

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

**Relações físico-químicas entre magmas
silicáticos-carbonatados em condições
hidratadas na litosfera profunda**

VINÍCIUS HENRIQUE MARCON

ORIENTADOR – Prof. Dra. Fernanda Gervasoni

CO-ORIENTADOR- Prof. Dr Rommulo Vieira Conceição

Porto Alegre – 2023

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

**Relações físico-químicas entre magmas
silicáticos-carbonatados em condições
hidratadas na litosfera**

VINÍCIUS HENRIQUE MARCON

ORIENTADOR – Profa. Dra. Fernanda Gervasoni

CO-ORIENTADOR- Prof. Dr Rommulo Vieira Conceição

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Elisa Soares Rocha Barbosa

Profa. Dra. Anelise Losangela Bertotti

Dra. Larissa Colombo Carniel

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

Porto Alegre – 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitor: Patrícia Helena Lucas Pranke

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Vice-Diretor: Tatiana Silva da Silva

Marcon, Vinícius Henrique

Relações físico-químicas entre magmas silicáticos-arbonatados em condições hidratadas na litosfera. / Vinícius Henrique Marcon. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2023.

[71 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2023.

Orientador – Profa. Dra. Fernanda Gervasoni
Co-orientador- Prof. Dr Rommulo Vieira Conceição

1. Geoquímica. 2. Magmas. 3. Litosfera. 4. Título.

CDU 550.4

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 10/1113

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6569 Fax: +55 51 3308-6337

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus amados pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais por me darem suporte enquanto perseguia meu sonho de ser cientista.

A minha orientadora Fernanda por ajudar fundamentalmente durante está jornada nas altas pressões na pesquisa, por ser paciente e conselheira, por me abrir caminhos e possibilidades e contribuir para minha evolução como cientista.

Ao Rommulo por ter me co-orientado durante essa jornada, por também ter me aberto caminhos e oportunidades e permitido que eu trabalhasse com seu grupo de pesquisa em altas pressões não só como um aluno de mestrado, mas como um companheiro cientista e amigo.

Ao Márcio meu veterano na altas pressões e amigo, pelas conversas, discussões, conselhos e por me ensinar o caminho das pedras.

Aos meus companheiros no grupo de pesquisa por terem contribuído de alguma forma com o projeto e com o grupo de pesquisa (Arthur, Ueiler, Carol).

RESUMO

Fusões carbonatíticas e silicáticas-carbonatadas no manto são teorizadas como líquidos parentais de fusões ultramáficas e alcalinas encontradas na natureza. Neste estudo, experimentamos um sistema silicático-carbonatado hidratado com misturas sintéticas de diferentes proporções de carbonatitos e kimberlitos (Carbonatito 10%/Kimberlito 90% = CK-10/90; e Carbonatito 30%/Kimberlito 70% = CK-30/70) com o objetivo de entender a relação e composição de fases e dos líquidos gerados em condições litosféricas. Resultados para CK-10/90 mostraram aumento da fração de líquido e aumento de H₂O e SiO₂ nos líquidos em pressões mais baixas, enquanto nos experimentos CK-30/70 foi observado aumento de CO₂ e diminuição de SiO₂ em maiores temperaturas e pressão.

Em 4 GPa e 1200°C ambos os sistemas mostraram duas fases líquidas presentes, uma como inclusões em minerais (*melt inclusions*) e outra fase líquida separada dos cristais. Experimento da mistura CK-10/90 à 6 GPa apresenta composição carbonatítica Fe-dolimítica que evoluiu para silicática-carbonatada alcalina com diminuição de pressão. Experimento da mistura CK-30/70 a 6 GPa e 1200°C possui uma composição silicato-carbonatítica que evolui para uma composição carbonatítica Fe-dolomítica com o aumento da temperatura. Por outro lado, a fusão a 4 GPa apresenta a mesma evolução com aumento da temperatura, no entanto, o líquido de maior temperatura possui uma composição mais transicional evoluindo para silicático-carbonatado, do que uma composição carbonatítica.

Em resumo, os experimentos dessa dissertação mostram a relação de líquidos hidratados carbonatíticos e silicáticos (ricos em CO₂) e a evolução da interação de ambos para líquidos puramente carbonatíticos a silicáticos-carbonatados em função da dissolução de CO₂ e H₂O no líquido e suas interações com as fases minerais cristalizadas. Tudo isso sob condições de pressão e temperatura litosféricas.

Keyword: Petrologia experimental, manto litosférico, líquidos silicáticos-carbonatados

ABSTRACT

Carbonatitic and silicate-carbonatitic melts in the mantle are theorized as parental liquids of ultramafic and alkaline melts found in nature. In this study, we investigated a hydrated silicate-carbonatitic system using synthetic mixtures of different proportions of carbonatites and kimberlites (Carbonatite 10%/Kimberlite 90% = CK-10/90; and Carbonatite 30%/Kimberlite 70% = CK-30/70) with the aim of understanding the phase relationship and composition of melts generated under lithospheric conditions. Results for CK-10/90 showed an increase in the liquid fraction and an increase in H₂O and SiO₂ in the melts at lower pressures, while in CK-30/70 experiments, an increase in CO₂ and a decrease in SiO₂ were observed at higher temperatures and pressures.

At 4 GPa and 1200°C, both systems showed the presence of two liquid phases: one as melt inclusions within minerals and another separate liquid phase from the crystals. The CK-10/90 mixture experiment at 6 GPa exhibited a Fe-dolomitic carbonatitic composition that evolved into an alkaline silicate-carbonatitic composition with decreasing pressure. The CK-30/70 mixture experiment at 6 GPa and 1200°C had a silicate-carbonatitic composition that evolved into a Fe-dolomitic carbonatitic composition with increasing temperature. On the other hand, the fusion at 4 GPa showed the same temperature-dependent evolution; however, the higher temperature liquid had a more transitional composition evolving towards a silicate-carbonatitic composition rather than a carbonatitic composition.

In summary, the experiments in this dissertation demonstrate the relationship between hydrated carbonatitic and silicate (CO₂-rich) melts and the evolution of their interaction towards pure carbonatitic to silicate-carbonatitic melts, based on the dissolution of CO₂ and H₂O in the melt and their interactions with crystallized mineral phases. All experiments represent the evolution of these melts under lithospheric pressure and temperature conditions.

Keyword: Experimental petrology, lithospheric mantle, carbonated-silicate melts

LISTAS

Lista de Figuras:

Figura 1.....	13
Figura 2.....	14
Figura 3.....	15
Figura 4.....	15
Figura 5.....	16
Figura 6.....	17
Figura 7.....	18
Figura 8.....	19
Figura 9.....	20
Figura 10.....	22

Lista de Tabelas:

Tabela 1.....	12
Tabela 2.....	23

RESUMO	1
ABSTRACT	2
CAPÍTULO I – ESTRUTURA E DISSERTAÇÃO.....	6
1. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	7
2. INTRODUÇÃO	8
2.1 Objetivos	9
2.2 Estratégia de Ação	9
3. METODOLOGIA	11
3.1 Preparo das misturas sintéticas.....	11
3.2 Montagem dos experimentos em cápsula Au ₈₀ -Pd ₂₀	12
3.3 Prensa hidráulica e componentes das células de reação.....	13
3.4 Calibrações de pressão e temperatura.....	15
4. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS	16
4.1 Espectroscopia Raman	17
4.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS)	18
4.3 Microsonda eletrônica (EPMA).....	19
5. RESUMO DOS RESULTADOS	22
6. REFERÊNCIAS.....	24
CAPÍTULO II – ARTIGO CIENTÍFICO INTERNACIONAL.....	31
1. Introduction.....	33
2. Methods.....	35
2.1 Strategy	35
2.2 Starting Materials.....	35
2.3 Experiments	36
2.4 Analytical Methods	38
3. Experimental Results	38
3.1 Phase Relations	39
3.1.1 Estimation of volatile content of melts	40
3.2 CK-10/90 Experiment.....	40
3.2.1 Clinopyroxene.....	40
3.2.2 Olivine.....	41
3.2.3 Ilmenite	41
3.2.4 Phlogopite	41
3.2.5 Melt	41
3.3 CK-30/70 Experiment.....	45

3.3.1	Clinopyroxene.....	45
3.3.2	Orthopyroxene.....	45
3.3.3	Olivine.....	45
3.3.4	Melt.....	46
3.3.4.1	Raman analyses of the melts.....	48
4.	Discussion.....	48
4.1	CO ₂ and H ₂ O effects in the evolution of carbonatite and carbonated-silicate melts.....	48
4.2	Melt inclusions as primary melts formed origin.....	50
4.3	Melt evolutions to understand the petrogenesis of silica-undersaturated magmas in the upper-mantle.....	51
5.	Summary.....	53
	REFERENCES.....	54
	CAPÍTULO III – CONCLUSÕES.....	61
	SUMÁRIO.....	62
	CAPÍTULO V – ANEXOS.....	63

CAPÍTULO I – ESTRUTURA E DISSERTAÇÃO

1. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação objetiva determinar possíveis composições de líquidos silicáticos-carbonatados, originados no manto litosférico, que poderiam servir como composições de líquidos primários de composições silicáticas-carbonatadas e alcalinas ricas em voláteis.

O corpo do texto está estruturado como segue:

- a) **CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO AO TEMA E RESULTADOS:**
Caracteriza o problema e objetivos propostos. Apresenta a base teórica que sustenta o desenvolvimento do tema e aspectos metodológicos experimentais e analíticos utilizados. Resume os resultados apresentados conforme o artigo científico.
- b) **CAPÍTULO II – ARTIGO INTERNACIONAL:** Apresenta o artigo científico submetido à revista *Lithos*, juntamente com a carta de confirmação de submissão.
- c) **CAPÍTULO III – SUMÁRIO:** Apresenta as conclusões obtidas no trabalho realizado, de forma semelhante ao apresentado no artigo científico.
- d) **CAPÍTULO IV – ANEXOS:** Apresenta a documentação exigida pela Norma 118 do Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

2. INTRODUÇÃO

A presença de carbonato e líquidos ricos em carbono no manto terrestre tem sido evidenciada por observação direta de inclusões em diamantes, kimberlitos e mais raramente, xenólitos mantélicos (e.g. Rudnick et al., 1993; Kamenetsky et al., 2009, 2013; Sharygin et al., 2013; Golovin et al., 2017, 2018) ou por informação indireta como aquelas fornecidas por simulações experimentais de sistemas carbonáticos puros (Shatskiy et al., 2013, 2016, 2022) e líquidos silicáticos-carbonatados (Dasgupta and Hirschmann, 2007; Russel et al., 2012; Sharygin et al., 2015). Carbonatos podem ser introduzidos no manto pela subdução (Dobretsov & Shatskiy, 2012) ou fontes mais profundas relacionadas a plumas mantélicas ricas em CO₂ originadas do limite manto-núcleo externo (e.g. Sharygin et al., 2015), e podem produzir líquidos carbonatíticos extraídos por fusão parcial (e.g. Wallace and Green, 1988; Dasgupta et al., 2005). Fusões carbonatíticas ascendem pelo manto e desempenham papel importante no metassomatismo mantélico (e.g. Wallace and Green, 1988; Klemme et al., 1995; Gervasoni et al., 2017). Esse processo pode mudar a composição do próprio líquido carbonatítico pela reação com o peridotito, que faz a composição carbonatítica evoluir para um líquido silicático-carbonatado (Dasgupta and Hirschmann, 2007) e uma miríade de composições que variam de lamproítos, lamprófiros, e mais extremo, composições kimberlíticas (e.g. Gervasoni et al., 2017).

Trabalhos experimentais recentes foram realizados para explicar a geração de kimberlitos a partir de líquidos silicáticos-carbonatados que evoluíram de líquidos carbonatíticos que consomem peridotito ou sofrem processos de imiscibilidade líquida na litosfera (e.g. Russel et al., 2012; Kamenetsky and Yaxley, 2015; Shatskiy et al., 2022; Gervasoni et al., 2017). Usualmente, componentes muito ricos em álcalis foram usados nesses experimentos (e.g. Na ou K em Shatskiy et al., 2013, 2022; Podborodnikov et al., 2019) porque composições de fusões carbonáticas sem álcalis são consideradas muito refratárias para serem estáveis em condições do manto litosférico (Dalton and Presnall, 1998; Shatskiy et al., 2021). No entanto, poucos estudos experimentais foram realizados para testar a estabilidade de líquidos hidratados carbonatíticos e silicáticos-carbonatados empobrecidos em álcalis em condições de manto litosférico (e.g. Dasgupta et al., 2007, 2013; Pintér et al., 2021).

2.1. Objetivos

Maioria das fusões carbonatíticas ou silicáticas-carbonatadas primária são raramente preservadas como inclusões em minerais ou em xenólitos porque são bastante reativas e podem mudar sua composição antes de atingir a superfície. Portanto, estudos experimentais são realizados para entender processos naturais que não podem ser facilmente observados. Considerando que composições primárias de kimberlitos podem ter mistura com fusões carbonatíticas na litosfera durante seu processo inicial de formação no manto, nosso estudo experimental procurou caracterizar a interação entre composições de líquidos hidratados carbonatíticos com baixo conteúdo de álcalis e líquidos hidratados kimberlíticos a partir de misturas de uma composição kimberlítica e uma pobre em álcalis e de Fe-Ca-Mg carbonatítica. Os experimentos foram conduzidos a pressões de 4GPa e 6GPa (simulando 120 e 200 km de profundidade, respectivamente) e temperaturas variando de 1200°C a 1300°C. Nosso objetivo é entender a relação de fases e composições de líquidos nessas condições litosféricas para proporcionar pistas sobre a origem desses líquidos silicáticos-carbonatados.

2.2 Estratégia de Ação

Foram desenvolvidas misturas de diferentes proporções de componente kimberlítico e carbonatítico, resultando nas composições iniciais de CK-10/90 e CK-30/70. Essas composições se resumem a uma média de diferentes proporções de modelos de kimberlitos (baseado em Soltys et al., 2018) e componente de Fe-Mg-Ca carbonatito empobrecidos em álcalis (baseado em composições de Bankó et al, 2021). O objetivo principal na criação destas misturas foi investigar um sistema hidratado silicático-carbonatado com baixa quantidade de álcalis comparada a outros estudos de sistemas carbonatíticos e kimberlíticos (e.g Russel et al., 2012; Kamenestsky and Yaxlei 2015; Sharygin et al., 2015), e como as proporções diferentes de líquidos kimberlíticos e carbonatíticos iriam afetar a formação de fases minerais e líquidos silicáticos-carbonatados em condições litosféricas. Estudos de Dasgupta & Hirschmann, (2007) foram usados para adequar o estudo a condições magmáticas que são intersectadas por fusões ricas em carbono que ascendem no manto superior a partir da base de uma litosfera cratônica. Em maior detalhe, espera-se que líquidos com carbonatos cálcio-magnesianos estáveis em até 6 GPa

(Dalton and Presnall, 1998; Shatskiy et al., 2021), em conjunto com olivina e piroxênio, produzissem fusões ricas em carbono e enriquecidas em álcalis (Wallace and Green, 1988). Portanto, as condições experimentais escolhidas foram pressões 6 GPa e 4 GPa, e temperaturas de 1200°C até 1300°C, baseado em condições geotérmicas para estabilidade de líquidos carbonatíticos e silicáticos-carbonatados no manto superior (Pollack and Chapman, 1977; Wallace & Green, 1988; Dalton and Presnall, 1998; Dasgupta and Hirschmann, 2007; Litasov, 2011).

3 METODOLOGIA

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

a) Preparo de misturas sintéticas de composições estequiometricamente calculadas a partir de carbonatos (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$ e $MgCO_3$), hidróxidos ($MgOH$) e óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , TiO_2 e Cr_2O_3);

b) Confecção dos componentes das células de reação em um torno mecânico e execução de experimentos sob altas pressões (até 7,7 GPa) e temperaturas (até 1400°C), numa prensa hidráulica de 1000 tonf;

c) Análise das fases minerais e líquidas (*melt*) geradas em equilíbrio nos experimentos, análises composicionais qualitativas e imageamento via MEV-EDS, análises quantitativas das fases minerais e líquidas via microsonda eletrônica (EPMA) e confirmação da espécie dos líquidos com espectroscopia Raman, com subsequente tratamento de dados e sua interpretação.

3.1 Preparo das misturas sintéticas

A etapa de preparo de amostras foi executada no Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental (LAGEPE, Instituto de Geociências-UFRGS). As amostras utilizadas nos experimentos são compostas por misturas de composições estequiometricamente calculadas simulando o sistemas silicáticos-carbonáticos capazes de gerar composições de *melt* carbonatíticas e silicáticas-carbonáticas e fases minerais em equilíbrio.

Depois de calculada a estequiometria necessária para a reprodução das composições desejados para o sistemas em estudo (proporção de kimberlitos + carbonatitos), utilizou-se os seguintes reagentes: K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$,

SiO₂, TiO₂, Cr₂O₃, FeO e Al₂O₃. As massas necessárias foram pesadas em balança semianalítica e misturadas em graal de ágata com acetona para garantir homogeneização. Primeiramente foi preparado um material com óxidos, carbonatos e hidróxidos e um material de carbonatos, o qual foi decarbonatado em um forno e adicionado postumamente nas demais misturas para satisfazer os cálculos estequiométricos. Durante o processo de decarbonatação uma temperatura inferior a de fusão é aplicada na mistura de reagentes carbonáticos durante 24 horas. Dessa forma, ocorre liberação de CO₂, que após foi testada de forma imediata, pingando algumas gotas de HCl 0,1% no pó (se não houver liberação de gás, não existe mais dióxido de carbono); confirmando assim a ausência do gás na mistura. Depois de extraído o CO₂, o material decarbonatado foi misturado com os restos da mistura de cada amostra, no graal de ágata com acetona por no mínimo 30 min para garantir homogeneização. Composições iniciais dos sistemas criados estão na Tabela 1.

Tabela 1

Material inicial (wt.%)	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	FeO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	Cr₂O₃	H₂O	CO₂
CK-10/90	27.50	1.29	1.23	8.48	30.25	10.77	3.75	1.81	0.17	2.34	12.38
CK-30/70	22.32	1.07	1.05	7.70	26.93	19.71	0.15	0.70	0.13	1.90	18.33

3.2 Montagem dos experimentos em cápsulas Au₈₀-Pd₂₀

As misturas foram colocadas em cápsula de Au₈₀Pd₂₀ com dimensões de 1,8 mm de diâmetro interno, 2 mm diâmetro externo e altura usualmente de 4,5mm. Inicialmente as cápsulas foram cortadas como cilindros, onde um lado foi prensado por um mandril e selado por solda ponto em atmosfera de Ar (atmosfera inerte para que não exista reação com oxigênio pela solda e a cápsula), formando uma base de três lados, e após, a mistura em específico foi adicionada na cápsula e então o outro lado foi selado da mesma maneira. No final, a cápsula fica com um comprimento de aproximadamente 4 mm (Figura 1). Após, com a amostra devidamente encapsulada na cápsula de Au₈₀-Pd₂₀, a cápsula foi então acoplada dentro de uma assembléia de materiais que compoem a célula de reação do experimento.

