UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005298

SÍNTESE DE LEUCITA, SANIDINA E VIDRO SANIDÍNICO,
A 930-1030°C E 2kb: COEFICIENTES DE PARTIÇÃO
DE Rb, Ca, Sr e Ba ENTRE ESSAS FASES E SOLUÇÃO
HIDROTHERMAL DE KCl. APLICAÇÕES GEOLÓGICAS.

Ana Helena Pacheco Moreira

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Valarelli

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome
Presidente:	<u>Dr. José V. Valarelli</u>
Examinadores:	<u>Dr. M.C.H. de Figueiredo</u>
	<u>Dr. François Delbove</u>
	<u>Dra. M.A.F. Candia</u>
	<u>Dr. R.A. Schultz-Guttler</u>

ass.

São Paulo
1988

"On vous a dit aussi que la vie est obscurité, et dans votre fatigue vous répétez ce que disent les las.

Et je vous dis que la vie est réellement obscurité sauf là où il y a élan,

Et tout élan est aveugle sauf là où il y a savoir,

Et tout savoir est vain sauf là où il y a travail,

Et tout travail est vide sauf là où il y a amour;

Et lorsque vous travaillez avec amour vous vous liez à vous-même, et l'un à l'autre, et à Dieu."

Khalil Gibran

À Giana, filhinha da razão e do porque, que soube corajosamente suportar ausências e a presença mal distribuída, durante as várias etapas de realização desse trabalho.

Aos meus pais e à minha família, pelo
sacrifício da ausência imposta, para
a realização de um ideal.

"In Memoriam"

Ao meu irmão e amigo

Uma tese de doutorado, dificilmente é fruto de idéia isolada ou conquista individual, sendo, em geral, decorrência de uma linha de pesquisas, somatória de esforços e de múltiplas colaborações. Como consequência, desejamos registrar nesta página nossa homenagem e a nossa gratidão:

Ao Professor Doutor José Vicente Valarelli, pela orientação científica e pelos preciosos conselhos, e dedicação que tornaram esse trabalho uma realidade.

Ao Doutor François Delbove, a quem devemos todo apoio e incansável colaboração técnica-científica, durante a realização dos trabalhos experimentais no "Centre de Recherche sur la synthèse et chimie des minéraux" do CNRS de Orléans, França.

Ao Professor Doutor Rainer A. Schultz-Güttler, pelos valiosos auxílios e sugestões durante a execução deste estudo.

Ao Professor Luiz Fernando de Carvalho, a quem direta e indiretamente devemos nossa iniciação à Geoquímica e Mineralogia Experimental. Mestre, amigo e incentivador, cujo apoio, nos momentos difíceis, não pode ser esquecido.

"O amor ensina a não ficar do lado bom de uma briga podre. Ensina a encontrar a briga boa: a briga pela construção de uma nova ordem de integração entre subjetivo e objetivo, ciência e fé, oriente e ocidente, política e existência, justiça e liberdade, na qual há mais arte e menos competição, mais vida e menos morte.

Uma pessoa preparada para o amor é muito mais perigosa para qualquer status quo repressivo do que uma pessoa preparada para o ódio, a guerra ou o combate. Esta é mais fácil combater.

Amar é transformar a intenção em gesto moral, ou seja, em ato que possa ser universalizado sem dano, perda ou sofrimento."

Artur da Távola

AGRADECIMENTOS

É com prazer que agradecemos a todos que nos ajudaram a realizar esse trabalho.

Ao Doutor Z.Johan, diretor do "Centre de Recherche sur la synthèse et chimie des minéraux" do CNRS - Orléans, França, por nos acolher naquele centro de pesquisa durante a realização dos trabalhos experimentais.

A UFF-USP que através do convênio firmado nos deram a oportunidade de continuar realizando esses trabalhos.

Ao Departamento de Química Analítica da UFF por nos ter permitido permanecer no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo de abril de 1985 a abril de 1988.

À CAPES pelo aporte financeiro.

Ao Professor Joaquim Cardoso Lemos da UFF, expressei todo o meu reconhecimento, pelos seus conselhos e atuações precisas e encorajadoras em todas as circunstâncias.

À Claudete Salinas pelos excelentes trabalhos datilográficos e pelas correções dos erros de português que nos escaparam.

Ao Rodrigo Juan Machaca Vascon por todos os desenhos realizados nessa tese e pela gentileza com que sempre fomos atendidos.

As secretárias do Departamento de Mineralogia e Petrologia e da Pós-Graduação pelo pronto e delicado atendimento durante a nossa permanência no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Aos amigos e, em particular, o Professor Paulo Rodrigues Mathias, a Professora Maria Lúcia Nossar Simões de Dalgo e os do CRSCM-CNRS-Orléans, França, que de forma direta e indireta participaram ou contribuíram nesse trabalho.

Í N D I C E

-i-

Pg.

RESUMO	xvii
ABSTRACT	xix
1. INTRODUÇÃO	1
2. METODOLOGIA	4
2.1. Generalidades	4
2.2. Método Experimental	5
2.2.1. Princípio do método	6
2.2.2. Condições e conduta experimental	7
2.3. Técnicas Analíticas	9
2.3.1. Análise sistemática e fracional: gravimétrica e volumétrica	9
2.3.1.1. Dosagem do estrôncio e do bário na solução	9
2.3.1.2. Dosagem do cálcio na solução	10
2.3.1.3. Dosagem do rubídio na solução	11
2.4. Análise Instrumental	11
2.4.1. Difractometria de Raios X	11
2.4.2. Métodos radioquímicos	12
2.4.3. Espectrometria de emissão e de absorção atômica ca	13
3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	14

3.1. Introdução	14
3.2. Comportamento dos Elementos Traços nas Fases Cris- talizadas e Fundidas em Equilíbrio com a Solução Hidrotermal	15
3.2.1. Comportamento do rubídio	15
3.2.1.1. Leucita a 1030°C	15
3.2.1.2. Leucita a 930°C	15
3.2.1.3. Sanidina a 930°C	15
3.2.1.4. Vidro a 1030°C	16
3.2.2. Comportamento do cálcio	16
3.2.2.1. Leucita a 1030°C	16
3.2.2.2. Leucita a 930°C	16
3.2.2.3. Sanidina a 930°C	17
3.2.2.4. Vidro a 1030°C	17
3.2.3. Comportamento do estrôncio	18
3.2.3.1. Leucita a 1030°C	18
3.2.3.2. Leucita a 930°C	18
3.2.3.3. Sanidina a 930°C	19
3.2.3.4. Vidro a 1030°C	19
3.2.4. Comportamento do bário	19
3.2.4.1. Leucita a 1030°C	19
3.2.4.2. Leucita a 930°C	20

	Pg.
3.2.4.3. Sanidina a 930°C	20
3.2.4.4. Vidro a 1030°C	20
3.3. Resumo dos Dados de Distribuição Obtidos, para os Elementos Alcalinos e Alcalino-Terrosos, durante esse Trabalho	21
3.3.1. Comportamento dos elementos traços Rb, Sr, Ba, Ca na fusão da sanidina	21
3.3.1.1. Coeficientes de distribuição medidos experimentalmente	21
3.3.1.2. Limites de idealidade	22
3.3.1.3. Coeficientes de distribuição calculados	23
3.3.1.4. Entalpias livre molar padrão. Interpretação dos dados e gráficos	23
4. TRATAMENTO TERMODINÂMICO	67
4.1. Considerações	67
4.2. Reações entre Feldspato (Feldspatóide) e uma Solução Contendo um Elemento Traço Alcalino	70
4.3. Reações entre Feldspato (Feldspatóide) e uma Solução Contendo um Elemento Traço Alcalino-Terroso	77
5. CRISTALOQUÍMICA	83
5.1. Controle Estrutural da Distribuição dos Alcalinos Traços nos Silicatos e Solução Hidrotermal	84
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	90

6.1. Troca de íons de mesma Valência	90
6.2. Trocas Iônicas entre um Elemento Alcalino (maior) e um Elemento Alcalino Terroso (traço)	94
6.3. Comportamento do Rubídio, Cálcio, Estrôncio e Bário durante a Cristalização de um Magma	99
6.4. Evolução das Relações Traço/K em Função do Grau de Cristalização de um Magma	101
6.5. Evolução das Relações entre Elementos Traços Duran- te a Cristalização Magmática	102
6.6. Evolução da Distribuição dos Elementos Traços, en- tre Cristal e Fusão ao Longo da Cristalização . . .	103
7. APLICAÇÃO GEOLÓGICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	121
7.1. Introdução	121
7.2. Aplicação dos Resultados	122
7.2.1. Complexo alcalino de Tanguá-RJ	122
7.2.2. Complexo de Itauna-RJ	129
8. CONCLUSÕES	132
9. BIBLIOGRAFIA	142

ÍNDICE DAS TABELAS

Pg.

TABELA I - Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de leucita (Rb, K) AlSi_2O_6 e soluções hidrotermais (Rb, K)Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.	28
TABELA II - Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de leucita (Rb,K) AlSi_2O_6 e soluções hidrotermais (Rb, K)Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.	29
TABELA III - Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de sanidina (Rb,K) AlSi_3O_8 e soluções hidrotermais (Rb,K)Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.	30
TABELA IV - Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre fusões sílico-sanidínicas (Rb,K) AlSi_3O_8 e soluções hidrotermais (Rb, K)Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar	31
TABELA V - Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de leucita (Ca, K) AlSi_2O_6 e soluções hidrotermais (Ca, K)Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.	32
TABELA VI - Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de leucita (Ca,K) AlSi_2O_6 e soluções hidrotermais (Ca, K)Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.	33
TABELA VII - Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de sanidina (Ca,K) AlSi_3O_8 e soluções hidrotermais (Ca,K)Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.	34

TABELA VIII	- Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre fusões sílico-sanidínicas (Ca,K) AlSi_3O_8 e soluções hidrotermais (Ca,K)Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar	35
TABELA IX	- Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de leucita (Sr, K) AlSi_2O_6 e soluções hidrotermais (Sr,K)Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.	36
TABELA X	- Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de leucita (Sr, K) AlSi_2O_6 e soluções hidrotermais (Sr,K)Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.	37
TABELA XI	- Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de sanidina (Sr, K) AlSi_3O_8 e soluções hidrotermais (Sr,K)Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.	38
TABELA XII	- Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre fusões sílico-sanidínicas (Sr,K) AlSi_3O_8 e soluções hidrotermais (Sr,K)Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.	39
TABELA XIII	- Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de leucita (Ba,K) AlSi_2O_6 e soluções hidrotermais (Ba,K)Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.	40
TABELA XIV	- Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre soluções sólidas de leucita (Ba,K) AlSi_2O_6 e soluções hidrotermais (Ba,K)Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.	41

TABELA	XV	-	Dados experimentais dos equilíbrios da troca entre soluções sólidas e sanidina (Ba,K) AlSi_3O_8 e soluções hidrotermais (Ba,K)Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar	42
TABELA	XVI	-	Dados experimentais dos equilíbrios de troca entre fusões sílico-sanidínicas (Ba, K) AlSi_3O_8 e soluções hidrotermais (Ba, K)Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.	43
TABELA	XVII	-	Coeficientes de distribuição dos elementos traços (alcalinos e alcalino-terrosos) entre mineral cristalizado ou fundido e solução hidrotermal medidos experimentalmente.	44
TABELA	XVIII	-	Limites da idealidade expressos em relações de concentrações M/K (ou ppm do traço M) nos minerais, obtidos através dos experimentos de partição dos elementos traços entre minerais e solução hidrotermal .	45
TABELA	XIX	-	Coeficientes de distribuição dos elementos traços (alcalino e alcalino-terrosos) calculados a partir das experiências realizadas.	46
TABELA	XX	-	Entalpias livre molar padrão, nos domínios de Henry, calculadas através da reação de troca do elemento traço M e do K entre as fases estudadas (cal mol^{-1}).	47
TABELA	XXI	-	Entalpias livre molar padrão, nos domínios de Henry, calculadas através da reação de troca do elemento traço e do potássio entre as fases estudadas e a solução hidrotermal (cal mol^{-1}).	48

TABELA XXII - Dados cristaloquímicos	86
TABELA XXIII - Dados experimentais da sanidina	92
TABELA XXIV - Coeficientes de distribuição dos elementos traços (alcalinos e alcalino-terrosos) medidos experimentalmente ($\min_c/\text{SH}$; san_f/SH) e calculados ($\min_c/\text{san}_f$) a partir dos valores experimentais (Delbove et al. em publicação).	93
TABELA XXV - Análises químicas e normas do complexo de Tanguá (Valença, 1980).	136
TABELA XXVI - Análises químicas de rochas alcalinas do Estado do Rio de Janeiro (Valença, 1980). . .	137
TABELA XXVII - Análise modal (volume por cento) de tipos de rochas maiores dos complexos do ERJ (Valença, 1980).	138
TABELA XXVIII - Análises químicas e normas das rochas do complexo de Itaúna (Valença, 1980)	139

ÍNDICE DAS FIGURAS

Pg.

FIGURA 1 - Curva de equilíbrio da distribuição de Rb e K, obtida a 1030°C e 2 Kbar (pH ₂ O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada.	49
FIGURA 2 - Curva de equilíbrio da distribuição de Rb e K, obtida a 930°C e 2 Kbar (pH ₂ O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada.	50
FIGURA 3 - Curva de equilíbrio da distribuição de Rb e K, obtida a 930°C e 2 Kbar (pH ₂ O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina cristalizada.	51
FIGURA 4 - Curva de equilíbrio da distribuição de Rb e K, obtida a 1030°C e 2 Kbar (pH ₂ O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina fundida.	52
FIGURA 5 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ca e K, obtida a 1030°C e 2 Kbar (pH ₂ O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada.	53
FIGURA 6 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ca e K, obtida a 930°C e 2 Kbar (pH ₂ O) entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada.	54
FIGURA 7 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ca e K, obtida a 930°C e 2 Kbar (pH ₂ O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina cristalizada.	55

- FIGURA 8 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ca e K, obtida a 1030°C e 2 Kbar (pH₂O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e sanidina fundida. 56
- FIGURA 9 - Curva de equilíbrio da distribuição entre Sr e K, obtida a 1030°C e 2 Kbar (pH₂O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e leucita cristalizada. 57
- FIGURA 10 - Curva de equilíbrio da distribuição de Sr e K, obtida a 930°C e 2 Kbar (pH₂O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e leucita cristalizada. 58
- FIGURA 11 - Curva de equilíbrio da distribuição de Sr e K, obtida a 930°C e 2 Kbar (pH₂O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e sanidina cristalizada. 59
- FIGURA 12 - Curva de equilíbrio da distribuição de Sr e K, obtida a 1030°C e 2 Kbar (pH₂O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e sanidina fundida 60
- FIGURA 13 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ba e K, obtida a 1030°C e 2 Kbar (pH₂O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e leucita cristalizada. 61
- FIGURA 14 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ba e K, obtida a 930°C e 2 Kbar (pH₂O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e leucita cristalizada. 62

- FIGURA 15 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ba e K, obtida a 930°C e 2 Kbar (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e sanidina cristalizada 63
- FIGURA 16 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ba e K, obtida a 1030°C e 2 Kbar (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5N e sanidina fundida 64
- FIGURA 17-A,B - Entalpia livre molar padrão, nos domínios de Henry, através da reação de troca do elemento M e de K entre leucita cristalizada (930° e 1030°C) e sanidina fundida (1030°C) em função do raio iônico, para os ions M^+ e M^{2+} de coordenação. 65
- FIGURA 18-A,B - Entalpia livre molar padrão, nos domínios de Henry através da reação de troca do elemento M e de K entre sanidina cristalizada (850° e 930°C), e sanidina fundida (950° e 1030°C) em função do raio iônico para ions M^+ e M^{2+} de coordenação IX 66
- FIGURA 19 - Evolução da distribuição do Rb em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions, em função do grau de cristalização F é da natureza da fase (San_c : sanidina cristalizada a 930°C; San_f : sanidina fundida a 1030°C; SH: solução hidrotermal. Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida, totalmente saturada em solução 105

FIGURA 20 - Evolução da distribuição do Ca em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (San_c: sanidina cristalizada a 930°C; San_f: sanidina fundida a 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida totalmente saturada em solução 106

FIGURA 21 - Evolução da distribuição do Sr em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (San_c: sanidina cristalizada a 930°C; San_f: sanidina fundida a 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida totalmente saturada de solução. 107

FIGURA 22 - Evolução da distribuição do Ba em percentual, da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (San_c: sanidina cristalizada a 930°C; San_f: sanidina fundida a 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida totalmente saturada em solução 108

FIGURA 23 - Evolução da distribuição do Rb em percentual, da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (Leuc_c: leucita cristalizada a 1030°C; San_f: sanidina fundida a 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida, totalmente saturada em solução. 109

FIGURA 24 - Evolução da distribuição do Ca em percentual, da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (Leuc_c: leucita cristalizada a 1030°C; San_f: sanidina fundida a 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida totalmente saturada em solução. 110

FIGURA 25 - Evolução da distribuição do Sr em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions, em função do grau de cristalização F e de natureza da fase (Leuc_c: leucita cristalizada a 1030°C; San_f: sanidina fundida a 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida totalmente saturada em solução. 111

FIGURA 26 - Evolução da distribuição do Ba em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase ($Leuc_c$: leucita cristalizada a $1030^{\circ}C$; San_f : sanidina fundida a $1030^{\circ}C$; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que em um sistema fechado, onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida, totalmente saturada de solução. 112

FIGURA 27 - Evolução dos teores em Rb, Ca, Sr e Ba no magma sanidínico residual, expresso por meio das relações Rb/K, Ca/K, Sr/K e Ba/K, em função do grau de cristalização. Dados obtidos através da aproximação das condições de equilíbrio entre o cristal e fusão a partir dos resultados experimentais da distribuição de elementos traços entre sanidina fundida a $1030^{\circ}C$ e sanidina cristalizada a $930^{\circ}C$ 113

FIGURA 28 - Evolução dos teores em Rb, Ca, Sr e Ba, no magma sanidínico residual, expresso por meio das relações Rb/K, Ca/K, Sr/K e Ba/K, em função do grau de cristalização. Dados obtidos através da aproximação das condições de equilíbrio entre o cristal e fusão a partir dos resultados experimentais da distribuição dos elementos traços entre leucita cristalizada a $1030^{\circ}C$ e sanidina fundida a $1030^{\circ}C$ 114

FIGURA 29 - Supondo-se as mesmas condições iniciais (Sistema: San_c $930^{\circ}C$ - San_f $1030^{\circ}C$). Evolução das relações Rb/Ba, Rb/Sr e Ba/Sr em um magma sanidínico residual, em função do grau de cristalização F 115

- FIGURA 30 - Supondo-se as mesmas condições iniciais (Sistema: San_c 930°C - San_f 1030°C). Evolução das relações Rb/Ca, Sr/Ca e Ba/Ca em um magma sanidínico residual em função do grau de cristalização 116
- FIGURA 31 - Supondo-se as mesmas condições iniciais (Sistema: Leuc 1030°C - San_f 1030°C). Evolução das relações Rb/Ba, Ba/Sr e Rb/Sr em um magma sanidínico residual em função do grau de cristalização F 117
- FIGURA 32 - Supondo-se as mesmas condições iniciais (Sistema: Leuc 1030°C - San_f 1030°C). Evolução das relações Sr/Ca, Ba/Ca e Rb/Ca em um magma sanidínico residual em função do grau de cristalização F 118
- FIGURA 33 - Evolução da distribuição do Rb, Ca, Sr e Ba em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (San_c : sanidina cristalizada a 930°C; San_f : sanidina fundida a 1030°C). Supõe-se o magma inicial constituído por fusão sanidínica saturada em água e sistema fechado 119
- FIGURA 34 - Evolução da distribuição do Rb, Ca, Sr e Ba em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (Leuc_c: leucita cristalizada a 1030°C; San_f : sanidina fundida a 1030°C). Supõe-se o magma ini-

cial constituído por fusão sanidínica saturada em água e sistema fechado	120
FIGURA 35 - Diagrama de cristalização do sistema KAlSi_2O_8 - SiO_2 a pressão ordinária. Com os pontos experi <u>men</u> <u>ta</u> is a 2 Kbar.	140
FIGURA 36 - Sistema KAlSi_3O_8 - SiO_2 projeções do liquidus sa turado a 500, 1000, 2000 e 4000 bars no siste <u>ma</u> <u>ma</u> KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O . (Shaw, 1963)	141

RESUMO

Realizaram-se quatro séries de sínteses (2Kbar de pressão total): sanidina a 930°C, leucita a 930° e 1030°C e de vidro sanidínico à 1030°C, em contato com solução hidrotermal contendo KCl e traços de cloretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos marcados com seus isótopos radiativos (^{86}Rb , ^{45}Ca , ^{85}Sr , ^{133}Ba). Em cada série de experimentos, a titulação total da solução foi mantida constante e as concentrações elemento traço/ potássio variaram de 10^{-1} a 10^{-6} .

Foram estabelecidos os vários coeficientes de distribuição dos oligoelementos entre cristais e solução e entre vidro (magma) e solução, dentro dos critérios de idealidade (Leis de Henry e Berthelot-Nernst).

 Coeficientes de Distribuição Determinados Experimentalmente

$$K_d = (M/K)_{\min} / (M/K)_{SH}$$

M = elemento traço / K = elemento maior

M	Leuc _c ^{1030°C} /SH	Leuc _c ^{930°C} /SH	San _c ^{930°C} /SH	San _f ^{1030°C} /SH
Rb	1,30	1,80	0,47	0,55
Ca	0,59	0,95	0,79	6,70
Sr	1,05	1,90	55,00	8,50
Ba	17,00	33,00	95,00	9,00

Esses coeficientes experimentais foram relacionados para obtenção indireta de coeficientes de partição dos elementos traços entre sanidina e "magma sanidínico" e entre leucita e esse mesmo "magma".

 Coeficientes de Distribuição Calculados

$$Kd = (M/K)_{\min_c} / (M/K)_{\text{san}_f}$$

M = elemento traço / K = elemento maior

M	Leuc _c ^{1030°C} /San _f ^{1030°C}	Leuc _c ^{930°C} /San _f ^{1030°C}	San _c ^{930°C} /San _f ^{1030°C}
Rb	2,36	3,27	0,85
Ca	0,088	0,14	0,12
Sr	0,12	0,22	6,47
Ba	1,89	3,67	10,56

Com essas aproximações concluíram-se:

- a) durante a cristalização da leucita, quantidades importantes de Ba e pouco menos importantes de Rb são fixadas na leucita, empobrecendo o líquido residual nesses elementos. O Sr e o Ca apresentam comportamento oposto.
- b) durante a cristalização da sanidina, o Ba é ainda mais fixado nessa fase, seguido de perto pelo Sr. O Rb concentra-se ligeiramente mais no líquido (vidro) e o Ca, segue o mesmo comportamento, porém, de forma marcante.

Os dados experimentais acham-se em perfeito acordo com a história magmática dos complexos alcalinos de Tanguá e de Itaúna do Estado do Rio de Janeiro.

ABSTRACT

This work shows the results of hydrothermal experiments to determine the distribution coefficients of alkali and alkaline earth elements in trace concentrations between sanidine and liquids of same composition and between leucite and liquid. At 2 kb pressure and 930°C for sanidine, 930° and 1030°C for leucite and 1030°C for a melt of sanidine composition the concentration of trace elements (TE) in the coexisting potassium bearing aqueous fluid phase was varied between 10^{-1} to 10^{-6} mole to one mol of K^+ .

By use of radioactive tracers (Rb^{86} , Ca^{45} , Sr^{85} , Ba^{133}) the concentrations in TE of the aqueous phase, the solids and melts has been determined. Under the assumption of Henry- and Bertholet-Nernst law behaviour for the trace elements the following distribution coefficients between solids and aqueous fluid phase (HS) and melt and aqueous fluid phase (HS) have been determined ($KD^{solid-HS} = TE/K^+$; $KD^{melt-HS} = TE/K^+$).

Distribution coefficients for Rb, Ca, Sr and Ba between solids, aqueous fluid phase (HS) and melt (m)

$$Kd = (M/K)_{min} / (M/K)_{HS}$$

M = trace element / K = element major

M	Leuc _S ^{1030°C} /HS	Leuc _S ^{930°C} /HS	San _S ^{930°C} /HS	San _m ^{1030°} /HS
Rb	1,30	1,80	0,47	0,55
Ca	0,59	0,95	0,79	6,70
Sr	1,05	1,90	55,00	8,50
Ba	17,00	33,00	95,00	9,00

Under the assumption of equal behaviour of trace elements in the aqueous fluid phase of the experiments with solids and with melts coexisting, the division of the distribution coefficients of $KD^{solid-SH}$ and $KD^{melt-SH}$ gives directly the

distribution coefficient $KD^{\text{solid-melt}}$. This indirect method will give a good approximation of the behaviour of TE between a melt and crystallising solids.

Calculated distribution coefficients $KD^{\text{solid-melt}}$ derived from values of table (1).

$$Kd = (M/K)_{\text{min}_S} / (M/K)_{\text{san}_{HS}}$$

M = trace element / K = major element

M	$\text{Leuc}_S^{1030^\circ\text{C}} / \text{San}_m^{1030^\circ\text{C}}$	$\text{Leuc}_S^{930^\circ\text{C}} / \text{San}_m^{1030^\circ\text{C}}$	$\text{San}_S^{930^\circ\text{C}} / \text{San}_m^{1030^\circ\text{C}}$
Rb	2,36	3,27	0,85
Ca	0,088	0,14	0,12
Sr	0,12	0,22	6,47
Ba	1,89	3,67	10,56

These aprotimations lead to following conclusions:

- during the crystallisation of leucite, this phase incorporates large quantities of Ba and Rb, depleting the residual melt in those elements. Sr and Ca, on the other hand are enriched in the residual melt.
- the crystallisation of sanidine depletes even more the residual melt in Ba, Sr shows similias behaviour, Rb and Ca, however, are enriched in the residual melt phase.

The application of these data to the igneous history of the alkaline rocks de Tanguá and Itaúna, state of Rio de Janeiro showed good correspondance between natural observation and experimental work.

1. INTRODUÇÃO

Elementos traços distribuem-se pelas fases constitutivas das diferentes associações de minerais na natureza. A maneira como se dá essa distribuição, ou como esses elementos se concentram nos minerais está ligada a diversos processos, objetos de estudos termodinâmicos. Esses estudos constituem um dos grandes temas de interesse da Geoquímica e da Petrologia.

O estudo experimental dos domínios de estabilidade e do quimismo das fases minerais fornece indicações sobre os parâmetros termodinâmicos reinantes durante a gênese das associações minerais. Por exemplo, a distribuição de elementos entre fases coexistentes em equilíbrio pode ser estudada com a ajuda da lei termodinâmica de Berthelot-Nernst aplicada às soluções sólidas (minerais). Quando um silicato contendo um elemento alcalino maior M, se cristaliza em equilíbrio com uma solução (hidrotermal) contendo um outro elemento alcalino X, a composição do cristal, expressa por relação de número de átomos $(X/M)_{\text{crist}}$, é uma função da mesma relação $(X/M)_{\text{liq}}$ da solução. A razão de concentração de ambos elementos da solução sólida, guarda com a razão de concentração da solução hidrotermal de comportamento ideal, uma relação que pode ser expressa por

$$(1) \quad (X/M)_{\text{liq}} = K_d (X/M)_{\text{crist}} \quad \text{ou numa representação logarítmica}$$

$$(2) \quad \log (X/M)_{\text{liq}} = \log (X/M)_{\text{crist}} + \log K_d$$

onde K_d é uma constante que depende tanto da pressão como da temperatura. Se essa relação é verificada, os pontos experimentais se alinham numa reta de inclinação unitária, o que leva a dizer que também a solução sólida tem comportamento ideal. Como K_d é uma função de P e T ela pode ser usada como termômetro-barômetro geológico (Barth, 1961).

É necessário determinar a existência e a extensão

do domínio do comportamento ideal da solução sólida formada e os valores dos coeficientes K_d para sua utilização em considerações cristaloquímicas, bem como para as aplicações geoquímicas.

