



**LEUCITA - NEFELINA - DIOPSÍDIO A 4 GPa NO ESTUDO DA ESTABILIDADE
DAS FASES POTÁSSICAS NO MANTO SUPERIOR**

Porto Alegre, 2011

SUSAN MARTINS DRAGO

**LEUCITA - NEFELINA - DIOPSÍDIO A 4 GPa NO ESTUDO DA ESTABILIDADE
DAS FASES POTÁSSICAS NO MANTO SUPERIOR**

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

Orientador: Prof.Dr. Rommulo Vieira Conceição

Porto Alegre, 2011

Drago, Susan Martins

Leucita-Nefelina-Diopsídio A4 GPa no estudo da estabilidade das fases potássicas no manto superior. / Susan Martins Drago. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2011.

[60 f]. il.

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2011.

Orientação: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

1. Petrologia experimental. 2. Diagrama de fases ternário. 3. Alta pressão. 4. Potássio. I. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Miriam Alves CRB 10/1947

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso "**LEUCITA - NEFELINA - DIOPSÍDIO A 4 GPa NO ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS FASES POTÁSSICAS NO MANTO SUPERIOR**", elaborado por "**SUSAN MARTINS DRAGO**", como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Léo Afraneo Hartmann

Márcio Martins Pimentel

RESUMO

O diagrama de fase ternário Lc(leucita)-Ne(nefelina)-Di(diopsídio) pode ser utilizado para responder questões sobre o comportamento dos elementos alcalinos (Na e K) durante a evolução da Terra no seu período de acreção planetária, além de acrescentar informações importantes sobre a gênese de rochas alcalinas potássicas e sódicas. A sua construção pode ser realizada através de técnicas de petrologia experimental. O potássio, um elemento litófilo, móvel, incompatível e volátil para as temperaturas de acreção planetária tende a se concentrar na parte silicática do Planeta ou ser volatilizado durante a acreção do planeta. Estudos mais recentes, entretanto, sugerem que ele possa ter sido aprisionado em porções mais profundas do manto durante esta fase de acreção. A finalidade deste estudo foi investigar quais as fases estáveis e em equilíbrio com um líquido, e suas composições no diagrama Lc-Ne-Di em temperaturas de até 1400°C e pressão de 4 GPa. Estudos experimentais neste diagrama foram realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) em prensa de 1000 tonf com câmaras de perfil toroidal a pressão de 4 GPa. O material inicial foi produzido a partir de óxidos e carbonatos em proporções estequiométricas e a célula de reação utilizada, composta por cápsula de platina, pirofillita, nitreto de boro hexagonal (h-BN) e grafite, e gaxeta de material carbonático. As fases cristalizadas obtidas nos experimentos incluem Cpx, Ks, Kf e Ne. O maior conteúdo de potássio (K_2O) encontrado no Cpx foi de 2,02% peso, cujo coeficiente de partição foi de 0,34. O maior conteúdo de K_2O no Cpx foi relacionado positivamente com a quantidade de Na_2O e Al_2O_3 . Essas quantidades de K encontradas no Cpx evidenciam uma possibilidade de existência de reservatório de K no manto.

Palavras-Chave: Petrologia experimental. Diagrama de fases ternário. Alta pressão. Potássio.

ABSTRACT

The ternary phase diagram Lc (leucite) - Ne (nepheline) - Di (diopside) can be used to answer questions about the behavior of alkaline elements (Na and K) during the evolution of Earth in its period of planetary accretion, and add important information about the genesis of potassic and sodic alkaline rocks. Its construction can be accomplished through techniques of experimental petrology. Potassium, an element litófilo, mobile, incompatible and volatile at temperatures of planetary accretion tends to be concentrated in the silicate Earth or be volatilized during the accretion of the planet. More recent studies, however, suggest that he may have been trapped in the deeper portions of the mantle during this phase of accretion. The purpose of this study was to investigate which phases in stable equilibrium with a liquid, and their compositions in the diagram Lc-Ne-Di at temperatures up to 1400°C and pressure of 4 GPa. in this diagram experimental studies were performed at the Laboratory of High pressures and Advanced Materials (LAPMA) in press 1000 tonf profile toroidal chamber with a pressure of 4 GPa. The starting material was produced from oxides and carbonates in stoichiometric proportions and the reaction cell used consisting of a platinum dish and pyrophyllite , hexagonal boron nitride (h-BN) and graphite, and gasket carbonate material. The crystallized phases obtained in the experiments include Cpx, Ks, Kf and Ne. The highest content of potassium (K_2O) Cpx was found in 2.02 wt%, whose partition coefficient was 0.34. The highest content of K_2O in Cpx was positively related to the amount of Na_2O and Al_2O_3 . These amounts of K found in Cpx show a possibility of K in the mantle reservoir.

Keywords: Experimental Petrology. Ternary phase diagram. High pressures. potassium

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Tetraedro das rochas alcalinas. A face do tetraedro destacada em azul corresponde ao diagrama a ser utilizado neste estudo. (Ab = albita; Lc = leucita; San = sanidina)..... 13
- Figura 2: Representação das regiões de temperaturas, pressões e profundidades da terra, e indicação das máquinas utilizadas para simulações em laboratório..... 14
- Figura 3: Abundância dos elementos na Terra silicática normalizada ao condrito carbonático CI e Mg plotado relativamente a 50% da temperatura de condensação a pressão de 10-4 atm, que é usado como uma representação para a seqüência de condensação anebular. Dados de temperatura de condensação e composição do condrito CI de Lodders e dados da composição da Terra silicática são de McDonough. Observar a posição ligeiramente mais baixa de K em relação ao trend de volatilização..... 16
- Figura 4: Diagrama mostrando a variação do K (em $\mu\text{g/g}$) em um “normal type” MORB (N-MORB; $\text{La/Sm} < 1.00$). Como as amostras plotadas no gráfico são originadas de uma mesma fonte (peridotito do manto superior), este tipo de diagrama revela os efeitos da fusão parcial no coeficiente de partição do K e do U em fusões mantélicas. O U e o K se comportam de maneira análoga ao K durante a fusão parcial do manto..... 17
- Figura 5: Composição e fluxo de calor radiogênico na crosta continental, fonte de MORB depletado e OIB. A estimativa de K e U na crosta continental não são levados em consideração para o cálculo da terra silicática, pois a sua distribuição é considerada negligenciável..... 18
- Figura 6: Variações dos coeficientes de partição para Na e K entre piroxênio, granada e fusão em função da pressão. O coeficiente de partição do K ($X_{\text{mineral}}/X_{\text{líquido}}$ em % peso) aumenta muito mais rapidamente do que o do Na..... 19
- Figura 7: Diagrama de fase isothermal esquemático para o sistema $\text{KAlO}_2\text{-SiO}_2$ a 1000°C . A porção em zigzag da composição do ortoclásio denota a assembléia $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (wadeíta) + Al_2SiO_5 (cianita) + SiO_2 (coesita)..... 21
- Figura 8: Diagrama nefelina-leucita-diopsídio a 1 atm..... 22
- Figura 9: Quench da composição de nefelina em chapa de inox..... 24
- Figura 10: Quench da composição de diopsídio vertido na chapa de inox..... 24
- Figura 11: Forno utilizado para confecção dos vidros..... 25
- Figura 12: Homogeneização em geral das composições feitas a partir da mistura dos vidros em acetona..... 26
- Figura 13: (a) Desenho em corte da montagem da configuração de processamento e (b) medidas das configurações dentro do cilindro de grafite..... 28
- Figura 14: Configuração utilizada nos experimentos. Da esquerda para a direita: cápsula de platina (onde a amostra é colocada), cápsula de h-BN, discos de pirofillita, cilindro de grafite e tampas..... 28

Figura 15: Prensa hidráulica de 1000 tonf do LAPMA.....	29
Figura 16: Esquema mostrando Câmara de perfil toroidal usada no LAPMA.	30
Figura 17: Gráfico obtido no LAPMA mostrando a queda na tensão gerada pela variação da resistividade do metal calibrante em função da aplicação de força ao longo do tempo. Esta calibração foi realizada com o Bismuto e são observadas duas quedas na tensão, uma com força aplicada de 125 tonf que corresponde a pressão de 2,5 GPa; e outra com 550 tonf a 7,7 GPa.....	31
Figura 18: (a) Vista em perfil da montagem do conjunto gaxeta-célula de processamento para a calibração de pressão, (b) vista superior da montagem do calibrante com os contatos de cobre, o metal calibrante e da carotlina e (c) vista em perfil da montagem Figura 18: (a) Vista em perfil da montagem do conjunto gaxeta-célula de processamento para a calibração de pressão, (b) vista superior da montagem do calibrante com os contatos de cobre, o metal calibrante e da carotlina (material isolante) e (c) vista em perfil do calibrante mostrando os contato superior de cobre que conduz a eletricidade que passa da tampa superior de grafite, passando pelo metal calibrante, e o contato inferior que passa a corrente para a tampa inferior de grafite.....	31
Figura 19: Desenho esquemático em corte da célula de processamento da calibração de temperatura mostrando posicionamento do termopar.....	32
Figura 20: Foto de um calibrante de temperatura, montado em uma gaxeta já posicionado na câmara inferior da prensa, para a realização da calibração.....	33
Figura 21: Foto de um calibrante de temperatura, montado em uma gaxeta já posicionado na câmara inferior da prensa, para a realização da calibração.....	33
Figura 22: Curva de calibração de temperatura em função da potência para uma pressão de 2,5 GPa realizada no LAPMA.....	34
Figura 23: (a) Cápsulas de platina após os processamentos embutidas em resina para o corte, (b) corte da cápsula embutida realizado em serra diamantada, (c) cápsula após o corte e (d) parte da cápsula embutida novamente em resina para análise de MEV-EDS e parte da amostra do interior da cápsula moída para análise de difração de Raios X.	35
Figura 24: Representação dos planos cristalinos e das ondas de raios X incidentes. As distâncias interplanares entre os planos AB e BC são igual a d, e a diferença de caminho óptico dos raios 1 e 2 é o segmento de reta MLN.....	36
Figura 25: Aumento do coeficiente de retroespalhamento com o aumento do número atômico.	38
Figura 26: 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.....	39
Figura 27: Difratoograma da mistura inicial e vidro da composição de leucita.....	40
Figura 28: Difratoograma da mistura inicial e vidro da composição de nefelina.	41
Figura 29: Difratoograma da mistura inicial e vidro da composição de diopsídio.....	41

Figura 30: Composições iniciais dos experimentos dispostos no diagrama Lc-Ne-Di.	44
Figura 31: Difratoograma do experimento 1.	45
Figura 32: Imagem em BSE do experimento 1.	46
Figura 33: Difratoograma do experimento 2.	46
Figura 34: Imagem em BSE do experimento 2.	47
Figura 35: Difratoograma do experimento 3.	47
Figura 36: Imagem em BSE do experimento 3.	48
Figura 37: Difratoograma do experimento 4.	48
Figura 38: Imagem em BSE do experimento 4.	49
Figura 39: Diagrama Lc – Ne – Di a 4 GPa. A linha tracejada indica a trajetória do líquido da composição inicial até o ponto. As setas nas linhas cotéticas do diagramas indicam as direções de menor temperatura. As linhas pontilhadas indicam suas prováveis posições dos cotéticos.	52
Figura 40: Relação do conteúdo de Na ₂ O com o coeficiente de partição do K no Cpx deste estudo.	54
Figura 41: Relação do conteúdo de Al ₂ O ₃ com o coeficiente de partição do K no Cpx deste estudo.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperaturas de decarbonatação e de fusão utilizadas na preparação do material inicial. (Td = temperatura de decarbonatação, Tf = temperatura de fusão do maineral, T = temperatura utilizada no forno para a fusão do material e t = tempo).....	23
Tabela 2: Análise semiquantitativa dos vidros.....	42
Tabela 3: Análises semiquantitativas das composições iniciais dos experimentos.	43
Tabela 4: Composições iniciais dos experimentos normalizadas para os membros finais do diagrama Lc-Ne-Di.....	43
Tabela 5: Experimentos realizados e seus produtos.....	44
Tabela 6: Média das análises semiquantitativas dos cristais de Cpx dos experimentos realizados.	49
Tabela 7: Média das análises semiquantitativas dos cristais de Ks dos experimentos realizados.	50
Tabela 8: Média das análises semiquantitativas dos cristais de Ne dos experimentos realizados.	50
Tabela 9: Análise semiquantitativa dos líquidos dos experimentos realizados.	51
Tabela 10: Média da composição dos líquidos para cada experimento normalizados para os membros finais do diagrama Lc, Ne e Di.....	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Lista de potenciais minerais mantélicos hospedeiros de K.	20
Quadros 2: Composição dos vértices do diagrama deste estudo e suas respectivas fórmula.	23

LISTA DE ABREVIATURAS

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
EDS – Energy Dispersive System (Sistema de Energia Dispersiva)
BSE- Backscattering eletrons
DRX – Difração de Raios X
Cpx - clinopiroxênio
Kcpx – clinopiroxênio Potássico
Ks – kalsilita
Kf – feldspato Alcalino
Ne – nefelina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 ESTADO DA ARTE	15
3.1 MATERIAL INICIAL	23
3.2 PETROLOGIA EXPERIMENTAL	26
3.2.1 Confecção das gaxetas	27
3.2.1 Configuração da célula de reação/processamento.....	27
3.2.3 Prensa hidráulica	29
3.2.4 Sistema de aquecimento.....	30
3.2.5 Calibrações	30
3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE	34
3.3.1 Difractometria de Raios X	35
3.3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	37
3.4 CÁLCULO DE NORMA	39
4 RESULTADOS	40
4.1 MATERIAL INICIAL	40
4.1.1 Vidros de composição leucita, nefelina e diopsídio.....	40
4.1.2 Composições iniciais.....	42
4.3 EXPERIMENTOS SOB ALTAS PRESSÕES.....	44
5. DISCUSSÕES.....	53
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

O ^{40}K (potássio-40) é um importante isótopo radioativo que, juntamente com o ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th , contribui para a quantidade de calor da Terra. Entretanto, as estimativas para a composição total de potássio (K) no planeta tem sido controversa, uma vez que cálculos que levam em consideração as razões de K/U (discutidas posteriormente no capítulo do estado da arte) para a parte silicática do planeta (crosta e manto), chegam a valores muito inferiores ao K necessário para gerar o regime atual de calor do Planeta. (Arévalo, McDonough & Loung, 2009). Este empobrecimento pode ter sido gerado pelo aprisionamento do K em fases estáveis no manto.

Diagramas de fases construídos a partir de experimentos em altas pressões e altas temperaturas podem fornecer dados importantes no estudo do manto terrestre e da sua evolução composicional desde a formação do Planeta, pois fornecem informações a respeito dos campos de estabilidade dos minerais. O diagrama escolhido neste estudo é o diagrama leucita-nefelina-diopsídio, que faz parte do sistema kalsilita-nefelina-diopsídio-quartzo, um tetraedro que representa a composição de rochas alcalinas saturadas e subsaturadas em quartzo (figura 1). A grande maioria dos diagramas do tetraedro alcalino encontrados na literatura foi produzida somente em pressões atmosféricas. Entretanto, a gênese de rochas alcalinas é de origem profunda e o comportamento dos elementos alcalinos na evolução do planeta ainda não está totalmente entendido. Com isso, necessita-se da construção destes diagramas em altas pressões para melhor entender este sistema.

Alguns diagramas em altas pressões com ênfase nas fases potássicas que já foram estudados foram: Leucita-Olivina-Quartzo até 2.0 GPa em condições anidras por Conceição e Green (2000); leucita+jadeíta+CaTshermakita-olivina-diopsídio-quartzo por Conceição & Green (2004); Diopsídio-nefelina-sanidina a 0.1, 1 e 2 GPa (saturado em água) por Gupta, Chattopadhyay, Chattopadhyay & Arima (2006); e $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - KAlSi_2O_6 (diopsídio-leucita) a 7 GPa de Safonov, Litvin, Perchuk e Bindi (2003).