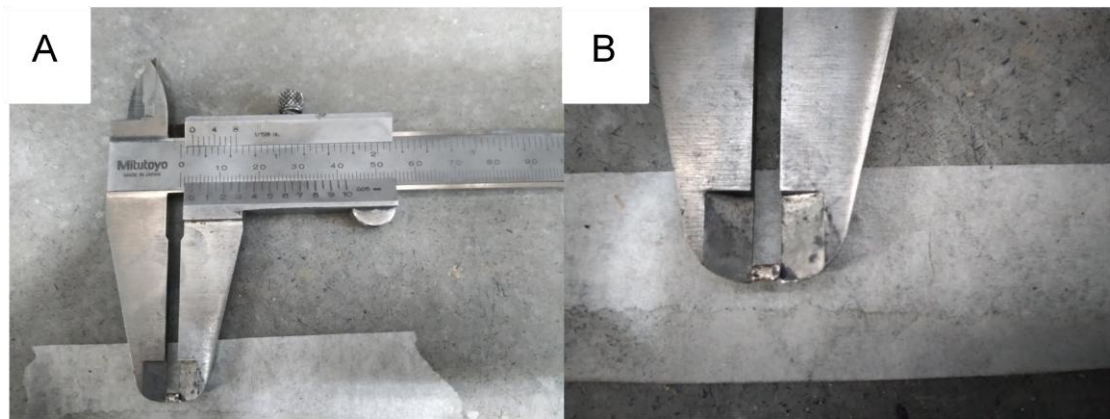


Figura 1- A) imagem de paquímetro e cápsula para elucidar o tamanho da cápsula usada onde vai a mistura. B) Zoom focado na cápsula para mostrar sua forma.

3.3 Prensa hidráulica e componentes das células de reação.

Para a realização de experimentos sob altas pressões e temperaturas é necessário o acoplamento correto de cada item da célula de reação para depois colocá-la na prensa que será utilizada no processamento. Isto é feito via um conjunto de componentes com funções específicas, montados ordenadamente (Figura 2C). Os componentes e suas funções são:

- Cápsula de $Au_{80}-Pd_{20}$: É o recipiente que recebe a amostra. A opção por cápsulas de Au-Pd dentro da cápsula de hBN se deu devido ao caráter relativamente inerte do metal com o material processado (com exceção do ferro), uma vez que as amostras têm composições estequiometricamente calculadas, mantendo-as assim longe de grandes interferências com o restante dos materiais da célula de reação;

- Jaqueta de pirofilita: Este material permite proteção do experimento contra perda de hidrogênio do H_2O no sistema, justo por a pirofilita ser uma material hidratado;

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

- Discos “queimados” de pirofilita: a pirofilita é um filossilicato de alumínio hidratado e os discos são previamente “queimados” para desidratação do material. Por possuir baixa condutividade térmica, melhora a eficiência de aquecimento e homogeneidade da temperatura do material confinado, além disso, melhora a eficiência na geração de altas pressões (baixa compressibilidade);

- Cilindro e discos de grafite: O grafite funciona como aquecedor do material confinado no interior da configuração sendo o “forno” do experimento, pois conduz a

corrente da câmara superior para a inferior, de forma que a resistência à passagem de corrente gera calor;

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

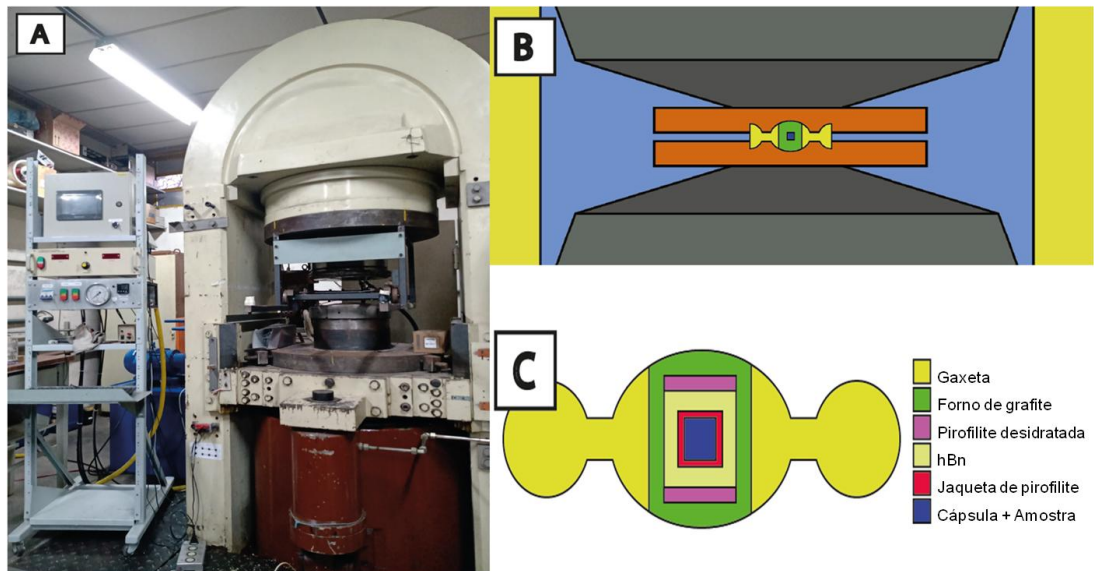


Figura 2: (A) prensa hidráulica de 1000 tonf; (B) câmaras de perfil toroidal utilizadas junto à prensa, seu perfil direciona a pressão radialmente para o centro do conjunto; (C) Componentes das células de reação.

A prensa hidráulica utilizada nos processamentos (Figura 2A) possui capacidade de 1000tonf. A temperatura utilizada nos processamentos provém de uma corrente elétrica transmitida de uma câmara a outra (Figura 2B), e convertida em calor devido a resistividade no material condutor que as une (o cilindro, ou forno, de grafite anteriormente descrito). Inicialmente é elevada a pressão até atingir as pressões desejadas (4 e 6 Gpa) e espera-se a pressão estabilizar por 10 minutos. Após, é colocada temperatura que é elevada gradualmente até atingir 100°C acima da temperatura desejada, e deixado por 1 hora para que o sistema atinja estabilidade termodinâmica. Após essa 1 hora a temperatura é abaixada para a temperatura desejada e o experimento é realizado por 23 horas. O processamento dura no mínimo 24 horas, tempo relativamente efetivo para o sistema atingir equilíbrio com base em experimentos anteriores.

3.5 Calibrações de pressão e temperatura

Seguindo metodologia similar a Yoneda & S. Endo (1980) para bismuto e Souers & Jura (1963) para ytérbio, cada lote de gaxetas produzido deve passar por uma calibração de pressão. São utilizados como calibrantes materiais que, com o aumento da pressão, sofrem mudanças de fase (em pressões definidas) que acarretam em mudanças bruscas na resistividade elétrica. Os calibrantes utilizados são o itérbio (Yb), cuja mudança de fase ocorre em 4,0 GPa, e o Bismuto (Bi), que possui duas transições de fase, em 2,5 e 7,7 GPa. A configuração da célula de processamento é essencialmente a mesma dos experimentos, porém, com o cilindro de grafite seccionado, onde o calibrante é posicionado, e com um único cilindro de h-BN substituindo todo o conjunto posicionado entre as pirofilitas (Figura 3).

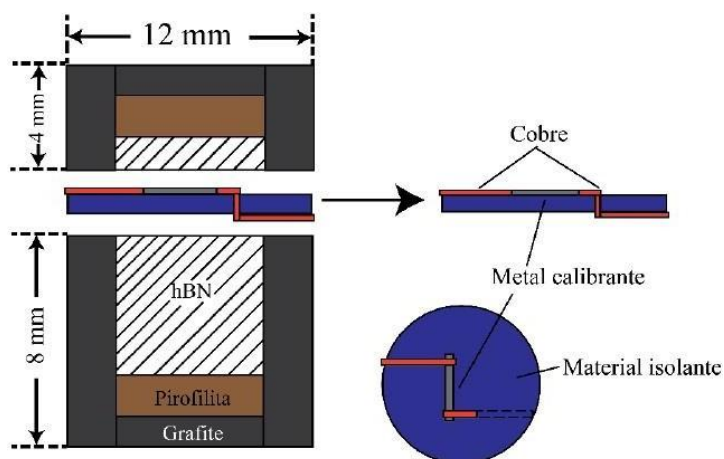


Figura 3: Esquema de montagem do calibrante de pressão. O metal calibrante, localizado no centro do disco isolante, passa por uma mudança de estruturação com o aumento de pressão, em faixas conhecidas.

A calibração de temperatura é realizada *in situ* durante os processamentos (Figura 4), com o auxílio de um tubete de alumina contendo o termopar calibrante (Pt_{87} - $PtRh_{13\%}$) posicionado o mais próximo possível da cápsula. O sinal captado é lido pelo computador e comparado a uma curva de referência.

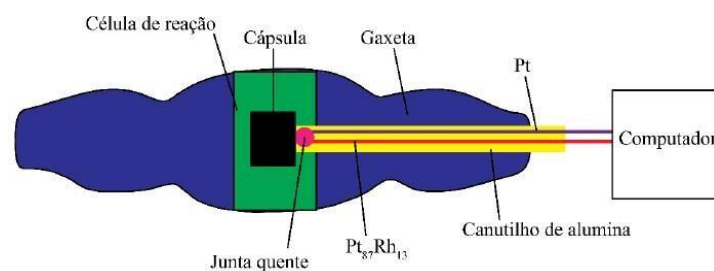


Figura 4: Visão em corte de um calibrante de temperatura

4 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS

Para que as amostras processadas possam ser analisadas, suas cápsula precisam ser abertas. Inicialmente as cápsulas foram montadas horizontalmente, embutidas em resina epoxi num molde de 2mm de altura e 25mm de diâmetro. Depois disso, a amostra foi exposta em plano por lixamento a mão da cápsula em ambiente livre de água para prevenir danos com produtos solúveis. O polimento inicial foi realizado por lixa de carbeto de silício em óleo mineral como lubrificante e o polimento final foi realizado em filtros de polimento com pastas de diamante de até 0,5 mm, em politriz automática (Figura 5B), com óleo mineral como lubrificante. Após finalizadas (Figura 5A), as amostras são limpas com isopropanol 99,9% em ultrasom para eliminar material contaminante e secas em estufa a 60°C por um uma hora e depois armazenadas em dessecador.

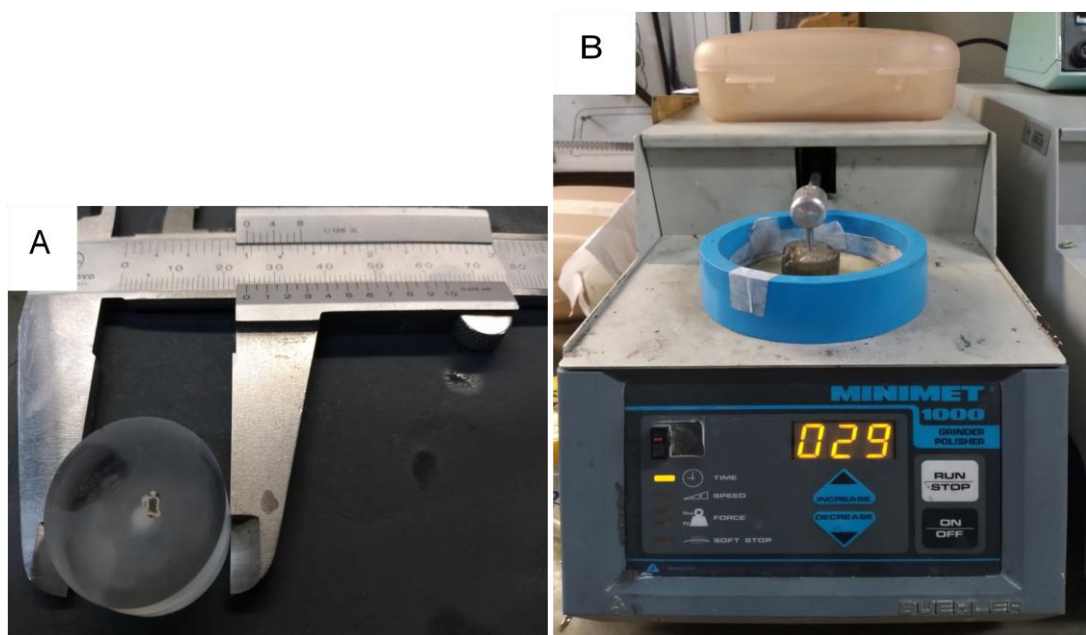


Figura 5: A) Seção polida preparada para análise em MEV. B) Politriz onde é feito o polimento fino.

4.1 Espectroscopia Raman

Inicialmente as amostras foram levadas para análise de espectroscopia Raman, onde foram analisados os líquidos para confirmar presença de carbono dissolvido e caracterizar o tipo de líquido gerado. Medições de Raman foram feitas nos líquidos gerados nos experimentos usando um Horiba Jobin Yvon LabRAM HR Evolution microespectrometro Raman com linha de laser de NdYAG de 532 nm e um

microscópio do tipo Olympus BXFN-ILHS, no CEOMat, Instituto de Física, UFRGS. A espectroscopia do tipo Raman usa do fenômeno de espalhamento inelástico de fótons, conhecido como espalhamento Raman. A fonte do espalhamento usualmente vem de uma fonte de luz como um laser, de comprimentos de onda de faixa da luz visível, infravermelho próximo ou ultravioleta próximo. O laser monocromático interage com a amostra, liberando fótons, a maior parte dos fótons é propagada com a mesma energia que os fótons incidentes (fenômeno é descrito difusão Rayleigh), uma pequena parte dos fótons é propagada com uma frequência diferente da frequência do fóton incidente, essa diferença de frequência é chamada Raman *shift* e representa a frequência característica de vibrações moleculares e de redes cristalinas (Figura 6). Essa radiação eletromagnética do ponto iluminado é coletado e filtrado por lentes e dirigido para um espectômetro onde os comprimentos de onda emitidos na linha do laser incidido são filtrados enquanto o resto dos comprimentos de onda coletados são dispersos num detector (Rayleigh et al., 1879; Raman et al., 1928; Schimid & Dariz, 2019).

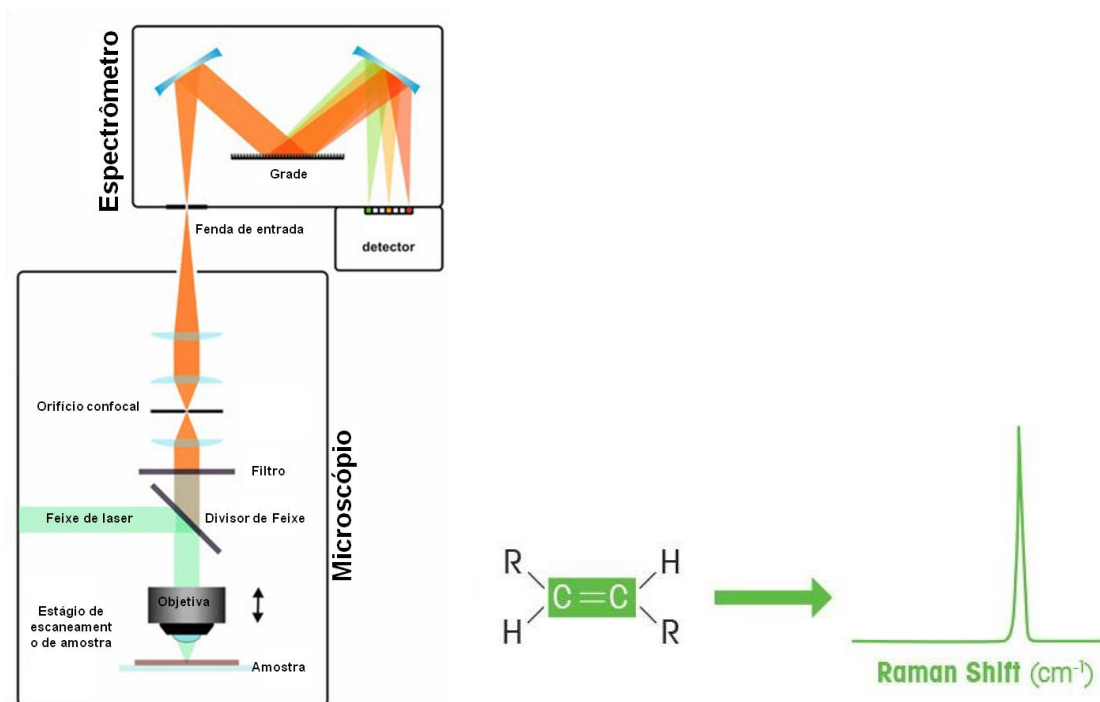


Figura 6: À esquerda o esquema de como o dado é produzido e coletado no equipamento e à direita o exemplo do dado molecular que é captado e transformado em um pico de Raman. Figuras modificadas de Schimid & Dariz (2019) e Mettler Toledo (acessado em 10/03/2023).

Neste trabalho, objetivas do tipo Olympus Mplan 100x/90 ∞ /0/FN22 foram usadas para focar o feixe de laser nos líquidos das amostras e coletar o sinal Raman. Espectros foram coletados a temperatura ambiente em geometria de

retroespalhamento com um laser de 60 mW de potência e resolução de aproximadamente 2 cm^{-1} . Tempos de contagem foram de 60s segundos com 5 contagens por região espectral. O espectro foi calibrado com uma pastilha de silício de $520,69 \text{ cm}^{-1}$.

4.2 Microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS)

Foi utilizado neste trabalho um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL 6610-LV, do Laboratório de Geologia Isotópica do IGeo – UFRGS. O microscópio eletrônico utiliza um sistema EDS (energia dispersiva de raios-X), fazendo mão de um espectro de energia vs. intensidade do espectro, permitindo simultânea análise dos elementos de interesse. Este método permite menor resolução quanto as concentrações dos elementos obtidas (Rollinson, 1993) se comparado a métodos de microsonda eletrônica (EPMA). Porém, o MEV é capaz de produzir imagens mais nítidas e com maiores aumentos.