Uma maneira indireta de proceder essa determinação, tem se revelado de grande interesse, particularmente no caso de associações contendo uma fase aquosa como segue: suponhamos que a relação (1) se aplique simultaneamente a um certo número de fases: magma, mineral A, mineral B... etc. e uma solução hidrotermal. Teoricamente tal tipo de equilíbrio entre várias fases pode ser estudado separadamente em uma série de equilíbrios bifásicos. Por exemplo: equilíbrio entre a solução hidrotermal de um lado e cada uma das fases acima citadas (magma, mineral A, mineral B, etc.) de outro lado. Em trabalhos experimentais, é possível estudar esses equilíbrios parciais mantendo-se cada uma das fases separadamente em equilíbrio com uma solução hidrotermal de mesmas características.

As pesquisas realizadas tiveram como objetivo verificar o comportamento dos elementos traços de interesse geológico (Ca, Sr, Ba e Rb) através de sua distribuição entre solução hidrotermal e feldspatos, feldspatóides potássicos e suas fusões a fim de estabelecer as possíveis condições da gênese e da evolução de magmas alcalinos.

Numa primeira etapa os experimentos foram realizados a P e T constantes, variando-se a concentração dos elementos traços na solução hidrotermal com o intuito de estabelecer os coeficientes de partição entre a referida solução e as fases cristalizadas ou fundidas. De posse dos resultados analíticos foi possível determinar os limites de comportamento ideal do elemento traço considerado na solução sólida mineral (feldspato ou feldspatóide potássico).

Trabalhando-se em experiências pouco abaixo ou pouco acima do ponto de fusão incongruente da sanidina, tentou-se obter o coeficiente de distribuição desses elementos entre es-

se feldspato e um magma de composição semelhante.

Tentou-se também estabelecer a distribuição desses elementos traços entre a leucita e a fusão sílico-feldspática, produtos da fusão do feldspato potássico de alta temperatura.

Trabalhos experimentais de determinação de coeficientes de partição têm sido realizados tanto pelo método direto como pelo indireto, mencionado em capítulo posterior constando de dados de minerais naturais ou sintéticos.

Este trabalho complementa esses dados numa região de temperatura dificilmente utilizada envolvendo o desafio de pesquisar um sistema de minerais com fusão incongruente e que apresenta grande interesse para rochas alcalinas com leucita (ou pseudo-leucitas) abundantes no Brasil.

2. METODOLOGIA

2.1. Generalidades

Wyart et al. (1954) e Iiyama (1964) estudando respectivamente feldspatos e muscovitas, mostraram as vantagens que se podia tirar das propriedades desses minerais que se comportavam como trocadores de íons, quando em contato com soluções hidrotermais.

O estudo da distribuição de um elemento traço entre dois ou mais minerais pode ser abordado pelo método direto (Volfinger, 1970), que consiste em colocar dois minerais em contato com uma mesma solução hidrotermal contendo um elemento maior e um menor. Durante os experimentos a alta temperatura, em sistema fechado, ocorrem reações de troca de íons entre minerais e a solução até atingir o equilíbrio, que será válido entre solução e minerais e minerais entre si.

Para constatar esse equilíbrio será preciso verificar a distribuição dos elementos através de dosagens. Uma série de inconvenientes são assinalados por Volfinger (1970) este método não permite segurança na aplicação da lei de Nernst para a distribuição dos elementos traços nas concentrações adequadas.

O método indireto usado nas experiências deste trabalho, focaliza separadamente cada fase em estudo, evitando problemas analíticos e/ou de separação, trabalhando em ampla variação de concentração com boa precisão. Consiste em utilizar uma solução de referência com a qual serão estudados os equilíbrios com cada uma das fases cristalinas ou magma. O sucesso desse método depende essencialmente da estabilidade recíproca da solução hidrotermal de referência e das fases estudadas. O comportamento dos constituintes considerados deve ser também, mais próximo possível do ideal nas soluções de referência. Experiências de laboratório (Lagache, 1980) mostraram que essas con-

dições são razoavelmente atingidas pelos alcalinos e alcalino-terrosos, em soluções hidrotermais ou em fusão de sais (cloretos) desses elementos. Estudos desse tipo necessitam ser realizados com soluções de referência adequadas, adaptadas aos tipos de minerais, com escolha criteriosa dos elementos envolvidos nas trocas iônicas. As soluções hidrotermais, no entanto, não convêm a todos os problemas, sendo evidentemente restritas aos estudos de sistemas saturados em água. Por outro lado, do ponto de vista experimental, esse método tem a vantagem de ser mais fácil de ser realizado. O método indireto fornece dados sobre a distribuição dos elementos em traços (concentração obedecendo a lei de Henry) *entre o mineral e a solução hidrotermal*, competindo com um elemento maior, apresentando interesse geoquímico evidente.

Os resultados dos estudos de distribuições experimentais, constituem dados para considerações teóricas, como por exemplo, as relações entre o raio iônico dos elementos, o coeficiente de distribuição e as variações de entropia de mistura das soluções sólidas. A noção termodinâmica de solução sólida tem grande importância em geoquímica e petrologia, principalmente para estabelecer em bases rígidas, os equilíbrios entre fases. Os dados sobre as soluções sólidas permitem previsões termodinâmicas sobre o equilíbrio de associações minerais e portanto, sobre as condições físico-químicas de formação de rochas ou paragéneses minerais. A estabilidade dos minerais e a distribuição dos elementos entre silicatos, além de serem reguladas pelo raio iônico dos elementos, o são também pelo tipo de estrutura das fases nas quais esses elementos se fixam, além de considerações cristaloquímicas a respeito de suas posições reticulares.

2.2. Método Experimental

A avaliação da gênese e da evolução dos magmas pode ser realizada através da análise quantitativa do comportamento dos elementos traços entre as diferentes fases presentes: silicatos cristalizados, fase fundida silicatada e fluidos hidro-

termais eventualmente presentes no final de cristalização. Isso vem sendo realizado com freqüência em amostras naturais de rochas efusivas, além dos estudos experimentais. A determinação dos coeficientes de distribuição é feita através das análises químicas das fases. Numa primeira aproximação, utilizam-se os coeficientes de repartição ponderal a partir da análise dos minerais e dos vidros separados das amostras naturais, estabelecendo-se um balanço de massa. O mesmo procedimento é utilizado em laboratório, com a vantagem de se poder determinar os limites de concentração dos elementos traços para os quais é verificada a validade da lei de Henry.

2.2.1. Princípio do método

O método indireto foi inicialmente utilizado por Wyart et al. (1971) e Cullers et al. (1970-1973) seguido por Zielinsky et al. (1974), Delbove (1978) e Carron et alii (1980). Esse método consiste no equilíbrio em separado, da fase cristalizada (c) e da fase fundida (f) com uma fase hidrotermal (SH). O coeficiente de distribuição entre uma fase cristalizada (mineral A e B) e a fase hidrotermal de um lado e entre a fase fundida e essa mesma solução hidrotermal de outro, pode ser determinado experimentalmente com solução hidrotermal de composições idênticas. Esses resultados servirão para a determinação do coeficiente de distribuição de elementos entre as fases cristalizadas A e B e entre uma fase cristalizada e sua fusão. Neste último caso, as experiências devem ser realizadas ligeiramente acima e ligeiramente abaixo do ponto de fusão do mineral em questão. Negligenciando o efeito da temperatura, pois os coeficientes de distribuição dentro dos pequenos intervalos térmicos praticamente não variam (Volfinger, 1976), pode-se deduzir o coeficiente de partição na temperatura de fusão:

$$Kd_{c/f} = Kd_{c/SH} / Kd_{f/SH} \quad \text{ou entre minerais A e B: } Kd_{A/B} = Kd_{A/SH} / Kd_{B/SH} \quad \text{sendo:}$$

- 1) $Kd_{c/f}$ o coeficiente de distribuição de um elemento entre o mineral cristalizado c(A ou B) e fundido f;

2) K_d A/B o coeficiente de distribuição de um elemento entre o mineral A e o mineral B.

2.2.2. Condições e conduta experimental

Todas as experiências foram realizadas à pressão de 2Kb ($P_{H_2O} = P_{total}$) e a temperatura foi fixada, conforme o caso:

- a) 930°C em experiências de síntese de sanidina cristalizada;
- b) 930°C e 1030°C em experiências de síntese de leucita;
- c) 1030°C em experiência de equilíbrio entre a solução hidrotermal e a fase fundida de composição ponderal vizinha de $[(Or)_{0,93}(SiO_2)_{0,07}]$. Figura 36 (aplicação geológica).

Para facilitar as dosagens dos elementos traços em baixas concentrações, empregaram-se nas experiências traçadores radioativos. Por outro lado, empregaram-se como material de partida para as sínteses dos minerais ou das fusões silicatas, misturas de óxidos amorfos que têm a propriedade de acelerar o estado de equilíbrio das reações.

Conforme a temperatura o mineral desejado cristaliza-se a partir dos gels amorfos em equilíbrio com a solução hidrotermal. Nessas condições, os potenciais químicos de todos os elementos são iguais nas duas fases.

Em temperaturas mais elevadas, tem-se uma solução hidrotermal em equilíbrio com uma fusão alumino-silicática (magma de composição unimineralica), ocorrendo a mesma igualdade entre os potenciais químicos.

Nos dois casos (fase cristalizada e fase fundida), as experiências foram realizadas diretamente a partir de gels sintéticos homogêneos, colocados em presença de solução de cloreto de potássio enriquecido em elementos traços (Rb, Sr,

Ba e Ca) igualmente na forma de cloretos. Essas sínteses foram realizadas dentro de tubos de platina de 4 cm de comprimento e de 3,5 mm de diâmetro interno, selados com arco elétrico numa extremidade, nos quais são introduzidas as seguintes massas dos diversos compostos:

- Carga sólida de sanidina, leucita ou vidro correspondente a 70 ± 3 mg, de um gel preparado segundo o método descrito por Hamilton e Henderson (1968);
- Carga aquosa: 50 μ l de solução de KCl ~ 4 N, acrescida de 90 μ l de solução do cloreto do elemento traço. O título e o volume foram calculados de maneira a obter-se relações de concentração, elemento traço/potássio, compreendidos entre 10^{-6} e 10^{-1} e carga aquosa inicial num total de 140 ± 10 μ l. A solução do elemento traço com título muito baixo, porém conhecido é assim marcada, para facilidade de análise, com isótopo radioativo. Essas soluções hidrotermais, que estarão em contato com o material sólido, vão ter o título global constante de $1,50 \pm 0,10$ N, onde 45% do potássio acha-se concentrado nessa solução inicial.

Após a introdução desses materiais, o tubo é soldado na outra extremidade e submetido à ação da pressão e temperatura em autoclave de aquecimento interno durante 24 horas. A precisão da temperatura é de $\pm 5^\circ\text{C}$ e o erro sobre a pressão é inferior à 50 bars. No final da experiência, é feito resfriamento brusco (corte da corrente) para "congelar" o equilíbrio entre a solução hidrotermal e os sólidos cristalizados (ou não).

Os tubos, ao serem retirados da autoclave, são controlados mediante pesagem, em seguida abertos e submetidos ao tratamento analítico como segue: os produtos de síntese (fração sólida cristalizada feldspática, feldspatôidica ou os glóbulos vitrosos de sanidina) são separados da fração líquida e submetidos a moagem em grau de quartzo. Essa moagem tem a finalidade de eliminar as possíveis gotas de líquido aprisionados no interior

da fase sólida. Em seguida, o pó é lavado cuidadosamente com solução acética a 2%, depois separado dessa solução de lavagem através de filtração em filtro "Millipore" 0,45 μ . Após secagem em estufa, a 150°C/24 h. as fases sólidas são analisadas por microscopia óptica e por difração de raios X, antes de serem submetidas às análises químicas. A fração aquosa (solução hidrotermal + solução de lavagem dos sólidos) é também analisada.

2.3. Técnicas Analíticas

2.3.1. Análise sistemática e fracional: gravimétrica e volumétrica

É discutida a seguir a conduta adotada nas dosagens contendo os elementos traços marcados com isótopos radioativos.

Após a separação do sólido (cristalizado ou fundido) da solução, passa-se a análise das duas fases em separado:

- o sólido após secagem em estufa, é pesado e encaminhado para a análise instrumental, radioquímica e difração de Raios-X. Cada série, encaminhada para a radioquímica, é acompanhada de um padrão contendo o isótopo radioativo de concentração conhecida, para fins comparativos.
- a solução e suas respectivas águas de lavagem são dosadas como segue.

2.3.1.1. Dosagem do estrôncio e do bário na solução

O bário e o estrôncio são separados por análise sistemática e fracional. Após a separação do sólido resta uma solução composta de potássio, do elemento traço e de seu isóto-

po radioativo. Inicialmente, a solução é tratada de maneira a obter-se a separação do potássio. Trata-se toda a solução (inclusive as águas de lavagem) com 5cc de uma solução 0,1 M do cloreto correspondente ao elemento traço (SrCl_2 , BaCl_2), funcionando como carreador de partículas. Aquecimento até ebulição e adição de 0,7cc de H_2SO_4 até obtenção de um precipitado granuloso, é a etapa seguinte. Para separar o precipitado da solução usa-se um filtro "Millipore" azul. O precipitado em forma de sulfato, após secagem em estufa, é pesado e dosado radioquimicamente. O filtrado contendo o potássio é dosado em fotometria de chama.

Cada série de análise encaminhada para a radioquímica é acompanhada de um padrão, de concentração conhecida para fins comparativos.

2.3.1.2. Dosagem do cálcio na solução

O cálcio sofre tratamento semelhante ao recebido pelo Ba e Sr. Utiliza-se toda a solução recuperada (águas de lavagem inclusive), quando da separação do sólido. Junta-se 1cc de solução CaCl_2 1M, com a finalidade de carrear todas as partículas do radioisótopo e 800 mg de cristais de oxalato de amônio. Aquece-se para dissolver os cristais de oxalato de amônio e formar um precipitado de oxalato de cálcio. Deixa-se esfriar e juntam-se 2cc de HCl concentrado. Aquece-se novamente até dissolução do precipitado. Adicionam-se algumas gotas de solução alcoólica de vermelho de metila 0,2% como indicador. Aquece-se e juntam-se solução 1/12 de NH_4OH , gota a gota, até viragem do roseo ao amarelo. Filtra-se em "Millipore". O precipitado recolhido de oxalato de cálcio é lavado com solução 1/12 de NH_4OH e oxalato de cálcio. Após secagem em estufa, o precipitado é pesado e dosado pelo método radioquímico. A relação inicial entre o cálcio e seu isótopo sendo conhecida, permite calcular o cálcio total final da solução.

A dosagem do K é realizada com o filtrado reco

lhido, quando da separação do oxalato de cálcio, por fotometria de chama.

2.3.1.3. Dosagem do rubídio na solução

O sólido e a solução em equilíbrio são separados. Resta uma solução contendo potássio, rubídio e seu isótopo. Após pesagem dessa solução retira-se uma alíquota para a dosagem do isótopo radioativo. Após secagem em estufa e controle de peso, é feita a dosagem radioquímica. O restante da solução é usado para a dosagem do potássio. Faz-se uma dosagem colorimétrica indireta dos cloretos (Cl^-) pelo Hg (II), difenilcarbazona e azul de bromofenol. Subtraem-se os cloretos associados ao Rb e calculam-se os cloretos associados ao K. De forma indireta é calculado o K.

2.4. Análise Instrumental

2.4.1. Difractometria de Raios X

Métodos clássicos de difração de pós, são utilizados tanto para as análises de identificação do mineral cristalizado e fundido, como para o controle dos produtos sólidos amorfos (gel), usados como material de base das experiências.

Finalizada a análise radioquímica do material sólido sintetizado utilizam-se alguns mg para efetuar as análises por difração. Num grau e pistilo de quartzo fragmenta-se o mineral cristalizado que é retomado com álcool em camada fina e uniforme, numa lâmina apropriada. Assim preparada, a lâmina é inserida no porta amostra e analisada.

As normas seguidas para todas as análises foram:

- radiação $\text{CoK}\alpha$, 30 KV e 7mA; fenda de lingueta 2-4-4 - 0,4: 300 cps;

- velocidade de varredura do goniômetro: $1/2^\circ/\text{min}$ entre 5° e 40° 2θ .

2.4.2. Métodos radioquímicos

O método dos traçadores radioativos é particularmente apropriado aos problemas com elementos traços, pela simplicidade e pela elevada sensibilidade. Os elementos alcalinos e alcalino-terrosos utilizados nas experiências, têm a vantagem de disporem de isótopos radioativos de períodos de meia vida convenientes observados na tabela que segue:

Isótopo	Período	Partículas	Energia MeV
		β ou γ	
$^{133}\text{Bário } 133$	$T_{1/2} = 7,8$ anos	γ	0,356
$^{85}\text{Estrôncio } 85$	$T_{1/2} = 65$ dias	γ	0,514
$^{86}\text{Rubídio } 86$	$T_{1/2} = 18,7$ dias	β^-	1,78
$^{45}\text{Cálcio } 45$	$T_{1/2} = 152$ dias	β^- , (γ)	0,252

Características dos radioisótopos usados

Os sólidos e soluções após o ensaio são preparados, pesados e as radioatividades comparadas com a de um padrão, permitindo estabelecer a quantidade dos elementos traços em cada uma das fases.

As medidas são efetuadas com a ajuda de um contador de cintilações, em analisador de amplitude multicanais, tipo SA40B para o bário, estrôncio (cálcio) e de um contador Geiger-Müller para o rubídio e o cálcio.

O analisador SA40B permite efetuar a espectrometria gama nas melhores condições possíveis. Todas as informações

úteis fornecidas pelo detetor de cintilação são classificadas desde a sua entrada no analisador, segundo os 400 canais energéticos até taxas de contagem bastante elevada. Em geral utilizam-se os canais 235 e 255 dentro do grupo de canais de 200 a 299. O tempo de estocagem é de 1/10 min.

2.4.3. Espectrofotometria de emissão e de absorção atômica

Os métodos espectrofotométricos clássicos são aplicados aos ensaios de potássio.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1. Introdução

Os dados experimentais são apresentados nas tabelas de I a XXI e figuras de 1 a 18. Utilizou-se o sistema de coordenadas logarítmicas, representando-se em abcissa $\log (A)/(K)$ ou $\log (AT)/(K)^2$ (A e AT = alcalinos e alcalino-terrosos, respectivamente), da solução hidrotermal. Em ordenada, apresenta-se o logaritmo decimal da relação correspondente, dos minerais cristalizados ou fundidos, em equilíbrio de troca com a solução hidrotermal precedente. As quantidades A, AT e K são frações molares de constituintes nas fases binárias presentes (K = elemento maior).

As figuras evidenciam os resultados analíticos e os coeficientes de distribuição dos elementos em cada experiência de cada série.

Os pontos experimentais, dentro de um limite de concentração, alinham-se segundo retas de inclinação 45° , após o que os pontos sofrem desvios ou não.

Considera-se que o trecho de reta representa coeficiente de distribuição constante, a P e T fixos, independentemente da variação de concentração dos elementos traços na solução e no cristal (ou fusão). Nessas condições as soluções sólidas e soluções hidrotermais diluídas são consideradas ideais.

Os desvios da idealidade são refletidos pela mudança do alinhamento dos pontos, com inflexão para baixo ou para cima do trecho de reta. Nessas condições, as leis termodinâmicas das soluções ideais não mais se aplicam e os equilíbrios, embora provavelmente atingidos dependem de considerações sobre as atividades dos elementos em cada fase e da entalpia e entropia de mistura.

O comportamento dos elementos traços (alcalinos e

alcalino-terrosos) serão analisados numa primeira etapa, considerando as fases cristalizadas e fundidas em equilíbrio com a solução hidrotermal.

3.2. Comportamento dos Elementos Traços nas Fases Cristalizadas e Fundidas em Equilíbrio com a Solução Hidrotermal

3.2.1. Comportamento do rubídio

3.2.1.1. Leucita a 1030°C (Figura 1, Tabela I)

Verificou-se idealidade no intervalo $(Rb/K)_{min} = 8,49.10^{-6}$ até $4,65.10^{-2}$. O coeficiente de distribuição permaneceu constante (1,3) sem nenhum desvio. A concentração do Rb em ppm variou de 3 a 18.200.

3.2.1.2. Leucita a 930°C (Figura 2, Tabela II)

Constatou-se idealidade no intervalo $(Rb/K)_{min} = 5.10^{-6}$ até $2,14.10^{-2}$. O coeficiente de distribuição permanece constante (1,8), sem desvio. A concentração de Rb em ppm na leucita variou de 2 a 8500.

Na leucita ambos $Kd_{Rb/K}$ são positivos indicando ligeira preferência do elemento traço pela fase cristalina em relação à solução hidrotermal. Essa preferência é ligeiramente maior com o decréscimo da temperatura, na pressão de 2Kb.

3.2.1.3. Sanidina a 930°C (Figura 3, Tabela III)

Idealidade foi no valor de $(Rb/K)_{min}$ de $2,78.10^{-6}$ a $1,6.10^{-2}$, com concentração máxima de Rb no feldspato a 4900 ppm. O coeficiente de distribuição (0,47) permanece constante até concentração de 4900 ppm de Rb. A partir daí os valores de Kd formam uma inflexão positiva evidenciando maior afinidade do Rb

pelo feldspato. O coeficiente de distribuição atingiu 0,80 nas concentrações de ~ 34.589 ppm Rb no mineral.

3.2.1.4. Vidro a 1030°C (Figura 4, Tabela IV)

O coeficiente de distribuição (0,55) foi estabelecido entre as relações (Rb/K) sólido de $7,51 \cdot 10^{-7}$ até $5,50 \cdot 10^{-4}$, concentração de Rb variando de 0,20 até 150 ppm na sanidina fundida.

3.2.2. Comportamento do cálcio

3.2.2.1. Leucita a 1030°C (Figura 5, Tabela V)

A distribuição do Ca entre leucita e solução hidrotermal, nessa temperatura foi constante entre as relações $(Ca/K)_{min}$ de $9,98 \cdot 10^{-6}$ até $1 \cdot 10^{-2}$, correspondendo a concentrações de Ca na leucita entre 1,5 e 2000 ppm.

Além disto observa-se uma inflexão positiva favorecendo esse elemento no mineral em estudo. O Kd na idealidade é igual a 0,59 atingindo até 3,66 na relação $(Ca/K)_{min}$ igual a $1,88 \cdot 10^{-1}$ e concentração de Ca de 34500 ppm na leucita.

3.2.2.2. Leucita a 930°C (Figura 6, Tabela VI)

Nessa temperatura os limites experimentais de idealidade da distribuição do Ca entre leucita e solução hidrotermal $(Ca/K)_{min}$ situam-se entre $9,33 \cdot 10^{-6}$ e $5,4 \cdot 10^{-2}$ e concentrações entre 1,70 e 1000 ppm-Ca na leucita. Acima desse domínio ideal os valores de Kd tomam inclinação positiva favorecendo o mineral com esse elemento. O coeficiente de distribuição de 0,95 passa a 1,38 na concentração $(Ca)_{min} = 27370$ ppm e $(Ca/K)_{min} = 1,49 \cdot 10^{-1}$.

O comportamento do cálcio nas sínteses de leucita

(930° e 1030°C) apresentam alguns aspectos, salientados abaixo:

- a) houve aparecimento de uma nova fase em equilíbrio com a solução hidrotermal observada ao microscópio petrográfico nos pontos experimentais de mais elevada concentração.
- b) a idealidade nos domínios de Henry para a solução sólida leucita-Ca a 1030°C realiza-se dentro de um campo um pouco menor do que a 930°C.
- c) os desvios da idealidade nos dois casos são positivos.
- d) o coeficiente de distribuição mineral-SH a 930° > 1030°C (0,95 e 0,59 respectivamente), salientando que a 930°C houve maior tendência de incorporação de Ca na leucita em detrimento da solução hidrotermal, do que na temperatura mais elevada de 1030°C.

3.2.2.3. Sanidina a 930°C (Figura 7, Tabela VII)

Os limites de idealidade do Kd medidos através $(Ca/K)_{min}$ estão compreendidos entre $1,036 \cdot 10^{-5}$ e $7 \cdot 10^{-3}$, concentrações variáveis entre 1,5 e 1000 ppm de Ca no feldspato. O Kd medido na idealidade como 0,74 inflete-se a 0,35 para $(Ca/K)_{min} = 7,48 \cdot 10^{-2}$ e 10800 ppm de cálcio na sanadina.

3.2.2.4. Vidro a 1030°C (Figura 8, Tabela VIII)

O Kd = 6,7 permanece constante nos limites de $(Ca/K)_{fusão} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ a $1,53 \cdot 10^{-3}$ cuja concentração correspondente de Ca na fusão varia de 0,23 a 500 ppm.

3.2.3. Comportamento do estrôncio

3.2.3.1. Leucita a 1030°C (Figura 9, Tabela IX)

Nessa temperatura a idealidade da distribuição do Sr entre leucita e solução hidrotermal foi verificada no intervalo $(\text{Sr/K})_{\text{min}}$ entre $4,2 \cdot 10^{-7}$ a $2,5 \cdot 10^{-4}$, correspondendo a concentração máxima de 200 ppm de Sr na leucita. Inicia-se a partir daí uma inclinação positiva favorecendo a entrada do Sr no mineral. O coeficiente de distribuição que tinha um valor constante de 1,05 varia até atingir valor 13, em concentração de estrôncio na leucita de aproximadamente 50.000 ppm.

3.2.3.2. Leucita a 930°C (Figura 10, Tabela X)

Dentro das concentrações dos trabalhos realizados a idealidade da distribuição do Sr entre leucita-solução hidrotermal foi estabelecida pela relação $(\text{Sr/K})_{\text{min}}$ entre $1,85 \cdot 10^{-6}$ e $3 \cdot 10^{-4}$, correspondentes as concentrações entre 0,5 e 100 ppm de Sr na leucita. Além da idealidade existe uma inflexão positiva favorecendo maior teor de Sr no mineral. O coeficiente de distribuição médio na região ideal de 1,9 atinge ~ 86 (50.000 ppm de Sr na leucita).

O comportamento do estrôncio nas sínteses de leucita nas temperaturas estudadas (930° e 1030°C) é destacado em alguns pontos:

- a) assim como para o Ca, há grande possibilidade de coexistência de duas fases cristalinas nos pontos experimentais de elevada concentração de Sr. Existem indícios microscópicos, que infelizmente não puderam ser confirmadas por difração de raios X.
- b) a idealidade nos domínios de Henry para a solução sólida da leucita-Sr, ocorre dentro de um campo mais amplo de

$(\text{Sr}/\text{K})_{\text{leuc}}$ ($4,2 \cdot 10^{-7}$ a $5 \cdot 10^{-4}$) e concentrações mais elevadas de estrôncio na leucita sintetizada a 1030°C , do que nas sintetizadas a 930°C ($1,85 \cdot 10^{-6}$ a $3 \cdot 10^{-4}$).

- c) os desvios de idealidade são positivos.
- d) as soluções sólidas leucita-Sr a 930°C admitem mais esse elemento do que a 1030°C , cujos coeficientes são 1,9 e 1,05, respectivamente.

3.2.3.3. Sanidina a 930°C (Figura 11, Tabela XI)

Os limites de idealidade experimental avaliados pela relação $(\text{Sr}/\text{K})_{\text{min}}$ são compreendidos entre $5 \cdot 10^{-6}$ e 10^{-2} , nas concentrações de aproximadamente 2 a 3150 ppm de Sr na sanidina. Uma inclinação negativa em favor da solução hidrotermal inicia-se a partir daí. O coeficiente de distribuição com um valor médio de 55 decresce até 2,45 na concentração de 100000 ppm de Sr no feldspato potássico.

3.2.3.4. Vidro a 1030°C (Figura 12, Tabela XII)

O coeficiente de distribuição (8,5) é constante entre as relações $(\text{Sr}/\text{K})_{\text{fusão}}$ de $4 \cdot 10^{-6}$ a $4 \cdot 10^{-2}$, concentrações de 2 a 10000 ppm de Sr no vidro.

3.2.4. Comportamento do bário

3.2.4.1. Leucita a 1030°C (Figura 13, Tabela XIII)

Os experimentos puseram em evidência a idealidade da distribuição de Ba entre leucita sintetizada a 1030°C e solução hidrotermal refletida pela variação dos valores da relação $(\text{Ba}/\text{K})_{\text{min}}$ entre $1,84 \cdot 10^{-4}$ e $1,5 \cdot 10^{-2}$ correspondentes a concentra

ções entre ~ 100 ppm e 9400 ppm de Ba na leucita.