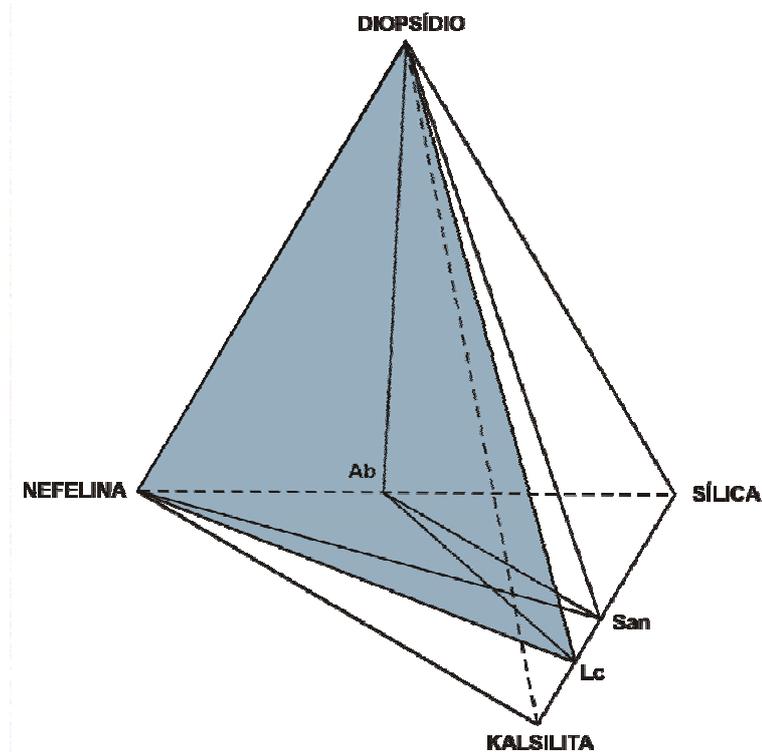


Figura 1: Tetraedro das rochas alcalinas. A face do tetraedro destacada em azul corresponde ao diagrama a ser utilizado neste estudo. (Ab = albita; Lc = leucita; San = sanidina). Fonte: Sood, 1981.

A construção de diagramas de fases é realizada através de técnicas de petrologia experimental por meio de simulações em laboratório de condições de pressão e temperatura a qual rochas e minerais são submetidas na Terra. No Brasil, esta técnica está sendo desenvolvida no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo Grupo de Estudos Mantélicos (GEMPE). Este laboratório conta com duas prensas hidráulicas (400 tonf e 1000 tonf) com capacidade de produzirem pressões no intervalo de 1,0 GPa até 7,7 GPa; e temperaturas de até 2000° C, similares a do manto superior, na região astenosférica.

O diagrama desenvolvido neste estudo foi a pressão de 4 GPa, que corresponde a profundidade de cerca de 120 km de profundidade (manto superior) conforme figura 2. O objetivo da construção deste diagrama é avaliar as fases estáveis em altas pressões e altas temperaturas que poderiam aprisionar o potássio no manto.

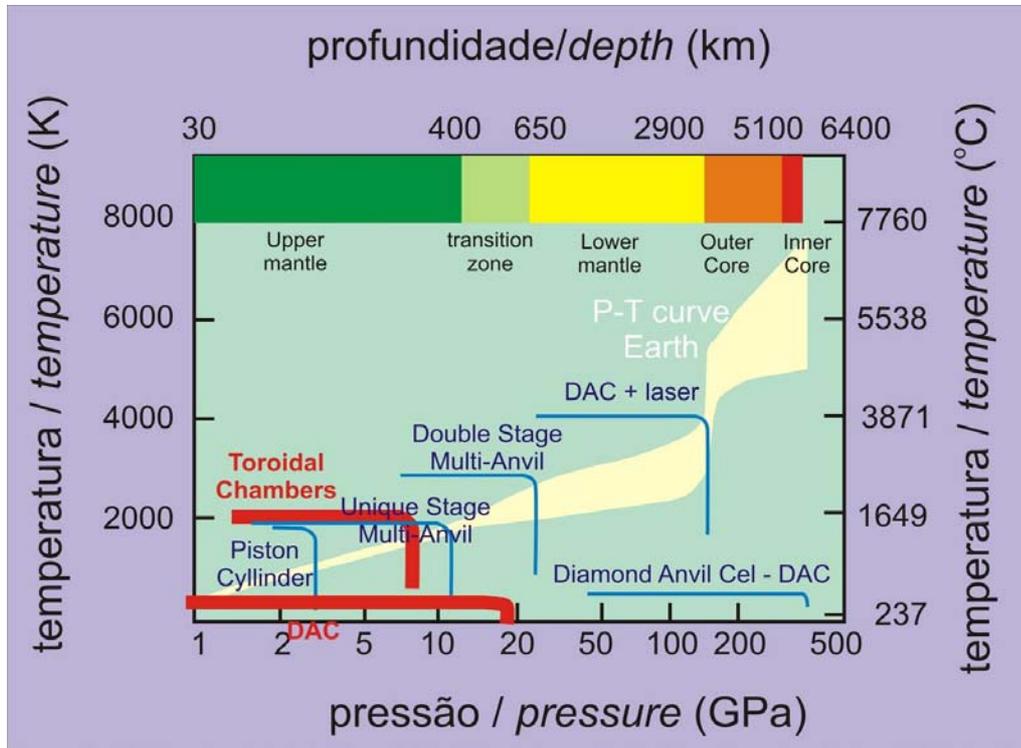


Figura 2: Representação das regiões de temperaturas, pressões e profundidades da terra, e indicação das máquinas utilizadas para simulações em laboratório.

2 ESTADO DA ARTE

A hipótese de a Terra ter sido formada primordialmente por um oceano magmático explica sua evolução e composição. Durante este processo, ocorre a formação do núcleo, manto e crosta. (Ohtani, 1985). Os elementos de comportamento fortemente siderófilo se concentraram no núcleo e os elementos com comportamento litófilo formaram a chamada Terra silicática (manto e crosta). Alguns elementos leves (potássio, sódio, lítio, rubídio e célio, por exemplo) teriam sido perdidos por volatilização durante este processo.

A figura 3 apresenta o comportamento de alguns elementos durante este estágio de formação da Terra através do gráfico de conteúdo de elementos no manto terrestre e temperatura de formação dos elementos. Na figura, os elementos com características siderófilas (os platinóides, por exemplo), estão dispostos horizontalmente, na região inferior do gráfico, evidenciando a sua diferenciação para o núcleo da Terra. Mais acima estão os elementos com comportamento litófilo que se diferenciaram em direção a terra silicática.

A maioria dos elementos litófilos está disposta em uma tendência conhecida como tendência de volatilização. O empobrecimento de elementos levemente siderófilos, como o Mn, Cr e V, é mais forte que o dos outros elementos “voláteis” e pode ser explicado devido à presença destes elementos no núcleo da Terra, assumindo que, na diferenciação manto-núcleo, estes elementos se tornam siderófilos ou calcófilos (assumindo a presença de enxofre no manto) a altas pressões e altas temperaturas.

Através da figura 3, verifica-se que o potássio está empobrecido na terra silicática em relação ao condrito CI em aproximadamente 50%. Este fato pode ser interpretado como sendo o resultado de significativa volatilização durante o processo de acreção planetária. No entanto, o K aparece mais abaixo em relação à tendência de volatilização, o que pode levar a hipótese da presença de K no núcleo terrestre (assumindo um leve comportamento siderófilo ou calcófilo) ou uma estabilização deste elemento em fases de altas pressões próximas do limite manto-núcleo.

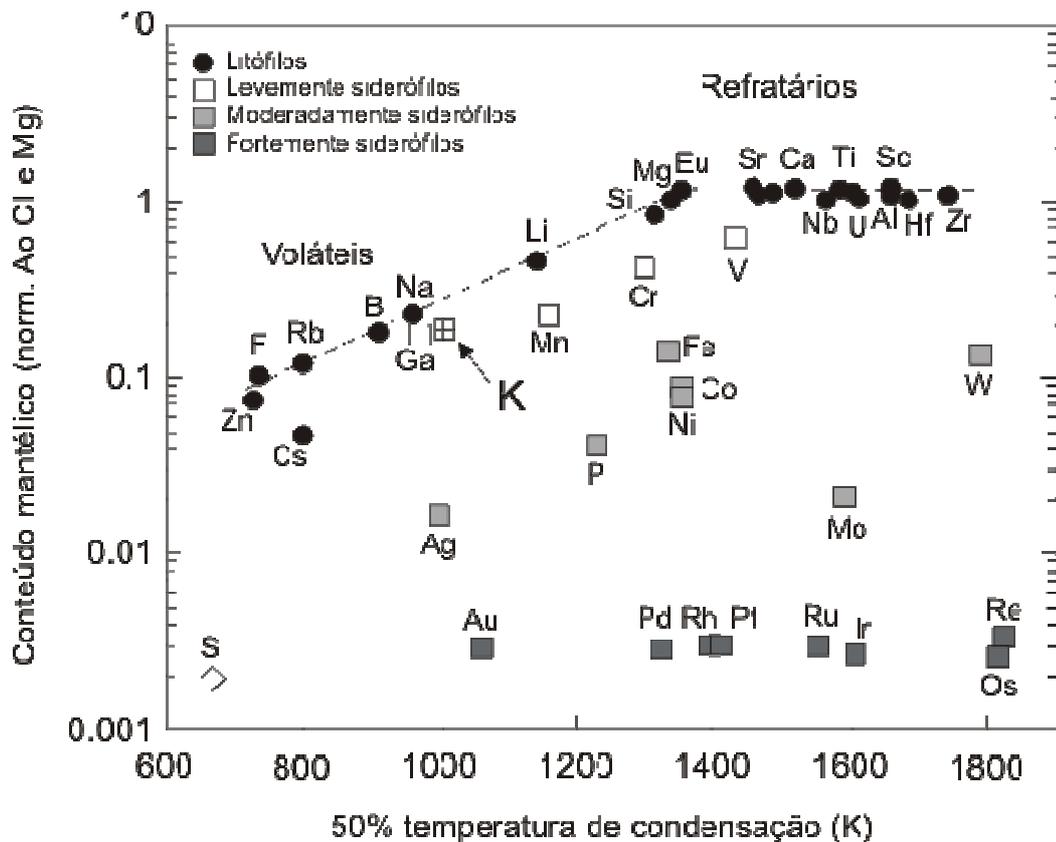


Figura 3: Abundância dos elementos na Terra silicática normalizada ao condrito carbonático CI e Mg plotado relativamente a 50% da temperatura de condensação a pressão de 10⁻⁴ atm, que é usado como uma representação para a seqüência de condensação anebular. Dados de temperatura de condensação e composição do condrito CI de Lodders e dados da composição da Terra silicática são de McDonough. Observar a posição ligeiramente mais baixa de K em relação ao trend de volatilização. Fonte: Corgne et al., 2007.

Baseados nestes fatos, Corgne, Keshav, Fei e McDonogh (2007), através de estudos experimentais, testaram o comportamento do potássio no núcleo através do seu coeficiente de partição entre fusão silicática de composição peridotítica e liga de fundição Fe-Ni-S-C-O (composição similar ao núcleo externo) a temperaturas de 1650-2200°C e pressões de 1,0-7,7GPa. Seus experimentos mostram que o potássio ficaria aprisionado em apenas algumas dezenas de ppm no núcleo e que esta quantidade não seria suficiente para contribuir com a perda de elementos voláteis durante a fase de acreção planetária.

O conteúdo de K na Terra silicática pode ser determinado através da razão K/U, uma vez que o U é um elemento refratário (diferentemente do K), mas que possui comportamento incompatível semelhante ao K durante fusão parcial do manto superior peridotítico (figura 4). Dessa forma, a razão K/U do líquido mantélico

pode fornecer uma representação confiável da razão K/U da fonte mantélica. (Hofmann, Jochum, Seufert & White, 1986; Newsom, White, Jochum & Hofmann, 1986). As razões de K/U foram estabelecidas por Arévalo Jr. et al. (2009) a partir de amostras de MORB (representando o manto superior), OIB (representado o manto inferior) e de rochas de arcos continentais, andesitos e basaltos continentais (representando a crosta terrestre). Dadas as proporções em volume de cada reservatório na Terra, os autores calcularam a razão K/U da Terra silicática em 13.800 ± 2600 e definiram as quantidades de U, K e Pb para o Planeta. A partir desses dados, modelaram o balanço de calor radiogênico da Terra (figura 5), concluindo que seria necessário um reservatório de elementos radioativos em uma porção profunda do manto, pois a terra possui muito mais calor que o esperado, gerado a partir do cálculo dos elementos U e K.

Diversos estudos experimentais vêm sendo desenvolvidos com o intuito de provar a existência de fases que estabilizem o potássio em condições mantélicas, seja como elemento traço em minerais ou como fases potássicas.

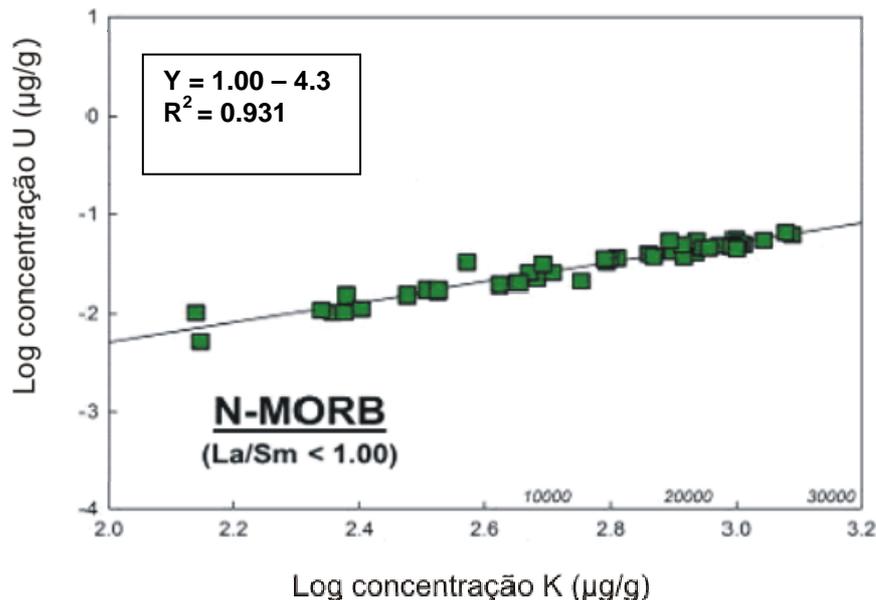


Figura 4: Diagrama mostrando a variação do K (em µg/g) em um "normal type" MORB (N-MORB; La/Sm < 1.00). Como as amostras plotadas no gráfico são originadas de uma mesma fonte (peridotito do manto superior), este tipo de diagrama revela os efeitos da fusão parcial no coeficiente de partição do K e do U em fusões mantélicas. O U e o K se comportam de maneira análoga ao K durante a fusão parcial do manto. Fonte: Modificado de Arevalo et al., 2009.

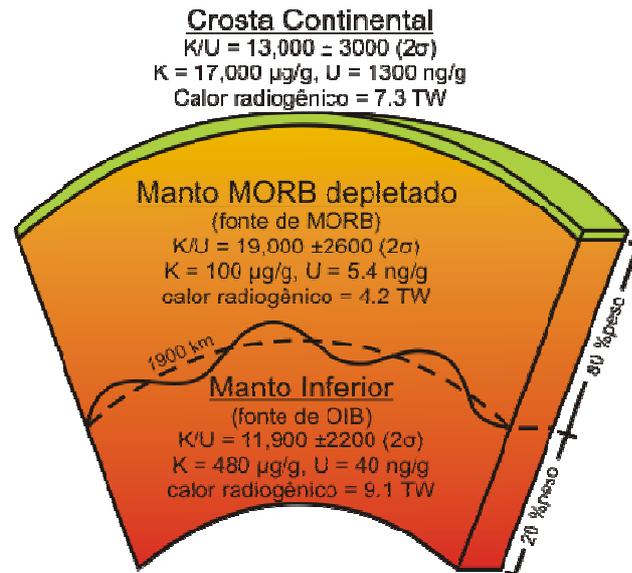


Figura 5: Composição e fluxo de calor radiogênico na crosta continental, fonte de MORB depletado e OIB. A estimativa de K e U na crosta continental não são levados em consideração para o cálculo da terra silicática, pois a sua distribuição é considerada negligenciável. Fonte: Arévalo Jr. et al., 2009.

Harlow (1997) avaliou a solubilidade máxima do K no clinopiroxênio (cpx) através de estudos experimentais em pressões de 5-14 GPa e temperaturas de 1200 a 1700°C a partir de diopsídio, jadeíta e kosmoclóro (Cpx de Na e Cr) e suas misturas, somando ainda K_2CO_3 . Seus experimentos definiram o máximo conteúdo de K_2O no Cpx de 4,7% em peso a 10 GPa e de 22% molar de Kcpx ($k_{cpx} = KCrSi_2O_6$). A figura 6 mostra o gráfico que demonstra o aumento do coeficiente de partição do K e do Na em diferentes fases em função do aumento de pressão. Harlow (1997) indica o Cpx como sendo o mineral mais útil para avaliar a quantidade de K no manto.

