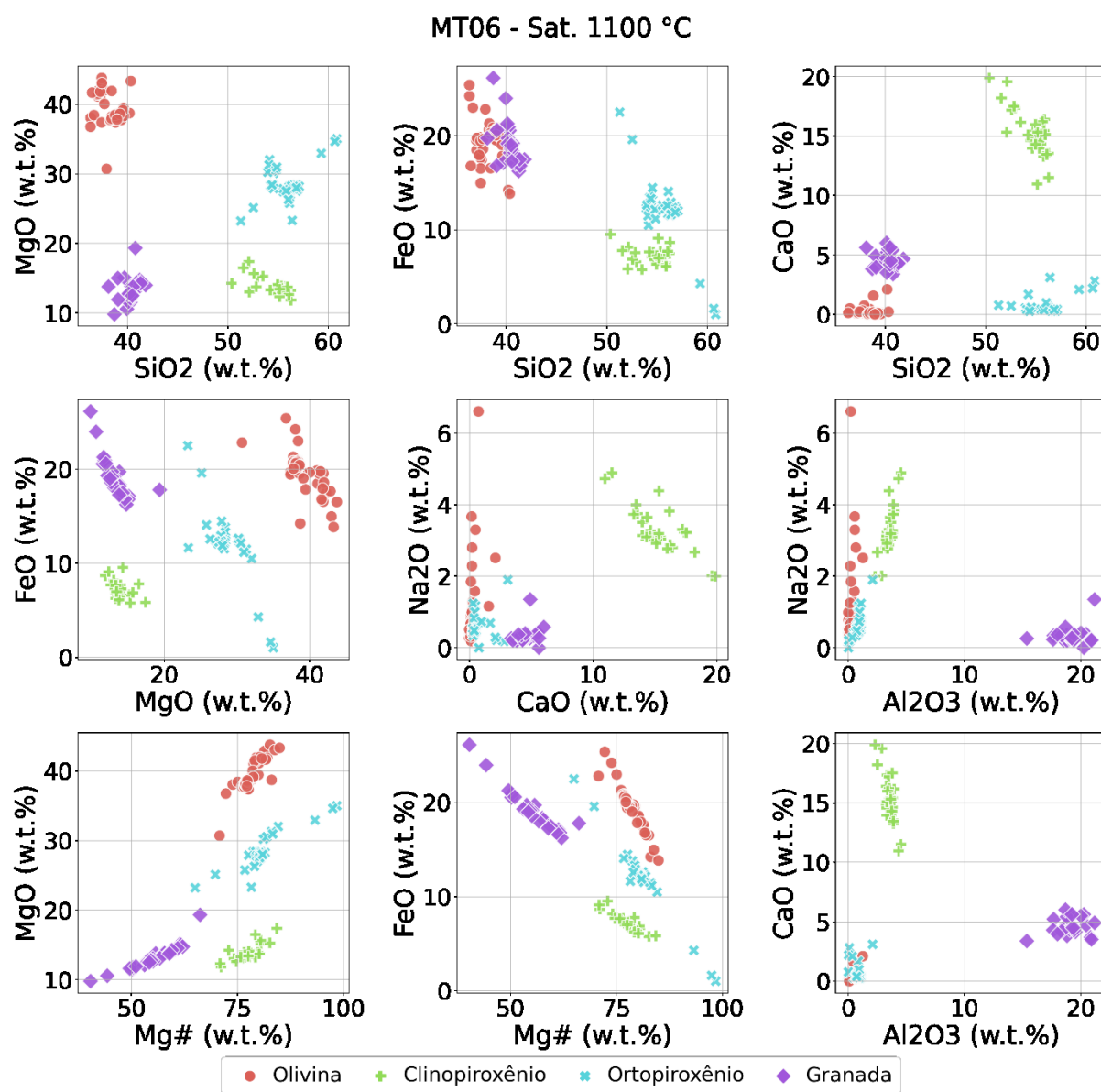


Figura 19: Gráficos composicionais das fases do experimento MT06.

4.1.3. MT07 – Saturada em voláteis 1000°C

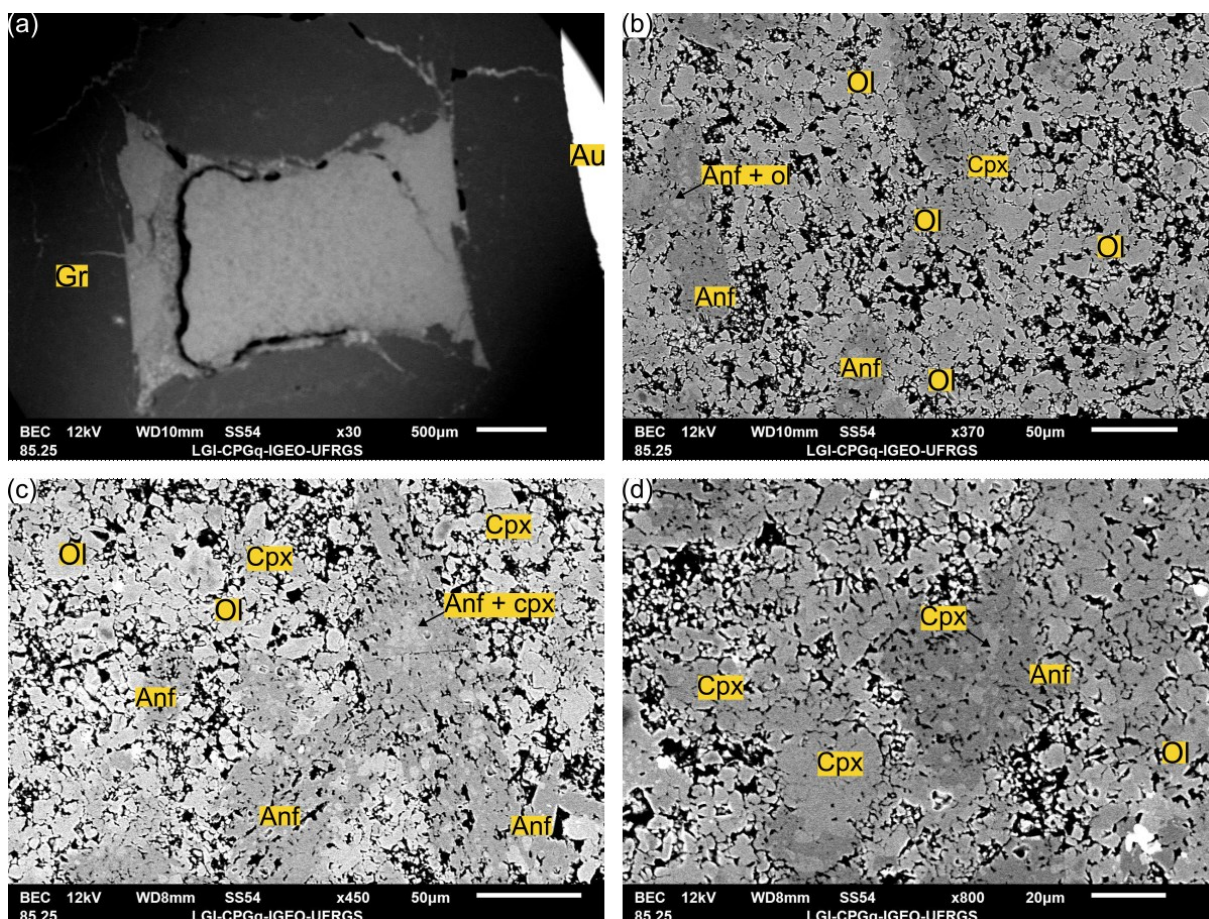


Figura 20: Conjunto de imagens BSE do experimento MT07. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes em diferentes escalas.

Tabela 7: Composições químicas médias (em %peso) e número de magnésio (Mg#) das fases obtidas no experimento MT07.

Fase	Olivina	Clinopiroxênio	Anfibólio
SiO ₂	38,83	55,06	48,63
Al ₂ O ₃	0,06	3,07	10,73
CaO	0,14	16,58	8,55
MgO	37,40	13,77	16,04
K ₂ O	0,03	0,03	0,33
Na ₂ O	0,28	2,61	4,61
FeO	20,59	5,78	7,50
TiO ₂	0,10	0,40	0,60
MnO	0,31	0,33	0,24
Cr ₂ O ₃	0,12	0,64	1,10
NiO	2,13	1,75	1,66
Total	100,00	100,00	100,00
Mg#	76,56	80,89	79,38

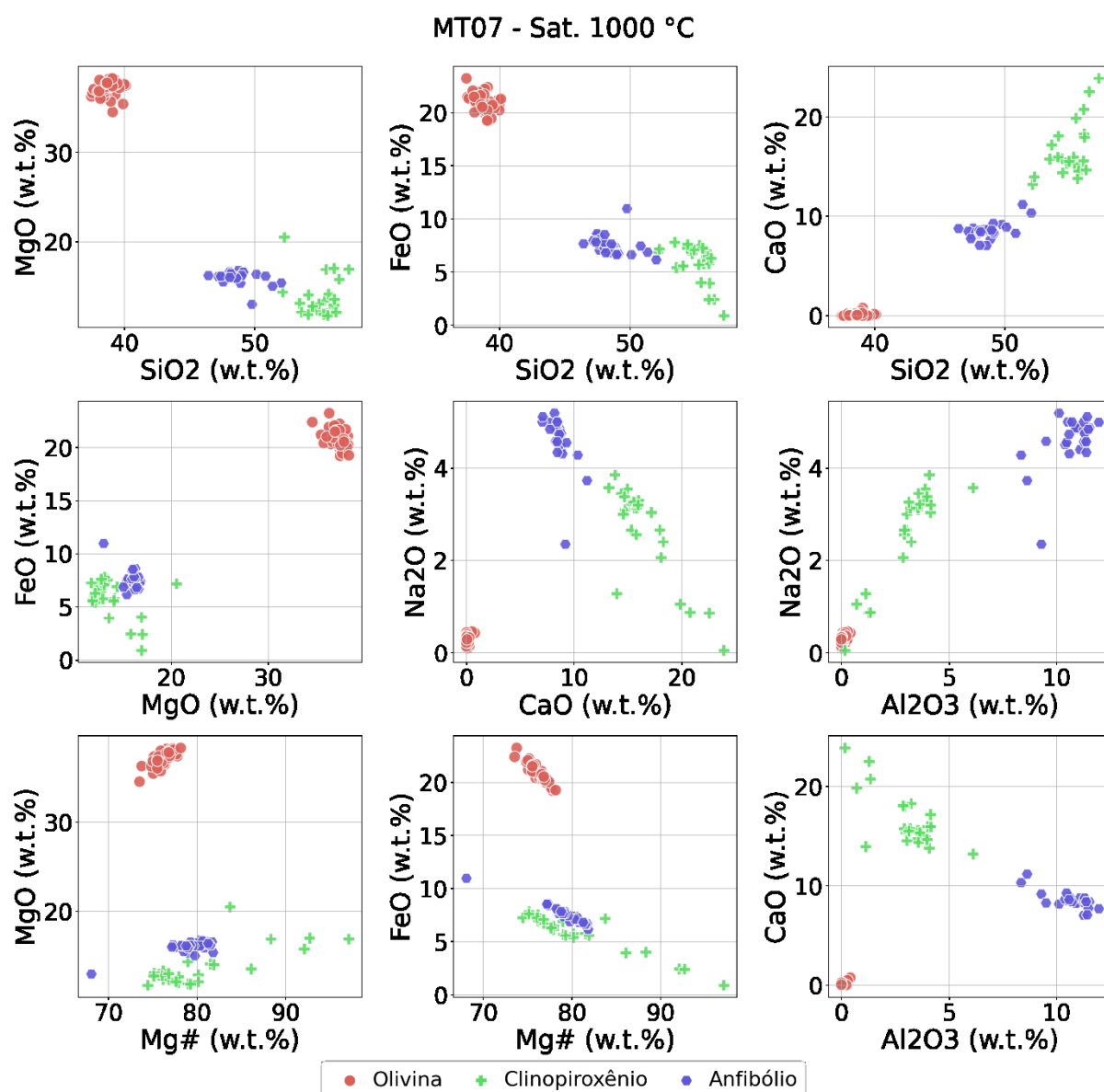


Figura 21: Gráficos composicionais do experimento MT07.