Uma diferença de potencial é aplicada em um filamento de tungstênio, que emite um feixe de elétrons (este será alinhado e focado de acordo com o conjunto de lentes do equipamento). Ao atingir a superfície da amostra (condutora, devido a uma película de carbono), parte do feixe é refletido na forma de elétrons retroespalhados (back scattering elétrons, ou BSE). Ao serem detectados estes elétrons, o equipamento é capaz de formar uma imagem de diferenças composicionais em tons de cinza, uma vez que quanto maior o número atômico dos elementos que compõe a região, maior será o espalhamento (Figura 7).

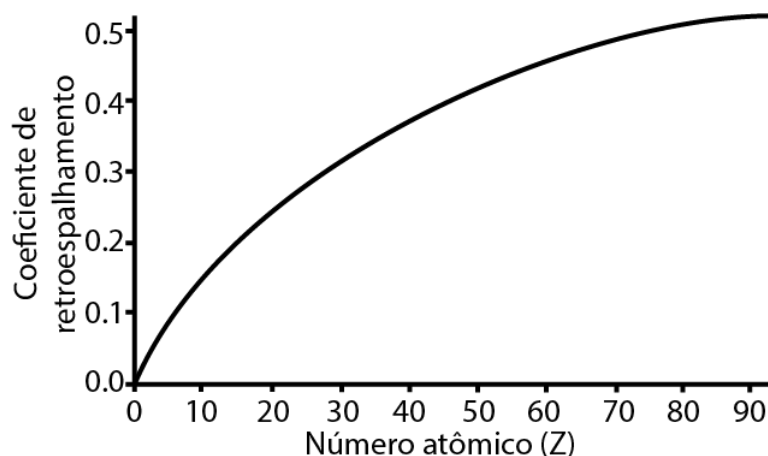


Figura 7: Gráfico ilustrando coeficiente de espalhamento vs. nº atômico. Quanto maior for Z, mais claro será o tom de cinza na imagem amostrada (Reed, 1996).

O MEV identifica os elementos que compõe as amostras através de um espectro de linhas característico devido a sua interação com o feixe de elétrons. As concentrações obtidas são semiquantitativas, em função das intensidades dos picos de cada elemento na amostra (Figura 8). Devido ao nível de precisão composicional exigido neste trabalho e a presença de voláteis nos líquidos, o MEV-EDS foi usado apenas para investigação inicial dos líquidos e determinação dos minerais silicáticos gerados. Minerais e líquidos foram investigados preliminarmente usando voltagem de 15 kV e corrente de 15nA, com tempos de contagem para as análises entre 20 e 30 segundos, onde, para silicatos, um feixe focado foi utilizado e para líquidos em geral foram usados feixes desfocados, dependendo das dimensões das porções de *melts* geradas. Essas condições e valores foram usados considerando a grande reatividade desses líquidos ricos em voláteis para evitar perda de material sensível.

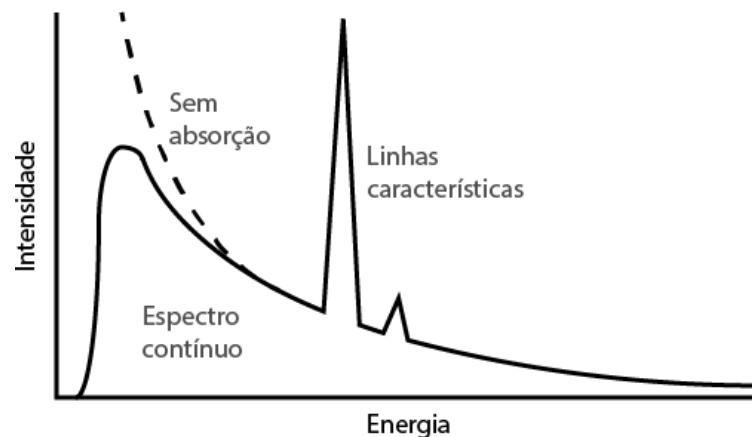


Figura 8: Espectro gerado a partir de bombardeamento com feixe de elétrons, onde é emitido um espectro contínuo, devido a desaceleração dos elétrons, e outro em linhas, que é característico de cada elemento. (Reed, 1996).

4.3 Microsonda eletrônica (EPMA)

As amostras foram investigadas para determinação composicional quantitativa, com foco nos líquidos e fases minerais geradas, usando uma JEOL JXA-8230, EPMA (*electron microprobe analyzer*) com espectômetro WDS (*wavelength dispersive X-ray spectroscopy*) do tipo XM-86030 na Universidade de Brasília (UnB), no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), posteriormente experimentos foram investigados numa CAMECA SX-Five com WDS no Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGq no IGEO da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O processo é similar ao MEV, as amostras são bombardeadas com feixe

de elétrons, emitindo raios-X característicos para os elementos sendo analisados. A diferença está na metodologia de detecção por WDS (dispersão de comprimento de onda), onde o WDS usa o fenômeno de difração de Bragg (Holler, 2009): Quando os raios-X característicos são gerados, eles são selecionados usando cristais analíticos com retículos cristalinos específicos, assim a relação angular entre elétrons emitidos pela amostra e seu ângulo com detector faz com que apenas o comprimento de onda de interesse seja dirigido para o detector, pois os raios-X devem satisfazer a Lei de Bragg (Figura A e B). Sendo essa metodologia muito mais precisa com limites de detecção menores por causa da resolução superior para os picos dos raios-X e maior razão de picos/background (Figura 9B). A composição química é determinada pela comparação de intensidades de raios-X característicos da amostra com intensidades de materiais conhecidos (Reimer, 1998; Goldstein, 2003).

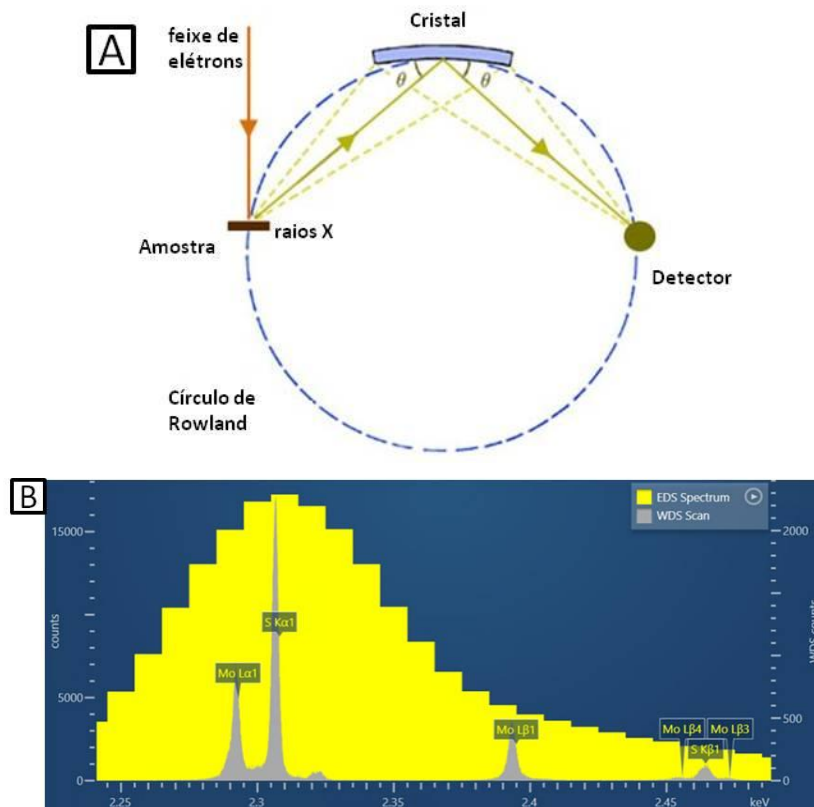


Figura 9: A) Esquema do processo de emissão dos raios X característicos e círculo de Rowland, modificado (Reimer, 1998; Goldstein, 2003). B) Imagem comparando espectros WDS e EDS, modificado de Henry & Goodge (2016).

As fases cristalinas de todos os experimentos foram analisadas com aceleração de voltagem de 15 kV e feixe desfocado de 1 a 5 μm de diâmetro, dependendo do tamanho do cristal. As contagens de tempo de análise para minerais silicáticos foram de 20 s nos picos e 10 s no *background*. Líquidos (*melts*) foram

analisados usando também corrente de 15 kV e nA, porém, com feixes desfocados de 5 a 10 um de diâmetro, com intuito de manter baixa a quantidade de desvios composicionais de análise relacionados a heterogeneidade composicional desses líquidos, além de tempos de contagem para todos os elementos de 2,5 nos picos e 2 s no *background*, para afetar o mínimo possível a perda de voláteis dos líquidos. Padrões usados para medições quantitativas dos minerais e líquidos foram: Albite GEO MKII (Na, Al, Si, O, K, Ca), CaSiO_3 (Ca, Si, O, Na, Mg, Ti, Fe), Diopsídeo (Mg, Ca, Si, O, Al, Ti, Fe), Sanidina (O, Al, Si, K, Fe, Na), Rutilo (Ti, O), Cromita (Cr, O), Hematita (Fe, O). Conteúdo de voláteis foi posteriormente estimado através cálculos de balanceamentos de massa e diferença de 100 wt.% com conteúdo silicático.

5 RESUMO DOS RESULTADOS

Na petrologia experimental é muito comum realizar grandes quantidades de experimentos para poder discutir uma minoria deles devido à natureza da área experimental, onde nem todos os experimentos tem êxito para discussão no trabalho. Seis experimentos bem sucedidos foram considerados para discussão do artigo submetido, de um total de quatorze processamentos. Os experimentos bem-sucedidos foram então nomeados CK (Carbonatito-Kimberlito) + número do experimento em ordem de processamento realizado. As amostras utilizadas para cada experimento, e as condições de pressão, temperatura e tempo aplicados, estão apresentados na Tabela 2. CK01 até CK02 são experimentos do sistema CK-10/90 e CK03 até CK06 são experimentos do sistema CK-30/70.

A figura 10 apresenta 2 experimentos e as texturas de minerais e líquidos encontrados, sendo mostradas aqui como exemplo dos resultados obtidos neste trabalho.

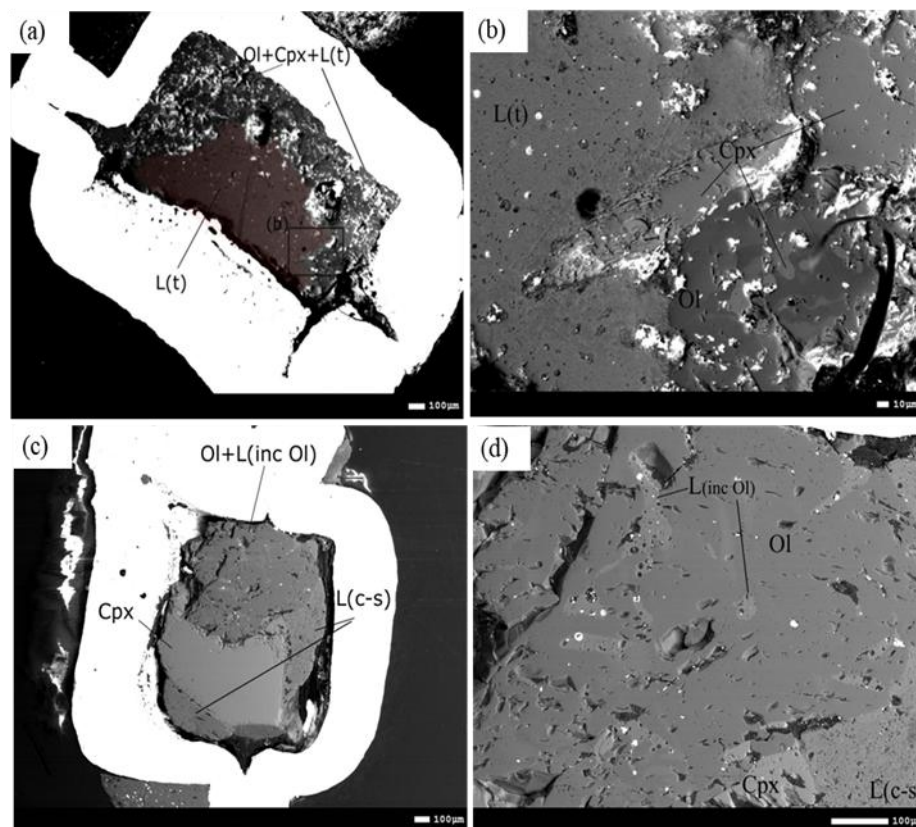


Figura 10 – Experimentos CK05 e CK06: a) e c) características gerais dos experimentos realizados; b) líquido transicional e fases minerais produzidas; d) porções de líquidos inclusos nas olivinas

As fases indetificadas desses seis experimentos foram Líquidos silicáticos-carbonatados (L_{c-s}), líquidos carbonatíticos (L_c), líquidos silicáticos-carbonáticos

como inclusões em olivina ($L_{inc\ Ol}$), líquido silicático-carbonático evoluído como inclusão em clinopiroxênio ($L_{inc\ Cpx}$), olivina (Ol), ortopiroxênio (Opx), clinopiroxênio (Cpx), flogopita (Phl), ilmenita magnésiana (Ilm). Cálculos de balanço de massa foram realizados onde fase de dolomita (Dol) foi estimada (estimativas seguindo diversos outros trabalhos como Pintér et al., 2021) como possível fase de carbonato gerada, que não foi observada nas análises qualitativas e quantitativas. Isto é realizado porque geralmente em estudos experimentais não é possível observar todo conteúdo dos experimentos, mas apenas uma face polida, em razão de uma quantidade muito pequena de amostra dificultar análises qualitativas como difratometria de raios X (DRX), por exemplo. A presença de carbonatos nessas condições é corroborada por diversos estudos experimentais, petrológicos e de modelamento numérico (e.g. Shen et al., 2018; Shatskiy et al., 2018; Santos et al., 2019), assim como a presença de flogopita (e.g. Egger and Wendlandt, 1982, Foley et al., 2009), que também não foi encontrada durante as análises.

Os dados composicionais das fases líquidas estão listados na Tabela 3. Os totais baixos das fases líquidas indicam quantidades substanciais de conteúdo de voláteis. Como a medição direta quantitativa de voláteis não foi possível, estimativas de conteúdo de voláteis (CO_2 e H_2O) foram conduzidas usando abordagens similares a Gosh et al., (2014) e Pintér et al., (2021). Devido a necessidade de satisfação dos cálculos balanço de massa e a diferença de totais com 100 wt.% das análises de EPMA, foram considerados as ligações possíveis de CO_3 nas fases fundidas com quantidade de elementos medidos quantitativamente (óxidos como CaO, MgO e FeO), e também a presença de H_2O e CO_2 através minerais hidratados e carbonatos, respectivamente.

Tabela 2: Amostras utilizadas e as condições de pressão, temperatura e tempo realizadas nos experimentos; fases encontradas em cada experimento.

No.	Mix	t (h)	P	T	Ol	Opx	Cpx	*Dol	Phl	Ilm	L(c)	L(c-s)	L(t)	L(inc Ol)	L(inc Cpx)
			(GPa)	(°C)											
CK01	CK-10/90	24	6	1200	40	-	15	-	12	3	30	-	-	-	-
CK02	CK-10/90	24	4	1200	30	-	2	-	-	-	-	28	-	10	30
CK03	CK-30/70	24	6	1300	-	40	-	-	-	-	60	-	-	-	-
CK04	CK-30/70	24	6	1200	-	35	-	25	-	-	-	35	-	-	-
CK05	CK-30/70	24	4	1300	37	-	5	-	-	-	-	-	58	-	-
CK06	CK-30/70	24	4	1200	30	-	5	25	-	-	-	30	-	10	-

* Dolomita estimada a partir de cálculos de balanço de massa.

5 REFERÊNCIAS

Abersteiner, A., Kamenetsky, V.S., Pearson, D.G., Kamenetsky, M., Goemann, K., Ehrig, K., Rodemann, T., (2018). Monticellite in group-I kimberlites: implications for evolution of parental melts and post-emplacment CO₂ degassing. *Chem. Geol.* 478, 76–88.

Aberteiner, A., Kamenetsky, V. S., Goemann, K., Kjarsgaard, B. A., Rodemann, T., Kamenetsky, M, Ehrig, K., (2020). Genetic story of olivine crystallisation in the Mark kimberlite (Canada) revealed by zoning and melt inclusions. *Lithos* 358–359: 105405.

Benkó, Z., Molnár, K., Magna, T., Rapprich, V., Palcsu, L., Pour, O., Cejková, B., Futó, I., Czuppon, G. (2021). Combined petrography, noble gas, stable isotope and fluid inclusion chemistry of carbonatites from Uganda: Implications for the origin of the carbonatite melt in continental rift setting. *Chemical Geology* 578: 120213.

Brey GP, Bulatov VK, Giris AV, Lahaye Y (2008) Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. *J Petrol* 49:797–821.

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Dellas, N., (2005). The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 149:288–305.

Dasgupta, R., & M. M. Hirschmann (2007a). Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite. *American Mineralogist*, 92, 370-379.

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Smith, N.D., (2007b). Partial melting experiments of peridotite + CO₂ at 3 GPa and genesis of alkalic ocean island basalts. *J. Petrol.* 48: 2093–2124.

Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., Withers, A.C., Hirth, G., Hirschmann, M.M., (2013). Carbon- dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature* 493 (7431), 211–215.

Dalton, J.A., Presnall, D.C., (1998a). Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 3 to 7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131:123–135.

Dalton, J.A., Presnall, D.C., (1998b). The continuum of primary carbonatitic–kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ at 6 GPa. *J. Petrol.* 39, 1953–1964.

Dasgupta, R., Lara, M., (2022). Carbon recycling efficiency in subduction zones constrained by the effects of H₂O–CO₂ fluids on partial melt compositions in the mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters* 588: 117578.

Dobretsov, N.L., Shatskiy, A.F., (2012). Deep carbon cycle and geodynamics: the role of the core and carbonatite melts in the lower mantle. *Russ. Geol. Geophys.* 53, 1117–1132.

Eggler, D. H. & Wendlandt, R. F. (1979). Experimental studies on the relationship between kimberlite magmas and partial melting of peridotite. In: Boyd, F.R. & Meyer, H.O.A. (eds) *Kimberlites, Diatremes and Diamonds: their Geology, Petrology and Geochemistry*. Washington, DC> American Geophysical Union, pp. 330-338.

Foley, S.F., Yaxley, G.M., Rosenthal, A., Buhre, S., Kiseeva, E.S., Rapp, R.P., Jacob, D.E., (2009). The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar. *Lithos* 112, 274–283.