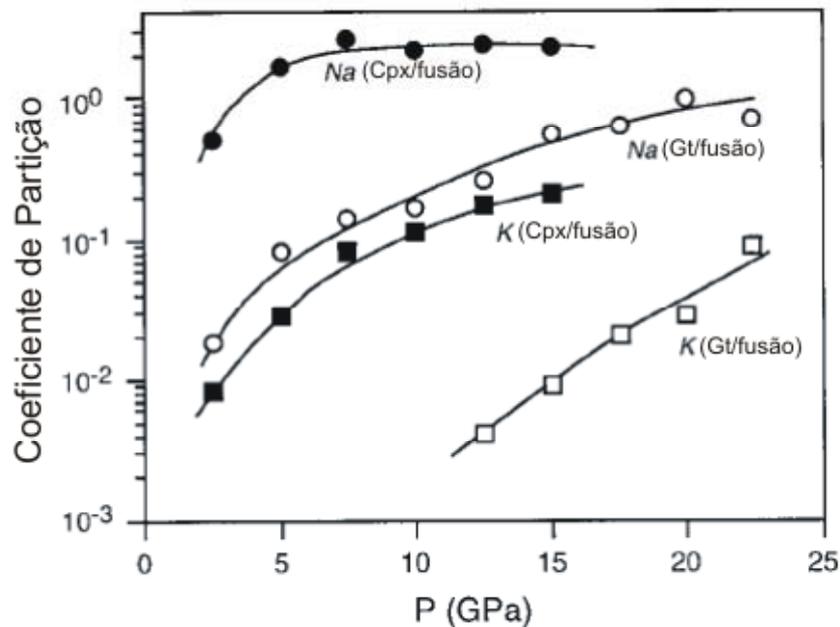


Figura 6: Variações dos coeficientes de partição para Na e K entre piroxênio, granada e fusão em função da pressão. O coeficiente de partição do K ($X_{\text{mineral}}/X_{\text{líquido}}$ em %peso) aumenta muito mais rapidamente do que o do Na. Fonte: Harlow, 1997.

Harlow e Davies (2004) descrevem várias fases minerais que poderiam ser reservatórios de potássio no manto. O quadro 1 apresenta as fases e suas variações de pressão e temperatura para cada uma das fases descritas.

Liu (1978 e 1987) estudou o comportamento dos aluminossilicatos de K em altas pressões com o objetivo de definir possíveis reservatórios de potássio no manto inferior. Propôs o diagrama mostrado na figura 7. Em seu último trabalho, aponta a wadeíta como sendo um potencial mineral reservatório no manto superior.

Hirao, Ohtani, Kondo, Sakai e Kikegawa (2008) definiu o diagrama P x T do sistema KAlSi_4O_8 e sugere que se o feldspato potássico é transportado até o manto inferior, a Hollandita pode ser o mineral reservatório de potássio, pois é estável nas condições do manto inferior, próximas do limite manto-núcleo. Portanto, a hollandita seria um reservatório de ^{40}K que é a maior fonte de calor do manto inferior.

Mineral	Composição	Estabilidade	Citações
Sanidina	KAlSi_3O_8	Até ~ 6 GPa, 1200 °C	Yagi et al. (1994), Urakawa et al. (1994)
Muscovita fengítica	$\text{KAl}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{3+x}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Até 9.5 – 10 GPa, 750 – 1050 °C	Schmidt (1996), Schmidt e Poli (1998)
Flogopita	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Até 8 – 11 GPa, 750 – 1050 °C	Domanik e Kolloway (2000)
	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F})_2$	Até ~ 9GPa, 1400 °C	Luth (1997)
KK-richterita	$\text{KKCaMg}_5\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	De 6 GPa a 1000 °C até > 15 GPa a 1400 °C	Harlow (2002)
	$\text{K}(\text{Ca},\text{K},\text{Na})_2\text{CaMg}_5(\text{Si},\text{Al})_6\text{O}_{22}(\text{F},\text{OH})_2$	De 8 GPa a 1100 °C até 14 GPa a 1400 °C	Inoue et al. (1998), Luth (1997), Sudo e Tatsumi (1990), Harlow (2002)
Fase X	$(\text{K}^\square)\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}$	Konzett et al. (1997) até 13 GPa a 1400 °C	Konzett e Ulmer (1999) Konzett e Fei (2000)
(21)-MHP	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{AlSi}_{12}\text{O}_{34}(\text{OH})_2$	De 9 - 23 GPa a 1150 – 1700 °C	Luth (1997), Harlow (1997), Inoue et al. (1998), Konzett e Ulmer (1999), Konzett e Fei (2000)
	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{AlSi}_{12}\text{O}_{34}(\text{OH})_2$	Konzett e Fei (2000) 5 – 18 GPa 1100 – 1600 °C	Konzett e Jaspel (2003)
K-clinopiroxênio	$\text{K}(\text{Al},\text{Cr})\text{Si}_2\text{O}_6$ – cpx _{SS}	De 5 – 15 GPa a 1000 – 1500 °C Kcpx1 a Kcpx20	Harlow (1997), Wang e Takahashi (1999), Safonov et al. (2003)
Si-wadeíta (ou K-wadeíta)	$\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	De 6 GPa a 1000 °C até ~ 16 GPa a 1400 °C	Yagi et al. (1994), Kanzaki et al. (1998)
Wadeíta	$\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$	Até 12 GPa a 1500 °C 1 atm a 800°C	Harlow (1997)
K-cymrita (ou Sanidina hidratada)	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n \leq 1)$	Até > 3GPa a 1300°C	Arima e Edgar (1980)
KMgF ₃ -perovskita KMgF ₃		De 2.5 GPa a 400°C	Orlando et al. (2000)
Fases ricas em Al K-fase I	$[\text{K},\text{Na}]_{0.9}[\text{Mg},\text{Fe}]_2[\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Si}]_6\text{O}_{12}$ $(\text{K},\text{Na})_2\text{FeMg}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}$ ou $(\text{K},\text{Na})_2\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$	Até ≥ 8 GPa a 1400°C	Massone (1995), Fasshauer et al (1997), Thompson et al. (1998)
K-Hollandita	KAlSi_3O_8	De 24 GPa a 1700 – 1800°C 15GPa a 1400°C	Este trabalho Harlow (2002), Thibault (1993)
		Até 20 GPa a < 1900°C	Gasparik e Litvin (2002)
		De ~ 9 GPa a > 1000°C	Wang e Takahashi (2000)
		Até > 25 GPa a > 1600°C	Gasparik e Litvin (2002)
		Até 95 GPa a 1300°C	Yagi et al. (1994), Urakawa et al. (1994), Wang e Takahashi (1999)
Silicatos de K-Ti	$\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$	Até 95 GPa a 1300°C	Tutti et al (2001)
	$\text{K}_4\text{Ti}_2\text{Si}_7\text{O}_{20}$ a $\text{K}_4\text{TiSi}_9\text{O}_{20}$	De 1 até 3 GPa a 1100°C	Gulliver et al. (1998)
Prederita	$(\text{K},\text{Ba},\square)_2(\text{Ti},\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+})_8\text{O}_{16}$	De ~ 4 até > 6 GPa a 1100 – 1400°C	Mitchell (1995)
Mathiasita	$\text{K}(\text{Ti}_{13}\text{Cr}_4\text{FeZrMg}_2)\text{O}_{38}$	1200 – 1500 °C, 3.5 – 5 GPa	Foley et al. (1994)
LIMA	$(\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Cr}_{3.5}\text{FeZrMg}_{2.5})\text{O}_{38}$	1300 °C, 5 GPa	Foley et al. (1994)
Yimengita	$\text{K}(\text{Ti}_3\text{Cr}_5\text{Fe}_2\text{Mg}_2)\text{O}_{19}$	1200 – 1300 °C, 3.5 – 5 GPa	Foley et al. (1994)
HAWYM	$(\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Cr}_{4.5}\text{Fe}_2\text{Mg}_{2.5})\text{O}_{19}$	1200 °C, 5 GPa	Foley et al. (1994)
		1150 – 1350 °C, 4.3 – 5 GPa	Foley et al. (1994)

Quadro 1: Lista de potenciais minerais mantélicos hospedeiros de K.

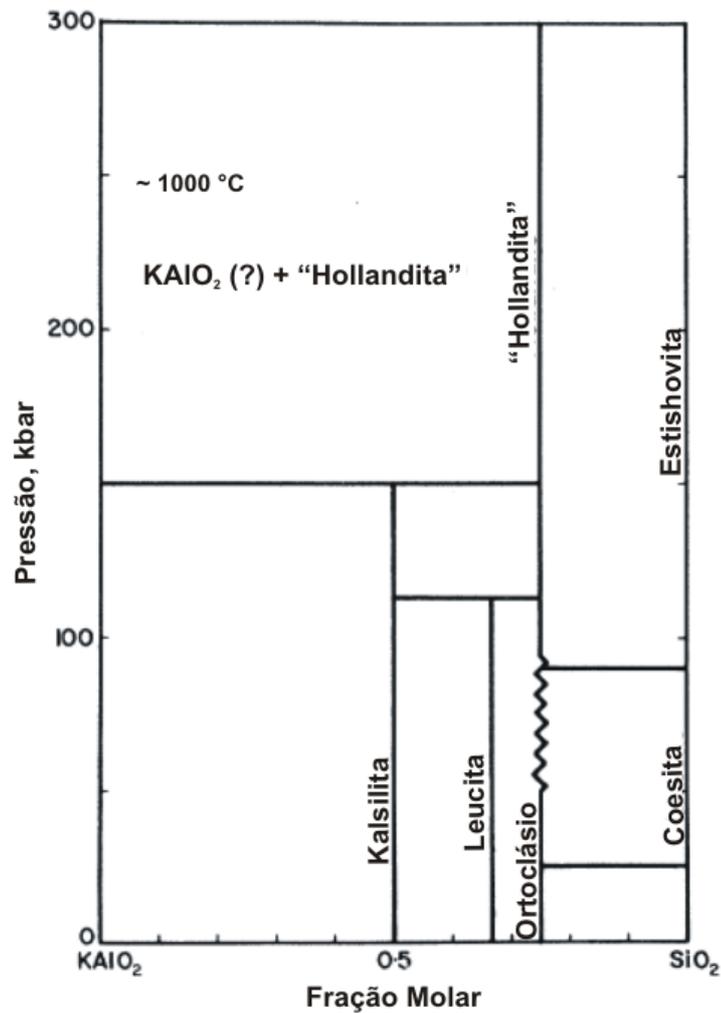


Figura 7: Diagrama de fase isotermal esquemático para o sistema $\text{KAlO}_2\text{-SiO}_2$ a 1000°C . A porção em zigzag da composição do ortoclásio denota a assembléia $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (wadeíta) + Al_2SiO_5 (cianita) + SiO_2 (coesita). Fonte: Hirao et al, 2008.

A Hollandita ainda não foi encontrada em sistemas naturais, mas indícios da sua existência foram encontrados. Inclusões minerais de cristais de sanidina foram encontradas em diamantes naturais de Guiné, provindos do manto inferior, indicando que a fase precursora desta sanidina seria a hollandita, uma vez que a sanidina não é estável nestas condições. (Stachel, Harris, Brey & Joswig, 2000).

Todos os estudos e diagramas propostos para a estabilização do potássio em condições mantélicas são de natureza composicional simples e não revelam o comportamento do potássio frente à fusão parcial em altas pressões. A existência de uma fase que torne o potássio compatível em condições mantélicas em equilíbrio

com um líquido magmático seria a chave para entender o mecanismo de estabilização do potássio no manto, uma vez que este possui comportamento incompatível e tende a concentrar-se no líquido, no processo de fusão parcial.

O diagrama diopsídio-nefelina-leucita estudado por Gupta e Lidiak (1973) a 1atm revela campos de estabilidade de leucita, forsterita, diopsídio e nefelina (figura 8). Analisando as linhas cotéticas do diagrama, observa-se a presença de fase potássica (leucita) em equilíbrio com clinopiroxênio (diopsídio) e olivina (forsterita), que pode ser interpretado como uma fase potássica em equilíbrio com uma paragênese mantélica (Iherzolítica) naquelas condições. Um estudo deste sistema em pressões equivalentes a do manto superior revelaria se um possível mecanismo de transporte do potássio até elevadas profundidades e que impediria a sua diferenciação para a crosta durante o período de formação da Terra seria possível.

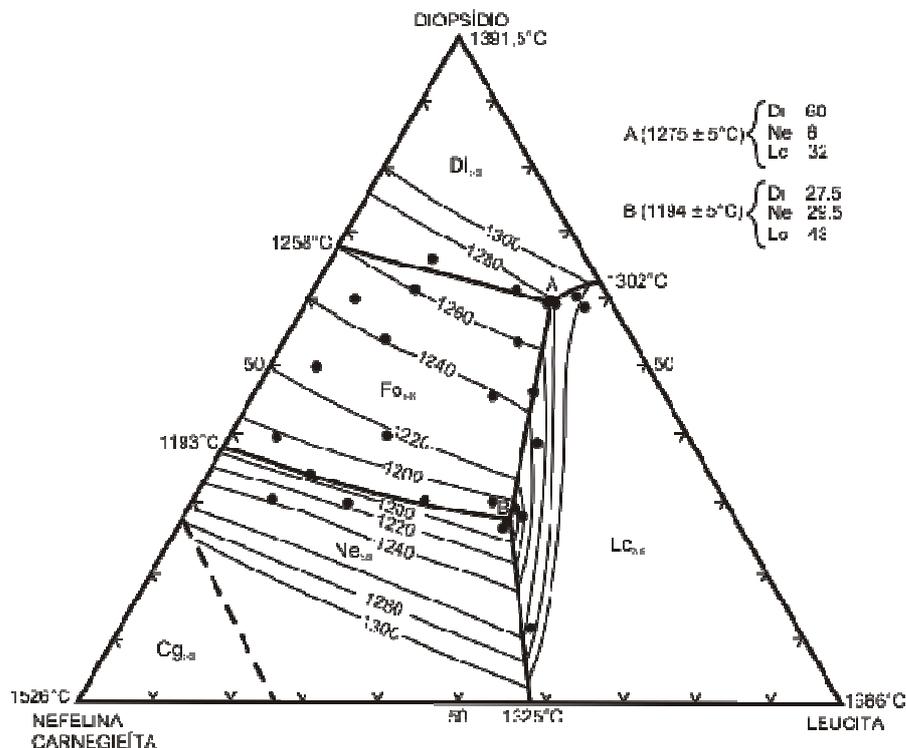


Figura 8: Diagrama nefelina-leucita-diopsídio a 1 atm. Lc = Leucita, Ne = nefelina, Fo = forsterita, Di = diopsídio, Cg = carnegieíta. Fonte: Gupta e Lidiak (1973).

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAL INICIAL

3.1.1 Preparo

O material inicial foi preparado a partir de misturas estequiométricas de carbonatos (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$ e $MgCO_3$) e óxidos (SiO_2 e Al_2O_3) a fim de reproduzir a composição dos minerais dos vértices do diagrama (quadro 2). Os reagentes foram secos a $110^\circ C$ em estufa, pesados em balança semianalítica e moídos em gral de porcelana com acetona por 1 hora, para garantir uma mistura homogênea. Foram produzidas misturas com massa de 100 g cada. Após, foram postas no forno em cadinho de alumina por 24 horas para a retirada do CO_2 nas temperaturas conforme especificadas na tabela 1. Os materiais foram moídos novamente em gral com acetona e secas em estufa para a evaporação do solvente.

Vértice do diagrama	Composição
Leucita	$KAlSi_2O_6$
Nefelina	$NaAlSiO_4$
Diopsídio	$CaMgSi_2O_6$

Quadros 2: Composição dos vértices do diagrama deste estudo e suas respectivas fórmula.

	Td ($^\circ C$)	Tf ($^\circ C$)	T ($^\circ C$)	t (min)
Leucita	900	1690	1700	30
Nefelina	900	1500	1600	40
Diopsídio	1100	1350	1500	120

Tabela 1: Temperaturas de decarbonatação e de fusão utilizadas na preparação do material inicial. (Td = temperatura de decarbonatação, Tf = temperatura de fusão do mineral, T = temperatura utilizada no forno para a fusão do material e t = tempo).

Para garantir que o material inicial seja reativo, as composições foram transformadas em vidro a temperaturas de $1500^\circ C$ a $1700^\circ C$, dependendo da temperatura de fusão de cada mineral. A fusão do material foi feita em forno, com

rampa de aquecimento de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura desejada, onde permaneceu entre 30 min e 2 horas, e vertidos em um chapa de inox (figuras 9 e 10). As temperaturas utilizadas, taxa de aquecimento e tempo de fusão de cada um dos vidros preparados estão na tabela 1.



Figura 9: Quench da composição de nefelina em chapa de inox.



Figura 10: Quench da composição de diopsídio vertido na chapa de inox.

Para a confecção dos vidros, foi utilizado forno da marca Carbolite modelo BLF 18/3/3216P1 que possui controlador de temperatura PID com 8 rampas de aquecimento, volume interno da câmara de 3,4 L, temperatura máxima de 1800 °C e temperatura máxima para operação contínua de 1700°C (figura 11).



Figura 11: Forno utilizado para confecção dos vidros.

Após sua confecção, foi retirado um fragmento do vidro, que foi embutido em resina para análise em Microscópio Eletrônico de Varredura. Os vidros foram então moídos em almofariz e então encaminhados para análise de difração de Raios X para verificar se houve amorfização.

3.1.2 Composições:

As composições dos experimentos foram preparadas a partir das misturas dos vidros de Lc, Ne e Di. Os vidros foram secos em estufa a 110°C por 1 h e pesados em balança analítica. Após, foram homogeneizados em gral de ágata com acetona (figura 12).