O experimento MT07 foi realizado a 1000°C de temperatura e pressão de 5,5 GPa, sob condições saturadas de voláteis. Com base nos dados de MEV-EDS, três fases sólidas foram cristalizadas: olivina, clinopiroxênio e anfibólio (Figura 20). A matriz é composta essencialmente por olivina e clinopiroxênio em agregados, enquanto os anfibólios cristalizam como grandes fenocristais prismáticos subédricos, com abundantes inclusões de clinopiroxênio. A Tabela 7 mostra as composições médias das fases geradas.

Em relação ao peso, as olivinas apresentam conteúdo de sílica de 38 a 41%, MgO de 34 a 38%, FeO de 19% a 23%, com Mg# entre 73 e 78. Os clinopiroxênios apresentam quantidade de SiO₂ entre 52 a 57%, Al₂O₃ 0,16-6,11%, CaO 13-24%, Na₂O 2,3-3,85% e MgO com variação de 12 a 20%. Já os anfibólios possuem teores de sílica entre 46 a 49%; Al₂O₃ 8-12%; CaO 7-11%; MgO 13-16% e FeO entre 6 e 12%. Os gráficos das variações composicionais das fases geradas neste experimento podem ser visualizados na Figura 21.

4.2. Série Supersaturada

Tabela 8: Dados EDS das composições *bulk* (em %peso) e número de Mg para a Série Supersaturada.

#	MT03	MT02	MT04
T(°C)	1100	1000	900
SiO ₂	40,63	43,68	43,07
Al ₂ O ₃	0,8	3,31	2,34
CaO	4,4	5,12	4,92
MgO	36,7	28,01	31,2
K ₂ O	0	0,05	0
Na ₂ O	0,4	2,32	1,5
FeO	15,8	15,3	15,49
TiO ₂	0	0,39	0,28
MnO	0,4	0,22	0,19
Cr ₂ O ₃	0,5	0,23	0,87
NiO ₂	0,4	1,39	0,16
Total	100	100	100
Mg#	80,7	76,7	78,38

4.2.1. MT03 – Supersaturado em voláteis 1100°C

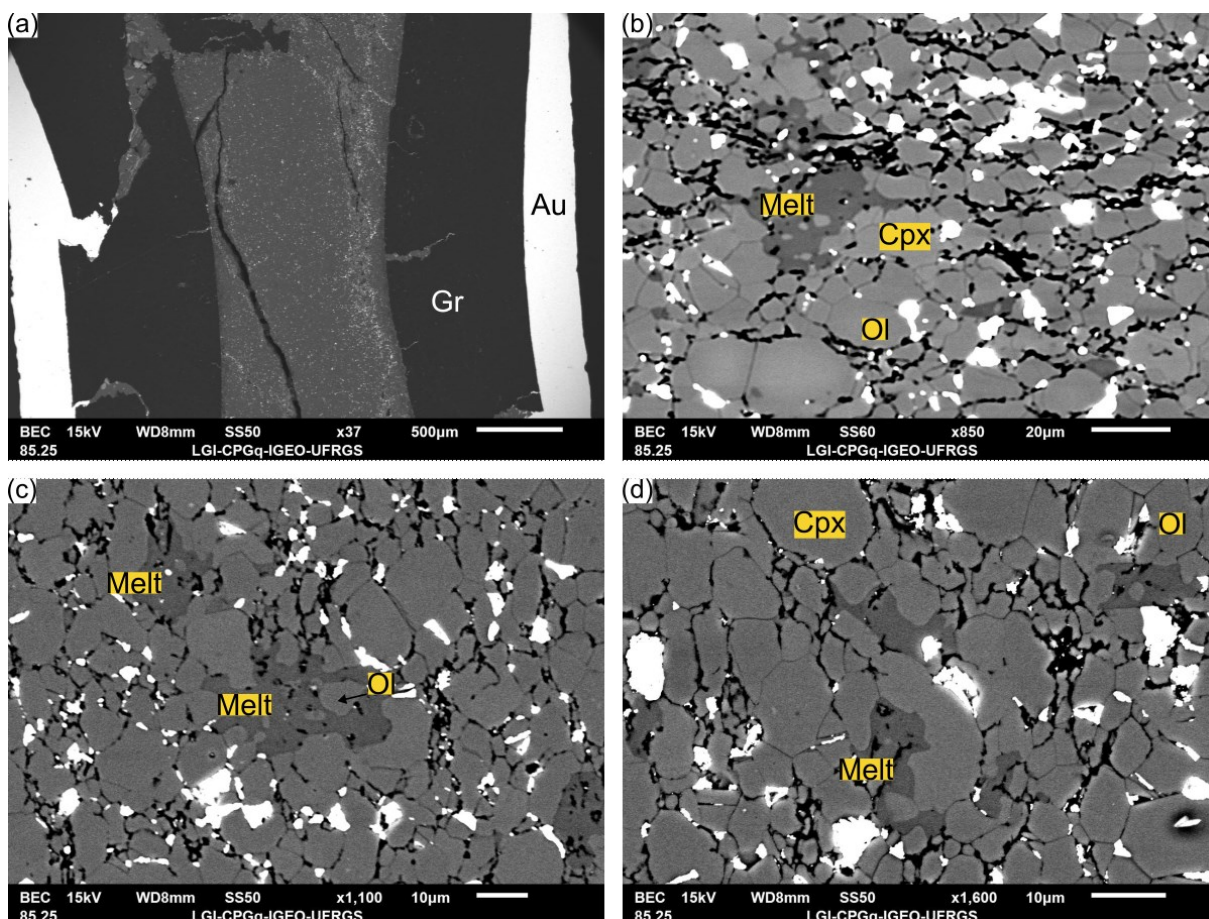


Figura 22: Conjunto de imagens BSE do experimento MT03. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes em diferentes escalas.

Tabela 9: Composição média (em %peso) e número de magnésio (Mg#) para as fases minerais obtidas no experimento MT03, a 1100°C.

Fase	Olivina	Clinopiroxênio	Melt
SiO ₂	39,3	54,2	49,22
Al ₂ O ₃	0,1	1,9	10,26
CaO	0,1	18,9	8,69
MgO	42,4	16,1	19,39
K ₂ O	0	0	0,17
Na ₂ O	0,4	1,5	4,2
FeO	16,7	5,4	6,31
TiO ₂	0	0,2	0,77
MnO	0,3	0,3	0,3
Cr ₂ O ₃	0,1	1,2	0,6
NiO	0,6	0,4	0,09
Total	100	100	100
Mg#	82	84,3	84,69

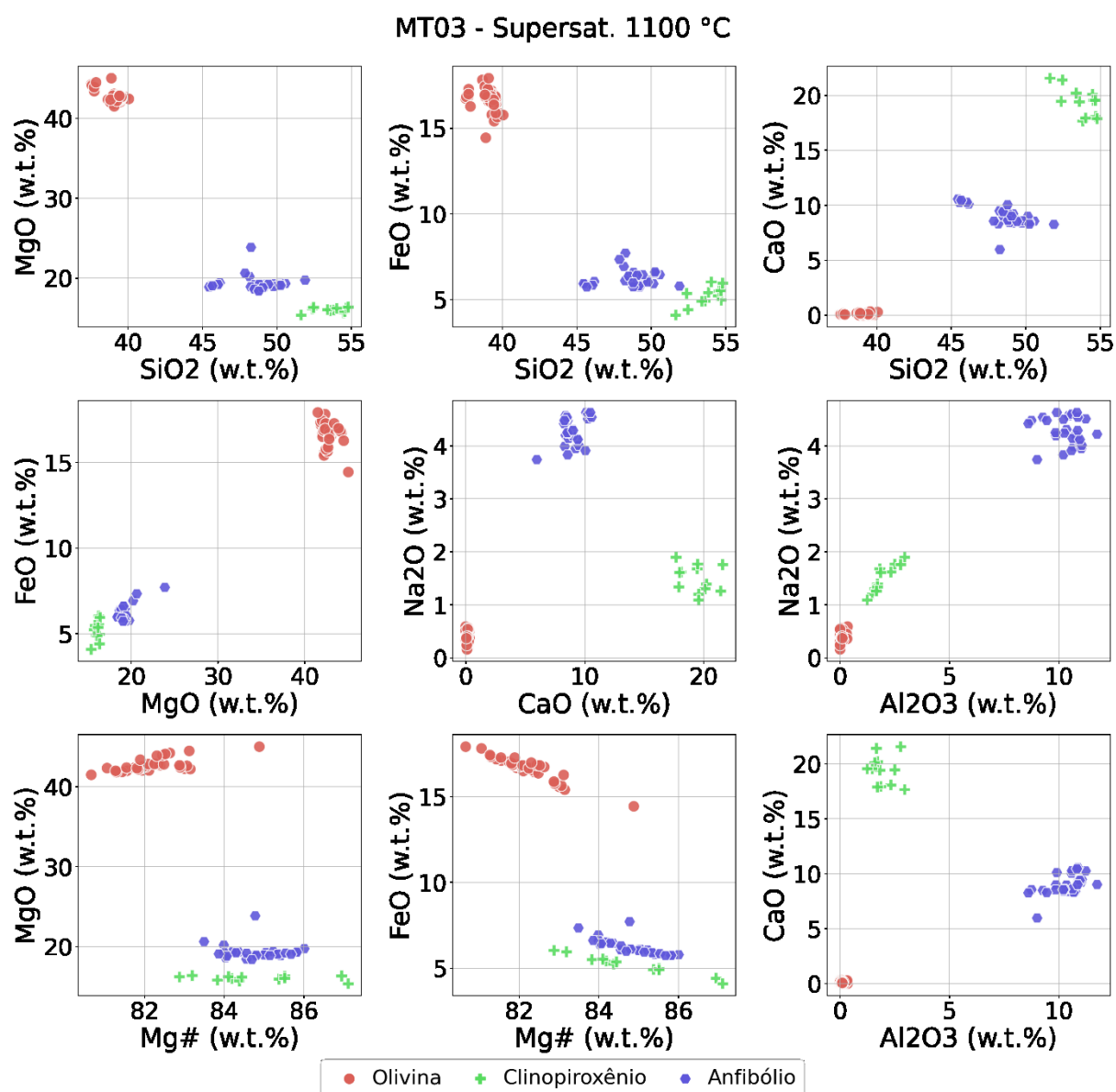


Figura 23: Gráficos composicionais para o experimento MT03.

O experimento MT03 foi realizado a 1100°C de temperatura e 5,5 GPa de pressão, sob condições supersaturadas em voláteis. Três fases silicáticas foram formadas: olivina, clinopiroxênio e, possivelmente, um líquido (*melt*) (Figura 22). A matriz é composta essencialmente por olivina e clinopiroxênio em agregados. O *melt*, embora apresente uma composição semelhante ao anfibólio, possui morfologia e relações contato lobulares com outras fases, sendo aqui, portanto, interpretado como o produto de um líquido resfriado.