O coeficiente de distribuição na idealidade é igual a 17. Em maiores concentrações surge inclinação negativa em favor da solução hidrotermal. O Kd decresce até 10,53 em concentração de ~ 56000 ppm de Ba no feldspatóide.

3.2.4.2. Leucita a 930°C (Figura 14, Tabela XIV)

A idealidade desta distribuição medida por $(Ba/K)_{min}$ foi comprovada entre 3.10^{-4} e 5.10^{-3} ou concentrações de aproximadamente 190 a 3150 ppm de Ba na leucita. Nas condições ideais o Kd é 33. A partir daí começa uma inclinação negativa favorecendo a solução hidrotermal até atingir Kd = 18 numa concentração em Ba de ~ 20000 ppm na leucita.

3.2.4.3. Sanidina a 930°C (Figura 15, Tabela XV).

A idealidade da distribuição de Ba entre sanidina e solução hidrotermal a 930°C e 2Kbar foi experimentalmente determinada abrangendo, segundo o parâmetro $(Ba/K)_{min}$ uma variação entre $2,8.10^{-4}$ e $1,5.10^{-2}$, correspondendo a variações de concentração de Ba no feldspato alcalino entre 138 e 7500 ppm.

O Kd médio ideal é 95. Além do limite de concentração ideal os valores de Kd sofrem diminuição (inflexão negativa) atingindo o valor de 12 para concentração de 60000 ppm de Ba na sanidina.

3.2.4.4. Vidro a 1030°C (Figura 16, Tabela XVI)

O Kd = 9 permanece constante entre $(Ba/K)_{fusão} = 9,04.10^{-4}$ a 8.10^{-2} ou concentrações de 392 a 80000 ppm de Ba no vidro.

O comportamento do bário nos minerais estudados (leucita e sanidina) nas temperaturas de 930° e 1030°C, leva às seguintes considerações:

- a) acima do domínio das concentrações ideais, a fuga da idealidade se define por inflexões negativas mais ou menos acentuadas.
- b) a idealidade nos domínios de Henry para a solução sólida leucita-Ba ocorre também (como no caso do Sr) dentro de um campo mais amplo $\left[(Sr/K)_{min} = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ a } 1,5 \cdot 10^{-2} \right]$ e de concentração mais elevada (9,440 ppm de Ba) na leucita a 1030°C, do que a 930°C, onde $(Sr/K)_{min} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ a } 5 \cdot 10^{-3}$ e 3150 ppm de Ba no feldspatóide.
- c) o bário tal qual o estrôncio apresenta maior afinidade com a leucita sintetizada a 930°C do que a sintetizada a 1030°C, evidenciado pelo Kd (33 e 17 respectivamente).

3.3. Resumo dos Dados de Distribuição Obtidos para os Elementos Alcalinos e Alcalino-Terrosos

3.3.1. Comportamento dos elementos traços Rb, Sr, Ba, Ca na fusão da sanidina

3.3.1.1. Coeficientes de distribuição medidos experimentalmente (Tabela XVII)

Nas condições escolhidas de pressão ($p_{H_2O} = 2 \text{ Kbar}$) a sanidina funde de forma incongruente em torno de 980°C, dando aproximadamente 20% de leucita e 80% em peso de líquido sílico-feldspático dos produtos formados com uma composição ponderal vizinha de $\left[(Or)_{0,93} (SiO_2)_{0,07} \right]$, segundo Shaw, 1963. (figura 36)

Os coeficientes de distribuição experimental medidos entre as diferentes fases e uma solução hidrotermal de KCl 1,5 M, respectivamente a 930°C para a sanidina e leucita e a 1030°C para a leucita e o líquido sílico-feldspático, acham-se na Tabela XVII.

Esses resultados são duplamente interessantes pelos dados inteiramente novos que aparecem sobre a leucita e pelas comparações que podem ser feitas tratando-se de duas fases com resultados anteriores obtidos por Delbove et al. (em publicação).

As medidas conseguidas experimentalmente dos equilíbrios entre feldspatos, feldspatóides e solução hidrotermal contendo concentrações nas proporções de traços dos elementos alcalino e alcalino-terrosos podem ser caracterizadas pelos seguintes pontos: 1) existência de um domínio de idealidade na solução sólida; 2) extensão mais ou menos acentuada desse domínio (Tabela XVIII); 3) relação de partição dos alcalinos e alcalino-terrosos entre sólido cristalizado ou fundido e a solução hidrotermal (Tabela XVII); 4) relação de partição dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos entre minerais e entre minerais e fusão sílico sanidínico (Tabela XIX); 5). possibilidade de cálculo da variação de entalpia livre das reações de troca iônica entre minerais e entre estes e suas fusões (Tabelas XX e XXI).

Esses pontos serão analisados com detalhes em capítulo posterior.

3.3.1.2. Limites de idealidade (Tabela XVIII)

Do ponto de vista da termodinâmica, as soluções diluídas aproximam-se da idealidade, na medida que o solvente tende a ser puro e o soluto rarefeito. Nos experimentos de troca iônica entre fases envolvendo um elemento maior e um elemento traço é possível trabalhar em limites de diluição dentro dos quais as fases comportam-se como soluções ideais sejam sólidas, líquidas ou

gasosas. Se a troca se dá entre um mineral e uma solução hidrotermal pode-se escrever a seguinte relação:

$$(X/M)_{\min} = K_d (X/M)_{SH}$$

onde K_d é uma constante dependente da P e T ; X e M representam respectivamente o elemento traço e elemento maior. Experimentalmente se essa relação é verificada, os pontos experimentais se alinham sobre uma reta de inclinação unitária.

A existência e a extensão do domínio de comportamento ideal da solução sólida formada e os valores dos coeficientes K_d são igualmente importantes de se determinar, tanto do ponto de vista cristaloquímico como das aplicações geoquímicas. Assim, a relação acima citada, quando determinada em dois minerais coexistentes, numa extensão do domínio de solução sólida ideal na presença de um elemento traço verifica-se: a) qual o limite de idealidade do elemento traço nos minerais em equilíbrio; b) qual a máxima concentração desse elemento traço nos minerais presentes.

3.3.1.3. Coeficientes de distribuição calculados (Tabela XIX)

A partir dos coeficientes de distribuição determinados experimentalmente pôde-se calcular os coeficientes de distribuição entre minerais e entre minerais e a fusão sílico-feldspática. Esses coeficientes encontram-se na tabela XIX. A importância dessas determinações será considerada em capítulo posterior.

3.3.1.4. Entalpias livre molar padrão. Interpretação dos dados (Tabela XX e XXI) e gráficos (Figuras 17 A,B e 18 A,B).

Entalpias livre molar padrão foram calculadas em função da energia de troca do elemento maior e elementos traços entre os pares de fases em equilíbrio mostrados na tabel

la XIX. Essas medidas foram realizadas através dos coeficientes de distribuição (Kd) obtidos experimentalmente (tabela XVII) e calculados (tabela XIX).

$$(\Delta G^0) = - RT \log Kd_c^M \text{ e/ou } f$$

Os valores obtidos estão nas tabelas XX, XXI, e representados graficamente nas figuras 17-A,B e 18-A,B em função dos raios iônicos dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Os raios iônicos são valores fornecidos por Shanon et al. (1969, 1970) e Whittaker et al. (1970), para os ions de coordenação IX, VI ou XII, que são os números de coordenação do elemento maior (K) da sanidina e leucita respectivamente. Os raios de cavidades referentes aos feldspatos são os de Smith (1974) e para os felds patóides de Mazzi et al. (1976) e Beger (1969).

Análises do comportamento dos íons trocáveis entre fases coexistentes serão tecidas no capítulo 6, acompanhadas de considerações termodinâmicas pertinentes.

Por comparação, o potássio foi colocado nas Tabelas XX, XXI e XXV junto ao rubídio. Ele tem um coeficiente de distribuição evidentemente igual a unidade e, por consequência, uma entalpia livre de reação $(\Delta G)_{K, \min_K - \text{San}_f}$ ou $(\Delta G)_{K, \min_K - \min_K}$, igual a zero.

O comportamento do rubídio, dependendo se o mineral é a leucita ou a sanidina, é diferente. Na tabela XX observam-se que os valores, ora são positivos, ora são negativos. Duas justificativas para esses desvios são dadas como segue:

- 1) A tendência magmatófila do Rb (quando o mineral é sanidina cristalizada em equilíbrio com sanidina fundida) é explicada pelo fato de $(\Delta G)_M, \text{San}_c^{930^\circ} / \text{San}_f^{1030^\circ}$, entalpia livre padrão da reação de troca do potássio e do rubídio entre sanidina cristalizada e fundida ser uma quantidade positiva.

A forma ascendente da curva (figura 17-A,B) mostra o aumento de $(\Delta G)_{Alc, San_C^{930} - San_f^{1030}}$, referido a relação (4') pelo fato de $(\Delta G^*)_{Alc, San_C}$, entalpia livre da formação do composto " $RbAlSi_3O_8$ " no estado padrão hipotético definido a partir da lei de Henry, é uma quantidade que aumenta relativamente mais rápida que $(\Delta G^*)_{Alc., San_f}$, entalpia livre ligada ao composto fundido correspondente (1A). Isso é ainda devido ao fato que a energia de vibração entre o íon alcalino em solução infinitamente diluída, em sua cercadura sanidínica, é uma quantidade que aumenta acompanhando o tamanho do íon. É sensivelmente mais rápido dentro da sanidina cristalizada, que dentro da sanidina fundida, à medida que aumenta a dificuldade de substituir um alcalino de tamanho crescente em relação ao potássio (Delbove, 1978).

2) A *tendência magmatófoba do Rb* (quando o mineral é leucita cristalizada em equilíbrio com sanidina fundida) corresponde aos valores negativos de $(\Delta G)_C, Lc_C^{930} / San_f^{1030}$, entalpia livre padrão da reação de troca do potássio e rubídio, entre leucita cristalizada e sanidina fundida (2B). Essa entalpia negativa está ligada à formação do composto sólido " $RbAlSi_2O_6$ " no estado padrão hipotético, sistematicamente inferior aquela do composto fundido $(\Delta G^*)_{Rb, Lc_C} < (\Delta G^*)_{Rb, San_f}$

Nos alcalino-terrosos, a tendência ora magmatófo-ba, ora magmatófila, também é manifestada, dependendo do mineral, em equilíbrio com a sanidina fundida (leucita ou sanidina cristalizadas).

Análises gráficas foram feitas através de dois en-fokes:

a) primeiro considerou-se o equilíbrio da leucita e sanidina cristalizadas num mesmo magma (sanidina fundida): min_C / San_f .

1. os valores positivos da tabela XX, considerando primeiro o

rubídio, implica na preferência desse elemento pela sanidina fundida quando em presença da sanidina cristalizada. Essa tendência magmatófila se explica pelo fato que o $(\Delta G)_{Rb, San_c - San_f}$, entalpia livre padrão da reação de troca do potássio e rubídio entre $San_c - San_f$ é positiva.

2. da mesma forma, considerando ainda o rubídio, entre leucita cristalizada e magma sanidínico: esse elemento prefere a leucita, como justificado pelos valores negativos de $(\Delta G)_{Rb, Lc_c - San_f}$ (Tabela XX).
 3. em se tratando agora dos alcalino-terrosos, o cálcio, preferencialmente vai para o magma sanidínico, tanto na presença de leucita como de sanidina cristalizada. Isso é mostrado na tabela XX através dos valores positivos de $(\Delta G)_M$.
 4. em relação ao estrôncio na presença da sanidina, esse elemento prefere esse mineral, ao magma; na presença da leucita, a situação se inverte: esse elemento se concentra preferencialmente no magma sanidínico (Tabela XX, onde $(\Delta G)_M$ são negativos e positivos respectivamente).
 5. quanto ao Ba: a preferência é pelos minerais (leucita e sanidina cristalizadas) e não pelo magma sanidínico.
- b) Considerando minerais (sanidina e leucita) cristalizados em equilíbrio com uma mesma solução hidrotermal:

1. na tabela XXI observam-se valores positivos para o rubídio na sanidina cristalizada e fundida e o inverso para a leucita nas duas temperaturas das experiências realizadas. Esses valores (positivo e negativo) evidenciam menor ou maior adaptabilidade desse elemento no mineral cristalizado ou sua preferência pela solução hidrotermal.

Quanto aos alcalino-terrosos, no mineral cristali

zado ou fundido os valores são negativos (exceto com o cálcio, nas fases cristalizadas). Isso significa que esses elementos têm maior adaptabilidade nas fases sólidas (cristalizadas ou fundida) do que na solução hidrotermal.

TABELA I - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Leucita (Rb, k) AlSi_2O_6 e Soluções Hidrotermais (Rb, K) Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.

Antes do Ensaio				Depois do Ensaio								
Exper. Nº	mg	µatomg		Mineral				Filtrado			Kd	
	Gel	Solução		mg	µatomg			K	µatomg			Rb/K
		K	Rb	K	Rb	Rb/K	Rb		Rb/K			
101	61,10	160,85	3,23 10 ⁻³	48,70	222,28	1,89 10 ⁻³	8,49 10 ⁻⁶	164,45	1,11 10 ⁻³	6,75 10 ⁻⁶	1,26	
104	58,90	141,03	1,39 10 ⁻²	50,90	233,28	1,02 10 ⁻²	4,37 10 ⁻⁵	97,44	3,85 10 ⁻³	3,95 10 ⁻⁵	1,11	
103	60,10	179,70	0,157	50,40	230,99	0,101	4,39 10 ⁻⁴	146,55	5,01 10 ⁻²	3,42 10 ⁻⁴	1,28	
106	60,10	184,90	8,37	37,40	171,41	3,98	2,37 10 ⁻²	148,73	2,32	1,56 10 ⁻²	1,52	
102	60,40	193,02	17,57	52,40	240,16	10,69	4,65 10 ⁻²	160,36	5,38	3,47 10 ⁻²	1,34	

TABELA II - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Leucita
(Rb, K) AlSi_2O_6 e soluções Hidrotermais (Rb, K) Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg Gel	μatomg Solução		mg	Mineral			Filtrado			
		K	Rb		K	μatomg Rb	Rb/k	K	μatomg Rb	Rb/k	Kd
11	60,50	158,72	$3,26 \cdot 10^{-3}$	54,60	236,28	$1,181 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	160,50	$3,852 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	2,08
18	59,00	145,02	$2,32 \cdot 10^{-2}$	40,70	232,26	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	102,01	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	1,62
12	60,40	185,03	0,1512	53,60	250,22	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	163,31	$1,184 \cdot 10^{-2}$	$7,25 \cdot 10^{-5}$	2,23
16	61,20	178,04	2,34	49,30	137,64	1,192	$8,66 \cdot 10^{-3}$	154,20	0,903	$5,85 \cdot 10^{-3}$	1,48
13	62,10	190,00	7,38	50,40	190,26	4,064	$2,136 \cdot 10^{-2}$	145,30	1,978	$1,36 \cdot 10^{-2}$	1,57

TABELA III - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Sanidina (Rb,K) AlSi_3O_8 e Soluções Hidrotermais (Rb, K) Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.

Exper. nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	μatomg Solução		Mineral				Filtrado			
	Gel	K	Rb	mg	K	μatomg Rb	Rb/k	K	μatomg Rb	Rb/K	Kd
1	69,40	222,91	$2,01 \cdot 10^{-3}$	59,40	213,48	$5,93 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-6}$	215,09	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$5,64 \cdot 10^{-6}$	0,49
7	67,30	214,14	$2,44 \cdot 10^{-3}$	62,80	225,70	$8,08 \cdot 10^{-4}$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	159,64	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$8,55 \cdot 10^{-6}$	0,42
4	72,60	229,41	$3,67 \cdot 10^{-2}$	62,20	223,46	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \cdot 10^{-5}$	231,20	$2,84 \cdot 10^{-2}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	0,47
3	70,50	222,26	0,1996	47,50	170,68	$4,98 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	217,14	0,137	$6,33 \cdot 10^{-4}$	0,46
8	67,40	209,26	0,86	56,10	201,62	0,260	$1,29 \cdot 10^{-3}$	220,84	0,619	$2,80 \cdot 10^{-3}$	0,46
6	81,80	151,43	7,052	68,40	245,69	2,97	$1,21 \cdot 10^{-2}$	159,59	4,23	$2,65 \cdot 10^{-2}$	0,46
9	69,00	213,81	11,99	65,00	233,60	4,51	$1,93 \cdot 10^{-2}$	171,61	6,69	$3,90 \cdot 10^{-2}$	0,49
2	71,50	232,00	58,35	56,80	203,34	22,89	0,113	200,22	28,18	$1,41 \cdot 10^{-1}$	0,80

TABELA IV - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Fusões Sílico-Sanidínicas
(Rb, K) AlSi_3O_8 e Soluções Hidrotermais (Rb, K) Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	µatomg Solução		mg	Mineral			Filtrado			Kd
	Gel	K	Rb		K	µatomg Rb	Rb/K	K	µatomg Rb	Rb/K	
612	65,20	184,24	1,90 10 ⁻³	61,50	205,50	1,54 10 ⁻⁴	7,51 10 ⁻⁷	166,24	1,77 10 ⁻⁴	1,062 10 ⁻⁶	0,71
610	65,30	263,20	1,58 10 ⁻²	58,40	195,14	4,64 10 ⁻³	2,38 10 ⁻⁵	214,07	9,16 10 ⁻³	4,28 10 ⁻⁵	0,55
607	71,30	202,76	0,204	60,70	202,83	6,998 10 ⁻²	3,45 10 ⁻⁴	127,88	0,114	8,89 10 ⁻⁴	0,39
611	72,20	208,61	0,32	57,60	197,47	0,106	5,50 10 ⁻⁴	171,36	0,176	1,03 10 ⁻³	0,53

TABELA V - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Leucita
Ca, K) AlSi_2O_6 e Soluções Hidrotermais (Ca, K) Cl. H_2O a 1030°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							Kd
	mg	µatomg Solução		mg	Mineral			Filtrado			
	Gel	K	Ca		K	Ca	Ca/K	K	Ca	Ca/K	
1001	36,40	88,06	3,97 10 ⁻³	28,60	131,08	1,31 10 ⁻³	9,98 10 ⁻⁶	113,81	1,95 10 ⁻³	1,72 10 ⁻⁵	0,58
1005	36,40	95,21	5,425 10 ⁻³	24,30	111,37	1,35 10 ⁻³	1,21 10 ⁻⁵	102,30	2,38 10 ⁻³	2,33 10 ⁻⁵	0,52
1004	35,70	102,36	1,27 10 ⁻²	33,30	152,62	2,83 10 ⁻³	1,87 10 ⁻⁵	118,67	3,86 10 ⁻³	3,25 10 ⁻⁵	0,57
1002	36,60	105,93	2,36 10 ⁻²	28,20	129,25	6,003 10 ⁻³	4,64 10 ⁻⁵	162,66	1,37 10 ⁻²	8,40 10 ⁻⁵	0,55
1006	35,70	119,90	2,94 10 ⁻²	32,10	147,12	9,53 10 ⁻³	6,48 10 ⁻⁵	141,43	1,39 10 ⁻²	9,84 10 ⁻⁵	0,66
1003	37,80	133,23	0,167	32,60	149,41	4,45 10 ⁻²	2,98 10 ⁻⁴	143,48	8,00 10 ⁻²	5,58 10 ⁻⁴	0,53
1008	69,70	219,99	2,74	59,60	273,16	0,907	3,32 10 ⁻³	279,28	1,62	5,79 10 ⁻³	0,57
1007	73,40	275,55	7,59	71,10	325,86	2,802	8,599 10 ⁻³	324,04	3,83	1,181 10 ⁻²	0,72
1009	36,20	102,03	17,40	34,10	156,29	7,997	5,12 10 ⁻²	147,57	5,53	3,74 10 ⁻²	1,37
1016	70,00	159,22	44,98	60,09	275,40	25,696	1,021 10 ⁻¹	269,31	10,29	3,82 10 ⁻²	2,67
1017	68,70	129,00	75,69	64,60	296,07	47,86	1,88 10 ⁻¹	258,82	13,27	5,13 10 ⁻²	3,66

TABELA VI - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Leucita
Ca, K) AlSi_2O_6 e Soluções Hidrotermais (Ca, K) Cl , H_2O a 930°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	μatomg Solução		Mineral				Filtrado			Kd
	Gel	K	Ca	mg	K	μatomg Ca	Ca/K	K	μatomg Ca	Ca/K	
1201	35,40	96,51	$6,062 \cdot 10^{-3}$	32,00	146,66	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$9,33 \cdot 10^{-6}$	106,65	$1,034 \cdot 10^{-3}$	$9,69 \cdot 10^{-6}$	0,96
1205	57,90	180,34	$6,58 \cdot 10^{-3}$	50,70	232,37	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	206,65	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	0,83
1206	69,10	211,86	$2,999 \cdot 10^{-2}$	56,50	258,95	$1,153 \cdot 10^{-2}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$	238,87	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$4,52 \cdot 10^{-5}$	0,98
1202	70,80	244,03	2,09	63,50	291,03	1,01	$3,46 \cdot 10^{-3}$	272,89	0,991	$3,63 \cdot 10^{-3}$	0,95
1203	62,20	185,22	9,08	51,80	237,41	5,03	$2,16 \cdot 10^{-2}$	191,82	3,03	$1,89 \cdot 10^{-2}$	1,14
1204	36,00	123,8	16,75	32,20	147,58	6,923	$4,91 \cdot 10^{-2}$	164,71	7,99	$4,85 \cdot 10^{-2}$	1,01
1207	69,80	148,50	43,50	60,50	277,28	20,96	$7,56 \cdot 10^{-2}$	241,94	17,11	$7,07 \cdot 10^{-2}$	1,07
1208	69,80	143,3	63,39	61,50	281,86	28,375	$1,11 \cdot 10^{-1}$	272,63	22,91	$8,40 \cdot 10^{-2}$	1,32
1209	70,20	114,06	74,68	60,50	277,28	41,31	0,149	215,09	23,15	0,108	1,38

TABELA VII - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Sanidina (Ca, K) AlSi_3O_8 e Soluções Hidrotermais (Ca, K) Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	μatomg Solução		mg	Mineral			Filtrado			
	Gel	K	Ca		K	μatomg Ca	Ca/K	K	μatomg Ca	Ca/K	Kd
1503	70,80	219,34	$8,78 \cdot 10^{-3}$	64,01	230,04	$2,38 \cdot 10^{-3}$	$1,036 \cdot 10^{-5}$	212,53	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$1,624 \cdot 10^{-5}$	0,64
1502	65,00	182,94	$8,97 \cdot 10^{-3}$	60,80	218,51	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	209,72	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$	0,75
1500	57,10	176,44	$8,93 \cdot 10^{-3}$	50,30	180,77	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$	189,26	$4,85 \cdot 10^{-3}$	$2,563 \cdot 10^{-5}$	0,75
1504	67,50	191,72	1,21	59,65	214,38	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	174,42	0,45	$2,58 \cdot 10^{-3}$	0,76
1501	50,00	154,35	3,52	57,10	205,21	1,59	$7,73 \cdot 10^{-3}$	179,90	1,77	$9,86 \cdot 10^{-3}$	0,78
1505	81,90	106,91	56,45	74,98	269,47	20,16	$7,48 \cdot 10^{-2}$	152,43	33	$2,16 \cdot 10^{-1}$	0,35

TABELA VIII - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Fusões Sílico-Sanidínicas
(Ca, K) AlSi_3O_8 e Soluções Hidrotermais (Ca, K) Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	µatomg		mg	Mineral			Filtrado			Kd
	Gel	Solução			K	Ca	Ca/K	K	µatomg Ca	Ca/K	
		K	Ca								
1303	36,40	116,33	2,07 10 ⁻³	33,50	106,19	1,86 10 ⁻³	1,75 10 ⁻⁵	100,51	2,59 10 ⁻⁴	2,57 10 ⁻⁶	6,81
1302	35,40	111,13	3,97 10 ⁻³	30,50	96,68	4,06 10 ⁻³	4,198 10 ⁻⁵	99,74	6,33 10 ⁻⁴	6,35 10 ⁻⁶	6,62
1305	53,10	152,07	0,27	45,40	143,91	0,22	1,53 10 ⁻³	120,20	2,82 10 ⁻²	2,35 10 ⁻⁴	6,51

TABELA IX - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Leucita (Sr, K) $AlSi_3O_6$ e Soluções Hidrotermais (Sr, K) Cl, H_2O a $1030^{\circ}C$ e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							Kd
	mg	$\mu atomg$		mg	Mineral			Filtrado			
	Gel	K	Sr		K	$\mu atomg$ Sr	Sr/K	K	$\mu atomg$ Sr	Sr/K	
413	76,32	206,89	$3,19 \cdot 10^{-4}$	68,70	314,86	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$4,80 \cdot 10^{-7}$	153,45	$7,06 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	1,02
415	67,84	221,38	$3,31 \cdot 10^{-4}$	62,50	286,45	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$6,63 \cdot 10^{-7}$	178,26	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$7,12 \cdot 10^{-7}$	0,93
414	75,68	209,26	$6,50 \cdot 10^{-4}$	64,90	297,45	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	227,62	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-6}$	1,13
418	74,02	217,09	$1,027 \cdot 10^{-2}$	46,30	212,2	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$	178,52	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	0,92
417	74,31	214,40	$4,88 \cdot 10^{-2}$	58,30	274,28	$2,18 \cdot 10^{-2}$	$7,95 \cdot 10^{-5}$	322,74	$2,02 \cdot 10^{-2}$	$6,26 \cdot 10^{-5}$	1,26
416	78,66	209,36	$9,74 \cdot 10^{-2}$	74,20	343,74	$5,14 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	203,84	$2,98 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	1,03
420	69,61	215,02	$1,95 \cdot 10^{-1}$	55,30	260,16	$6,70 \cdot 10^{-2}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	324,77	$6,03 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	1,19
428	69,80	223,89	1,14	60,00	282,27	0,48	$1,69 \cdot 10^{-3}$	304,48	0,36	$1,2 \cdot 10^{-3}$	1,40
421	64,86	205,62	1,90	51,80	243,70	0,90	$3,69 \cdot 10^{-3}$	298,74	0,62	$2,08 \cdot 10^{-3}$	1,78
429	66,10	219,01	10,35	55,90	256,20	7,63	$2,98 \cdot 10^{-2}$	150,90	0,85	$5,63 \cdot 10^{-3}$	5,30
430	53,80	180,99	31,80	53,70	246,12	26,33	0,11	168,80	1,82	$1,076 \cdot 10^{-2}$	10,22

TABELA X - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Leucita
(Sr, K) AlSi_2O_6 e Soluções Hidrotermais (Sr, K) Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg Gel	μatomg Solução		Mineral				Filtrado			Kd
		K	Sr	mg K	μatomg Sr	Sr/K		K	μatomg Sr	Sr/K	
426	65,30	222,91	$9,81 \cdot 10^{-4}$	57,20	262,16	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	213,30	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	1,60
407	69,90	205,36	$1,51 \cdot 10^{-3}$	56,35	258,26	$8,18 \cdot 10^{-4}$	$3,18 \cdot 10^{-6}$	248,08	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,78
423	61,20	218,66	$2,12 \cdot 10^{-3}$	56,30	253,45	$9,43 \cdot 10^{-4}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$	230,17	$5,98 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	1,43
422	69,40	222,91	$5,58 \cdot 10^{-2}$	60,40	276,86	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	217,90	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$4,73 \cdot 10^{-5}$	2,23
424	70,60	230,38	$2,2 \cdot 10^{-1}$	60,40	276,82	$9,85 \cdot 10^{-2}$	$3,56 \cdot 10^{-4}$	217,90	$4,03 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	1,92
433	72,10	194,97	1,48	60,40	289,66	1,32	$4,58 \cdot 10^{-3}$	233,76	$9,42 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-4}$	11,36
411	69,98	225,25	2,21	51,51	236,08	1,56	$6,62 \cdot 10^{-3}$	251,41	$6,79 \cdot 10^{-2}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$	24,52
412	69,19	208,65	9,88	55,73	255,42	7,98	$3,12 \cdot 10^{-2}$	253,96	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	64,59
431	70,90	193,02	21,53	63,90	292,86	18,03	$6,16 \cdot 10^{-2}$	219,18	$2,30 \cdot 10^{-1}$	$8,52 \cdot 10^{-4}$	72,30