Figura 12: Homogeneização em gral das composições feitas a partir da mistura dos vidros em acetona.

As proporções das misturas foram produzidas de forma que se encontrassem as linhas cotéticas do diagrama. Foram produzidas 4 composições. Essas composições foram analisadas em MEV-EDS.

3.2 PETROLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos envolvendo estudos de altas pressões e altas temperaturas foram realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), no Instituto de Física (IF) da UFRGS.

3.2.1 Confeccção das gaxetas

As gaxetas foram confeccionadas com CaCO_3 misturado com 15% de Al_2O_3 , acrescido 20% da massa total de PVA (solução aquosa com concentração de 10%). Após a preparação, a mistura foi colocada em estufa a 60° até que atinja uma umidade de 4% em relação à massa seca. O material foi então moído em gral de ágata e uma massa de aproximadamente 18g é pesada em balança semi-analítica e compactada em prensa a 0,2 GPa, produzindo gaxetas com altura de 12mm. Durante o procedimento, houve a adequação da massa pesada para que a altura de 12 mm seja alcançada. As gaxetas foram então queimadas em estufa durante uma hora à 100°C e estocadas em dessecador. Foram preparados, em média, 15 gaxetas por lote.

3.2.1 Configuração da célula de reação/processamento

Para os experimentos com pressão e temperatura, a configuração da célula de reação/processamento (figuras 13 e 14) que foi utilizada no interior das gaxetas era composta por: cilindro oco de grafite, disco de pirofilita, cápsula de h-BN (nitreto de boro hexagonal), cápsula de platina e amostra. Esta configuração permite isolamento do material e transmissão da pressão, bem como condições para o aquecimento da amostra (passagem de corrente elétrica através de um meio resistivo em carbono).

A configuração se constitui de um cilindro oco de grafite com bases circulares separadas (elemento aquecedor da célula), dois discos de pirofilita posicionados na parte interna do grafite e em contato com as bases circulares deste, cilindro oco de h-BN com bases circulares livres e cápsula de ferro no interior do cilindro de h-BN. A amostra é colocada dentro da cápsula de platina.

O grafite funciona como aquecedor do material confinado no interior da configuração, pois possui elevada capacidade térmica e elétrica. O h-BN permite distribuição homogênea de temperatura e pressão; pois é um sólido macio, que garante boas condições de hidrostaticidade, alta inércia química e boa condutividade térmica. A Pirofilita, por possuir baixa condutividade térmica, melhora a eficiência de aquecimento e homogeneidade da temperatura do material confinado; além disso,

melhora as condições de hidrostaticidade e a eficiência na geração de altas pressões.

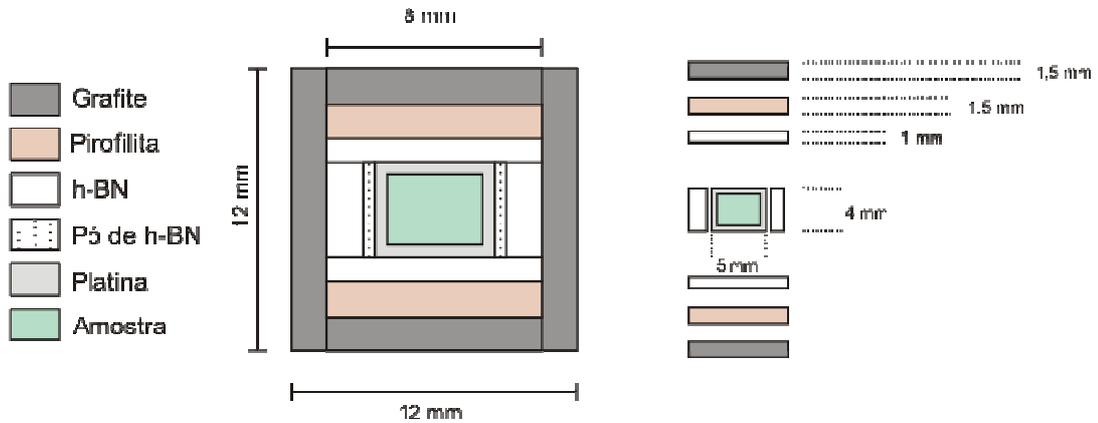


Figura 13: (a) Desenho em corte da montagem da configuração de processamento e (b) medidas das configurações dentro do cilindro de grafite.

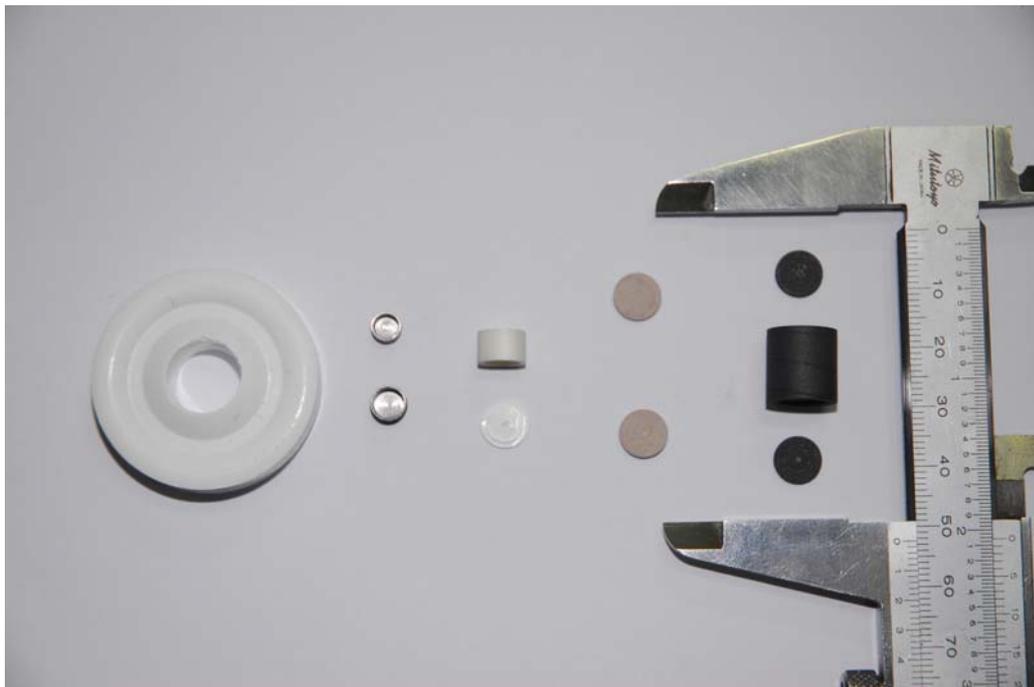


Figura 14: Configuração utilizada nos experimentos. Da esquerda para a direita: cápsula de platina (onde a amostra é colocada), cápsula de h-BN, discos de pirofilita, cilindro de grafite e tampas.

3.2.3 Prensa hidráulica

A Prensa hidráulica do LAPMA possui capacidade de até 1000 tonf (figura 15), com sistema de refrigeração para minimizar o aquecimento do pistões nos experimentos com aumento de temperatura. Possui um sistema de câmaras toroidais que se constituem de dois pistões construídos em metal duro (vítia composta por carbeto de tungstênio no centro) com cintamento feito com anéis concêntricos de cobre e núcleo de carbeto de tungstênio. O perfil toroidal (figura 16) permite uma distribuição mais homogênea dentro da câmara e um volume maior de processamento em comparação com os outros modelos de pistões.



Figura 15: Prensa hidráulica de 1000 tonf do LAPMA.

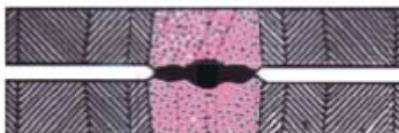


Figura 16: Esquema mostrando Câmara de perfil toroidal usada no LAPMA.

3.2.4 Sistema de aquecimento

O aquecimento da amostra é dado através de um controlador de potência com a aplicação de corrente elétrica, medida em ampéres (A) e volts (V), que passa de uma câmara para a outra através do cilindro de grafite. Com as pastilhas de pirofilita, que detêm o calor gerado pela corrente elétrica, garante-se o aquecimento homogêneo da amostra. Para se evitar o superaquecimento dos pistões e da câmara, um sistema de resfriamento de água com temperaturas em torno de 14°C circulam por uma serpentina ao redor dos pistões.

3.2.5 Calibrações

Na Calibração de pressão, foram utilizados materiais que, com o aumento da pressão, sofrem mudanças de fase (em pressões definidas) que acarretam em mudanças bruscas na resistividade elétrica ao atingirem uma determinada pressão (figura 17). 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 2,7 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 no meio (figura 18-a), em uma cartolina com dois terminais de cobre livres para contato com as metades superior e inferior do grafite (figura 18-c). O calibrante é montado com os dois metais em paralelo e transversais aos fios de cobre (figura 18-b), os quais conduzem a corrente elétrica emitida.

A cada lote de gaxetas confeccionado deve-se fazer uma calibração para que haja confiabilidade nos experimentos.

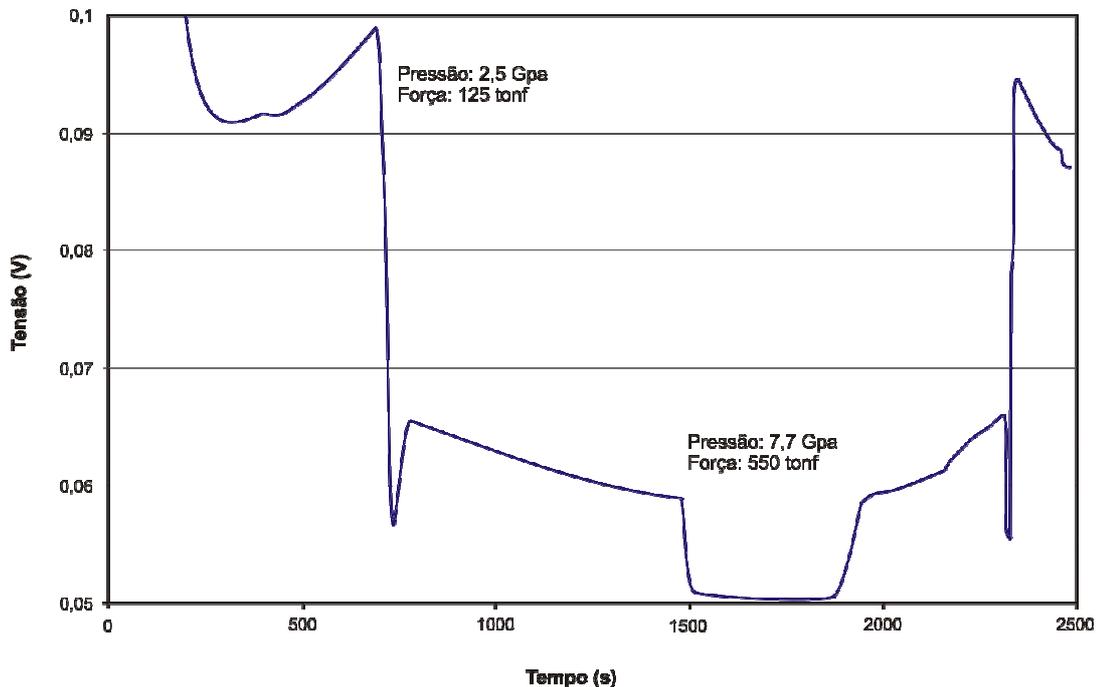


Figura 17: Gráfico obtido no LAPMA mostrando a queda na tensão gerada pela variação da resistividade do metal calibrante em função da aplicação de força ao longo do tempo. Esta calibração foi realizada com o Bismuto e são observadas duas quedas na tensão, uma com força aplicada de 125 tonf que corresponde a pressão de 2,5 GPa; e outra com 550 tonf a 7,7 GPa.

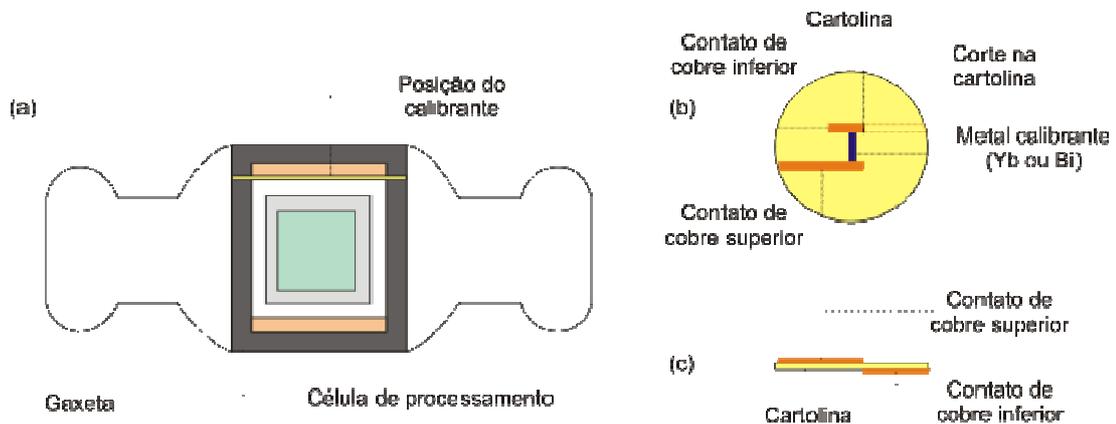


Figura 18: (a) Vista em perfil da montagem do conjunto gaxeta-célula de processamento para a calibração de pressão, (b) vista superior da montagem do calibrante com os contatos de cobre, o metal calibrante e da cartolina (material isolante) e (c) vista em perfil do calibrante mostrando os contatos superior e inferior de cobre que conduzem a eletricidade que passa da tampa superior de grafite, passando pelo metal calibrante, e o contato inferior que passa a corrente para a tampa inferior de grafite.

Na Calibração de temperatura, foi utilizado um termopar de Pt-PtRh 13% inserido no interior da gaxeta e da célula de reação através de um furo feito horizontalmente no conjunto (figuras 19 e 20). O termopar é confinado em um tubo de alumina, que garante seu isolamento elétrico. A diferença de potencial na junção varia em função da temperatura, uma vez que a resistência elétrica dos materiais muda com a temperatura. Esta diferença de potencial em função da temperatura tem seu valor tabelado, podendo-se fazer então uma relação da temperatura e a potência aplicada na amostra, tendo-se uma relação linear como mostra a figura 22.

Após esta calibração, durante o processamento das amostras, manteve-se somente um controle da força e da potência elétrica aplicada.

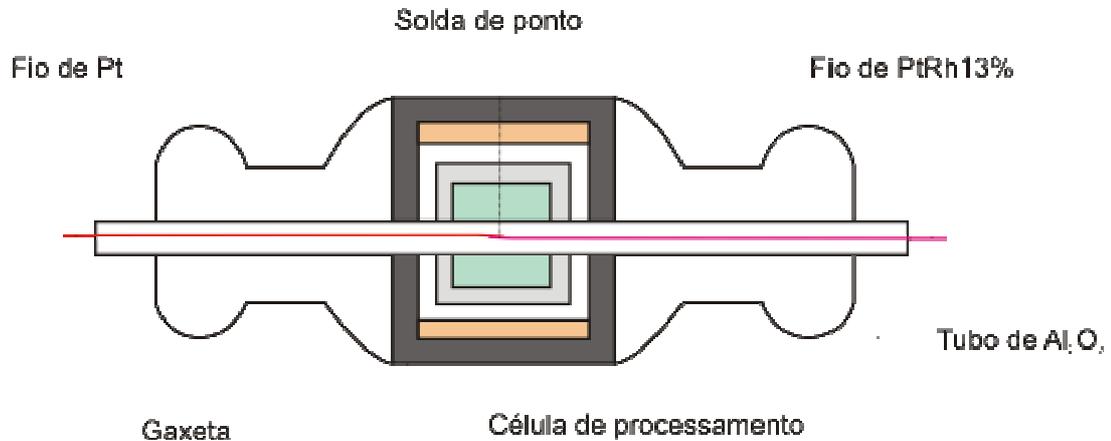


Figura 19: Desenho esquemático em corte da célula de processamento da calibração de temperatura mostrando posicionamento do termopar.