A Tabela 9 mostra as composições médias das fases obtidas neste experimento. Em relação ao peso, as olivinas apresentam conteúdo de sílica de 37 a 40%, MgO de 41 a 45%, FeO de 14 a 18%, com Mg# entre 80 e 84. Os clinopiroxênios apresentam quantidade de SiO₂ entre 51 e 54%, Al₂O₃ 1,2-2,9%; CaO 17-21%; Na₂O 1-1,9% e MgO com variação de 15 a 16%. Já o *melt* possui teores de sílica entre 45-50%, Al₂O₃ 8,6-12%, CaO 6-10%, MgO 18-23% e FeO entre 6 a 7,71%. Os gráficos das variações composicionais das fases geradas neste experimento podem ser visualizados na Figura 23.

4.2.2. MT02 – Série Supersaturada 1000°C

O experimento MT02, realizado em 1000°C de temperatura e pressão de 5,5 GPa. Com base nos dados de MEV-EDS, houve a cristalização de olivina, clinopiroxênio e anfibólio (Figura 24). A matriz é composta essencialmente por olivina e clinopiroxênio em agregados. Os fenocristais de anfibólio são longos cristais prismáticos de hábito euédrico a subédrico, ocorrendo frequentemente associado a agregados de clinopiroxênio e possuindo múltiplas inclusões de olivina.

A Tabela 10 mostra as composições EDS médias das fases obtidas no experimento MT02. Em relação ao peso, as olivinas apresentam conteúdo de sílica de 36 a 40%, MgO de 35 a 40%, FeO de 16 a 22%, com Mg# entre 74 a 81. Os clinopiroxênios apresentam quantidade de SiO₂ entre 50 e 56%, Al₂O₃ 0-5%; CaO 13-21%, Na₂O 2,4-4% e MgO com variação de 11 a 18%. Já os anfibólios possuem teores de sílica entre 45 a 50%, Al₂O₃ 7,5-15%; CaO 5,6-11%, MgO 14-22% e FeO entre 5,82 e 11,04%. Os gráficos das variações composicionais das fases geradas neste experimento podem ser visualizados na Figura 26.

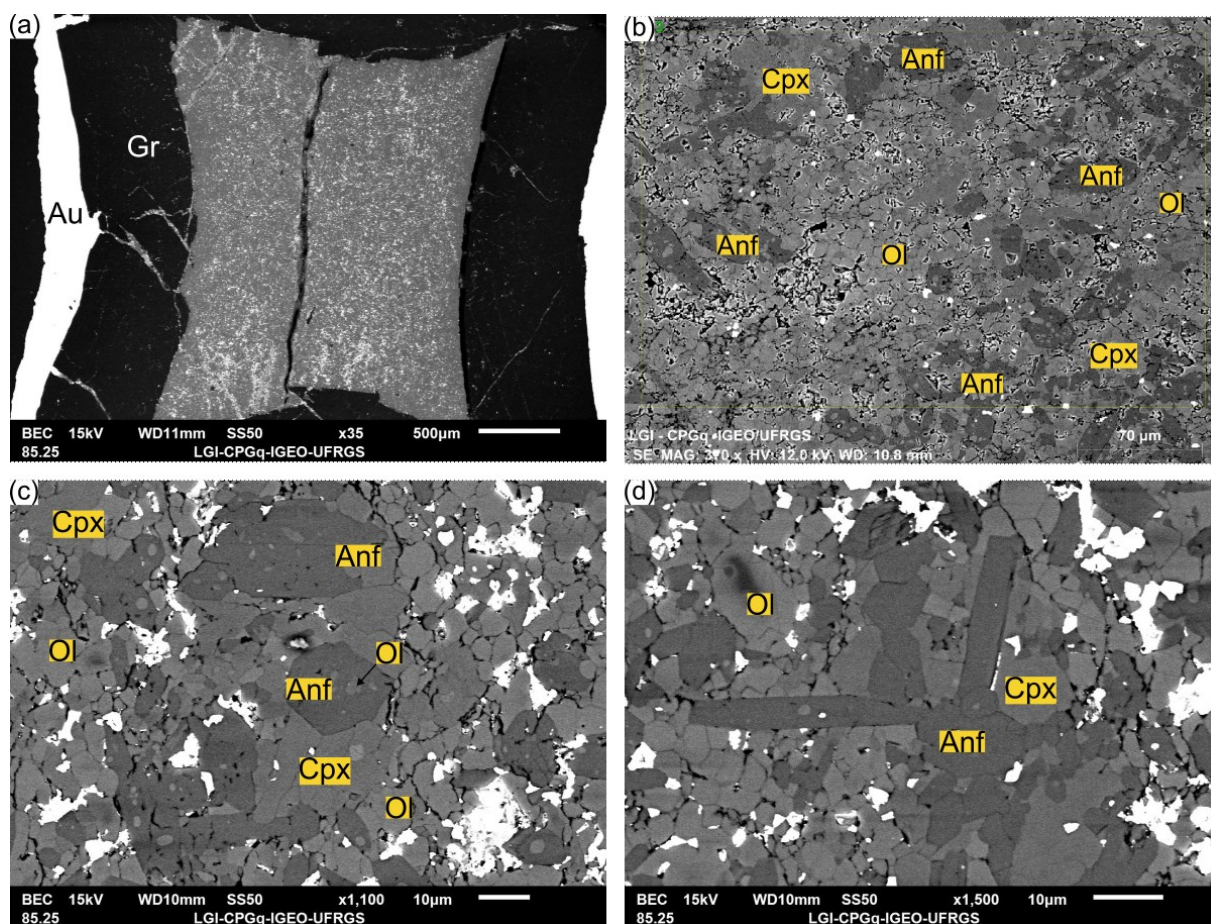


Figura 24: Conjunto de imagens BSE do experimento MT02. A imagem (a) mostra a cápsula do experimento, enquanto (b), (c) e (d) mostram detalhes em diferentes escalas.

Tabela 10: Composições médias EDS (em %peso) das fases silicáticas produzidas no experimento MT02

Fase	Olivina	Clinopiroxênio	Anfibólio
SiO ₂	39,3	55,5	49,51
Al ₂ O ₃	0,2	3,5	10,46
CaO	0,3	16,6	7,15
MgO	35,9	12,9	16,21
K ₂ O	0	0	0,17
Na ₂ O	0,3	2,6	4,71
FeO	20,2	5,7	8,65
TiO ₂	0,1	0,4	0,55
MnO	1	0,2	0,15
Cr ₂ O ₃	0,1	0,7	0,41
NiO	2,7	2,1	2,03
Total	100	100	100
Mg#	76,1	80,1	77,07

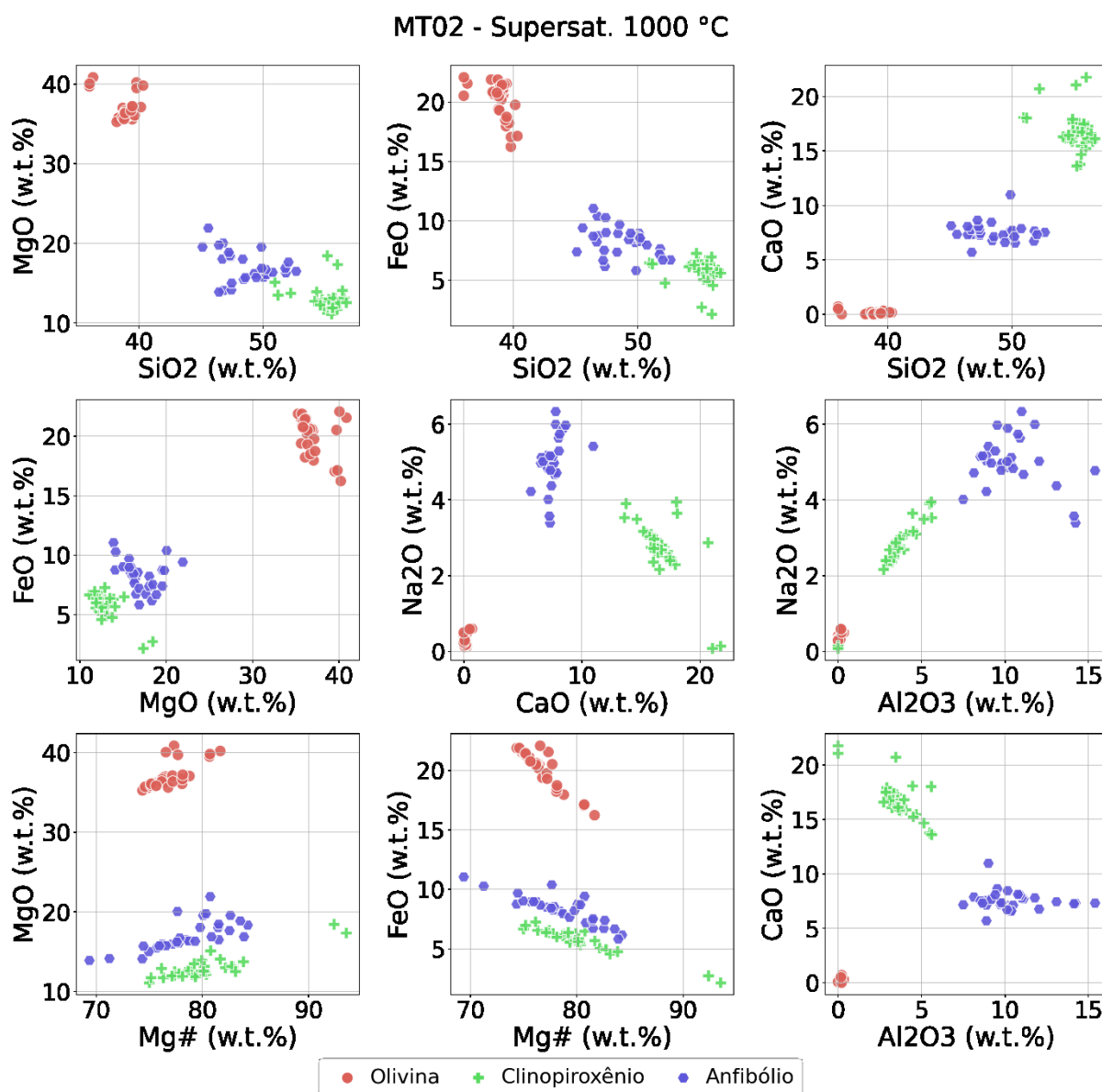


Figura 25: Gráficos composicionais do experimento MT02.