TABELA XI - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Sanidina
(Sr, K) AlSi_3O_8 e Soluções Hidrotermais (Sr, K) Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							Kd
	mg	µatmg Solução		Mineral				Filtrado			
	Gel	K	Sr	mg	K	µatmg Sr	Sr/K	K	µatmg Sr	Sr/K	
319	70,80	176,12	1,33 10 ⁻³	62,29	223,86	1,20 10 ⁻³	5,38 10 ⁻⁶	161,76	1,28 10 ⁻⁵	7,91 10 ⁻⁸	67,33
307	69,40	217,71	1,062 10 ⁻²	47,70	171,43	9,74 10 ⁻⁴	5,68 10 ⁻⁶	229,41	2,3 10 ⁻⁵	1,003 10 ⁻⁷	56,63
316	64,30	207,64	1,50 10 ⁻³	58,80	211,32	1,45 10 ⁻³	6,84 10 ⁻⁶	210,74	2,51 10 ⁻⁵	1,19 10 ⁻⁷	57,50
314	70,21	160,10	1,002 10 ⁻²	62,30	223,90	9,02 10 ⁻³	4,03 10 ⁻⁵	194,37	1,83 10 ⁻⁴	9,42 10 ⁻⁷	42,78
318	64,70	192,69	1,17 10 ⁻²	58,40	209,88	1,13 10 ⁻²	5,40 10 ⁻⁵	168,29	1,42 10 ⁻⁴	8,42 10 ⁻⁷	64,13
320	66,40	192,04	2,06 10 ⁻²	61,39	220,63	1,21 10 ⁻²	5,50 10 ⁻⁵	159,21	2,07 10 ⁻⁴	1,30 10 ⁻⁶	42,31
317	70,70	213,49	2,15 10 ⁻²	65,00	223,60	2 10 ⁻²	8,56 10 ⁻⁵	166,24	2,33 10 ⁻⁴	1,40 10 ⁻⁶	61,14
315	68,26	219,04	4,83 10 ⁻²	62,00	222,82	4,55 10 ⁻²	2,042 10 ⁻⁴	219,95	7,55 10 ⁻⁴	3,43 10 ⁻⁶	59,50
311	74,20	247,28	1,86	64,00	230,01	1,30	5,70 10 ⁻³	289,77	4,19 10 ⁻²	1,45 10 ⁻⁴	39,40
321	61,60	206,66	15,33	59,06	212,26	10,34	5,11 10 ⁻²	196,3	4,01	2,08 10 ⁻²	2,45

TABELA XII - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Fusões Sílico-Sanidínicas
(Sr, K) AlSi_3O_8 e Soluções Hidrotermais (Sr, K) Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	µatomg Solução		mg	Mineral			Filtrado			Kd
	Gel	K	Sr		K	µatomg Sr	Sr/K	K	µatomg Sr	Sr/K	
505	73,50	217,06	1,17 10 ⁻³	68,20	227,89	8,77 10 ⁻⁴	3,85 10 ⁻⁶	257,8	1,23 10 ⁻⁴	9,78 10 ⁻⁷	8,04
504	68,20	210,89	1,51 10 ⁻³	61,60	204,16	1,15 10 ⁻³	5,62 10 ⁻⁶	244,5	1,57 10 ⁻⁴	6,41 10 ⁻⁷	8,80
508	70,60	220,96	1,17 10 ⁻²	70,20	234,57	9,74 10 ⁻³	4,15 10 ⁻⁵	233,76	1,37 10 ⁻³	5,88 10 ⁻⁶	7,06
503	67,83	226,94	1,03 10 ⁻¹	64,80	216,53	7,91 10 ⁻²	3,65 10 ⁻⁴	213,3	7,47 10 ⁻³	3,5 10 ⁻⁵	10,44
502	72,98	221,55	10,03	58,70	196,14	6,30	3,32 10 ⁻²	243,48	1,057	4,36 10 ⁻³	7,60

TABELA XIII - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Leucita (Ba, K) AlSi_2O_6 e Soluções Hidrotermais (Ba, K) Cl, H_2O a 1030°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg Gel	µatong Solução		Mineral				Filtrado			
		K	Ba	mg	K	µatong Ba	Ba/K	K	µatong Ba	Ba/K	Kd
815	63,60	209,41	5,30 10^{-2}	45,90	210,37	3,87 10^{-2}	1,84 10^{-4}	175,19	1,77 10^{-3}	1,01 10^{-5}	18,22
812	68,40	194,64	0,164	61,80	283,24	0,140	4,94 10^{-4}	276,21	7,93 10^{-3}	2,87 10^{-5}	17,21
802	52,80	153,37	0,254	45,90	210,37	0,235	1,12 10^{-3}	197,77	1,286 10^{-2}	6,50 10^{-5}	17,23
803	52,10	170,92	0,539	45,40	208,08	0,451	2,174 10^{-3}	195,65	2,322 10^{-2}	1,19 10^{-4}	18,31
804	52,80	90,66	0,793	48,30	221,37	0,756	3,43 10^{-3}	108,95	2,02 10^{-2}	1,85 10^{-4}	18,54
808	53,50	167,35	1,10	48,90	224,12	0,829	3,71 10^{-3}	189,00	4,71 10^{-2}	2,49 10^{-4}	14,90
806	53,00	143,63	1,56	46,50	213,12	1,404	6,63 10^{-3}	149,97	6,524 10^{-2}	4,35 10^{-4}	15,24
809	56,60	152,07	2,54	54,30	248,87	2,107	8,54 10^{-3}	168,03	0,101	6,01 10^{-4}	14,20
816	65,20	184,89	3,55	54,50	249,78	3,16	1,282 10^{-2}	169,31	0,126	7,44 10^{-4}	17,23
805	52,40	142,98	4,98	47,20	216,33	3,58	1,683 10^{-2}	149,36	0,148	1,11 10^{-4}	15,15
818	69,90	205,04	7,92	63,00	288,74	6,95	2,46 10^{-2}	194,37	0,33	1,70 10^{-3}	14,47
817	61,40	205,04	14,37	54,30	248,87	12,91	5,45 10^{-2}	217,39	0,95	4,37 10^{-3}	12,47
810	69,80	229,41	26,29	49,80	228,24	18,69	8,86 10^{-2}	209,72	1,75	8,41 10^{-3}	10,53

TABELA XIV - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Leucita
(Ba, K) AlSi_2O_6 e Soluções Hidrotermais (Ba, K) Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	μatomg Solução		Mineral			Filtrado				
	Gel	K	Ba	mg	K	μatomg Ba	Ba/K	K	μatomg Ba	Ba/K	Kd
203	70,30	165,72	0,106	63,30	290,11	9,87 10^{-2}	3,40 10^{-4}	219,95	2,42 10^{-3}	1,10 10^{-5}	30,91
204	53,30	151,75	0,132	44,90	205,78	0,1124	5,46 10^{-4}	120,20	2,28 10^{-3}	1,897 10^{-5}	28,78
207	61,50	184,57	0,285	53,70	246,12	0,264	1,07 10^{-3}	242,97	7,241 10^{-3}	2,98 10^{-5}	35,91
205	80,30	204,71	1,079	72,10	330,45	0,986	2,99 10^{-3}	317,65	2,398 10^{-2}	8,55 10^{-5}	34,97
201	68,00	178,39	1,114	60,40	276,82	1,057	3,83 10^{-3}	260,36	2,73 10^{-2}	1,050 10^{-4}	36,50
202	63,40	175,47	1,195	47,90	219,53	0,89	4,072 10^{-3}	199,49	2,77 10^{-2}	1,39 10^{-4}	29,29
208	64,70	216,74	2,22	54,60	250,24	1,963	7,84 10^{-3}	255,75	6,93 10^{-2}	2,71 10^{-4}	28,93
209	55,30	162,15	4,62	50,60	278,20	3,233	1,162 10^{-2}	245,52	0,128	5,21 10^{-4}	22,00
206	70,10	228,11	10,22	65,00	297,91	9,13	3,16 10^{-2}	233,76	0,412	1,76 10^{-3}	18,00

TABELA XV - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Soluções Sólidas de Sanidina
(Ba, K) AlSi_3O_8 e Soluções Hidrotermais (Ba, K) Cl, H_2O a 930°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	μatomg Solução		Mineral				Filtrado			Kd
	Gel	K	Ba	mg	K	μatomg Ba	Ba/K	K	μatomg Ba	Ba/K	
709	53,20	157,20	$6,2 \cdot 10^{-2}$	43,50	156,33	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-4}$	138,11	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$	96,05
808'	68,16	230,29	0,918	61,42	220,74	0,72	$3,28 \cdot 10^{-3}$	234,02	$9,31 \cdot 10^{-3}$	$3,98 \cdot 10^{-5}$	82,29
807'	72,13	226,36	0,92	64,66	232,38	0,73	$3,17 \cdot 10^{-3}$	225,06	$8,55 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	83,42
701	64,90	215,76	1,425	50,80	182,57	1,03	$5,64 \cdot 10^{-3}$	261,13	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$5,02 \cdot 10^{-5}$	112,35
705	57,40	158,57	1,66	49,10	176,46	1,37	$7,815 \cdot 10^{-3}$	132,99	$1,077 \cdot 10^{-2}$	$8,10 \cdot 10^{-5}$	96,48
804'	71,35	232,50	2,74	64,72	232,60	2,54	$1,104 \cdot 10^{-2}$	209,72	$2,74 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	84,60
801'	68,50	230,19	3,166	60,30	216,71	2,96	$1,38 \cdot 10^{-2}$	199,49	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-4}$	113,37
702	72,40	226,16	3,23	59,7	214,56	2,48	$1,17 \cdot 10^{-2}$	230,18	$3,11 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	86,67
707	55,50	160,52	7,33	52,50	188,68	6,44	$3,532 \cdot 10^{-2}$	180,05	0,148	$8,22 \cdot 10^{-4}$	42,97
805'	69,75	226,49	7,36	63,13	226,88	6,88	$3,123 \cdot 10^{-2}$	185,42	0,157	$8,46 \cdot 10^{-4}$	36,93
802'	72,80	230,06	8,11	64,68	232,45	7,50	$3,33 \cdot 10^{-2}$	203,32	0,227	$1,12 \cdot 10^{-3}$	29,77
703	71,00	202,44	10,29	53,40	191,91	7,66	$4,152 \cdot 10^{-2}$	248,08	0,501	$2,02 \cdot 10^{-3}$	20,55
803'	71,35	232,66	15,85	65,68	236,05	14,723	$6,63 \cdot 10^{-2}$	223,79	0,836	$3,75 \cdot 10^{-3}$	17,67
806'	70,50	232,82	16,52	64,58	232,09	13,70	$6,29 \cdot 10^{-2}$	212,28	1,099	$5,204 \cdot 10^{-3}$	12,09

TABELA XVI - Dados Experimentais dos Equilíbrios de Troca entre Fusões Sílico-Sanidínicas
(Ba, K) AlSi_3O_8 e Soluções Hidrotermais (Ba, K) Cl , H_2O a 1030°C e 2 Kbar.

Exper. Nº	Antes do Ensaio			Depois do Ensaio							
	mg	µatomg		mg	Mineral			Filtrado			Kd
	Gel	K	Ba		K	µatomg Ba	Ba/K	K	µatomg Ba		
909	65,60	230,71	0,235	61,20	204,50	0,185	9,043 10 ⁻⁴	259,08	3,21 10 ⁻¹	1,24 10 ⁻⁴	7,3
903	72,10	217,39	0,554	62,50	207,50	0,445	2,15 10 ⁻³	230,43	4,542 10 ⁻²	1,97 10 ⁻⁴	10,90
902	74,10	214,19	1,154	64,40	214,19	0,899	4,22 10 ⁻³	292,07	0,129	4,44 10 ⁻⁴	9,51
901	75,90	216,41	1,72	74,90	220,20	1,412	6,45 10 ⁻³	238,36	0,195	8,04 10 ⁻⁴	8,03
905	70,60	224,21	2,034	68,70	202,49	1,693	8,43 10 ⁻³	179,28	0,166	9,26 10 ⁻⁴	9,10
907	70,00	224,86	21,14	63,80	213,19	15,873	8,00 10 ⁻²	248,59	2,249	9,13 10 ⁻³	8,76

TABELA XVII - Coeficientes de Distribuição dos Elementos Traços (alcalinos e alcalino-terrosos) entre Mineral Cristalizado ou Fundido e Solução Hidrotermal Medidos Experimentalmente.

Kd M						
NC IX		Min _c / SH			San _f /SH	NC XII
M	rM	San _c ⁹³⁰ /SH	Leuc _c ¹⁰³⁰ /SH	Leuc _c ⁹³⁰ /SH	San _f ¹⁰³⁰ /SH	rM
K	1,63	(1)	(1)	(1)	(1)	1,68
Rb	(1,72)	0,47	1,30	1,80	0,55	1,81
Ca	1,26	0,79	0,59	0,95	6,70	1,43
Sr	(1,38)	55,00	1,05	1,90	8,50	1,48
Ba	1,55	95,00	17,00	33,00	9,00	1,68

Legenda:

- 1) KdM: coeficiente de distribuição do elemento M/K medido experimentalmente.
- 2) KdM, min_c/SH: coeficiente de distribuição do elemento M entre o mineral potássico cristalizado (sanidina ou leucita) e solução hidrotermal.
- 3) KdM, San_f/SH: coeficiente de distribuição do elemento M entre a "sanidina fundida" e solução hidrotermal.
- 4) M: elemento alcalino ou alcalino-terroso.
- 5) rM: raios iônicos para coordenação 9 *apud* Wittaker e Muntus (1970). Os valores entre parênteses foram obtidos por interpolação (em F. Delbove, 1978).
- 6) KM, San_c⁹³⁰/SH: coeficientes de distribuição do elemento M entre a sanidina cristalizada a 930°C - 2 Kbar e solução hidrotermal.
- 7) KdM, Leuc_c¹⁰³⁰/SH: coeficientes de distribuição do elemento M entre a leucita cristalizada a 1030°C - 2 Kbar e solução hidrotermal.
- 8) KdM, Leuc_c⁹³⁰/SH: coeficientes de distribuição do elemento M entre a leucita cristalizada a 930°C 2 Kbar e solução hidrotermal.
- 9) KdM, San_f¹⁰³⁰/SH: coeficientes de distribuição do elemento M e do K medidos experimentalmente entre a sanidina fundida a 1030°C - 2 Kbar e solução hidrotermal.

TABELA XVIII - Limites da Idealidade Expressos em Relações de Concentrações M/K (ou ppm do traço M) nos Minerais, obtidos através dos Experimentos de Partição dos Elementos Traços entre Minerais e Solução Hidrotermal.

Limites da Idealidade				
Min _c /SH			San _f /SH	
M	Leuc _c ¹⁰³⁰ /SH (ppm)	Leuc _c ⁹³⁰ /SH (ppm)	San _c ⁹³⁰ /SH (ppm)	San _f ¹⁰³⁰ /SH (ppm)
Rb	$4,65 \cdot 10^{-2}$ (18.200)	$2,14 \cdot 10^{-2}$ (8.564)	$1,6 \cdot 10^{-2}$ (4.900)	Sem Limite (150)
Ca	$1 \cdot 10^{-3}$ (2.000)	$5,4 \cdot 10^{-2}$ (10.000)	$7 \cdot 10^{-3}$ (1.000)	Sem Limite (500)
Sr	$2,5 \cdot 10^{-4}$ (200)	$3 \cdot 10^{-4}$ (100)	10^{-2} (3.150)	Sem Limite (10.000)
Ba	$1,5 \cdot 10^{-2}$ (9.443)	$5 \cdot 10^{-3}$ (3.150)	$1,5 \cdot 10^{-2}$ (7.500)	Sem Limite (80.000)

Legenda:

- 1) Limites da idealidade, min_c/SH: limite da idealidade dos minerais potássicos (leucita e sanidina cristalizada) e solução hidrotermal.
- 2) Limites da idealidade, San_f/SH: limite da idealidade da sanidina fundida e solução hidrotermal.
- 3) M: elemento alcalino e alcalino-terroso.
- 4) Leuc_c¹⁰³⁰/SH: limites da idealidade do elemento M realizados na leucita cristalizada a 1030°C - 2 Kbar.
- 5) Leuc_c⁹³⁰/SH: limites da idealidade do elemento M, realizados na leucita cristalizada a 930°C - 2 Kbar.
- 6) San_c⁹³⁰/SH: limites da idealidade do elemento M, realizados na sanidina cristalizada a 930°C - 2 Kbar.
- 7) Sinais:
 - a) desvio positivo em relação a idealidade dos minerais: ↑
 - b) desvio negativo em relação a idealidade dos minerais: ↓

TABELA XIX - Coeficientes de Distribuição dos Elementos Traços (alcalinos e alcalino-terrosos)
Calculados, a partir das Experiências Realizadas.

Kd M						
M	rM	Min _c /Min _c		Min _c /San _f		
		Lc _c ¹⁰³⁰ /San _c ⁹³⁰	Lc _c ⁹³⁰ /San _c ⁹³⁰	Lc _c ¹⁰³⁰ /San _f ¹⁰³⁰	Lc _c ⁹³⁰ /San _f ¹⁰³⁰	San _c ⁹³⁰ /San _f ¹⁰³⁰
(K)	(1,63)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Rb	(1,72)	2,77	3,83	2,36	3,27	0,85
Ca	1,26	0,75	1,20	0,088	0,14	0,12
Sr	(1,38)	0,019	0,035	0,12	0,22	6,47
Ba	1,55	0,18	0,035	1,89	3,67	10,56

Legenda:

- 1) KdM: coeficiente de distribuição do elemento M e do K calculados, a partir dos dados da Tabela XVII.
- 2) KdM, min_c/min_c: coeficiente de distribuição do elemento M entre minerais potássicos cristalizados (sanidina e leucita).
- 3) KdM, min_c/san_f: coeficiente de distribuição do elemento M entre um mineral potássico cristalizado (sanidina ou leucita) e sanidina fundida.
- 4) KdM, Lc_c¹⁰³⁰-San_c⁹³⁰: coeficiente de distribuição do elemento M e K entre a leucita cristalizada a 1030°C - 2 Kbar e sanidina cristalizada a 930°C - 2 Kbar.
- 5) KdM, Lc_c⁹³⁰-San_c⁹³⁰: coeficiente de distribuição do elemento M e K entre a leucita e sanidina cristalizadas a 930°C - 2 Kbar.
- 6) KdM, Lc_c¹⁰³⁰-San_f¹⁰³⁰: coeficiente de distribuição do elemento M e K entre a leucita cristalizada e sanidina fundida a 1030°C - 2 Kbar.
- 7) KdM, Lc_c⁹³⁰-San_f¹⁰³⁰: coeficiente de distribuição do elemento M e K entre a leucita cristalizada a 930°C - 2 Kbar e sanidina fundida a 1030°C - 2 Kbar.

TABELA XX - Entalpias Livre Molar Padrão, nos Domínios de Henry, Calculadas através da Reação de Troca do Elemento Traço M e do K entre as Fases Estudadas (cal mol^{-1}).

$(\Delta G)_M$							
NC XII		$\text{Min}_c/\text{Min}_c$		$\text{Min}_c/\text{San}_f$			NC IX
M	rM	$\text{Lc}_c^{1030}/\text{San}_c^{930}$	$\text{Lc}_c^{930}/\text{San}_c^{930}$	$\text{Lc}_c^{1030}/\text{San}_f^{1030}$	$\text{Lc}_c^{930}/\text{San}_f^{1030}$	$\text{San}_c^{930}/\text{San}_f^{1030}$	rM
(K)	1,68	(o)	(o)	(o)	(o)	(o)	1,63
Rb	1,81	-2557	-3135	-2305	-2943	403	1,72
Ca	1,43	850	- 612	6553	4713	5267	1,26
Sr	1,48	9844	7826	5583	3761	-4639	(1,38)
Ba	1,68	4254	2451	-1690	-3250	-5865	1,55

Legenda:

- 1) $(\Delta G)_M$: entalpia livre molar padrão do elemento M calculados a partir dos dados dos mesmos pares de fases em equilíbrio mencionados na tabela XIX.
- 2) $(\Delta G)_M, \text{min}_c/\text{min}_c$: entalpia livre molar padrão do elemento M entre minerais potássicos cristalizados (sanidina e leucita).
- 3) $(\Delta G)_M, \text{min}_c/\text{san}_f$: entalpia livre molar padrão do elemento M entre um mineral potássico cristalizado (sanidina ou leucita) e sanidina fundida.
- 4) N.C.: número de coordenação para o mineral leucita segundo Mazzi et al.(1976).
rM: raio iônico, segundo Whittaker et al. (1970); Shanon et al. (1969, 1970).
N.C.XII: leucita; Mazzi et al.(1976).
N.C.IX : sanidina: Whittaker et al. (1970).

TABELA XXI - Entalpias Livre Molar Padrão, nos Domínios de Henry, Calculadas através da Reação de Troca do Elemento Traço e do Potássio entre as Fases Estudadas e a Solução Hidrotermal (cal mol^{-1})

$(\Delta G)_M$							
CN IX		Min_c/SH		San_f/SH		CN XII	CN VI
M	rM	$\text{San}_c^{930}/\text{SH}$	$\text{Leuc}_c^{1030}/\text{SH}$	$\text{Leuc}_c^{930}/\text{SH}$	$\text{San}_f^{1030}/\text{SH}$	rM	rM
K	1,63	(o)	(o)	(o)	(o)	1,68	1,44
Rb	(1,72)	1763	- 691	-1372	1574	1,81	1,57
Ca	1,26	550	1389	120	-5009	1,43	1,08
Sr	(1,38)	- 9356	- 128	-1499	-5635	1,48	1,21
Ba	1,55	-10632	-7461	-8163	-5786	1,68	1,44

Legenda:

- 1) $(\Delta G)_M$: entalpia livre molar padrão do elemento M calculados a partir dos dados fornecidos na tabela XVII.
- 2) $(\Delta G)_M$, min_c/SH : entalpia livre molar padrão do elemento M, entre um mineral potássico cristalizado (sanidina ou leucita) e solução hidrotermal.
- 3) $(\Delta G)_M$, San_f/SH : entalpia livre molar padrão do elemento M, entre a sanidina fundida e solução hidrotermal.

Figura 1 - Curva de equilíbrio da distribuição de Rb e K, obtida a 1030°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de K_d constante igual a um.

Figura 2 - Curva de equilíbrio da distribuição de Rb e K, obtida a 930°C e 2000 bars ($p\text{H}_2\text{O}$), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de K_d constante igual a um.

Figura 3 - Curva de equilíbrio da distribuição de Rb e K, obtida a 930°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de K_d constante igual a um.

Figura 4 - Curva de equilíbrio da distribuição de Rb e K, obtida a 1030°C e 2000 bars (pH₂O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina fundida. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de Kd constante igual a um.

Figura 5 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ca e K, obtida a 1030°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de K_d constante igual a um.

Figura 6 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ca e K, obtida a 930°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de K_d constante igual a um.

Figura 7 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ca e K, obtida a 930°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de K_d constante igual a um.

Figura 8 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ca e K, obtida a 1030°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina fundida. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de K_d constante igual a um.

Figura 9 - Curva de equilíbrio da distribuição de Sr e K, obtida a 1030°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de K_d a 1,5 N e leucita cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de K_d constante igual a um.

Figura 10 - Curva de equilíbrio da distribuição de Sr e K, obtida a 930°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de Kd a 1,5 N e leucita cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um equilíbrio de Kd constante igual a um.

Figura 11 - Curva de equilíbrio da distribuição de Sr e K, obtida a 930°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um K_d constante igual a um.

Figura 12 - Curva de equilíbrio da distribuição de Sr e K, obtida a 1030°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de Kd a 1,5 N e sanidina fundida. A reta pontilhada corresponde a um Kd constante igual a um.

Figura 13 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ba e K, obtida dos a 1030°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de Kd a 1,5 N e leucita cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um Kd constante igual a um.

Figura 14 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ba e K, obtida a 930°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e leucita cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um K_d constante igual a um.

Figura 15 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ba e K, obtida a 930°C e 2000 bars (pH_2O), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina cristalizada. A reta pontilhada corresponde a um K_d constante igual a um.

Figura 16 - Curva de equilíbrio da distribuição de Ba e K, obtida a 1030°C e 2000 bars (p_{H_2O}), entre uma solução hidrotermal de KCl a 1,5 N e sanidina fundida. A reta pontilhada corresponde a um K_d constante igual a um.

Figura 17-A,B - Entalpia livre molar padrão, nos domínios de Henry, obtida da reação de troca do elemento M e de K entre a leucita cristalizada (930° e 1030°C) e sanidina fundida (1030°C) em função do raio iônico, para os ions M^+ e M^{2+} de coordenação XII (Whittaker et al. , 1970).

Figura 18-A,B - Entalpia livre molar padrão, nos domínios de Henry, através da reação de troca do elemento M e de K entre sanidina cristalizada (850° e 930°C), e sanidina fundida (950°C e 1030°C) em função do raio iônico para os ions M⁺ e M²⁺ de coordenação IX (Whittaker et al. , 1970). No gráfico A, estão representados os dados experimentais de Delbove et alii (em publicação)

4. TRATAMENTO TERMODINÂMICO

4.1. Considerações Gerais

Experiências de laboratório permitem determinar distribuições de elementos entre fases coexistentes dentro de condições fixadas (P,T etc...) necessárias para se poder comparar com distribuições de elementos observadas entre minerais das rochas naturais. No entanto o meio natural é muito complexo: as atividades não são diretamente medidas, as espécies minerais naturais têm uma extensão de composição bastante variada e os parâmetros físico-químicos raramente são fixos.

Thompson et al. (1968) mostraram que a partir dos dados de reações de equilíbrio de troca de íons (Na-K) em feldspato em condições hidrotermais, pode-se estudar as propriedades termodinâmicas desses minerais. Esse método é limitado aos elementos maiores e são dependentes do comportamento de fixação dos elementos traços. Dessa forma, os trabalhos experimentais são indispensáveis, não somente para se conhecer as distribuições em casos particulares, mas sobretudo para colocar em evidência as leis termodinâmicas que governam os fenômenos naturais.

Os feldspatos são minerais essenciais em numerosas rochas alcalinas, cujas soluções hidrotermais não são mais acessíveis. A utilização de uma solução hidrotermal nas experiências de laboratório fornece numerosas vantagens. Ela facilita grandemente a síntese de certos silicatos, permite uma caracterização mais direta de suas propriedades e se presta de maneira relativamente simples à aplicação dos princípios termodinâmicos que regem as distribuições.

Há vários anos pesquisadores do mundo inteiro conhecem e se utilizam das propriedades dos silicatos. Sabe-se que esses minerais agem como excelentes trocadores de íons se as experiências são realizadas em alta pressão e alta temperatura.

ra. Por exemplo, o potássio de um silicato KS, pode ser trocado por outro elemento alcalino B contido inicialmente sob a forma de sal BCl da solução hidrotermal:

onde S é um radical silicatado e Cl o ânion do sal em solução aquosa.

Essa troca de íons implica na substituição isomorfa de B e K na estrutura do mineral. A fase mineral BS contém então uma certa quantidade das moléculas de KS em solução sólida. A solução aquosa contém por seu lado cátions B^+ e K^+ .