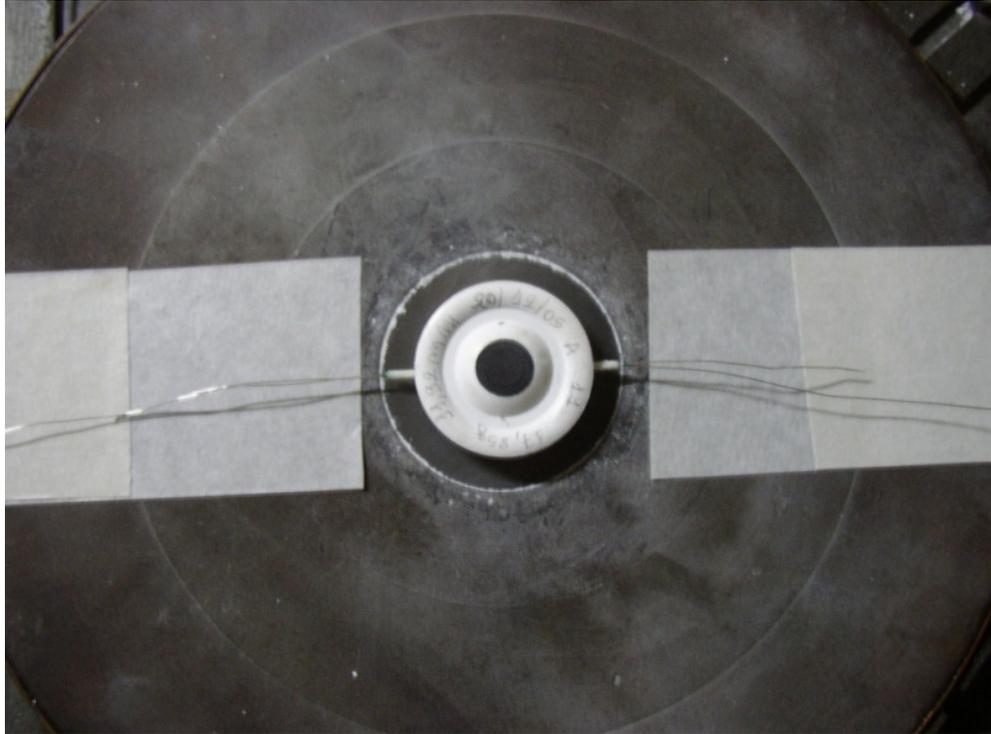


Figura 20: Foto de um calibrante de temperatura, montado em uma gaxeta já posicionado na câmara inferior da prensa, para a realização da calibração.

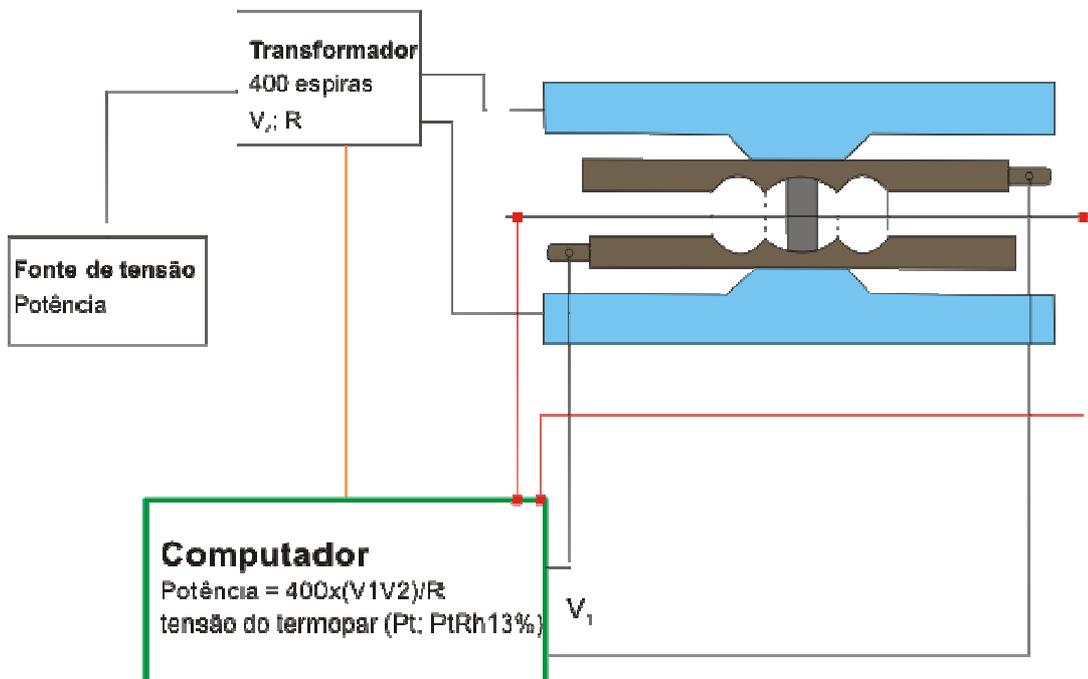


Figura 21: Foto de um calibrante de temperatura, montado em uma gaxeta já posicionado na câmara inferior da prensa, para a realização da calibração.

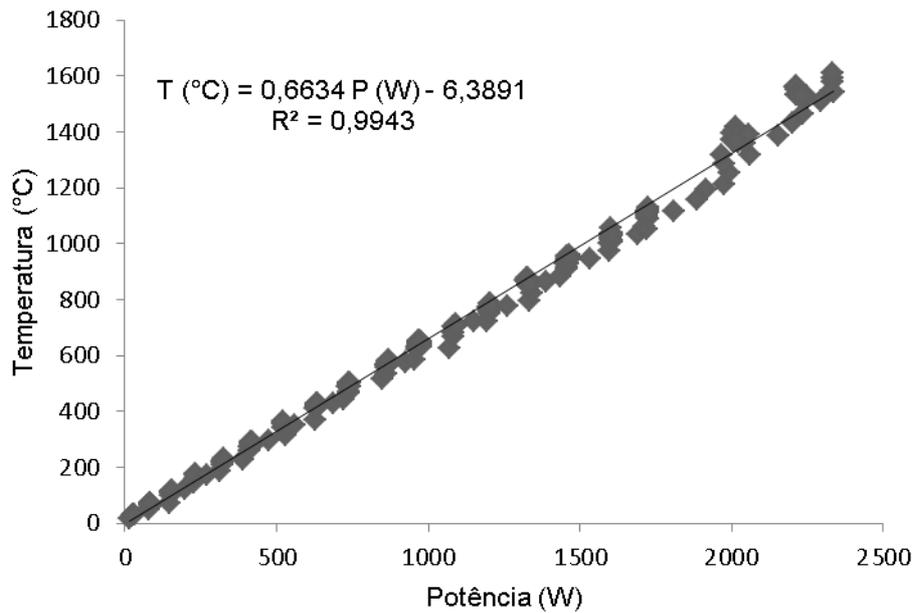


Figura 22: Curva de calibração de temperatura em função da potência para uma pressão de 2,5 GPa realizada no LAPMA.

3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE

As amostras processadas foram embutidas em resina epoxi (figura 23-a) e cortadas em duas partes em serra diamantada (figuras 23-b e c). Uma foi embutida novamente em resina (figura 23-d), e, primeiramente, observada em microscópio de luz refletida para verificar se houve a cristalização de fases. Após, foi realizada análise semiquantitativa do líquido formado no experimento em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS (Energy Dispersive System). A outra parte foi então moída e encaminhada para análise em DRX para a identificação das fases presentes.

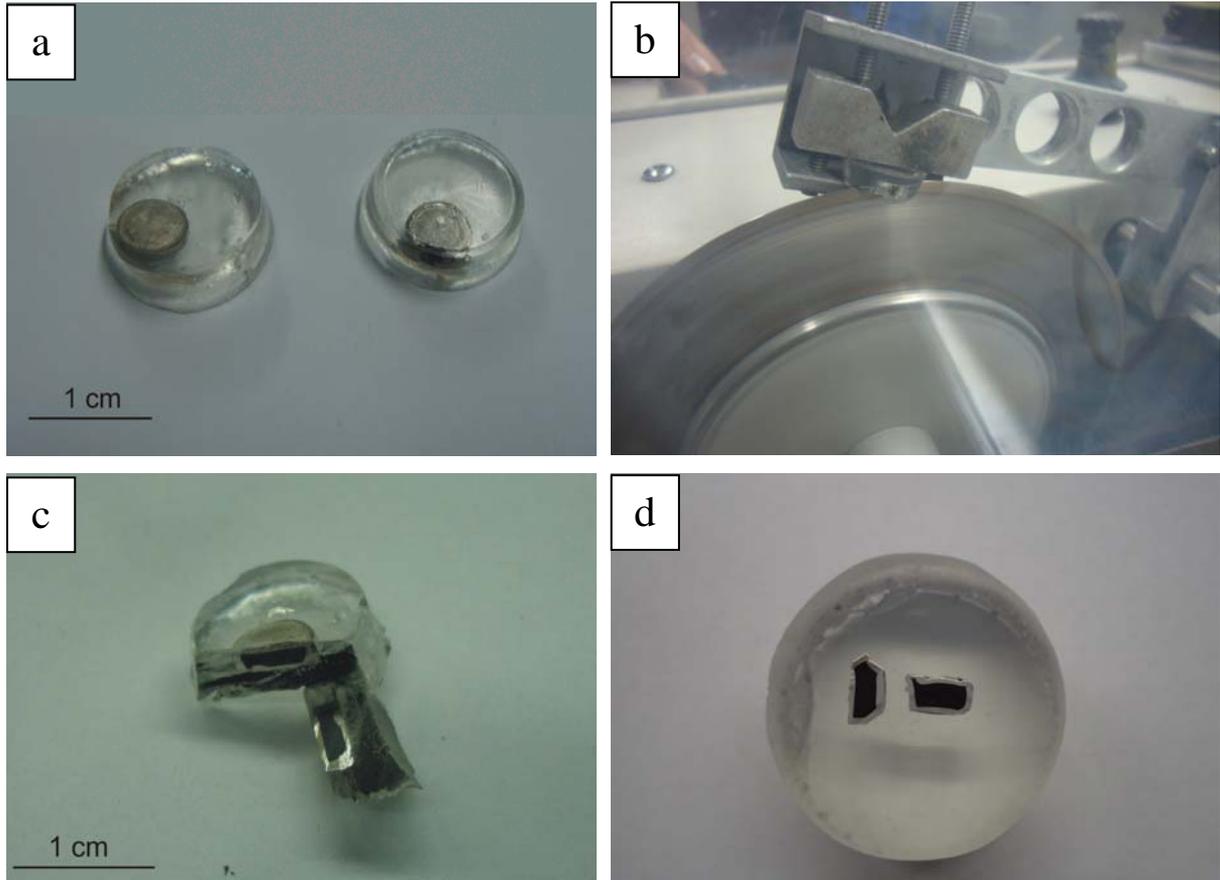


Figura 23: (a) Cápsulas de platina após os processamentos embutidas em resina para o corte, (b) corte da cápsula embutida realizado em serra diamantada, (c) cápsula após o corte e (d) parte da cápsula embutida novamente em resina para análise de MEV-EDS e parte da amostra do interior da cápsula moída para análise de difração de Raios X.

3.3.1 Difractometria de Raios X

A formação de interferência construtiva de raios X em átomos localizados em planos cristalinos dá-se apenas quando as ondas circulares, geradas nos planos atômicos em diferentes profundidades do material, se encontram em determinados ângulos. Esse fenômeno é denominado de difração e é descrito pela lei de Bragg, onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência de raios X, n é a ordem de difração (usualmente 1) e λ é o comprimento de onda do raio X (monocromático):

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

A difração ocorre apenas quando a diferença entre o caminho óptico do raio 2 difere do caminho óptico do raio 1, em um número inteiro de comprimentos de onda, de modo que as ondas, ao se “recombinarem” na saída, estejam perfeitamente em fase e sofram apenas interferência construtiva (figura 24).

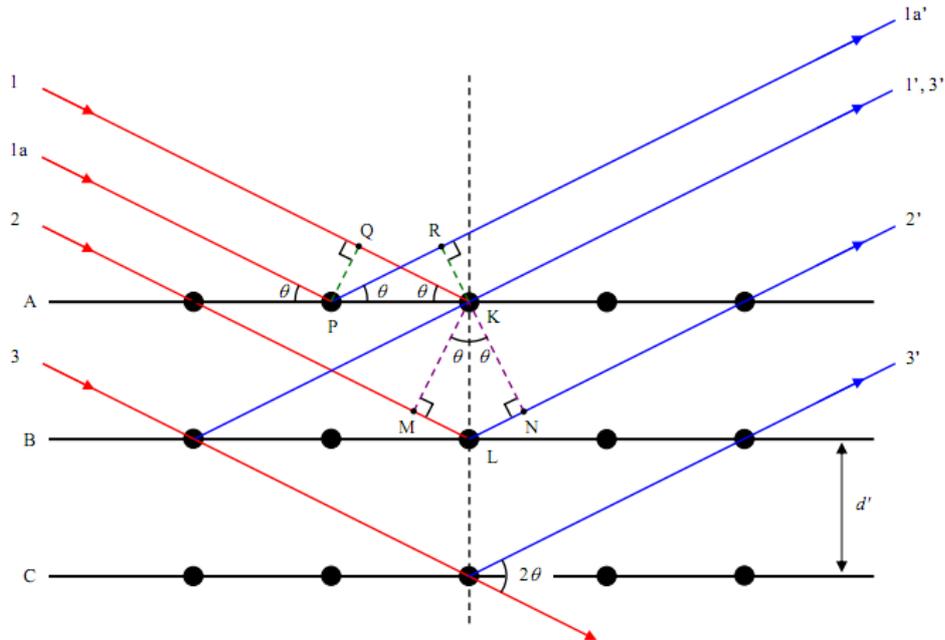


Figura 24: Representação dos planos cristalinos e das ondas de raios X incidentes. As distâncias interplanares entre os planos AB e BC são igual a d , e a diferença de caminho óptico dos raios 1 e 2 é o segmento de reta MLN. Fonte: Cullity, 2001.

A técnica de difração de raios X é um procedimento de análise que fornece informações sobre o arranjo dos átomos do material analisado. No caso de materiais cristalinos, o padrão de difração pode permitir a identificação qualitativa da estrutura cristalina.

Após cada processamento de altas pressões e altas temperaturas, metade da amostra processada é pulverizada para fazer a análise de difratometria de pó, enquanto a outra metade é utilizada para a análise de microscopia eletrônica de varredura.

A difratometria de pó é utilizada para obter, simultaneamente, difração de todos os planos cristalinos do material; porém só contribuem para a difração de raios X os planos cristalográficos paralelos ao plano de foco do difratômetro, normalmente coincidente com a superfície da amostra. Em amostras monocristalinas aparece,

portanto, um único pico de difração ou mais picos correspondentes a ordens superiores, onde o n da equação de Bragg corresponde a números maiores que 1. A amostra deve ser cominuída e os grãos, dispostos no plano de foco do difratômetro. Em amostras com granulometria suficientemente fina, existe um número suficiente de grãos orientados em todas as direções, de modo que todas as orientações cristalinas fiquem representadas e disponíveis para difração. Desta forma, cada família de planos do cristal vai ter alguns grãos com orientação paralela ao plano de foco, aparecendo o pico de difração no difratograma.

Os difratogramas gerados consistem em gráficos, em cuja abscissa está o ângulo de difração; já na ordenada, tem-se o registro da intensidade de raios X detectada.

A largura dos picos no difratograma está relacionada com o grau de cristalinidade da amostra. Apenas materiais cristalinos têm distâncias interplanares bem definidas e, portanto, apresentam picos de difração bem estreitos. Quanto maior o número de defeitos do cristal, maior será o alargamento dos picos.

3.3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Os produtos dos experimentos também foram analisados no MEV, com sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia (Energy Dispersive System – EDS), no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME-UFRGS) que possui um Microscópio Eletrônico de Varredura tipo JEOL – JSM 5800, com as seguintes características: voltagem de aceleração do aparelho de 0,3 a 30 kV; resolução para imagem de ponto de 3,5nm; faixa de magnificação de 18x a 300000x e estágio goniométrico motorizado de 5 eixos. O objetivo foi determinar a composição das fases e do líquido formado nos processamentos. Para a realização das análises, a seção polida foi metalizada com carbono.

No microscópio eletrônico, ocorre a emissão de feixes de elétrons por um filamento de tungstênio acelerados mediante a aplicação de uma diferença de potencial. A correção do percurso do feixe de elétrons é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção a abertura da objetiva. A objetiva

ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos mesmos atingirem a amostra analisada. Quando o feixe de elétrons atinge a superfície, promove interações com o material, onde parte do feixe é refletida na forma de elétrons retroespalhados (BSE - *back scattering electrons*) produzindo uma imagem de diferenças composicionais, e parte interage com amostra emitindo elétrons, produzindo a chamada imagem de elétrons secundários (SE - *secondary electrons*) que produz uma imagem de topografia.

Neste trabalho, as imagens geradas no MEV foram de BSE. As diferenças composicionais são geradas, pois o coeficiente de retroespalhamento aumenta com o aumento do número atômico conforme o gráfico da figura 25. Em uma imagem em tons de cinza, regiões da amostra com número atômico médio maior aparecem em tons mais claros, pois ocorre maior retroespalhamento em relação à outra região da amostra com número atômico médio menor.

