PARTIÇÃO DE BA ENTRE FLUIDOS HIDROTERMAIS (930 - 1030°C E 2 KBAR) E LEUCITA, SANIDINA OU FUSÃO SÍLICO-SANIDÍNICA

ANA HELENA PACHECO MOREIRA*, FRANÇOIS DELBOVE** e JOSÉ VICENTE VALARELLI***

ABSTRACT HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF LEUCITE, SANIDINE, AND SANIDINIC MELT: DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF BA AMONG THESE PHASES AND HYDROTHERMAL FLUID (KCl-BaCl₂-H₂O) AT HIGH TEMPERATURES AND 2 KBAR. By means of hydrothermal experiments at 2 kbar, 930 and 1.030°C, the distribution of Ba among the fluid phase, the solids (leucite, sanidine), and a melt of composition 0,93KA₂Si₃O₈.0,07SiO₂ has been investigated. The fluid phase contained 1,5 mol/l KCl and trace amounts of BaCl₂ spiked with the isotope ¹³³Ba. The molar ratio of Ba/K was varied from 10⁻⁶ to 10⁻¹ in the different runs. As starting material, stoichiometric mixtures of gel-like oxides has been used. By means of chemical and ratio isotopic analyses of the fluid and the solid or glassy phases, the partition coefficient $K_d = (Ba/K)_{solid}/(Ba/K)_{fluid}$ and $(Ba/K)_{melt}/(Ba/K)_{fluid}$ has been determined. Log-log plots of the ratios $(Ba/K)_{solids}$ and $(Ba/K)_{fluid}$ or $2Ba/K)_{2elt}$ and $(Ba/K)_{fluid}$ showed linear relations, which may be interpreted as Henry behavior of the phases under the conditions of the experiments. The following distribution coefficients between sanidine (San), leucite (Lc), melt (M), and hydrothermal fluid (HF) have been found: (930°C, 2 kbar): $K_{dSan-HF} = 95$; $K_{dLc-HF} = 33$; (1.030°C, 2 kbar): $K_{dM-HF} = 9$; $K_{dLc-HF} = 17$. Henry's law behavior is limited to 0,75% of Ba in sanidine, > 8% in the melt, 0,63% in leucite at 930°C, and 0,94% Ba in leucite at 1.030°C.

RESUMO Foram efetuadas séries de síntese de leucita, sanidina e de fusão de composição 0,97KA₂Si₃O₈.0,07SiO₂ em presença de solução KCl 1,5 N e traços de BaCl₂ (relação Ba/K de 10⁻⁶ a 10⁻¹), partindo de mistura estequiométrica de óxidos amorfos (géis), a 2 kbar e 930 e 1.030°C. Durante as sínteses, o bário marcado (¹³³Ba) distribui-se entre as fases presentes, permitindo o estabelecimento das relações de coeficientes de distribuição $KD = (Ba/K)_{do\ sólido}/(Ba/K)_{da\ solução\ hidrotermal\ (SH)}$. Os K_d médios, dentro de intervalo de linearidade em gráficos log (Ba/K), em número de átomos das fases condensadas versus log (Ba/K)_{SH}, refletem idealidade, segundo a lei de Henry, das fases em equilíbrio (solução sólida ou fusão e solução hidrotermal, extremamente diluídas). Os seguintes coeficientes de distribuição, K_d , entre sanidina cristalizada (SanC), leucita (LcC) ou fusão sílico-sanidínica (SanF) e solução hidrotermal (SH) foram determinados: a 930°C e 2 kbar: $K_{dSanC-SH} = 95$; $K_{dLcC-SH} = 33$; a 1.030°C e 2 kbar: $K_{dSanF-SH} = 9$; $K_{dLcC-SH} = 17$. O comportamento ideal, segundo a lei de Henry, é limitado a 0,75% de Ba na sanidina, > 8% na fusão sanidínica, 0,63% na leucita a 930°C e em 0,94% de Ba na leucita a 1.030°C.

INTRODUÇÃO A distribuição de elementos-traços entre minerais coexistentes em equilíbrio em uma rocha ou minério é uma ferramenta cada vez mais usada em geotermometria e geobarometria.

Alguns autores (Dupuy 1968, Berlin & Henderson 1969, Noble & Hedge 1970, Korrington & Noble 1971) empregaram a distribuição de oligoelementos entre fenocristais e a matriz vítrea (ou afanítica) de rochas efusivas em petrologia de rochas ígneas. Nesses casos, estabelecem-se as distribuições de um elemento-traço entre o fenocristal A ou B e o magma vitrificado, bem como a distribuição desse elemento entre os minerais A e B.

Vários autores, empregando o mesmo raciocínio, estabeleceram equilíbrios entre minerais finamente divididos e fusões de cloretos ou soluções hidrotermais de cloretos (contendo um elemento maior e um elemento em traço) a fim de determinar o coeficiente de distribuição desse oligoelemento entre dois minerais nas mesmas condições de temperatura e de pressão (Delbove 1971, 1978, Debron 1965, Foland 1974, Ghelis & Lagache 1972, Iiyama 1972, Carron & Lagache 1977, 1980, Lagache & Sabatier 1973, Lagache 1984, Roux *et al.* 1971, Volfinger 1975, Wyart & Sabatier 1971, Pierozinski & Henderson 1979).

Alguns autores (Wyart & Sabatier 1971, Cullers *et al.* 1970, 1973, Zielinsky & Frey 1974, Carron & Lagache 1980, Delbove 1978, Moreira 1988) determinaram os coeficientes de distribuição de elementos em traços entre minerais cristalizados a partir de géis e solução hidrotermal a temperaturas pouco abaixo do ponto de fusão. Determinaram ainda o K_d

entre a fusão desses minerais e soluções (ou fluidos) hidrotermais a temperaturas pouco acima do ponto de fusão. Desprezando as diferenças de temperaturas de ambas séries de experimentos conseguiram estabelecer o K_d de elementos em traços entre a fusão (magma) e o mineral em questão: albita. Esses dados são de grande importância em petrologia ígnea.

Este trabalho experimental tem os mesmos objetivos, tentando contribuir com dados para a petrologia de rochas alcalinas.

O sistema escolhido, no entanto, é complicado pelo fato de a sanidina apresentar fusão incongruente em magma sílico-sanidínico + leucita.

Considerando a grande frequência de ocorrência de rochas alcalinas subvulcânicas, estabeleceram-se experimentos a 2 kbar no limite da resistência das autoclaves a temperaturas entre 930 e 1.030°C fornecidas por Shaw (1963). Foram efetuadas séries de sínteses de leucita e sanidina a temperaturas de 930°C, um pouco abaixo do início da fusão desta última; magma de composição 0,97KA₂Si₃O₈.0,07SiO₂, mais próxima possível da de sanidina e do magma que deveria estar em equilíbrio com a leucita no final de sua cristalização (antes que ele reagisse com a leucita formando a sanidina) a 1.030°C; e leucita a mesma temperatura da fusão sílico-sanidínica.

METODOLOGIA Cada série de experimentos de síntese exigiu a preparação de géis amorfos por misturas de óxidos na estequiometria desejada da fase potássica pura, conforme Hamilton & Henderson (1968).

Para cada 70 mg de gel colocado num tubo porta-amostra de platina, adicionavam-se 140 ± 10 µl de solução com título

* Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Centro, CEP 24000, Niterói, RJ, Brasil

** Centre de Recherches sur la Synthèse et Chimie des Minéraux, C.N.R.S., 1A, Rue de la Ferrollerie, CEDEX 45.075, Orléans, França

*** Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, Departamento de Mineralogia e Petrologia, Caixa Postal 20899, CEP 01498, São Paulo, SP, Brasil

global $1,50 \pm 0,10$ N, constituída por mistura de $50 \mu\text{l}$ de solução KCl 4 N e $90 \mu\text{l}$ de solução de BaCl_2 de concentrações variadas. A solução do elemento-traço com título muito baixo, porém conhecido, foi marcada com isótopo radioativo ^{133}Ba . O título e o volume foram calculados de maneira a se obterem relações de concentração elemento-traço/potássio compreendidos entre 10^{-6} e 10^{-1} , conforme a experiência.

Após a selagem do tubo de platina, este era pesado e colocado em autoclave de aquecimento interno tipo Humbert (1972). O tempo de permanência na autoclave após atingir a temperatura (precisão de $\pm 5^\circ\text{C}$) e pressão desejadas (± 50 kbar) foi de 24 horas.

Os tubos, ao serem retirados da autoclave, foram controlados mediante pesagem, em seguida abertos e seu conteúdo submetido ao tratamento analítico como se segue: os produtos de síntese (fração sólida cristalizada feldspática, feldspatóidica ou os glóbulos vitrosos de sanidina) foram separados da fração líquida e submetidos a moagem em gral de quartzo. Essa moagem tem a finalidade de eliminar as possíveis gotas de líquido aprisionadas no interior da fase sólida. Em seguida, o pó foi lavado cuidadosamente com solução acética a 2%, depois separado dessa solução de lavagem através de filtração (Millipore $0,45 \mu$). Após secagem em estufa ($150^\circ\text{C}/24\text{h}$), as fases sólidas foram 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) foi também analisada.

Uma vez constatada a fase cristalina pura (no caso de sínteses de sanidina ou leucita) ou ausência de cristalinidade (no caso vidro = fusão resfriada) por difração de raios X, analisou-se o Ba contido. O potássio foi calculado por diferença. O potássio da solução foi dosado por fotometria de chama após a separação do Ba extraído como sulfato.

As dosagens de Ba foram feitas por medidas de sua atividade em analisador multicanal do tipo SA40B. O ^{133}Ba tem período de meia vida de 7,8 anos e emite partículas γ de 0,356 MeV.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS As tabelas de 1 a 4 expressam sinteticamente os dados analíticos. Nas figuras 1 e 2 são apresentadas as coordenadas logarítmicas de relação (Ba/K) em número de átomos nos sólidos em função dessa mesma relação nas soluções associadas.

Na figura 1 acham-se representados os dados experimentais do comportamento do bário na leucita em equilíbrio com as soluções de $\text{KCl} + \text{BaCl}$ nas duas séries de experiências. Observa-se idealidade da distribuição de Ba entre a leucita (1.030°C) e solução hidrotermal refletida pela variação dos valores da relação $(\text{Ba/K})_{\text{mfn}}$ entre $1,84 \cdot 10^{-4}$ e $2,5 \cdot 10^{-2}$ correspondentes às concentrações entre ~ 100 e 9.400 ppm de Ba na leucita.

O coeficiente de distribuição médio na idealidade é igual a 17. Em maiores concentrações, surge inclinação negativa em favor da solução hidrotermal. O Kd decresce até 10,5 em concentração ~ 56.000 ppm de Ba no feldspatóide.

Nas experiências de síntese de leucita a 930°C , a idealidade da distribuição ($\text{Kd} = 33$) aferida por $(\text{Ba/K})_{\text{mfn}}$ foi comprovada no intervalo de concentrações entre $3 \cdot 10^{-4}$ e $1 \cdot 10^{-2}$ correspondendo, respectivamente, a 190 e 6.300 ppm de Ba na leucita. A partir daí, os valores de Kd sofrem inclinação negativa favorecendo o Ba na solução hidrotermal até atingir $\text{Kd} = 18$ em concentração de 20.000 ppm de Ba na leucita.

A figura 2 apresenta os Kd de Ba entre sanidina cristalizada ou fundida e solução hidrotermal.

A idealidade da distribuição do Ba entre sanidina e solução hidrotermal a 930°C foi experimentalmente determinada abrangendo, segundo o parâmetro $(\text{Ba/K})_{\text{mfn}}$, uma variação entre $2,8 \cdot 10^{-4}$ e $1,5 \cdot 10^{-2}$ correspondendo a variações de concentrações de Ba no feldspato alcalino entre 138 a 7.500 ppm.

Figura 1 – Curvas de equilíbrio de distribuição de Ba/K, obtidas a 930° - 1.030°C e 2 kbar pressão total $\equiv p_{\text{H}_2\text{O}}$, entre um fluido hidrotermal de $(\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{BaCl}_2)$ e leucita cristalizada

Figure 1 – Distribution coefficients values of Ba/K between leucite and hydrothermal fluid $(\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{BaCl}_2)$ at 930 - $1,030^\circ\text{C}$ and 2 kbar total pressure $\equiv p_{\text{H}_2\text{O}}$

Figura 2 – Curvas de equilíbrio de distribuição de Ba/K, obtidas a 930° - 1.030°C e 2 kbar pressão total $\equiv p_{\text{H}_2\text{O}}$, entre um fluido hidrotermal de $(\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{BaCl}_2)$ e sanidina cristalizada ou fundida

Figure 2 – Distribution coefficients of Ba/K between sanidine or sanidine melt and hydrothermal $(\text{H}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{BaCl}_2)$ fluid at 930 - 1.030°C and 2 kbar total pressure $\equiv p_{\text{H}_2\text{O}}$

O Kd médio ideal é 95. Além do limite de concentração ideal, os valores de Kd sofrem diminuição (inflexão negativa) atingindo o valor 12 para concentração de 60.000 ppm de Ba na sanidina.

Na sanidina fundida, o $\text{Kd} = 9$ permanece constante entre $(\text{Ba/K})_{\text{fusão}} = 9,04 \cdot 10^{-4}$ a $8 \cdot 10^{-2}$ ou concentrações de 392 a 80.000 ppm de Ba no vidro.

CONCLUSÕES Os experimentos realizados permitiram estabelecer os coeficientes de distribuição do Ba entre leucita, sanidina cristalizada e fundida e solução hidrotermal de KCl e BaCl e os limites de concentração desse elemento

Tabela 1 – Dados analíticos dos experimentos de troca Ba-K entre leucita e fluido hidrotermal a 1.030°C e 2 kbar

Table 1 – Analytical data of Ba-K exchange experiments between leucite and hydrothermal fluid at 1,030°C and 2 kbar

Exper. Nº	ANTES DO ENSAIO				DEPOIS DO ENSAIO							
	mg Gel	atg Solução		mg	Mineral			Filtrado				
		K	Ba		atg K	atg Ba	Ba/K	atg K	atg Ba	Ba/K	Kd	
815	63,60	290,41	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 10 ⁻⁴	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 10 ⁻⁴	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 10 ⁻⁴	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 10 ⁻³	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 10 ⁻³	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 10 ⁻³	8,41 10 ⁻³	10,53	

Tabela 2 – Dados analíticos dos experimentos de distribuição de Ba entre leucita e fluido hidrotermal a 930°C e 2 kbar

Table 2 – Analytical data of Ba-exchange experiments between leucite and hydrothermal fluid at 930°C and 2 kbar

Exper. Nº	ANTES DO ENSAIO				DEPOIS DO ENSAIO							
	mg Gel	atg Solução		mg	Mineral			Filtrado				
		K	Ba		atg K	atg Ba	Ba/K	atg K	atg 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 ⁻³	120,20	2,28 10 ⁻³	1,897 10 ⁻³	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	2,298 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	55,40	162,15	4,62	50,60	278,20	3,233	1,162 10 ⁻²	245,52	0,128 10 ⁻³	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 10 ⁻³	1,76 10 ⁻³	18,00	

dentro dos quais se pode considerar comportamento de soluções ideais.

O comportamento do bário pode ser expresso:

- Acima dos domínios das concentrações ideais, as fugas da idealidade definem-se por inflexões mais ou menos acentuadas, diminuindo as tendências do Ba em substituir o K nas fases cristalinas comparadas com as soluções hidrotermais.
- A idealidade nos domínios de Henry para a solução sólida leucita-Ba ocorre dentro de um campo mais amplo $(Ba/K)_{mfn} = 1,84.10^{-4}$ a $2,5.10^{-2}$ e de concentração mais elevada (9.440 ppm) de Ba nas leucitas sintetizadas a 1.030°C do que naque-

Tabela 3 – Dados analíticos dos experimentos de equilíbrio de troca Ba-K entre sanidina e fluido hidrotermal a 930°C e 2 kbar

Table 3 – Analytical data of Ba-K exchange experiments between sanidine and hydrothermal fluid, at 930°C and 2 kbar

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

Tabela 4 – Dados dos experimentos de distribuição do Ba entre fluidos hidrotermais e fusão sílico-sanidínica (vidro) a 1.030°C e 2 kbar

Table 4 – Data of Ba-distribution experiments between hydrothermal fluids and sanidinic melt (glass), at 1,030°C and 2 kbar

Exper. Nº	ANTES DO ENSAIO				DEPOIS DO ENSAIO							
	mg Gel	atg Solução		mg	Mineral			Filtrado				
		K	Ba		atg K	atg Ba	Ba/K	atg K	atg Ba	Ba/K	Kd	
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 10 ⁻³	4,44 10 ⁻⁴	9,511	
901	75,90	216,41	1,72	74,90	220,20	1,412	6,45 10 ⁻³	238,36	0,195 10 ⁻³	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 10 ⁻³	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 10 ⁻³	9,13 10 ⁻³	8,76	

las cristalizadas a 930°C, em que $(Ba/K)_{mfn} = 3.10^{-3}$ a 1.10^{-2} e 6.300 ppm de Ba no feldspatóide.

c. O bário apresenta maior afinidade com leucita sintetizada a temperatura mais baixa $Kd^{930°C} = 33$ e $Kd^{1.030°C} = 17$.

d. Dentro do campo da idealidade, o bário tem forte afinidade com a sanidina, porém, à medida que a concentração é aumentada, a situação se inverte e esse elemento passa a ter preferência pela solução hidrotermal.

e. O Kd do Ba entre fusão sanidínica e solução hidrotermal permaneceu constante nas concentrações estudadas.

f. O bário concentra-se 10 vezes mais na sanidina que na fusão e três vezes mais que na leucita; na leucita o bário concentra-se quatro vezes mais que na fusão sanidínica.

Agradecimentos Os autores gostariam se manifestar seus agradecimentos ao Dr. M.Z. Johan, do CRSCM-CNRC, de Orléans, França, pelo apoio fornecido durante a realização

dos trabalhos experimentais; ao Departamento de Química da UFF, que permitiu o afastamento de um dos autores (AHPM) e à Capes, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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*, 33:247-255.
- 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, solution hydrothermales et liquides silicatés dans le système Q, Ab, O, H_2O à 2 kbar entre 700 et 800°C. *Bull. Minéral.*, 103:571-578.
- CULLERS, R.L.; MEDARIS, L.G.; HASKIN, L.A. 1970. Gadolinium: distribution between aqueous and silicate phase. *Science*, 169:580-583.
- CULLERS, R.L.; MEDARIS, L.G.; HASKIN, L.A. 1973. Experimental studies of the distribution of rare earths as trace elements among silicate minerals and liquids and water. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 37:1499-1512.
- DEBRON, G. 1965. Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspathoïdes. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 88:69-96.
- DELBOVE, F. 1971. Equilibre d'échange d'ions entre feldspaths alcalins et halogénures sodi-potassiques fondus. Application ou calcul des propriétés thermodynamiques de la série des feldspaths alcalins. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 94:456-466.
- 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.
- FOLAND, K.A. 1974. Alkali diffusion in orthoclase. In: HOFFMANN, A.W.; GELOTTI, B.J.; YODER, H.S.; YUNG, R.A., (eds.) *Geochemical transport and kinetics*. Carnegie Institution of Washington, publ. 634, pp. 77-78.
- GHELIS, M. & LAGACHE, M. 1972. Étude de l'équilibre entre les solutions hydrothermales et les feldspaths de la série $KA_2Si_2O_8$ $RbAl_2Si_2O_8$ à 600°C. sous une pression de 1000 bars. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 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, 2 kbars. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 95:418-420.
- IYAMA, J.T. 1972. Fixation de éléments alcalino-terreux, Ba, Sr et Ca dans les feldspath. Étude expérimentale, Proc. 24th Intern. Geol. Congress, Sect. 10: 122-130.
- KORRINGA, M.K. & NOBLE, D.C. 1971. Distribution of Sr and Ba between natural feldspars and igneous melts. *Earth Planet. Sci. Letters*, 11:1471-151.
- 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. Series, 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 thermodynamique. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 37:2617-40.
- MOREIRA, A.H.P. 1988. Síntese de leucita, sanidina e vidro sanidínico a 930-1.030°C e 2 Kb: coeficientes de partição de Rb, Ca, Ba e Sr entre essas fases e solução hidrotermal de KCl. Aplicações Geológicas. (Tese Doutorado, IG-USP) 240 p.
- NOBLE, D.C. & HEDGE, C.E. 1970. Distribution of rubidium between sodic sanidine and natural salic liquid. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 29:234-241.
- PIEROZYNSKI, W.J. & HENDERSON, C.M.B. 1979. Distribution of Sr, Ba and Rb between alkali feldspar and silicate melt. *Progr. Expt. Petr. Nerc.*, 4:40-46.
- ROUX, J.; VOLFFINGER, M.; LAGACHE, M.; IYAMA, J.T.; SABATIER, G.; WYART, J. 1971. Ideal solid solution formation by substitution of alkali earth elements in silicates. *Miner. Soc. Japan, Special Papers*, 1:214-21. (Proc. IMA-IGOD Meetings 70)
- SHAW, H. 1963. The four-phase curve sanidine-quartz-liquid-gas between 500 and 4000 bars. *Am. Mineral.*, 18:88-896.
- VOLFFINGER, M. 1975. Contribution à l'étude expérimentale des distributions d'éléments alcalins en trace entre un feldspath potassique, des micas et une solution hydrothermale. (These d'Etat, Univ. de Paris VI).
- WYART, J. & SABATIER, G. 1971. Distribution du rubidium, à l'état 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. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 38:545-565.

MANUSCRITO Nº A597
Recebido em 07 de abril de 1989
Revisão do autor em 17 de agosto de 1989
Revisão aceita em 17 de agosto de 1989