

Partição Fe^{2+}/Mg Entre Olivinas e Ortopiroxênios Coexistentes em Diamantes*

DARCY P. SVISERO e JOSÉ V. VALARELLI

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

(Com 1 figura em texto)

INTRODUÇÃO

Ultimamente tem havido um grande interesse pelo estudo da partição de elementos entre minerais coexistentes como um meio de se interpretarem as condições de formação de rochas ígneas e metamórficas. O primeiro trabalho neste campo foi publicado por Ramberg e Devore (1951) que estudaram a distribuição do Fe^{2+} e do Mg^{2+} entre olivina e ortopiroxênio. Na verdade, o par formado por esses dois minerais é extremamente adequado para esse tipo de investigação. Além da olivina e da enstatita possuírem uma composição química simples, ambos ocorrem associados em uma grande variedade de rochas incluindo meteoritos condriticos, peridotitos alpinos, gabros e peridotitos de complexos estratiformes, nódulos peridotíticos de basaltos e quimberlitos, e em certas rochas metamórficas.

No decorrer de investigações efetuadas por um dos autores, observou-se que a olivina e a enstatita ocorrem associadas sob a forma de inclusões em diamantes naturais (Svisero e Baptista, 1973; Meyer e Svisero, 1975). A ocorrência simultânea dessas fases no mesmo diamante poderá trazer informações importantes sobre a origem do diamante, e por extensão, dados sobre a composição do manto superior (Kennedy e Nordlie, 1968; Sobolev, 1974).

O objetivo deste trabalho é discutir a partição de Fe^{2+} e de Mg^{2+} entre olivinas e ortopiroxênios coexistentes em certos tipos de

associações ultramáficas e ultrabásicas. Tais associações incluem além de inclusões de diamantes do Brasil e da Venezuela, nódulos peridotíticos encontrados em quimberlitos.

MATERIAL E TÉCNICAS ANALÍTICAS

As inclusões investigadas provêm de diamantes detriticos coletados diretamente em garimpos do Brasil e da Venezuela. Uma das amostras foi obtida em aluviões do Rio Garças, próximo a cidade de Barra do Garças, Mato Grosso; e a outra, em conglomerados Recentes do Rio Quebrada Grande, afluente do Guaiúma, estado de Bolívar, Venezuela.

Em ambos os casos as fases inclusas são incolores, submicroscópicas e idiomorfas. Observadas sob nicóis cruzados, apresentam-se circundadas por faixas de birrefringência anômala, o que constitui uma evidência de que tais minerais são singenéticos em relação aos diamantes hospedeiros.

A parte analítica processou-se após a remoção mecânica das inclusões do interior dos diamantes. Essas foram identificadas por métodos ópticos e roentgenográficos, e posteriormente, montadas em epox e analisadas em uma microsonda eletrônica modelo M.A.C. 500. Outros pormenores referentes a preparação das amostras e realização das análises químicas podem ser encontrados em Meyer e Svisero (1975).

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS INCLUSÕES

Os resultados referentes à composição química dos pares olivina-ortopiroxênio coexistentes

*Recebido em 24 de novembro de 1976.

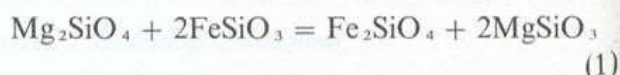
tes em diamantes do Brasil e da Venezuela estão apresentados na TABELA I. Como se pode observar pela referida tabela, a razão $Mg/Mg + Fe$ mostra que as olivinas são ricas em forsterita e os ortopiroxênios no componente enstatita. Em adição, ambos os minerais são praticamente isentos de impurezas menores.

Os pares olivina-enstatita estudados são semelhantes a olivinas e enstatitas de outras localidades geográficas descritas por Sobolev *et al.* (1971) e Meyer e Boyd (1972). Uma particularidade a ser ressaltada é o caráter raro da ocorrência simultânea de olivina e enstatita no mesmo diamante. O único exemplo conhecido anteriormente de tal associação foi mencionado por Meyer e Svisero (1975). Outra característica importante das inclusões de olivina e de enstatita é a grande semelhança com

olivinas e enstatitas constituintes de nódulos peridotíticos de quimberlitos, de modo particular os granulares (Nixon e Boyd, 1973).

CONSIDERAÇÕES SOBRE A PARTIÇÃO Fe/Mg

A dupla troca do Fe^{++} e do Mg^{++} entre uma estrutura de olivina e uma estrutura de ortopiroxênio pode ser expressa pela reação:



Considerando que tanto a forsterita e faialita como a enstatita e ferrossilita formam soluções sólidas, a condição de equilíbrio para uma dada pressão e temperatura é estabelecida pela relação entre os potenciais químicos:

$$\mu_{Fa}^{Oz} + 2\mu_{En}^{Pi} - \mu_{Fe}^{Oz} - 2\mu_{Fs}^{Pi} = 0 \quad (2)$$

TABELA I
Composição Química de Pares Olivina-Enstatita Coexistentes em Diamantes do Brasil e da Venezuela

RIO GARÇAS, MT., BRASIL			RIO QUEBRADA GRANDE, VENEZUELA	
Oliv B-42a		Enst. B-42b	Oliv. V-12a	Enst. V-12b
SiO ₂	41,59	57,85	41,20	57,54
TiO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	0,01	0,44	0,01	0,54
Cr ₂ O ₃	0,10	0,33	0,08	0,42
FeO	6,55	4,39	7,02	4,40
MgO	51,25	36,37	51,40	36,36
CaO	0,03	0,34	0,06	0,21
MnO	0,10	0,30	0,14	0,11
NiO	0,59	0,59	0,39	0,14
TOTAL	100,20	100,10	100,29	99,72
Número de cátions (× 1000) com base em n átomos de oxigênio				
	n = 4	n = 6	n = 4	n = 6
Si	1004	1976	993	1975
Al ^{iv}	0	17	0	22
Al ^{iv}	0	—	0	—
Ti	0	0	0	0
Cr	2	8	2	11
Fe	132	125	141	126
Mg	1843	1863	1858	1860
Ca	1	12	1	8
Mn	2	8	3	3
Ni	11	2	7	4
$\frac{Mg \times 100}{Mg + Fe}$	93,4	93,8	92,9	93,7

onde $\mu_i^\wedge$ = potencial químico do constituinte i na fase A , e

$$\mu_i^\wedge = \mu_i^\circ + RT \ln a_i^\wedge \quad (3)$$

em que μ_i° é o potencial químico do constituinte i puro e a é a atividade de i na fase A .

A condição de equilíbrio pode ser escrita sob a forma:

$$\begin{aligned} RT \ln (a_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}) \cdot (a_{\text{En}}^{\text{Pi}})^2 / (a_{\text{Fe}}^{\text{Or}}) \cdot (a_{\text{Fs}}^{\text{Pi}})^2 = \\ = \mu_{\text{Fe}}^{\text{Or}} + 2\mu_{\text{Fe}}^{\text{Fs}} - \mu_{\text{Fe}}^{\text{Ol}} - 2\mu_{\text{En}}^{\text{Pi}} \end{aligned} \quad (4)$$

ou $\ln K_x = \frac{-(\Delta G)_T^P}{RT}$

sendo K_x constante de equilíbrio com respeito as atividade e $(\Delta G)_T^P$ a energia livre de Gibbs da reação entre as fases puras, função de temperatura e de pressão.

Grover e Orville (1969) consideram energeticamente equivalentes as duas posições catiônicas das olivinas. As diferenças de posições catiônicas dos ortopiroxênios, por outro lado, pouco influenciam a variação da partição Fe/Mg . Por esses motivos, as olivinas e ortopiroxênios podem ser considerados como soluções sólidas ideais (Nafziger e Muan, 1967; Medaris, (1969), sendo possível considerar a constante de equilíbrio em termos de frações molares:

$$\begin{aligned} \ln (X_{\text{Fe}}^{\text{Ol}}) \cdot (X_{\text{Mg}}^{\text{Pi}})^2 / (X_{\text{Mg}}^{\text{Or}}) \cdot (X_{\text{Fe}}^{\text{Pi}}) = \\ = \ln K_x = \frac{-(\Delta G)_T^P}{RT} \end{aligned} \quad (5)$$

Vários trabalhos experimentais tentaram estabelecer a dependência do coeficiente de distribuição com a temperatura. Larimer (1968), Nafziger e Muan (1967) e outros concluíram que essa dependência, se houver, não é significativa.

Medaris (1969) confirma os trabalhos anteriores e de seus resultados experimentais à 500 bars obtém a seguinte equação para a partição Fe/Mg entre olivina e ortopiroxênio coexistentes:

$$\log (X_{\text{Fe}}/X_{\text{Mg}})_{\text{Ol}} = 0,1630 + 1,1128 \cdot \log (X_{\text{Fe}}/X_{\text{Mg}})_{\text{Pi}}$$

Esta expressão é válida no intervalo 700 — 1.300°C e independe da pressão e da temperatura. Entretanto, o próprio Medaris observou que a distribuição Fe/Mg entre olivinas e piroxênios de nódulos ultrabásicos de quimberlitos e de basaltos, concentra-se ao longo de um dos lados da curva experimental por ele obtida. Segundo Medaris, tal fato constitui uma evidência de que a partição Fe^{2+}/Mg entre olivinas e ortopiroxênios coexistentes sofre certa influência das altas pressões existentes no ambiente de formação dos referidos nódulos.

RESULTADOS OBTIDOS

Na Figura 1 estão plotados os dados da partição Fe/Mg entre olivinas e ortopiroxênios coexistentes como inclusões em diamantes do Brasil e da Venezuela. Da mesma figura constam os dados referentes a olivinas e piroxênios constituintes de nódulos ultrabásicos-ultramáficos de quimberlitos de diversas localidades geográficas.

Os pontos representativos da distribuição Fe/Mg entre olivinas e piroxênios dos nódulos de quimberlitos alinham-se com relativa concordância, mostrando equilíbrio entre as fases consideradas. Observa-se ainda que a maior parte dos pontos está preferencialmente acima da curva experimental de Medaris (1969) indicando a influência das altas pressões sob as quais se formaram os quimberlitos.

Da mesma forma a distribuição Fe/Mg entre as olivinas e os piroxênios dos diamantes evidenciam cristalização sob condições de equilíbrio. As inclusões dos diamantes prestam-se às mesmas considerações sobre o efeito de altas pressões no coeficiente de partição.

Finalmente, observa-se que as distribuições Fe/Mg nessas inclusões acham-se numa região de coexistência entre olivinas e ortopiroxênios altamente magnesianos, sugerindo que esses minerais foram incluídos pelo diamante nos estágios iniciais de diferenciação do magma peridotítico.

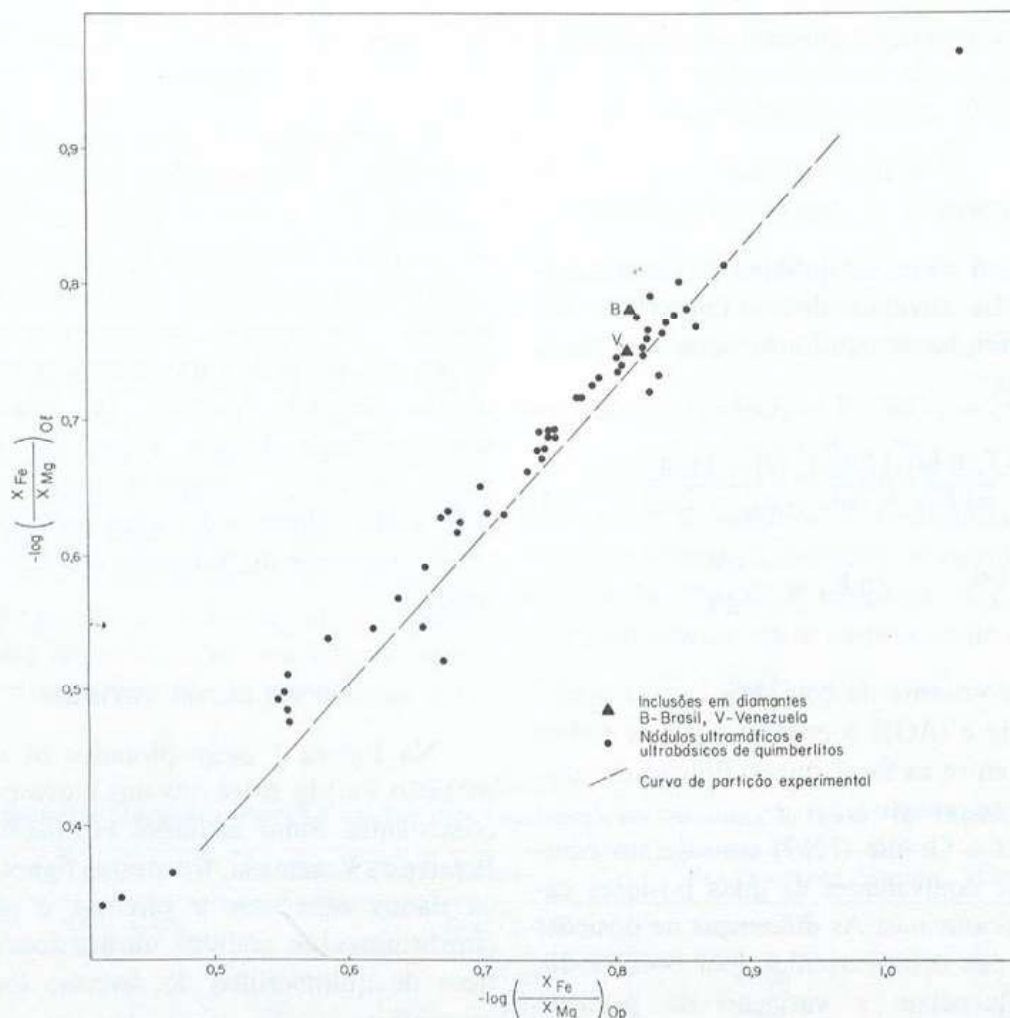


Fig. 1 — Partição de Fe^{++} e de Mg^{++} entre olivinas e ortopiroxênios constituintes de associações ultramáficas e ultrabásicas. Os triângulos representam as inclusões de olivina e entatita coexistentes em diamantes do Brasil e da Venezuela, e os círculos, olivinas e ortopiroxênios de nódulos de quimberlitos. A linha tracejada é a curva de partição experimental estabelecida por Medaris (1969). Dados de Bloomer e Nixon (1973), Cox, Gurney, e Harte (1973), Nixon e Boyd (1973), Rolfe (1973), Hearn e Boyd (1975) e Boyd e Nixon (1975)

SUMMARY

This paper deals with the partitioning of Fe^{++} and Mg^{++} between olivine and enstatite coexisting in natural diamonds. The diamonds containing the coexisting inclusions have all been collected in placers along Garças River, Mato Grosso State, Brasil; as well as in Rio Quebrada Grande, Bolivar State, Venezuela. The Fe/Mg partitioning of olivine-enstatite coexisting in diamonds showed that such assemblage crystallized in equilibrium. Further comparisons of Fe/Mg partitioning of the same minerals coexisting in ultramafic and ultrabasic nodules found in kimberlites, shows in addition that such equilibration may have occurred during the very first stages of crystallization in a peridotitic magma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLOOMER, A. G. & NIXON, P. H., (1973), *The geology of Letseng-la-terae Kimberlite Pipes*. In *Lesotho Kimberlites*, Ed. P. J. NIXON, págs. 20-38. Lesotho National Development Corporation.
- BOYD, F. R. & NIXON, P. J., (1975), Origin of the ultramafic nodules from some kimberlites of Northern Lesotho and the Monastery Mine, South Africa. *Physics and Chemistry of the Earth*, **9**, 431-454.
- COX, K. G., GURNEY, J. J. & HARTE, B., (1973), *Xenoliths from the Matsoku pipe*. In *Lesotho Kimberlites*, Ed. P. J. NIXON, págs 76-100. Lesotho National Development Corporation.
- GROVER, J. E. & ORVILLE, P. M., (1969), The partitioning of cations between coexisting single and multi-site phases with application to the assemblages: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-olivine. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 205-226.
- HEARNS, B. C. & BOYD, F. R., (1975), Garnet peridotite xenoliths in a Montana, USA. Kimberlite. *Physics and Chemistry of the Earth*, **9**, 247-255.
- KENNEDY, G. C. & NORDLIE, B. E., (1968), The genesis of diamond deposits. *Econ. Geol.*, **63**, 495-503.

- LARIMER, J. W., (1968), Experimental studies on the system $Fe-MgO-SiO_2-O_2$ and their bearing on the petrology of chondritic meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **32**, 1187-1207.
- MEDARIS Jr., L. G., (1969), Partitioning of Fe^{++} and Mg^{++} between coexisting synthetic olivine and orthopyroxene. *Journ. Sci.*, **267**, 954-968.
- MEYER, H. O. A. & BOYD, F. R., (1972), Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **36**, 1255-1273.
- MEYER, H. O. A. & SVISERO, D. P., (1975), Mineral inclusions in Brazilian diamonds. *Physics and Chemistry of Earth*, **9**, 785-795, Pergamon Press, New York.
- NAFZIGER, R. H. & MUAN, A., (1967), Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system $MgO-FeO-SiO_2$. *Amer. Mineral.*, **52**, 1364-1385.
- NIXON, P. J. & BOYD, F. R., (1973), *Petrogenesis of the Granular and Sheared Ultrabasic Nodule Suite in Kimberlites*. In *Lesotho Kimberlites*, Ed. P. J. NIXON, págs. 48-56. Lesotho National Development Corporation.
- ROLFE, D. G., (1973), *The geology of Kao Kimberlite Pipes*. In *Lesotho Kimberlites*, Ed. P. J. NIXON, pp. 101-109, Lesotho National Development Corporation.
- RAMBERG, H. & DEVORE, (1951), The distribution of Fe^{++} and Mg^{++} in coexisting olivines and orthopyroxenes. *Journ. Geol.*, **59**, 193-210.
- SOBOLEV, N. V., BOTKUNOV, A. I., LAVRENT'YEV YU. G. & POSPELOVA, E. V., (1971), Peculiaridades da composição de minerais coexistentes com diamantes do quimberlito Mir, Yakutia, URSS, *Zap. Vses. Mineralog. Obschestra*, **100**, 558-564 (em russo).
- SOBOLEV, V. S., (1974), *As inclusões profundas dos quimberlites e o problema da composição do manto superior*. Nauka, Divisão Siberiana, Novosibirsk, 264 págs. (em russo).
- SVISERO, D. P. & BAPTISTA, G. J., (1973), Inclusions en diamantes aluvionares de la Quebrada Grande, Distrito de Cedeño, estado Bolívar, Venezuela. *Bol. Res. II Congr. Latino Americano de Geología*, págs. 158-160, Caracas, Venezuela.