4.2.3. MT04 – Série Supersaturada 900°C

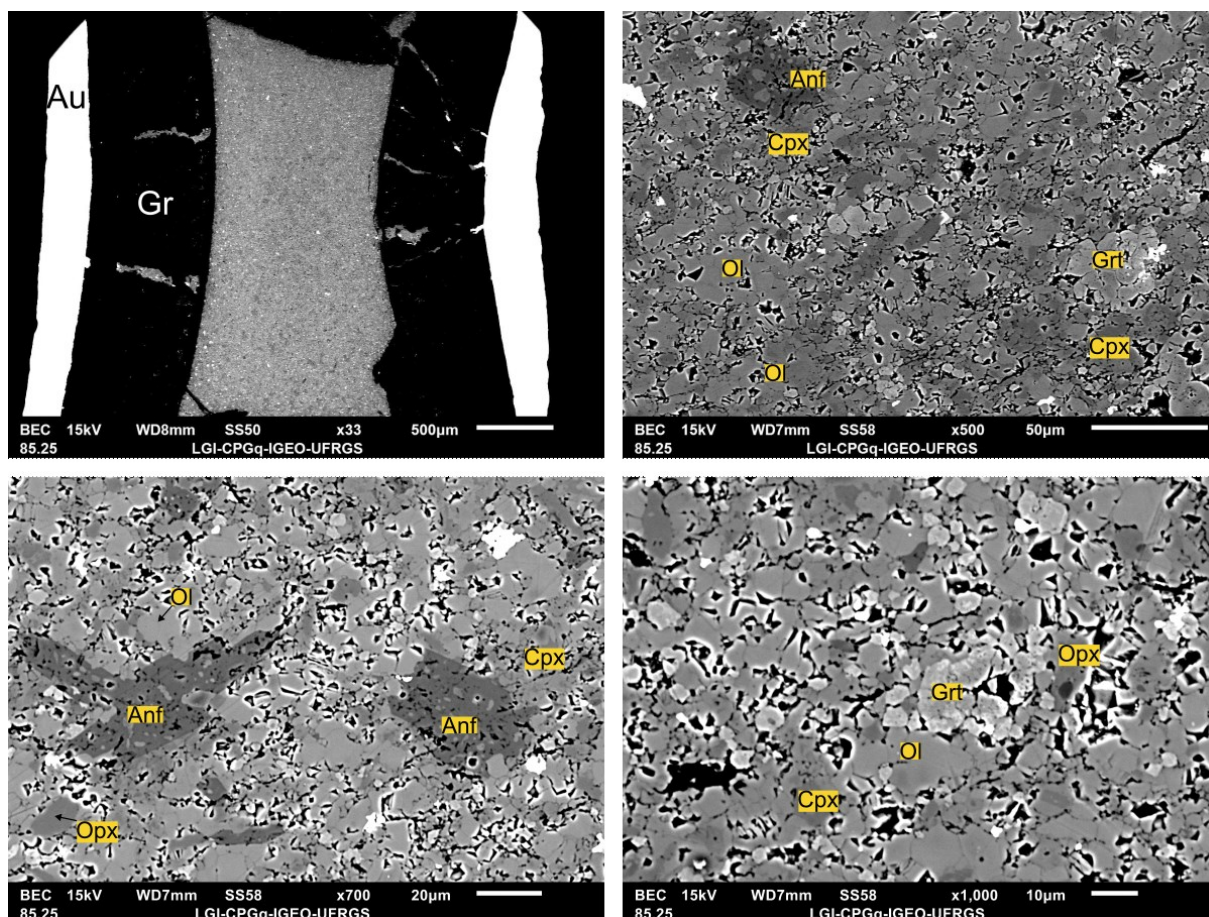


Figura 26: Conjunto de imagens BSE do experimento MT04. A figura (a) mostra o aspecto geral da cápsula, enquanto as figuras (b), (c), (d) mostram detalhes das fases obtidas no experimento em diferentes escalas.

Tabela 11: Composições EDS das fases silicáticas obtidas no experimento MT04

Fase	Olivina	Clinopiroxênio	Anfibólio	Granada	Ortopiroxênio
SiO ₂	37,37	53,16	50,93	38,11	54,1
Al ₂ O ₃	0,1	2,3	7,6	19,3	0,7
CaO	0,1	18	6,5	5,3	0,4
MgO	39,8	17	20,1	13,2	29,8
K ₂ O	0	0	0,2	0	0
Na ₂ O	0,3	2,1	5,6	0,1	0,4
FeO	21,2	6,2	7,6	21,3	13,6
TiO ₂	0,1	0,3	0,5	0,6	0,1
MnO	0,2	0,2	0,2	0,8	0,3
Cr ₂ O ₃	0,1	0,5	0,5	1,2	0,3
NiO	0,6	0,2	0,3	0,3	0,4
Total	100	100	100	100	100,1
Mg#	77,2	79	82,8	52,6	79,7

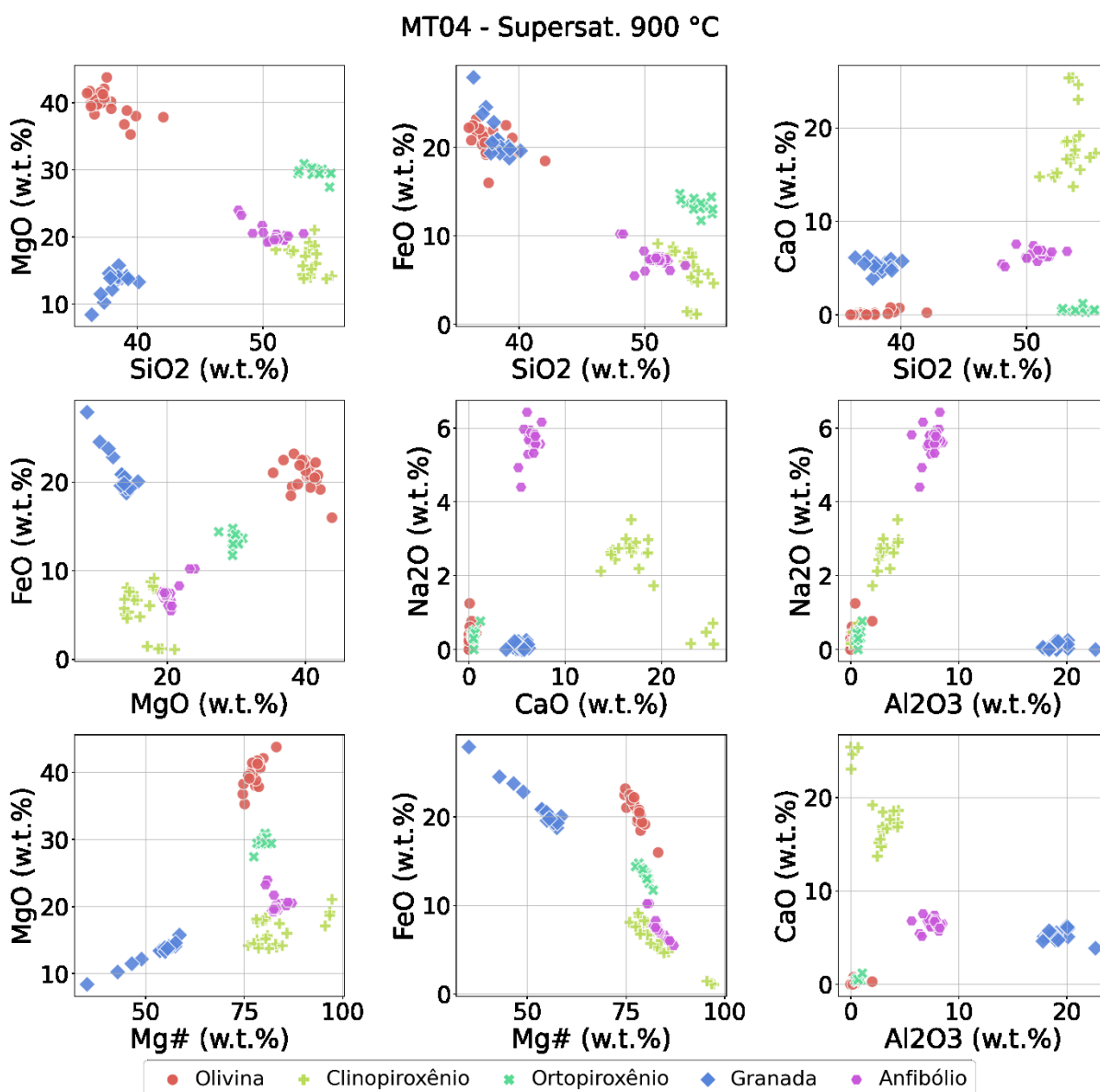


Figura 27: Gráficos composicionais das fases silicáticas obtidas no experimento MT04.

O experimento MT04 foi realizado sob temperatura de 900°C e pressão de 5,5 GPa. Com base nos dados de MEV-EDS, houve a cristalização de 5 fases silicáticas: olivina, anfibólio, clinopiroxênio, ortopiroxênio e granada (Figura 26). A matriz é composta essencialmente por olivina e clinopiroxênio em agregados. De forma semelhante ao experimento MT02, os fenocristais de anfibólio são longos cristais prismáticos de hábito euédrico a subédrico, possuindo múltiplas inclusões de olivina. Pela primeira vez dentro da série supersaturada, houve a cristalização de granada e

ortopiroxênio. As granadas ocorrem em agregados glomeroporfiríticos e frequentemente associadas ao clinopiroxênio.

A Tabela 11 mostra as composições EDS médias para as fases obtidas no experimento MT04. Em relação ao peso, as olivinas apresentam conteúdo de sílica de 36 a 42%, MgO de 35 a 43%, FeO de 16 a 23%, com Mg# entre 74 e 83. Os clinopiroxênios apresentam quantidade de SiO₂ entre 51 e 55%, Al₂O₃ 2,5-4,4%, CaO 14-25%, Na₂O 0,15-3,52% e MgO com variação de 14 a 21%. Os anfibólios possuem teores de sílica entre 48-50%, Al₂O₃ 5,6-8,5%, CaO 5,14-7,56%, MgO 19-24% e FeO entre 5,5-10,2%. As granadas possuem teores de sílica entre 36 e 40%; Al₂O₃ 17-22%; MgO 8-15%; FeO 18-27% e CaO entre 4 e 6%. Já os ortopiroxênios possuem teores de sílica entre 52 e 55%; MgO 23-35% e FeO entre 1 e 12%. Os gráficos das variações composicionais das fases geradas neste experimento podem ser visualizados na Figura 27.

4.3. Comparação entre fases minerais

A seguir, seguem gráficos composicionais que comparam as fases minerais dentro de uma mesma série de saturação.

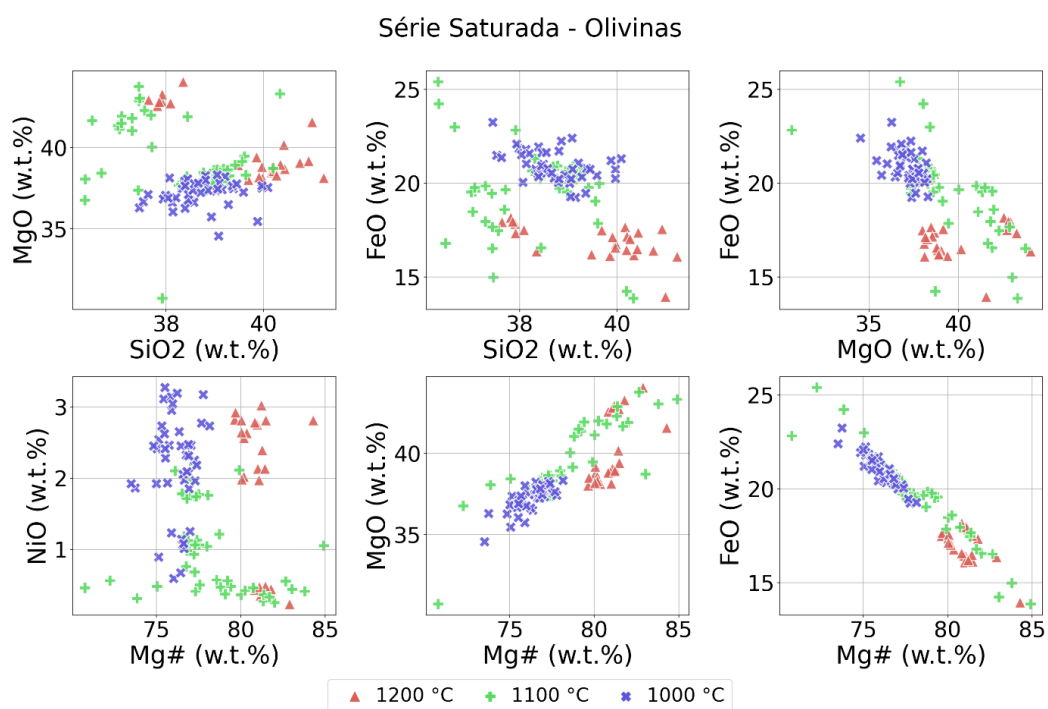


Figura 28: Gráficos de variação composicional das olivinas da Série Saturada.