Gervasoni, F., Klemme, S., Rohrbach, A., Grutzner, T., Berndt, J. (2017). Experimental constraints on mantle metasomatism caused by silicate and carbonate melts. *Lithos* 282–283: 173–186.

Green, D.H., (2015). Experimental petrology of peridotites, including effects of water and carbon on melting in the Earth's upper mantle. *Phys. Chem. Miner.* 42 (2), 95–122.

Giuliani, A., Soltys, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Maas, R., Goemann, K., Woodhead, J.D., Drysdale, R., Griffin, W.L., (2017). The final stages of kimberlite

petrogenesis: petrography, mineral chemistry, melt inclusions and Sr-C-O isotope geochemistry of the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). *Chem. Geol.* 455, 342–356.

Goldstein, J. (2003) *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 689 p.

Golovin, A. V., I. S. Sharygin, & A. V. Korsakov (2017). Origin of alkaline carbonates in kimberlites of the Siberian craton: Evidence from melt inclusions in mantle olivine of the Udachnaya-East pipe. *Chemical Geology*, 455, 357–375.

Golovin, A. V., I. S. Sharygin, V. S. Kamenetsky, A. V. Korsakov, & G. M. Yaxley (2018). Alkali-carbonate melts from the base of cratonic lithospheric mantle: links to kimberlites. *Chemical Geology*, 483, 261–274.

Ghosh, S., Litasov, K., Ohtani, E., (2014). Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO₂-rich silicate melts in the deep mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 167 (2), 964.

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

Henry, D., Godge, J., 2016. *Geochemical Instrumentation and Analysis, Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy (WDS)*. Louisiana State University and University of Minnesota-Duluth. <https://serc.carleton.edu/18417>. Acessado em 04/05/2023.

Kamenetsky, V. S., M. B. Kamenetsky, Y. Weiss, O. Navon, T. F. D. Nielsen, & T. P. Mernagh (2009). How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland. *Lithos*, 112(S1). 334–346.

Kamenetsky, V. S., H. Grütter, M. B. Kamenetsky, & K. Gömann (2013). Parental carbonatitic melt of the Koala kimberlite (Canada): Constraints from melt inclusions in olivine and Cr-spinel, and groundmass carbonate. *Chemical Geology*, 353, 96–111.

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

Klemme, S., van der Laan, S.R., Foley, S.F., Günther, D., (1995). Experimentally determined trace and minor element partitioning between clinopyroxene and carbonatite melt under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 133: 439–448.

Litasov, K. D. (2011). Physicochemical conditions for melting in the Earth's mantle containing a C–O–H fluid (from experimental data). *Russian Geology and Geophysics*, 51, 475–492.

Mettler Toledo. Espectroscopia Raman.
https://www.mt.com/br/pt/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy.html. Acessado em 10/03/2023.

Moussallam, Y., Morizet, Y., Massuyeau, M., Laumonier, M., Gaillard, F., (2015). CO₂ solubility in kimberlite melts. *Chemical Geology* 418: 198–205.

Ni H. and Keppler H. (2013). Carbon in silicate melts. In *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 251–287. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Society of America.

Palyanov, Y.N., Sokol, A.G., (2009). The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes. *Lithos* 112, 690–700.

Pollack H. N. and Chapman D. S. (1977) Regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. *Tectonophysics* 38: 279–296.

Pintér, Z., Foley, S. F., Yaxley, G. M., Rosenthal, A., Rapp, R. P., Lanati, A. W., Rushmer, T., (2021). Experimental investigation of the composition of incipient melts in upper mantle peridotites in the presence of CO₂ and H₂O. *Lithos* 396–397: 106224.

Podborodnikov, I. V., A. Shatskiy, A. V. Arefiev, & K. D. Litasov (2019). Phase relations in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution. *Lithos*, 330–331, 74–89.

Quinteiro, R. V., Conceição, R., Carniel, L.C., Leitzke, F., Cunha, J., Souza, M.R.O., Gomes, M.E.B., (2021). The role of celadonite on mantle metasomatism in subduction settings. *Applied Clay Science*, Volume 202, 105951.

Rayleigh, L. *Investigations in Optics, with Special Reference to the Spectroscope*. *Philos. Mag.* 1879, 8, 261–274.

Raman, C.V.; Krishnan, K.S. A new type of secondary radiation. *Nature* 1928, 121, 501–502.

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

Reed, S. J. B. (1996, 2007). *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge, Gb: Cambridge University Press.

Reimer, L. (1998) *Scanning electron microscopy : physics of image formation and microanalysis*. Springer, 527 p.

Rudnick, R. L., W. F. McDonough, & B. W. Chappell (1993). Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 463–475.

Russell J. K., Porritt L. A., Lavallee Y. and Dingwell D. B. (2012). Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. *Nature* 481, 352–356.

Santos, S. S. M., Marcondes, M.L., Justo, J.F., Assali, L. V. C., (2019). Stability of calcium and magnesium carbonates at Earth's lower mantle thermodynamic conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 506: 1–7.

Schimid, T., Dariz, P., 2019. Raman Microspectroscopic Imaging of Binder Remnants

in Historical Mortars Reveals Processing Conditions. *Heritage*, 2(2), 1662-1683.

Sharygin, I. S., A. V. Golovin, A. V. Korsakov, & N. P. Pokhilenko (2013). Eitelite in sheared peridotite xenoliths from Udachnaya-East kimberlite pipe (Russia) – a new locality and host rock type. *European Journal of Mineralogy*, 25, 825–834.

Sharygin, I., K. Litasov, A. Shatskiy, A. Golovin, E. Ohtani, & N. Pokhilenko (2015). Melting phase relations of the Udachnaya-East group-I kimberlite at 3.0–6.5 GPa: Experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes. *Gondwana Research*, 28, 1391–1414.

Sharygin, I. S., Golovin, A. V., Tarasov., Dymshits, A. M., Kovaleva, E., (2021). Confocal Raman spectroscopic study of melt inclusions in olivine of mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite pipe (Kimberley cluster, South Africa): Evidence for alkalirich carbonate melt in the mantle beneath Kaapvaal Craton. *J Raman Spectrosc*, 1–17.

Sharma, S. K., Misra, A. K., Singh., (2008). Remote Raman spectroscopy of minerals at elevated temperature relevant to Venus exploration. *Proc. of SPIE Vol. 7153* 715307-1.

Shatskiy, A., P. N. Gavryushkin, I. S. Sharygin, K. D. Litasov, I. N. Kupriyanov, Y. Higo, Y. M. Borzdov, et al. (2013). Melting and subsolidus phase relations in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--MgCO}_3\pm\text{H}_2\text{O}$ at 6 GPa and the stability of $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ in the upper mantle. *American Mineralogist*, 98, 2172–2182.

Shatskiy, A., K. D. Litasov, Y. N. Palyanov, & E. Ohtani (2016). Phase relations on the $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ join at 6 GPa and 900–1400 °C: Implications for incipient melting in carbonated mantle domains. *American Mineralogist*, 101, 437–447.

Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., Arefiev, A.V., Minin, D.A., Chanyshev, A.D., Litasov, K.D., (2018). Revision of the $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ phase diagram at 3 and 6 GPa. *Am. Mineral.* 103, 441–452.

Shatskiy, A., Arefiev, A.V., Litasov, K. D., (2023). Change in carbonate budget and composition during subduction below metal saturation boundary. *Geoscience Frontiers* 14: 101463.

Shen, J., Li, S.-G., Wang, S.-J., Teng, F.-Z., Li, Q.-L., Liu, Y.-S., (2018). Subducted Mg-rich carbonates into the deep mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters* 503: 118–130.

Soltys, A., Giuliani, A., Philips, D. (2018). A new approach to reconstructing the composition and evolution of kimberlite melts: A case study of the archetypal Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). *Lithos* 304–307: 1–15.

Souers, P. & Jura, G., (1963). Semiconducting Region of Ytterbium. *Science*. 140: 3566, 481-483.

Sweeney, R.J., (1994). Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 128, 259–270.

Tappe, S., Foley, S.F., Jenner, G.A., Heaman, L.M., Kjarsgaard, B.A., Romer, R.L., Stracke, A., Joyce, N., Hoefs, J., (2006). Genesis of ultramafic lamprophyres and carbonatites at Aillik Bay, Labrador: a consequence of incipient lithospheric thinning beneath the North Atlantic craton. *J. Petrol.* 47, 1261–1315.

Wallace, M.E., Green, D.H., (1988). An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* 335, 343–346.

Yoneda, A. & Endo, S. (1980). Phase transitions in barium and bismuth under high pressure. *Journal of Applied Physics* 51, 3216

CAPÍTULO II – ARTIGO CIENTÍFICO INTERNACIONAL

Chemical and physical relations between carbonated-silicate melts under hydrous conditions in the deep lithosphere

Vinicius Henrique Marcon ^(1,2), Fernanda Gervasoni ^(1,3), Rommulo Vieira Conceição ^(1,2), Márcio Wilbert de Souza ^(1,2), Tiago Jalowitzki ⁽⁴⁾, Sílvio Cunha ⁽⁵⁾, Marco A. Thoaldo ⁽⁶⁾

1 Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil

2 Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental (LAGEPE), UFRGS, Brazil

3 Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas (UFPe), Pelotas, Brazil

4 Programa de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, Brazil

5 Centro de Espectroscopia Óptica de Materiais, Grupo Laser & Óptica, Instituto de Física, UFRGS, Brazil

6 PETROBRAS/CENPES/PDIEP/GEG, Gerência de Geologia Estrutural e Geomecânica

*Corresponding author: vinimarcon5744@gmail.com

Abstract: Carbonatitic and carbonated silicate melts in the mantle are theorized to be parental melts for ultramafic and alkaline melts found in nature. In this study we sought to experiment on hydrous carbonate-silicate systems with synthetic mixtures of different carbonatite and kimberlite proportions (CK-10/90 and CK-30/70) with the goal of understanding the relation of phases and the compositions of these possible melts in lithospheric conditions. Results for CK-10/90 showed increase in H₂O and SiO₂ with the decrease in pressure and also increase in melt fraction, while the CK-30/70 experiments show the increase of CO₂ and decrease of SiO₂ with increase in temperature and decrease in pressure. At 4 GPa at 1200°C both systems showed melts as either melt inclusion encapsulated by surrounding mineral phases with also separated liquid phase. The experiments show how possible primary melt inclusions could be generated in the mantle together with separated liquid composition by partial melting processes and possible liquid encapsulation by the peridotitic rock. The CK-10/90 melt at 6 GPa appears with a Fe-dolimitic carbonatitic melt composition that evolved to alkaline carbonated silicate melt with pressure decrease. The CK-30/70 melt at 6 GPa and 1200°C exhibits a carbonated silicate composition that evolves into a Fe-dolomitic carbonatitic composition as the temperature increases. Similarly, at 4 GPa, the melt composition undergoes the same evolution with temperature, but the melt at higher temperature has a more transitional composition rather than being purely carbonatitic. The experiments demonstrate the possibility of relatively low alkali or even depleted carbonatitic melts being stable under hydrous lithospheric geothermal conditions. This finding supports previous studies on the evolution of carbonatitic to silicate-carbonated melts, although it would require anomalous enrichment in CO₂.

Key-words: carbonatitic melts, lithospheric mantle, experimental petrology

1 Introduction

The presence of carbonate and carbonate-rich melts in the Earth's mantle has been evidenced either by direct observation as inclusion in diamonds, kimberlites and more rarely, in mantle xenoliths (e.g. Rudnick et al., 1993; Kamenetsky et al., 2009, 2013; Sharygin et al., 2013; Golovin et al., 2017, 2018) or by indirect data as those

from experimental simulations on pure carbonate systems (Shatskiy et al., 2013, 2016, 2022) and carbonated-silicate melts (Dasgupta and Hirschmann, 2007; Russel et al., 2012; Sharygin et al., 2014). Carbonate can be introduced into the mantle at subduction zones (Dobretsov & Shatskiy, 2012) or have a deeper source related to CO₂-rich mantle plumes with origin from the core-mantle boundary (Sharygin et al., 2015), and can produce carbonatite melts by partial melting extraction (e.g. Wallace and Green, 1988; Dasgupta et al., 2005). Carbonatite melts ascend through the mantle and plays important role in mantle metassomatism (e.g. Wallace and Green, 1988; Klemme et al., 1995; Gervasoni et al., 2017). This process can change the composition of the carbonatite melt itself by its reaction with the peridotite, which makes the carbonatite composition evolve into carbonated-silicate liquids (Dasgupta and Hirschmann, 2007) and a myriad of compositions that range from lamproites, lamprophyres and, more extremely, to kimberlite composition (Gervasoni et al., 2017).

Recent experimental works were performed to explain the generation of kimberlites from carbonated-silicate melts that evolved from carbonatite liquids that consumed peridotite or suffer a liquid immiscibility process in the lithosphere (e.g. Russel et al., 2012; Kamenetsky and Yaxley, 2015; Shatskiy et al., 2022; Gervasoni et al., 2017). Usually, very alkaline rich components were used in those experiments because alkali-free Ca-Mg carbonate melts are considered too refractory to be stable in lithospheric conditions (Dalton and Presnall, 1998; Shatskiy et al., 2021) and experimental studies demonstrate that, in a pure carbonate system, Na-dolomitic and K-rich carbonatitic melts are stable in the lithosphere (e.g. Shatskiy et al., 2013, 2022; Podborodnikov et al., 2019). However, few experimental studies were performed with relatively alkali-poor hydrous carbonated compositions for testing the stability of carbonatitic melts in the lithospheric mantle (e.g. Dasgupta et al, 2007, 2013; Pintér et al., 2021) and the relation of these low alkaline carbonate melts and lamprophyres, lamproites and kimberlites liquids.

Most carbonatitic and primary carbonated-silicate melts are rarely preserved as inclusions in minerals and in xenoliths because they are highly reactive and can change their composition before reaching the surface. Therefore, experimental studies are realized to understand natural processes that cannot be clearly observed. Considering that primary kimberlites might have a mixture with carbonatite melts in the lithosphere during their initial formation in the mantle, our experimental research sought to characterize the interaction between low-alkali carbonatitic and kimberlitic

liquids through mixtures of two defined proportion of a kimberlitic composition and a Fe-Ca-Mg low-alkali carbonatitic composition, at 4 and 6 GPa (120-200 km) and different temperatures, under hydrous conditions. Our goal is to understand the relation of phases and the composition of melts in those conditions to give some clues on the origins of carbonated-silicate melts.

2 Methods

2.1 Strategy

We designed mixtures of kimberlite composition plus different proportions of a carbonatite melt component, resulting in CK-10/90 and CK-30/70 initial compositions. They resume themselves in different proportions of a model kimberlite doped with alkaline content (based on Soltys et al., 2018 models) and Fe-Mg-Ca carbonatitic components (Benkó et al., 2021). The main goal was investigate a carbonated-silicate system with a low amount of alkaline content compared to other studies of kimberlitic and carbonatitic systems (e.g Russel et al., 2012; Kamenestsky and Yaxlei 2015; Sharygin et al., 2015) in the presence of H₂O, and how the different proportion of kimberlite and carbonatite melts would affect the mineral phases formation. We followed studies of Dasgupta and Hirschmann, (2007) to choose the magmatic conditions that are intersected by a carbonate-rich melt ascending trough the uppermost mantle from near the base of the cratonic lithosphere. In more details, we expected that calcium-magnesium carbonates that are stable up to 6 GPa (Dalton and Presnall, 1998; Shatskiy et al., 2021), along with olivine, some minor pyroxene, to produce carbonate rich-melts enriched in alkalis (Wallace and Green, 1988). Therefore, the experimental conditions chosen were pressures of 6 GPa and 4GPa and temperatures of 1200°C to 1300°C based on the geothermal conditions of the stability of carbonatitic and carbonated-silicate melts (Pollack and Chapman, 1977; Wallace & Green, 1988; Dalton and Presnall, 1998; Dasgupta and Hirschmann, 2007; Litasov, 2011).

2.2 Starting Materials

Starting materials consist of synthetic mixtures of kimberlite with carbonatite compositions based on the literature. We prepared two different proportions of

mixtures, one with 10 % carbonatite/ 90 wt% kimberlite (CK-10/90) and another 30 wt% carbonatite/70 wt% kimberlite (CK-30/70), the composition of starting materials are in Table 1. We used analytical grade SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO, MgCO₃, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃ and MgOH₂ sourced from MERCK.

All the starting materials powders were grounded and homogenized under acetone using an agate mortar and pestle at least 30 min, a portion of the material with MgCO₃ and CaCO₃ were decarbonated at 1000°C during 24 hours, to reach due values of the mixture, then carbonates (MgCO₃, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃) and hydroxide (MgOH₂) were added to complete the carbon and H₂O content before remixing and homogenization. After mixing they were dried at 60°C over 1 hour, then stored in a savilex compound inside desiccators before being loaded for experiments.

Table 1

Start. Material (wt.%)	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	FeO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	Cr₂O₃	H₂O	CO₂
CK-10/90	27.50	1.29	1.23	8.48	30.25	10.77	3.75	1.81	0.17	2.34	12.38
CK-30/70	22.32	1.07	1.05	7.70	26.93	19.71	0.15	0.70	0.13	1.90	18.33

2.3 Experiments

Mixtures were loaded into Au₈₀-Pd₂₀ capsules. The capsule was inserted in a pyrophyllite sleeve with pyrophyllite discs at the top and bottom for controlling the loss of H₂O, then inserted in a hexagonal boron nitride (h- BN) sleeve with calcined pyrophyllite discs at the top and bottom (Figure 1B). The experimental assembly was fitted inside an 8 mm-diameter graphite cylindrical furnace with graphite disks on the top and bottom (Figure 1B). This cylindrical furnace is placed inside a toroidal profile gasket designed for a homogeneous pressure distribution. More details about the toroidal experimental assembly in Quinteiro et al. (2021).

Experiments were performed in a hydraulic 1000 ton toroidal press at the Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental (LAGEPE), UFRGS, Brazil. The press is coupled with a pair of toroidal profile chambers (Figure 1A), which guarantee homogeneous pressure distribution throughout the sample (Quinteiro et al., 2021). To monitor pressure in the toroidal press we needed to calibrate it using the phase change of metals bismuth that changes at 2.5GPa and 7.7GPa (Yoneda

and S. Endo, 1980) and ytterbium at 4GPa (Souers and Jura, 1963), to produce a calibration curve, that allowed us to know in what given force (in PSI) we achieve wanted pressure. To control the temperatures it was also under calibration curves. The temperature calibrations were done by using the same assembly under specific pressures, 2, 4 and 6 GPa, in each pressure increasing temperature until 1500°C. The temperatures were measured with (Pt-Pt₈₇Rh₁₃) thermocouples. The calibration curve equations were then introduced in the computer software to use during the experiments.