Quando é atingido o equilíbrio da reação (1), a diferença dos potenciais químicos ($\Delta\mu$) da reação é zero. Os potenciais químicos dos elementos presentes na solução aquosa são iguais aos potenciais químicos desses elementos na solução sólida.

$$\begin{cases} \mu_B^{aq} &= \mu_B^{cr} \\ \mu_K^{cr} &= \mu_K^{aq} \end{cases} \quad \text{donde,}$$

$$\mu_B^{aq} - \mu_K^{aq} = \mu_B^{cr} - \mu_K^{cr} \quad (2)$$

considerando-se a expressão explícita do potencial químico de um componente i numa fase α como

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^0 + RT \ln a_i^\alpha, \quad \text{tem-se:}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_B^{aq} = \mu_B^o{}^{aq} + RT \ln a_B^{aq} \\ \mu_K^{aq} = \mu_K^o{}^{aq} + RT \ln a_K^{aq} \\ \mu_B^{cr} = \mu_B^o{}^{cr} + RT \ln a_B^{cr} \\ \mu_K^{cr} = \mu_K^o{}^{cr} + RT \ln a_K^{cr} \end{array} \right.$$

$(\Delta\mu)$ da reação (1) é a soma dos potenciais químicos dos produtos menos a soma dos potenciais dos reagentes.

$$(\Delta\mu) = (\mu_B^{aq} + \mu_K^{cr}) - (\mu_K^{aq} + \mu_B^{cr})$$

substituindo esse valores,

$$(\Delta\mu) = (\mu_B^o{}^{aq} + RT \ln a_B^{aq} + \mu_K^o{}^{cr} + RT \ln a_K^{cr}) - (\mu_K^o{}^{aq} + RT \ln a_K^{aq} + \mu_B^o{}^{cr} + RT \ln a_B^{cr})$$

no equilíbrio $(\Delta\mu) = 0$ ou $\mu_K^{cr} = \mu_K^{aq}$ e $\mu_B^{cr} = \mu_B^{aq}$ então,

$$RT \ln \frac{a_B^{cr} \cdot a_K^{aq}}{a_K^{cr} \cdot a_B^{aq}} = -(\mu_B^o{}^{cr} + \mu_K^o{}^{aq}) - (\mu_B^o{}^{aq} + \mu_K^o{}^{cr})$$

$$RT \ln K_d = -(\Delta G^0)$$

Na hipótese das soluções hidrotermal e sólida serem ideais, a expressão da variação da entalpia livre da reação de troca pode ser obtida considerando-se as frações molares

$$(a = \gamma x, \quad \gamma = 1)$$

$$(\Delta G^0) = -RT \ln \frac{(X_B/X_K)^{cr}}{(X_B/X_K)^{aq}} \quad (3)$$

Para uma reação a T e P fixos, $(\Delta G)^0$ é uma constante, de forma que, a constante de equilíbrio pode ser definida

$$Kd_X = \frac{(X_B/X_K)^{cr}}{(X_B/X_K)^{aq}} = \exp \left(- \frac{\Delta G^0}{RT} \right) \quad (4)$$

4.2. Reações entre Feldspato (Feldspatóide) e uma Solução Contendo um Elemento Traço Alcalino.

O equilíbrio de distribuição de um elemento alcalino (Rb, por exemplo) entre uma solução sólida e uma solução hidrotermal pode ser formulada por uma reação de troca de íons do seguinte tipo:

onde K_{min} representa o feldspato (ou feldspatóide), K o elemento alcalino maior.

As reações possíveis observadas nas diversas fases são:

onde figuram os polos binários, cujos índices representam as fases estudadas;

sanidina cristalizada $\longrightarrow$ (San_c)

leucita cristalizada $\longrightarrow$ (Lc_c)

magma sanidínico (Sanidina Fundida) $\longrightarrow$ (San_f)

solução hidrotermal $\longrightarrow$ (SH)

Destas fases, as que são consideradas estritamente binárias, são a sanidina e leucita cristalizadas, (San_c , Lc_c) cujos polos são sanidina (ou leucita) e feldspato (ou feldspat_{oi}de) rubídico.

A solução hidrotermal (SH) cujo título global é constante, pode ser igualmente considerada, apesar de conter três constituintes (H_2O , KCl , RbCl) uma fase binária cujos polos são duas soluções de título 1,50 N; uma de KCl e outra de RbCl .

O magma sanidínico (San_f) contém cinco constituintes ($\text{K Al Si}_3\text{O}_8$, KCl , H_2O , $\text{Rb Al Si}_3\text{O}_8$, RbCl). Pode-se admitir que somente os traços de rubídio interagem na reação e que eles não modificam as relações molares entre feldspatos, água e cloreto. Um magma apresentado dessa forma pode, consequentemente ser correlacionado a fase binária cujos polos são: magma potássico-sanidínico de um lado e magma rubídico de outro, mostrando características idênticas quanto às frações molares dos três constituintes (feldspato, água, cloreto).

A reação (3) envolve trocas entre magma sanidínico e solução hidrotermal, fases binárias descritas acima, a des_{peito} do componente cloreto que é negligenciável.

A termodinâmica das soluções diluídas parece apropriada para um estudo dessa natureza, isso porque a presente análise é limitada aos domínios de validade da lei de Henry.

Tratando os feldspatos alcalinos como fizeram Thompson et al. (1968), Delbove (1971, 1974, 1975); Lagache et al. (1973) segundo o modelo das soluções regulares assimétricas, fixam-se, assim os estados ideais de referência, por convenção chamados assimétricos: estado puro, que são os polos potássicos e estado infinitamente diluído para aqueles que são os polos rubídicos. Os equilíbrios resultantes das reações (1), (2) e (3) por meio dessa convenção, considerando diluição suficiente das diversas fases, são descritas através das seguintes relações:

$$- RT \ln \frac{(Rb)_{San_c} / (K)_{San_c}}{(Rb)_{SH} / (K)_{SH}} = -RT \ln K_{d_{Rb, San_c - SH}} = (\Delta G)_{Rb, San_c - SH} \quad (1')$$

$$- RT \ln \frac{(Rb)_{Lc_c} / (K)_{Lc_c}}{(Rb)_{SH} / (K)_{SH}} = -RT \ln K_{d_{Rb, Lc_c - SH}} = (\Delta G)_{Rb, Lc_c - SH} \quad (2')$$

$$- RT \ln \frac{(Rb)_{San_f} / (K)_{San_f}}{(Rb)_{SH} / (K)_{SH}} = -RT \ln K_{d_{Rb, San_f - SH}} = (\Delta G)_{Rb, San_f - SH} \quad (3')$$

Relações nas quais:

- T(°K) é próxima da temperatura de "fusão" da sanidina nas condições de pressão d'água das experiências, semelhante às temperaturas dos trabalhos experimentais realizados;
- as quantidades (Rb).....(K) representam as frações molares dos diferentes polos, acima definidos, nas três fases consideradas, e equivalentes às relações em número de átomos Rb/Rb+K e K/K+Rb;
- as quantidades $K_{d_{Rb, San_c - SH}}$, $K_{d_{Rb, Lc_c - SH}}$ e $K_{d_{Rb, San_f - SH}}$,

representam os coeficientes de distribuição do rubídio em traços entre sanidina cristalizada e solução hidrotermal, leucita cristalizada e solução hidrotermal de um lado e magma sanidínico e solução hidrotermal de outro. Esses coeficientes de distribuição, todos supostamente constantes, dentro de um intervalo de temperatura do trabalho, ligeiramente acima e ligeiramente abaixo da temperatura de fusão;

- as quantidades $(\Delta G)_{Rb, San_c-SH}$, $(\Delta G)_{Rb, Lc_c-SH}$, $(\Delta G)_{Rb, San_f-SH}$ representam as entalpias livres molares padrão das reações de troca (1), (2) e (3) calculadas na temperatura de fusão $T(^{\circ}K)$ considerando a aproximação precedente entre a sanidina cristalizada e fundida.

Através, das equações mistas, impostas pelo modelo assimétrico escolhido, as quantidades acima podem ser expressas como segue:

$$(\Delta G)_{Rb, San_c-SH} = [(\Delta G^*)_{Rb, San_c} - (\Delta G^0)_{K, San_c}] - [(\Delta G^*)_{Rb, SH} - (\Delta G^0)_{K, SH}] \quad (1'')$$

$$(\Delta G)_{Rb, Lc_c-SH} = [(\Delta G^*)_{Rb, Lc_c} - (\Delta G^0)_{K, Lc_c}] - [(\Delta G^*)_{Rb, SH} - (\Delta G^0)_{K, SH}] \quad (2'')$$

$$(\Delta G)_{Rb, San_f-SH} = [(\Delta G^*)_{Rb, San_f} - (\Delta G^0)_{K, San_f}] - [(\Delta G^*)_{Rb, SH} - (\Delta G^0)_{K, SH}] \quad (3'')$$

onde $(\Delta G^0)_K$ $(\Delta G^*)_{Rb}$ são as entalpias livres molares de formação padrão, dos polos das fases consideradas: potássicas e rubídicas. Esse estado padrão é um estado real (°) ou hipotético (*) segundo o estado de referên

cia considerado, puro ou infinitamente diluído. Por exemplo, $(\Delta G^0)_{K-SH}$, representa a entalpia livre molar de formação de uma solução de KCl 1,50 N, nas condições fixadas. O grande interesse do modelo mixto assimétrico e das equações mixtas dele decorrentes é a *supressão dos coeficientes de atividades e de outros termos de excesso* em reações como (1'), (2') e (3'). No entanto convém assinalar que *essas supressões só são permitidas dentro dos domínios de validade da lei de Henry*.

Essas relações fornecem todos os parâmetros indispensáveis da distribuição do potássio e do rubídio entre uma sanidina (e/ou leucita) cristalizada e um magma sanidínico. Como efeito desse equilíbrio, resultam as seguintes reações:

a) Reação entre sanidina cristalizada e fundida - reações: (1) e (3)

b) Reação entre leucita cristalizada e sanidina fundida - reações: (2) e (3)

Essas reações acima, no equilíbrio, podem ser expressas pelas seguintes relações:

$$a) -RTLn \frac{(Rb)_{San_c} / (K)_{San_c}}{(Rb)_{San_f} / (K)_{San_f}} = -RTLn Kd_{Rb, San_c - San_f} = (\Delta G)_{Rb, San_c - San_f} \quad (1''')$$

$$b) -RTLn \frac{(Rb)_{Lc_c} / (K)_{Lc_c}}{(Rb)_{San_f} / (K)_{San_f}} = -RTLn Kd_{Rb, Lc_c - San_f} = (\Delta G)_{Rb, Lc_c - San_f} \quad (2''')$$

que podem ser reescritas como segue:

$$a) -RTLn \frac{(Rb)_{San_c} / (K)_{San_c}}{(Rb)_{San_f} / (K)_{San_f}} = -RTLn \frac{Kd_{Rb, San_c} - SH}{Kd_{Rb, San_f} - SH} = (\Delta G)_{Rb, San_c - SH} - (\Delta G)_{Rb, San_f - SH} \quad (1'' \text{ bis})$$

$$b) -RTLn \frac{(Rb)_{Lc_c} / (K)_{Lc_c}}{(Rb)_{San_f} / (K)_{San_f}} = -RTLn \frac{Kd_{Rb, Lc_c} - SH}{Kd_{Rb, San_f} - SH} = (\Delta G)_{Rb, Lc_c - SH} - (\Delta G)_{Rb, San_f - SH} \quad (2'' \text{ bis})$$

Dessa forma é possível calcular:

- os coeficientes de distribuição de $Kd_{Rb, San_c - San_f}$; $Kd_{Rb, Lc_c - San_f}$; $Kd_{Rb, San_c - Lc_c}$.
- a entalpia livre padrão de reações: $(\Delta G)_{Rb, San_c - San_f}$; $(\Delta G)_{Rb, Lc_c - San_f}$; $(\Delta G)_{Rb, San_c - Lc_c}$.

Pode-se explicar melhor as últimas quantidades das equações (1'''bis), (2'''bis); da seguinte forma:

$$a) (\Delta G)_{Rb, San_c - San_f} = [(\Delta G^*)_{Rb, San_c} - (\Delta G^0)_{K, San_c}] - [(\Delta G^*)_{Rb, San_f} - (\Delta G^0)_{K, San_f}] \quad (4)$$

$$b) (\Delta G)_{Rb, Lc_c - San_f} = [(\Delta G^*)_{Rb, Lc_c} - (\Delta G^0)_{K, Lc_c}] - [(\Delta G^*)_{Rb, San_f} - (\Delta G^0)_{K, San_f}] \quad (5)$$

Dessa forma, pode-se representar pela relação que segue:

a) o equilíbrio entre magma sanidínico e sanidina pura cristalizada

$$(\Delta G^0)_{K, San_f} - (\Delta G^0)_{K, San_c} = 0 \quad (6)$$

b) o equilíbrio entre magma sanidínico e leucita pura cristalizada

$$(\Delta G^0)_{K, San_f} - (\Delta G^0)_{K, Lc_c} = 0 \quad (7)$$

E finalmente pode-se obter as relações simples:

$$a) (\Delta G)_{Rb, San_c - San_f} = (\Delta G^*)_{Rb, San_c} - (\Delta G^*)_{Rb, San_f} \quad (4')$$

$$b) (\Delta G)_{Rb, Lc_c - San_f} = (\Delta G^*)_{Rb, Lc_c} - (\Delta G^*)_{Rb, San_f} \quad (5')$$

Essas relações mostram que a entalpia livre padrão das reações de troca (1'''), (2''') é a diferença dos dois termos, ambos relativos ao elemento dissolvido e dependente unicamente do estado físico da fase sanidinica ou da fase leucítica.

4.3. Reações entre Feldspato (feldspatóide) e uma Solução contendo um Elemento Traço Alcalino-Terroso

Durante um tratamento hidrotermal em sínteses de minerais, na presença de um cloreto de um elemento x alcalino terroso, tomando o Sr como exemplo, os tipos de reações que se podem escrever são:

onde $K_{\min}$ representa o feldspato (feldspatóide) e o K o elemento maior.

As reações possíveis observadas nas diversas fases são:

1. Reações com a leucita cristalizada

2. Reações com a sanidina cristalizada ou fundida

onde - $\square$ = vacância ou lacuna reticular; - Lc_c , San_c , San_f e SH correspondem aos mesmos significados anteriores (4.2.); - San_s ,

Lc_S, correspondem aos constituintes 4(SiO₂) e 3(SiO₂) respectivamente formados durante a reação. Para estudar se a reação produzida é (a) ou (b) há necessidade de observar se há ou não liberação de silício após os ensaios. Em trabalhos anteriores já foi constatada a presença de quartzo na fase sólida (Wyart et al. 1965; Iiyama, 1972).

Considerando-se a reação (2a), a substituição entre os íons Sr⁺⁺ e K⁺ se faz em concentração muito baixa. Nesse caso o mineral terá uma composição com excesso de Si e lacuna □ nas posições dos alcalino-terrosos (Wyart et al. 1972). À medida que a concentração dos elementos traços aumenta no mineral ou sólido produzido, pode-se imaginar que a reação predominante seja a (2b).

As reações de substituição entre o elemento traço Sr e o elemento maior K, para os feldspatóides estão representadas pelas reações (1a) e (1b). Na reação (1a) o mineral formado contém uma lacuna □ nas posições dos alcalino-terrosos e mais uma fase mineral com uma lacuna □ sem o elemento Sr. Mas se observarmos a reação (1b) vê-se que há também a possibilidade de se formar um mineral - Sr com lacuna preenchida pelo Al com liberação de SiO₂.

A formação do silício durante as reações é um fator importante a considerar, quando se trata de expressar reações de equilíbrio. A dificuldade surge quando adotam-se reações (1b) e (2b) com a formação de silício, que nas condições experimentais deste trabalho são incompatíveis de coexistir, sob qualquer forma que se apresentem. Na temperatura de fusão esse componente ficará dissolvido no magma sílico-sanidínico, conservando sempre a relação Si/Al do sistema. O grau de substituição do silício nas condições experimentais pode ser desprezado em vista da natureza diluída da solução de elementos traços. Nota-se que na distribuição dos alcalino-terrosos, aparece um constituinte suplementar, se forem consideradas as reações (1b) e (2b) respectivamente: Si₃O₆ e Si₄O₈, em relação aos alcalinos. Esse apa-

recimento no entanto é compensado pelas quantidades de íons constantemente iguais da fase sanidínica ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ou leucítica ($\text{SrAl}_2\text{SiO}_6$) o que permite que não haja variante.

Da mesma forma, como nos alcalinos, cada fase considerada nas reações (1a, b) e (2a, b) são binárias. Nessa situa^{ção}, no equilíbrio pode-se representá-las através das relações que seguem. Da reação (1b) por exemplo tem-se no equilíbrio:

$$-RT \ln \frac{(\text{Sr})_{\text{Lc}_c} / (\text{K})_{\text{Lc}_c}^2}{(\text{Sr})_{\text{SH}} / (\text{K})_{\text{SH}}^2} = -RT \ln K_{\text{d}_{\text{Sr}, \text{Lc}_c - \text{SH}}} = (\Delta G)_{\text{Sr}, \text{Lc}_c - \text{SH}} = \text{const.} \quad (8)$$

solução sólida $\text{Sr}_{\text{min}} - \text{K}_{\text{min}}$ ideal nos domínios de Henry até uma certa concentração (em função de T, P, mineral). Da reação (2b), no equilíbrio, tem-se:

$$-RT \ln \frac{(\text{Sr})_{\text{San}_c} / (\text{K})_{\text{San}_c}^2}{(\text{Sr})_{\text{SH}} / (\text{K})_{\text{SH}}^2} = -RT \ln K_{\text{d}_{\text{Sr}, \text{San}_c - \text{SH}}} = (\Delta G)_{\text{Sr}, \text{San}_c - \text{SH}} = \text{const.} \quad (9)$$

ou

$$-RT \ln \frac{(\text{Sr})_{\text{San}_f} / (\text{K})_{\text{San}_f}^2}{(\text{Sr})_{\text{SH}} / (\text{K})_{\text{SH}}^2} = -RT \ln K_{\text{d}_{\text{Sr}, \text{San}_f - \text{SH}}} = (\Delta G)_{\text{Sr}, \text{San}_f - \text{SH}} = \text{const.} \quad (10)$$

Obtém-se então com as reações (8), (9), (10)

$$(\Delta G)_{\text{Sr}, \text{Lc}_c - \text{SH}} = [(\Delta G^*)_{\text{Sr}, \text{Lc}_c} - 2(\Delta G^0)_{\text{K}, \text{Lc}_c}] - [(\Delta G^*)_{\text{Sr}, \text{SH}} - 2(\Delta G^0)_{\text{K}, \text{SH}}] + (\Delta G^-)_{\text{Si}_3\text{O}_6 \text{ Lc}_S} \quad (8')$$

$$(\Delta G)_{\text{Sr}, \text{San}_c - \text{SH}} = [(\Delta G^*)_{\text{Sr}, \text{San}_c} - 2(\Delta G^0)_{\text{K}, \text{San}_c}] - [(\Delta G^*)_{\text{Sr}, \text{SH}} - 2(\Delta G^0)_{\text{K}, \text{SH}}] + (\Delta G^-)_{\text{Si}_4\text{O}_8 \text{ San}_S} \quad (9')$$

$$\begin{aligned}
 (\Delta G)_{\text{Sr, San}_f\text{-SH}} = & \left[(\Delta G^*)_{\text{Sr, San}_f} - 2(\Delta G^0)_{\text{K, San}_f} \right] - \left[(\Delta G^*)_{\text{Sr, SH}} - 2(\Delta G^0)_{\text{K, SH}} \right] + \\
 & + (\Delta G^-)_{\text{Si}_4\text{O}_8 \text{ San}_S} \quad (10')
 \end{aligned}$$

Essas relações fornecem termos correspondentes aos valores de silício:

$$(\Delta G^-)_{\text{Si}_3\text{O}_6, \text{Lc}_S} \quad \text{e} \quad (\Delta G^-)_{\text{Si}_4\text{O}_8, \text{San}_S}$$

que representam os potenciais químicos ou entalpias livres molares parciais do silício nos magmas em questão. O interesse de reagrupar essas quantidades é que dentro das condições experimentais elas seriam constantes.

As reações de troca entre os íons K^+ e Sr^{++} nos magmas sílico-sanidínico e leucita cristalizada, reações (1b) e (2b) e com o magma sílico-sanidínico e sanidina cristalizada poderiam se passar da seguinte maneira:

1)

2)

Nas condições de equilíbrio, (considerando as equações resultantes da leucita cristalizada com magma sílico-sanidínico como exemplo) aplica-se a seguinte relação:

$$-RT \ln \frac{(Sr)_{Lc_c} / (K)_{Lc_c}^2}{(Sr)_{San_f} / (K)_{San_f}^2} = -RT \ln \frac{Kd_{Sr, Lc - SH}}{Kd_{Sr, San_f - SH}} = (\Delta G)_{Sr, Lc_c - SH} - (\Delta G)_{Sr, San_f - SH} \quad (11')$$

Para a entalpia livre da reação obtém-se:

$$(\Delta G)_{Sr, Lc_c - San_f} = [(\Delta G^*)_{Sr, Lc_c} - (\Delta G^*)_{Sr, San_f}] - [(\Delta G^0)_{Sr, Lc_c} - (\Delta G^0)_{Sr, San_f}] + [(\Delta G^-)_{Si_3O_6, Lc_s} - (\Delta G^-)_{Si_4O_8, San_s}] \quad (11'')$$

No equilíbrio, entre magma sanidínico e leucita cristalizada, tem-se:

$$(\Delta G^0)_{Sr, San_f} - (\Delta G^0)_{Sr, Lc_c} = 0 \quad (12)$$

segundo-se daí

$$(\Delta G)_{Sr, Lc_c - San_f} = (\Delta G^*)_{Sr, Lc_c} - (\Delta G^*)_{Sr, San_f} \quad (11''')$$

desde que seja considerada a relação:

$$(\Delta G^-)_{Si_4O_8, San_s} > (\Delta G^-)_{Si_3O_6, Lc_s} \quad (13)$$

da relação (11'') como uma igualdade estaria sendo cometido um erro sistemático, algebricamente positivo sobre a diferença

$$((\Delta G^-)_{Si_4O_8, San_s} - (\Delta G^-)_{Si_3O_6, Lc_s})$$

Considerando a situação acima, onde as relações (11''') e (11') são idênticas quando se aplica o equilíbrio entre

a partição Sr^{++} e K^+ na leucita mineral e sanidina fundida, a reação pode ser considerada como segue:

Pode-se considerar o SiO_2 em quantidades ínfimas, uma vez que nos trabalhos realizados ele se encontra, como já foi dito como traço. Por outro lado é possível considerar que o SiO_2 se dissolva no magma sanidínico, como considerado por Delbove (1978).

5. CRISTALOQUÍMICA

Nestes últimos anos, numerosas pesquisas foram consagradas ao estudo de reações de troca de íons, entre minerais. Hoje já se dispõe de considerável acervo de dados quantitativos sobre o equilíbrio entre minerais ou ainda entre minerais e soluções hidrotermais. Em razão de sua importância fundamental em petrologia, os feldspatos, feldspatóides e micas foram em particular, os mais estudados (Eugster, 1955; Orville, 1963; Iiyama, 1966, 1968, 1972, 1974a, 1974b; Ghelis et al., 1972; Beswick, 1973; Lagache, 1968, 1969, 1971, 1974a, 1974b; Lagache et al. 1973; Roux et al., 1971, 1971a, 1971b; Volfiguer, 1969, 1970a, 1970b, 1974, 1975a, 1975b). Esses trabalhos forneceram dados precisos, valiosas indicações para estes sistemas.

Da mesma forma, a termodinâmica dos equilíbrios de troca entre mineral e solução hidrotermal tiveram um grande avanço (Thompson et al. 1968, ; Perchuk et al. 1968; Delbove, 1971, 1974, 1978; Lagache et al., 1973; Lagache, 1974) possibilitando uma interpretação sintética dos fenômenos. No entanto, a falta de um conjunto de leis que pudesse reger essas distribuições levou um grupo de pesquisadores a buscar um modelo para a distribuição dos elementos traços nas estruturas dos silicatos (Roux et al., 1971; Lagache et al., 1973; Iiyama et al. 1976, Volfinger et al., 1980).

Várias regras que governam as substituições iônicas nos minerais (Goldschmidt e Ringwood) foram apoiadas em dados de observação. No entanto, sabemos que essas substituições iônicas dependem de uma multiplicidade de fatores: o tamanho dos íons, natureza das ligações, número de coordenação (grau de covalência), aptidão da deformação das estruturas, carga iônica, etc. Uma das regras, de Goldschmidt, a dos 15%, prevê que a substituição de um íon por outro de mesma carga, se dá numa dada estrutura, se as diferenças de tamanhos desses íons não excedem 15%. Essa regra, verificada na maioria dos casos apresenta algumas exceções, como por exemplo a substituição do K por Li nas micas (Ro-

bert, 1981). A regra prevê que as substituições entre íons de valência diferente não são possíveis a não ser que as diferenças de valência não excedam uma unidade, conhece também várias exceções, como substituição de Mg^{2+} por Ti^{4+} nas posições octaédricas das micas (Robert, 1981):

5.1. Controle Estrutural da Distribuição dos Alcalinos Traços nos Silicatos e Solução Hidrotermal

Há muito que a busca de um modelo cristaloquímico geral vem sendo tentado por vários pesquisadores. Onuma et al. (1968), Jensen (1973), Matsui et al. (1977) e Philpotts (1978) propuseram diferentes parâmetros, permitindo correlacionar as distribuições dos íons em estudo e as propriedades desses íons nessas fases. Volfinger et al. (1980), em suas observações de uma série de experimentos realizados, puderam resumir um número de regras que governam a distribuição dos elementos alcalinos entre silicatos e solução hidrotermal.

Orville (1963) lançou as bases fundamentais para modelos termodinâmicos da série de estudos de solução sólida em feldspatos alcalinos. Volfinger (1970), Roux et al. (1971) e Iiyama (1972a) em trabalhos experimentais, foram os iniciadores dos estudos do controle estrutural da distribuição dos elementos traços alcalinos em feldspatos.

O objetivo do modelo proposto por Volfinger et al. (1980), em princípio, foi a pesquisa do fenômeno fundamental controlando a distribuição dos elementos traços. A idéia básica era demonstrar experimentalmente a relação direta entre as estruturas cristalinas e os coeficientes de distribuição. No trabalho acima citado foi mostrado que os coeficientes de partição são função do parâmetro estrutural (δc) dependendo somente da dimensão e da fina configuração da cavidade na qual os íons traços se acham. Essa função é a mesma para os pares envolvidos: íon traço-mineral. Essa função mostra que os coeficientes de parti-

ção dos elementos traços dependem da adaptação do ion traço nessa cavidade e que o elemento maior não é sempre perfeitamente adaptado nessas posições. Essa observação foi especialmente clara para o potássio na leucita; o raio iônico do potássio na coordenação 12 é 1,60 Å, considerando que o raio nessa posição é 1,96 Å.

Para definir esse parâmetro (δc) é preciso no entanto, conhecer o raio iônico do cátion alcalino traço (r_{tc}) no seu estado de coordenação e o raio da cavidade onde ele se fixa (r_c). A expressão matemática dessa relação é:

$$\begin{aligned}\log K_d &= - 5,1 \delta c + 1,1 \text{ para ions pequenos,} & e \\ \log K_d &= - 6,3 \delta c + 0,2 \text{ para ions grandes}\end{aligned}$$

É necessário pois a definição das coordenações dos cátions maiores e traços e as dimensões de suas cavidades. Essas definições devem levar em consideração as ligações eletrostáticas e os modelos de valência de ligação.

A tabela XXII fornece os dados cristaloquímicos dos minerais e dos elementos alcalinos em traços, estudados nos trabalhos analisados (Lagache, 1984; Volfinger et al., 1980). Os valores dos raios iônicos (r_t) são os de Shannon et al. (1969, 1970). Os raios das cavidades (r_s) são os fornecidos por Smith (1974) para os feldspatos e de Mazzi et al. (1976) e Béger (1969) para feldspatóides. Os raios do oxigênio são iguais à 1,27 Å (Mazzi et al., 1976).

Na coluna 1 tem-se o elemento maior junto ao referido silicato (K), o estado de coordenação desse elemento maior em número romano cujas referências são: (1) Mazzi et al., (1976); (2) Smith (1974).

Os nossos dados foram adicionados nessa tabela, para uma posterior análise em capítulo subsequente.

TABELA XXII - Dados Cristaloquímicos

Mineral	Ion Traço	Referências	Kd	Log 1/Kd	Número de Coordenação	rt	rs	δc	Temperatura/ Pressão
Leucita K (XII) (1)	Na	Lagache(1969)	0,016	1,80	VI	1,10	1,74	-0,61	600 ⁰ /1 Kbar
		Lagache(1968)	3,33	-0,52	VI	1,57	1,74	-0,14	600 ⁰ /1 Kbar
	Rb				XII	1,81	2,07	-0,26	
		Presente Trabalho	1,80	-0,26	XII	1,81			930 ⁰ /2 Kbar
			1,30	-0,11	XII	1,81			1030 ⁰ /2 Kbar
	Cs	Lagache(1969)	4,00	-0,60	VI	1,78	1,74	-0,08	600 ⁰ /1 Kbar
					XII	1,96	2,07	-0,11	600 ⁰ /1 Kbar
	K		1,00	0	VI	1,46	1,74	-0,28	
	Li	Iiyama et al. (1976)	2,27	-0,36	IX			-0,85	600 ⁰ /1 Kbar
	Na	Lagache(1969)	0,05	1,30	IX	1,30	1,70	-0,40	600 ⁰ /1 Kbar
Volfinger (1975)		0,05	1,30	IX	1,30		-0,27		
Sanidina K(IX) (2)	K		1,00	0	IX	1,63	1,70	-0,07	
	Rb	Lagache(1968)	0,42	0,38	IX	1,73	1,70	+0,03	600 ⁰ /1 Kbar
		Volfinger (1975)	0,42	0,38		1,73		+0,04	
		Presente Trabalho	0,47	0,33	IX	1,73			
		Delbove et al. (em publicação)	0,49	0,31	IX	1,73			850 ⁰ /4 Kbar
	Cs	Lagache(1969)	0,022	1,65	IX	1,86	1,70	+0,16	600 ⁰ /1 Kbar
		Volfinger (1975)	0,022	1,65				+0,16	

Na representação gráfica utilizou-se um diagrama no qual o inverso do logarítmo do coeficiente de distribuição é plotado como uma função do coeficiente estrutural (δc). O modelo estabelecido pelos pesquisadores acima citados permite pela medida dos coeficientes de partição dos alcalinos entre minerais e solução hidrotermal, obter os parâmetros estruturais das cavidades dentro das quais esses alcalinos se fixam. Aplicando as equações obtidas para outras famílias de minerais, válidas para qualquer cátion alcalino, pode-se calcular o parâmetro de adaptação δc do íon traço nessa cavidade.

5.2. Correlação entre a Posição Cristalina e a Energia de Estabilidade na Troca de Íons nos Silicatos

As substituições iônicas geralmente modificam a posição do oxigênio na estrutura do silicato. A modificação das distâncias interatômicas influi na energia segundo:

$$E = E_0 + \Delta E$$

$$\Delta E = 1/2 K (D_c - D_o)^2 \quad \text{onde,}$$

E_0 = energia no equilíbrio

K = uma constante, envolvendo a força de ligação em questão, medida pela valência trocada nessa ligação.

$D_c - D_o$ = são as distâncias cátion-oxigênio antes e depois do deslocamento (Robert, 1981).

Na reação de troca item 4.1 (1)

onde KS representa o feldspato alcalino e o K o elemento maior, B é o elemento traço; Cl um ânion presente na solução hidrotermal. A entalpia molar padrão pode ser escrita:

$$- (\Delta G^0) = - \left[(G_B^* - G_K^0)_{cr} - (G_B^* - G_K^0)_{aq} \right] = RT \ln K_d^B$$

Os termos (G^0 e G^*) representam as entalpias livres molares de formação a nível de traços dos polos K e B das fases em questão (mineral e solução hidrotermal); os polos K sendo tomado no estado padrão real habitual, enquanto que os polos B são considerados no estado padrão hipotético, que se definirá por extrapolação do limite da diluição infinita até a composição teórica $B = 1$ da lei de idealidade de Henry (Delbove, 1978). Ela mede a energia dispensada na troca por uma diluição infinita.

Dentro do modelo simples proposto, no item 4.1, o primeiro ponto abordado foi definido através das coordenações dos cátions maiores e traços e das dimensões das cavidades em que esses elementos se fixavam. O segundo ponto seria a interpretação desse parâmetro de adaptação em termos de energia. Essa troca é então medida pelo coeficiente de distribuição (K_d):

$$(\Delta G^0) = -RT \ln K_d^B_K$$

Os resultados experimentais podem ser interpretados como um modelo de deformação local da rede aniônica. O parâmetro r_M mede o deslocamento dos anions fora de sua posição inicial. Com o mesmo modelo, é possível explicar a evolução com a temperatura, da extensão dos domínios da solução sólida nas estruturas iônicas.

Curvas parabólicas, foram observadas por Iiyama (1972), Delbove (1978). O parâmetro utilizado sendo simplesmente uma diferença do raio iônico.

A estabilidade relativa dos minerais (Robert, 1981) depende do grau de distorção do poliedro de coordenação. Toda deformação de um poliedro, a partir de sua configuração ideal, implicará num aumento do nível de energia do sistema. O aumento de energia interna do mineral com poliedros distorcidos, corresponde aos íons (cátions e ânions) fora de sua posição "ideal" de equilíbrio, é um fator de desestabilização do mineral. Um aumento de temperatura, levaria a um aumento dessa energia interna por agitação térmica, e conseqüentemente a desestabilização dos minerais

de poliedros distorcidos.

Considerando-se que cada íon, nos minerais de poliedros regulares esteja em sua posição ideal que se esses poliedros pudessem trocar todos seus íons com seus ligantes de valência próxima da valência ideal (termicamente mais estáveis a pressão constante), somente uma agitação térmica isotrópica dos íons seria observada.

Portanto, como observou Robert (1981), "o aumento a uma variação x de um comprimento de uma ligação cátion - ânion ($\Delta E = k x^2$) depende da valência trocada no equilíbrio, na ligação em questão".

Esse parâmetro (r_M) não utilizável em todos os casos, foi satisfatório neste trabalho permitindo tirar conclusões importantes através das figuras 17- A, B e 18- A, B no capítulo 3 (ítem 3.3.1.4 e capítulo 6 (6.1, 6.2).

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os principais resultados deste trabalho experimental consistem nos valores dos coeficientes de distribuição entre mineral (ou fusão) e a solução hidrotermal. Ao todo foram realizados quatro séries de experimentos envolvendo as fases cristalinas, sanidina (930°C) e leucita (930° e 1030°C), a fase fundida (fusão sanidinica 1030°C) e a solução hidrotermal, para quatro elementos traços (Rb, Ca, Sr, Ba), a 2Kbar de pressão total constante ($P = p_{H_2O}$). Ao todo são 16 coeficientes obtidos experimentalmente (Tabela XVII), cuja validade é a mesma dos inúmeros dados de trabalhos experimentais do mesmo gênero.

Em função desses 16 coeficientes conseguiu-se calcular outros 20 (Tabela XIX), entre os quais podem-se ressaltar os coeficientes de distribuição entre leucita e fusão sanidinica e entre sanidina e sua fusão.

A aplicação prática desses coeficientes, em problemas reais de cristalização de magmas alcalinos será feita em capítulo posterior.

A seguir serão discutidos alguns aspectos geoquímicos particulares decorrentes dos resultados experimentais.

6.1. Troca de Íons de mesma Valência (Figuras 17-A,b e 18-A,B)

Os resultados dos experimentos de distribuição do Rb na sanidina (Tabela XVII) estão bem de acordo com trabalhos anteriores resumidos em (Volfinger 1976, Lagache 1984) e na (Tabela XXIII).

Nota-se que a medida que aumenta a temperatura melhor é a adaptabilidade do Rb na estrutura da sanidina, sendo desprezível a influência da pressão.

O coeficiente de distribuição obtido com a sanidina (0,47) é bem próximo do precedentemente obtido por F. Delbove et al. a 850°C - 4Kbar (0,49) (Tabelas XXIII e XXIV). Quando se trata do líquido sílico-feldspático a diferença é um pouco mais importante, 0,55 em lugar de 0,8 a 950°C - 4 Kbar para a sanidina fundida (Tabelas XVII e XXIV).

Nota-se também que o Rb apresenta um Kd_{San-SH}^{Rb} maior se comparado com Na e Cs para cada temperatura, apesar do seu Δr ter valor intermediário entre eles (Tabela XXIII).

Os valores com Kd_{f-SH}^{Rb} (Tabelas XVII e XXIV) se comparados com Kd_{c-SH}^{Rb} nas duas temperaturas (cristalizadas e fundidas), existe bem menor influência de Δr no valor Kd da sanidina fundida, do que no caso da sanidina cristalizada. (Figuras 18-A,B).

A influência do Δr é ainda menor no caso de Kd_{c-f} comparando-se os alcalinos entre si, com valores mais ou menos próximos da unidade (Tabelas XIX e XXIV, Figuras 18-A,B).

No presente trabalho esse valor é 0,85. Os fenômenos da distribuição observados são essencialmente regidos, além da temperatura, pelo parâmetro absoluto Δr (diferença dos raios iônicos entre o elemento maior e o elemento em traços). A variação logaritma do coeficiente de distribuição Kd_{c-f} entre feldspato cristalizado e fundido, segue lei de curvatura parabólica em função de Δr . Essa lei, no entanto, não é tanto função da família estrutural do silicato, mas principalmente do tamanho e espaço estrutural avaliado para cada mineral (Volfinger et al. 1980; Lagache, 1984).

Em se tratando da sanidina essa curvatura parabólica seguida, em função do Δr , é interpretada como sendo a tendência higromagmatófila desses elementos alcalinos em estudo.

Tratando-se da leucita, nota-se uma anomalia aparente ($Kd_{Rb}^{Rb} > 1$). Robert et al. (1980), também observaram essa a

TABELA XXIII - Dados Experimentais da Sanidina

		Kd _M da Sanidina							
NC	IX	Temperatura/Pressão							
rM	M	Referência	400°C/1 Kbar	500°C/1 Kbar	600°C/1 Kbar	700°C/1 Kbar	800°C/1 Kbar	850°C/4 Kbar	930°C/2Kbar
1,30	Na	Volfinger (1976)	0,025	0,028	0,050	-	0,066	-	-
		Lagache(1968) (a 800 bar)	-	-	0,025	-	-	-	-
		Lagache(1969)	-	-	0,050	-	-	-	-
		Delbove et al. (em publicação)	-	-	-	-	-	0,068	-
		Volfinger (1976)	0,26	0,40	0,42	-	0,42	-	-
		Lagache(1968) (a 800 bar)	-	-	0,42	-	-	-	-
(1,72)	Rb	Foland (1974)	-	-	-	0,38	0,48	-	-
		Beswick(1973) (a 2 Kbar)	-	0,17	-	0,33	0,45	-	-
		Chelishchev (1967) (a 2 Kbar)	0,14	0,42	0,91	-	-	-	-
		Delbove et al. (em publicação)	-	-	-	-	-	0,49	-
		O presente trabalho	-	-	-	-	-	-	0,47
		Volfinger(1976)	0,022	0,022	0,022	0,030	0,040	-	-
1,86	Cs	Lagache(1968 a 800°C)	-	-	0,025	-	-	-	-
		Chelishchev (1967 a 2 Kbar)	0,29	0,45	0,71	-	-	-	-
		Delbove et al. (em publicação)	-	-	-	-	-	0,042	-

TABELA XXIV- Coeficientes de Distribuição dos Elementos Traços (alcalinos e alcalino-terrosos) Medidos Experimentalmente ($\min_c/\text{SH}$; San_f/SH) e Calculados ($\min_c/\text{San}_f$) a partir dos Valores Experimentais (Delbove et al., em publicação), a 4Kbar.

KdM				
NC IX		$\min_c/\text{SH}$	San_f/SH	$\min_c/\text{San}_f$
M	rM	$\text{San}_c^{850^\circ\text{C}}/\text{SH}$	$\text{San}_f^{950^\circ\text{C}}/\text{SH}$	$\text{San}_c^{850^\circ\text{C}}/\text{San}_f^{950^\circ\text{C}}$
K	1,63	(1)	(1)	(1)
Rb	(1,72)	0,49	0,80	0,61
Ca	1,26	6,10	18,00	0,34
Sr	(1,38)	86,00	19,50	4,41
Ba	1,55	250,00	21,50	11,63

nomalia, atribuindo-lhe a problemas de adaptação do Rb (em traço) a posição reticular do potássio na leucita. Os resultados obtidos confirmam os dados de Lagache (1984) apesar do coeficiente de partição deste trabalho ser menor (1,3) do que o encontrado por aquele autor (3,3 a 600°C - 800 bars). Parece existir uma menor adaptabilidade do rubídio nas novas condições experimentais de P e T, levando a crer que essa adaptabilidade diminui com o aumento da temperatura ($Kd_{LC} = 1,8$ a 930°C e $Kd_{LC} = 1,3$ a 1030°C). (Tabela XXII).

6.2. Trocas Iônicas entre um Elemento Alcalino (maior) e um Elemento Alcalino Terroso (traço) (Figuras 17 e 18 A,B)

Neste tipo de experiências, os resultados obtidos são mais complexos. Os resultados experimentais deste trabalho com a sanidina corroboram e confirmam resultados anteriores com albita (Delbove, 1978) e posteriormente com sanidina (Delbove et al. em publicação).

Além dos parâmetros (Δr) deve-se considerar a diferença de valência ΔZ . Quando a diferença (Δr) é pequena e $\Delta Z > 0$ (isto é, a valência do elemento traço é maior do que a valência do elemento maior) o elemento traço se concentra preferencialmente no feldspato cristalizado (com exceção do cálcio na sanidina) e em menor grau na sanidina fundida. Esse comportamento, no entanto, está sempre na dependência da solução hidrotermal. O jogo simultâneo desses dois fatores (ΔZ e Δr) conduzem a seguinte gama de situações:

- a) a variação do logaritmo do coeficiente de distribuição Kd_{c-f} segue uma lei de decréscimo parabólico análogo ao caso anterior $\Delta Z = 0$. Simplesmente a parábola representativa tem um deslocamento vertical de um valor igual a +3R em relação à parábola anterior. Esse valor não é ocasional, mas representa um significado termodinâmico com Kd_{c-f} , que pode ser demonstrado:

$$- RT_f \log Kd_{c-f} = (\Delta G^*)_{\text{Tr Felds fusão}}$$

onde: TrFelds, representa o feldspato $MA_2Si_2O_8$ (M: Ca, Sr, Ba); o sinal * significa estado padrão no qual esse feldspato é considerado estado hipotético definido por extrapolação da lei de Henry, acima de seu limite de validade até os termos extremos puros de Ca, Sr e Ba; Tf é a temperatura de fusão do feldspato do elemento maior, $(K)AlSi_3O_8$, para o qual temos a igualdade:

$$(\Delta G^0)_{\text{fusão}}^{\text{maior Felds}} = 0$$

Extraíndo da relação acima vê-se que $(\Delta G^*)_{\text{fusão}}^{\text{TrFelds}}$ tem um valor igual $3RT_f$ na posição de máxima. Admitindo-se a igualdade:

$$(\Delta S^*)_{\text{fusão}}^{\text{Tr Felds}} = (\Delta S^0)_{\text{fusão}}^{\text{Maior Felds}}$$

onde, Tr Felds num estado padrão hipotético tem a mesma entropia de fusão que o feldspato do elemento maior no estado padrão normal, o valor máximo acima corresponde ao calor de fusão:

$$(\Delta H^*)_{\text{fusão}}^{\text{Tr Felds}} = (\Delta H^0)_{\text{fusão}}^{\text{Maior Felds}} + 3RT_f$$

É preciso adicionar uma energia suplementar de $3RT_f$ para obter a fusão de Tr Felds*.

Dentro das numerosas teorias de fusão, em particular no caso das substâncias iônicas estudada (Petit, 1964) postulam que o calor de fusão de tais substâncias são principalmente determinadas pela intervenção na escala atômica, de um termo dito "fusão invariante" igual a $3/2 kT$ por partícula (onde $k = R/N$ é a constante de Boltzmann) adicionado com um certo número de termos corretivos (como por exemplo: de vibração, de rotação etc).

Na fórmula usual 3 é o número de graus de liberdade das translações atômicas, 2 é o número de grupamentos iônicos

bivalentes do feldspato (M^{2+} e $Al_2Si_2O_8^{2-}$).

Nos experimentos realizados, baseou-se nas reações de troca expressos pelas equações 1a e 2b (Capítulo 4) onde se nota o envolvimento de 2 moles de sanidina ou 2 moles de leucita para a formação de feldspatos ou feldspatóide de alcalino terroso traço.

Dessa forma, o fator 3RTf destes experimentos, se referem à energia adicional de fusão referentes a 2 moles do feldspato ou feldspatóide do elemento maior, concordando-se com os dados físicos do fator 2/3 RTf para o calor de fusão por mol desses minerais.

b) a consideração dos coeficientes de distribuição experimentais Kd_{c-SH} e Kd_{f-SH} conduz ainda às seguintes observações:

1) Constata-se, por exemplo, que os Kd_{f-SH} , são sistematicamente superiores a unidade, isto é, que os alcalino-terrosos em traços se concentram preferencialmente na fusão sílico feldspática do que na solução hidrotermal. Trata-se de um comportamento diferente das reações de trocas entre alcalinos onde a concentração preferencial do traço é pela solução hidrotermal.

2) Comparando-se os Kd_{f-SH} da sanidina das experiências deste trabalho com os da albita (Delbove, 1978) verificam-se valores nitidamente mais elevados na sanidina nas condições experimentais específicas dos dois feldspatos. A sanidina fundida tem um poder concentrador de alcalino-terrosos bem superior ao da albita fundida. Tenta-se explicar essa diferença da seguinte forma: observou-se que com o aumento da pressão de 2 Kbar da sanidina para 4 Kbar houve um aumento do Kd_{c-SH}^{Ba} desse mineral cristalizado com o bário como elemento traço. (Tabelas XVII e XXIV). O mesmo se deu com a albita fundida com o Sr como elemento traço, quando se passou da pressão de 1,5 Kbar para 4 Kbar, e esse aumento do Kd_{f-SH}^{Sr} foi de mesma grandeza que os da sanidina cristalizada. Considerou-se então que esse comportamento implicava, que as gran

dezas termodinâmicas associadas aos efeitos da pressão eram sobretudo afetados na solução hidrotermal, mas não no feldspato líquido, pois se isso acontecesse estar-se-ia admitindo a influência da pressão nos feldspatos cristalizados, o que é impensável (Delbove, em publicação).

3) Os limites de concentrações nos quais a lei de Henry é obedecida (K_d constante) são bem mais elevados no caso dos experimentos f-SH, do que nas trocas C-SH. Isso implica num comportamento ideal dos alcalino-terrosos nos magmas feldspáticos em concentrações que ultrapassam em muito a de simples trocas.

Considerando-se os valores relativamente grandes de $K_{d_{C-f}}$, assim como a hipótese sobre o efeito da pressão, pode-se inferir que uma solução hidrotermal será uma importante fonte concentradora de alcalino-terrosos e ainda mais importante se a pressão for elevada.

Os resultados experimentais obtidos têm, como já foi dito, (item 3.3.1.1.) um duplo interesse em serem apresentados, não só pelos dados novos fornecidos pela leucita como pelas comparações que eles permitem efetuar (sanidina cristalizada e fundida), com o Sr e Ba por exemplo: assiste-se, quando se trata das fases feldspáticas (cristalizada ou fundida) a uma queda sistemática dos coeficientes de distribuição em relação aos resultados obtidos a 950°C - 4 Kbar (Tabelas XVII e XXIV).

Em se tratando por exemplo da sanidina, o coeficiente de distribuição do estrôncio passa de 86 para 55 no caso presente, e no bário de 250 para 95.

Quando se trata dos líquidos sílico-feldspáticos, o coeficiente de distribuição do estrôncio passa de 19,5 para 8,5 e o do bário de 21,5 para 9,0. Os coeficientes de distribuição dos dois elementos são então bem vizinhos nos dois tipos de condições experimentais, o que confirma a incidência praticamen-

te negligenciável do raio iônico sobre a distribuição da fusão-solução hidrotermal. A diminuição do coeficiente de distribuição deve estar ligada a diminuição da densidade da solução, quando se passa de $950^{\circ}\text{C} - 4 \text{ Kbar}$ a $1030^{\circ} - 2 \text{ Kbar}$.

No caso da leucita a diferença entre os coeficientes de distribuição do estrôncio e do bário é considerável ($Kd_{\text{Sr}} = 1,05$ e $Kd_{\text{Ba}} = 17$ a 1030° ; $Kd_{\text{Sr}} = 1,9$ e $Kd_{\text{Ba}} = 35$ a 930°) (Tabela XVII). O efeito de carga (2^{+} do alcalino terroso substituindo à 1^{+} do potássio) que normalmente favorece a introdução dos alcalino-terrosos na rede cristalina do mineral, favorece aqui plenamente somente o bário. O efeito de adaptabilidade na posição (Volfinger et al., supracitado) é sem dúvida a causa que explica uma tal diferença de comportamento do estrôncio e do bário (Capítulo 5, item 5.1).

Do ponto de vista geoquímico, pode-se tecer dessa diferença um certo número de considerações:

- a) se forem considerados os processos de fusão, com fusão incongruente da sanidina, para dar um líquido e a leucita, observa-se: uma concentração preferencial do Sr no líquido e do Ba na leucita. No caso de uma fusão das fases líquidas e sólidas com fracionamento teremos também uma separação de Sr e Ba.

- b) inversamente se considerados processos de cristalização (no caso de um líquido situado no campo da leucita no sistema Quartzo-Nefelina-Kalsilita), deve-se observar uma concentração do Ba na leucita, enquanto que o Sr ficará no líquido fundido. Se a cristalização é fracionada (hipótese levantada por Valença - 1981, para certos complexos alcalinos do Estado do Rio de Janeiro), os líquidos obtidos (as rochas que aparecem na superfície) terão as relações Sr/Ba assim duplamente enriquecidas comparativamente às relações iniciais.

6.3. Comportamento do Rubídio, Cálcio, Estrôncio e Bário durante a Cristalização de um Magma.

Considere-se, em sistema fechado, uma fase fundida constituída por um grama de magma sanidínico, mais 100 mg de solução de concentração aproximada a 1,5 N de cloretos (K, carreador e elemento traço) que está por se cristalizar a 2 Kbar.

O avanço da cristalização de tal magma, pode ser descrito por um parâmetro F (grau de cristalização).

É possível, utilizando os dados dos experimentos, imaginar a cristalização desse magma, produzindo uma fase sólida (leucita ou sanidina) em equilíbrio com um magma residual na presença de uma solução hidrotermal com mesmas propriedades daquelas dos experimentos realizados.

De posse do coeficiente de distribuição de um elemento traço entre o cristal e solução hidrotermal e entre a fusão sanidinica e a solução hidrotermal é possível determinar o coeficiente de distribuição desse elemento entre o cristal e a fusão sanidínica ou magma sanidínico, como visto no capítulo 3 e 4.

Supondo-se um determinado grau de cristalização do cristal à partir do magma inicial acima descrito, é possível determinar a porcentagem do elemento traço nas 3 fases a cada valor de F.

Os gráficos das figuras 19 a 26 mostram os resultados desses cálculos. Eles representam a evolução da distribuição do elemento traço em função do grau de cristalização de um magma. Esses modelos servem para descrever a cristalização normal, em equilíbrio, como também é adaptável a um modelo de cristalização fracionada. Nesse caso a fração líquida residual será considerada como um segundo líquido inicial e assim por diante.

Nas figuras 19 a 26 observa-se que inicialmente existe apenas uma fase totalmente fundida (San_f) contendo as quantidades em percentual do elemento em traço no magma. A medida que a cristalização prossegue pode-se observar em função do grau de cristalização F o comportamento dos elementos traços nas novas fases que surgem.

Nas figuras 19 e 23 o comportamento do rubídio pode ser acompanhado desde o início, seja na cristalização da leucita/magma (figura 23) seja na cristalização sanidina/magma (figura 19). Assim:

- a) a 25% de cristalização, na figura 19 as proporções são as seguintes: 75,14% (San_f); 21,41% (San_c); 3,45% (SH) e na figura 23 as proporções são: 54,71% (San_f); 43,11% (Lc_c); 2,18% (SH);
- b) no final da cristalização (98%) essas proporções na figura 19 são: 2,24% (San_f); 93,90% (San_c); 3,90% (SH) e na figura 23: 0,85% (San_f); 97,89% (Leuc_c); 1,26% (SH).

Nas figuras 20 e 24 pode-se acompanhar o comportamento do Ca:

- a) a 25% da cristalização do Ca nas fases em equilíbrio na figura 20 ($\text{San}_c/\text{magma}$): 95,71% (San_f); 3,91% (San_c); 0,38% (SH). Na figura 24 ($\text{leuc}_c/\text{magma}$): 96,72% (San_f); 2,95% (Leuc_c); 0,33% (SH);
- b) no final de cristalização (98%) na figura 20 tem-se: 13,97% (San_f), 83,98% (San_c); 2,05% (SH). Na figura 24 a proporção desse elemento nas três fases são: 17,80% (San_f); 79,92% (Leuc_c); 2,27% (SH).

Nas figuras 21 e 25 para acompanhar a evolução do Sr no início da cristalização (25%) tem-se esse elemento nas três fases nas seguintes proporções:

- a) na figura 21 ($\text{San}_c/\text{magma}$): 31,65% (San_f); 68,26% (San_c); 0,094%

(SH). Na figura 25 ($\text{leuc}_c/\text{magma}$): 95,81% (San_f); 3,95% (leuc_c); 0,25% (SH).

- b) no final da cristalização (98%) a proporção da figura 21 é : 0,31% (San_f); 99,65% (San_c); 0,035% (SH) e na figura 25 tem-se: 13,99% (San_f); 84,66% (Leuc_c); 1,35% (SH).

Nas figuras 22 e 26 para acompanhar a evolução do Ba na cristalização do magma sanidínico seja no sistema $\text{San}_c/\text{magma}$ (figura 22) seja na $\text{leuc}_c/\text{magma}$ (figura 26) tem-se:

- a) esse elemento no início de cristalização (25%) encontra-se nas seguintes proporções:

na figura 22: 22,12% (San_f); 77,82% (San_c); 0,062% (SH). Na figura 26: 61,27% (San_f); 38,58% (Leuc_c); 0,13% (SH);

- b) no final da cristalização (98%) essas proporções passam a:

na figura 22: 0,19% (San_f); 99,79% (San_c); 0,020% (SH). Na figura 26 tem-se: 1,07% (San_f); 98,83% (Leuc_c); 0,098% (SH).

6.4. Evolução das Relações Traço/K em Função do Grau de Cristalização de um Magma

Os dados das figuras 19 a 26 podem ser utilizados para o estabelecimento das relações de concentração elementos traços/potássio, em função do grau de cristalização F.

Outra maneira de calcular seria empregar diretamente os valores $K_d (\text{Tr}/K)_{\min}/(\text{Tr}/K)_f$ (6.3) diretamente através de cálculos simples prescindindo os dados da solução hidrotermal.

As figuras 27 e 28 mostram esses dados normalizados. Reafirma-se que esses modelos servem para uma cristalização

normal continua bem como para casos de diferenciação por fracionamento.

Vê-se na figura 27, que no início da cristalização da sanidina as relações (Sr/K) e principalmente (Ba/K) que sofrem uma considerável variação no magma pois elas passam respectivamente de 0,42 e 0,30 vezes do valor inicial, após 25% da cristalização do magma, enquanto que as relações (Rb/K) e (Ca/K) são multiplicadas respectivamente por 1,03 e 1,3. No final da cristalização a relação (Sr/K) passa de 0,195 a 0,16, a relação (Ba/K) de 0,12 a 0,08 vezes o valor inicial quando F passa de 0,75 a 1, enquanto a relação (Rb/K) passa de 1,12 a 1,18 e a relação (Ca/K) passa de 2,89 a 8,5 vezes esse valor inicial.

Na figura 28 onde o sistema (leucita/magma), no início da cristalização, são as relações (Rb/K) e (Ba/K) que sofrem menor variação no magma, pois passam respectivamente de 0,74 e a 0,81 do valor inicial, após 25% da cristalização do magma, enquanto que as relações (Sr/K) e (Ca/K) são multiplicadas respectivamente por 1,27 e 1,29. No final da cristalização a relação (Rb/K) passa de 0,49 a 0,42, a relação (Ba/K) passa de 0,59 a 0,52 vezes o valor inicial quando F passa de 0,75 a 1, enquanto a relação (Sr/K) passa de 2,91 a 8 e a relação (Ca/K) passa de 3,13 a 11 vezes esse valor do início da cristalização.

6.5. Evolução das Relações Entre Elementos Traços Durante a Cristalização Magmática

A evolução da relação das concentrações de dois elementos traços é um parâmetro constantemente utilizado para seguir o grau de diferenciação de uma sequência magmática.

Pode-se, utilizando-se relações entre Kd, bem como os dados das figuras 27 e 28, determinar as evoluções de relações entre elementos traços em função da evolução de um magma com as características do sistema em estudo.

As figuras de 29 a 32 mostram as evoluções dessas relações. A relação entre os elementos traços de um magma inicial é considerada unitária, e a evolução da cristalização num grau F é referente:

$$(Tr_1/Tr_2)^F / (Tr_1/Tr_2)^{inicial}$$

Na figura 29 o sistema: San_c 930°C/ San_f 1030°C plotado em função do grau de cristalização (F), tem-se em ordem crescente: $Ba/Sr = 0,60$; $Rb/Sr = 7,25$ e $Rb/Ba = 12,08$ no final da cristalização.

Na figura 30 nesse mesmo sistema e nessa mesma ordem $Ba/Ca = 0,014$; $Sr/Ca = 0,023$; $Rb/Ca = 0,16$.

Nas figuras 31 e 32 o sistema $Leuc$ 1030°C/ San_f 1030°C plotado em função do grau de cristalização (F) temos em ordem crescente na figura 31: $Rb/Sr = 0,06$; $Ba/Sr = 0,07$; $Rb/Ba = 0,81$ e na figura 32: $Rb/Ca = 0,047$; $Ba/Ca = 0,06$; $Sr/Ca = 0,79$.

6.6. Evolução da Distribuição dos Elementos Traços, Entre Cristal e Fusão ao Longo da Cristalização

São apresentados gráficos adicionais (figuras 33 e 34), que mostram de maneira explícita a partição de um elemento traço (em vários estádios de cristalização magmática, caracterizados pelo parâmetro F) entre a fase cristalina (leucita ou sanidina) e o líquido residual.

Na figura 33 plotam o sistema Sanidina cristalizada/Sanidina fundida X grau de cristalização F e pode-se observar a seguinte evolução dos elementos traços estudados. A 50% da cristalização tem-se no magma as seguintes proporções desses elementos em estudo: 8,65% de Ba ; 13,39% de Sr ; 54,05% de Rb ; 89,05% de Ca .

Na figura 34 plotam o sistema Leucita cristalizada/Sanidina fundida X grau de cristalização F e observou-se a se-

guinte evolução dos elementos traços em estudo. A 50% da cristali-
zação do magma, temos as seguintes proporções desses elementos
traços em estudo: 29,76% de Rb; 34,60% de Ba; 89,29% de Sr; 91,58%
de Ca.

Figura 19 - Evolução da distribuição do Rb em percentual, da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de íons, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (San_C: sanidina cristalizada-930°C; San_f: sanidina fundida-1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida, totalmente saturada em solução.

Figura 20 - Evolução da distribuição do Ca em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de íons, em função ao grau de cristalização F e da natureza da fase (San_C: sanidina cristalizada-930°C; san_f: sanidina fundida-1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida totalmente saturada em solução. A escala das ordenadas foi dilatada 10 vezes para a solução hidrotermal (SH).

Figura 21 - Evolução da distribuição do Sr em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de íons, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (San_c : sanidina cristalizada $930^{\circ}C$; San_f : sanidina fundida $1030^{\circ}C$; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida totalmente saturada em solução. A escala das ordenadas foi dilatada 100 vezes para a solução hidrotermal (SH).

Figura 22 - Evolução da distribuição do Ba em percentual, da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de íons, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (San_c : sanidina cristalizada- $930^{\circ}C$; San_f : sanidina fundida- $1030^{\circ}C$; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida totalmente saturada em solução. A escala das ordenadas foi dilatada 100 vezes para a solução hidrotermal (SH).

Figura 23 - Evolução da distribuição do Rb em percentual, da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de íons, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (Leuc: leucita cristalizada - 1030°C; San_f: sanidina fundida - 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida, totalmente saturada em solução. A escala das ordenadas foi dilatada 10 vezes para a solução hidrotermal (SH).

Figura 24 - Evolução da distribuição do Ca em percentual, da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de íons, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (Leuc: leucita cristalizada - 1030°C; San_f: sanidina fundida - 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida, totalmente saturada em solução. A escala das ordenadas foi dilatada 10 vezes para a solução hidrotermal (SH).

Figura 25 - Evolução da distribuição do Sr em percentual, da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de íons, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (Leuc: leucita cristalizada -1030°C ; San_f: sanidina fundida -1030°C ; SH. solução hidrotermal). Supondo-se que num sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida, totalmente saturada em solução. A escala das ordenadas foi dilatada 10 vezes para a solução hidrotermal (SH).

Figura 26 - Evolução da distribuição do Ba em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de íons, em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (Leuc: leucita cristalizada - 1030°C; San_f: sanidina fundida - 1030°C; SH: solução hidrotermal). Supondo-se que em um sistema fechado onde o processo inicial se desenvolve, contenha somente sanidina fundida, totalmente saturada de solução. A escala das ordenadas foi dilatada 100 vezes para a solução hidrotermal (SH).

Figura 27 - Evolução dos teores em Rb, Ca, Sr e Ba, no magma sanidínico residual, expresso por meio das relações Rb/K, Ca/K, Sr/K e Ba/K, em função do grau de cristalização. Dados obtidos através da aproximação das condições de equilíbrio entre o cristal e fusão a partir dos resultados experimentais da distribuição de elementos traços entre *sanidina fundida a 1030 °C* e *sanidina cristalizada a 930 °C*. A escala das ordenadas foi dilatada 2,5 vezes para as duas últimas relações.

Figura 28 - Evolução dos teores em Rb, Ca, Sr e Ba, no magma sanidínico residual, expresso por meio das relações Rb/K, Ca/K, Sr/K, Ba/K, em função do grau de cristalização. Dados obtidos através da aproximação das condições de equilíbrio entre o cristal e fusão a partir dos resultados experimentais da distribuição de elementos traços entre *leucita* cristalizada a 1030°C e *sanidina* fundida a 1030°C . A escala das ordenadas foi dilatada 5 vezes para as duas últimas relações.

Figura 29 - Supondo-se, as mesmas condições iniciais (Sistema: San_C 930°C - San_f 1030°C). Evolução das relações Rb/Ba, Rb/Sr e Ba/Sr em um magma sanidínico residual, em função do grau de cristalização F. A escala das ordenadas foi dilatada 10 vezes para a última relação.

Figura 30 - Supondo-se as mesmas condições iniciais (Sistema: San_c 930°C - San_f 1030°C). Evolução das relações Rb/Ca, Sr/Ca e Ba/Ca em um magma sanidínico residual em função do grau de cristalização F .

Figura 31. - Supondo-se, as mesmas condições iniciais (Sistema: Leuc - 1030°C - San_f - 1030°C). Evolução das relações Rb/Ba, Ba/Sr e Rb/Sr em um magma sanidínico residual em função do grau de cristalização F.

Figura 32 - Supondo-se as mesmas condições iniciais (Sistema: Leuc 1030°C - San_f 1030°C). Evolução das relações Sr/Ca, Ba/Ca e Rb/Ca em um magma sanidínico residual em função do grau de cristalização F.

Figura 33 - Evolução da distribuição do Rb, Ca, Sr e Ba em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (San_c : Sanidina cristalizada a $930^{\circ}C$; San_f : Sanidina fundida a $1030^{\circ}C$). Supõe-se o magma inicial constituído por fusão sanidínica saturada em água e sistema fechado.

Figura 34 - Evolução da distribuição do Rb, Ca, Sr e Ba em percentual da quantidade inicial, durante a cristalização de um magma sanidínico análogo ao das experiências de troca de ions em função do grau de cristalização F e da natureza da fase (Leuc_c: *Leucita cristalizada a 1030 °C*; San_f: *Sanidina fundida a 1030 °C*). Supõe-se o magma inicial constituído por fusão sanidínica saturada em água e sistema fechado

7. APLICAÇÃO GEOLÓGICA DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

7.1. Introdução

A análise do comportamento dos elementos traços na gênese e evolução dos magmas consiste no conhecimento de sua distribuição entre as diferentes fases associadas: silicatos cristalizados, fase fundida silicatada (mais ou menos hidratada) e fluidos hidrotermais importantes na fase final de cristalização.

Os trabalhos de síntese hidrotermal realizados ao longo das últimas décadas no Laboratório de Síntese de Minerais do CNRS de Orléans são de grande importância na aplicação de estudos da evolução de magmas e de filiação de rochas ígneas. Além dos trabalhos já citados, merecem ênfase os de ROUX et al. (1975), LAGACHE et al. (1968 e 1969), DELBOVE (1978) e CARRON et al. (1980). Podem ser citados também trabalhos de outros laboratórios, cujos temas acham-se relacionados com o do presente texto: PIEROZINSKY et al. (1979) e MACKENZIE et al. (1971).

HENDERSON (1965) observou em rochas efusivas que as leucitas ou pseudoleucitas apresentam relação K/Rb menor e relações K/Sr e K/Ba maiores do que a matriz das rochas onde ocorrem.

KORRINGA & NOBLE (1971) estudando rochas vulcânicas porfiríticas observaram que os coeficientes de distribuição do Sr e do Ba entre feldspatos alcalinos e magma ácido parece ser da ordem de 3 a 4 e 3 a 5, respectivamente. Observaram também que a relação Sr/Ca do feldspato alcalino é várias vezes maior que a do magma coexistente.

BERLIN & HENDERSON (1969) estudando a distribuição do Sr e Ba entre feldspatos alcalinos e matriz de traquitos porfiríticos e fonolitos concluem: as relações (elemento no feldspato)/(elemento no líquido original) variam de 1,20 a 2,80 para o estrôncio de 1,17 a 8,95 para o bário, tratando-se de sanidina. Pa

ra o anortoclásio essas relações são maiores para o Sr e menores para o Ba.

NOBLE & HEDGE (1970), estudando cinzas vulcânicas, tufos e lavas porfiríticas (Na-Sanidina) afirmam: a relação K/Rb nas sanidinas é cerca de 3 vezes maior do que a matriz afanítica. A separação de fenocristais de sanidina de um magma ácido, representa um eficiente processo para o aumento de Rb e diminuição da razão K/Rb do magma residual.

Entre os trabalhos de observação citados, os de HENDERSON (1965) são os únicos que não se acham confirmados pelos trabalhos experimentais realizados quando se constatou um paralelismo de comportamento entre o Ba e o Rb (preferência pela leucita) em contraposição ao Sr (preferência pelo líquido).

Afim de tentar aplicar os resultados experimentais em rochas naturais escolheram-se rochas alcalinas do Estado do Rio de Janeiro, onde encontram-se rochas com até 70% de pseudoleucitas, e para as quais, VALENÇA (1980) concluiu: "Os magmas originais tinham uma composição (Ne-Ks-Qz) dentro do campo de cristalização da leucita. Através de cristalização e fracionamento desta última, seguida do feldspato alcalino, os magmas evoluíram até a presente composição, próxima do mínimo do sistema sub-saturado. Algumas intrusões do Estado do Rio de Janeiro são do tipo múltiplas com diferenciação em profundidade, mas dois complexos sofreram diferenciação "in situ". Existem evidências marcantes que a cristalização de leucita se deu antes e durante o "emplacement" dessas rochas".

7.2. Aplicação dos Resultados

7.2.1. Complexo Alcalino de Tanguá-RJ

VALENÇA (1980) apresenta para o Complexo de Tanguá, os seguintes conjuntos de rochas (Tabelas XXV, XXVI e XXVIII)

- a) Rochas com 50 a 70% de pseudoleucitas, os "Upper Syenites" (amostras 11c, 12c e 13c, média IIIc) cujas análises químicas são de rocha total, nas quais as pseudo-leucitas apresentam uma auréola de reação considerável (média 50% de seu volume).
- b) Rochas de 2 a 30% de grandes cristais de pseudo-leucitas que apresentam borda menor de reação e cujas análises apresentadas referem-se à matriz dos "Middle Syenites" (amostras 7a, 8a, 9a e 10a, média IIa).
- c) Rochas (amostras 1 a 6, média I) os "Lower Syenites" do tipo nefelina sienitos normais, com análise de rocha total.

Tendo em mente os resultados experimentais e comparando-se as análises dos "Middle" sienitos com as dos "Lower", é nítida a diferenciação no sentido destes últimos (Rb/Sr). Comparando-se as análises dos "Upper" sienitos com as do "Middle" sienitos, mesmo as matrizes apresentando diferenças, a quantidade muito maior de pseudo-leucita nos "Upper" que fazem parte das análises totais, permite considerar a composição destes como representantes mais primitivos do magma original.

Essas considerações levam em conta sobretudo a influência da cristalização da leucita seguida daquela da sanidina (deixando de lado a presença da nefelina e de analcita nessas rochas).

Do ponto de vista dos elementos traços, observa-se que durante a cristalização de leucita e de sanidina (e malgrado suas pequenas diferenças) o Ba tem preferência para se fixar nas fases sólidas, empobrecendo-se no líquido residual. Observa-se que os teores de Ba diminuem dos "Upper" sienitos até os "Lower" sienitos.

Para o cálcio, se este elemento estivesse como elemento traço e as modas não apresentassem plagioclásio, teria um comportamento contrário ao do bário.

O rubídio se fixa mais na leucita que no magma e mais neste do que no feldspato potássico. Nas amostras de Tanguá, observam-se pequenas variações nos teores de Rb, mais elevados nos "Upper" sienitos, nas quais estão contidas as pseudoleucitas, diminuindo nos "Middle" e nos "Lower".

A variação dos teores em Sr nas análises individuais parece à primeira vista ser contraditório em relação aos resultados experimentais. Na cristalização da leucita esse elemento se concentra mais no magma, tendo tendência inversa durante a cristalização da sanidina.

No entanto cálculos efetuados a seguir demonstram que os dados de observação acham-se de acordo com os resultados experimentais.

As relações Rb/Sr que diminuem no líquido residual pela cristalização de leucita e aumentam com a cristalização da sanidina são parâmetros de diferenciação, também concordam com os dados obtidos.

As relações Rb/Ba que aumentam no líquido residual durante a cristalização da leucita e aumentam ainda mais pela cristalização do feldspato, acham-se bem de acordo com os dados experimentais.

Considerando-se a composição da média IIIc com a do magma mais primitivo da suite de Tanguá, seguida de IIc e de I, as relações Rb/Ba, conforme uma sequência de cristalização e diferenciação, são da mesma ordem de grandeza das preconizadas pelos experimentos.

Considere-se, por exemplo, um magma inicial com composição refletida pela análise IIIc, onde se encontram pseudo-leucitas, feldspato potássico e uma matriz fina.

No início, esse magma teria 100 partes de cada um

dos elementos Ba, Sr e Rb. Imagine-se a cristalização de 60% de leucita, metade das quais reagiu posteriormente com o líquido para formar feldspato potássico, numa relação final com 50% de grandes cristais (pseudomorfos) e 50% de matriz.

A análise química da amostra IIIa refletiria a seguinte distribuição de elementos, conforme a seguinte história de cristalização:

- a) A cristalização de 50% de leucita (conforme dados de VALENÇA, 1980), levaria uma distribuição de elementos traços entre leucita e líquido que pode ser analisada através da figura 34 e da tabela que segue:

	líquido 1 inicial	50% de cristaliza ção da leucita	50% do líquido 2
Rb	100,00	70,20	29,80
Sr	100,00	10,70	89,30
Ba	100,00	65,40	34,50

- b) Imagine-se agora que 50% da leucita cristalizada reaja com o líquido

	leucita já cristalizada	50% da leucita cristalizada	líquido 2	Disponibi- lidade de elementos traços an- tes da cris- talização da sanidi- na
Rb	70,20	35,10	29,80	64,90
Sr	10,70	5,35	89,30	94,65
Ba	65,40	32,70	34,50	67,20

c) Para a cristalização da sanidina (30% de sanidina para que a relação pseudo-leucita + borda de reação/matriz, corresponda aos dados texturais de VALENÇA) a distribuição dos elementos seguem a figura 33 explicitados na tabela abaixo:

	Disponibili dade	30% de Sanidina		70% de líquido 3	
		(1)	(2)	(1)	(2)
Rb	64,90	36,00	16,00	74,00	48,00
Sr	94,65	73,00	69,10	27,00	25,60
Ba	67,20	81,00	54,40	19,00	12,80

(1) % do disponível conforme figura 34

(2) quantidade normalizada

d) Assim sendo as análises dos elementos traços da amostra IIIc dos "Upper" sienitos teria a seguinte distribuição:

	Leucita (30%)	Sanidina (21%)	Matriz* (49%)	total
Rb	35,10	16,90	48,00	100,00
Sr	5,40	69,10	25,60	100,00
Ba	32,70	54,40	12,80	99,90

* = líquido residual (3) cristalizado

Os dados acima acham-se de acordo com a porcentagem média de pseudo-leucitas nas amostras dos "Upper" sienito,

(50%) e com a porcentagem de nefelina + equivalente K feldspato = leucita das análises modais de VALENÇA (1980).

Para os "Middle" sienitos, baseando-se também nos dados texturais e análises modais de VALENÇA, pode-se, partindo do mesmo magma, considerar a seguinte evolução:

a) Cristalização de 10% de leucita

	Magma (1) inicial	10% de leucita	líquido (2) (90%)
Rb	100,00	20,80	79,20
Sr	100,00	1,30	98,70
Ba	100,00	17,40	82,60

b) Reação de borda (30%) da leucita com o líquido residual

	Leucita crista- lizada	30% de leucita	líquido (2)	disponibi- lidade
Rb	20,80	6,24	79,20	85,44
Sr	1,30	0,39	98,70	99,09
Ba	17,40	5,22	82,60	87,82

c) Cristalização de 10% de Sanidina, parte dela produto de reação das auréolas de leucita com o líquido:

	Disponível	10% de Sani dina (1*)	líquido (3) % (1*)
Rb	85,44	8,00	92,00 78,60
Sr	99,09	42,00	58,00 57,47
Ba	87,82	54,00	46,00 40,40

(1*) dados da figura 33

Considerando-se os "Lower" sienitos como equivalentes ao líquido 3 dos "Upper", ou seja à matriz daqueles sienitos, temos o seguinte quadro normalizado dos elementos traços:

	I ("Lower") rocha total		IIa ("Middle") matrix		IIIc ("Upper") rocha total
Rb	48,00	(1,6)	78,60	(1,3)	100,00
Sr	25,60	(2,2)	57,50	(1,7)	100,00
Ba	12,80	(3,2)	40,40	(2,5)	100,00

Comparando-se com os elementos traços analisados em ppm (VALENÇA, 1980):

	I		IIa		IIIc
Rb	119,00	(1,0)	122,00	(1,2)	148,00
Sr	506,00	(2,5)	1289,00	(2,9)	3687,00
Ba	48,00	(3,3)	158,00	(5,0)	790,00

Constata-se uma boa correlação dos dados observados com os calculados em base dos experimentos realizados. As diferenças existentes podem ser devidas à não consideração, nos cálculos, da variação de composição de elementos traços na leucita, com núcleo mais rico em Ca e Rb e mais pobre em Sr e Ba do que sua periferia que reagiu com o líquido residual. Por sua vez, esse líquido (2) reage primeiramente com as bordas da leucita e posteriormente com suas partes mais internas. Deveria também levar em conta um cálculo mais pormenorizado, que a saturação de H_2O do magma, considerado 10% de sua massa inicial, à medida que evolue a cristalização, levará a uma perda de solução hidrotermal. Dessa forma a correlação entre os dados de observação e os dados teóricos experimentais representam uma aproximação qualitativa.

7.2.2. Complexo de Itauna-RJ

Cálculos semelhantes poderiam ser aplicados aos pseudo-leucita-nefelina-sienitos do Complexo de Itauna, se houvesse mais representatividade de amostras e melhor definição de campo.

Em Itauna, ocorrem, também, corpos isolados de 3 rochas (sienitos ricos em nefelina, analcita nefelina sienito e fonolito), que se diferenciaram em profundidade. Os teores modais em feldspato potássico são respectivamente 69,40 (amostra 27, 56,8 (amostra 28) e 1,40 (amostra 29 de VALENÇA, 1980).

Nas amostras 27 e 28 a soma de nefelina + analcita modais são constantes em torno de 24% e a amostra 29 apresenta 98% de matriz afanítica.

A variação dos elementos traços dessas 3 rochas segue um paralelismo quase perfeito se aplicados os dados teórico-experimentais, correspondentes a uma diferenciação pela cristalização fracionada do feldspato potássico:

	27	28	29
Rb	197	230	266
Sr	270	132	25
Ba	41	40	13
K	70.723	62.560	53.998

Esses dados acham-se de acordo com a preferência do Sr e Ba pelo feldspato potássico (sanidina) em relação ao magma sanidínico, acontecendo o inverso com o Rb e o Ca (Este último ultrapassa os teores de traço de comportamento ideal experimental) conforme figura 33.

As relações abaixo acham-se de acordo com as figuras 27, 29 e 30. Considerando uma diferenciação da amostra 27 para 29: a relação Rb/Ba e Rb/Sr são positivas e aumentam; as relações Ba/Sr são menores que um, porém aumentam; as relações Rb/K são positivas e aumentam ligeiramente; as relações Ba/K são menores que a unidade e diminuem; no entanto, embora as relações Sr/K diminuam, elas são maiores que um

	27	28	29
Rb/Ba	4,80	5,75	20,46
Rb/Sr	0,73	1,74	10,64
Ba/Sr	0,15	0,30	0,52
(Rb/K) 10^3	2,79	3,69	4,93
(Sr/K) 10^3	3,82	2,11	0,46
(Ba/K) 10^3	0,58	0,64	0,24

Tendo em vista as figuras, as relações da tabela que segue, permite as seguintes observações:

	28/27	29/28	29/27
Rb/Ba	1,20	3,56	4,86
Rb/Sr	2,38	6,11	14,58
Ba/Sr	2,00	1,73	3,54
(Rb/K).10 ³	1,32	1,34	1,77
(Sr/K).10 ³	0,55	0,21	0,12
(Ba/K).10 ³	1,10	0,38	0,41

A maioria dos dados acham-se qualitativamente de acordo com as previsões teórico-experimentais à exceção das relações Ba/Sr. Como esses dois elementos são concentrados mais nos feldspatos do que no magma (tanto nos trabalhos experimentais como nos de observação), o relativo empobrecimento em Sr pode ser devido à ação da nefelina e da analcita (tabela XXVIII).

Os dados de observação de VALENÇA (1980) para o Complexo de Itauna mostram ainda para pseudo-leucita nefelina sienitos uma grande diferença de análises de Sr entre as amostras de rocha total 25c e 26c com 1553 e 1708 ppm e a matriz correspondente da amostra 24a que apresenta 2.497 ppm de Sr, embora 20% de leucita não consigam explicar essa enorme diferença. A comparação entre as amostras de lamprôfiro entre as amostras de lamprôfiro nefelina sienitos (amostras 22 e 23) com os pseudo-leucita nefelina sienitos citados (25c e 26c) podem sugerir que a primeira rocha seja representante de um magma residual da cristalização de leucita e os últimos representem a reação desse mesmo magma com pequena quantidade de leucita.

8. CONCLUSÕES

Neste trabalho conseguiram-se:

- 1) A determinação dos coeficientes de partição entre minerais e solução hidrotermal, e entre uma fusão sílico-feldspática e essa mesma solução.
- 2) O cálculo dos coeficientes de partição de elementos traços entre minerais e entre estes e a fusão.
- 3) Relações termodinâmicas, cristaloquímicas e uma modelização para acompanhar o comportamento dos elementos traços nas diversas fases de cristalização: fusão, cristalização de minerais e solução hidrotermal.
- 4) Discutir e analisar as aplicações específicas desses sistemas em paragéneses naturais especificamente em alguns complexos alcalinos do Estado do Rio de Janeiro, Tanguá e Itauna.

O sistema estudado experimentalmente pode ser definido como puro $KAlSi_2O_6 - SiO_2$ com os elementos traços Rb, Ca, Ba e Sr.

Na natureza é difícil se encontrar um tal magma. Entretanto os resultados obtidos fornecem informações sobre o comportamento dos elementos traços considerados durante a cristalização da leucita e do feldspato potássico de alta temperatura (sanidina) a pressões de 2 Kbars (condições sub-vulcânicas).

Os valores dos coeficientes de partição obtidos experimentais (tabela XVII) e os gráficos daí decorrentes (distribuição dos elementos traços entre magmas cristais e soluções hidrotermais) (capítulos 3 e 6) permitem concluir:

- 1) Influência da carga e do raio iônico sobre os equilíbrios de distribuição.
 - a) os Kd_{f-SH} são sempre inferiores a unidade nas experiências com alcalinos e superiores a unidade com alcalino-terrosos.

Isso mostra que nos domínios de equilíbrio entre feldspatos fundidos e soluções hidrotermais existe preferência dos alcalinos para a solução hidrotermal e dos alcalino-terrosos para a fase silicatada fundida. Esse comportamento pode explicar o caráter sistematicamente alcalino dos fluidos gerais da crosta terrestre e que pode igualmente ter implicações interessantes quando se trata da natureza dos fluidos mineralizantes.

- b) quando se trata do Kd_{C-SH} , constata-se uma anomalia com a leucita em presença do Rb, Sr e Ba, explicada em termos da adaptabilidade desses cátions em traços na posição do K do mineral. Esses resultados mostram que a adaptabilidade desses elementos diminui à medida que a temperatura aumenta.

2) Efeitos da pressão associados às grandezas termodinâmicas

Os resultados de Kd obtidos a 2 Kbar para a sanidina cristalizada e fundida em presença dos elementos traços Rb, Sr e Ba, comparados com experimentos semelhantes a pressões diferentes mostram que os coeficientes de distribuição aumentam com a pressão. Esses efeitos da pressão afetam as soluções hidrotermais mas não o feldspato fundido e conseqüentemente, nenhuma influência nos feldspatos cristalizados. Atribui-se esse efeito ao problema da densidade das soluções em pressões diferentes.

O estudo desses coeficientes são, portanto, de enorme valor, não só quando se trata dos processos tardios e pós-magmáticos, onde a individualização de fases fluidas pode ter uma tarefa própria sobre a repartição dos elementos, como também do ponto de vista geoquímico das soluções hidrotermais.

O estudo dos Kd_{C-f} tem interesse voltado para aplicações na história da cristalização magmática.

3) Durante a cristalização da leucita:

- a) uma quantidade importante de Ba e menos importante de Rb se fixa na leucita formada. Assim, conforme a composição inicial do magma (e também da temperatura), à medida que a leucita se cristaliza, o líquido residual se empobrece desses dois elementos.
- b) acontece justamente ao contrário com o Sr e Ca.
- c) como consequência as relações entre os elementos traços considerados, em função da porcentagem de cristalização da leucita seguem leis explicitadas nas figuras 27 a 32.

4) Durante a cristalização da Sanidina:

- a) o Ba é ainda mais fixado na fase cristalina, seguido de perto pelo Sr.
- b) O Rb se concentra ligeiramente no líquido residual e o Ca concentra-se nitidamente no magma.

Durante a cristalização de um magma desse sistema, a leucita formada em temperaturas geologicamente razoáveis acima de 980°C (2 Kbars) está em equilíbrio com o líquido em condições próximas às experimentais.

Se a composição inicial desse magma (figura 35) se situa do lado subsaturado em SiO_2 (a esquerda do campo do feldspato potássico) a leucita inicialmente cristalizada reage com o líquido (em temperaturas abaixo de 980°C°), dando origem à sanidina. Se a cristalização é lenta e em condições ideais de equilíbrio, pode-se considerar as relações Lc-San-Líquido - Solução hidrotermal, em cada instante. No final da cristalização ter-se-á a associação leucita + sanidina. Se a composição inicial do magma se situa entre o eutético do sistema e a composição da sanidina, toda a leucita inicial reage com o líquido residual para formar sanidina. As considerações devem se referir ao equilíbrio leucita

fundida-sanidina-magma (figura 35).

Se a cristalização se dá de maneira rápida, somente as bordas da leucita inicialmente cristalizada, reagem com o líquido para formar sanidina. Neste caso, deve-se empregar os dados dos dois estágios de cristalização, considerando inicialmente as relações Lc-líquido e posteriormente San-líquido.

Resta ainda considerar a possibilidade de fracionamento desse magma, por exemplo, pela separação da leucita. Tal fracionamento pode se dar por efeito de diferença de densidade entre a fusão e a leucita.

Deixando de lado a discussão sobre a natureza da pseudo-leucita que se encontra na literatura e admitindo-se a hipótese que a pseudo-leucita foi cristalizada como verdadeira leucita (mais tarde transformada em mistura de K-feldspato + nefelina) pode-se tentar encontrar aplicações a rochas alcalinas naturais.

TABELA XXV - Análises Químicas e Normas do Complexo de Tanguá (Valença, 1980)

Amostra	Lower Syenites					Middle Syenites					Upper Syenites		
	1	2	3	4	5	6	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a	11 ^c	12 ^c	13 ^c
Elementos Maiores													
SiO ₂	59.46	58.95	58.76	58.33	58.26	57.89	58.07	57.25	57.24	57.05	54.94	54.63	54.41
TiO ₂	0.87	1.25	1.14	1.02	1.08	1.10	0.74	1.07	1.20	1.35	1.36	1.37	1.41
Al ₂ O ₃	19.42	18.94	18.76	19.01	18.85	18.92	19.01	19.78	18.94	18.82	19.77	19.65	19.65
Fe ₂ O ₃	1.65	2.08	2.07	2.19	2.06	3.09	2.64	2.11	2.18	2.57	2.53	2.44	2.91
FeO	1.18	1.16	1.25	1.56	1.13	0.20	0.74	1.16	1.23	1.32	1.07	1.79	1.55
MnO	0.15	0.15	0.12	0.14	0.12	0.16	0.17	0.13	0.12	0.14	0.12	0.17	0.15
MgO	0.56	0.63	0.71	0.83	0.51	0.67	0.31	0.57	0.74	0.63	0.84	0.77	0.84
CaO	1.75	2.04	2.28	2.70	2.08	1.94	2.50	2.33	2.46	2.64	3.48	3.42	3.46
Na ₂ O	5.59	4.54	4.87	4.62	5.08	6.12	5.77	5.22	5.11	4.96	4.37	5.53	5.25
K ₂ O	7.74	8.37	8.33	7.98	8.61	7.58	8.04	9.05	8.54	8.70	9.15	8.15	8.03
P ₂ O ₅	0.09	0.10	0.08	0.25	0.07	0.10	0.04	0.13	0.12	0.17	0.25	0.24	0.23
Ba	-	-	-	0.03	-	-	0.03	0.02	0.01	0.02	0.08	0.09	0.10
SrO	0.01	0.02	0.03	0.25	0.03	0.02	0.25	0.13	0.10	0.13	0.51	0.39	0.40
ZrO ₂	0.07	0.05	0.06	0.04	0.05	0.07	0.06	0.08	0.06	0.06	0.04	0.07	0.07
LOI	1.40	1.74	1.36	1.02	1.18	1.42	0.97	1.75	1.33	1.28	1.71	1.36	1.61
Soma	99.94	100.02	99.82	99.97	99.11	99.28	99.34	100.78	99.38	99.84	100.22	100.07	100.07
(ppm)													
Elementos Traços													
Ba	x	11	16	247	x	13	227	159	99	145	688	808	875
Sr	54	171	237	2138	226	208	2136	1068	869	1082	4336	3301	3423
Rb	122	122	96	113	125	134	122	132	124	110	169	140	134
Nb	137	135	117	56	147	149	102	145	132	142	85	104	112
Zr	500	377	416	302	359	512	428	509	424	452	350	513	499
Y	70	75	67	35	52	75	36	41	46	43	29	29	34
K ₂ O:													
Na ₂ O	1.38	1.84	1.71	1.73	1.69	1.24	1.39	1.73	1.67	1.75	2.09	1.47	1.53
PI=1	0.90	0.87	0.91	0.86	0.93	0.96	0.96	0.93	0.93	0.93	0.86	0.91	0.88
DI=2	88.30	85.70	85.90	83.20	87.80	89.00	88.30	87.00	85.90	85.20	80.80	82.10	80.60
Rb:Sr	2.26	0.71	0.41	0.05	0.55	0.64	0.06	0.12	0.14	0.10	0.04	0.04	0.04
K:Rb	542	586	742	604	589	483	563	586	589	676	463	498	512
Normas C.I.P.W.													
q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
or	45.64	49.54	48.98	47.31	50.65	44.53	47.31	53.44	50.65	51.21	53.99	47.87	47.31
ab	34.09	30.42	28.84	29.89	26.22	31.46	27.27	18.88	22.55	21.50	11.54	16.26	16.78
an	5.01	6.68	4.73	7.51	3.34	1.95	2.23	3.89	3.62	3.62	7.51	5.01	6.40
lc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ne	7.10	4.26	6.82	4.83	9.09	11.08	11.65	13.64	11.08	11.08	13.64	16.48	15.06
ac	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
di	2.16	1.94	3.90	3.03	2.81	3.47	1.73	3.03	3.90	3.47	4.55	4.12	4.55
wo	-	-	0.35	-	1.39	-	3.37	1.16	1.16	1.74	0.93	2.09	1.39
hy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ol	0.28	0.42	-	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
mt	1.62	0.46	1.16	2.55	1.16	-	0.69	1.16	0.93	0.69	-	2.31	1.39
il	1.67	2.43	2.12	1.97	1.97	0.76	1.37	1.97	2.28	2.58	2.58	2.58	2.73
hm	0.48	1.76	1.28	0.48	1.28	3.03	2.08	1.28	1.60	2.08	2.55	0.80	1.92
pf	-	-	-	-	-	1.22	-	-	-	-	-	-	-
ap	0.34	0.34	0.34	0.67	-	0.34	-	0.34	0.33	0.34	0.67	0.67	0.67

TABELA XXVI - Análises Químicas de Rochas Alcalinas do Estado do Rio de Janeiro (Valença, 1980)

	Tanguá (Médias)				Itauna				
	I	IIa	IIIc	VII	24a	VIIIc	27	28	29
SiO ₂	58.61	57.40	54.66	54.55	55.66	54.89	55.27	54.28	56.97
TiO ₂	1.08	0.09	1.38	1.52	1.02	0.78	0.61	0.43	0.33
Al ₂ O ₃	18.98	19.14	19.69	18.61	19.87	20.55	21.33	21.10	21.60
Fe ₂ O ₃	2.19	2.38	2.63	3.02	2.16	2.19	1.32	2.51	1.93
FeO	1.08	1.11	1.47	2.49	1.15	0.76	1.06	0.30	0.60
MnO	0.14	0.14	0.15	0.18	0.14	0.19	0.23	0.23	0.19
MgO	0.65	0.56	0.82	1.25	0.43	0.40	0.20	0.08	0.11
CaO	2.13	2.48	3.45	3.89	2.51	2.02	1.49	1.32	1.13
Na ₂ O	5.14	5.27	5.05	6.08	4.92	6.20	7.07	8.79	9.63
K ₂ O	8.10	8.58	8.44	6.13	9.83	8.95	8.28	8.33	6.33
P ₂ O ₅	0.12	0.12	0.24	0.39	0.13	0.13	0.05	0.03	0.03
BaO	0.01	0.04	0.09	0.12	0.05	0.05	-	-	-
SrO	0.06	0.15	0.43	0.15	0.29	0.19	0.03	0.02	-
ZrO	0.06	0.07	0.06	0.10	0.06	0.09	0.10	0.13	0.20
LOI	1.35	1.33	1.56	1.62	2.02	2.71	1.96	3.77	1.16
Soma	99.70	99.86	100.12	100.10	100.14	100.10	99.00	100.32	100.21
Ba	48	158	780	1086	459	386	41	40	13
Sr	506	1289	3687	1291	2479	1631	270	132	25
Rb	119	122	148	165	174	171	197	230	266
Rb/Sr	0.24	0.09	0.04	0.13	0.07	0.11	0.73	1.72	10.46
K/Rb	582	601	491	318	483	448	359	230	203
Ba/Sr	0.095	0.123	0.212	0.84	0.19	0.24	0.15	0.30	0.52
Rb/Ba	2.48	0.77	0.19	0.15	0.38	0.44	4.80	5.75	20.46

TABELA XXVII - Análise Modal (volume por cento) de tipos de rochas maiores dos complexos do ERJ (Valença, 1980)

Complexo		Tanguá					Itauna							
Amostra	Nº *	I	II ^a	II ^b	II ^c	II ^d	VII	24 ^a	24 ^b	VIII ^c	VIII ^d	27	28	29
Orthoclase		80.7	80.4	76.4	61.3	26.3	15.4	79.4	75.4	71.9	68.4	69.4	56.8	1.4
Nepheline		4.0	8.2	7.8	21.6	6.6	-	13.0	12.4	18.7	17.2	20.3	9.6	-
Nosean		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Tr
Pseudoleucite		-	-	5.0	-	50.0	-	-	5.0	-	5.0	-	-	-
Plagioclase		2.6	0.3	0.3	2.2	2.2	9.2	-	-	-	-	-	-	-
Clinopyroxene		0.4	1.8	1.7	2.3	2.3	5.6	0.3	0.3	1.2	1.2	Tr	3.9	Tr
Amphibole		5.3	3.5	3.3	4.7	4.7	2.5	3.2	3.0	2.8	2.8	2.8	-	-
Biotite		1.2	0.1	0.1	0.1	0.1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	0.2	-
Quartz		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sphene		2.0	1.8	1.7	2.2	2.2	-	-	-	-	-	-	-	-
Magnetite		0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	-	2.1	2.0	3.0	3.0	3.0	1.4	Tr
Apatite		0.3	0.3	0.3	0.7	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-
Melanite		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Analcite		1.2	1.4	1.3	3.5	3.5	-	Tr	Tr	Tr	Tr	3.2	15.3	Tr
Others		1.6	1.4	1.4	0.6	0.6	-	2.0	1.9	2.6	2.6	1.3	12.9	-
Groundmass		-	-	-	-	-	67.4	-	-	-	-	-	-	-
CI* ¹		9.7	8.1	7.7	10.1	10.1	-	5.6	5.3	7.0	7.0	5.8	5.5	-
Or:Ne* ²		20.2	9.8	9.8	2.8	4.0	-	6.1	6.1	3.8	4.0	3.4	5.9	2.8* ³

TABELA XXVIII - Análises Químicas e Normas das Rochas do Complexo de Itaúna (Valença, 1980)

Amostra	22	23	24 ^d	25 ^c	26 ^c	27	28	29
Elementos Maiores								
SiO ₂	53.75	55.35	55.56	54.97	54.81	55.27	54.28	56.97
TiO ₂	1.99	1.05	1.02	0.78	0.78	0.61	0.43	0.33
Al ₂ O ₃	17.99	19.22	19.87	20.91	20.19	21.33	21.10	21.60
Fe ₂ O ₃	3.35	2.69	2.16	2.02	2.36	1.32	2.51	1.93
FeO	3.28	1.70	1.15	0.86	0.66	1.06	0.30	0.60
MnO	0.18	0.17	0.14	0.19	0.19	0.23	0.23	0.19
MgO	1.77	0.73	0.43	0.42	0.38	0.20	0.08	0.11
CaO	4.89	2.89	2.51	2.03	2.00	1.49	1.32	1.13
Na ₂ O	5.36	6.79	4.92	6.00	6.39	7.07	8.79	9.63
K ₂ O	6.00	6.25	9.83	8.87	9.02	8.28	7.33	6.33
P ₂ O ₅	0.51	0.26	0.13	0.14	0.11	0.05	0.03	0.03
BaO	0.12	0.12	0.05	0.04	0.05	-	-	-
SrO	0.15	0.15	0.29	0.18	0.20	0.03	0.02	-
ZrO ₂	0.09	0.11	0.06	0.09	0.08	0.10	0.13	0.20
LOI	1.18	2.06	2.02	3.13	2.29	1.96	3.77	1.16
Soma	100.61	99.53	100.14	100.63	99.50	99.00	100.32	100.21
(ppm) Elementos Traços								
Ba	1113	1058	459	354	417	41	40	13
Sr	1293	1288	2497	1553	1708	270	132	25
Rb	150	179	174	177	165	197	230	266
Nb	120	106	158	150	156	193	223	244
Zr	656	822	424	630	586	722	964	1495
Y	36	24	35	41	38	38	38	41
K ₂ O:								
Na ₂ O	1.12	0.92	2.00	1.48	1.41	1.18	0.83	0.66
PI*1	0.85	0.93	0.94	0.90	1.01	0.97	1.06	1.05
DI*2	72.2	84.1	87.0	88.4	90.8	91.7	95.6	95.6
Rb: Sr:	0.12	0.14	0.07	0.11	0.10	0.73	1.72	10.64
K: Rb	342	356	483	428	467	359	272	203
Normas C.I.P.W.								
q	-	-	-	-	-	-	-	-
or	35.62	36.74	57.89	52.32	53.44	48.98	43.42	37.29
ab	25.17	30.42	10.49	13.11	11.54	16.26	13.11	24.65
an	7.23	3.62	3.34	3.89	-	1.95	-	-
lc	-	-	-	-	-	-	-	-
ne	10.80	14.49	16.76	20.46	22.73	23.58	29.55	27.84
ac	-	-	-	-	0.46	-	6.01	4.62
di	10.02	3.90	2.38	2.16	1.94	1.57	0.43	1.89
wo	0.35	1.63	2.21	1.05	2.79	1.51	2.44	1.39
hy	-	-	-	-	-	-	-	-
ol	-	-	-	-	-	-	-	-
cs	-	-	-	-	-	-	-	-
mt	4.86	3.01	1.16	1.16	0.46	1.85	0.46	0.46
il	3.79	1.97	1.97	1.37	1.52	1.21	0.76	0.61
hm	-	0.64	1.28	1.28	1.92	-	0.16	-
pf	-	-	-	-	-	-	-	-
ap	1.34	0.67	0.34	0.34	0.34	-	-	-

Figura 35 - Diagrama de cristalização do sistema $\text{KAlSi}_2\text{O}_6 - \text{SiO}_2$ a pressão ordinária. Com os pontos experimentais a 2Kb.

Figura 36 - Sistema KAlSi_3O_8 - SiO_2 Projeções do "liquidus" saturado a 500, 1000, 2000 e 4000 bars no sistema KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O . S= sanidina; Lc= leucita; Q= quartzo; T= tridimita; L= líquido e G= gaz. (Shaw, 1963)

9. BIBLIOGRAFIA

- BARTH, T.F.W. (1962) The feldspar geologic thermometer. Norsk. Geol.Tidsskr. (Feldspar volume), 330p.
- BEGER, R.M. (1969) The crystal structure and chemical composition of pollucite. Zeitschr. Kristall, 129:280-302.
- BERLIN, R. & HENDERSON, C.M.B. (1969) The distribution of Sr and Ba between the alkali feldspar, plagioclase and groundmass phases of porphyritic trachytes and phonolites. Geoch. Cosmoch., Acta, Pergamon Press, Printed in Northern Ireland, 33:247-255.
- BESWICK, A.E. (1973) An experimental study of alkali metal distributions in feldspars and micas. Geoch. Cosmoch., Acta 37, p. 183-208.
- CARRON, J.P. & LAGACHE, M. (1977) Données expérimentales sur le fractionnement de Rb et Cs entre feldspaths et magmas granitiques. 5^e Réunion annuelle des Sciences de la Terre, Rennes.
- CARRON, J.P. & LAGACHE, M. (1980) Étude expérimentale du fractionnement des éléments Rb, Cs, Sr et Ba entre feldspaths alcalins, solutions hydrothermales et liquides silicatés dans le système Q.Ab.Or.H₂O à 2 kbar entre 700 et 800°C Bull. Minéral, 103:571-578.
- CHELISHCHEV, N.F. (1967) Laboratories studies in the distribution of rare alkalies between potassium minerals and aqueous solutions at high temperature and pressures. Doklady Acad. Sci. USSR Earth Sci. Sect. 175, p.205-207.
- CULLERS, R.L.; MEDARIS, L.G.; HASKIN, L.A. (1970) Gadolinium: distribution between aqueous and silicate phases. Science, 169: 580-583.
- CULLERS, R.L.; MEDARIS, L.G.; HASKIN, I.A. (1973) Experimental

studies of the distribution of rare earths as trace elements among silicate minerals and liquids and water. *Geoch.Cosmoch. Acta*, G.B., 37, 1499-1512.

DELBOVE, F. (1971) Equilibre d'échange d'ions entre feldspaths alcalins et halogénures sodi-potassiques fondus. Application au calcul ces propriétés thermodynamiques de la série des feldspaths alcalins. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 94: 456-466.

DELBOVE, F. & SABATIER, G. (1974) Revue des methods employées en minéralogique pour la mesure des enthalpies livres des solutions solides binaires. *Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr.*, 97: 152-158.

DELBOVE, F. (1975) Excess gibbs energy of microcline - Low albite alkali feldspars at 800°C and 1Bar, based on fused alkali bromide ion-echange experiments. *American mineralogists*, 60: 972-984.

DELBOVE, F. (1978 - Étude expérimentale de la distribution des alcalins K, Rb, Cs et des alcalino-terreux Ca, Sr, Ba entre albite cristallisée et fondue et solution hydrothermale. *Bull. Minéral.*, 101, 317-333.

DUPUY, C. (1968) - Rubidium et césium dans biotite, sanidine et verre des ignimbrites de Toscane (Italie). *Chem.Geol.*, 3, 281-291.

EUGSTER, H.P. (1955) The cesium-potassium equilibrium in the system sanidine-water. *Carnegie Inst.Wash.Yearb.*, 54: 112-113.

FOLAND, K.A. (1974) Alkali diffusion in orthoclase. In: *Geochemical transport and kintetics*, A.W.Hoffmann, B.J. Giletti, H.S. Yoder and R.A. yund eds Carnegie Inst.Wash., 634: 77-98.

GHELIS, M. & LAGACHE, M. (1972) Étude de l'équilibre entre les solutions hydrothermales et les feldspaths de la série $KAlSi_3O_8$

-RbAlSi₃O₈ à 600°C, sous une pression de 1000 bars. Bull.Soc. Fr.Minéral.Cristallogr., 95:157-158.

HAMILTON, D.L. & HENDERSON, C.M.B. (1968) The preparation of silicate compositions by a gelling method. Mineral.Mag., 36:832-838.

HUMBERT, G. (1972) Un petit autoclave à chauffage interne 1000°C 2Kbars. Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr., 95:418-420.

HENDERSON, C.M.B. (1965) Minor element chemistry of leucite and pseudoleucite. Min. Mag., 35: 596.

IIYAMA, J.T. (1964) Étude des réactions d'échange d'ions Na-K dans la série muscovite-paragonite. Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr., 87:532-541.

IIYAMA, J.T. (1966) Étude expérimentale de la distribution d'éléments en traces entre deux feldspaths. Feldspath potassique et plagioclase coexistants. I. Distribution de Rb,Cs, Sr et Ba à 600°C. Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr., 91:130-140.

IIYAMA, J.T. (1968) Étude expérimentale de la distribution d'éléments en traces entre deux feldspaths potassiques et plagioclase coexistants. Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr., 91:130-140.

IIYAMA, J.T. (1972) Fixation des éléments alcalino-terreux Ba, Sr et Ca dans les feldspaths. Étude expérimentale. Proceedings of the 24th International Geological Congress, Montreal, Section Io, Geochemistry, p. 122-130.

IIYAMA, J.T. (1974a) Behaviour of trace elements in feldspars under hydrothermal conditions. The feldspars (W.S.Mackenzie and J.Zussman editors) Manchester Univ.Press., p.552-573.

IIYAMA, J.T. (1974b) Substitution, déformation locale de la maille et équilibre de distribution des éléments en traces entre silicates et solution hydrothermale. Bull.Soc.Fr.Minéral.Cris

tallogr., 97:143-151.

- IIYAMA, J.T. & VOLFINGER, M. (1976) A model for trace element distribution in silicate structures. Mineral.Mag., 40:555 - 564.
- JENSEN, B.B. (1973) Patterns of trace element partitioning. Geoch.Cosmoch., Acta, G.B., 37, 2227-2242.
- KORRINGA, M.K. & NOBLE, D.C. (1971) Distribution of Sr and Ba between natural feldspars and igneous melts. Earth Planet. Sci.Lett., II, 147-151.
- LAGACHE, M. (1968) Étude expérimentale de la répartition des éléments traces entre la leucite, l'orthose et des solutions hydrothermales. Le rubidium à 600°C. Compt.Rend.Acad.Sci.Paris, 267, 141-144.
- LAGACHE, M. (1969) Étude expérimentale de la répartition des éléments traces sodium et césium entre la leucite, l'orthose et des solutions hydrothermales à 600°C. C.Ibid. 268, 1241-1243.
- LAGACHE, M (1971) Étude expérimentale de la répartition du césium entre les feldspaths sodi-potassiques et des solutions hydrothermales à 700°C, 1 Kbar, Ibid, 272, 1328-1330.
- LAGACHE, M. (1974a) Calcul des propriétés thermodynamiques des solutions ternaires de leucite par le modèle de Kohler. Application expérimentale dans le cas ou l'un des composants est à l'état de traces. Ibid., 278, 2497-2500.
- LAGACHE, M. (1974b) Utilisation du modèle de F.Kohler pour le calcul de la distribution d'un élément en trace entre une solution solide binaire et une solution hydrothermale. Application à quelques tectosilicates. Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr., 97:117-121.

- LAGACHE, M. (1984) The exchange equilibrium distribution of alkali and alkaline-earth elements between feldspars and hydrothermal solutions in feldspars and feldspathoids, Nato, A.S. Séries William L.Brown.
- LAGACHE, M. & SABATIER, G. (1973) Distribution des éléments Na, K, Rb et Cs à l'état de trace entre feldspaths alcalins et solutions hydrothermales, à 650°C, 1 Kbar: données expérimentales et interprétation thermodynamique. *Geochimica Acta*, 37, 2617-2640.
- MacKENZIE, W.S.; RICHARDSON, D.M.; WOOD, B.J. (1974) Solid solution of SiO_2 in leucite. *Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr.*, 97, 257-260.
- MATSUI, Y.; ONUMA, N.; NAGASAWA, H.; HIGUCHI, H.; BANNO, S. (1977) Crystal structural control in trace element partition among crystals and magma. *Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr.*, 100, 315-324.
- MAZZI, F.; GALLI, E.; GOTTARDI, G. (1976) The crystal structure of tetragonal leucite. *Amer.Miner.*, 61:108-115.
- NOBLE, D.C. & HEDGE, C.E. (1970) Distribution of rubidium between sodic sanidine and natural silicic liquid. *Contr.Mineral.Petrol.*, 29, 234-241.
- ONUMA, N.; HIGUCHI, H.; WAKITA, H.; NAGASAWA, H. (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5, 47-51.
- ORVILLE, P.M. (1963) Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. *Amer.J.Sci.*, 261:201-237.
- PETIT, G. (1964) Étude de la fusion. Critique du concept communautaire. Exposé d'une théorie nouvelle. *Jour.Chim.Phys.*, p. 429-540.

- PERCHUK, L.L. & ANDRIANOVA, Z.S. (1968) Experimental and theoretical investigations of mineral equilibria, Nauka, p. 37-72.
- PHILPOTTS, J.A. (1978) The law of constant rejection. Geoch. Cosmoch., Acta 42, p. 909-920.
- PIEROZYNSKI, W.J. & HENDERSON, C.M.B. (1979) Distribution of Sr, Ba and Rb between alkali feldspar and silicate melt. Progr. Expt., NERC, 4, p. 40-46.
- ROBERT, J.L. (1981) Études cristallochimiques sur les micas et les amphiboles - Applications a la Petrographie et a la géochimie. Thèse doctorat d'état.
- ROUX, J. (1971a) Fixation du rubidium et du césium dans la népheline et dans l'albite à 600°C dans les conditions hydrothermales. Compt.Rend., 272:1469-1472.
- ROUX, J. (1971b) Étude expérimentale sur la distribution des éléments alcalins Cs, Rb et K entre l'albite, la néphéline et les solutions hydrothermales. Thèse de 3^e cycle. Univ. Paris-Sud.
- ROUX, J.; VOLFINGER, M.; LAGACHE, M.; IIYAMA, J.T.; SABATIER, G.; WYART, J. (1971) Ideal solid solution formation by substitution of alkali and alkali earth in silicates. Mineral. Soc. Japan Spec.Paper, 1: 214-221. (Proc. IMA- IAGOD Meetings '70).
- ROUX, J. & HAMILTON, D.L. (1976) Primary igneous analcite-an experimental study. J.Petrol., 17, 244-257.
- SHANNON, R.P. & PREWITT, C.T. (1969) Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Crystallogr., B25:925-946.
- SHANNON, R.P. & PREWITT, C.T. (1970) Revised values of effective ionic radii. Acta crystallogr., B26, 1046-1048.

- SMITH, J.V. (1974) Feldspar Minerals. Springer-Verlag, 1:91.
- SHAW, H.R. (1963) The four-phase curve sanidine-quartz- liquid - gas between 500 and 4000 bars. The American Mineralogist, 18: 883-896.
- SHIMIZU, N. (1974) An experimental study of the partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba between clinopyroxenes and liquids at high pressures. Geochim.Cosmochim. Acta, G.B., 38, 1789-1798.
- THOMPSON, J.B.Jr. & WALDBAUM, D.R. (1968) Mixing properties of sanidine crystalline solutions: I. Calculations based on ion exchange data. Amer. Mineral. 53, 1965-1999.
- VOLFINGER, M. (1969) Partage de Rb et Cs entre sanidine, muscovite et solution à 600°C, 1000 bars. Compt.Rend. 269, 1-3.
- VOLFINGER, M. (1970a) Partage de Na et Li entre sanidine, muscovite et solution hydrothermale à 600°C, 1000 bars.Compt.Rend. 271, 1345-1347.
- VOLFINGER, M. (1970b) Distribution des éléments alcalins entre l'orthose, la muscovite et une solution hydrothermale à 600°C et 1000 bars. Thèse de 3ème cycle, Univ. Paris.
- VOLFINGER, M. (1974) Effet de la composition des micas trioctaédriques sur les distributions de Rb et Cs à l'état de traces. Earth Planet.Sci.Lett., 24, 299-304.
- VOLFINGER, M. (1975) Effet de la composition des micas dioctaédriques sur les distributions des éléments alcalins en traces. Bull.Soc.Fr.Minéral.Cristallogr., 98; 49-52.
- VOLFINGER, M. (1975) Contribution à l'étude expérimentale des distributions d'éléments alcalins en traces entre un feldspath potassique, des micas et une solution hydrothermale. Thèse d'etat. Univ. de Paris VI.

- VOLFINGER, M. (1976) Effet de la température sur les distributions de Na, Rb et Cs entre la sanidine, la muscovite, la phlogopite et une solution hydrothermale sous une pression de 1 kb. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 40, 267-282.
- VOLFINGER, M. & ROBERT, J.L. (1980) Structural control of the distribution of trace elements between silicates and hydrothermal solutions. *Geoch.Cosmoch., Acta*, 44:1455-1461.
- VALENÇA, J.G. (1980) Geology petrography and petrogenesis of some alkaline igneous complexes of Rio de Janeiro State, Brazil. These de Doctor of Philosophy, Ontário.
- WHITTAKER, E.J.W. & MUNTUS, L. (1970) Ionic radii for use in geochemistry. *Geochim.Cosmochim., Acta*, 34, 945-956.
- WYART, J. & SABATIER, G. (1965) Reactions des feldspaths alcalins avec des solutions hydrothermales de CaCl_2 . *C. R. Acad. Sc., Paris*, 260, 1681-1685.
- WYART, J. & SABATIER, G. (1971) Distribution du rubidium, à l'état de trace, entre une solution hydrothermale et l'albite fondue ou cristallisée. *C.R.Ac.Sci, Paris*, 272, 2745-2748.
- ZIELINSKY, R.A. & FREY, F.A. (1974) An experimental study of the partitioning of a rare earth element (Gd) in the system diopside-aqueous vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 545-565.