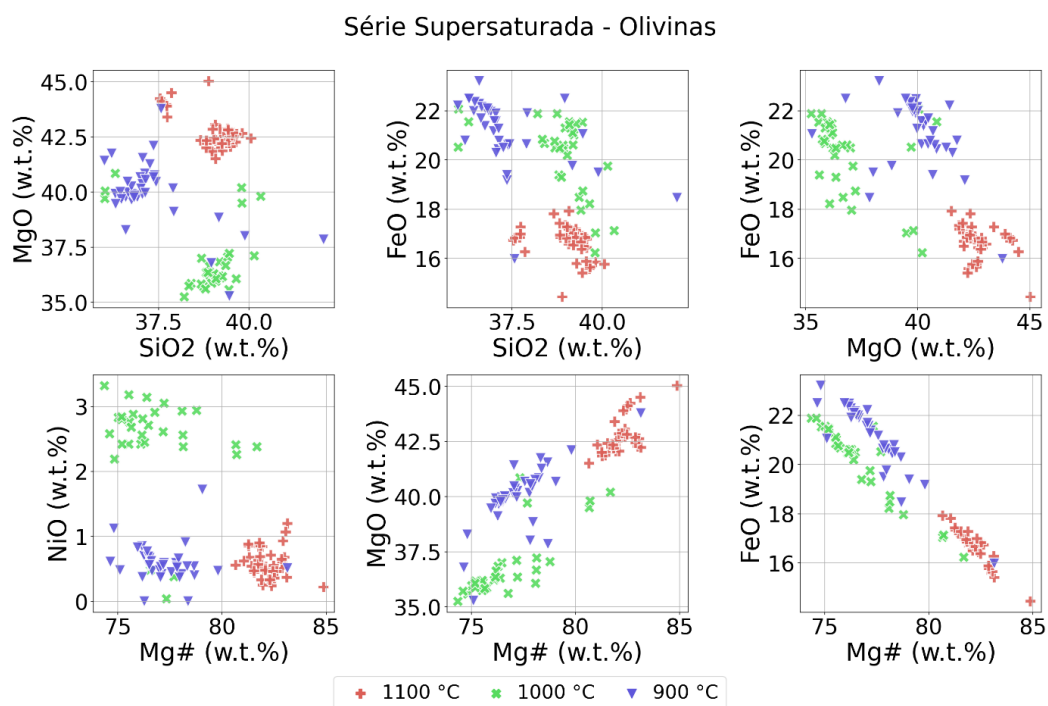


Figura 29: Gráficos de variação composicional das olivinas da Série Supersaturada.

Série Saturada - Clinopiroxênios

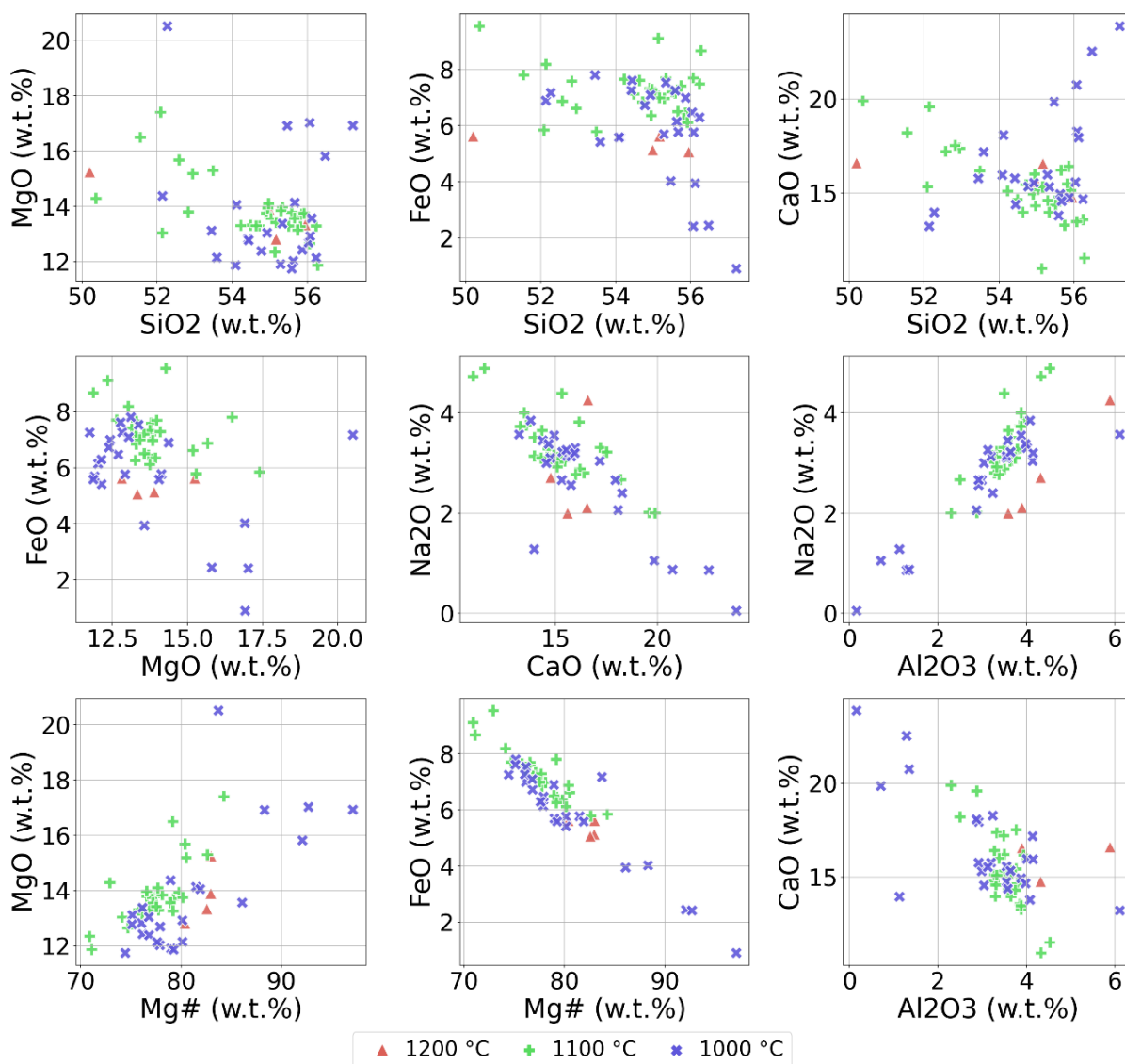


Figura 30: Gráficos de variação composicional dos clinopiroxênios da Série Saturada.

Série Supersaturada - Clinopiroxênios

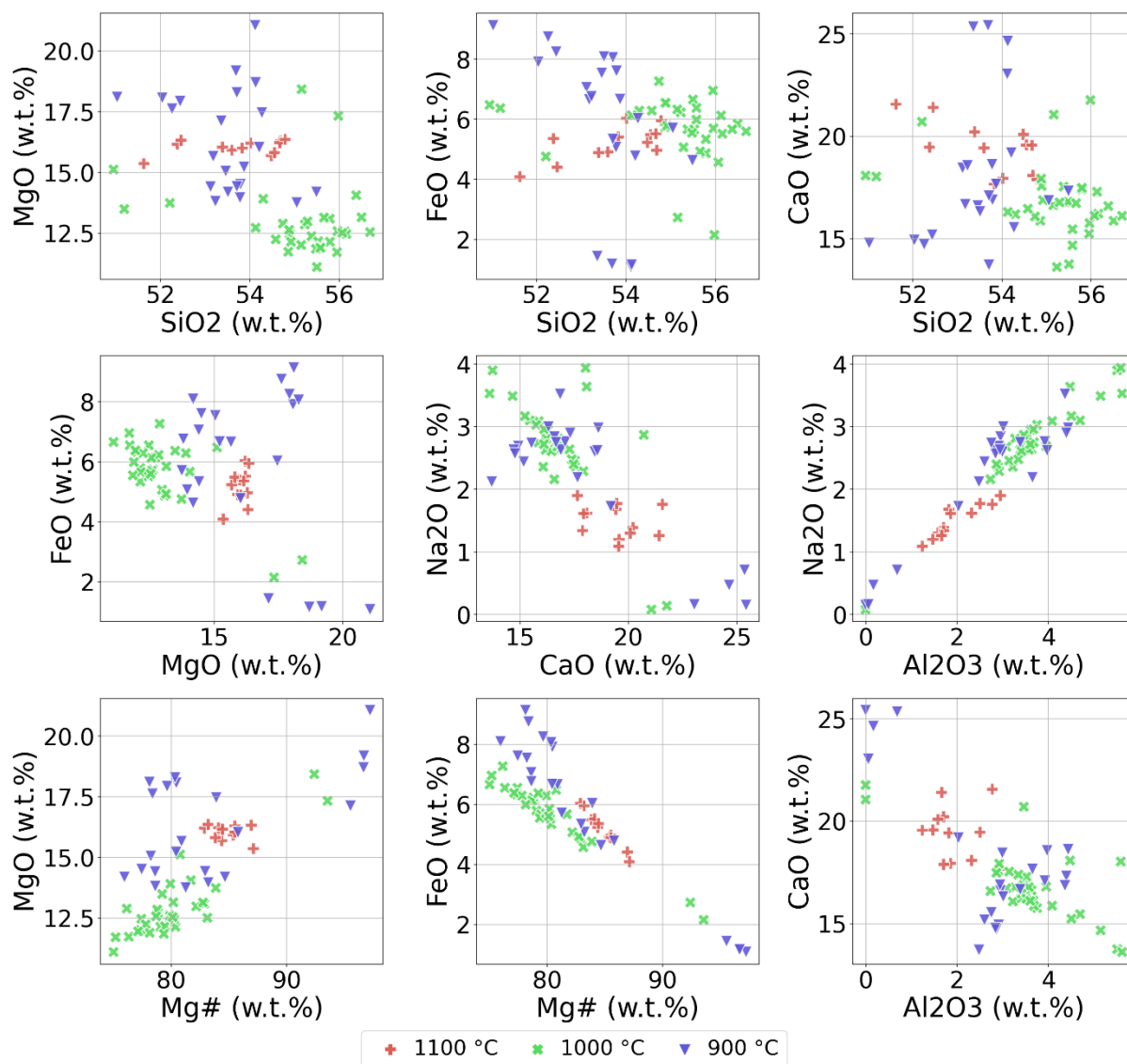


Figura 31: Gráficos de variação composicional dos clinopiroxênios da Série Supersaturada.