Experiments were conducted for 24 h at 4 and 6 GPa, and temperatures of 1200-1300°C. We first increased the pressure and then the temperature. It was let the experiment under 1 hour for 100°C above the target temperature and then the temperature was decreased for the target temperature and stayed there during the next 23 hours. At the end of the run the experiments were quenched by turning off the power of the heater and the cooling system acting. The processed samples were mounted horizontally on epoxy resin, and exposed at mid-plane by hand polishing in water-free environment, to prevent damage from soluble run products. The grinding was carried out in sandpaper with mineral oil as lubricant and final polishing was done on a silk-covered polishing filter with 0.5 micron diamond paste in an automatic poliriz using oil as lubricant. The samples were cleaned with isopropanol and stored in dessecator. Later they were carbon-coated for analysis.

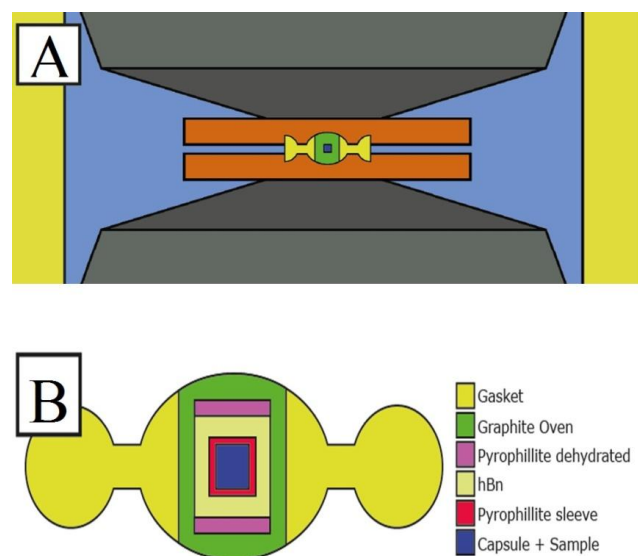


Figure 1: A) Shows the toroidal chamber scheme where the assembly is allocated into the press. B) Shows the assembly components.

2.4 Analytical Methods

All experimental products were preliminary examined by back-scattered electron imaging (BSE) and the phases identified by energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) using JEOL 6610-LV scanning electron microscope (SEM) at Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) in the Laboratório de Geologia Isotópica (LGI). Samples were analyzed quantitatively in a electron probe micro analyzer (EPMA) JEOL JXA-8230 EPMA with WDS spectrometers (XM-86030) at Laboratório de Microsonda Eletrônica, Universidade de Brasília. Mineral phases of all experiments were analyzed with an acceleration voltage of 15kV, a beam current of 15 nA and a defocused beam diameter of 1 μm to 5 μm . For silicate minerals, the counting time was 20 s on the peak and 10 s on the background. Melts were analyzed with more varying beam diameters from 2 μm to 10 μm , depending on the melt pools sizes, but usually 10 μm for major melt areas and a faster counting time per peak to avoid devolatilization, with 2.5 s on the peak and 2 s on the background. Standards used for quantitative measurements in silicate minerals and melts were Albite GEO MKII, CaSiO_3 , Diopside, Sanidine, Rutile, Chromium Oxide and Hematite. Volatile content was estimated discounting the total values in terms of 100 wt.%.

Raman spectroscopy analyzes were performed only in the melts of the experiments. The analyzes were performed using a Horiba Jobin Yvon LabRAM HR Evolution Raman micro spectrometer with a 532 NdYAG laser and an Olympus BXFN-ILHS microscope at the Centro de Espectroscopia Optica de Materiais (CEOMat), UFRGS. An Olympus MPlan 100x/90 ∞ /0/FN22 objective was used to focus the laser beam on to the sample and collect Raman signal. Spectra were recorded at room temperature in backscattering geometry with a laser power of about 60 mW with spectral resolution of about 2 cm^{-1} . Counting time for spectra collection was 60s with 5 cumulative analysis per spectral region. Spectra was calibrated using the 520.69 cm^{-1} silicon wafer.

3 Experimental Results

Six runs were conducted in total. The experimental conditions, phase proportions and run products are listed in Table 2.

Table 2: Experimental conditions, phase proportions and run products.

Minerals and melt proportion (wt.%)															
Runs	Mix	t (h)	P (GPa)	T (°C)	Ol	Opx	Cpx	*Dol	Phl	Ilm	L(c)	L(c-s)	L(t)	L(inc Ol)	L(inc Cpx)
CK01	CK-10/90	24	6	1200	40	-	15	-	12	3	30	-	-	-	-
CK02	CK-10/90	24	4	1200	30	-	2	-	-	-	-	28	-	10	30
CK03	CK-30/70	24	6	1300	-	40	-	-	-	-	60	-	-	-	-
CK04	CK-30/70	24	6	1200	-	35	-	25	-	-	-	35	-	-	-
CK05	CK-30/70	24	4	1300	37	-	5	-	-	-	-	-	58	-	-
CK06	CK-30/70	24	4	1200	30	-	5	25	-	-	-	30	-	10	-

* Dolomite was estimated by mass balance calculations.

3.1 Phase Relations

Run products were quenched carbonated-silicate melt (L_{c-s}), carbonatitic melt (L_c), transitional melts (L_t), carbonated-silicate melts as inclusions in olivine ($L_{inc\ Ol}$) and in clinopyroxene ($L_{inc\ Cpx}$), olivine (Ol), orthopyroxene (Opx), clinopyroxene (Cpx), phlogopite (Phl), magnesium ilmenite (Ilm) (Fig. 2, 3; Suppl 3.Figs.). With mass balance calculations, we also estimated possible dolomite (Dol) phase that was present as product in our experiments but was not found during analysis. In both CK02 and CK06, melt inclusions were observed trapped in olivine, referred as $L_{inc\ Ol}$, and clinopyroxene as $L_{inc\ Cpx}$.

Mass balance calculations were performed to assess whether chemical equilibrium was attained during experiments and to confirm the textural phase proportions that were observed at the BSE images. To access the original bulk composition with mass balance calculations, we needed to add dolomite as a main phase that was not found during the analysis but was probably stable in the experiment. The stability of carbonates in carbonate-rich silicate system, such as in our experiments, are supported by previous experimental, petrological and theoretical studies (e.g. Shen et al., 2018; Shatskiy et al., 2018; Santos et al., 2019). Moreover, at pressures greater than ~ 2 GPa at near-solidus temperatures, CO_2 vapour interacts with silicate phases to form dolomite or magnesite at sub-solidus conditions (Dasgupta and Hirschmann, 2006; Green, 2015), which support the idea that our experiments have crystallized carbonates as well.

3.1.1 Estimation of volatiles content in melts

The low totals of the melt phases observed with the EPMA analyzes suggest a substantial volatile content (Table 3). Experiments at 6 GPa (both CK systems) showed quenched minerals while 4 GPa experiments showed a slightly more homogenous non quenched melts characterized by high number of bubbles. While direct analyzes of volatiles were not possible, volatile content was estimated based on parameterization of melt compositions using major elements in combination with the known mineralogy of hydrous carbonated peridotites in the literature. Estimation of CO₂ and H₂O was calculated using similar approaches of Gosh et al., (2014) and Pintér et al., (2021). We estimated the CO₂ based on the measured oxides at the EPMA, such as CaO, MgO, FeO that tend to combine with carbon in carbonatite melt, based on the difference of 100 wt.% to EPMA totals, and based on mass balance calculations. The H₂O was estimated by calculations on what was consumed to form the hydrous phases present in the experiments and/or estimation together with CO₂ using the difference of EPMA totals.

Table 3: Melt composition of each experiment.

No.	P (GPa)	T. °C	n	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	Total	*CO ₂	*H ₂ O	Mg#	Ca#	XCO ₂
CK01 L _(c)	6	1200	6	0.35	12.85	1.19	5.33	19.17	0.82	1.05	0.03	5.85	46.63	41	2.37	0.69	0.6	0.95
CK02 L _(c-s)	4	1200	19	5.58	13.77	8	26.02	16.26	1.98	3.83	0.04	0.67	76.15	23.85	0	0.95	0.54	1
CK02 L _(inc Ol)	4	1200	5	5.8	11.3	8.53	24.83	16.82	2.3	3.97	0.03	0.88	74.44	25.56	0	0.93	0.6	1
CK02 L _(inc Cpx)	4	1200	5	5.94	12.86	9.86	34.12	8.17	2.93	1.66	0.03	0.26	75.83	20.61	3.56	0.98	0.39	0.85
CK03 L _(c)	6	1300	7	0.08	16.65	0.95	8.48	25.63	0.21	0.6	0.05	4.11	56.75	40.81	2.44	0.8	0.61	0.94
CK04 L _(c-s)	6	1200	12	0.07	17.9	1.22	22.14	14.94	0.21	0.95	0.08	5.67	63.17	34.74	2.1	0.76	0.45	0.94
CK05 L _(c)	4	1300	20	0.05	11.33	3.85	13.38	38.52	0.02	0.57	0.04	2.36	70.13	28	2	0.83	0.77	0.93
CK06 L _(c-s)	4	1200	13	3.89	12.91	8.27	28.85	17.82	1.26	2.81	0.06	0.67	76.54	23.46	0	0.95	0.58	1
CK06 L _(inc Ol)	4	1200	7	3.94	7.54	9.95	28.52	19.49	1.91	3.18	0.05	0.64	75.22	23.93	0.85	0.92	0.72	0.97

*CO₂ and *H₂O estimated by mass balance calculations and the difference between the totals of the EPMA data.

n = number of EPMA analyzes of each melt.

3.2 CK-10/90 experimental products

3.2.1 Clinopyroxene

Clinopyroxene major element compositions of CK-10/90 experiments are listed in Suppl1. Table 2. The clinopyroxene ranges from an augite to diopside end member. EPMA analyses have shown slightly compositional variation from core to

rim. CaO content increases with decrease in pressure (average 19 wt.% to 24.06 wt.%), FeO is only important in the 6 GPa experiments (up to 5 wt.%) and decreases to less than 1 wt.% in 4 GPa pressure, and MgO also decreases with decrease pressure (averages 19 wt.% to 18 wt.%). Clinopyroxenes also show interesting Cr_2O_3 (up to 1.04 wt.% in CK02), TiO_2 (up to 2.07 wt.% in CK02), Al_2O_3 (up to 2.9 wt.% in CK01) and Na_2O (up to 1.4 wt.% in CK01) content.

3.2.2 Olivine

Olivine major element compositions of CK-10/90 are listed in Suppl1.Table 3. The Mg# ($\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$) of olivine is 0.79 at 6 GPa and varies in 4 GPa from 0.87 to 0.98 with core-rim FeO variations (average 7 wt.% in the cores to 1.08 wt.% in the rims). Olivines slightly decrease in SiO_2 content with decrease in pressure (39.91 to 40.73), while MgO increases from 47.1 wt.% to 51.43 wt.%. In the CK-10/90 experiments, olivine reaches the maximum content of 0.49 wt.% in CaO content (in CK02 rims), and CaO content increases with decreasing pressure.

3.2.3 Ilmenite

Ilmenite was the only oxide found in our CK-10/90 experiments (composition Suppl 1.Table 6). The ilmenite was classified as Mg-rich ilmenite, considering the MgO 12.34 wt.% content preset in the crystal.

3.2.4 Phlogopite

Phlogopite was identified in experiment CK01, at 6 GPa and 1200°C and its composition can be seen in Suppl 1. Table 5. The mineral has average values of 43.70 wt% SiO_2 , 13.75 wt% Al_2O_3 , 25.55 wt% MgO, 8.23 wt% K_2O and 4.03 wt% H_2O .

3.2.5 Melts

Melt compositions from CK-10/90 experiments are presented in Table 3 (compositions of all melt analyses can be found in suppl1.Table 1). They are very

silica poor composition, going from 5.33 wt.% averages in 6 GPa to ~ 24-34 wt.% in the melts observed in 4 GPa. The FeO content decreases with decrease in pressure (from up to 7.78 wt.% FeO values in CK01 to less than 1 wt.% in CK02 melts), while MgO wt.% slightly increases (although we see some depletion in the melt inclusions) from average 12.85 wt.% to 13.77 wt%. The Mg# of the melts varies in wide range (0.69 up to 0.98 wt.%), mainly a low Mg# in the 6 GPa experiments as it seems the system was able to keep FeO, while the 4 GPa experiment shows depletion. Ca# (CaO/CaO + MgO) number varies from average 0.60 wt.% in 6 GPa to 0.39 wt.% in 4 GPa $L_{inc\ Cpx}$ melt, with the melt inclusions in the 4 GPa experiment showing higher values, up to 0.62 wt.%.

There is also significant enrichment in alkalis (Na_2O and K_2O) in melts with the decrease in pressure (K_2O varies from less than 1 wt.% content to 3 wt.%, Na_2O varies from <1 wt.% to ~6 wt.%). TiO_2 content increases, from less than 1 wt.% averages in 6 GPa to 4 wt.% in 4 GPa. CO_2 content decreases with lower pressure from 41 wt.% to 23.85 wt.% CO_2 (considering 4 GPa L_{c-s}), while the H_2O content increases in lower pressure, but is only present in the $L_{inc\ Cpx}$ melt phase at 4 GPa. The comparison between the volatiles present in the melts (XCO_2 ($CO_2/CO_2 + H_2O$)) with determined oxides was calculated for dissolution trends and plotted in Figure 3.

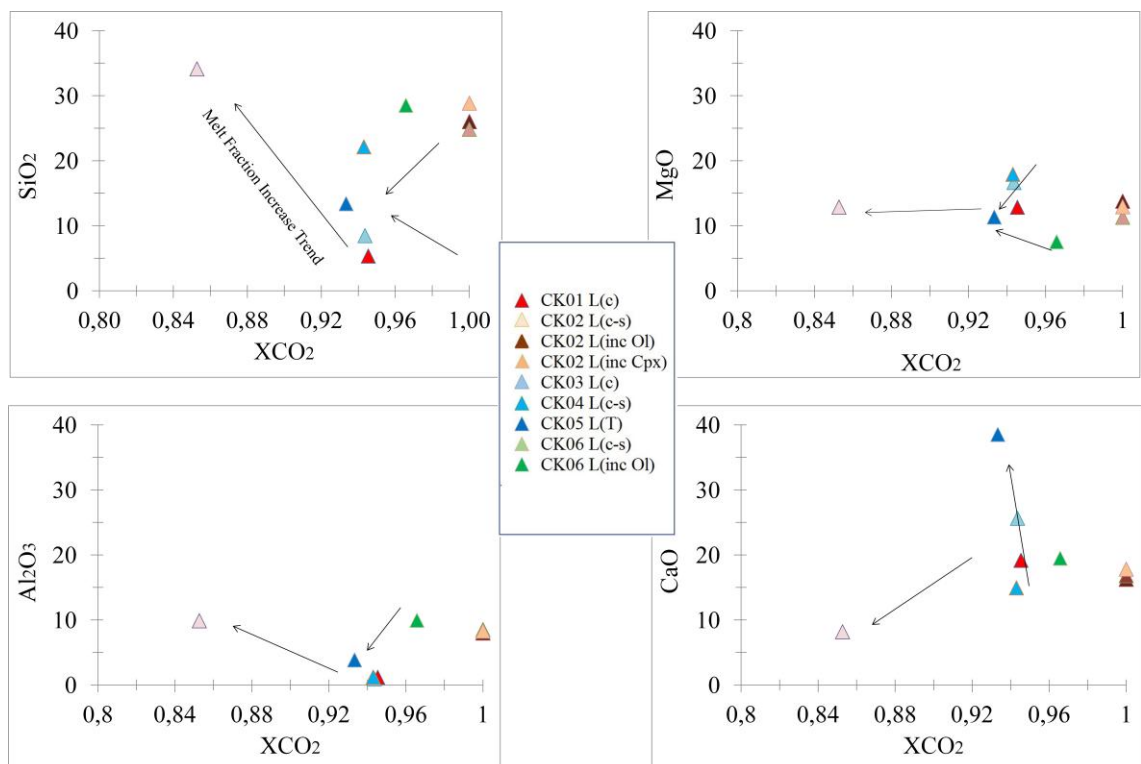


Figure 3 – XCO_2 graphics illustrating geochemical trends of the melts and melt fractioning increase. CK-10/90 experiments show decrease in XCO_2 with decrease in pressure, related to the increase in melt fraction, as the water content increases and CO_2 content decreases, positive trends with SiO_2

and Al_2O_3 are observed. Meanwhile MgO sees no trend and CaO negative trend. On contrast, while the CK-30/70 experiments show decrease in XCO_2 with increase in melt fraction, it shows negative trend with SiO_2 , Al_2O_3 and MgO and positive trend with CaO, CO_2 is not decreasing with increase in melt fraction by temperature increase or pressure decrease, but only its XCO_2 rate, instead the trends show the melting of carbonate component being favored along with the incompatible behavior of H_2O .

Experiment CK02 has more than one melt type that can be observed by textural and geochemical evidences (Figure 2a, b, c). There is a carbonated-silicate melt and another melt as inclusions in the olivines, along with melt phase with more SiO_2 content that is reacting with clinopyroxene (Fig. 1b). They present geochemical differences, silica content is more depleted in the melt $L_{\text{inc Ol}}$ inclusions (lowest as 23.77 wt.% SiO_2), the silica increases in the separated melt pool (averaging 26.22 wt.% SiO_2) and then increases again in the $L_{\text{inc Cpx}}$ melt phase (up to 34 wt.% SiO_2). The $L_{\text{inc Ol}}$ melt inclusions show enrichment in CaO, TiO, FeO and slightly in NaO content related to the other melts, the $L_{\text{inc Cpx}}$ melt shows enrichment in potassium and aluminum in relation to the melt inclusions and carbonated-silicate melt, meanwhile, the carbonated-silicate melt appears to more depleted in Al and K, slightly more depleted in Na and enriched in Mg than the other melts. CK02 $L_{\text{inc Ol}}$ have the most Ti rich composition. CO_2 content is higher in the $L_{\text{inc Ol}}$ (average 25.56 wt.%) and the lowest in the $L_{\text{inc Cpx}}$ (20.61 wt.%), the $L_{\text{inc Cpx}}$, however, carries 3.56 wt.% H_2O .