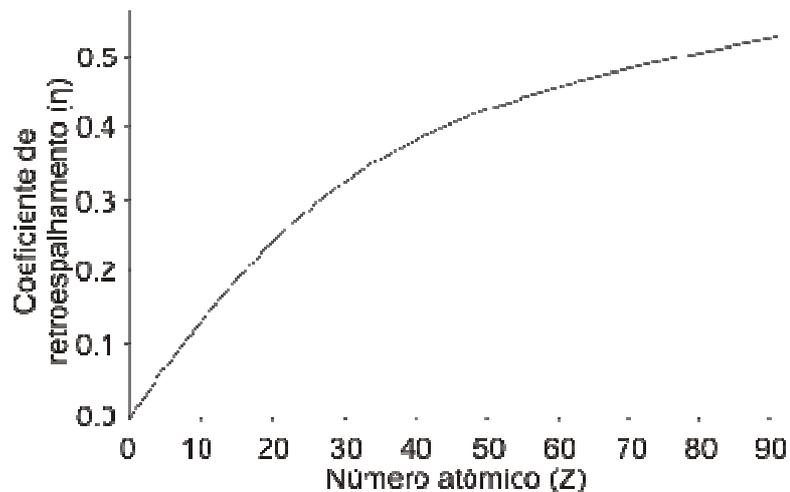


Figura 25: Aumento do coeficiente de retroespalhamento com o aumento do número atômico. Fonte: Reed, 1996.

As análises da composição do líquido gerado no experimento serão realizadas em EDS (*Energy dispersive system* – sistema de energia dispersiva). Este sistema faz a identificação dos elementos presentes na amostra pela emissão de um espectro de linhas característico de cada elemento presente devido a sua interação com o feixe de elétrons (figura 26). Por meio da intensidade de cada pico, podem-se

obter as quantidades de cada elemento na amostra. Tendo-se, portanto, uma análise qualitativa e semiquantitativa da amostra.



Figura 26: Espectro gerado a partir de bombardeamento com feixe de elétrons, onde é emitido um espectro contínuo, devido a desaceleração dos elétrons, e outro em linhas, que é característico de cada elemento. Fonte: Reed, 1996.

3.4 CÁLCULO DE NORMA

Os pontos, tanto das composições iniciais quanto da composição do líquido gerado no experimento, foram plotados no diagrama a partir de um cálculo de norma, que normaliza a composição do líquido aos componentes Lc-Ne-Di dos vértices do diagrama, em % em mol.

4 RESULTADOS

4.1 MATERIAL INICIAL

4.1.1 Vidros de composição leucita, nefelina e diopsídio

A composição inicial de cada experimento foi obtida a partir da mistura de vidros e composição leucita, nefelina e diopsídio. Para se obter esses vidros, misturas estequiométricas de carbonatos de sódio, potássio, magnésio e cálcio, e óxidos e sílica e alumínio foram realizadas e fundidas em temperaturas de 1500°C (diopsídio), 1600°C (nefelina) e 1700°C (leucita).

As figuras 27, 28 e 29 mostram os resultados das análises de difração de raios X (DRX) das misturas de óxidos e carbonatos iniciais utilizadas para fabricar os vidros de composição Leucita, Nefelina e Diopsídio. Nestas figuras, as misturas de óxidos antes da fusão estão representadas pelas linhas pretas, onde se observam os picos relacionados aos carbonatos de cálcio, potássio, sódio e magnésio, e os óxidos de sílica e alumínio. A linha vermelha em todas estas figuras foi obtida a partir de DRX das misturas de composição mineral após a fusão, e indicam que houve a amorfização, em todas essas composições.

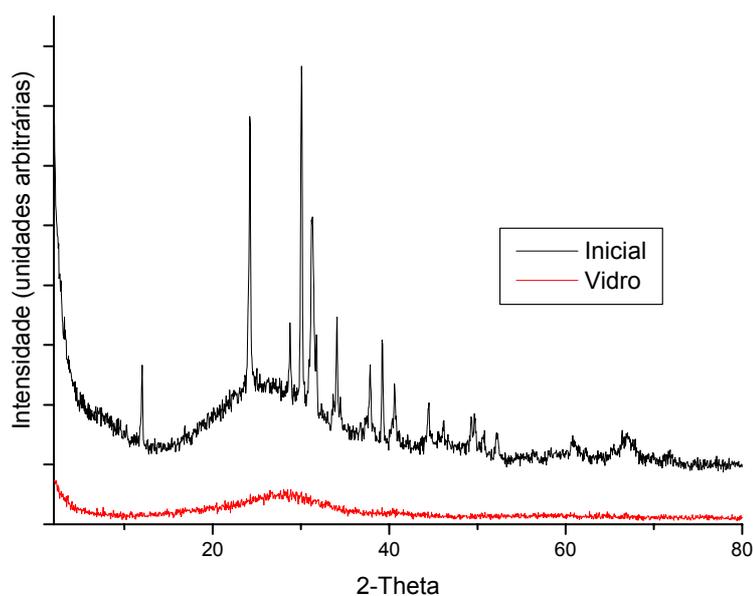


Figura 27: Difratograma da mistura inicial e vidro da composição de leucita.

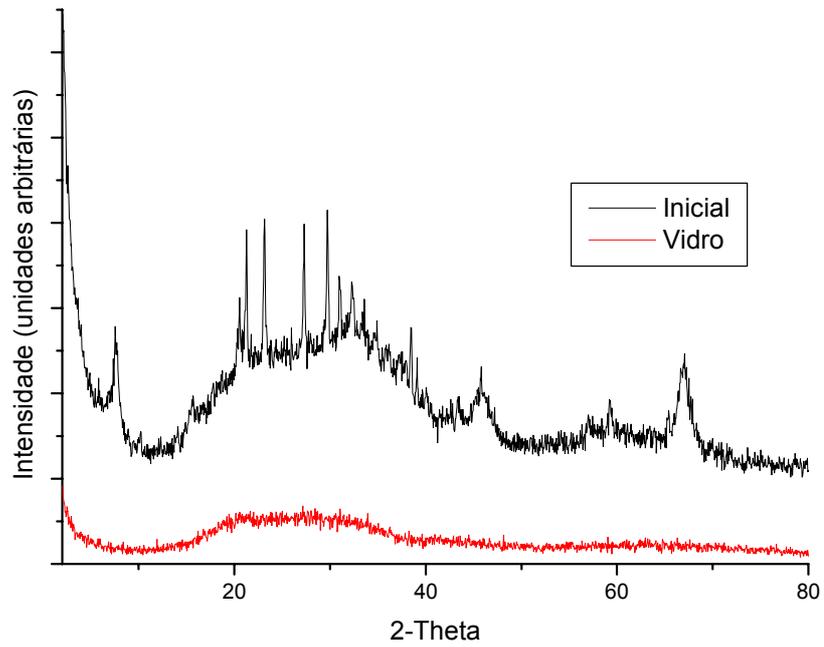


Figura 28: Difratograma da mistura inicial e vidro da composição de nefelina.

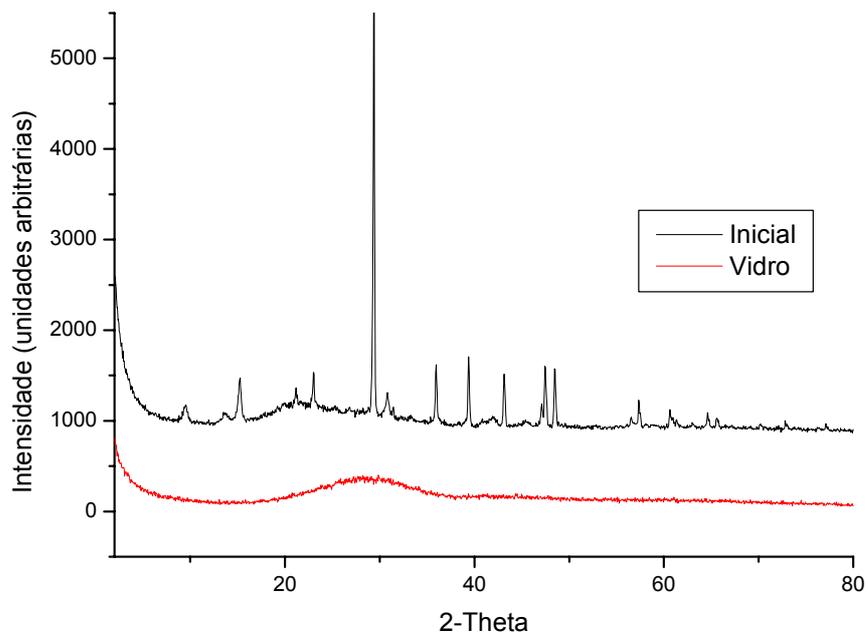


Figura 29: Difratograma da mistura inicial e vidro da composição de diopsídio.

Para verificar se houve mudanças composicionais do vidro desde a sua preparação até a fusão, análises em EDS foram realizadas no material após a fusão. A tabela 2 mostra as análises semiquantitativas realizadas em MEV-EDS dos vidros. A partir desses dados verifica-se que a Leucita tem razões K/Al de 1,11; Si/K de 1,67 e Si/Al de 1,86 (K:Al:Si = 1:1:2) ; mostrando que a sua estequiometria se manteve após o processo de preparação e fusão, porém com algum decréscimo de Si no material. O vidro de Nefelina, com razões Na/Al de 0,61; Si/Al de 1,91 e Si/Na de 1,17; teve perda de Na durante o processo de preparação do vidro, provavelmente, devido a alta temperatura utilizada na fusão (1700°C). E o vidro com a composição de diopsídio mostra uma quantidade significativa de alumínio devido à contaminação de Alumina (Al₂O₃) proveniente do cadinho durante a fusão do material. Suas razões de Ca/Mg de 1,59; Si/Ca de 1,52 e Si/Mg de 2,41; evidenciam um empobrecimento de Mg no preparo do vidro.

%peso	Lc	Ne	Di
SiO ₂	48,84	49,97	46,85
Al ₂ O ₃	22,98	36,36	11,07
MgO	5,03	0,02	12,74
CaO	0,37	0,09	28,73
K ₂ O	22,85	0,03	0,04
Na ₂ O	0,63	13,54	0,57

Tabela 2: Análise semiquantitativa dos vidros.

4.1.2 Composições iniciais

Para verificar a real composição das amostras preparadas pelas misturas dos vidros de composição mineral que foram submetidas às condições de pressão e de temperatura deste trabalho, foram realizadas análises semiquantitativas em MEV-EDS das 4 composições iniciais dos experimentos. Essas análises estão expressas na tabela 3 e foram realizadas selecionando-se grandes áreas de análise dos experimentos processados e utilizando-se a média aritmética das análises. Essas

composições foram normalizadas para os componentes Lc-Ne-Di (vértices do diagrama) em % em mol (%mol) conforme a tabela 4 a partir das quantidades em mol expressas na tabela 3. A figura 30 mostra onde essas composições iniciais estão dispostas no diagrama de fase em questão.

%peso	Experimentos			
	1	2	3	4
SiO ₂	50,42	49,08	50,11	52,57
Al ₂ O ₃	22,73	14,60	20,90	31,72
MgO	3,08	8,20	3,82	0,63
CaO	5,37	21,29	6,64	3,80
K ₂ O	15,89	3,17	17,29	3,25
Na ₂ O	2,52	3,64	1,26	8,03
mol	1	2	3	4
SiO ₂	0,84	0,82	0,83	0,88
Al ₂ O ₃	0,22	0,14	0,21	0,31
MgO	0,08	0,20	0,09	0,02
CaO	0,10	0,38	0,12	0,68
K ₂ O	0,17	0,03	0,18	0,03
Na ₂ O	0,04	0,06	0,02	0,13

Tabela 3: Análises semiquantitativas das composições iniciais dos experimentos.

	Lc	Ne	Di
1	72,76	8,73	18,50
2	16,16	14,05	69,79
3	74,38	4,10	21,52
4	28,80	53,85	17,34

Tabela 4: Composições iniciais dos experimentos normalizadas para os membros finais do diagrama Lc-Ne-Di.

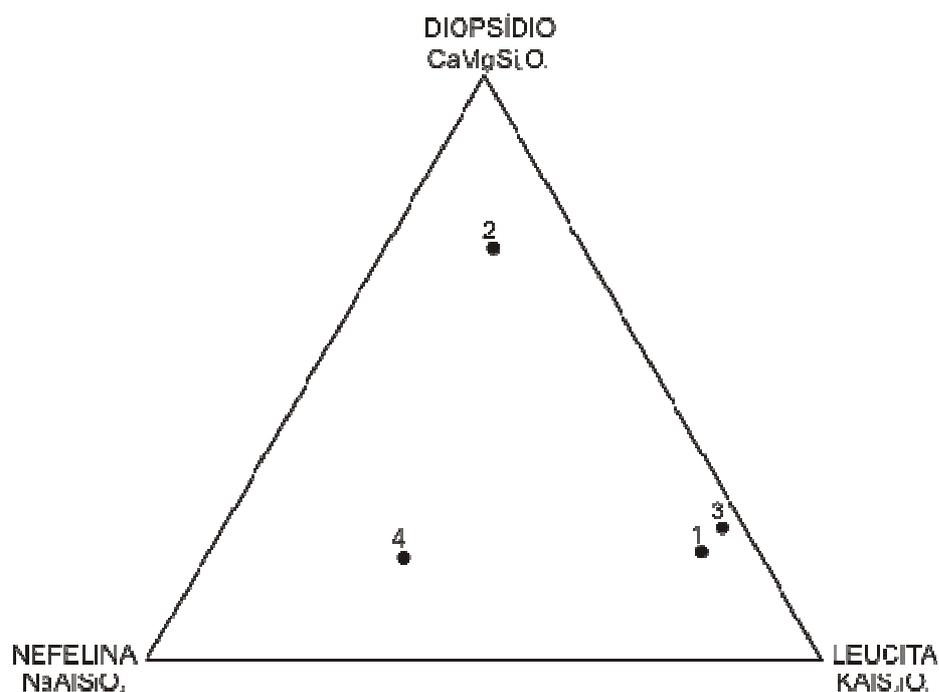


Figura 30: Composições iniciais dos experimentos dispostos no diagrama Lc-Ne-Di.

4.3 EXPERIMENTOS SOB ALTAS PRESSÕES

Os experimentos realizados, as condições de temperatura e pressão e as fases estáveis em cada um deles estão compiladas na tabela 5. As fases cristalinas estáveis nos experimentos realizados incluem kalsilita (Ks), feldspato alcalino (Kf), nefelina (Ne) e clinopiroxênio (Cpx). As análises feitas em MEV-EDS dessas fases estão expressas nas tabelas 7, 8 e 9. A análise realizada nos cristais de Kf foram descartadas, pois as quantidades dos elementos não condizem com o conteúdo esperado para este mineral. A sua identificação se deu apenas pela difração de Raios X.

Nº	Composição	P (GPa)	T (°C)	Produtos	Líquido
1	$\text{Lc}_{73}\text{Ne}_9\text{Di}_{18}$	4.0	1400	Ks + cpx + líq	$\text{Lc}_{86}\text{Ne}_{11}\text{Di}_3$
2	$\text{Lc}_{16}\text{Ne}_{14}\text{Di}_{70}$	4.0	1300	Ks + cpx + líq	$\text{Lc}_{68}\text{Ne}_{30}\text{Di}_2$
3	$\text{Lc}_{74}\text{Ne}_4\text{Di}_{22}$	4.0	1200	Ks + cpx + Kf + líq	$\text{Lc}_{88}\text{Ne}_4\text{Di}_8$
4	$\text{Lc}_{29}\text{Ne}_{54}\text{Di}_{17}$	4.0	1400	Ne + cpx + líq	$\text{Lc}_{42}\text{Ne}_{56}\text{Di}_2$

Tabela 5: Experimentos realizados e seus produtos.

No experimento 1, houve a cristalização de Cpx e Ks (figuras 31) em equilíbrio com um líquido. Os cristais de Ks são euédricos e os de Cpx ocorrem como aglomerados de pequenos cristais prismáticos (figura 32). O Cpx ocorre como solução sólida tendo a entrada de K, Na e Al em sua estrutura, com um conteúdo de 0.48% de K_2O .

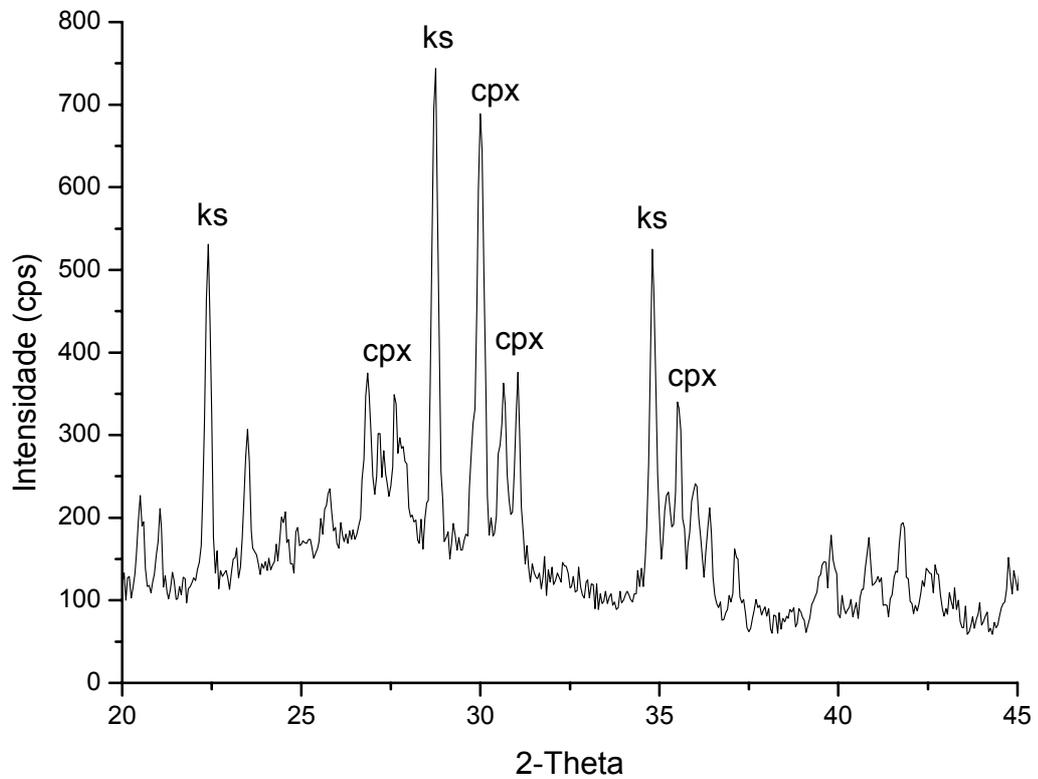


Figura 31: Difratograma do experimento 1.

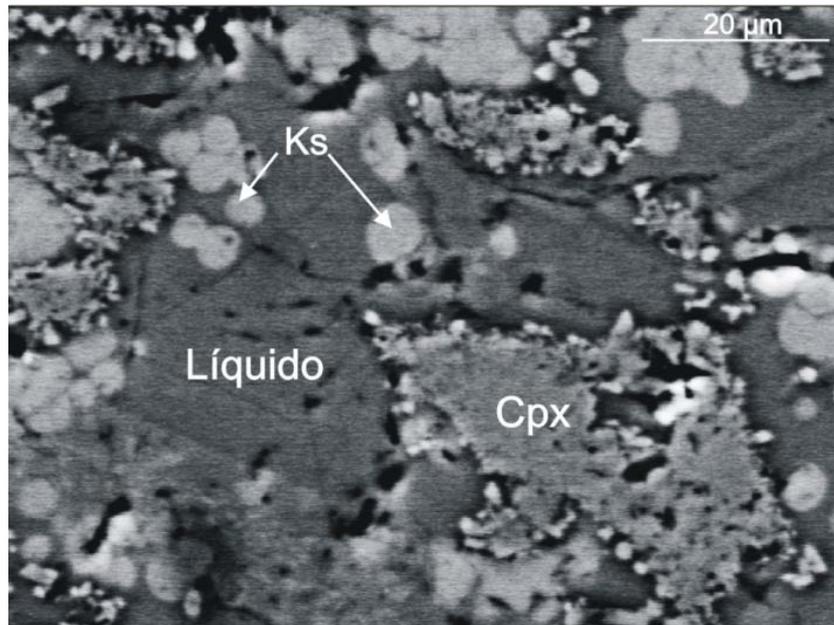


Figura 32: Imagem em BSE do experimento 1.

As mesmas fases, Cpx e Ks, ocorrem no experimento 2 (figuras 33 e 34) em equilíbrio com um líquido, com um conteúdo de K_2O no Cpx de 0.05 %peso.

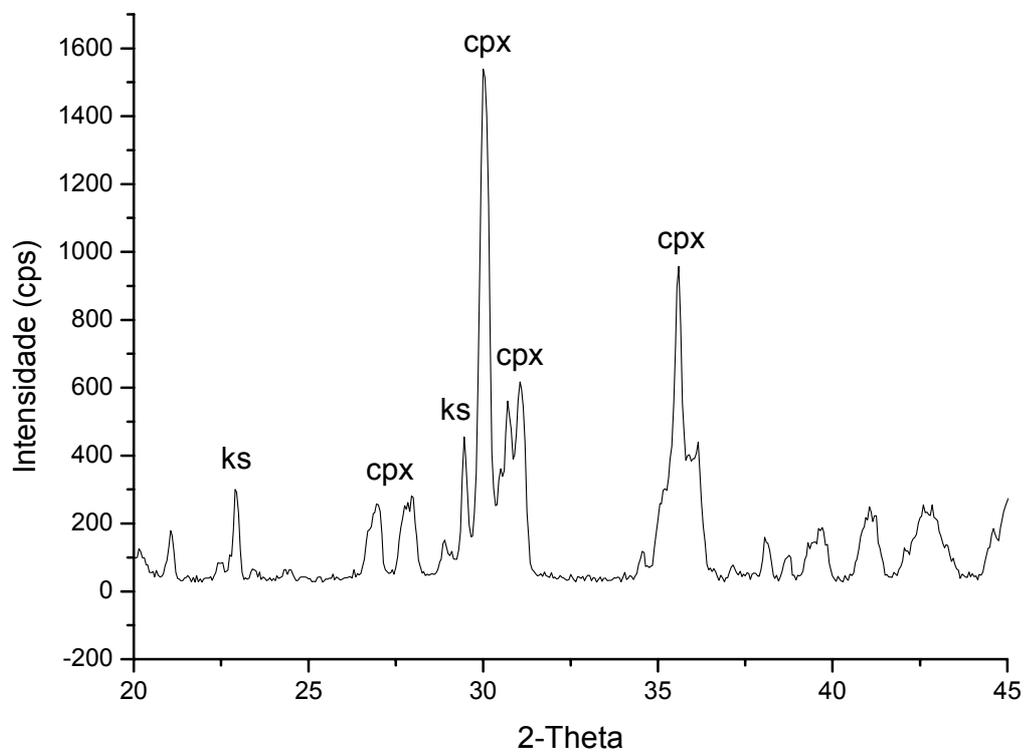


Figura 33: Difractograma do experimento 2.

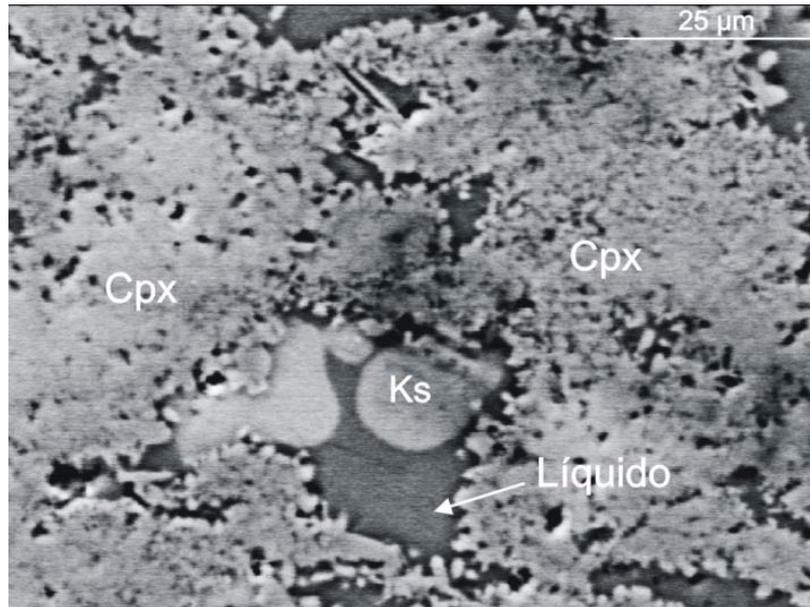


Figura 34: Imagem em BSE do experimento 2.

No experimento 3, as fases cristalizadas foram Cpx, Kf e Ks (figura 35). Os cristais de Cpx e Ks ocorrem com a mesma forma dos experimentos 1 e 2, e os de Kf ocorrem com hábito prismático (figura 36). O conteúdo de K_2O no Cpx é de 0.65 %peso.

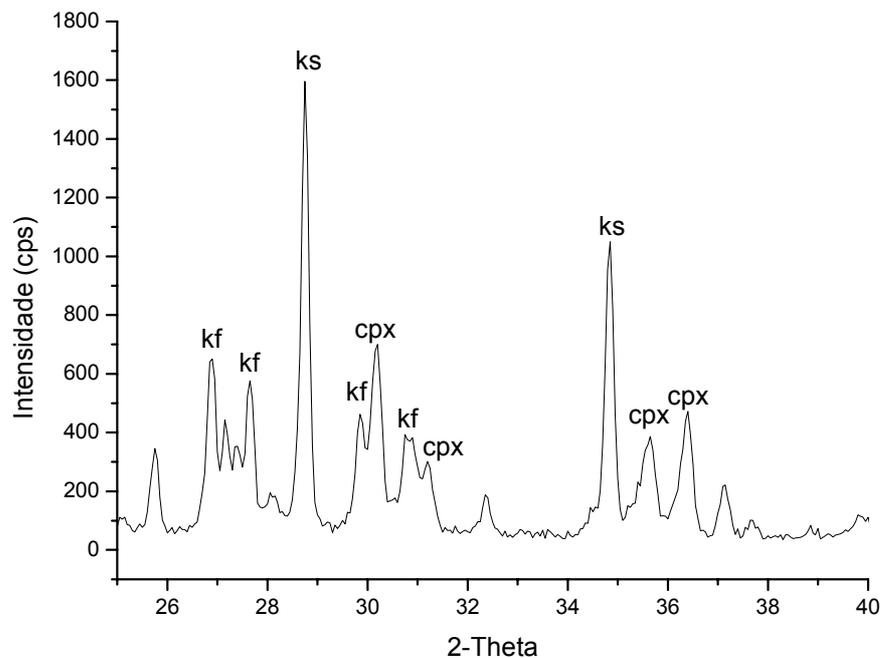


Figura 35: Difratoograma do experimento 3.

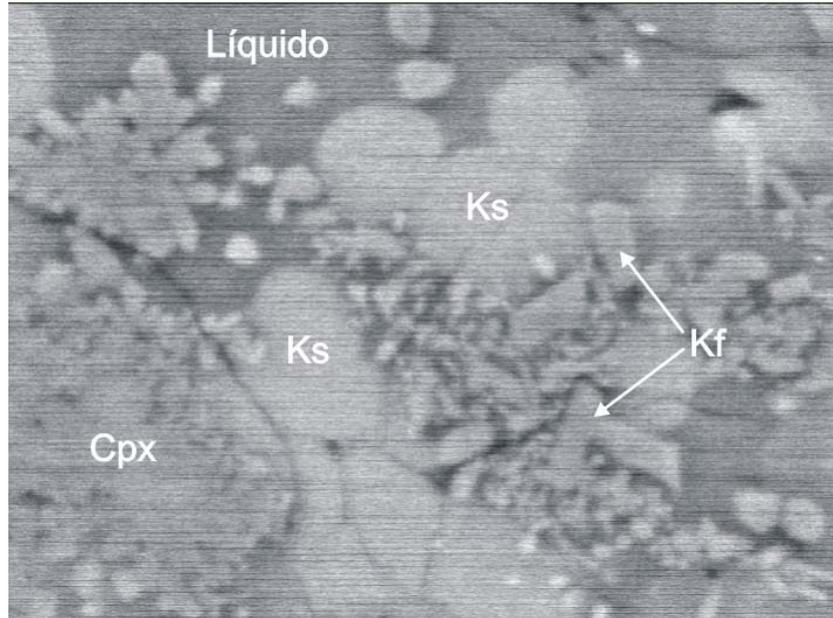


Figura 36: Imagem em BSE do experimento 3.

No experimento 4, houve cristalização de Ne e Cpx em equilíbrio um com o líquido (figura 37). A nefelina ocorre como pequenos minerais prismáticos muito dispersos, e o Cpx, em maior quantidade, prismáticos (figura 38). As análises revelam 2,02 % peso de K_2O em sua estrutura.

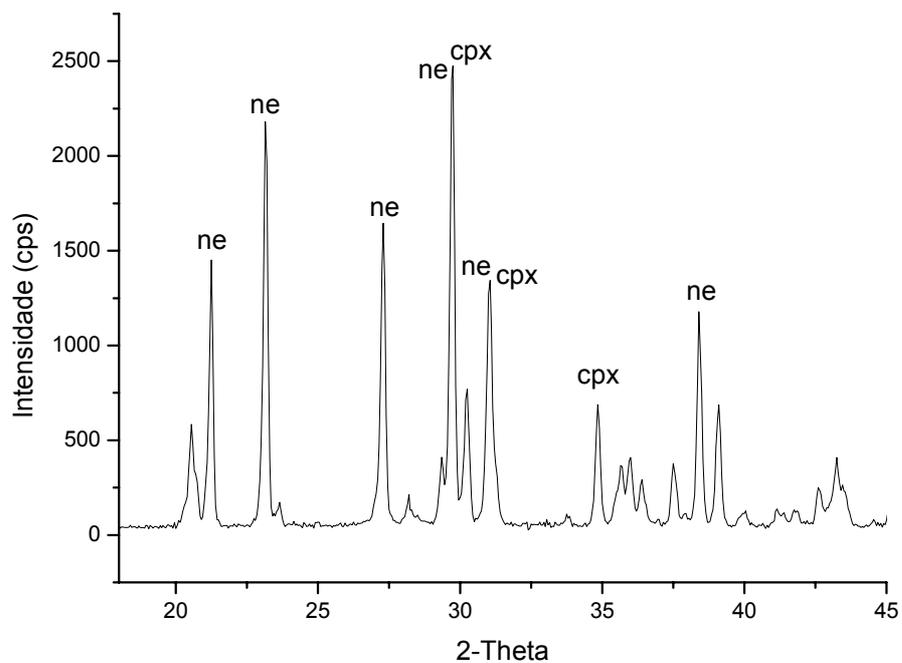


Figura 37: Difratoograma do experimento 4.

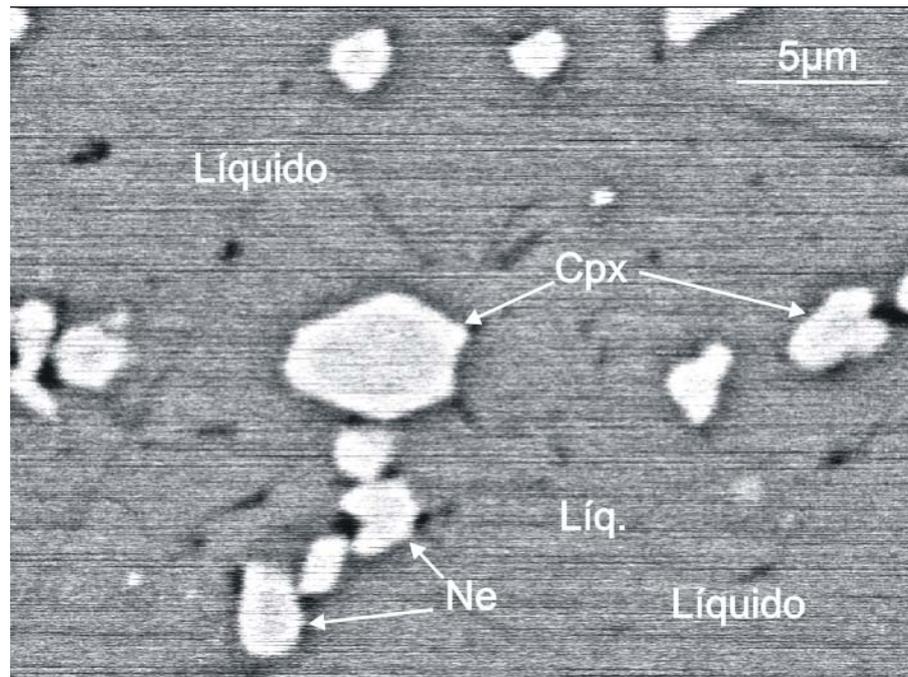


Figura 38: Imagem em BSE do experimento 4.

%peso	Experimentos			
	1	2	3	4
SiO ₂	51,37	51,85	51,15	52,29
Al ₂ O ₃	8,61	7,00	13,35	23,02
MgO	10,89	11,12	9,50	5,14
CaO	26,89	28,05	23,03	11,56
K ₂ O	0,48	0,05	0,66	2,02
Na ₂ O	1,78	1,94	2,41	5,98

Tabela 6: Média das análises semiquantitativas dos cristais de Cpx dos experimentos realizados.

%peso	Experimentos		
	1	2	3
SiO ₂	39,12	39,45	36,58
Al ₂ O ₃	28,95	29,36	29,19
MgO	0,40	0,27	3,95
CaO	0,66	0,92	0,74
K ₂ O	29,26	27,05	28,44
Na ₂ O	1,62	2,96	1,09

Tabela 7: Média das análises semiquantitativas dos cristais de Ks dos experimentos realizados.

%peso	Experimento
	4
SiO ₂	51,53
Al ₂ O ₃	32,94
MgO	0,52
CaO	2,21
K ₂ O	3,73
Na ₂ O	9,08

Tabela 8: Média das análises semiquantitativas dos cristais de Ne dos experimentos realizados.

%peso	Experimentos			
	1	2	3	4
SiO ₂	55,37	44,53	54,07	48,10
Al ₂ O ₃	22,25	31,03	22,60	34,87
MgO	0,25	0,00	2,27	0,02
CaO	0,96	1,00	0,77	0,55
K ₂ O	18,12	14,69	19,00	5,98
Na ₂ O	3,04	8,76	1,30	10,49
mol	1	2	3	4
SiO ₂	0,92	0,74	0,90	0,80
Al ₂ O ₃	0,21	0,30	0,22	0,34
MgO	0,01	0,00	0,06	0,001
CaO	0,02	0,02	0,01	0,01
K ₂ O	0,19	0,16	0,20	0,17
Na ₂ O	0,05	0,14	0,02	0,06

Tabela 9: Análise semiquantitativa dos líquidos dos experimentos realizados.

	Lc	Ne	Di
1	86,15	10,42	3,43
2	66,30	29,92	3,78
3	87,85	4,55	7,60
4	42,23	56,06	1,71

Tabela 10: Média da composição dos líquidos para cada experimento normalizados para os membros finais do diagrama Lc, Ne e Di.

A figura 39 mostra o diagrama obtido a partir dos dados experimentais deste estudo. Algumas aferições foram feitas devido a falta de dados no diagrama, como a posição do eutético Ne-Cpx-Ks, a linha cotética Cpx-Ne e a posição do campo do Kf.

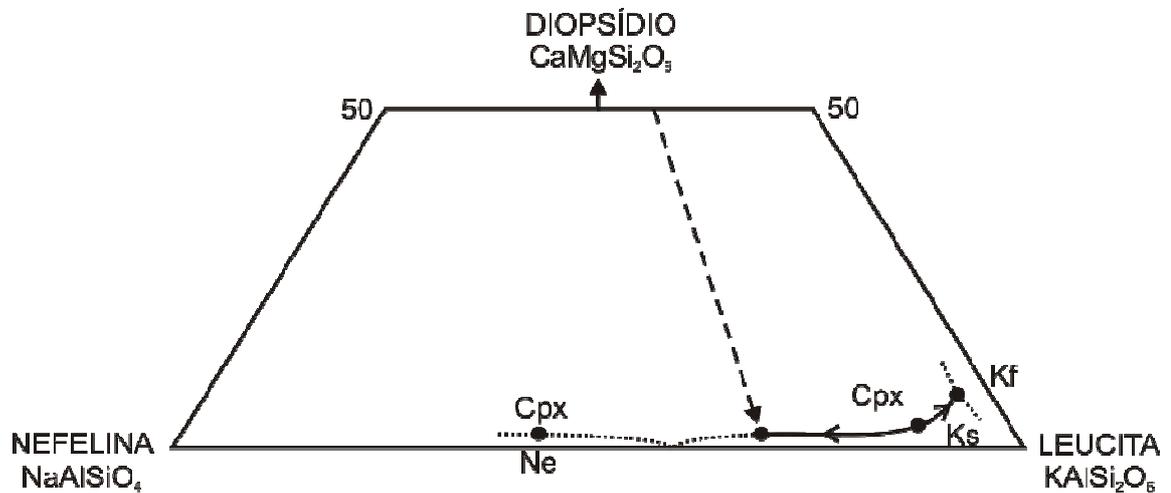


Figura 39: Diagrama Lc – Ne – Di a 4 GPa. A linha tracejada indica a trajetória do líquido da composição inicial até o ponto. As setas nas linhas cotéticas do diagramas indicam as direções de menor temperatura. As linhas pontilhadas indicam suas prováveis posições dos cotéticos.

5. DISCUSSÕES

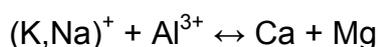
As condições em todos os experimentos realizados neste estudo tiveram um tempo de duração eficiente, pois as fases obtidas foram euédricas e houve a homogeneização da composição dos líquidos e das fases presentes em cada experimento.

A estabilidade dos minerais observados em nossos experimentos é consistente com a literatura, que demonstra que a nefelina é estável até 4 GPa a 950°C. (Akoagiet al., 2002); a sanidina é estável até 6.5 GPa a 1000°C (conforme quadro 1), a kalsilita é estável até 17 GPa a 1000°C (Liu, 1978), e o cpx é estável até 15 GPa. (Harlow, 1997).

Em trabalhos anteriores, a maior quantidade de K₂O encontrada em Cpx em rochas naturais foi de aproximadamente 2 %peso de K₂O e em experimentos, de 5.75 %peso. (Savonof et al., 2003).

O maior conteúdo de K₂O no Cpx dos experimentos realizados neste trabalho foi na ausência de fases potássicas, quando houve a cristalização de Cpx + Ne em equilíbrio com um Líquido. O conteúdo de K₂O encontrado foi de 2,02 %peso. Este fato é consistente com os experimentos de Konzett e Fei (2000), e Harlow (2002), onde a existência de fases potássicas reduz o conteúdo de K no Cpx.

O conteúdo de K₂O no Cpx pode ainda se relacionar com a quantidade de Na₂O na sua estrutura, e, conseqüentemente, com a de Al₂O₃. (Harlow, 1997). Quanto maior a quantidade de Na₂O, maior a quantidade de K₂O no cpx. O Cpx possui dois sítios octaédricos, o M1 e o M2. No sítio M1 ocorre a entrada do Mg²⁺ e no sítio M2, do Ca²⁺. A entrada de Na e K na estrutura do cpx se faz pela substituição do Ca. A compensação de cargas ocorre no sítio M1, com a entrada de Al³⁺ (substituindo o Mg²⁺) segundo a equação abaixo:



Para observar o efeito do Al e do Na na quantidade de K, foi utilizada uma relação com o coeficiente de partição (kd) do K no cpx. O Kd foi calculado a partir das quantidades de K em %peso do cpx e do líquido. Os menores valores de KD

variaram entre 0,0034 e 0,035 e o maior valor foi de 0,34. As figuras 40 e 41 expressa a relação do kd com Na₂O e Al₂O₃, respectivamente, dos experimentos realizados. Os menores valores de kd estão relacionados aos menores teores de Na₂O e Al₂O₃ dos cpx. O maior valor de kd está relacionado com o maior teor de Na₂O e Al₂O₃ e também com a ausência de fase potássica na paragênese encontrada no experimento. Esse valor de kd mostra que mesmo em uma fusão parcial, gerando líquidos de composições ricas em álcalis, o potássio ainda permanece na estrutura do Cpx.

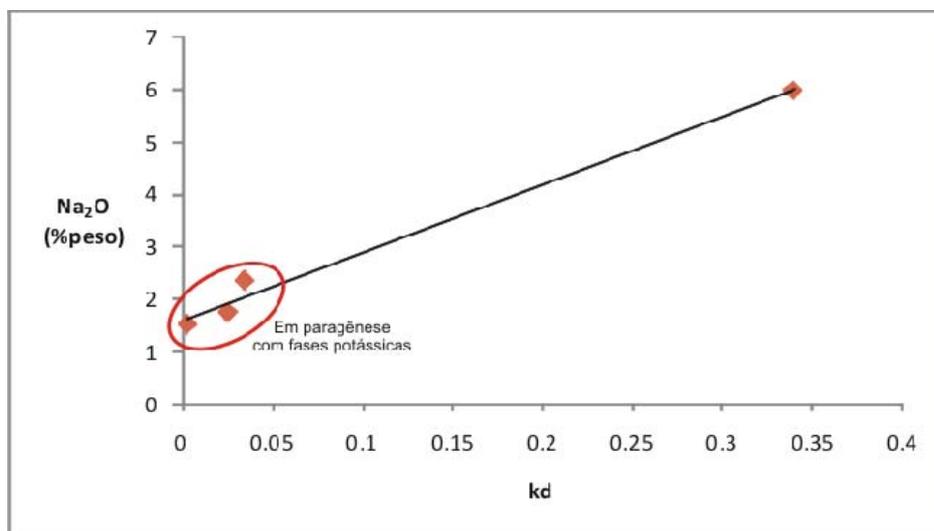


Figura 40: Relação do conteúdo de Na₂O com o coeficiente de partição do K no Cpx deste estudo.

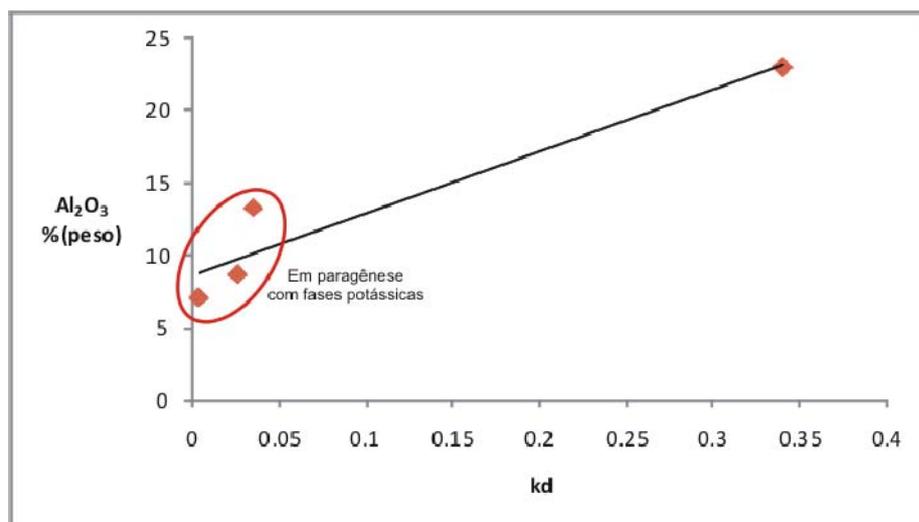


Figura 41: Relação do conteúdo de Al₂O₃ com o coeficiente de partição do K no Cpx deste estudo.

A formação do campo do feldspato alcalino no diagrama, comparando este resultado com um diagrama hipotético ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6\text{--KAlSi}_2\text{O}_6$) de Perchuk et al. (2002), pode ser resultante de uma reação peritética (quebra) de um Cpx rico em potássio (KCpx). Tendo-se então a formação de minerais ricos em K a partir da quantidade K contida no Cpx. Esse modelo, entretanto, requer a presença de um sistema ultrapotássico no manto. Algumas ocorrências naturais evidenciam esse provável sistema ultrapotássico por meio de inclusões de KCpx em diamantes em rochas pobres em K. (Perchuk et al., 2002). Estas ocorrências podem ser explicadas apenas pela cristalização deste mineral na presença de um líquido silicático rico em K.

O conteúdo de potássio encontrado nos experimentos poderia, com o aumento da pressão e quebra de sua estrutura (Kcpx é estável até 15 GPa (Harlow 1997)), fornecer potássio para a formação da hollandita (polimorfo de alta pressão da sanidina) e uma retenção deste elemento em um reservatório no manto inferior. Estudos em pressões mais elevadas deste diagrama (pressão que ocorre o início do aparecimento da hollandita é de 9 GPa) ainda são necessários para verificar o que acontece com as fases presentes e a sua relação no diagrama, uma vez que, a 4 GPa, já se consegue estabilizar feldspato potássico (provável peritético do sistema).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia de altas pressões utilizada neste estudo mostrou-se eficiente, tanto na preparação do material inicial, quanto nos experimentos, onde foram obtidas fases bem cristalizadas e líquidos com composições homogêneas.

Os resultados obtidos foram concisos com a bibliografia quanto a estabilidade das fases e quanto a química mineral obtida. A grande limitação deste trabalho foi na obtenção somente de análises semiquantitativas, necessitando ainda de análises em microsonda eletrônica para uma melhor interpretação.

A construção do diagrama possibilitou a obtenção de informações a respeito da estabilidade dos minerais em altas pressões, bem como as quantidades de K em cada uma dessas fases.

Os dados obtidos evidenciam a possibilidade de quantidades significativas de potássio no manto, podendo ser este o responsável por parte do calor gerado no interior da Terra.

REFERÊNCIAS

- Arévalo Junior, R., Mcdounogh, W. F. & Luong, M. (2009). The K/U ratio of the silicate Earth: Insights into mantle composition, structure and thermal evolution. *Earth And Planetary Science Letters*, 278: 361-369.
- Akaogi, M., Tanaka, A., Kobayashi, M., Fukushima, N. & Suzuki, T. (2002). High-pressure transformations in NaAlSiO₄ and thermodynamic properties of jadeite, nepheline, and calcium ferrite-type phase. *Physics of the Earth And Planetary Interiors*, 130: 49-58.
- Conceição, R. V. & Green, D. H. (2000). Behavior of the cotectic curve En-Ol in the system leucite-olivine-quartz under dry conditions to 2.0 GPa. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11 (1): 1-19.
- Conceição, R. V. & Green, D. H. (2004). Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite+pargasite lherzolite. *Lithos*, 72: 209-229.
- Corgne, A., Keshav, S., Fei, Y. & McDonough, W. F. (2007). How much potassium is in the earth core? New insights for partitioning experiments. *Earth And Planetary Science Letters*, 256: 567-576.
- Cullity, B. D. (2001). *Elements of x-ray diffraction*. 3rd ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall.
- Gupta, Alok K. & Lidiak, Edward G. (1973). The System Diopside-Nepheline-Leucite. *Contributions To Mineralogy And Petrology*, 41: 231-239.
- Gupta, A. K., Chattopadhyay, S., Chattopadhyay, B. & Makoto, A. (2006). Experimental study of the system diopside–nepheline–sanidine at 0.1, 1 and 2 GPa [P(H₂O)=P(Total)]: Its significance in the genesis of alkali-rich basic and ultrabasic rocks. *Lithos*, 86: 91-109.
- Harlow, G. E. (1997). K in clinopyroxene at high pressure and temperature: An experimental study. *American Mineralogist*, 82:259-269
- Harlow, G. E. (2002). Diopside + F-rich phlogopite at high P and T: Systematics, crystal chemistry and the stability of KMgF₃, clinohumite and chondrodite. *Geological Materials*, 3(4): 1-23.
- Harlow, G. E. & Davies, R. (2004). Status Report on stability of K-rich phases at mantle condition. *Lithos*, 77: 647-653.
- Hirao, N., Ohtani, E., Kondo, T., Sakai, T. & Kikegawa, T. (2008). Hollandite II phase in KAISi₃O₈ as a potential host mineral of potassium in the Earth's lower mantle. *Physics of the Earth And Planetary Interiors*, 166: 97-104.
- Hofmann, A. W. (1988). Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90: 297-314

- Hofmann, A.W. Jochum, M., Seufert, M. & White, W. M. (1986). Nb and Pb in oceanic basalts – new constraints on mantle evolution. *Earth And Planetary Science Letters*, 79: 33-45.
- Konzett, J. & Fei, Y. (2000). Transport and Storage of Potassium in the Earth's Upper Mantle and Transition Zone: an Experimental Study to 23 GPa in Simplified and Natural Bulk Compositions. *Journal of Petrology*, 41: 583-603.
- Liu, L. (1978). High-pressure phase transitions of kalsilite and related potassium bearing aluminosilicates. *Geochemical Journal*, 12: 275-277.
- Liu, L. (1987). High-pressure phase transitions of potassium aluminosilicates with an emphasis on leucite. *Contributions To Mineralogy And Petrology*, 95:1-3.
- López Villanueva, A. E. (2004). Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões. Porto Alegre, 78f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Ciências dos Materiais, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Nag, K., Arima, M. & Gupta, A. K. (2007). Experimental study of the joins forsterite–diopside–leucite– and forsterite–leucite–åkermanite up to 2.3 GPa [P(H₂O)=P(Total)] and variable temperatures: Its petrological significance. *Lithos*, 98: 177-194.
- Newsom, H. E., White, W. M., Jochum, K. P. & Hofmann, A.W. (1986). Siderophile and chalcophile element abundances in oceanic basalts, Pb-isotope evolution and growth of the Earth's core. *Earth And Planetary Science Letters*, 80: 299-313.
- Ohtani, E. (1985). The primordial terrestrial magma ocean and its implication for stratification of the mantle. *Physics of the Earth And Planetary Interiors*, 38: 70–80.
- Perchuk, L. L., Safonov, O. G., Yapaskurt, O. V. & Barton Jr., J. M. (2002). Crystal-melt equilibria involving potassium-bearing clinopyroxene as indicator of mantle-derived ultrahigh-potassic liquids: an analytical review. *Lithos*, 60: 89-111.
- Reed, S. J. B. (1996). Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge, Gb: Cambridge University Press
- Safonov, O. G., Litvin Y. A, Perchuk, L. L. & Bindi, L. (2003). Phase relations of potassium-bearing clinopyroxene in the system CaMgSi₂O₆-KAlSi₂O₆ at 7 GPa. . *Contributions To Mineralogy And Petrology*, 146: 120-133.
- Sood, M. K. (1981). Modern igneous petrology. New York: John Wiley
- Stachel, T., Harris, J. W., Brey, G. P. & Joswig, W. (2000) Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusions parageneses. *Contributions To Mineralogy And Petrology*, 140: 16-27.