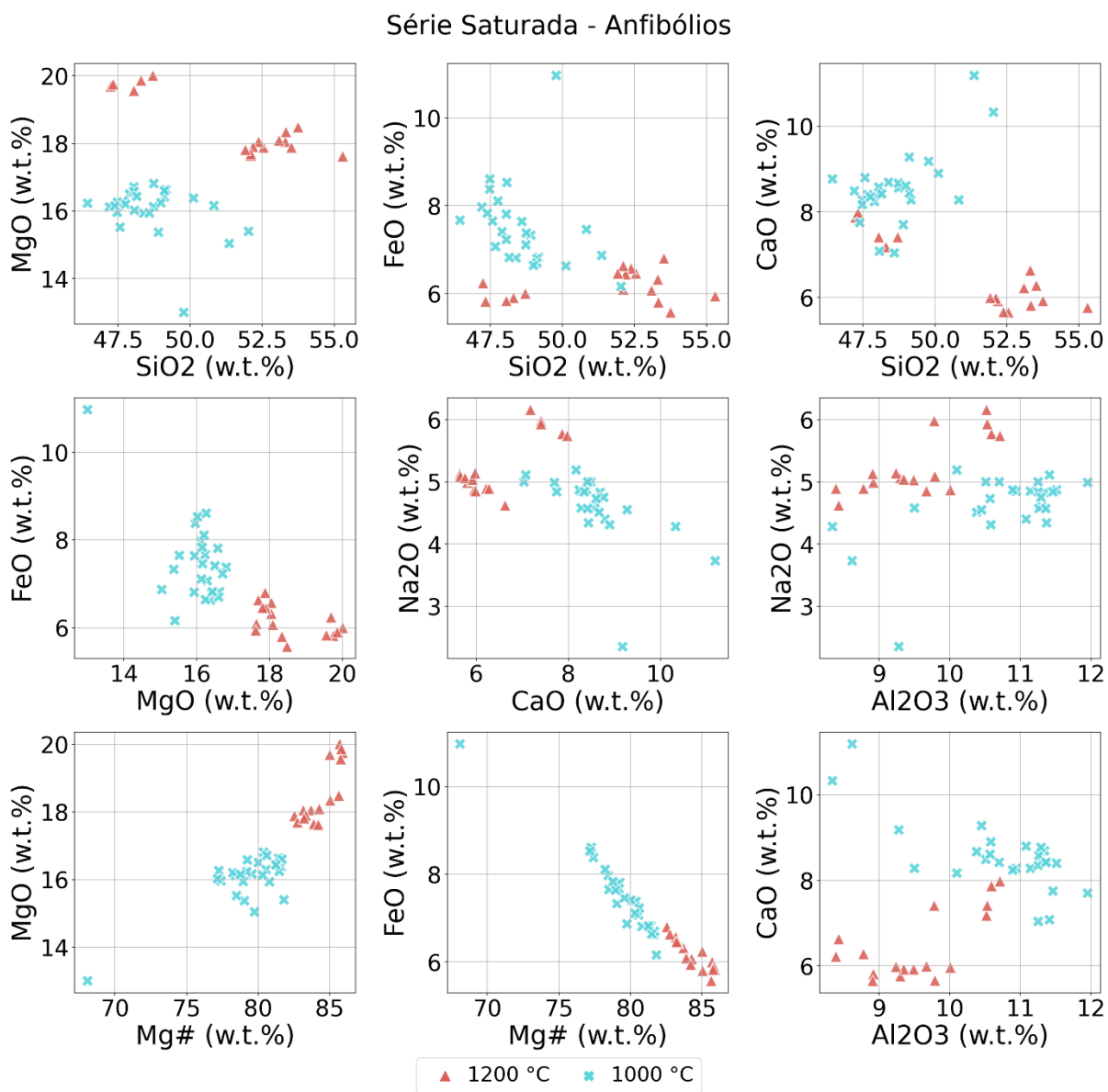


Figura 32: Gráficos de variação composicional dos anfibólios da Série Saturada.

Série Supersaturada - Anfibólios

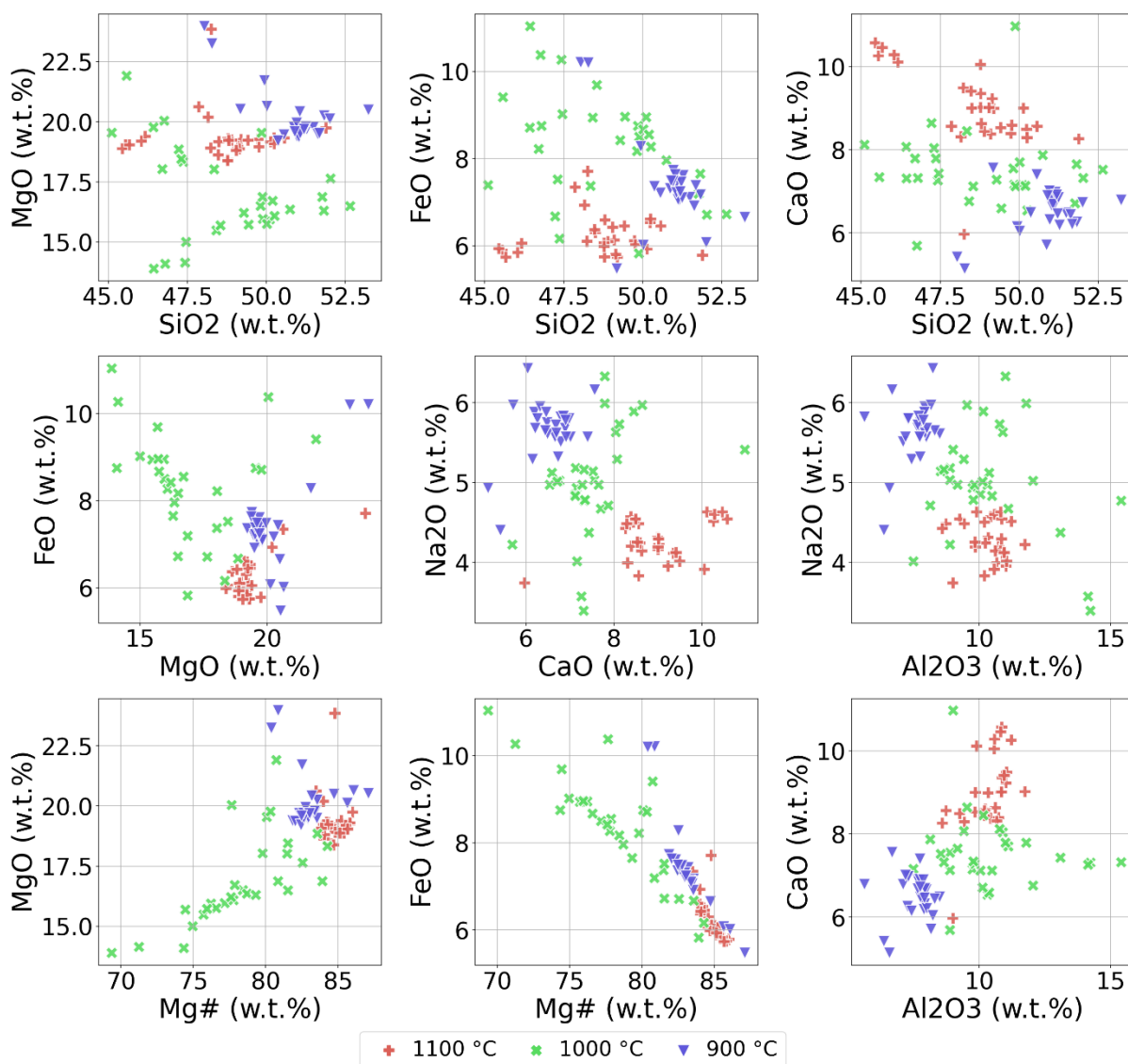


Figura 33: Gráficos de variação composicional dos anfibólios da Série Supersaturada.

Séries saturada e supersaturada - Granadas

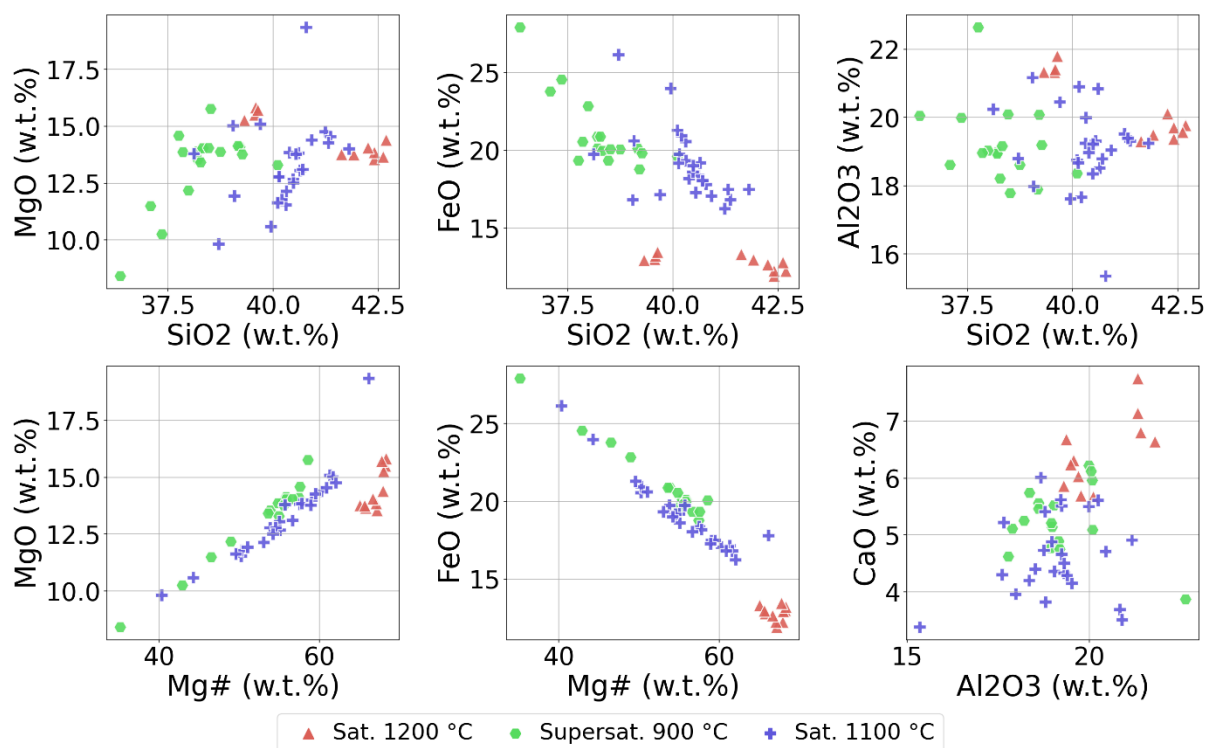


Figura 34: Gráficos composicionais das granadas de todos os experimentos realizados.

Séries saturada e supersaturada - Ortopyroxênios

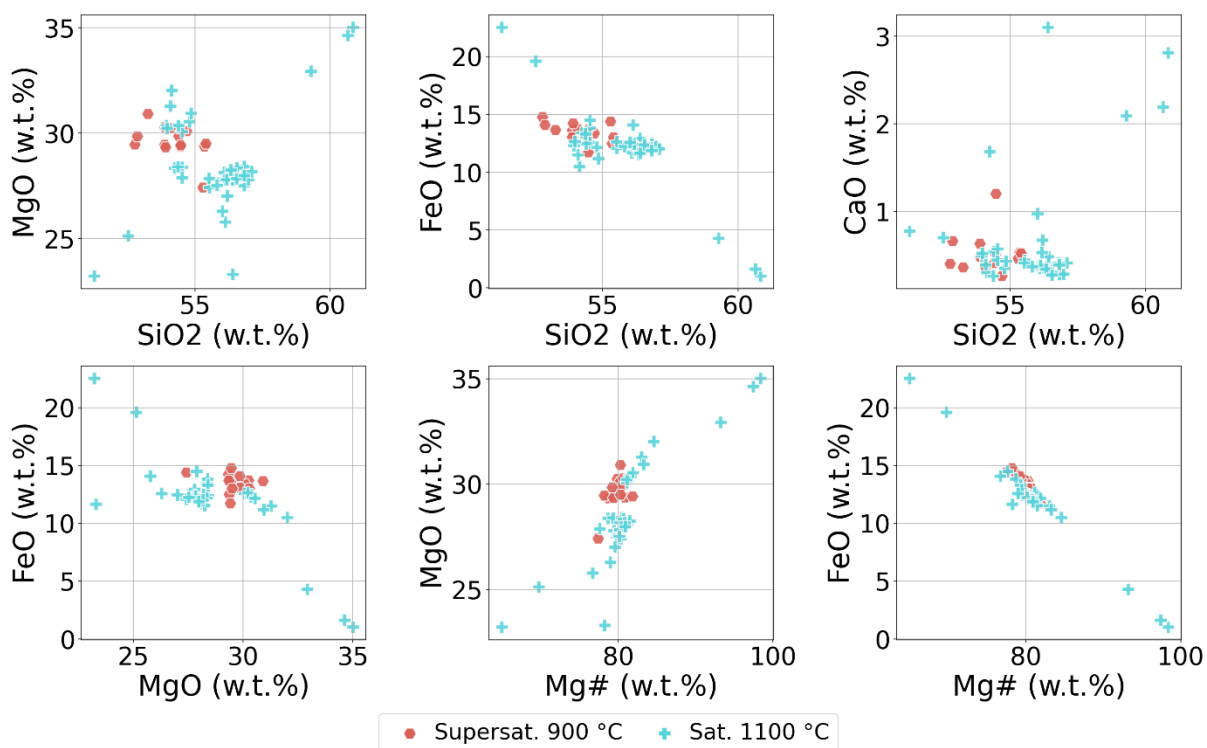


Figura 35: Gráficos composicionais dos grãos de ortopyroxênio gerado nos experimentos.