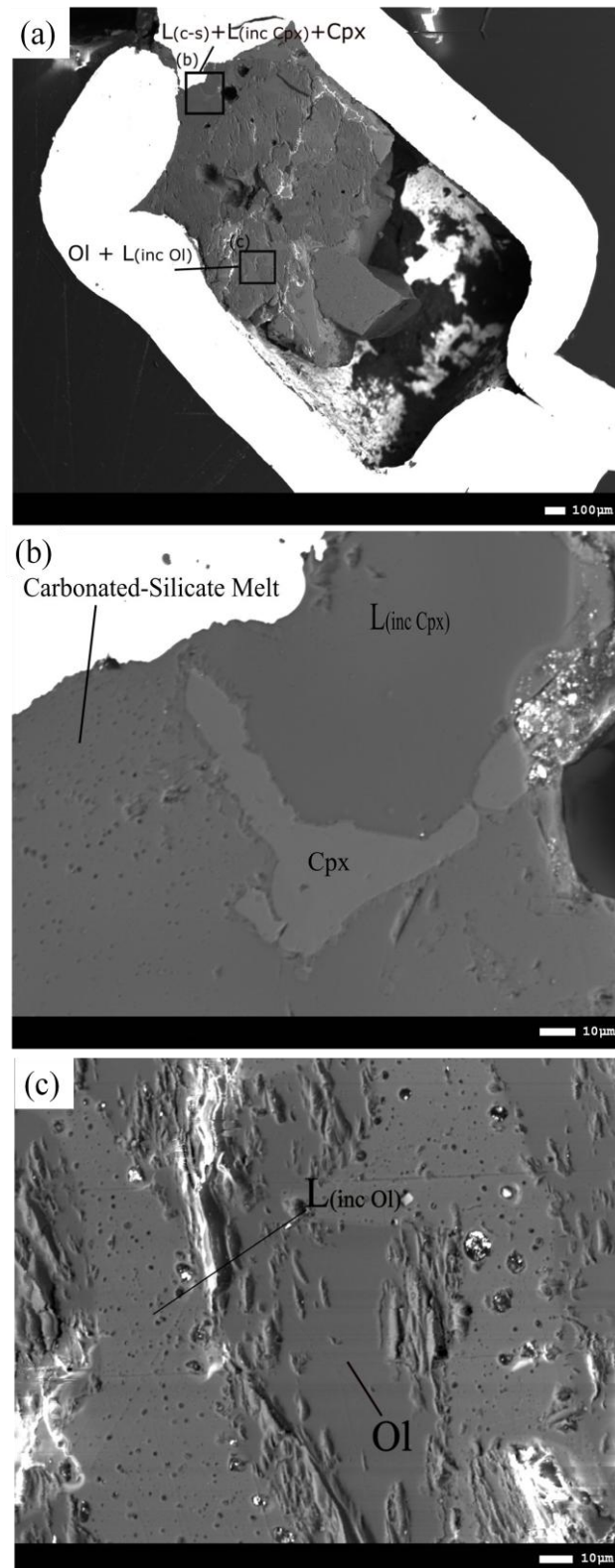


Figure 2 – CK-10/90 4 GPa experiments; (a) Figure shows general characteristics of the experiment; the bottom part of the capsule is empty due to the loss of the material during polishing; (b) shows two melts, one is carbonated-silicate melt with volatile bubbles, clinopyroxene crystal with melt inclusion trapped inside the crystal (more silica-rich melt), clinopyroxene separates $L_{(c-s)}$ from $L_{(inc\ Cpx)}$; (c) melt inclusions trapped in olivine crystal; melt present gas trapped as bubbles with different sizes.

3.3 CK-30/70 Experiments Phase Compositions

3.3.1 Clinopyroxene

Clinopyroxene compositions of CK-30/70 experiments are listed in Suppl1.Table 2. The clinopyroxenes have diopside end member compositions, and only occurs at 4GPa. In relation to core-rims variations, CK05 (1300°C) does not show important differences while the lower temperature experiment (CK06) shows enrichment in Al_2O_3 , TiO_2 , and depletion in Cr_2O_3 contents in the rims relative to the cores. Overall, the lower temperature experiment is more enriched in Cr_2O_3 (0.40 wt.% to 0.70 wt.%) and more depleted in Al_2O_3 (2.40 to 0.94 wt.%). CaO content grows with temperature (average 24.00 wt.% to 25.9 wt.%), the calcium-rich pyroxenes also present Cr_2O_3 content up to 1.01 wt.% and TiO_2 content up to 1.23 wt.%.

3.3.2 Orthopyroxene

Orthopyroxene composition is listed in Suppl1.Table 4. In the CK-30/70 experiments it only appears at 6 GPa (CK03 and CK04). Orthopyroxene has no significant geochemical variations between core and rim compositions. Their Mg# ranges from 0.87 (average CK03) to 0.91 (average CK04) with MgO, FeO and SiO_2 contents decreasing with decreasing temperature from 35.6 to 33.19 wt.%, 5.18 to 3.11 wt.% and 57.24 to 55.61 wt.% respectively, while showing interesting variation in Al_2O_3 content (from 0.36 to 5.68 wt.%), but little variation from CaO (reaching up to 1.78 wt.%), Cr_2O_3 and TiO_2 .

3.3.3 Olivine

Olivine compositions in the CK-30/70 experiments are listed in Suppl1.Table 3. Olivines have Mg# ranging from 0.86 to 0.98 with decrease in temperature. It is observed with the experiments that MgO and SiO_2 content increases with decreasing temperature (50.2 to 56.72 and 40.46 to 41.7 wt.%, respectively), while FeO decreases (7.81 to 0.89 wt.%). Olivines also show higher CaO in the higher temperature experiments, with olivines from CK05 reaching up to 0.61 wt.%. The core-rim compositions show important variation in CK05 olivines in MgO, FeO and

SiO₂ (50.19 to 53.4, 7.81 to 3.77 and 40.46 to 41.36 wt.%, respectively) while CK06 olivines show no important variation. There is also slightly variation in CaO content for CK05, for instance, we observe at higher temperatures that the CaO concentration at the olivine rims is considerably higher, reaching values of 0.61 wt.% while the cores have average 0.40 wt.%.

3.3.4 Melts

Melts average compositions of CK-30/70 experiments are disposed in table 3 (all analyses results in Suppl1.Table 1). The 6 GPa experiments exhibit a higher silica content compared to the CK-10/90 experiments at both temperatures. 4 GPa experimental melts are more enriched in silica compared to the CK-10/90 experiments at the same temperature except for the melt inclusions in clinopyroxene in CK02. Melts of CK-30/70 experiments present different textures (Figure 4) and geochemical compositions. In terms of chemical compositions, SiO₂ increases with decrease of temperature at both 6 GPa (with minimum 6.47 wt.% in CK03 to maximum of 22.14 wt.% in CK04) and 4 GPa (minimum of 11.83 wt.% at CK05 to maximum of 30.53 wt.% at CK06 L_{c-s}) experiments. MgO content increases with decrease in temperature (average of 16.65 to 17.9 at 6 GPa and 11.3 to 12.91 wt.% at 4 GPa), while FeO increases with lower temperature at 6 GPa (4.11 to 5.67 wt.%), it shows opposite behavior at 4 GPa (2.36 to 0.67 wt.%). Mg# number varies from 0.72 at 6 GPa L_{c-s} to maximum of 0.96 at 4 GPa L_{c-s}. The alkalis content in the 6 GPa melts does not exhibit significant enrichment, with less than 1 wt.% of total alkalis present. However, in the 4 GPa experiments, there is an enrichment of Na₂O and K₂O in the melts as the temperature decreases (depleted to 3.89 wt.% and depleted to 1.26 wt% average at CK06 L_{c-s}, respectively). Additionally, a similar behavior is observed for TiO₂, where at 4 GPa, the melts show an enrichment in Ti with decreasing temperature (0.57 to 2.81 averages at CK06 L_{c-s}). The CaO content in the melts increases with temperature in both 6 GPa and 4 GPa experiments. However, the 4 GPa melts exhibit a greater relative enrichment in calcium compared to the 6 GPa melts, with calcium content reaching up to approximately 39.63 wt.% CaO. The Ca# also increases with temperature, with values ranging from average values of 0.45 to 0.61 at 6 GPa and 0.58 to 0.77 at 4 GPa.

The melt inclusion in CK06 exhibits an average Ca# of 0.72. Furthermore, the melts at higher pressures are richer in volatiles compared to the melts at lower

pressures. The volatile content increases with temperature, ranging from 34.74 wt.% CO₂ and 2.10 wt.% H₂O at 1200°C to 40.81 wt.% CO₂ and 2.44 wt.% H₂O at 1300°C in the 6 GPa experiments. Similarly, at 4 GPa, the behavior is consistent, with CO₂ content increasing from approximately 23.43 wt.% to 28 wt.%, and H₂O content ranging from 0.85 wt.% to 2 wt.%, XCO₂ values can be seen plotted in Figure 3.

In experiment CK06, both melt inclusions within olivine and the separate melt phase are observed (Figure 4c). The melt inclusions are slightly depleted in silica compared to the separated melt phase (less than 1 wt% variation). Additionally, the melt inclusions also exhibit depletion in MgO relative to the separated melt (12.91 to 7.54 average wt.%). Mg# in the melt inclusions vary slightly, with average values of 0.95 in the separated and evolved melt phase than of the melt inclusion (0.92). In CK06, the melt inclusions display more homogeneous alkaline compositions, with slightly higher alkali content compared to the separated melt. Additionally, the melt inclusions exhibit a slight enrichment in CO₂ compared to the separated melt, although the average differences are no greater than approximately 1 wt.%. However, in terms of water content, only the melt inclusions in CK06 are hydrous, indicating the presence of water exclusively in the melt inclusions.

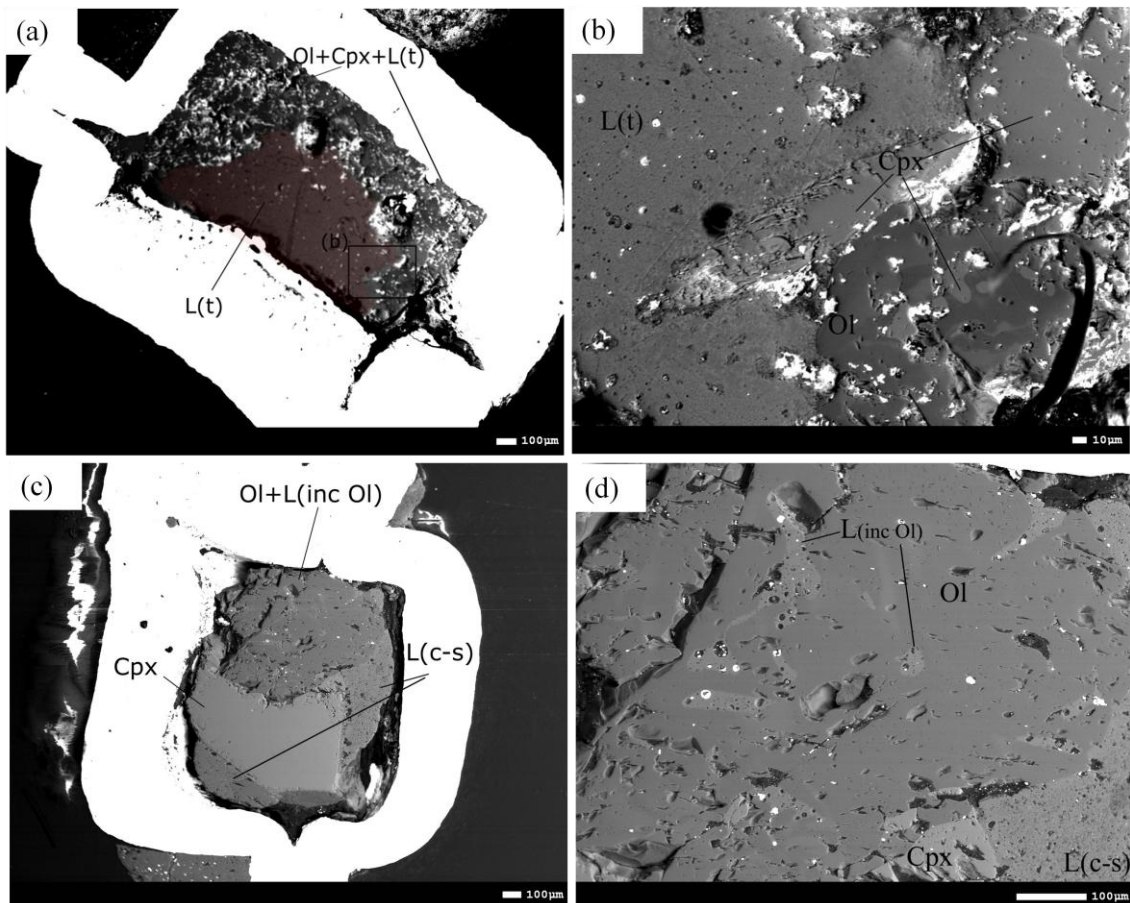


Figure 4 – a) Experiment CK05 general characteristics; b) Phases generated; c) Experiment CK06 general characteristics; d) Liquid inclusions in olivine.

3.3.4.1 Raman analyses of the melts

Raman data of the melts from experiments CK01, CK03, are disposed in Figure 5. Both melts of the 6 GPa experiments exhibit carbonatitic characteristics, similar to previous studies on carbonate and carbonate melts, such as Sharygin et al. (2015, 2021) or Sharma et al. (2008).

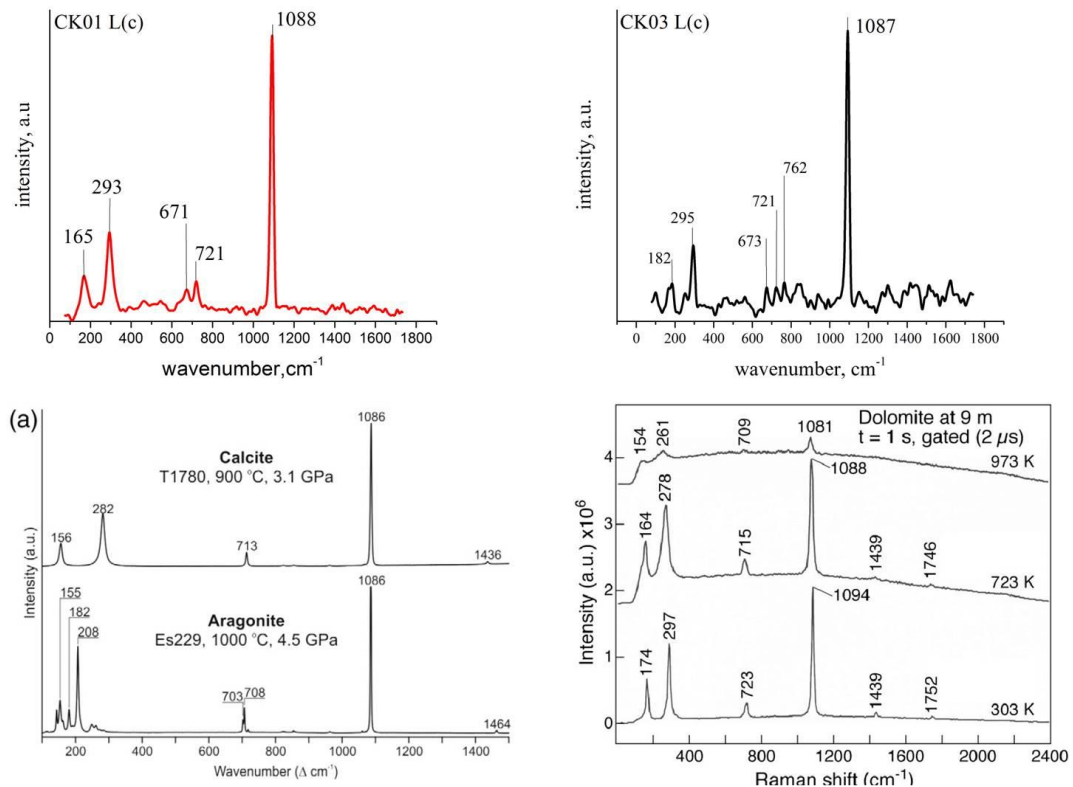


Figure 5: Raman data from carbonatitic melt compared to literature spectra from Sharygin et al. (2015) (left) and Sharma et al. (2008) (right).

4 Discussion

4.1 CO₂ and H₂O effects in the evolution of carbonatite and carbonated-silicate melts

Our experimental studies of both CK-10/90 and 30/70 systems corroborates that solubility of CO₂ in transitional carbonatitic and carbonated-silicate melts decreases as the melt becomes enriched in silica (e.g. Russel et al., 2012; Kamenetsky and Yaxley, 2015), and such solubility increases with increasing

pressure (Ni and Keppler, 2013; Dasgupta et al., 2013; Moussallam et al., 2015). The CO₂ and SiO₂ dissolution in melts is also affected by the H₂O, which enriches the system in silica, aluminum and alkalis and decreases the amount of carbon dissolved in the melt, diluting or even exolving CO₂, if we consider estimated carbonate compositions to exist (e.g. Dasgupta et al., 2013, 2022; Pintér, 2021).

There is an uncommon geochemical behavior associated with the dissolution of CO₂, SiO₂, and H₂O in melts when the temperature increases in CK-30/70 experiments. In this behavior, the content of silica decreases while the content of volatiles increases. This behavior is considered "odd" because an increase in the melting fraction would typically result in an increase in silica content in the melt (Dalton and Presnall, 1998; Dasgupta et al., 2013; Pintér et al., 2021). However, this behavior can be explained by the high concentration of carbonate components in the CK-30/70 system. Within a specific temperature range (approximately a 100°C window), the increase in melting consumes more carbonate components than silicate components. Consequently, the melt becomes diluted with respect to SiO₂ due to the increased presence of dissolved CO₃²⁻ ions and associated divalent cations (such as Ca²⁺ and Mg²⁺).

It is important to note that this behavior is specific to the CK-30/70 system or similar systems with significant carbonate content. The dissolution behavior of CO₂, SiO₂, and H₂O in melts is a complex process influenced by multiple factors, including temperature, pressure, composition, and experimental conditions. Therefore, it is crucial to consider the specific characteristics of the system being studied when interpreting these geochemical behaviors. (Dasgupta et al., 2007). There is also negative correlation between CO₂ and Al₂O₃ that could be related to similar dilution effects (Dasgupta and Lara, 2022).