4.4. Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas no interior do conteúdo da cápsula, com o objetivo de encontrar inclusões fluidas. No entanto, só houve tempo de analisar uma amostra (MT01 – Saturada 1200°C). O espectro Raman adquirido pode ser visto na Figura 35.

Dados da literatura (Apopei e Buzgar, 2010; Frezzotti, Tecce e Casagli, 2012; Kaniyoor e Ramaprabhu, 2012; Orange, Knitile e Farber, 1996) foram usados para identificar e comparar as bandas Raman características encontradas na amostra após o processamento. Para verificar especificamente a presença de hidrocarbonetos sob a forma de inclusões fluidas na amostra cristalizada, foi obtido um espectro Raman da amostra nas que abrangesse regiões entre 2400 e 3200 cm^{-1} , que são os valores esperados para os picos de hidrocarbonetos, de acordo com Orange *et al.* (1996).

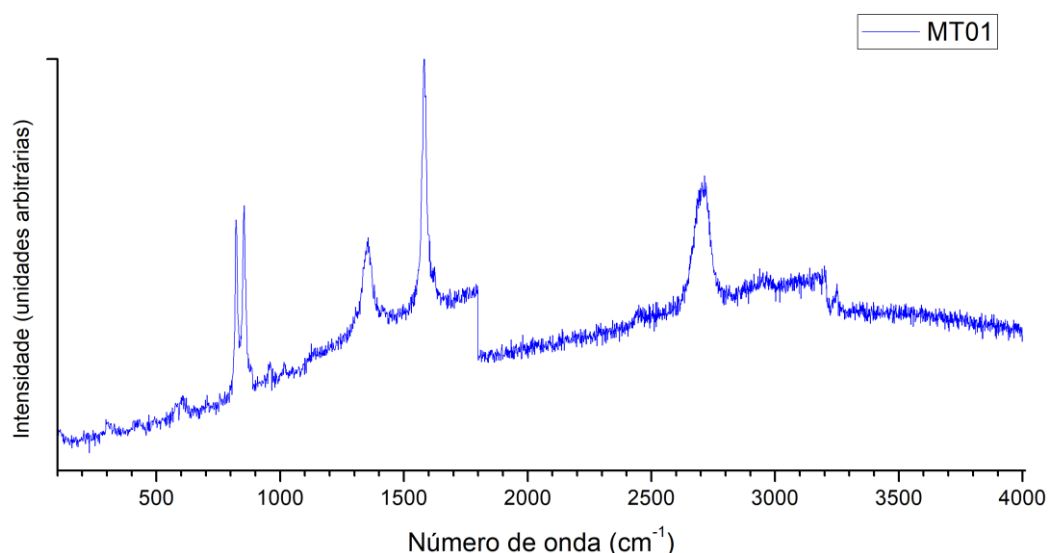


Figura 36: Espectro Raman adquirido da amostra MT01.

No geral, o espectro mostra forte efeito da fluorescência, caracterizada pela pelo aumento contínuo da intensidade do sinal e também pela amplificação do *background* em relação aos picos detectados. Os picos possíveis de serem identificados, nos valores de 1580, 1350 e 2713 cm^{-1} são indicativos da presença de grafita. (Kaniyoor e Ramaprabhu, 2012). Os picos na região de $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ é um duplete característico do sinal da olivina.

5. DISCUSSÃO

A diversidade do magmatismo que ocorre durante a ruptura da litosfera expressa a heterogeneidade mantélica derivada de processos anteriores, como o metasomatismo. O metasomatismo em questão pode estar associado às zonas de subducção, onde fluidos e *melts* são injetados até a cunha do manto. Ou seja, essa é uma forma de reciclagem no manto como uma crosta oceânica alterada (placa eclogítica com OH^- e CO_2) e isto pode explicar a causa das heterogeneidades químicas encontradas na origem de muitos tipos de magmatismos que podem variar desde composições toleíticas até alcalinas. Com base no grau de saturação de sílica necessário para gerar alguns dos basaltos alcalinos, a presença de CO_2 e H_2O na fonte destes magmas tem sido proposto por muitos estudos experimentais anteriores (Paula *et al.*, 2020) e o envolvimento de CO_2 também apoiado por associações naturais. Portanto, compreender as consequências de um OH^- e a ação da placa eclogítica com suporte de CO_2 no manto superior pode ser a chave para desvendar a gênese da supracitada diversidade de magmatismo.

Os dados ora apresentados indicam que, com o aumento da temperatura, uma quantidade maior de CO_2 e H_2O podem ser dissolvidos no magma gerado. Essas experiências demonstram que a presença de voláteis (CO_2 e OH^-) e domínios metassomáticos no manto superior são fontes de algumas características observadas em magmas básicos alcalinos na superfície da Terra.

Visando um entendimento melhor de um cenário petrogenético mais robusto, sugere-se, como trabalho futuro, o desenvolvimento de pesquisas envolvendo, por exemplo, difratometria de raios X, para melhor caracterização das fases minerais obtidas.

É importante ressaltar que, durante o desenvolvimento do presente TCC, foram realizados estudos preliminares usando a técnica de espectrometria. No entanto, não foram encontrados indícios de hidrocarbonetos com a Espectroscopia Raman. Possivelmente, isto foi devido ao fato das condições de fugacidade não estarem devidamente asseguradas. Ou seja, o ambiente, talvez, não tenha sido redutor o

suficiente. Tal fato suscita algumas questões: Será que houve a ocorrência de um processo de redução parcial do CO₂ se transformando em C? Para avaliar este fato, seria necessário mudar o material da cápsula interna durante o experimento.

Sabe-se que há um grau de dificuldade para a análise de inclusões fluidas com espectroscopia Raman. Algumas das principais razões que podem ser citadas são as seguintes: a fluorescência induzida pelo *laser* da matriz sólida que hospeda a inclusão; a fluorescência da própria inclusão fluida; a fotodegradação da inclusão fluida induzida pelo laser (Orange, Knittle e Farber, 1996)

Conforme observado na figura 36 é notável que não foram encontradas as bandas espectrais condizentes com o que se esperava. Ao invés disso, apareceram as fluorescências e os picos de alguns minerais. Assim sendo, considerando as limitações do método supracitadas, são necessários novos experimentos na Espectrometria Raman. Contudo, devido a não mais existência de tempo viável e disponível para tal continuidade deste estudo na presente monografia, optou-se em não mais realizar estes novos testes. Afinal, seria necessária uma demanda considerável de pesquisa e trabalho que viabilizasse a inserção de modo profícuo de uma discussão mais relevante e aprofundada no trabalho ora apresentado.

A integração dos dados apresentados nesse trabalho de conclusão de curso a dados futuros obtidos a partir de análises mais precisas em Espectrometria Raman e Difração de Raios X, com certeza, irá contribuir para um melhor entendimento do estudo petrogenético associado ao foco do presente estudo. Além disso, é relevante a comparação e integração de tais dados aos estudos litogeoquímicos elementais e isotópicos associados ao magmatismo básico associados aos processos geodinâmicos envolvidos em processos de fragmentação continental disponíveis na literatura. Isto é algo que deve auxiliar o entendimento da quantidade de CO₂ extraída do manto metassomatizado representativo do manto litosférico durante processos de subducção e após a sua fusão. Muito provavelmente, os resultados fornecerão informações da quantidade de CO₂ derivada da desgaseificação inclusive dos magmas gerados. Estes dados permitirão desenvolver modelos de fusão e desgaseificação para diferentes cenários propostos na literatura, em especial, àqueles atrelados aos processos de reciclagem mantélica em zonas de subducção.

Finalmente, espera-se que tais modelamentos contribuam no entendimento da estabilização de minerais como pargasita e flogopita, por exemplo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A marcante heterogeneidade geoquímica desta porção do manto, revelada pelos processos de fusão parcial durante a fragmentação do Gondwana no Cretáceo Inferior (Valente *et al.*, 2005), indica que a geodinâmica do Neoproterozóico foi capaz de amalgamar porções litosféricas tremendamente distintas, ou seja, possivelmente relacionadas à diferentes histórias de geração de crosta continental ao longo do tempo geológico precedente àquele da formação do Gondwana. Logo, o entendimento profícuo dos processos de fusão e degaseificação associados ao manto litosférico/astenosférico metassomatizados durante episódios de ascensão em um contexto tectônico divergente pode reforçar e contribuir na elaboração de modelos robustos que conjuguem a história geodinâmica das colisões neoproterozoicas e a quebra do Gondwana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, D. E.; SEYFRIED, W. E. Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. Associate editor: J. C. Alt. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 6, p. 1347–1354, 15 mar. 2004.
- ALLEN, D.; SEYFRIED, W. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. 2003.
- ANDERSON, D. L. **New Theory of the Earth**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- APOPEI, A. I.; BUZGAR, N. THE RAMAN STUDY OF AMPHIBOLES. **ANALELE ȘTIINȚIFICE ALE UNIVERSITĂȚII „AL. I. CUZA” IAȘI**, v. 1, p. 27, 2010.
- BALLHAUS, C.; FROST, R. The generation of oxidized CO₂-bearing basaltic melts from reduced CH₄-bearing upper mantle sources. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 22, p. 4931–4940, 1 nov. 1994.
- CARNIEL, L. C. **Heterogeneidade mantélica na Região Sul do Brasil evidenciada por mineraloquímica de kimberlitos**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- CHEN, J. Y.; JIN, L. J.; DONG, J. P.; ZHENG, H. F.; LIU, G. Y. Methane formation from CaCO₃ reduction catalyzed by high pressure. **Chinese Chemical Letters**, v. 19, n. 4, p. 475–478, abr. 2008.
- CLARK, D. A. Magnetic petrology of igneous intrusions: implications for exploration and magnetic interpretation. **Exploration Geophysics**, v. 30, n. 2, p. 5–26, 1999.
- CONDIE, K. **Earth as an Evolving Planetary System**. [s.l.: s.n.].
- DASGUPTA, R.; HIRSCHMANN, M. M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 298, n. 1–2, p. 1–13, 15 set. 2010.
- DASGUPTA, R.; HIRSCHMANN, M. M.; WITHERS, A. C. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 227, n. 1–2, p. 73–85, out. 2004.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to the Rock-Forming Minerals**. [s.l.] Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013.
- ETIOPE, G.; LOLLAR, B. S. Abiotic Methane on Earth. **Reviews of Geophysics**, v. 51, n. 2, p. 276–299, 2013.
- ETIOPE, G.; SCHOELL, M. Abiotic Gas: Atypical, But Not Rare. **Elements**, v. 10, n. 4, p. 291–296, 1 ago. 2014.

FERREIRA, A. C. D.; CONCEIÇÃO, R. V.; MIZUSAKI, A. M. P. Mesozoic to Cenozoic alkaline and tholeiitic magmatism related to West Gondwana break-up and dispersal. **Gondwana Research**, v. 106, p. 15–33, jun. 2022.

FISCHER, R. A.; COTTRELL, E.; HAURI, E.; LEE, K. K. M.; LE VOYER, M. The carbon content of Earth and its core. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 117, n. 16, p. 8743–8749, 21 abr. 2020.

FOLEY, S. F. A Reappraisal of Redox Melting in the Earth's Mantle as a Function of Tectonic Setting and Time. **Journal of Petrology**, v. 52, n. 7–8, p. 1363–1391, 1 jan. 2011.

FREZZOTTI, M. L.; TECCE, F.; CASAGLI, A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 112, p. 1–20, 27 jan. 2012.

FROST, B. R. Chapter 1. INTRODUCTION TO OXYGEN FUGACITY AND ITS PETROLOGIC IMPORTANCE. **Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Importance**, Reviews in Mineralogy & Geochemistry. v. 25, p. 1–10, 31 dez. 1991.

FROST, D. J.; MCCAMMON, C. A. The Redox State of Earth's Mantle. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 36, n. 1, p. 389–420, maio 2008.

GERVASONI, F.; KLEMME, S.; ROHRBACH, A.; GRÜTZNER, T.; BERNDT, J. Experimental constraints on mantle metasomatism caused by silicate and carbonate melts. **Lithos**, v. 282–283, p. 173–186, 1 jun. 2017.

GLASBY, G. Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview. **Resource Geology**, v. 56, p. 83–96, 1 mar. 2006.

GREEN, D. H. Experimental petrology of peridotites, including effects of water and carbon on melting in the Earth's upper mantle. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 42, n. 2, p. 95–122, fev. 2015.

GREEN, D.; HIBBERSON, W.; JACQUES, A. Petrogenesis of mid ocean ridge basalts. **The Earth: its origin, structure and evolution**, p. 200–299, 1979.

GREEN, D.; WALLACE, M. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts. **Nature**, v. 336, p. 459–462, 1 jan. 1988.

HENDERSON, P. **Inorganic geochemistry**. [s.l.: s.n.].

HINRICHS, R.; VASCONCELLOS, M. A. Z. Espectroscopia micro-Raman. *Em: Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGeo - UFRGS, 2014. p. 145–157.

KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances**, v. 2, n. 3, p. 032183, set. 2012.

KENNEY, J.; KUTCHEROV, V. A.; BENDELIANI, N. A.; ALEKSEEV, V. The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen–carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, 2002.

KOLESNIKOV, A.; KUTCHEROV, V. G.; GONCHAROV, A. F. Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions. **Nature Geoscience**, v. 2, n. 8, p. 566–570, ago. 2009.

KOLESNIKOV, A. YU.; SAUL, J. M.; KUTCHEROV, V. G. Chemistry of Hydrocarbons Under Extreme Thermobaric Conditions. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 4, p. 1336–1352, 2017.

MATJUSCHKIN, V.; WOODLAND, A. B.; FROST, D. J.; YAXLEY, G. M. Reduced methane-bearing fluids as a source for diamond. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 6961, 24 abr. 2020.

MATJUSCHKIN, V.; WOODLAND, A. B.; YAXLEY, G. M. Methane-bearing fluids in the upper mantle: an experimental approach. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 174, n. 1, p. 1, 4 dez. 2018.

MATVEEV, S.; BALLHAUS, C.; FRICKE, K.; TRUCKENBRODT, J.; ZIEGENBEN, D. Volatiles in the Earth's mantle: I. Synthesis of CHO fluids at 1273 K and 2.4 GPa. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 15, p. 3081–3088, 1 ago. 1997.

MCDONOUGH, W. F.; SUN, S. -S. The composition of the Earth. **Chemical Geology, Chemical Evolution of the Mantle**. v. 120, n. 3, p. 223–253, 1 mar. 1995.

MUKHINA, E.; KOLESNIKOV, A.; KUTCHEROV, V. The lower pT limit of deep hydrocarbon synthesis by CaCO₃ aqueous reduction. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 5749, dez. 2017.

ORANGE, D.; KNITILE, E.; FARBER, D. Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon fluid inclusions: A feasibility study. p. 18, 1996.

POLI, S.; FRANZOLIN, E.; FUMAGALLI, P.; CROTTINI, A. The transport of carbon and hydrogen in subducted oceanic crust: An experimental study to 5 GPa. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 278, n. 3, p. 350–360, 25 fev. 2009.

PRINZHOFER, A.; DOS SANTOS NETO, E. V.; BATTANI, A. Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the Potiguar basin (Brazil): Fluids migration and mantle influence. **Marine and Petroleum Geology**, v. 27, n. 6, p. 1273–1284, 1 jun. 2010.

QUINTEIRO, R. V. S.; CONCEIÇÃO, R. V.; CARNIEL, L. C.; LEITZKE, F. P.; CUNHA, J. B. M.; SOUZA, M. R.; GOMES, M. E. B. The role of celadonite on mantle metasomatism in subduction settings. **Applied Clay Science**, v. 202, p. 105951, mar. 2021.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

RINGWOOD, A. E. A model for the upper mantle. **Journal of Geophysical Research (1896-1977)**, v. 67, n. 2, p. 857–867, 1962.

ROHRBACH, A.; BALLHAUS, C.; GOLLA-SCHINDLER, U.; ULMER, P.; KAMENETSKY, V. S.; KUZMIN, D. V. Metal saturation in the upper mantle. **Nature**, v. 449, n. 7161, p. 456–458, set. 2007.

ROHRBACH, A.; GHOSH, S.; SCHMIDT, M. W.; WIJBRANS, C. H.; KLEMME, S. The stability of Fe–Ni carbides in the Earth’s mantle: Evidence for a low Fe–Ni–C melt fraction in the deep mantle. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 388, p. 211–221, 15 fev. 2014.

ROHRBACH, A.; SCHMIDT, M. Redox freezing and melting in the Earth’s deep mantle resulting from carbon–iron redox coupling. **Nature**, v. 472, p. 209–12, 1 mar. 2011.

SAI PRASAD, P. S.; BAE, J. W.; JUN, K.-W.; LEE, K.-W. Fischer–Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 12, n. 3, p. 170–183, 1 set. 2008.

SCOTT, H. P.; HEMLEY, R. J.; MAO, H.; HERSCHBACH, D. R.; FRIED, L. E.; HOWARD, W. M.; BASTEA, S. Generation of methane in the Earth’s mantle: In situ high pressure–temperature measurements of carbonate reduction. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 101, n. 39, p. 14023–14026, 28 set. 2004.

SEROVAISKII, A.; KUTCHEROV, V. Formation of complex hydrocarbon systems from methane at the upper mantle thermobaric conditions. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 4559, 12 mar. 2020.

SHERWOOD LOLLAR, B.; FRAPE, S. K.; WEISE, S. M.; FRITZ, P.; MACKO, S. A.; WELHAN, J. A. Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 23, p. 5087–5097, 1 dez. 1993.

SHERWOOD LOLLAR, B.; WESTGATE, T. D.; WARD, J. A.; SLATER, G. F.; LACRAMPE-COULOUME, G. Abiogenic formation of alkanes in the Earth’s crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. **Nature**, v. 416, n. 6880, p. 522–524, abr. 2002.

SOKOL, A. G.; PALYANOVA, G. A.; PALYANOV, Y. N.; TOMILENKO, A. A.; MELENEVSKY, V. N. Fluid regime and diamond formation in the reduced mantle: Experimental constraints. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 19, p. 5820–5834, 1 out. 2009.

SOKOL, A.; PALYANOV, Y.; KUPRIYANOV, I.; LITASOV, K.; POLOVINKA, M. Effect of oxygen fugacity on the H₂O storage capacity of forsterite in the carbon-saturated systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 74, p. 4793–4806, 1 ago. 2010.

SONIN, V. M.; BUL'BAK, T. A.; ZHIMULEV, E. I.; TOMILENKO, A. A.; CHEPUROV, A. I.; POKHILENKO, N. P. Synthesis of heavy hydrocarbons under P-T conditions of the Earth's upper mantle. **Doklady Earth Sciences**, v. 454, n. 1, p. 32–36, jan. 2014.

SPANU, L.; DONADIO, D.; HOHL, D.; SCHWEGLER, E.; GALLI, G. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 108, n. 17, p. 6843–6846, 26 abr. 2011.

STAGNO, V.; FROST, D. J. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 300, n. 1, p. 72–84, 15 nov. 2010.

SZATMARI, P. Petroleum Formation by Fischer-Tropsch Synthesis in Plate Tectonics¹. **AAPG Bulletin**, v. 73, n. 8, p. 989–998, 1 ago. 1989.

SZATMARI, P.; FONSECA, T. C. O. DA; MIEKELEY, N. F. Mantle-like Trace Element Composition of Petroleum – Contributions from Serpentinizing Peridotites. *Em*: CLOSSON, D. (Ed.). . **Tectonics**. Rijeka: IntechOpen, 2011. .

TAO, R.; ZHANG, L.; TIAN, M.; ZHU, J.; LIU, X.; LIU, J.; HÖFER, H. E.; STAGNO, V.; FEI, Y. Formation of abiogenic hydrocarbon from reduction of carbonate in subduction zones: Constraints from petrological observation and experimental simulation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 239, p. 390–408, out. 2018.

THAYER, T. P. Serpentinization considered as a constant-volume metasomatic process¹. **American Mineralogist**, v. 51, n. 5–6, p. 685–710, 1 jun. 1966.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Diagenesis, Catagenesis and Metagenesis of Organic Matter. *Em*: TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. (Eds.). . **Petroleum Formation and Occurrence**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1984. p. 69–73.

WALTER, M.; KOHN, S.; ARAUJO, D.; BULANOVA, G.; SMITH, C.; GAILLOU, E.; WANG, J.; STEELE, A.; SHIREY, S. Deep Mantle Cycling of Oceanic Crust: Evidence from Diamonds and Their Mineral Inclusions. **Science (New York, N.Y.)**, v. 334, p. 54–7, 15 set. 2011.

WILSON, M. **Igneous Petrogenesis**. 1. ed. Dordrecht: Springer, 1986.

WONG, K.; MASON, E.; BRUNE, S.; EAST, M.; EDMONDS, M.; ZAHIROVIC, S. Deep Carbon Cycling Over the Past 200 Million Years: A Review of Fluxes in Different Tectonic Settings. **Frontiers in Earth Science**, v. 7, 2019.

YAXLEY, G. M.; GHOSH, S.; KISEEVA, E. S.; MALLIK, A.; SPANDLER, C.; THOMSON, A. R.; WALTER, M. J. CO₂-Rich Melts in Earth. *Em*: ORCUTT, B. N.; DANIEL, I.; DASGUPTA, R. (Eds.). . **Deep Carbon**. 1. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2019. p. 129–162.

YAXLEY, G. M.; GREEN, D. H. Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 128, n. 3–4, p. 313–325, dez. 1994.

ZHANG, C.; DUAN, Z. A model for C–O–H fluid in the Earth's mantle. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 7, p. 2089–2102, abr. 2009.