Studying the evolution of carbonatitic melts into carbonated silicate melts, experimental works observed that there is a sharp transition from carbonatite to carbonated silicate melt in lower pressures (2 GPa), but this transition becomes more gradual with increasing pressure up to 5 GPa (Dasgupta et al., 2013). In our study, we observed the variation in CK-10/90 in relation to the decrease of pressure, and in CK-30/70 in relation to temperature and pressure variations. We plotted the melt compositions of our experiments in Figure 6 to compare a possible melt evolution with literature compositions, that range from carbonatitic melts to intermediate and finally carbonated-silicate melts. As one can see, mixtures of 90-10% and 70-30% of kimberlite and carbonatite contents, respectively, under 6 and 4 GPa and 1300°C

and 1200°C, may show an evolutionary trend of carbonatitic to carbonated-silicate melts.

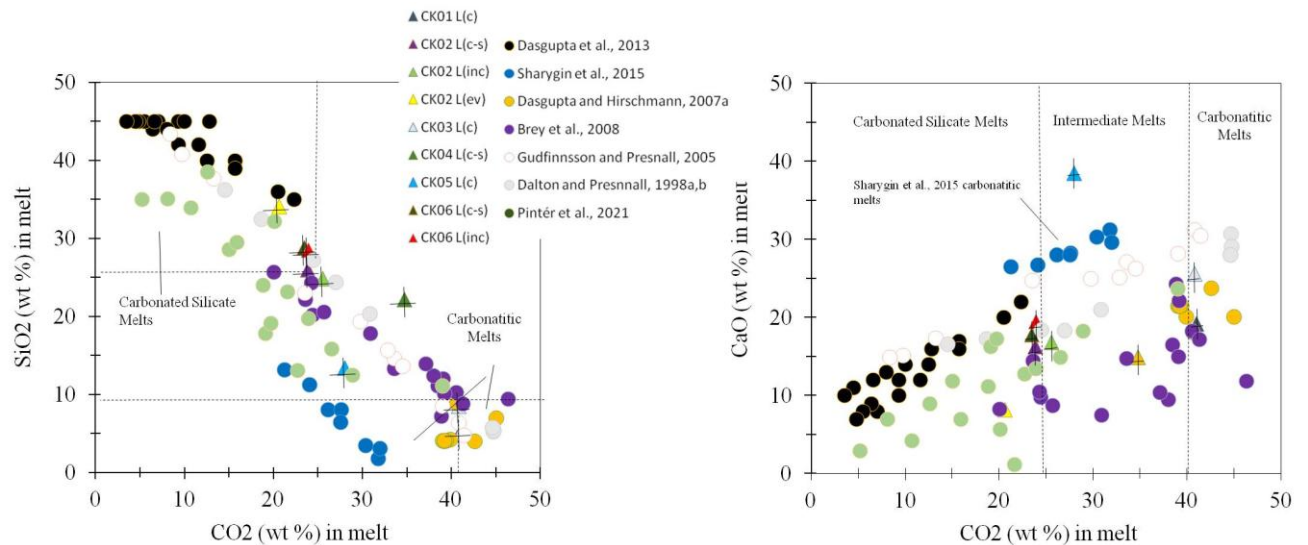


Figure 6: $\text{SiO}_2 \times \text{CO}_2$ and $\text{CaO} \times \text{CO}_2$ (wt%) in melt graphics modified from Gosh et al. (2014). Experimental results data compared with previous experimental works of carbonatitic and carbonated-silicate melts under dry or hydrous conditions.

4.2 Melt inclusions as primary silicate-carbonated melts

Melt inclusions in olivine, which are associated with carbonated-silicate melts as a secondary source, have been documented in previous studies (e.g., Abersteiner et al., 2018; Giuliani et al., 2017). These studies suggest that these carbonated melts, rich in alkalis, silicon, calcium, and magnesium, represent fractionated kimberlite melt that became trapped after the crystallization of olivine and other phases. This indicates that the melt inclusions represent residual melts rather than parental melts. Later, Abersteiner et al. (2020) documented and discussed a possible pseudo-secondary origin for these melts, suggesting that they were encapsulated at depth. It is believed that changes in external pressure caused crack propagation from these inclusions outward into the olivine crystal. In addition, melt inclusions containing alkali carbonate melts have been discussed to potentially originate from the lithospheric mantle based on experimental and petrological studies (e.g., Palyanov and Sokol, 2009; Golovin et al., 2018). In our study, we propose that melt inclusions can represent primary melts trapped within olivine and clinopyroxene formed during initial partial melting. Their stability and composition are directly influenced by the extent of melting and the mineral composition with which they interact. (e.g., Soltys et al., 2015; Golovin et al., 2018).

Both experimental systems demonstrate the presence of multiple melt phases that are stable alongside the mineral assemblage under 4 GPa conditions. The incipient melt from carbonated silicate portions is shielded by olivine (and in the case of $L_{\text{inc}} \text{ Cpx}$ in CK02, by clinopyroxenes) minerals, resulting in encapsulation (Abersteiner et al., 2020). This encapsulation provides protection for the melt inclusions pockets, preventing direct interaction with the main melt phase. Consequently, if extensive fractionation takes place, it can result in substantial variations in melt compositions.

In our study, we observed that the encapsulated inclusions were able to retain a higher number of incompatible elements (such as alkalis, CO₂, aluminum, and TiO₂). On the other hand, the separated melt would experience increased compositional variations as it interacts with the surrounding minerals, and in the lithospheric conditions, with the peridotite wall rock, as demonstrated by the experiments (Soltys et al., 2018). This primary melt trapped as inclusions in olivines may demonstrate a primary silicate-carbonated melt that would form under lithospheric conditions, in a CO₂-rich peridotite system. The high alkaline content of these primary melts may occur through the initial consumption of Na- and K-rich phases like clinopyroxene and phlogopite (e.g., Foley et al., 2009; Pintér et al., 2021). However, as the temperature increases and the degree of melting intensify, the melt inclusions are progressively consumed and eventually vanish (e.g., Soltys et al., 2015; Golovin et al., 2018). This behavior is demonstrated in the CK-30/70 experiments conducted under 4 GPa conditions.

4.3 Melt evolutions to understand the petrogenesis of silica-undersaturated magmas in the upper mantle

Considering the CK-10/90 system, the breaking down of phlogopite with the decrease of clinopyroxene proportion with decreasing pressure, enriches the melt in H₂O, potassium and sodium, respectively (e.g. Wallace and Green, 1988; Foley et al., 2009; Green, 2015). The CK-10/90 system produces a melt similar to dolomitic-carbonatitic melts in 6 GPa (e.g. Dalton and Presnall, 1998; Dasgupta et al., 2007; Sweeney, 1994; Wallace and Green, 1988) that evolves to a compositions similar to lamprophiric melts (Figure 7) at 4 GPa with decrease in pressure (e.g. Foley et al., 2009; Pintér et al., 2021). Meanwhile, in the CK-30/70 system, we observe the presence of carbonated-bearing aillikitic compositions (Figure 7) (Tappe et al., 2006;

Foley et al., 2009; Pintér et al., 2021). As the temperature increases under 6 GPa conditions, these compositions turn into dolomitic-carbonatitic melts. However, under 4 GPa conditions, the melts transition into a carbonated-silicate melt with intermediate features.

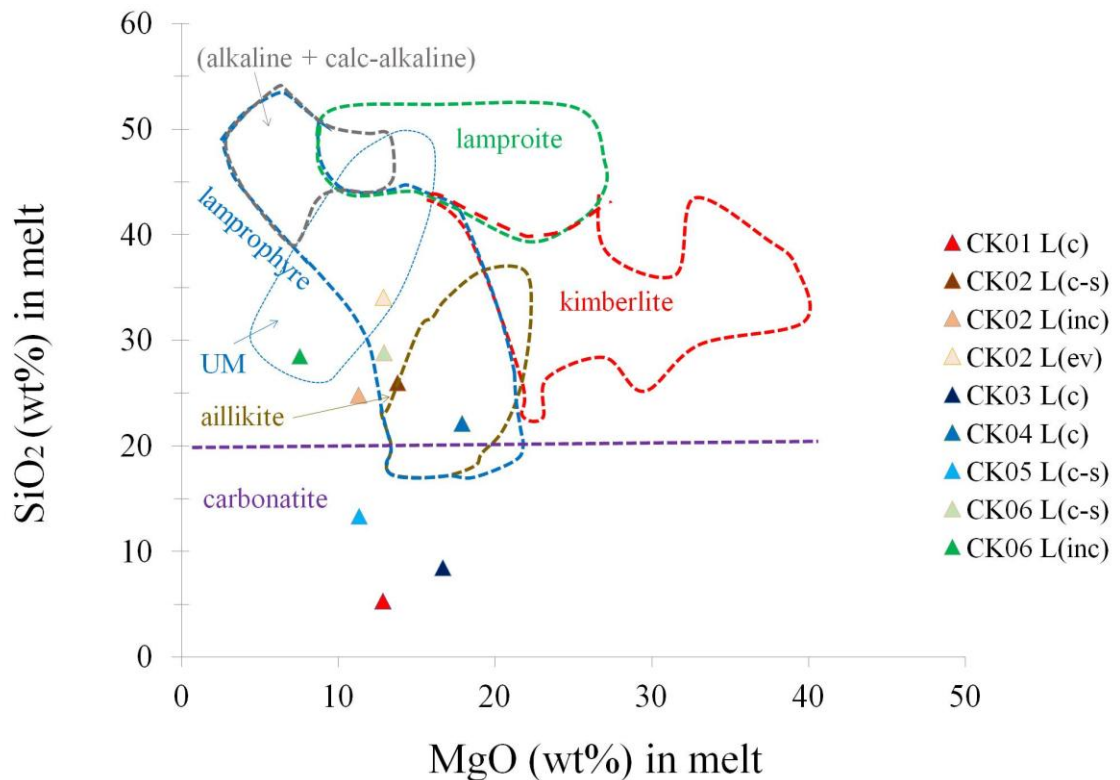


Figure 7 – SiO₂ x MgO (wt%) in melt, modified from Pintér et al. (2021), with experimental melts data from this work. The melts present possible compositional trends followed by melt evolution from carbonatitic to carbonated-silicate compositions.

The melts produced in the experimental systems of our experiments corroborates with previous experiments conducted by Pintér et al. (2021), which have shown a series of related carbonatitic and lamprophyric melts, particularly aillikitic and alkaline melts (Dalton and Presnall, 1998; Tappe et al., 2006; Foley et al., 2009; Pintér et al., 2021) and may play important role as parental melt composition to different magma types, such as alkaline and ultramafic lamprophyres or aillikitic melts (Foley et al., 2009).

The carbonatitic melts produced in 6 GPa in both CK-10/90 and CK-30/70 systems, are relatively depleted in alkalis. Alkali-free Ca-Mg carbonate melts are considered to be highly refractory and not stable under lithospheric conditions (Dalton and Presnall, 1998; Shatskiy et al., 2018). Therefore, it is argued by various authors that pure carbonatite melts found in the lithospheric mantle are typically alkaline, with a significant presence of sodium or potassium (e.g. Shatsky et al., 2021). While CK01

melt has little amount of K_2O dissolved, our experiments show that depleted carbonatitic melts could be generated in the lithosphere, but would need to be hydrous and have a great amount of CO_2 content, not normally found in estimations for carbonated peridotite systems (e.g. Foley et al., 2009; Green, 2015; Lara and Dasgupta, 2022). Therefore, we propose that the enhanced dissolution capability of SiO_2 and Al_2O_3 by the high H_2O content in a CO_2 -rich system (e.g. Dasgupta et al., 2013) enables the partial melting of carbonated peridotite, leading to the formation of Fe-dolomitic carbonatitic melt at the base of the lithosphere. The CK-30/70 experiments also demonstrate that these carbonatitic melts can gradually become enriched in calcium as they ascend through the lithosphere, which aligns with previous studies on the carbonatite system (e.g., Shatskiy et al., 2018).

Considering that, our experiments provide valuable insights into the evolution of melts under deep lithospheric conditions. We propose that our results can contribute to a better understanding of the formation processes of lamprophyres, lamproites, and kimberlites.

5 Summary

This study presents results that demonstrate similar geochemical behavior of H_2O , SiO_2 , and CO_2 in hydrous carbonate-silicate systems compared to previous studies. An exception is observed in the CK-30/70 experiments, where there is an inverted behavior of CO_2 and SiO_2 . This can be attributed to the high CO_2 content in the compositions and the preference of the melt to consume carbonate components as the melting proportion increases. It is also observed a possible encapsulation mechanic of melts, similar discussed by Abersteiner et al. (2020), but for primary melt origin, where the encapsulated melts stability depends of their surrounding mineral phases and melting conditions, where different melt phases could coexist and evolve differentially while moving through the lithosphere (e.g. Soltys et al., 2018). The experiments also reveal the evolution of carbonatitic melts towards carbonated-silicate compositions, following a lamprophyre trend characterized by a higher proportion of kimberlite and alkaline material as they ascend into the lithosphere. Additionally, a separate trend is observed in a more alkali-depleted and carbon-rich system, transitioning from carbonatitic to aillikitic compositions. Despite the expectation that alkali-depleted carbonatitic melts would be too refractory to be stable under lithospheric conditions, as proposed by Dalton and Presnall (1998) and

Shatskiy et al. (2018), our experiments demonstrate the possibility of having Fe-dolomitic carbonatitic melts in the lower lithosphere under hydrous conditions, as evidenced by the measured compositions and Raman data.

References

Abersteiner, A., Kamenetsky, V.S., Pearson, D.G., Kamenetsky, M., Goemann, K., Ehrig, K., Rodemann, T., (2018). Monticellite in group-I kimberlites: implications for evolution of parental melts and post-emplacement CO₂ degassing. *Chem. Geol.* 478, 76–88.

Abersteiner, A., Kamenetsky, V. S., Goemann, K., Kjarsgaard, B. A., Rodemann, T., Kamenetsky, M, Ehrig, K., (2020). Genetic story of olivine crystallisation in the Mark kimberlite (Canada) revealed by zoning and melt inclusions. *Lithos* 358–359: 105405.

Benkó, Z., Molnár, K., Magna, T., Rapprich, V., Palcsu, L., Pour, O., Cejková, B., Futó, I., Czuppon, G. (2021). Combined petrography, noble gas, stable isotope and fluid inclusion chemistry of carbonatites from Uganda: Implications for the origin of the carbonatite melt in continental rift setting. *Chemical Geology* 578: 120213.

Brey GP, Bulatov VK, Girnis AV, Lahaye Y (2008) Experimental melting of carbonated peridotite at 6–10 GPa. *J Petrol* 49:797–821.

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Dellas, N., (2005). The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 149:288–305.

Dasgupta, R., & M. M. Hirschmann (2007a). Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite. *American Mineralogist*, 92, 370-379.

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Smith, N.D., (2007b). Partial melting experiments of peridotite + CO₂ at 3 GPa and genesis of alkalic ocean island basalts. *J. Petrol.* 48: 2093–2124.

Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., Withers, A.C., Hirth, G., Hirschmann, M.M., (2013). Carbon- dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature* 493 (7431), 211–215.

Dalton, J.A., Presnall, D.C., (1998a). Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 3 to 7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 131:123–135.

Dalton, J.A., Presnall, D.C., (1998b). The continuum of primary carbonatitic–kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolite: data from the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ at 6 GPa. *J. Petrol.* 39, 1953–1964.

Dasgupta, R., Lara, M., (2022). Carbon recycling efficiency in subduction zones constrained by the effects of H₂O-CO₂ fluids on partial melt compositions in the mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters* 588: 117578.

Dobretsov, N.L., Shatskiy, A.F., (2012). Deep carbon cycle and geodynamics: the role of the core and carbonatite melts in the lower mantle. *Russ. Geol. Geophys.* 53, 1117–1132.

Eggler, D. H. & Wendlandt, R. F. (1979). Experimental studies on the relationship between kimberlite magmas and partial melting of peridotite. In: Boyd, F.R. & Meyer, H.O.A. (eds) *Kimberlites, Diatremes and Diamonds: their Geology, Petrology and Geochemistry*. Washington, DC: American Geophysical Union, pp. 330-338.

Foley, S.F., Yaxley, G.M., Rosenthal, A., Buhre, S., Kiseeva, E.S., Rapp, R.P., Jacob, D.E., (2009). The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar. *Lithos* 112, 274–283.

Gervasoni, F., Klemme, S., Rohrbach, A., Grützner, T., Berndt, J. (2017). Experimental constraints on mantle metasomatism caused by silicate and carbonate melts. *Lithos* 282–283: 173–186.

Green, D.H., (2015). Experimental petrology of peridotites, including effects of water

and carbon on melting in the Earth's upper mantle. *Phys. Chem. Miner.* 42 (2), 95–122.

Giuliani, A., Soltys, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Maas, R., Goemann, K., Woodhead, J.D., Drysdale, R., Griffin, W.L., (2017). The final stages of kimberlite petrogenesis: petrography, mineral chemistry, melt inclusions and Sr-C-O isotope geochemistry of the Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). *Chem. Geol.* 455, 342–356.

Golovin, A. V., I. S. Sharygin, & A. V. Korsakov (2017). Origin of alkaline carbonates in kimberlites of the Siberian craton: Evidence from melt inclusions in mantle olivine of the Udachnaya-East pipe. *Chemical Geology*, 455, 357–375.

Golovin, A. V., I. S. Sharygin, V. S. Kamenetsky, A. V. Korsakov, & G. M. Yaxley (2018). Alkali-carbonate melts from the base of cratonic lithospheric mantle: links to kimberlites. *Chemical Geology*, 483, 261–274.

Ghosh, S., Litasov, K., Ohtani, E., (2014). Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO₂-rich silicate melts in the deep mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 167 (2), 964.

Kamenetsky, V. S., M. B. Kamenetsky, Y. Weiss, O. Navon, T. F. D. Nielsen, & T. P. Mernagh (2009). How unique is the Udachnaya-East kimberlite? Comparison with kimberlites from the Slave Craton (Canada) and SW Greenland. *Lithos*, 112(S1). 334–346.

Kamenetsky, V. S., H. Grütter, M. B. Kamenetsky, & K. Gömann (2013). Parental carbonatitic melt of the Koala kimberlite (Canada): Constraints from melt inclusions in olivine and Cr-spinel, and groundmass carbonate. *Chemical Geology*, 353, 96–111.

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

Klemme, S., van der Laan, S.R., Foley, S.F., Günther, D., (1995). Experimentally

determined trace and minor element partitioning between clinopyroxene and carbonatite melt under upper mantle conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 133: 439–448.

Litasov, K. D. (2011). Physicochemical conditions for melting in the Earth's mantle containing a C–O–H fluid (from experimental data). *Russian Geology and Geophysics*, 51, 475–492.

Moussallam, Y., Morizet, Y., Massuyeau, M., Laumonier, M., Gaillard, F., (2015). CO₂ solubility in kimberlite melts. *Chemical Geology* 418: 198–205.

Ni H. and Keppler H. (2013). Carbon in silicate melts. In *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, pp. 251–287. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Society of America.

Palyanov, Y.N., Sokol, A.G., (2009). The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes. *Lithos* 112, 690–700.

Pollack H. N. and Chapman D. S. (1977) Regional variation of heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. *Tectonophysics* 38: 279–296.

Pintér, Z., Foley, S. F., Yaxley, G. M., Rosenthal, A., Rapp, R. P., Lanati, A. W., Rushmer, T., (2021). Experimental investigation of the composition of incipient melts in upper mantle peridotites in the presence of CO₂ and H₂O. *Lithos* 396–397: 106224.

Podborodnikov, I. V., A. Shatskiy, A. V. Arefiev, & K. D. Litasov (2019). Phase relations in the system Na₂CO₃–CaCO₃–MgCO₃ at 3 GPa with implications for carbonatite genesis and evolution. *Lithos*, 330–331, 74–89.

Quinteiro, R. V., Conceição, R., Carniel, L.C., Leitzke, F., Cunha, J., Souza, M.R.O., Gomes, M.E.B., (2021). The role of celadonite on mantle metasomatism in subduction settings. *Applied Clay Science*, Volume 202, 105951.

Rudnick, R. L., W. F. McDonough, & B. W. Chappell (1993). Carbonatite

metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 463–475.

Russell J. K., Porritt L. A., Lavalley Y. and Dingwell D. B. (2012). Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. *Nature* 481, 352–356.

Santos, S. S. M., Marcondes, M.L., Justo, J.F., Assali, L. V. C., (2019). Stability of calcium and magnesium carbonates at Earth's lower mantle thermodynamic conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 506: 1–7.

Sharygin, I. S., A. V. Golovin, A. V. Korsakov, & N. P. Pokhilenko (2013). Eitelite in sheared peridotite xenoliths from Udachnaya-East kimberlite pipe (Russia) – a new locality and host rock type. *European Journal of Mineralogy*, 25, 825–834.

Sharygin, I., K. Litasov, A. Shatskiy, A. Golovin, E. Ohtani, & N. Pokhilenko (2015). Melting phase relations of the Udachnaya-East group-I kimberlite at 3.0–6.5 GPa: Experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes. *Gondwana Research*, 28, 1391–1414.

Sharygin, I. S., Golovin, A. V., Tarasov., Dymshits, A. M., Kovaleva, E., (2021). Confocal Raman spectroscopic study of melt inclusions in olivine of mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite pipe (Kimberley cluster, South Africa): Evidence for alkalirich carbonate melt in the mantle beneath Kaapvaal Craton. *J Raman Spectrosc*, 1–17.

Sharma, S. K., Misra, A. K., Singh., (2008). Remote Raman spectroscopy of minerals at elevated temperature relevant to Venus exploration. *Proc. of SPIE Vol. 7153* 715307-1.

Shatskiy, A., P. N. Gavryushkin, I. S. Sharygin, K. D. Litasov, I. N. Kupriyanov, Y. Higo, Y. M. Borzdov, et al. (2013). Melting and subsolidus phase relations in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--MgCO}_3\pm\text{H}_2\text{O}$ at 6 GPa and the stability of $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ in the upper mantle. *American Mineralogist*, 98, 2172–2182.

Shatskiy, A., K. D. Litasov, Y. N. Palyanov, & E. Ohtani (2016). Phase relations on the $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ join at 6 GPa and 900–1400 °C: Implications for incipient

melting in carbonated mantle domains. *American Mineralogist*, 101, 437–447.

Shatskiy, A., Podborodnikov, I.V., Arefiev, A.V., Minin, D.A., Chanyshv, A.D., Litasov, K.D., (2018). Revision of the CaCO_3 – MgCO_3 phase diagram at 3 and 6 GPa. *Am. Mineral.* 103, 441–452.

Shatskiy, A., Arefiev, A.V., Litasov, K. D., (2023). Change in carbonate budget and composition during subduction below metal saturation boundary. *Geoscience Frontiers* 14: 101463.

Shen, J., Li, S.-G., Wang, S.-J., Teng, F.-Z., Li, Q.-L., Liu, Y.-S., (2018). Subducted Mg-rich carbonates into the deep mantle wedge. *Earth and Planetary Science Letters* 503: 118–130.

Soltys, A., Giuliani, A., Philips, D. (2018). A new approach to reconstructing the composition and evolution of kimberlite melts: A case study of the archetypal Bultfontein kimberlite (Kimberley, South Africa). *Lithos* 304–307: 1–15.

Souers, P. & Jura, G., (1963). Semiconducting Region of Ytterbium. *Science*. 140: 3566, 481-483.

Sweeney, R.J., (1994). Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 128, 259–270.

Tappe, S., Foley, S.F., Jenner, G.A., Heaman, L.M., Kjarsgaard, B.A., Romer, R.L., Stracke, A., Joyce, N., Hoefs, J., (2006). Genesis of ultramafic lamprophyres and carbonatites at Aillik Bay, Labrador: a consequence of incipient lithospheric thinning beneath the North Atlantic craton. *J. Petrol.* 47, 1261–1315.

Wallace, M.E., Green, D.H., (1988). An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* 335, 343–346.

Yoneda, A. & Endo, S. (1980). Phase transitions in barium and bismuth under high pressure. *Journal of Applied Physics* 51, 3216

CAPÍTULO III – CONCLUSÕES

SUMÁRIO

Esse estudo apresenta resultados que demonstram comportamento geoquímico de H_2O , SiO_2 e CO_2 em sistemas silicáticos-carbonatados hidratados comparado com estudos pretéritos. Uma exceção é observada nos experimentos CK-30/70, onde existe um comportamento invertido de CO_2 e SiO_2 . Isso pode ser atribuído a um alto conteúdo de CO_2 na composição e preferência da fusão em consumir componentes carbonáticos enquanto a proporção de líquido aumenta. Também é observada uma possível mecânica de encapsulamento, similar ao discutido por Absterinet et al. (2020), mas para líquidos de origem primária, onde a estabilidade dos líquidos encapsulados depende da fase mineral que o circunda e condições de fusão, onde diferentes fases líquidas podem coexistir e evoluir enquanto se movem pela litosfera (e.g. Soltys et al., 2018). Os experimentos também revelam evolução de líquidos carbonáticos em direção a composições silicáticas-carbonatadas, seguindo *trends* lamprofíricos caracterizados pela proporção maior de material kimberlítico e alcalino enquanto ascendem pela litosfera. Adicionalmente, um *trend* diferente é observado para o sistema mais depletado em alcális e rico em carbono, transicionando de composições carbonáticas para aillikíticas. Apesar da expectativa que fusões carbonáticas depletadas em alcális seriam muito refratárias para serem estáveis em condições litosféricas, como proposto por Dalton & Presnall (1998) e Shatskiy et al., (2018), os experimentos demonstraram possibilidade de fusões carbonáticas Fe-dolomíticas existirem na litosfera profunda sob condições hidratadas, evidenciado pela composições medidas e dados de Raman. Por fim, conclui-se que os experimentos dessa dissertação podem auxiliar no entendimento da evolução de líquidos hidratados carbonáticos e silicáticos e da interação de ambos para líquidos em função da dissolução de CO_2 e H_2O no líquido e suas interações com as fases minerais cristalizadas. Tudo isso sob condições de pressão e temperatura litosféricas.

CAPÍTULO V – ANEXOS

ANEXO I
Título da Dissertação:
“Relações físico-químicas entre magmas silicáticos-carbonatados em condições hidratadas na litosfera”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Vinicius Henrique Marcon
Orientadora: Profa. Dra. Fernanda Gervasoni Coorientador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição
Examinadora: Dra. Larissa Colombo Carniel
Data: 23/07/2023
Conceito: B
PARECER:
<p>Gostaria de inicialmente parabenizar o Vinícius e seus orientadores pelo presente trabalho. Foi um prazer ler a dissertação, que está baseada em princípios importantes da petrologia experimental, e que contribui para o desenvolvimento desta técnica no Brasil. O empenho do aluno na confecção dos experimentos e na produção dos resultados é visível, contemplando o principal objetivo de um mestrado, que é formar pesquisadores capacitados e especializados em determinada área. O Vinícius alcança esse objetivo, demonstrando desenvoltura para explicar em detalhe as técnicas experimentais e de análise utilizadas, bem como desenvolver um pensamento lógico acerca do tema proposto. Considerando que aprender a escrever um artigo científico de qualidade é o objetivo final do mestrado, concluo que o presente trabalho tem muito potencial para resultar em uma boa publicação internacional, ainda que precisará de ajustes. Uma vez que estas melhorias serão demandas exigidas pela revista internacional, busquei corrigir e fazer comentários que possam facilitar esse caminho. Estas correções são muito importantes e fazem parte do processo de aprendizagem do Vinícius. Envio, juntamente com este parecer, o pdf da dissertação com as alterações sugeridas. Mas gostaria de ressaltar que senti falta de uma melhor organização na forma de apresentação dos dados dos experimentos. A tabela mostrada está um tanto confusa e não demonstra de forma comparativa os resultados das análises de minerais e líquidos. Uma vez que se tratam de experimentos baseados em duas composições diferentes, mas que foram submetidos a condições de pressão e temperatura semelhantes, considero que seja importante o leitor conseguir comparar os resultados entre essas variáveis, para um melhor entendimento do contexto geológico que está sendo discutido. Percebi que o texto do artigo está bem escrito e claro em algumas partes, mas confuso e precisando de revisão do inglês em outras. Atribuo isto a pressa para finalizar, por isso sugiro uma revisão criteriosa do inglês em algumas partes. As referências bibliográficas também precisam de revisão para que estejam todas padronizadas. Sugiro também que seria interessante falar um pouco sobre o alnoito Rosario-6, que também</p>

apresenta líquidos possivelmente residuais em suas olivinas e pode enriquecer e corroborar a conclusão do trabalho. Não vou escrever novamente aqui o que já sugeri no texto, mas fico à disposição para esclarecimento de qualquer dúvida. Agradeço muito pela oportunidade de ler o trabalho do Vinicius e espero que as contribuições da banca sejam úteis para viabilizar a publicação na revista escolhida pelos autores.

Assinatura: Larissa Colombo Carniel

Data: 23/07/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação:
“Relações físico-químicas entre magmas silicáticos-carbonatados em condições hidratadas na litosfera”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Vinicius Henrique Marcon
Orientadora: Profa. Dra. Fernanda Gervasoni Coorientador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição
Examinadora: Profa. Dra. Elisa Soares Rocha Barbosa
Data: 28/07/2023
Conceito: BOM
PARECER:
<p>A dissertação apresenta o texto introdutório acrescido de manuscrito, conforme estabelecido pelo programa.</p> <p>CAPÍTULO 1</p> <p>A parte introdutória é um texto sucinto e objetivo, onde nota-se a plena dedicação do estudante à sua pesquisa, ao considerar sua descrição detalhada do método empregado e pleno domínio de suas capacidades para obtenção de seus dados, assim como entendimento das técnicas analíticas adotadas (Raman, MEV, Microsonda Eletrônica). Porém, acredito que os itens “Objetivos” e “Estratégias de ação” se confundem, ambos os trechos parecem partes de uma introdução de um artigo, ao invés de compor um conjunto de ações que se almeja cumprir ao longo de uma pesquisa acadêmica. Não sei se a intenção do item “estratégias de ação” é introduzir a metodologia, ou justificar os objetivos propostos - se for este caso, faltou justificar melhor as hipóteses levantadas, detalhar um pouco mais os mecanismos dos sistemas carbonatíticos e kimberlíticos estudados, para entendermos melhor como seu trabalho de diferencia dos demais e os complementa.</p> <p>Por exemplo, em termos conceituais, o trecho “carbonatitos empobrecidos em álcalis” poderia ser melhor explicado, ao considerarmos que o potássio se manifesta neste sistema por meio de flogopititos metassomáticos e/ou rochas fenitizadas, resultantes do contato de líquido carbonatítico com sua rocha hospedeira, que costumam gerar uma anomalia negativa de potássio em diagramas multielementares de carbonatitos (de complexos carbonatíticos, Salitre, por exemplo). Portanto, carbonatitos podem não conter altos teores de álcalis em rocha total, mas potencialmente são ricos em álcalis, também ao considerarmos a baixa taxa de fusão parcial para gerar um líquido com alta quantidade de incompatíveis. Então gostaria de entender o que significa “carbonatito empobrecido em álcalis”, parece não fazer sentido ressaltar, ou falta informação. Por isso senti falta de uma discussão um pouco mais detalhada sobre as hipóteses do trabalho e suas relações com estudos anteriores.</p>

CAPÍTULO 2

Mais uma vez considerar a questão do “carbonatito empobrecido em álcalis” – o que é um carbonatito depletado? Por que escolher uma composição desta? E qual é essa composição. Como é o resultado dessas duas composições interagindo, é importante apontar seu significado.

Os experimentos bem-sucedidos apresentaram texturas interessantes, que foram bem exploradas, e relacionadas às suas respectivas composições. Nesta parte, um melhor tratamento visual poderia ser empregado às figuras, para enriquecer a apresentação dos dados. Algumas partes precisam ser melhor elucidadas, e estão indicadas no texto pdf. Acredito que em alguns momentos o texto não acompanhou o raciocínio proposto, e o significado de uma interação carbonatito/kimberlito ascendendo em um manto sublitosférico exige “etapas” de explicação. Realmente pode-se imaginar o que um líquido carbonatítico faria com um Peridotito, mas este ponto está confuso (p. 56), pois foi enfatizado o baixo teor de álcalis no material de partida, e depois passa a falar de sistema com alto álcalis. Justamente por contar com esse baixo teor de álcalis no material de partida que a interpretação dos teores de Na e K deve ser minuciosa, e acredito ser importante apresentar diagramas de variação para os álcalis, ou um com a soma dos álcalis (*versus* XCO₂, por exemplo, um componente que apresente forte correlação), mesmo que o diagrama apresente dispersão - isto também é um dado, e reflete quão complicado é trabalhar com composições ricas em álcalis na presença de voláteis. A figura 7 podia conter as composições de partida plotadas para enriquecer o argumento e a discussão.

Bom, vê-se que se trata de um trabalho extenso e dedicado, que demonstra a evolução do conhecimento adquirido ao longo de sua trajetória, cujos resultados são dignos de um título de mestre, e parabeno o Vinícius e seus orientadores pelo seu feito. Porém o trabalho necessita de alguns ajustes em termos de forma e conteúdo: Ressalto que a parte introdutória (capítulo 1) carece de um cuidado na forma de apresentação dos itens (principalmente objetivos). E acredito na importância da lapidação da interpretação do manuscrito (capítulo 2, no caso melhorar figuras, esclarecer algumas partes confusas), para que reflita a profundidade de todo o trabalho executado.

Gostaria de ter participado de uma banca com arguição, penso se algumas partes do relatado não teriam sido sanadas.

Por fim, agradeço a oportunidade e a confiança. Aprendi muito ao ler este trabalho. Muito obrigada.

Assinatura: *Elisa Soares Rocha Barbosa* Data: 28/07/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I	
Título da Dissertação:	
“Relações físico-químicas entre magmas silicáticos-carbonatados em condições hidratadas na litosfera”	
Área de Concentração: Geoquímica	
Autor: Vinicius Henrique Marcon	
Orientadora: Profa. Dra. Fernanda Gervasoni Coorientador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição	
Examinadora: Profa. Dra. Anelise Losangela Bertotti	
Data: 19/07/2023	
Conceito: A	
PARECER:	
<p>Primeiramente, gostaria de agradecer o convite do Programa de Pós-Graduação em Geociências do Instituto de Geociências/UFRGS e dos orientadores Profs. Drs. Fernanda Gervasoni e Rommulo Vieira Conceição para compor a banca de avaliação da dissertação de mestrado intitulado “Relações físico-químicas entre magmas silicáticos-carbonatados em condições hidratadas na litosfera” do mestrando Vinicius Henrique Marcon.</p> <p>De modo geral, o trabalho está organizado e bem escrito. Ao longo de todo texto da dissertação poucos erros de pontuação e de português foram observados. Cabe destacar que o mesmo está obedecendo as normas estabelecidas pelo programa quanto a sua formatação e com a escrita de um artigo submetido a revista <i>Lithos</i>.</p> <p>As correções e os comentários que foram necessários estão assinalados em amarelo e apontados com notas ao longo do texto da dissertação no arquivo em PDF e que, podem ser conferidos pelo mestrando e seu orientador no documento anexado ao e-mail de envio do parecer.</p> <p>No entanto, gostaria de fazer algumas sugestões e destacar alguns pontos ao mestrando e seus orientadores para ficar junto a cópia da dissertação:</p> <ol style="list-style-type: none">1) O Resumo é um texto corrido, portanto, não fazer parágrafos. Corrigir o último parágrafo retirando o "em resumo" e a última frase juntar com a anterior e retirar "tudo isso".2) Nas listas de figuras e tabelas faltou acrescentar a legenda das mesmas.3) No Sumário não deve entrar a paginação do Resumo e Abstract. Também não é necessário colocar toda a paginação dos subitens do artigo. Ainda no Sumário, retirar os Anexos, uma vez que nada foi anexado.4) Na metodologia de preparação das misturas CK 10/90 e 30/70 (página 11), não fica claro se o material está em estado sólido (pó). Nesta mesma página, para análises quantitativas na microsonda eletrônica deve se adicionar que foi por WDS. A unidade para a prensa é "tf". Na montagem (página 12) não informa o peso da mistura adicionada na capsula. Em várias	

partes da dissertação, não somente na metodologia, deve-se separar sempre o algarismo da unidade de medida.

- 5) De modo geral, faltou um detalhamento maior nas legendas das figuras e tabelas, por exemplo, na Figura 10 e Tabela 2 do capítulo de Introdução da dissertação. E na Figura 6 do artigo (Página 50), os dados da literatura estão se destacando mais do que os do experimento. Talvez deveria ter sido colocado os símbolos menores ou com um pouco de transparência para destacar os dados dos experimentos.
- 6) O capítulo III deveria ser chamado de “Considerações Finais” ao invés de Sumário, pois confunde com o Sumário propriamente.
- 7) Nos Anexos deveria constar a carta de submissão do artigo a revista *Lithos*, bem como o material suplementar citado no artigo.

Por fim, parablenzo o discente e seus orientadores por sua colaboração com a evolução do conhecimento dos processos de geração de líquidos silicáticos-carbonatados que ocorrem no manto litosférico através do uso da petrologia experimental e meu parecer é de A (Excelente).

Assinatura: *Anelise L. Bertotti*

Data: 19/07/2023

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: