

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA PARTIÇÃO DE FÓSFORO ENTRE OLIVINA E  
MAGMAS BASANÍTICOS**

Victor Inada Cruz

Orientador: Prof. Dr. Silvio R. F. Vlach  
Coorientador: Dr. Guilherme Mallmann

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2016 / 47)

SÃO PAULO  
2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA PARTIÇÃO DE FÓSFORO ENTRE OLIVINA E  
MAGMAS BASANÍTICOS**

Victor Inada Cruz



Orientador: Prof. Dr. Silvio R. F. Vlach

Coorientador: Dr Guilherme Mallmann

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2016 / 47)

IGc-Instituto de Geociências



Estudo experimental da partição de fósforo entre olivin  
magmas basaníticos.

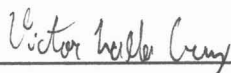
M27104

SÃO PAULO

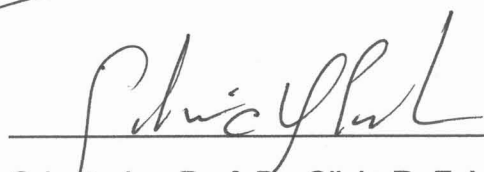
2016

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA PARTIÇÃO DE FÓSFORO ENTRE OLIVINA E  
MAGMAS BASANÍTICOS**



Victor Inada Cruz



Orientador: Prof. Dr. Silvio R. F. Vlach

Coorientador: Dr. Guilherme Mallmann

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA

(TF-2016 / 47)

SÃO PAULO  
2016

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus e a minha família, em especial minha mãe e avó, sem as quais com certeza não teria concluído esse trabalho. Agradeço também aos professores Sílvia Vlach e Guilherme Mallmann pelas orientações, auxílio e paciência durante todo o projeto. Agradeço a todos os meus amigos que ajudaram direta ou indiretamente na construção desse trabalho. Por fim, agradeço aos projetos temático FAPESP 12/06082-6 e CNPq 309557/2014-3 pelo suporte financeiro, e ao NAP GeoAnalítica e a Research School of Earth Sciences, Australian National University, por disponibilizar os laboratórios para experimentos e análises



## SUMÁRIO

<b>1. RESUMO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ABSTRACT.....</b>	<b>2</b>
<b>3. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
<b>4. OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
4.1. Alterações nos objetivos iniciais.....	4
<b>5. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
5.1. Introdução.....	4
5.2. Mecanismos de substituição de fósforo em olivina.....	6
5.3. Partição de elementos traços.....	6
5.4. Lei de Henry.....	8
5.5. Variação dos coeficientes de partição com pressão e fugacidade de O <sub>2</sub> .....	9
5.4 Trabalhos prévios.....	10
<b>6. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>11</b>
6.1 Escolha da composição da amostra de partida.....	11
6.2. Preparação das amostras.....	13
6.3. Preparação dos experimentos a 1 atm na fornalha.....	15
6.3.1. Fornalha Tubular Vertical.....	15
6.3.2. Calibração/Aferição da fornalha tubular vertical e determinação da zona quente .....	16
6.3.3. Arranjo dos experimentos.....	18
6.3.4. Preparação das pérolas.....	19
6.3.5. Saturação dos fios de Pt em Fe.....	19
6.4. Preparação do experimento na prensa pistão-cilindro.....	20
6.4.1. Prensa pistão-cilindro.....	20
6.4.2. Aferição da prensa pistão-cilindro.....	21
6.4.3 Preparação de cápsula e arranjo dos experimentos;.....	22
6.5. Experimentos.....	23
6.6. Preparação dos produtos experimentais para análise.....	25
6.6.1. Montagem em resina epoxy.....	25
6.6.2. Montagem em seção delgada polida.....	25
6.7. Análises químicas, texturais e mineralógicas.....	26
<b>7. RESULTADOS.....</b>	<b>26</b>
7.1. Experimentos para definição da temperatura.....	26
7.1.2. Experimentos 1 e 2.....	26

7.1.3. Experimentos 3 e 4.....	28
7.1.3. Temperatura da liquidus e dos experimentos finais.....	30
<b>7.2. Experimentos finais.....</b>	<b>31</b>
7.2.1. Produtos experimentais.....	31
7.2.2. Análises químicas.....	34
7.2.3. Mecanismos de substituição.....	40
<b>8. DISCUSSÃO.....</b>	<b>42</b>
8.1. Perda de Fe.....	42
8.2. Volatilização de $P_2O_5$ .....	43
8.3. Efeito da pressão na partição de fósforo.....	44
8.4. Efeito da $fO_2$ na partição de fósforo.....	45
8.5. Efeito dos teores de $P_2O_5$ na partição de fósforo.....	46
8.6. Alcance do equilíbrio.....	47
<b>9. CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>50</b>
<b>11. ANEXO I.....</b>	<b>54</b>

## 1. RESUMO

Coeficientes de partição para fósforo entre olivina e líquidos basaníticos ( $D_P^{ol/liq}$ ) foram calculados a partir de concentrações determinadas por microsonda eletrônica em produtos experimentais. Os experimentos, preparados para atingir equilíbrio entre olivina e líquido silicático, ocorreram a 1400°C e pressões de 1 bar, sob diferentes fugacidades de oxigênio, usando o método *wire-loop* em uma fornalha tubular vertical, e em 15 kbar em um aparato pistão-cilindro em cápsulas de Pt revestidas de grafita. Os coeficientes de partição variam de 0,032 a 0,101. Diferente de muitas olivinas naturais e produzidas experimentalmente, os cristais analisados não mostraram zoneamento notável de  $P_2O_5$ . Coeficientes de distribuição Fe-Mg ( $K_{D_{Fe-Mg}}^{ol-Liq}$ ) indicam que os experimentos atingiram condições próximas de equilíbrio químico. Os resultados de partição sugerem que a substituição acoplada  $4Mg_2SiO_4_{(ol)} + P_2O_5_{(liq)} + Al_2O_3_{(liq)} \rightarrow 4Mg_2Al_{0,5}P_{0,5}O_{4(ol)} + 4SiO_2_{(liq)}$  é a mais importante, mas não é a única reação ativa. Coeficientes de partição obtidos para diferentes fugacidades de oxigênio aparentam indicar uma variação na valência do fósforo em condições mais redutoras, potencialmente indo de 5+ para 3+. A pressão não aparenta influenciar significativamente o  $D_P^{ol/liq}$ , mas mais experimentos são necessários para tal conclusão.

## 2. ABSTRACT

Partition coefficients for phosphorus between olivine and basanitic melts ( $D_P^{ol/melt}$ ) have been calculated from the concentrations determined by electron microprobe on experimental run products. The experiments, designed to equilibrate olivine and silicate melt, were run at 1400°C and pressures of 1 bar, under different oxygen fugacities using the wire-loop method in a vertical tube furnace, and 15 kbar in a piston-cylinder apparatus in graphite-lined Pt capsules. The partition coefficients vary from 0.032 to 0.101. Unlike many common natural and experimentally grown olivines, the analyzed crystals did not show notable  $P_2O_5$  zoning. Fe-Mg olivine-liquid distribution coefficients ( $K_{D_{Fe-Mg}}^{Ol-Melt}$ ) indicate that experiments closely approached chemical equilibrium. The partitioning data suggest that the coupled substitution  $4Mg_2SiO_4 (ol) + P_2O_5 (liq) + Al_2O_3 (liq) \rightarrow 4Mg_2Al_{0.5}P_{0.5}O_{4(ol)} + 4SiO_2 (liq)$  is the most important, but not the sole substitution reaction. Partition coefficients obtained at a range of oxygen fugacity appear to suggest a change in phosphorus valence state under more reducing conditions, potentially going from 5+ to 3+. Pressure does not appear to significantly effect  $D_P^{ol/melt}$ , but further experiments are required.

### 3. INTRODUÇÃO

Fósforo (P) é o único elemento incompatível que prefere se acomodar nas estruturas dos tetraedros de  $\text{SiO}_4$  isolados dos nesossilicatos, como de olivina e granada, em relação a estruturas mais polimerizadas, como de piroxênios (O'Neill e Mallmann, 2007). Essa característica faz com que as razões entre P e outros elementos similarmente incompatíveis, caso do Nd, por exemplo, em magmas basálticos, sejam sensíveis à mineralogia de potenciais fontes do manto, particularmente em relação à peridotitos e piroxenitos. Assim, a razão P/Nd pode ser um bom indicador da proporção relativa entre olivina e ortopiroxênio na rocha fonte (O'Neill e Mallmann, 2007). Embora os coeficientes de partição entre minerais do manto superior (olivina, piroxênios, granada e espinélio) e magmas basálticos sejam bem conhecidos para a maioria dos elementos traços, o mesmo não ocorre para o fósforo. Esse elemento, com valência 5+, possui uma difusão extremamente lenta quando comparada com elementos incompatíveis de valência inferior (Splander et al., 2007), fator que dificulta a obtenção de dados experimentais, uma vez que condições de equilíbrio termodinâmico por difusão são difíceis de serem alcançadas em laboratório. De fato, zoneamentos de P em olivinas naturais de basaltos e peridotitos são comuns e em muitas vezes refletem situações de desequilíbrio (Milman-Barris et al., 2008; Mallmann et al., 2009).

Este projeto propõe a investigação experimental da partição de fósforo entre olivina  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  e líquido de composição basanítica, a partir da cristalização dessa fusão sob diferentes fugacidades de  $\text{O}_2$ , pressões e teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### 4. OBJETIVOS

O principal objetivo do estudo experimental é a obtenção de valores confiáveis de coeficientes de partição de fósforo (P) entre olivina e líquido basanítico ( $D_P^{ol/liq}$ ), para diferentes pressões,  $f\text{O}_2$  e concentrações de P no sistema. Os mesmos experimentos visam também: a análise da validade da Lei de Henry para a partição de P em olivina; o estudo do efeito das variações das fugacidades de oxigênio na partição de P.

#### **4.1. Alterações nos objetivos iniciais**

Com relação aos objetivos iniciais, não foram possíveis: a realização em tempo das análises de elementos traços por LA-ICP-MS, que trariam resultados de coeficientes de partição entre olivina de líquido basanítico dos elementos: Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Lu, Y, Li, Sc, V, Ga e Co. Com valores de elementos traços, em especial o Li, também poderiam ter sido testados outros diagramas de substituição para entrada do fósforo na olivina; e a realização de mais experimentos em altas pressões, viabilizando uma melhor análise dos efeitos da pressão nos coeficientes de partição do fósforo.

Os atrasos e não cumprimento dos objetivos inicialmente propostos se deram devido a problemas com os equipamentos do Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental do Núcleo de Apoio à Pesquisa Geoanalítica-USP que ocorreram sequencialmente, atrasando inclusive outros projetos que estavam em andamento concomitantemente à este trabalho.

Os resultados apresentados nesse trabalho são preliminares devido ao fato dos coeficientes de partição de fósforo terem sido calculados a partir de análises de  $P_2O_5$  por microsonda eletrônica, e não por LA-ICP-MS, onde haveriam erros muito menores associados às análises cujos teores de  $P_2O_5$  se encontram próximos aos limites de detecção da microsonda.

### **5. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **5.1. Introdução**

O estudo de partição de elementos é fundamental para a compreensão da evolução dos sistemas magmáticos. Assim, quaisquer modelamentos geoquímicos de processos de fusão parcial, e de evolução magmática (e.g., cristalização fracionada), têm como base essencial os coeficientes de partição cristal/líquido (e.g., Albarede, 1995). Embora em diversas situações geológicas seja possível determinar estes coeficientes em amostras naturais (e.g., analisando as composições de fenocristais em equilíbrio com vidros, e.g., Li et al., 2008), em muitas situações isto não é possível e, nestes casos, a petrologia experimental revela-se como ferramenta essencial para estes estudos.

O estudo do comportamento do fósforo (P) associado a outros elementos traços incompatíveis tem relevância principalmente para o entendimento da geração de magmas basálticos no manto superior (e da composição e heterogeneidade mantélica em si), por ser

o único elemento incompatível que prefere a estrutura da olivina (o mineral mais abundante no manto superior e uma das primeiras fases a cristalizar a partir de líquidos de composição basáltica) em vez da dos piroxênios (O'Neill e Mallmann, 2007); de fato, a olivina comumente se apresenta em modelagens geoquímicas meramente como um diluente inerte. (traduzido de Mallmann et al., 2009). O fato de a olivina ser um mineral refratário e o primeiro a se cristalizar também são importantes, pois esta tende a possuir uma assinatura geoquímica mais fiel à fonte.

Devido à intensa reciclagem da litosfera oceânica para o manto, existe a possibilidade de que fontes de magmas basálticos possam ser originadas de piroxenitos ou eclogitos, que são geneticamente ligados a basaltos precursores (Gonzaga et al., 2009). O'Neill e Mallmann (2007) discutem que trajetórias evolutivas deste tipo permaneçam registradas apenas nas assinaturas de elementos traços ou de isótopos. Assim, torna-se importante medir os coeficientes de partição de elementos traços, existindo ainda a possibilidade de estimar os coeficientes de outros a partir do modelo proposto por Brice (1975), que correlaciona partições de elementos de mesma carga. Combinando-se informações de elementos incompatíveis que preferem as estruturas de piroxênios, juntamente com o P, podem ser obtidas razões, como é o caso de P/Nd. Trabalhos que também evidenciam a aplicação do estudo de elementos traços em olivina são os de Foley et al. (2013) e de De Hoog (2009) relacionando os elementos com processos de fusão do manto; e com a petrogênese do manto e geotermobarometria, respectivamente.

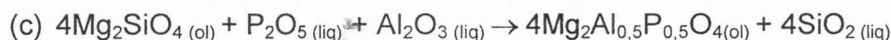
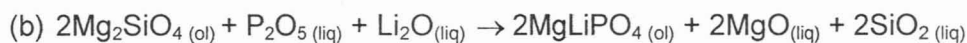
O estudo do P em olivina também é interessante pelo fato dele possuir uma difusão muito lenta, e comumente gerar um zoneamento na olivina. Desse modo, muitas vezes as porções mais ricas em P são caracterizadas por crescimento do cristal mais rápido que a difusão do elemento (Milman-Barris et al., 2008). O fato desse zoneamento dificilmente ser apagado por processos de reequilíbrio químico, pode ser útil para obtenção de informações da evolução da câmara magmática (Mallmann et al., 2009), como velocidades de resfriamento, erupções, eventos de mistura de magmas, etc. Esses estudos podem ser ainda mais promissores a partir da quantificação do coeficiente de partição de P, associando a velocidade de partição com a variação das taxas de crescimento dos cristais de olivina.

Por fim, existem trabalhos recentes e similares, como o de Grant e Kohn (2013), onde as amostras de partida usadas se encontram no sistema  $Mg_2SiO_4 - Ca_2Al_2Si_2O_9 - NaAlSi_3O_8 - Mg_3(PO_4)_2$ , e os experimentos foram realizados sob 1atm. Como diferencial, o trabalho apresentado: utiliza composições mais próximas a naturais (basaníticas), considerando um sistema mais complexo, com a presença de elementos menores e do Fe, além dos traços que não foram mensurados; realizou experimentos sob altas pressões (15 kbar); e experimentos com diferentes fugacidades de  $O_2$  sob 1 atm.

## 5.1 Mecanismos de substituição de fósforo em olivina

A olivina é um nesossilicato e, portanto, possui tetraedros de  $\text{SiO}_2$  isolados, sendo que são os cátions intersticiais que ligam esses tetraedros a partir de ligações iônicas com os oxigênios apicais. Sua estrutura cristalina é formada pelos sítios tetraédricos "T" e pelos octaédricos (ocupados pelos cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ), " $\text{M}_1$ " e " $\text{M}_2$ ", sendo o primeiro distorcido e o segundo mais regular. Possui fórmula geral de  $\text{M}_2\text{TO}_4$  (Klein e Dutrow, 2012).

Para que o  $\text{P}^{5+}$  entre na estrutura da olivina  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , é necessário que haja um balanceamento de cargas. O fósforo, como é de se esperar devido sua carga e raio semelhante, substitui o Si nos sítios tetraédricos (Koritnig, 1965). Existindo assim as seguintes possibilidades de balanceamento: geração de vacância em um sítio octaédrico; substituição acoplada com a entrada de um cátion de carga 1+ em um sítio octaédrico; e substituição acoplada com a entrada de um cátion de carga 3+ em um sítio tetraédrico. Boesenberg e Hewins, 2010, mostraram o primeiro mecanismo como sendo  $4^{\text{VI}}\text{M}^{2+} + 2^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} \rightarrow 3^{\text{VI}}\text{M}^{2+} + 2^{\text{IV}}\text{P}^{5+} + ^{\text{VI}}[]$ . Já Mallmann et al., (2009) apresentaram a segunda reação:  $^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} + ^{\text{VI}}(\text{FeMg})^{2+} \rightarrow ^{\text{IV}}\text{P}^{5+} + ^{\text{VI}}(\text{LiNa})^+$ . Por fim, Milman-Barris et al., (2008) demonstraram a última reação como sendo:  $2^{\text{IV}}\text{Si}^{4+} \rightarrow ^{\text{IV}}\text{P}^{5+} + ^{\text{IV}}(\text{Al,Cr})^{3+}$ . Essas reações de substituição podem ser exemplificadas como em Grant e Kohn (2013) como:



## 5.2 Partição de elementos traços

As três leis de Goldschmidt (Goldschmidt, 1937) consideram que a preferência de um íon entrar em uma estrutura cristalina em relação a outro é função apenas do raio e das cargas dos íons. Com o desenvolvimento de técnicas analíticas mais precisas, acuradas e com limites de detecção significativamente mais baixos, observou-se que outros fatores e variáveis interferem na entrada desses íons nas fases minerais.

O coeficiente de partição (D) de um elemento traço entre um mineral e um líquido, é dado pela equação 1:

$$D = \frac{C_s}{C_l} \quad [1]$$



onde  $C_s$  é a concentração do elemento traço na fase sólida, e  $C_l$  na fase líquida. A partição de um elemento é fundamentalmente controlada pela energia livre de Gibbs do membro final da reação, no caso, da fase sólida (Wood e Blundy, 2014). Como na equação 2:

$$\Delta G_j^\circ = (G_j^\circ)_{liq} - (G_j^\circ)_{cristal} \quad [2]$$

sendo  $(G_j^\circ)_{liq}$  a energia livre de um cátion J na fase líquida, e  $(G_j^\circ)_{cristal}$ , na fase cristalina.

A teoria “*Lattice-Strain*” atesta que, para um cátion (i) entrar em um sítio que é ocupado por um elemento de mesma carga (j), a diferença entre  $\Delta G_i^\circ$  e  $\Delta G_j^\circ$  varia segundo o esforço com que esse cátion exerce para deformar as estruturas do cristal e do líquido durante sua introdução na fase sólida. Esse esforço é função da diferença dos raios iônicos  $r_i$  e  $r_j$ . Essa teoria se baseia na primeira Lei de Goldschmidt, que afirma que íons de cargas e raios iguais possuem mesmo coeficiente de partição (Wood e Blundy, 2014). Ela também é expressa por:

$$\Delta G_i^\circ = \Delta G_j^\circ + \Delta G_{deform}^{liq} - \Delta G_{deform}^{cristal} \quad [3]$$

Brice, (1975), desenvolveu a equação [4], que considera tanto elementos substituintes maiores, quanto menores:

$$D_i = D_j \exp\left(\frac{-4\pi E_s N_A \left(\frac{r_0}{2}(r_j - r_i)^2 - \frac{1}{3}(r_j - r_i)^3\right)}{RT}\right) \quad [4]$$

Na equação [4],  $E_s$  é o módulo de Young efetivo do sítio cristalino e  $N_A$  o número de Avogrado. A equação de Brice (1975) concorda com a teoria “*Lattice-Strain*”, uma vez que a energia necessária para deformar a estrutura do líquido é insignificante devido às propriedades elásticas de líquidos (Wood e Blundy, 2014).

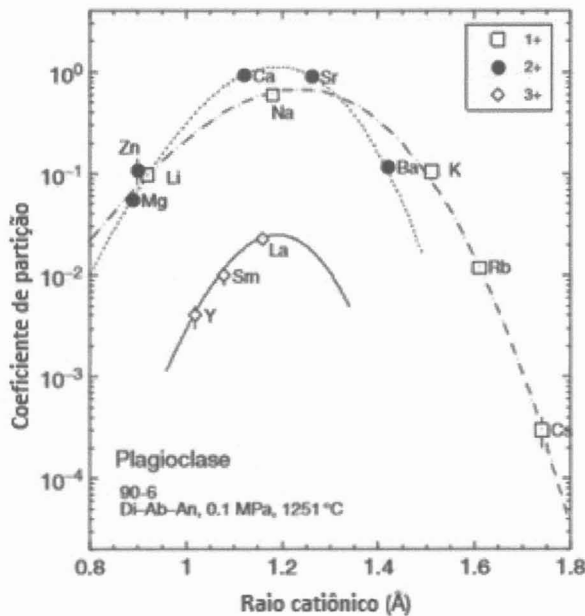


Figura 1: Coeficientes de partição entre plagioclásio (An<sub>88</sub>) e líquido silicático se ajustam ao modelo de Brice e o diagrama de Onuma (Fonte: Blundy and Wood, 1994).

A figura 1 representa o diagrama de Onuma (Onuma et al., 1968) e demonstra a utilidade do modelo de Brice em estimar coeficientes de partição de elementos em função da medida de outros de mesma carga.

É importante destacar que a teoria "*Lattice-Strain*" não acomoda o caso de íons como Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, por exemplo, devido à efeitos de campo cristalino e estrutura eletrônica (Wood e Blundy, 2014).

Wood e Blundy (2014), também discutem a influência da pressão e da temperatura na partição de elementos traços; o efeito da composição de cristais durante a cristalização (p. ex., teor de anortita variável); dependência da partição com a carga iônica; e a Lei de Henry. A seguinte equação, apresentada no mesmo trabalho, é adequada para íons 3+ na estrutura da olivina, obtida em função do Sc:

$$D_i = D_{Sc} \exp\left[\frac{-327660\left(0.355(r_{Sc}^2 - r_i^2) + \frac{1}{3}(r_i^3 - r_{Sc}^3)\right)}{T}\right] \quad [5]$$

### 5.3 Lei de Henry

A Lei de Henry afirma que o coeficiente de partição de um elemento traço é essencialmente constante independente de variações em sua concentração. Em outras palavras, devido seu comportamento de traço (não forma fases próprias, apenas substitui outros elementos), esse se encontra em um meio infinitamente maior, não havendo

interação entre eles mesmos. Para substituições homovalentes, a Lei de Henry tende a ser verdade para uma considerável faixa de teores do elemento, de ppm a teores >1% (e.g. Drake and Holloway, 1981; Wood e Blundy, 2014). Entretanto, para substituições heterovalentes, a acomodação de diferentes átomos para balanços de cargas, gera uma dependência no comportamento e nos coeficientes de partição de outros elementos, potencializando o possível não cumprimento da Lei de Henry.

Além de fatores como a substituição heterovalente, Evans et al. (2008), mostram tanto a influência da composição total do líquido nas partições de elementos terras-raras, Y, Sc, Zr e Al entre forsterita e líquido, quanto a variação dos coeficientes quando apenas o elemento estudado muda sua concentração. Para elementos como Sc, Y e ETR, a Lei de Henry é respeitada, sendo que, para alguns, o potencial químico do  $\text{SiO}_2$  é importantíssimo em suas partições. Já o Al, por exemplo, não segue a Lei de Henry.

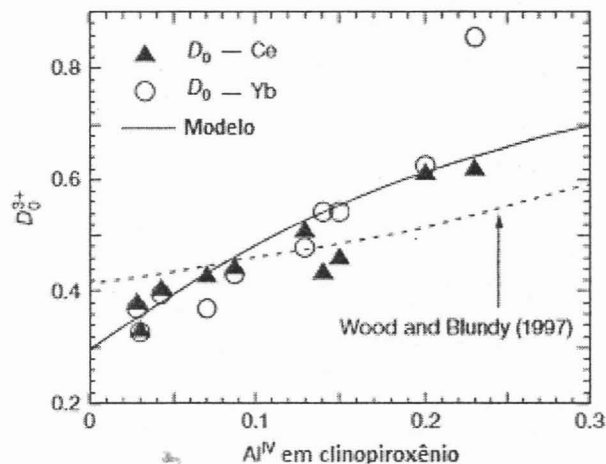


Figura 2: Diagrama exemplificando não cumprimento da Lei de Henry devido à dependência dos coeficientes de partição de Ce e Yb com o conteúdo de Al no sítio M2. (Fonte: Blundy and Wood, 1994).

#### 5.4 Variação dos coeficientes de partição com pressão e fugacidades de $\text{O}_2$

Devido à escassez de dados de partição de fósforo entre olivina e líquidos silicáticos, também não são encontrados estudos que relacionam bem seus coeficientes com diferentes pressões e fugacidades de  $\text{O}_2$ .

Suzuki et al. (2012) apresenta em seu trabalho como os coeficientes de partição podem variar em função da pressão. Os experimentos foram realizados entre 3 e 10 GPa, a partir da fusão de álcali basaltos.

Como exemplo de estudos de coeficientes de partição *versus* diferentes fugacidades de  $\text{O}_2$ , existe o trabalho de Mallmann et al. (2014). Neste trabalho são analisados coeficientes de partição de ETR entre rutilo e líquido silicático, mostrando variações importantes no

comportamento de certos elementos, que variam de compatíveis a incompatíveis. Um exemplo é o Vanádio, que possui coeficientes de partição entre 0,1 e 18, dependendo da fugacidade de  $O_2$ .

### 5.5 Trabalhos Prévios

Existem diversos trabalhos relacionados à determinação de coeficientes de partição para elementos traços, em especial os ETR's. Um exemplo é o trabalho de Evans et al., 2008 mencionado anteriormente. Já com relação à partição do fósforo (P) em olivina, trabalhos são relativamente escassos. A tabela 1 mostra alguns resultados presentes na literatura.

Tabela 1: Coeficientes de partição  $D_p^{ol/liq}$  em trabalhos prévios (Modificado de: Grant e Kohn, 2013). No trabalho de Grant e Kohn (2013), as composições diversas se encontram no sistema  $Mg_2SiO_4 - Ca_2Al_2Si_2O_9 - NaAlSi_3O_8 - Mg_3(PO_4)_2$ .

Rocha	$D_p^{ol/liq}$	Referência
<b>Estudos experimentais</b>		
nefelina basanita	0.038 - 0.05	Adam e Green (2006)
nefelina basanita	0.05	Adam e Green (2006)
basalto Mauna Kea (dopado)	0.5 - <0.1	Milman-Barris et al. (2008)
ferro-basalto	0.02 - 0.2	Toplis et al. (1994)
diversos	0.051 - 1.41	Grant e Kohn (2013)
<b>Pares mineral-fusão naturais</b>		
basalto sub-alcálico	0.043	Anderson e Greenland (1969)
basalto sub-alcálico	0.055	Anderson e Greenland (1969)
basalto alcálico	0.019	Anderson e Greenland (1969)
chassignito	0.3	Beck et al. (2006)
espinélio/herzolito	0.1	Brunet e Chazot (2001)
ugandito/leucita basanita	0.01 - 0.02	Foley et al. (2011)

Uma análise mais detalhada do trabalho de Grant e Kohn (2013) se faz necessária devida sua similaridade e contemporaneidade com o trabalho apresentado. Neste trabalho, os valores de coeficientes de partição foram obtidos em um sistema  $Mg_2SiO_4$ - $Ca_2Al_2Si_2O_9$ - $NaAlSi_3O_8$ - $Mg(PO_4)_2$ . Os teores de  $P_2O_5$  foram mantidos em 2% com exceção de 3 experimentos, cujas amostras de partida possuíam teores inferiores a 1%. Com relação aos outros componentes do sistema, as composições das amostras de partida são bastante variáveis.

Os experimentos foram realizados em uma fornalha sob 1atm e sem controle de fugacidade de  $O_2$ , com rodadas em intervalos de 1530-1400°C e 1400-1270°C, e taxas de resfriamento de 1, 5 e 10°C/h.

Ao final das rodadas, todas as amostras possuíam vidro homogêneo e a olivina (eudral) como fase mineral única. Os coeficientes de partição ( $D_P$ ) foram calculados usando-se a média dos teores de P dos cristais de olivina, e dos vidros das amostras.

Os valores considerados mais confiáveis foram os medidos nos experimentos cujas rodadas terminaram em 1400°C, mais especificamente os que possuíam taxas de resfriamento de 1°C/h. Valores variam de 0,051 a 0,4. De fato, esses apresentaram desvios padrão (para as análises dos cristais) menores, e os respectivos valores de  $\ln D_P$  apresentam uma correlação quase linear com os padrões NBO/T e  $XSiO_2$ . A amostra em que se obteve o maior  $D_P$  (1,41) apresenta um intenso zoneamento em teores de P dentro do cristal, e, portanto, fora caracterizada como de situação de desequilíbrio.

Por fim, foram identificados dois *trends*: um de aumento dos  $D_P$  para menores temperaturas, e com aumento de albita e/ou diminuição de forsterita na fusão; e outro de aumento sutil dos  $D_P$  com elevação das taxas de resfriamento. Assim foi possível identificar um intenso controle composicional dos coeficientes de partição de P entre olivina e fusão, podendo, segundo os autores, ocorrerem variações aproximadamente de 0,2 a 0,8 para  $D_P$  em líquidos basálticos ou andesíticos. A reação  $Mg_2SiO_4 (ol) + \frac{1}{2} P_2O_5 (liq) \rightarrow Mg_{1,5}PO_4 (ol) + \frac{1}{2} MgO (liq) + SiO_2 (liq)$ , foi caracterizada como a principal para substituição de P em olivina.

## 6. MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1. Escolha da composição da amostra de partida

As amostras de partida são amostras sintéticas, cuja composição de referência foi selecionada após simulações com os programas Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012) e Petrolog (Danyushevsky e Plechov, 2011) a partir de diversas composições naturais básicas e ultrabásicas (variedades de basaltos toleíticos, alcalinos, basanitos e nefelinitos) extraídas da literatura. Procuraram-se situações em que: a olivina é fase *liquidus*; o intervalo de temperatura em que permanece como fase *liquidus* fosse o mais amplo possível, para diferentes pressões; e a proporção cristais de olivina/fusão para situações de pressões baixas (atmosféricas) e altas (até ca. 35 kbar) fossem propícias para análise química.

As composições que se mostraram mais favoráveis foram de olivina nefelinitos e, entre estas, foi selecionada uma amostra de Samoa com texturas microporfírica e vesicular de um monte submarino ao sul de Upolu (Amostra 66-23, Hawkins e Natland, 1974, cf. tabela 2). Mesmo estas composições, sob determinadas condições P/T, apresentam razões cristais/fusão (alta razões) não satisfatórias. Então, para garantir o sucesso dos

experimentos, visando a ampliação do intervalo de P e T em que a olivina é a única fase sólida, foram adicionadas quantidades de MgO, FeO e SiO<sub>2</sub> equivalentes a uma olivina Fo88 (fase de interesse no estudo) em uma proporção em massa de 25% de olivina Fo88 : 75% de nefelinito de Samoa (cf. tabela 2). Resultados obtidos para os modelamentos com o programa Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012) da cristalização desta composição para diferentes pressões (de 5 em 5 kbar) são representados em diagrama PT na figura 3.

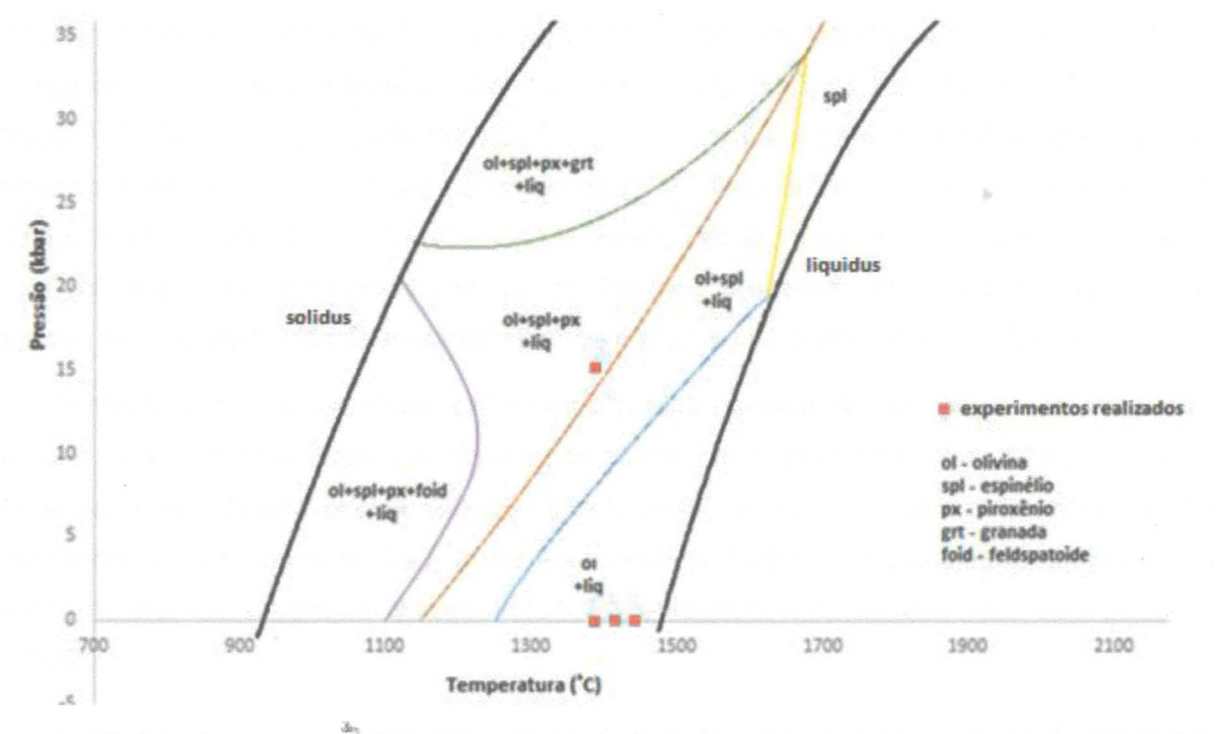


Figura 3: Diagrama P-T com as associações esperadas nos experimentos. Modelagens no programa Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012).

Tabela 2: Composições químicas do nefelinito de Samoa (amostra 66-23, Hawkins e Natland, 1974), da olivina Fo88, e da amostra de partida calculada. A razão 75:25 indica uma composição com 75% de nefelinito de Samoa com 25% de Forsterita (88% MgSiO<sub>4</sub> e 12% FeSiO<sub>4</sub>).

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni
Nefelinito de Samoa	38,88	3,94	11,42	10,68	0,18	13,76	12,77	2,53	5,44	0,73	0,12	0,05
Olivina Fo 88	47,84			11,63		40,52						
Nefelinito de Samoa: Fo 88 (75:25)	41,12	2,96	8,57	10,92	0,14	20,45	9,58	1,90	1,83	0,55	0,09	0,04

A composição do nefelinito de Samoa teve sua composição de elemento traços ignorada. A nova composição calculada foi dopada com quantidades fixas de elementos traços (Nd e Sm ca. 2500 ppm; Gd e Ho ca. 1000 ppm, Yb, Lu e Y ca. 500 ppm; e Li, Sc, V, Ga e Co ca. 250 ppm).



## 6.2. Preparação das amostras

Uma composição “base” foi preparada e repartida em alíquotas para cada rodada de experimentos a partir da adição de  $P_2O_5$  em diferentes teores. A composição normalizada (normalização realizada apenas com acréscimo nos óxidos com teores  $>0,1\%$ ) de 75% de nefelinito de Samoa e 25% de olivina Fo88 é de: 41,64% de  $SiO_2$ , 3,00% de  $TiO_2$ , 8,68% de  $Al_2O_3$ , 0,09% de  $Cr_2O_3$ , 11,06% de  $FeO$ , 0,14% de  $MnO$ , 20,71% de  $MgO$ , 9,70% de  $CaO$ , 1,92% de  $Na_2O$  e 1,85% de  $K_2O$ . Esses óxidos foram adicionados a partir de compostos sintéticos em pós de alta pureza. São eles:  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $MnO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ . O  $FeO$  e parte do  $SiO_2$  foram adicionados a partir de faialita pura sintética, visando a adição do Fe apenas na forma de  $Fe^{2+}$ . Além desses, foram adicionados:  $LiCl$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  e  $Co_2O_3$ . Uma alíquota de 12g foi preparada considerando-se as perdas nos processos de preparação, como as perdas em transferências do material, visando o preparo de 5 amostras com 2g cada.

Primeiramente, foi calculada a massa de faialita necessária para adição do  $FeO$ . Sua adição foi feita apenas quando a mistura dos outros óxidos já estava completa e sinterizada. Uma vez que a faialita possui  $SiO_2$  em sua fórmula -  $Fe_2SiO_4$ , o valor correspondente foi subtraído da quantidade de  $SiO_2$  a ser adicionado à mistura. Os cálculos foram feitos em uma planilha do programa Microsoft EXCEL utilizando massas atômicas de Railsback (2008).

Antes da adição dos compostos sintéticos, é necessário que estes sejam devidamente secos antes de pesados. Os compostos (óxidos e carbonatos) dos elementos maiores (com exceção do Ni) foram deixados pelo menos por 24h em uma estufa FANEM a aproximadamente  $100^\circ C$  antes de serem pesados. Os mais sensíveis à absorção de água (higroscópicos) são o  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $MgO$ . Portanto, estes foram colocados em cadinhos de Pt e postos em um forno elétrico JUNG a  $950^\circ C$  por 24h, para eliminar qualquer umidade. A temperatura foi aumentada a uma taxa de  $10^\circ C/min$ . Até cerca de  $400^\circ C$  a porta superior do forno permaneceu aberta para escape da umidade. Quando foram atingidas as temperaturas de 450, 650 e  $850^\circ C$ , estas foram estabilizadas por uma hora antes que voltassem a ser elevadas segundo a taxa de  $10^\circ C/min$ . Já os compostos dos elementos traços e do Ni se encontravam armazenados em dessecadores a vácuo com sílica gel.

Os compostos (com exceção do  $P_2O_5$  e da faialita) foram pesados individualmente em uma balança analítica AX200 Shimadzu, com quatro casas decimais, contendo sílica gel. Foi utilizado um papel específico para pesagem, visando à minimização da retenção de material no mesmo durante as transferências. Os pós de alta pureza pesados foram moídos individualmente em um almofariz de ágata. O  $Ni(NO_3)_2$  utilizado apresenta-se em uma fração

muito mais grossa que os outros compostos (em forma de pós), e derrete (ficando com um aspecto de parafina) quando deixado na estufa a aproximadamente 100°C para perda de umidade antes da pesagem. Mesmo deixando-o em dissecador por mais de 24h, por ser muito pegajoso, teve sua pesagem, moagem e homogeneização com o restante do material muito dificultada e que tomou mais tempo, comumente formando agregados de difícil dissociação. Os compostos foram misturados e moídos por aproximadamente 90 minutos juntamente com acetona.

Assim que a mistura foi homogeneizada, ela foi sinterizada em dois cadinhos de Pt a 1050°C por 24h, ficando por 1h nas temperaturas de 450, 650 e 850°C, com o intuito de otimizar a retirada dos voláteis (CO<sub>2</sub>, Cl, NO<sub>2</sub>, etc.), que ocorre a diferentes temperaturas dependendo do composto. Até atingir-se aproximadamente 400°C o forno teve sua porta superior aberta para saída de umidade. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

Ao retirar os cadinhos de Pt, as amostras se encontravam contraídas e coesas, sendo necessária sua moagem e pulverização com auxílio de acetona para evitar-se a perda de material. Antes de realizar a pesagem, o material foi deixado na estufa à aproximadamente 100°C por 24h. Como era esperado, a massa obtida foi inferior da pretendida nos cálculos, e a adição de faialita foi feita com a quantidade correspondente a essa massa inferior. Esta foi pesada, móida e homogeneizada à mistura base, a partir do mesmo procedimento utilizado para os outros compostos. A adição da faialita posteriormente à sinterização se deu com o intuito de preservar o Fe em sua forma divalente.

Essa mistura “base” foi dividida em cinco alíquotas com aproximadamente 2g cada. Foi acrescentado em cada alíquota o valor correspondente de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0,25, 0,55, 1, 2,5 e 5%, respectivamente para cada amostra B-1, B-2, B-3, B-4 e B-5. Houve uma porção restante do material em que o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não fora adicionado, ficando preservado para possíveis problemas ou perdas das outras amostras dopadas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Para a adição do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi necessário um cuidado especial. A substância é bastante higroscópica e absorve água de maneira rápida e imediata assim que retirado de seu recipiente e entra em contato com o ar, formando uma única fase líquida, provavelmente de ácido fosfórico, a partir da reação:  $3\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$  (e.g. Thomazini Neto, 2005). Dessa forma, a pesagem dessa substância foi feita de maneira muito cuidadosa. Uma porção de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi colocada em um vidro de relógio no interior da balança para potencializar a absorção de umidade dentro da mesma em comparação com a sílica gel. O pó foi pesado diretamente nos frascos de vidro de armazenamento das amostras, e imediatamente coberto pela mistura dos outros compostos. Por fim, cada amostra foi móida e homogeneizada com almofariz de ágata e acetona durante pelo menos 30 minutos, e então



armazenadas na estufa a aproximadamente 100°C. Nas tabelas a seguir são apresentadas as composições químicas obtidas com as pesagens.

Tabela 3: Composição química das amostras de partida (óxidos dos elementos maiores).

óxidos	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
wt%	41,62	3,00	8,67	11,00	0,14	20,71	9,70	1,92	1,85	0,09

Tabela 4: Teores dos elementos traços das amostras de partida em ppm.

traços	Ni	Sc	Y	Nd	Sm	Gd	Ho	Yb	V	Co	Lu	Ga	Li
ppm	400	200	500	2500	2500	1000	1000	500	250	250	550	200	250

Tabela 5: Teores em % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das amostras.

amostra	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,24	0,64	1,04	2,64	5,37

### 6.3. Preparação dos experimentos a 1 atm na fornalha

#### 6.3.1. Fornalha tubular vertical

Os experimentos a 1 atm e sob diferentes fugacidades de O<sub>2</sub> ocorreram na fornalha tubular vertical GERO HTRV 70-250/18 presente no Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental do Núcleo de Apoio à Pesquisa Geoanalítica-USP (cf. figura 4). A fornalha opera em pressão atmosférica e temperaturas até 1800°C, e possui controlador térmico externo EUROTHERM/2408. Para controle da  $f_{O_2}$ , são injetadas massas calculadas de CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> a partir de uma planilha do programa Microsoft EXCEL (Kress et al. 2004). A injeção de gases é feita por um sistema misturador de gases AALBORG com quatro canais de analógicos para CO e CO<sub>2</sub> e dois digitais para ar ambiente, O<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. O sistema possui encanamento em aço 316 e conexões Swagelok.

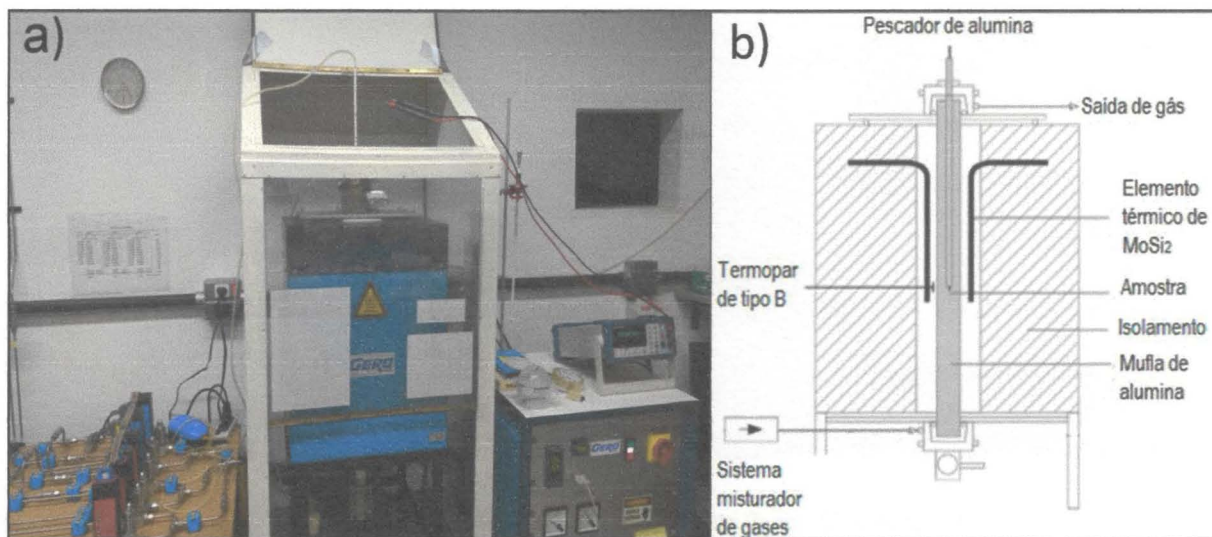


Figura 4: a) Forno tubular vertical acoplada ao sistema misturador de gases (a esquerda), e ao multímetro de precisão (a direita), para realização de calibração/aferição (fonte: Cruz et al. 2016). b) Esquema da estrutura interna da fornalha. Modificado de Malmann et al. (2014).

### 6.3.2. Calibração/Aferição da fornalha tubular vertical e determinação da zona quente

Antes dos experimentos serem realizados, houve uma calibração e aferição da fornalha tubular vertical GERO para experimentos em pressão atmosférica e altas temperaturas sob fugacidades de O<sub>2</sub> na vizinhança do *buffer* QFM (Cruz et al., 2016), para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados. Primeiramente, houve a estabilização da zona quente da fornalha na temperatura de referência, ajustada com controlador externo EURO THERM/2408, por cerca de 24 horas. A temperatura de referência para a última calibração foi de 1300°C, utilizando-se um termopar de tipo B (Pt70Rh30 – Pt94Rh06) e sensor eletrolítico de zircônia SIRO2-C700 (cf. figura 5).

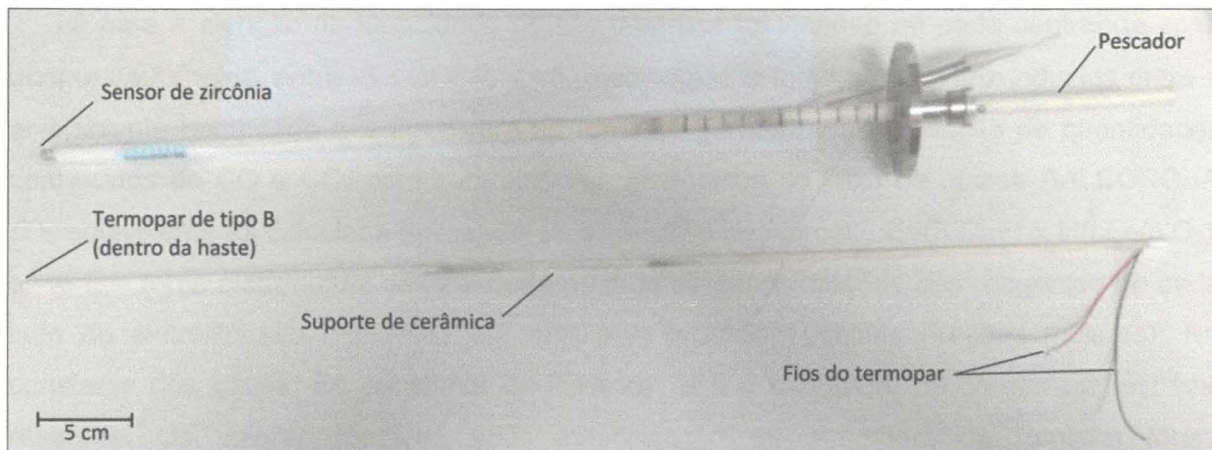


Figura 5: Equipamentos utilizados na calibração/aferição da fornalha (fonte: Cruz et al. 2016).

Para determinar a zona quente da fornalha (região de temperatura máxima e onde as amostras devem se localizar durante o experimento) e consequentemente um perfil térmico vertical, variou-se a profundidade do sensor dentro da fornalha, em sua porção central, por uma extensão de 16 cm a partir de um *datum* de referência. Um multímetro de precisão BK Precision 5491B foi utilizado para medir a voltagem termoeletrônica induzida a cada centímetro. Essas medidas foram convertidas em temperaturas segundo tabelas do NIST (*National Institute of Standards and Technology, USA*). Com os resultados foi possível identificar que o controlador térmico indica temperaturas inferiores do que as determinadas no intervalo da zona quente, portanto foi necessário realizar uma correção de  $+12^{\circ}\text{C}$  (cf. figura 6). A última calibração se deu em Setembro de 2016, entre os experimentos 4 e 5 (cf. tabela 6), devido ao rompimento do elemento térmico de  $\text{MoSi}_2$  e troca subsequente.

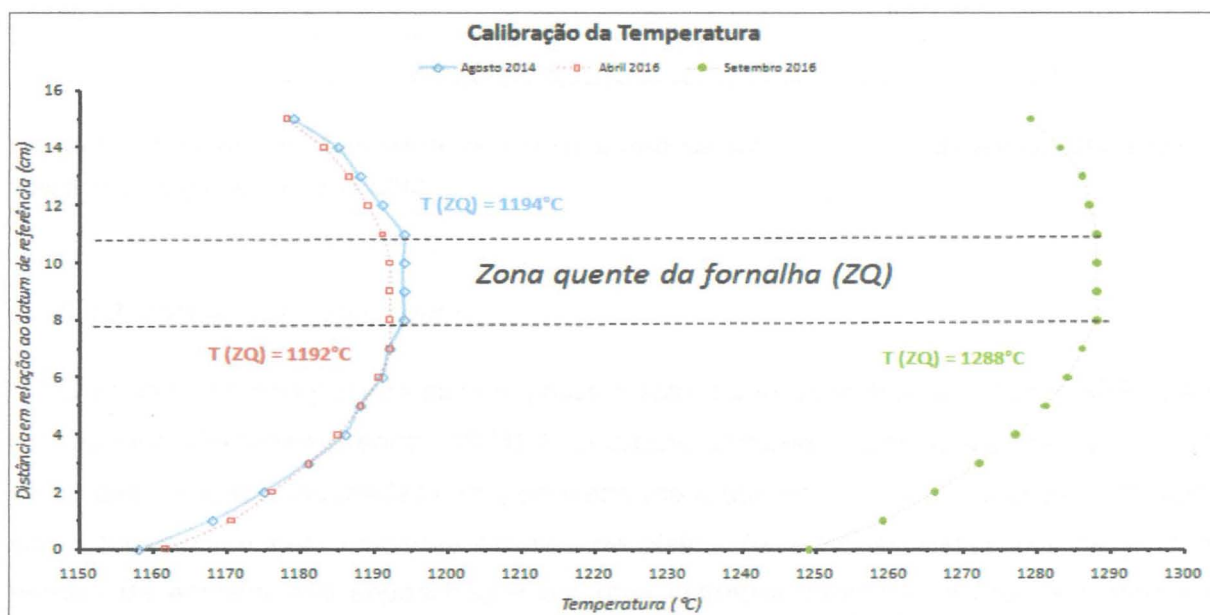


Figura 6: Perfis térmicos obtidos para calibrações de Agosto/2014 e Abril e Setembro/2016 com temperaturas de suas zonas quentes (fonte: Cruz et al. 2016).



Já para a aferição da fugacidade de  $O_2$ , o sensor foi inserido na parte central da zona quente da fornalha, entre  $-3 \leq \Delta QFM \leq +3$ , medindo-se a força eletromotriz induzida entre o ar ambiente bombeado e a atmosfera na fornalha gerada pela introdução de quantidades conhecidas de CO e  $CO_2$  com controladores analógicos de fluxo de massa AALBORG. A  $fO_2$  equivalente foi calculada aplicando-se a equação de Nernst:  $E = (RT/nF) \times \ln(pO_2/p'O_2)$ , onde E = força eletromotriz desenvolvida quando as concentrações dos reagentes de cada lado do eletrólito são diferentes em mV; p = pressões parciais (frações molares); R= constante dos gases; F= constante de Faraday; e n é o número de cargas por espécie reagente. Os valores medidos após estabilização da atmosfera da fornalha foram comparados com os valores esperados em função das proporções de CO e  $CO_2$  introduzidas, conforme Kress et al. (2004). Estes valores são praticamente equivalentes, com diferenças pontuais inferiores a 0,11 unidades de  $\log(fO_2)$ , para a última aferição (cf. figura 7)

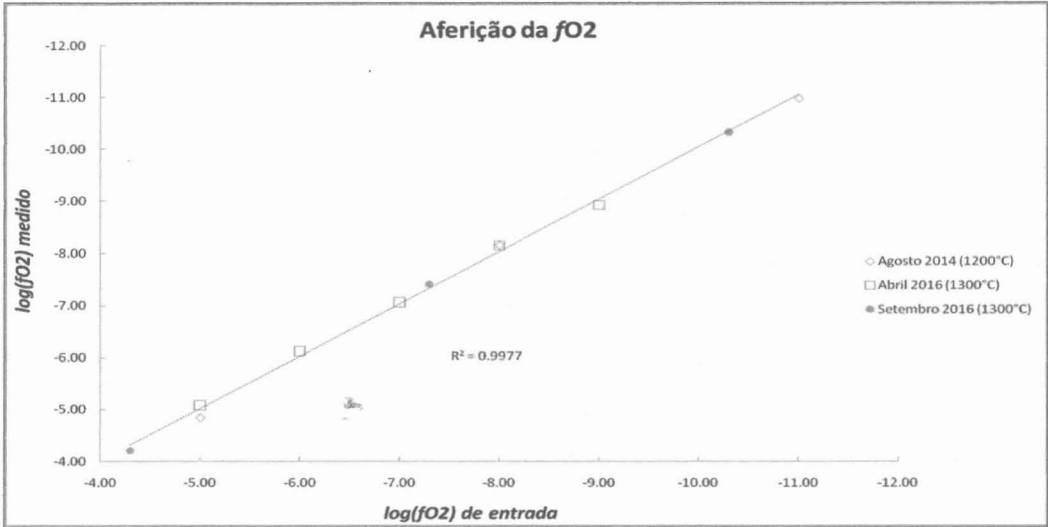


Figura 7: Correlação entre fugacidades de entrada e medidas para as aferições de Agosto/2014 e Abril e Setembro/2016 (fonte: Cruz et al. 2016).

### 6.3.3. Arranjo dos experimentos

O arranjo utilizado para os experimentos a 1atm na fornalha tubular vertical GERO, é o de *wire-loop* (Presnall e Brenner, 1974). Este arranjo consiste de pequenas esferas (pérolas) do pó das amostras misturadas com polietileno (para que possam ser moldadas) colocadas sobre bases circulares moldadas em fios de platina (*wire-loops*). Esses fios de Pt com pérolas da amostra são enganchados em uma estrutura trançada de fios de platina em forma de guirlanda (cf. figura 8), para que diversas amostras sejam colocadas em cada rodada de experimentos.

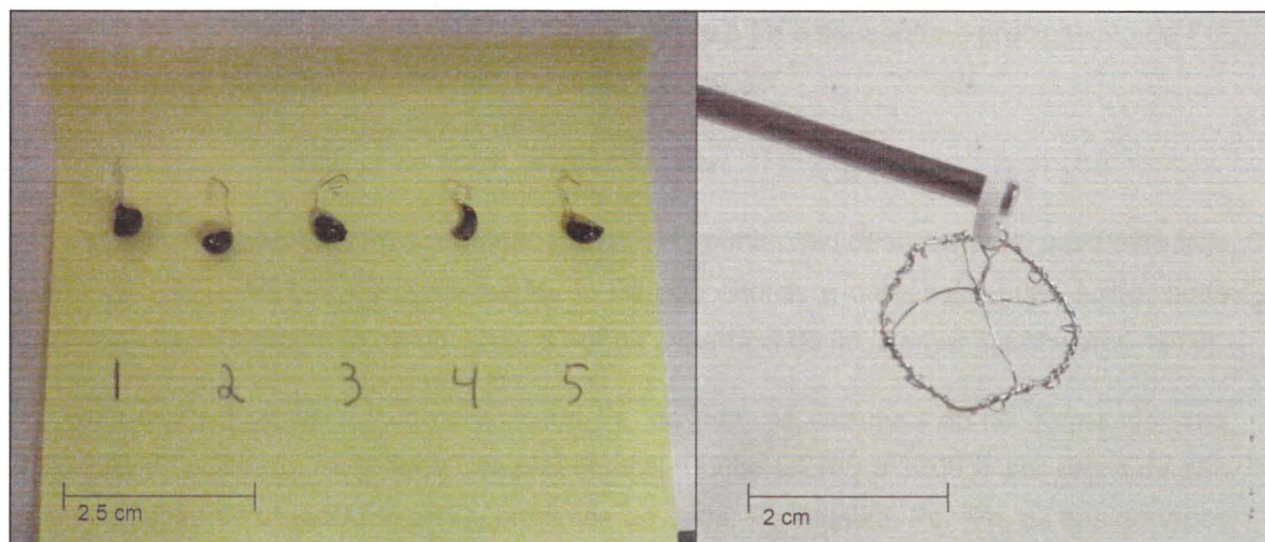


Figura 8: *Wire-loops* com pérolas do material (já congeladas) à esquerda, e estrutura em forma de guirlanda onde os *wire-loops* são presos durante o experimento.

#### 6.3.4. Preparação das pérolas

Para o preparo do material que compõe as esferas, polietileno em pó é misturado com água. Cerca de 1g de cada amostra foi misturado ao polietileno até obter-se uma consistência um pouco menos viscosa que a de pasta de dente, suficiente para que fosse moldável, mas não escorresse com muita facilidade. Pequenas esferas (pérolas) foram moldadas sobre os *wire-loops*, e, para que essas formas fossem mantidas, elas foram secas com auxílio de um secador elétrico. Para garantir que não só a porção externa das esferas estivesse seca, as pérolas foram preparadas com pelo menos um dia de antecedência aos experimentos.

#### 6.3.5. Saturação dos fios de Pt em Fe

Antes de serem moldados, os fios de Pt foram dopados em Fe para que fosse evitada a migração de Fe da amostra para os *wire-loops* de Pt (e.g. Johannes e Bode, 1978; Grove, 1982). Nas condições mais redutoras ( $\log fO_2$ ), fios de Re foram utilizados. Para a saturação de Fe nos fios de Pt, foi realizado os processos de *annealing/electroplating* nos fios (Berger & Schwartz, 1978).

No processo, os fios foram colocados em solução deionizada rica em  $FeSO_4$  com pH controlado entre 6 e 7, por aproximadamente 20 minutos. Assim foi montada uma pilha, cujo circuito é fechado entre uma haste de grafite e o filamento da Pt (cf. figura 9); com o controle

da corrente, voltagem e acidez da solução, reduzindo o Fe e causando a precipitação de Fe<sup>0</sup> (*electroplating*) na superfície dos fios, segundo a equação:



Deve-se ter cuidado com a manutenção do pH no intervalo descrito, pois, caso este seja muito básico, a indução da precipitação do Fe não ocorre, e caso seja muito ácido, pode gerar bolhas de hidrogênio, removendo o Fe<sup>0</sup> da superfície do fio (Berger & Schwartz, 1978).

Para que houvesse a incorporação do Fe, de fato, na estrutura do fio, formando uma liga, este foi colocado na própria fornalha vertical tubular GERO a 1200°C por cerca de 48h sob condições de fugacidade de O<sub>2</sub> próximas ao *buffer* Fe-Wüstita. Por fim, os fios dopados em Fe foram lavados com ácido nítrico para remoção de possível Fe remanescente na superfície dos fios (Berger & Schwartz, 1978).

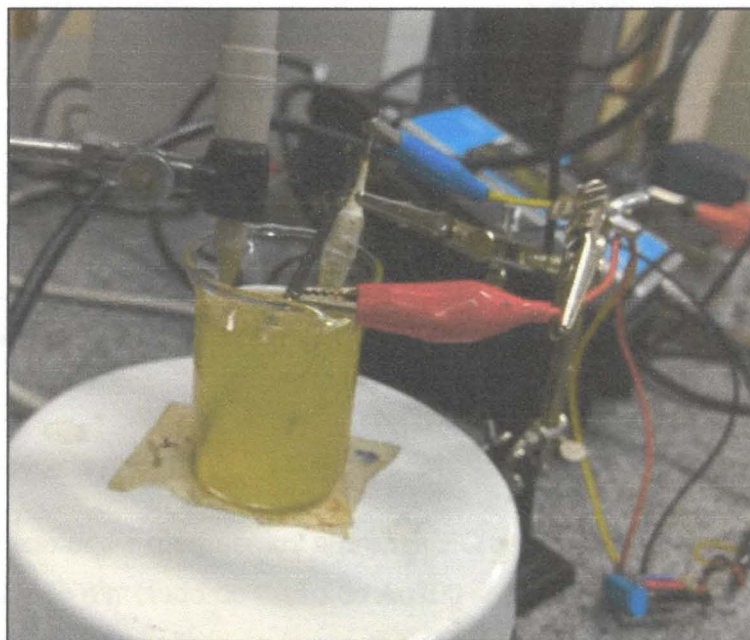


Figura 9: Processo de electroplating. Fio de PT e haste de grafite imersos em solução de FeSO<sub>4</sub>. Voltímetro e amperímetro ao fundo da foto.

#### 6.4. Preparação dos experimentos na prensa pistão-cilindro

##### 6.4.1. Prensa pistão-cilindro

Os experimentos a 15 kbar ocorreram no aparato pistão-cilindro (sistema PC), também localizado no Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental do Núcleo de Apoio à Pesquisa Geoanalítica-USP (cf. figura 10). Trata-se de uma prensa *end-loaded*, tipo Bristol,



de 200 toneladas para estudos de equilíbrio de fases em condições de pressão e temperatura do manto superior (Salazar et al., 2016). O aparato também é acoplado a um controlador térmico EUROTHERM/2408, e trabalha no intervalo entre 0,5 e 4,0 GPa e temperaturas de até 2000°C, com cápsulas de amostras de ½" e ¾". O sistema, diferente do AT, não possui controladores de fugacidade de O<sub>2</sub> e possui sistema de refrigeração dado pela circulação de água.

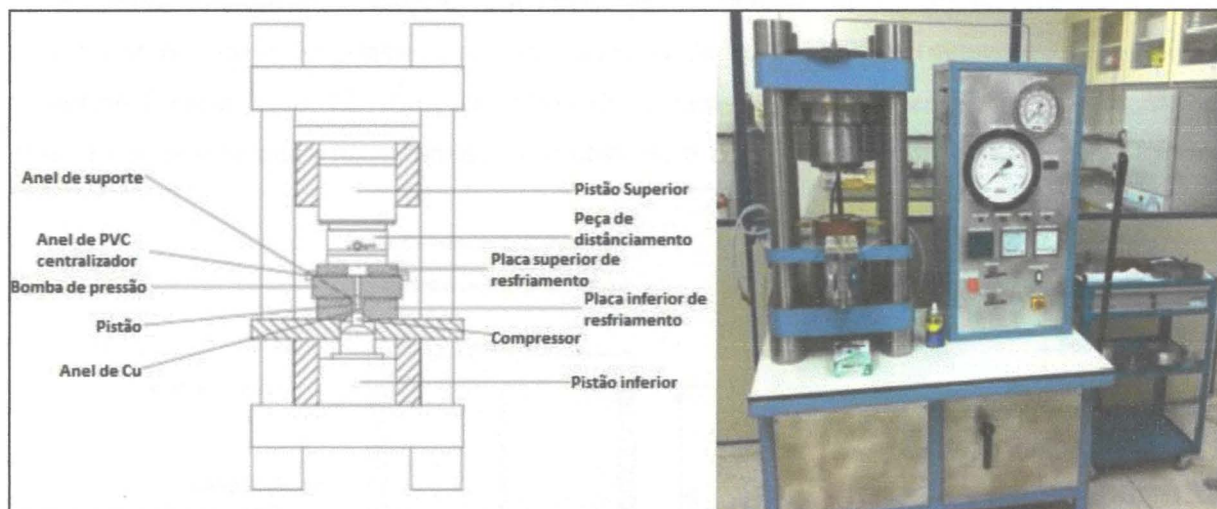


Figura 10: Esquema, a esquerda (modificado de Malmann et al. 2014) e foto, a direita, da Prensa pistão-cilindro. (fonte: <http://www.igc.usp.br/index.php?id=852>).

#### 6.4.2. Aferição da prensa pistão-cilindro

Antes do início dos experimentos a prensa PC teve sua temperatura aferida. Para essa aferição foi utilizado o método de fusão de Au100 sob pressões atmosféricas. A temperatura no AT é controlada pela passagem de corrente elétrica na cápsula de grafita (cf. figura 11 e 12). O sistema apresentou início do processo de fusão do Au100 em  $1065 \pm 2^\circ\text{C}$ . A temperatura foi comparada com a esperada, que é de  $1064^\circ\text{C}$ , evidenciando-se a adequação da temperatura absoluta do equipamento. Esses mesmos experimentos de aferição de temperatura mostraram que para cápsulas de até ca. 7mm os gradientes térmicos ao longo desta não são significativos ( $<ca. 5 \pm 2^\circ\text{C}$ ) (Salazar et al., 2016)

A calibração de pressão do sistema PC só ocorre para experimentos sob pressões menores, na faixa de 200 MPa a 5 kbar. Para experimentos a 15 kbar, o efeito da calibração é insignificante considerando o manômetro da prensa que possui divisões de 20 psi.

#### 6.4.3. Preparação da cápsula e arranjo dos experimentos

Dois experimentos foram conduzidos no aparato pistão-cilindro, sob 15 kbar e 1400°C. As amostras escolhidas para esses experimentos foram a B-2 (0,64% de  $P_2O_5$ ) e a B-5 (5,37% de  $P_2O_5$ ), representando valores próximos a naturais e em excesso de fósforo, respectivamente. Para o arranjo de altas pressões, o problema de perda e fósforo por volatilização pôde ser desconsiderado, devido ao fato da cápsula ser selada.

As amostras foram colocadas em cápsulas de platina de  $\frac{1}{2}$ " (meia polegada), com revestimento interno de grafita para evitar a perda de Fe para Pt (Johannes e Bode, 1978), conforme figuras 11 e 12. Para garantias de isolamento e minimização de variações de pressão de temperatura na extensão da amostras, o arranjo abaixo (figuras 11) foi utilizado.

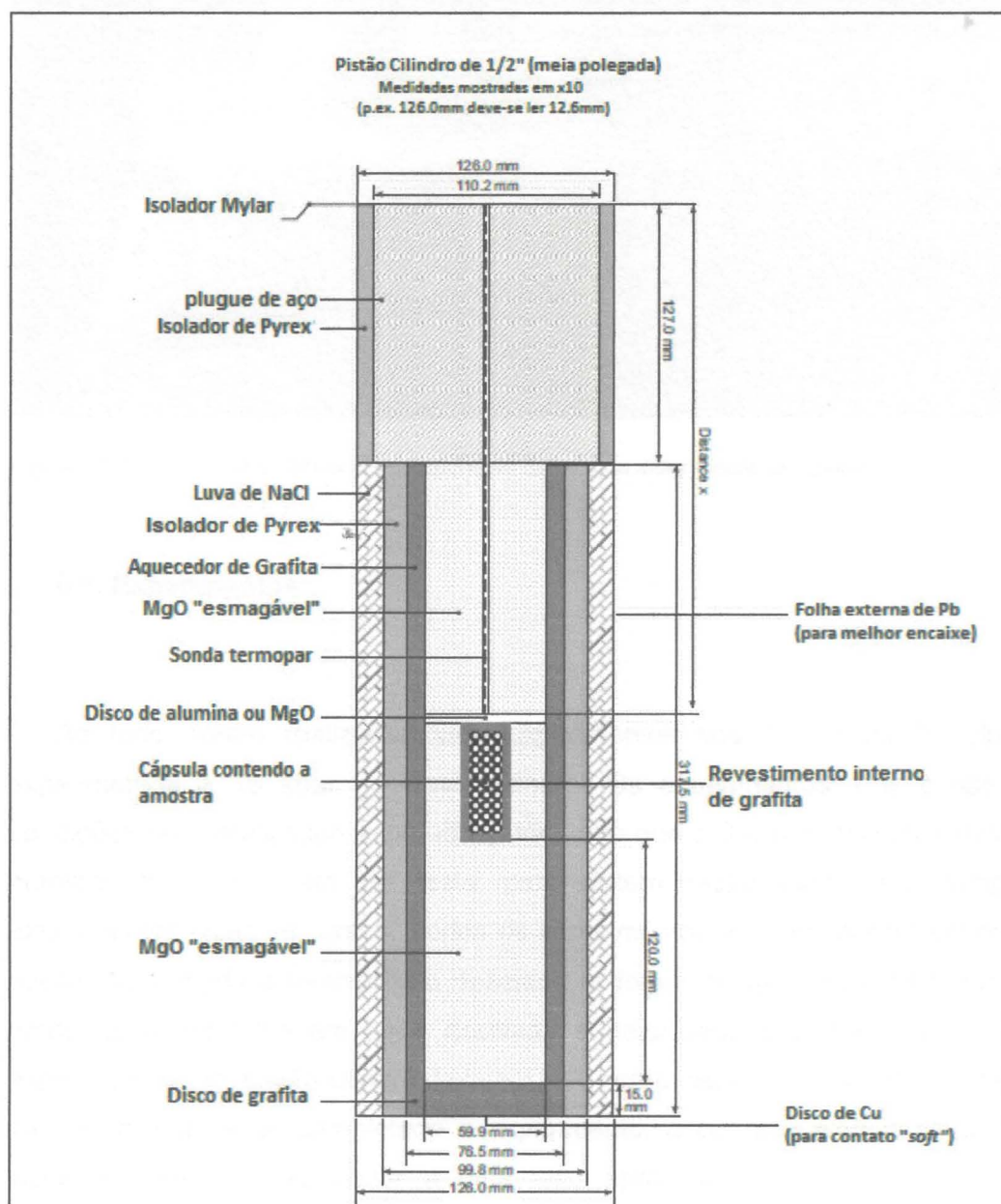


Figura 11: Esquema do arranjo do experimento na prensa pistão-cilindro com revestimento interno de grafita. (Modificado de Laboratório de Geoquímica e Petrologia experimental IGc-USP).



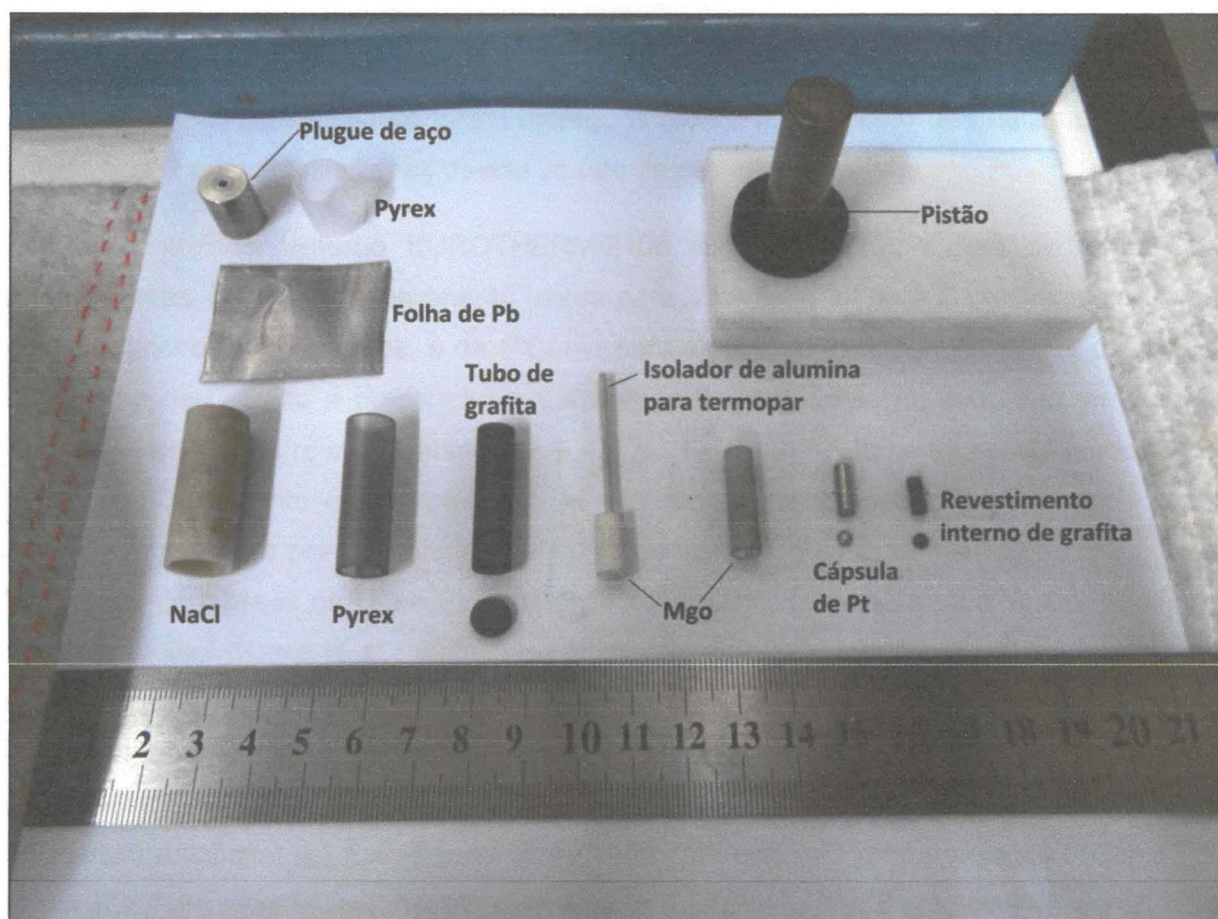


Figura 12: Fotografia dos elementos componentes da cela de alta pressão do aparato PC.

## 6.5. Experimentos

Ao todo, foram realizados sete experimentos sob 1 atm na fornalha AT e dois experimentos a 15 kbar no pistão-cilindro. Os experimentos 1 e 2 não atingiram as condições de cristalização esperadas, enquanto que o 3 e o 4, que utilizaram apenas uma amostra cada, serviram de teste para determinação exata das temperaturas dos experimentos finais seguintes. Todos os experimentos a 1 atm possuíram duração de 24h depois de atingida a temperatura desejada, e foram congelados a partir da liberação das amostras e mergulho em água destilada e deionizada a temperatura ambiente. Já os experimentos no pistão-cilindro levaram 72 horas depois de atingida a temperatura de 1400°C e, depois de completado o experimento, a corrente elétrica foi interrompida e o sistema resfriou normalmente a uma taxa aproximada de 30-50°C/s, com auxílio da circulação de água.

Apesar do P possuir uma difusão bastante lenta (Splander et al., 2007), ele também é bastante volátil e, caso os experimentos na fornalha fossem mais longos, as perdas de  $P_2O_5$  poderiam ser mais significativas (e.g. Boigelot et al., 2014; Thomazini Neto, 2005). Os experimentos no pistão-cilindro foram montados com o pressuposto de que as perdas por volatilização seriam minimizadas devido ao fato da cápsula ser selada.

Um controlador externo EUROTHERM/2408 regulou a temperatura de ambos os equipamentos. A taxa de aquecimento usada para a fornalha foi de  $6^\circ\text{C}$  por minuto para os quatro primeiros experimentos, e de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  para os posteriores. Tal diminuição da rampa térmica se deu devido a precaução tomada após o rompimento do elemento térmico de  $MoSi_2$  da fornalha entre os experimentos 4 e 5 (cf. tabela 6). A fornalha possui modo *stand by* de  $600^\circ\text{C}$ , portanto os experimentos já partiram dessa temperatura. A fugacidade de oxigênio foi regulada por controladores analógicos de fluxo de massa AALBORG, a partir da introdução de massas de CO e  $CO_2$  em proporções calculadas pelo sistema COHSCIF no programa Excel (Kress et al., 2003). Assim que as amostras foram presas no suporte em forma de guirlanda (cf. figura 8) elas foram encaixadas numa haste de cerâmica e colocadas dentro da fornalha de maneira que se posicionassem no centro de sua zona quente. Já nos experimentos do pistão cilindro, a temperatura inicial é ambiente, e a taxa de aquecimento foi manual e variável até aproximadamente  $1000^\circ\text{C}$ , e depois a uma rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (cf. figura 20). Para esses experimentos a 15 kbar, a fugacidade não é controlada e acredita-se que devido à presença da grafita, esta deve ser em torno de QFM-4.

Tabela 6: Resumo das condições dos experimentos. "NC" significa que as condições não foram controladas.

Experimento n°	amostras	P	T ( $^\circ\text{C}$ )	taxa de aquec. ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	log fO2	composição fio/cápsula	duração (h)
1	B-(1,2,3,4,5)	1 atm	1450	6	QFM	fio de Pt saturado em Fe	24
2	B-(1,2,3,4,5)	1 atm	1450	6	QFM+3	fio de Pt saturado em Fe	24
3	B-4	1 atm	1400	6	QFM	fio de Pt	24
4	B-5	1 atm	1425	6	QFM	fio de Pt	24
5	B-(1,2,3,4,5)	1 atm	1400	5	QFM+3	fio de Pt	24
6	B-(1,2,3,4,5)	1 atm	1400	5	QFM	fio de Pt	24
7	B-(1,2,3,4,5)	1 atm	1400	5	QFM-3	fio de Re	24
8	B-2	15 kbar	1400	5	NC	cápsula de Pt com revest. interno de grafita	72
9	B-5	15 kbar	1400	5	NC	cápsula de Pt com revest. interno de grafita	72



## 6.6. Preparação dos produtos experimentais para análise

### 6.6.1 Montagem em resina epoxy

Parte dos produtos experimentais foi montada em resina *epoxy* Buehler e polida com alumina. Para cada produto, cerca de 10 ml de resina são preparados. Para isso são adicionadas cinco partes de resina para uma de endurecedor de resina *epoxy* Buehler, e são misturados por aproximadamente 3 minutos. Após bem homogeneizada, espera-se cerca de 30 minutos antes de despejar a resina sobre as pérolas, dentro de uma fôrma cilíndrica de plástico, fazendo-se de maneira cautelosa para evitar a formação de bolhas, sempre esperando que a resina assente entre as amostras e o fundo da forma. Após cerca de 24h a resina se encontra seca e enrijecida.

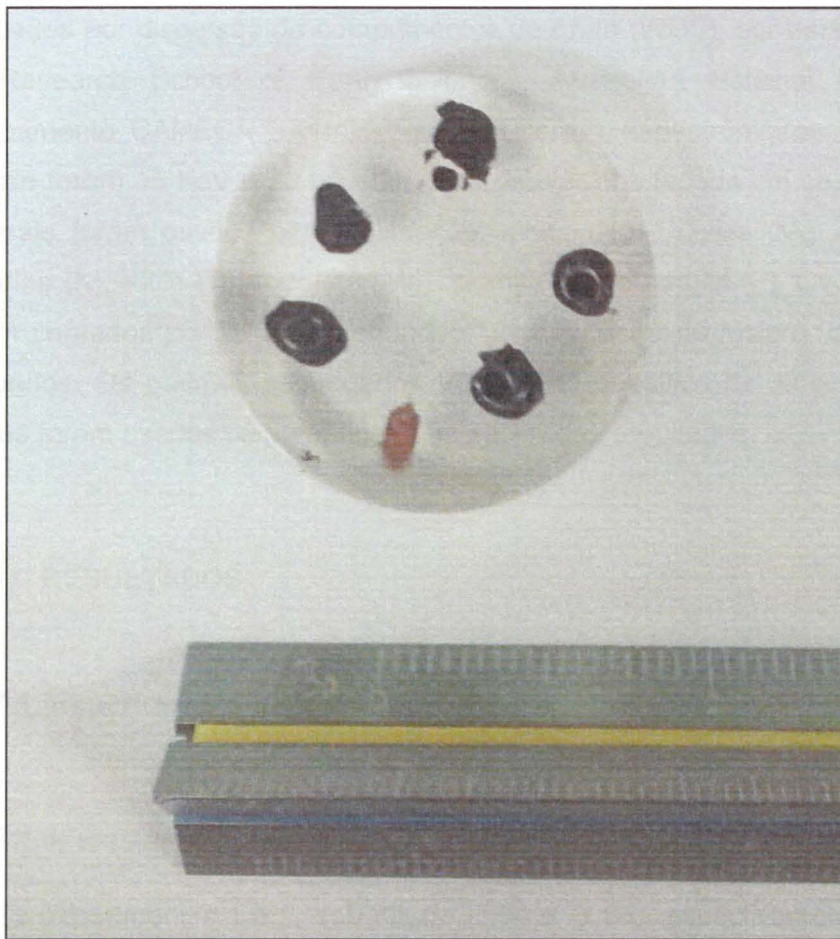


Figura 13: Montagem em *epoxy* das pérolas (produtos) do experimento 1.

### 6.6.2 Montagem de seção delgada polida

Para essa montagem, as pérolas são moídas com auxílio de um moedor a percussão de aço, apenas o suficiente para obterem-se fragmentos finos da ordem de décimos de

milímetros. Esses fragmentos são colocados em uma lâmina de vidro e cobertos com bálsamo do Canadá.

## **6.7. Análises químicas e texturais**

Os produtos experimentais dos experimentos 1 a 4 foram analisados nos laboratórios do NAP GeoAnalítica (Laboratórios de Microscopia Petrográfica, Microsonda Eletrônica). As análises mineralógicas e texturais foram efetuadas com métodos de microscopia sob luz refletida e transmitida, auxiliadas por análises pontuais semi-quantitativas por dispersão de energia (EDS) (a última somente para o experimento 3).

Para os experimentos 5 a 9, as análises de elementos maiores e menores foram efetuados por dispersão de comprimentos de onda (WDS), por uma microsonda eletrônica na Research School of Earth Sciences, Australian National University, usando um equipamento CAMECA SX100 equipado com 4 espectrômetros WDS. As condições de análise foram 15 KeV e 20 nA com feixe de elétrons focado em ca. 1 micron. Os seguintes minerais foram usados para calibração: albita (Na), olivina (Mg, Fe, Si), corundum (Al), sanidina (K), rutilo (Ti), rodonita (Mn), cromita (Cr) e apatita (P). Os picos de cada elemento foram contados por 20 a 30 segundos, com exceção do fósforo, onde foram contados 60 segundos. Os padrões secundários VG2 (vidro basáltico de Juan de Fuca) e olivina San Carlos foram usados para verificar a acurácia dos resultados.

## **7. RESULTADOS**

### **7.1. Experimentos para definição da temperatura**

#### *7.1.1. Experimentos 1 e 2*

Os experimentos 1 e 2, sob  $fO_2$  de -5,84 e -2,84, respectivamente, foram realizados em temperaturas de 1450°C, valor estimado pelos programas Petrolog e MELTS (ver tabela 7), uma vez que a essa temperatura esperava-se obter de 9 a 7% de cristais de olivina como a única fase sólida. Entretanto, em nenhuma das amostras de ambos os experimentos foram encontrados cristais de olivina.

Tabela 7: Temperaturas e respectivas frações de líquido estimadas pelos programas Petrolog e MELTS.

Petrolog - Buffer QFM - 1 atm		
T (°C)	Fração de líquido	
1506.4	0.99	
1481.4	0.95	
1456.3	0.91	
1431.3	0.88	
1406.2	0.85	
1381.2	0.82	
1356.2	0.80	

MELTS - Buffer QFM -2 - 1 atm		
T (°C)	Fração de líquido	
1500	1.00	
1475	0.98	
1450	0.93	
1425	0.90	
1400	0.86	
1375	0.83	
1350	0.80	

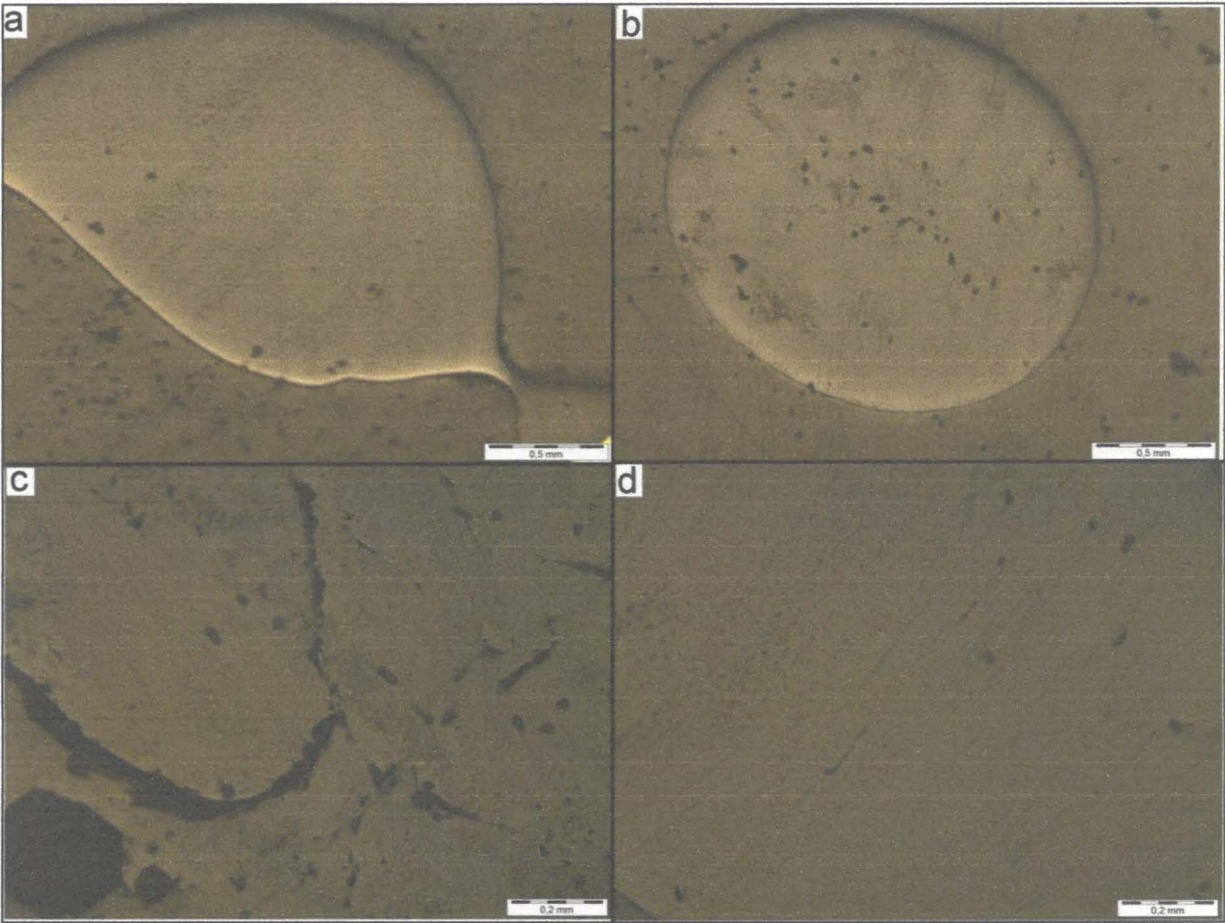


Figura 14: Pérolas do experimento 1 em microscópio petrográfico de luz refletida apresentando somente vidro. Montagem em resina epoxy polida com alumina. Fotos (a) amostra B-1 e (b) B-2 com polarizadores paralelos e (c) amostras B-4 e (d) B-5 com polarizadores cruzados.



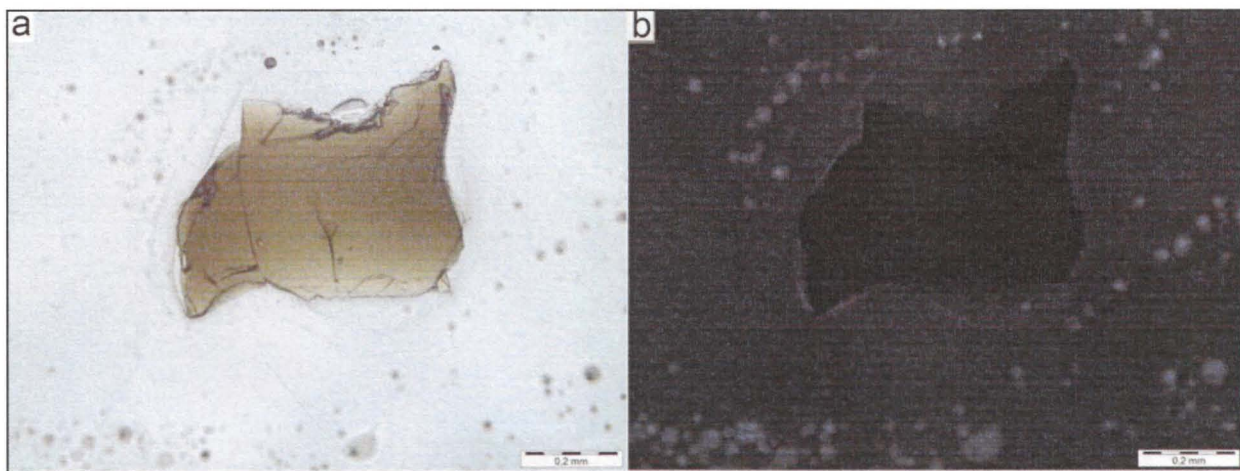


Figura 15: Exemplo de fragmento do produto do experimento 2 (apresenta somente vidro), em seção delgada/polida. Fotos em microscópio de luz transmitida, em (a) com polarizadores paralelos e em (b) cruzados.

### 7.1.2. Experimentos 3 e 4

O produto do experimento 3 (amostra B-4) apresentou cristais de olivina. Pela análise em seção delgada, estima-se mais de 10% de cristais. É importante mencionar que os fragmentos foram colhidos aleatoriamente e em alguns foram encontrados diversos cristais de olivina, enquanto que em outros existia apenas vidro. A maioria dos cristais são euédricos e apresentam tamanhos que variam de 0,01 a 0,08mm. Além da olivina, possivelmente existem cristais opacos menores que 3 micras, potencialmente espinélio.

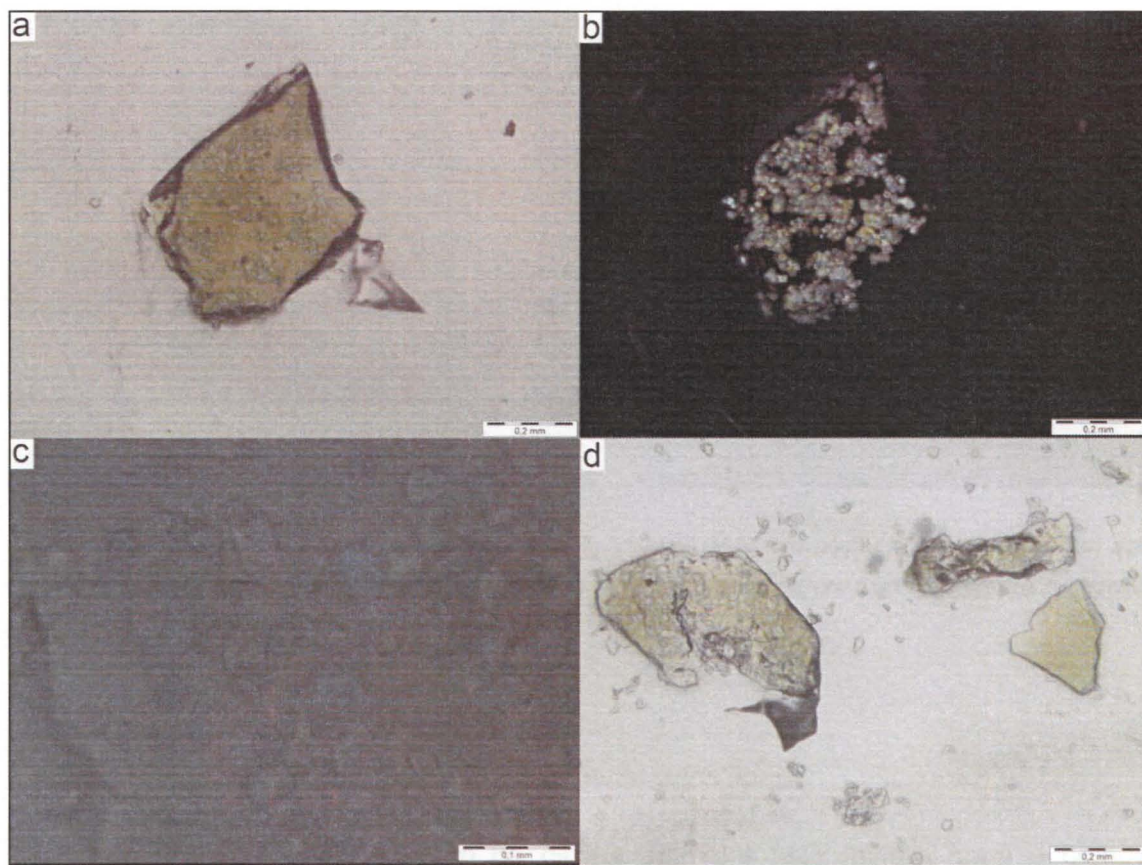


Figura 16: Produtos do experimento 3 (amostra B-4) em seção delgada/polida. Observar na foto (d) abundância em cristais de olivina (anisotrópicos e com relevo maior que o vidro) em alguns fragmentos, e outros apresentam apenas vidro. Fotos em luz transmitida com polarizadores paralelos em (a), (c) e (d) e cruzados em (b).

Tabela 8: Resultados semi-quantitativos por dispersão de energia (EDS) das fases presentes no produto do experimento 3.

wt%	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	P2O5	K2O	CaO	TiO2	FeO	MnO
vidro	0.73	14.88	8.23	41.5	1.17	0.42	13.73	4.76	13.19	0
gota inclusa em olivina	0.86	10.47	9.54	39.62	1.85	1.38	15.27	4.65	14.79	0
olivina	0.17	43.73	0	43.72	0	0.05	0.53	0.1	11.61	0.09
olivina euédrica	0.1	44.22	0	43.91	0	0	0.56	0.02	10.81	0.38

Os resultados da análise semi-quantitativa pontual por dispersão de energia (EDS) indicaram olivinas com #mg ( $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$ ) na ordem de 0,80 (considerando todo o Fe como FeO) e teores de Ca na ordem de 0,55%. Com relação ao  $\text{P}_2\text{O}_5$ , os teores na olivina ficaram em 0% e no líquido entre 1 e 2%.

No caso do experimento 4 (amostra B-5), os cristais de olivina são muito escassos. O produto foi preparado em seção delgada/polida, e são muito raros os fragmentos que possuem cristais de olivina, que variam de 0,01 a 0,04mm. Estima-se menos de 1% de cristais no produto.



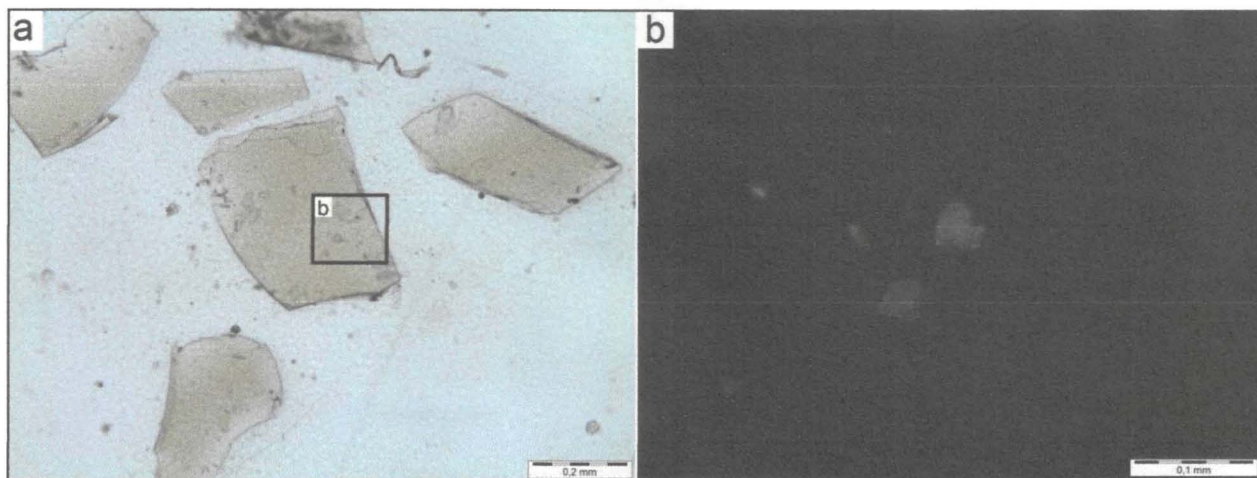


Figura 17: Fragmento do produto do experimento 4 (amostra B-5) em seção delgada/polida que apresenta cristais de olivina. A imagem b) trata-se de um zoom da área delimitada em a). Fotos em luz transmitida com polarizadores paralelos em (a) e cruzados em (b).

### 7.1.3. Temperatura da liquidus e dos experimentos finais

A temperatura de cristalização de olivina, primeira fase mineral para a composição estudada sob 1atm, mostrou-se ser, de fato, consideravelmente diferente das modeladas a partir dos programas Rhyolite-MELTS (Gualda et al., 2012) e Petrolog (Danyushevsky e Plechov, 2011) (tabela 7). Ambos os programas estimam a *liquidus* em temperaturas acima de 1475°C e proporções de 7 e 9% de cristais para a temperatura de 1450°C, no Petrolog e Rhyolite-MELTS, respectivamente. Com base nos experimentos pode-se estimar a *liquidus* a 1 atm próxima a temperatura de 1425°C, como mostrou o experimento 4 com <1% de olivina cristalizada.

Como um problema de calibração da fornalha pode ser descartado, uma vez que esta ocorreu imediatamente antes de começarem os experimentos; um novo diagrama de fases foi modelado a partir dos experimentos realizados e dos dados obtidos no programa Rhyolite-MELTS.



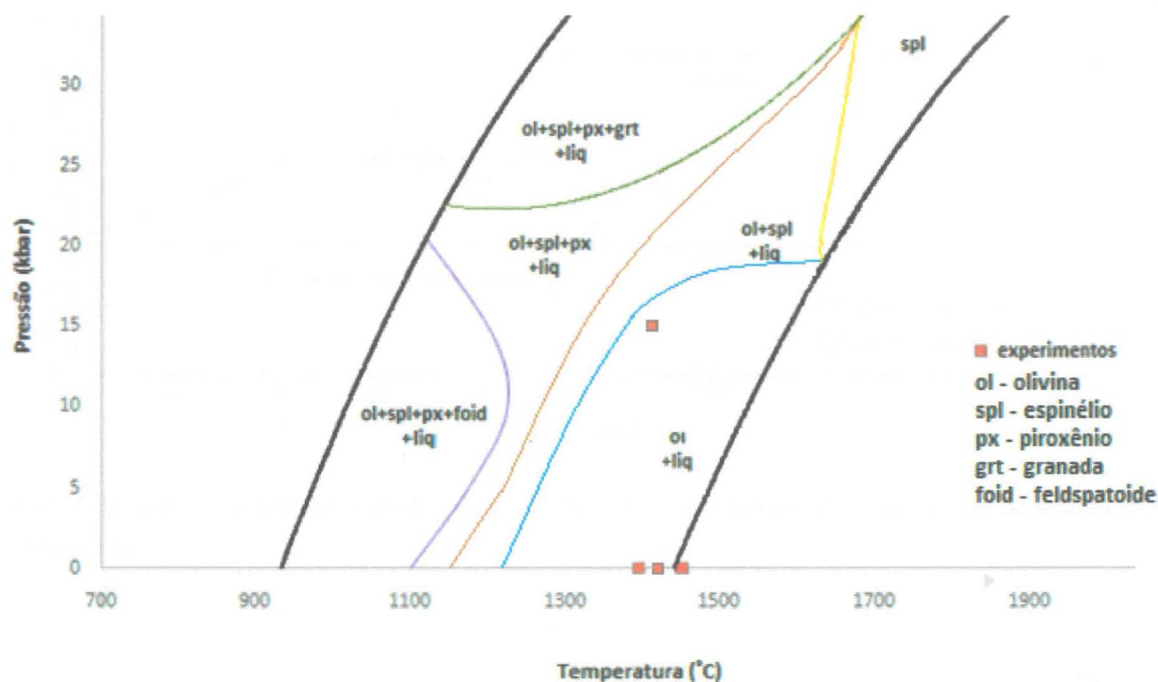


Figura 18: Diagrama de fases modelado com dados obtidos do programa Rhyolite-MELTS e dos produtos dos experimentos.

Assim como nos programas utilizados, os experimentos indicam que as variações na fugacidade de oxigênio influenciam pouco na temperatura de início da cristalização da olivina. Ambos os experimentos a 1450°C, um com  $\log fO_2$  -2,84 e outro -5,84, não atingiram a *liquidus*.

A partir dos 4 experimentos iniciais, a temperatura mais segura definida para os experimentos finais a foi de 1400°C. Apesar da presença de cristais de olivina a 1425°C, julgou-se arriscado a realização de experimentos nessa faixa de temperatura devido à escassez e baixíssima proporção cristais de olivina/vidro.

## 7.2. Experimentos finais

### 7.2.1. Produtos experimentais

As figuras 19 e 20 apresentam os diagramas resumo dos experimentos finais.

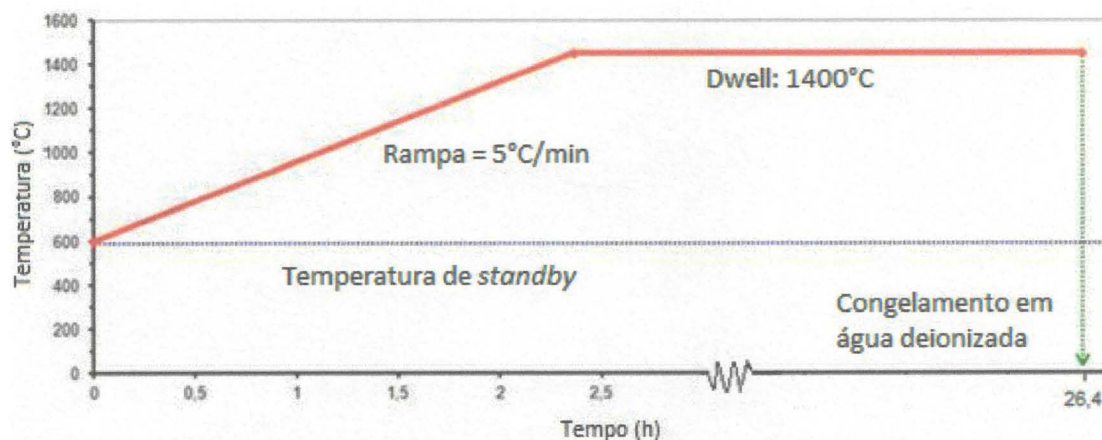


Figura 19: Diagrama dos experimentos 5 ao 7 sob 1atm, mostrando duração das etapas, taxa de aquecimento e temperaturas.

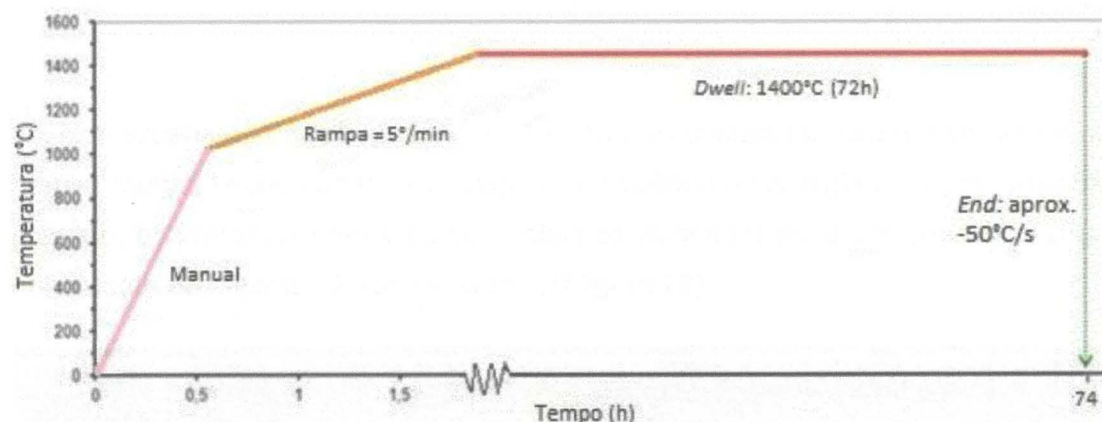


Figura 20: Diagrama dos experientos 8 e 9, a 15 kbar, mostrando duração das etapas, suas taxa de aquecimento e temperaturas.

As olivinas presentes nos produtos experimentais são, em sua grande maioria, cristais euédricos ortorrômnicos, que variam de 0,4mm a <0,02mm e vidro homogêneo. (cf. figura 21). As amostras do experimento 6-(QFM) foram as que apresentaram olivinas com cristais menores. Os cristais de olivina não mostraram indícios de crescimento rápido (Milman-Barris et al., 2008), e não foi possível identificar inclusões do líquido.

Visualmente, estima-se aproximadamente 25% de cristais para os experimentos 8 e 9, a 15 kbar. Para o experimentos sob 1 atm, 20-25%, 15-20% e 15%, respectivamente para os experimentos 5-(QFM+3), 6-(QFM) e 7-(QFM-3).

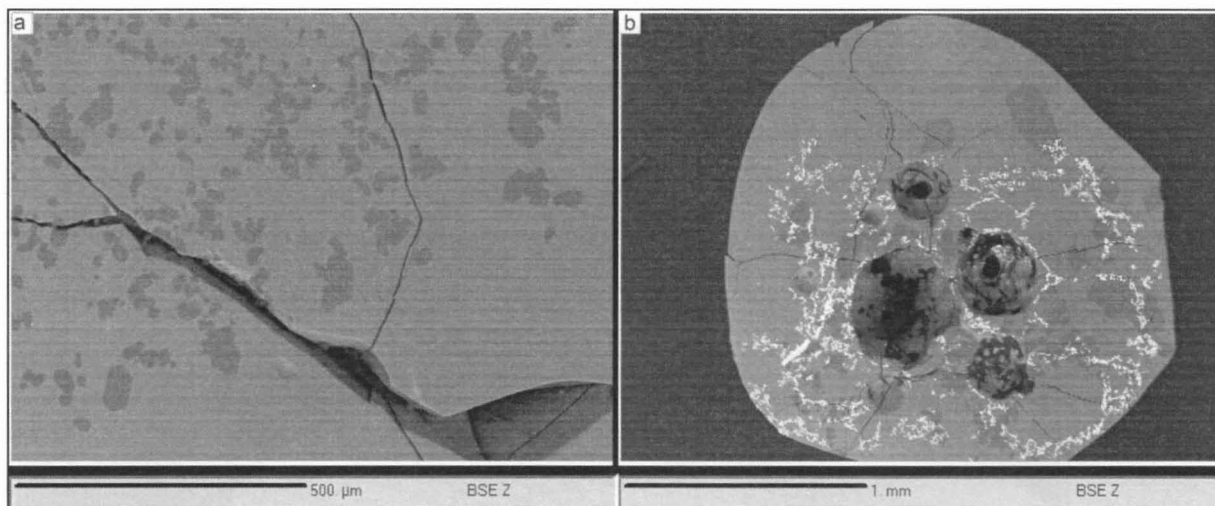


Figura 21: Imagens BSE-compo. À esquerda, amostra B1 do experimento 5-(QFM+3), é possível ver os cristais ortorrômnicos de olivina. À direita, amostra B5 do experimento 7-(QFM-3), é possível ver cristais de 0,3mm e fragmentos da fita de Re (porções claras envolvidas na matriz vítrea da amostra).

Nos experimentos sob pressão atmosférica, os cristais tenderam a se formar na base da pérola, muitas vezes dando um aspecto homogêneo essa região. Já nas amostras de alta pressão, ocorreram acumulados de cristais de olivina na base das cápsulas, enquanto que no restante da mesma há apenas vidro. (cf.figura 22).

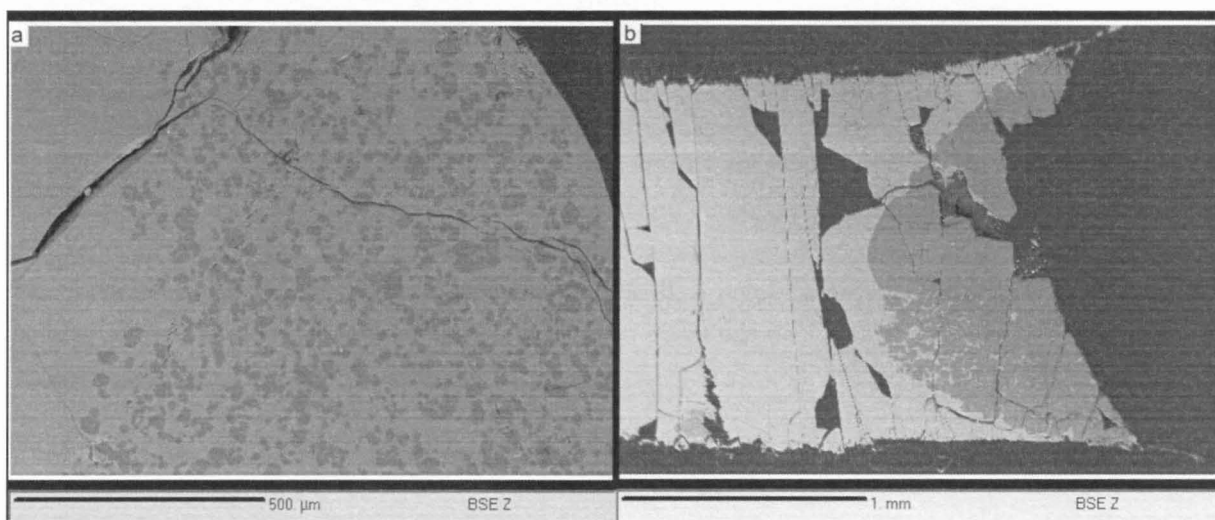


Figura 22: a) Amostra B2 do experimento 5-(QFM+3), com distribuição homogênea de cristais de olivina (porções cinza mais escuro) na pérola. b) Amostra B2 do experimento 8 a 15 kbar, com acumulado de cristais de olivina na base, à direita (porção mais escura).

Ao todo, 4 amostras foram perdidas. A amostra B5 do experimento 5-(QFM+3) estourou no procedimento de resfriamento ao entrar em contato com a água deionizada em temperatura ambiente. As outras 3 amostras perdidas correspondem ao experimento

7-(QFM-3), onde as amostras B1, B2 e B3 se soltaram e caíram logo no início do experimento, por rompimento do fio de Re. Até as amostras que foram salvas apresentaram problemas. Algumas porções parecem ter estourado devido à formação de bolhas na pérola, e o fio de Re parece ter se rompido em fragmentos muito pequenos que ficaram envolvidos na matriz vítrea das amostras B4 e B5 (cf. figura 23). Devido a esses problemas e a escassez de cristais, nenhum cristal de olivina na amostra B4 foi analisado

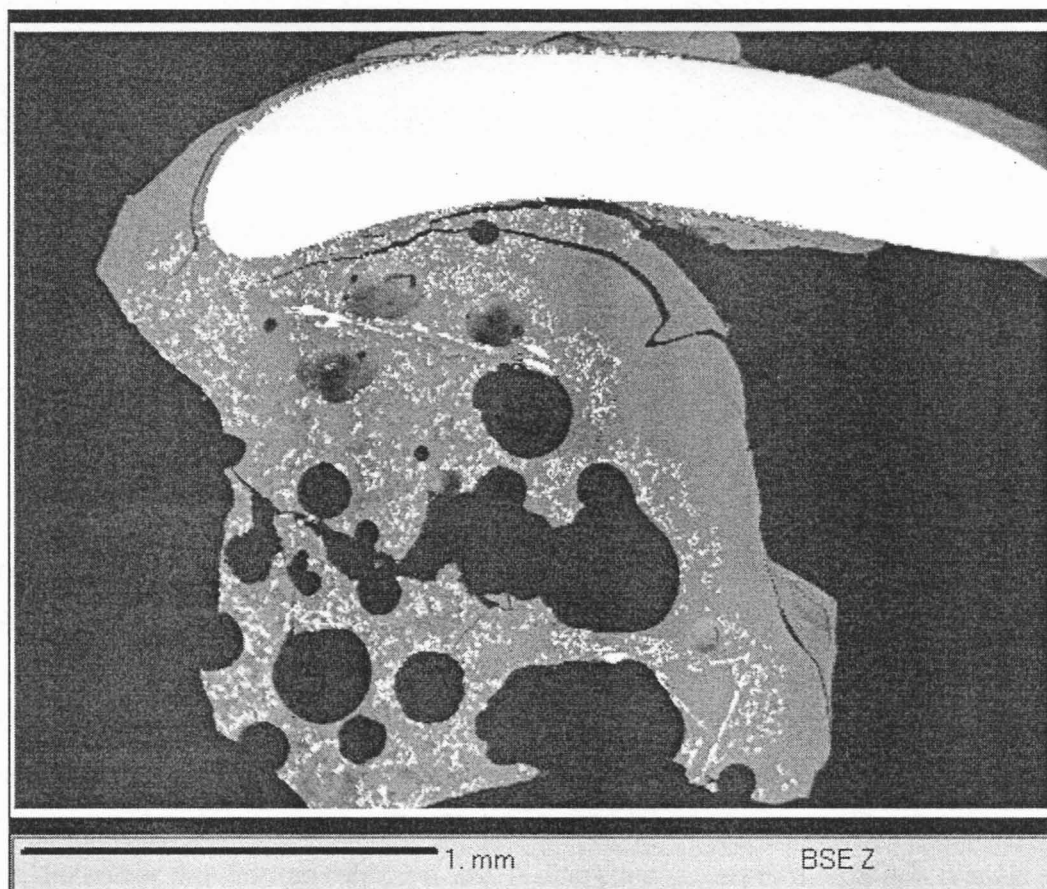


Figura 23: Pérola da amostra B4 do experimento 7-(QFM-3). A porção branca na parte superior se trata do suporte de Pt, enquanto que as porções esbranquiçadas envolvidas na matriz vítrea se tratam de pequenos fragmentos de Re.

#### 7.2.2. Análises químicas

As análises de microsonda eletrônica foram feitas segundo perfis que partiram do núcleo dos cristais de olivinas até atingir o vidro, a fim de avaliar a homogeneidade dos cristais e do vidro, e como se dá a variação dos teores de  $P_2O_5$  (cf. figura 24).



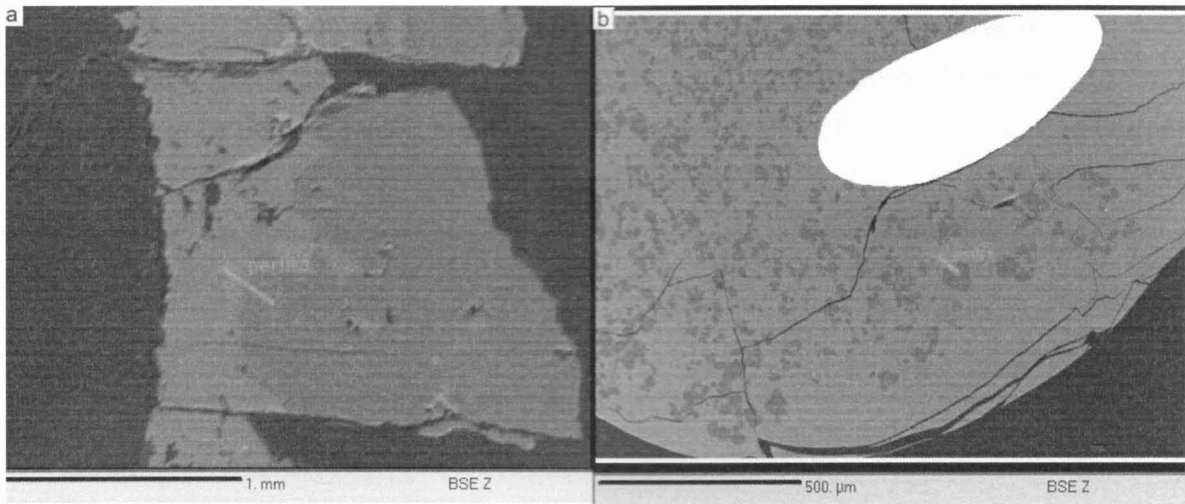


Figura 24: Exemplo de perfis de análise na microsonda eletrônica, do centro dos cristais até o vidro. À esquerda, amostra B5 do experimento 9 a 15 kbar. À direita, amostra B3 do experimento 5-(QFM+3)

Para as amostras do experimento 6-(QFM), não foi possível realizar análises em perfis devido ao tamanho dos cristais, e o risco de contaminação durante as análises. Nesse caso foram feitas análises pontuais nos cristais e no vidro.

Com relação ao mg#, as olivinas de todos os experimentos apresentaram valores constantes de seus interiores para suas bordas, variando de 0,92 a 0,95 (cf. **anexo I**). Apenas a amostra B2 do experimento a 15 kbar apresenta leve aumento do mg# para suas bordas. No vidro o mg# varia de 0,72 (amostra B1 do experimento 5-(QFM+3)) a 0,80. Dentro do vidro, para experimentos a 1 atm, há um sutil aumento do mg# das porções em contato com as bordas dos cristais para regiões mais distais. Já para os experimentos de altas pressões (experimentos 8 e 9), há uma crescente mais significativa do mg# no vidro ao se distanciar das bordas (cf. figura 25). A diferença ( $\Delta$ ) entre o mg# dos cristais e do vidro de suas bordas varia entre 0,20 e 0,25.

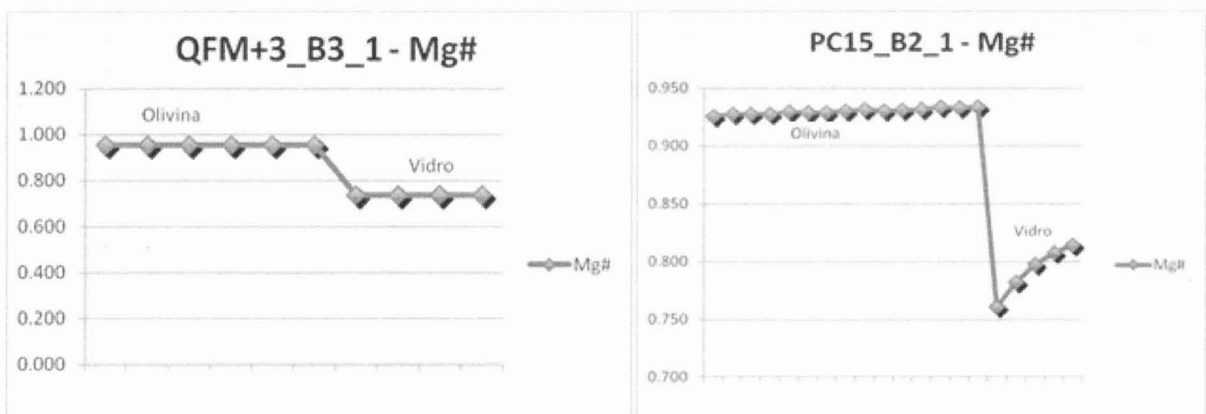


Figura 25: À esquerda, perfil típico da maioria das amostras dos experimentos a 1 atm. À direita, perfil da amostra B2 do experimento a 15 kbar, mostrando aumento do Mg# ao distanciar-se da borda do cristal de olivina.

Com relação aos teores de  $P_2O_5$ , estes apresentam teores muitas vezes constantes dentro dos cristais de olivina, sendo que em alguns há um leve aumento ou diminuição dos teores sentido às bordas, mas nada muito significativo. A situação de aumento dos teores de fósforo rumo às bordas, observada por Grant e Kohn (2013), não fica bem caracterizada nessas amostras. Pequenos picos de teores de  $P_2O_5$  dentro da olivina, como na figura 26, indicam contaminação na análise ou representam inclusões do líquido.

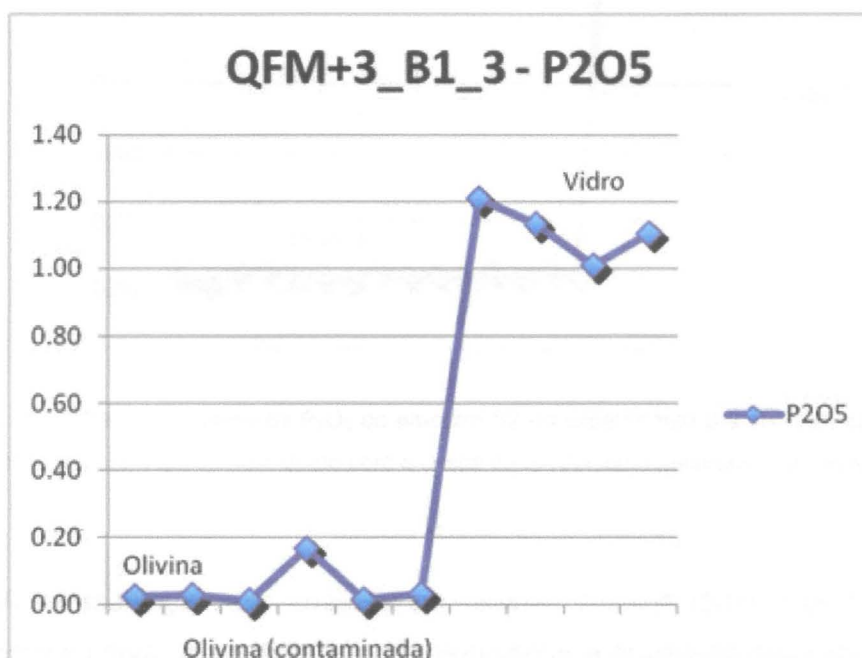


Figura 26: Perfil de análise de  $P_2O_5$  da amostra B3 do experimento 5-(QFM+3) mostrando pico no cristal de olivina devido ou à contaminação ou à inclusão de líquido.

Os vidros, geralmente na porção que está em contato direto com os cristais de olivina, apresentam enriquecimento em  $P_2O_5$  com relação a porções mais interiores dos cristais. No caso das amostras a 15 kbar, em especial a amostra B2 do experimento 8, há um importante decréscimo nos teores de  $P_2O_5$  ao distanciar-se da borda do cristal.

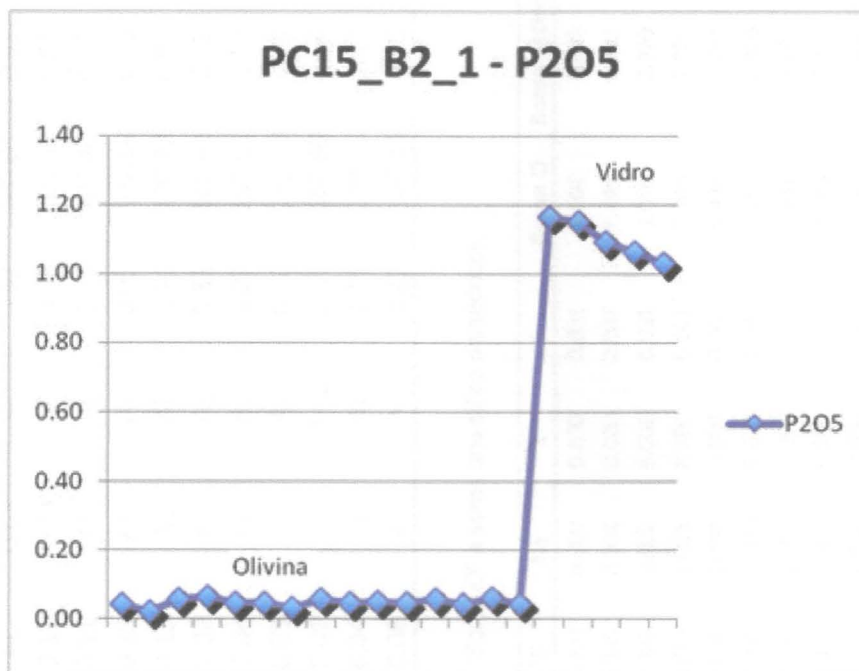


Figura 27: Perfil de análise de  $P_2O_5$  da amostra B2 do experimento 8 a 15 kbar, apresentando enriquecimento em  $P_2O_5$  no vidro em contato direto com o cristal de olivina, com decréscimo ao afastar-se.

A apresentação das análises em olivinas em sua fórmula estrutural calculada para 4 oxigênios serve de parâmetro para representar a qualidade dos resultados obtidos, sempre sendo iguais ou próximos aos valores esperados para as somas dos sítios octaédricos e tetraédricos, e dos cátions na olivina (cf. tabela 10).

As tabelas 9 e 11 apresentam as análises químicas das olivinas e vidros, respectivamente. Quando perfis foram realizados, valores médios foram calculados. A tabela 12 mostra o resumo das condições dos experimentos e os coeficientes de partição calculados. Os coeficientes variam de 0,032 (amostra B2 do experimento 5-(QFM+3)) a 0,101 (amostra B5 do experimento 7-(QFM-3)), sendo que o único valor discrepante é o de 0,101. O restante dos coeficientes variam entre 0,032 e 0,066. Os valores apresentados são bastante próximos aos obtidos para basanitos pelos estudos experimentais de Adam e Green (2006), cujos coeficientes variam de 0,038 a 0,05. Em comparação com valores obtidos para pares de minerais e líquidos naturais, esses não foram realizados para líquidos basaníticos, mas ainda assim alguns trabalhos apresentam valores semelhantes, enquanto que outros divergem por apresentarem, em geral, valores superiores (cf. tabela 1).



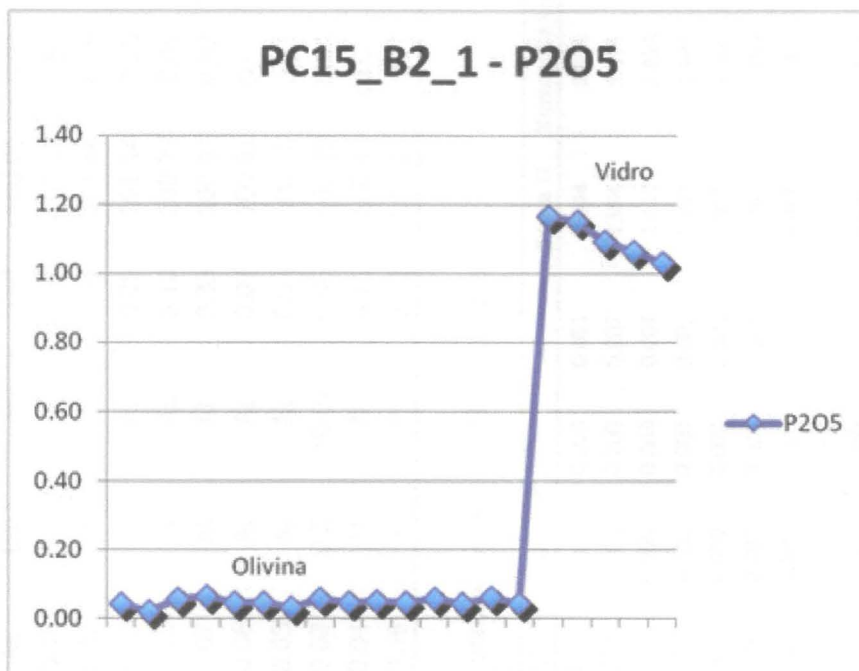


Figura 27: Perfil de análise de  $P_2O_5$  da amostra B2 do experimento 8 a 15 kbar, apresentando enriquecimento em  $P_2O_5$  no vidro em contato direto com o cristal de olivina, com decréscimo ao afastar-se.

A apresentação das análises em olivinas em sua fórmula estrutural calculada para 4 oxigênios serve de parâmetro para representar a qualidade dos resultados obtidos, sempre sendo iguais ou próximos aos valores esperados para as somas dos sítios octaédricos e tetraédricos, e dos cátions na olivina (cf. tabela 10).

As tabelas 9 e 11 apresentam as análises químicas das olivinas e vidros, respectivamente. Quando perfis foram realizados, valores médios foram calculados. A tabela 12 mostra o resumo das condições dos experimentos e os coeficientes de partição calculados. Os coeficientes variam de 0,032 (amostra B2 do experimento 5-(QFM+3)) a 0,101 (amostra B5 do experimento 7-(QFM-3)), sendo que o único valor discrepante é o de 0,101. O restante dos coeficientes variam entre 0,032 e 0,066. Os valores apresentados são bastante próximos aos obtidos para basanitos pelos estudos experimentais de Adam e Green (2006), cujos coeficientes variam de 0,038 a 0,05. Em comparação com valores obtidos para pares de minerais e líquidos naturais, esses não foram realizados para líquidos basaníticos, mas ainda assim alguns trabalhos apresentam valores semelhantes, enquanto que outros divergem por apresentarem, em geral, valores superiores (cf. tabela 1).

Tabela 9: Análise química das olivinas. “AL” significa que os valores estão abaixo do limite de detecção (0,02%).

Experimento	Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO	MnO	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Mg#
8	B2	41.33	0.04	0.12	0.07	0.40	51.36	6.91	0.12	AL	AL	AL	0.05	100.42	0.93
9	B5	41.17	0.04	0.11	0.08	0.25	50.43	7.48	0.12	AL	0.02	AL	0.32	100.01	0.92
5	B1	42.11	0.05	0.11	0.02	0.49	53.24	4.91	0.11	0.13	AL	AL	0.03	101.19	0.95
5	B2	42.78	0.05	0.13	0.03	0.47	53.05	4.66	0.11	0.11	AL	AL	0.04	101.44	0.95
5	B3	42.20	0.06	0.13	0.03	0.46	53.18	4.78	0.10	0.13	AL	AL	0.05	101.14	0.95
5	B4	41.87	0.06	0.10	0.03	0.38	53.04	4.89	0.10	0.15	AL	AL	0.10	100.73	0.95
7	B5	41.79	0.04	0.08	0.06	0.28	50.44	7.77	0.10	0.02	AL	AL	0.33	100.91	0.92
6	B1	41.75	0.07	0.15	0.08	0.58	50.24	7.79	0.12	0.06	AL	AL	0.07	100.91	0.92
6	B2	41.50	0.05	0.09	0.07	0.48	50.97	7.31	0.11	0.05	AL	AL	0.06	100.70	0.93
6	B3	41.72	0.17	0.62	0.33	0.69	50.91	6.22	0.12	0.02	0.02	0.02	0.06	100.90	0.94
6	B4	41.20	0.07	0.09	0.08	0.41	51.17	7.14	0.11	0.04	AL	AL	0.15	100.47	0.93
6	B5	40.99	0.05	0.10	0.08	0.35	50.74	7.43	0.10	0.06	AL	AL	0.22	100.13	0.92

Tabela 10: Composição atômica da olivina calculada para 4 oxigênios. “Soma T” indica a soma dos sítios tetraédricos e “Soma O” a soma dos sítios octaédricos.

Experimento	Amostra	Si	Soma T	Ti	Al	Cr	Ca	Mg	Fe	Mn	Ni	Na	K	P	Soma O	Soma cátions
8	B2	0.996	0.996	0.001	0.003	0.001	0.010	1.845	0.139	0.003	0.000	0.000	0.000	0.001	2.004	3.000
9	B5	0.997	0.997	0.001	0.003	0.002	0.006	1.820	0.151	0.002	0.000	0.001	0.000	0.007	1.994	2.991
5	B1	0.997	0.997	0.001	0.003	0.000	0.012	1.882	0.097	0.002	0.002	0.000	0.000	0.001	2.002	2.999
5	B2	1.006	1.006	0.001	0.004	0.000	0.012	1.870	0.092	0.002	0.002	0.001	0.000	0.001	1.985	2.991
5	B3	1.000	1.000	0.001	0.004	0.001	0.012	1.879	0.094	0.002	0.003	0.000	0.000	0.001	1.996	2.996
5	B4	0.997	0.997	0.001	0.003	0.001	0.010	1.882	0.097	0.002	0.003	0.000	0.000	0.002	2.001	2.998
7	B5	1.003	1.003	0.001	0.002	0.001	0.007	1.805	0.156	0.002	0.000	0.000	0.000	0.007	1.982	2.985
6	B1	1.004	1.004	0.001	0.004	0.002	0.015	1.801	0.157	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	1.985	2.990
6	B2	0.999	0.999	0.001	0.003	0.001	0.012	1.828	0.147	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	1.998	2.997
6	B3	0.997	0.997	0.003	0.017	0.006	0.018	1.815	0.124	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	1.989	2.986
6	B4	0.993	0.993	0.001	0.003	0.001	0.011	1.839	0.144	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	2.006	2.999
6	B5	0.993	0.993	0.001	0.003	0.001	0.009	1.832	0.151	0.002	0.001	0.000	0.000	0.005	2.005	2.998

Tabela 11: Análise química dos vidros. "AL" significa que os valores estão abaixo do limite de detecção (0,02%).

Experimento	Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO <sup>t</sup>	MnO	NiO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Mg#
8	B2	43.41	3.95	12.42	0.11	12.59	13.39	6.16	0.13	0.01	2.21	2.51	1.10	97.99	0.79
9	B5	39.90	3.54	10.69	0.10	11.47	14.68	6.40	0.14	0.00	1.90	2.13	6.37	97.33	0.80
5	B1	41.13	3.25	10.19	0.01	10.84	17.11	11.54	0.16	0.04	1.73	1.73	1.10	98.83	0.72
5	B2	42.14	3.32	10.22	0.02	11.15	16.83	10.82	0.15	0.03	1.76	1.70	1.18	99.33	0.73
5	B3	41.15	3.24	9.86	0.02	10.71	17.94	10.96	0.14	0.04	1.71	1.45	1.53	98.76	0.74
5	B4	40.67	3.18	9.78	0.02	10.63	17.87	11.01	0.14	0.04	1.65	1.16	2.06	98.22	0.74
7	B4	43.05	3.31	10.13	0.11	10.99	19.42	8.35	0.15	0.01	0.31	0.24	2.48	98.53	0.81
7	B5	43.19	3.22	9.69	0.10	10.70	19.48	9.11	0.15	0.01	0.31	0.20	3.27	99.42	0.79
6	B1	43.05	3.46	10.44	0.10	11.32	17.10	10.24	0.16	0.02	1.02	1.31	1.24	99.45	0.75
6	B2	42.00	3.40	10.59	0.10	11.39	17.46	9.55	0.15	0.01	1.01	1.22	1.39	98.25	0.77
6	B3	43.43	3.47	10.56	0.10	11.54	17.52	7.99	0.16	0.01	1.03	1.23	1.58	98.62	0.80
6	B4	41.60	3.30	10.28	0.10	11.26	17.74	9.30	0.17	0.01	1.13	1.01	2.32	98.22	0.77
6	B5	40.83	3.09	9.53	0.10	10.47	18.94	9.66	0.14	0.02	1.10	0.69	3.61	98.20	0.78

Tabela 12: Resumo dos experimentos e valores dos coeficientes de partição. "NC" significa condição não controlada.

Experimento	Amostra	T (°C)	log (fO <sub>2</sub> )	Pressão	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ol)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (liq)	D <sub>P</sub>	Erro
8	B2	1400	NC	15 kbar	0.05	1.03	0.046	0.011
9	B5	1400	NC	15 kbar	0.32	6.24	0.051	0.005
5	B1	1400	-2.84	1 atm	0.04	1.09	0.033	0.021
5	B2	1400	-2.84	1 atm	0.04	1.18	0.032	0.017
5	B3	1400	-2.84	1 atm	0.05	1.34	0.036	0.013
5	B4	1400	-2.84	1 atm	0.10	2.01	0.050	0.011
7	B5	1400	-8.84	1 atm	0.33	3.32	0.101	0.014
6	B1	1400	-5.84	1 atm	0.07	1.23	0.056	0.032
6	B2	1400	-5.84	1 atm	0.06	1.47	0.043	0.023
6	B3	1400	-5.84	1 atm	0.06	1.55	0.040	0.047
6	B4	1400	-5.84	1 atm	0.15	2.33	0.066	0.005
6	B5	1400	-5.84	1 atm	0.22	3.61	0.061	0.023

### 7.2.3. Mecanismos de substituição

Três possíveis reações de substituição são consideradas nesse trabalho para a entrada de fósforo em olivina. Reações (a), (b) e (c) (cf. página 6).

Para analisar qual delas é a mais importante, os teores atômicos calculados para diversos cátions em olivinas foram plotados. Como referência, retas que indicam as equações também foram plotadas. Essas retas representam a razão da entrada dos elementos com o P, sendo essas negativas ou positivas dependendo do tipo de substituição.

Com exceção dos diagramas compostos para os experimentos 9 a 15 kbar, amostra B5 e o experimento 6-(QFM), os diagramas não apresentam correlações bem marcadas na distribuição dos dados. Quando traçadas retas de correlação, essas apresentam baixos coeficientes de correlação e, ainda assim, não correspondem às retas representantes das reações de substituição,

O diagrama Al *versus* P, do experimento 9 a 15 kbar, apresenta uma reta de correlação dos dados que possui um coeficiente angular (0,91) muito semelhante ao da equação da reação (c) que é igual a 1. O coeficiente R<sup>2</sup> é igual a 0,3526. Já o diagrama Si *versus* P do experimento 6-(QFM), apresenta uma reta de correlação com inclinação semelhante às 3 equações (mais

próximo da equação (c)). Nesse caso o coeficiente  $R^2$  é ainda maior, igual a 0,4567 (cf. figuras 28 e 29).

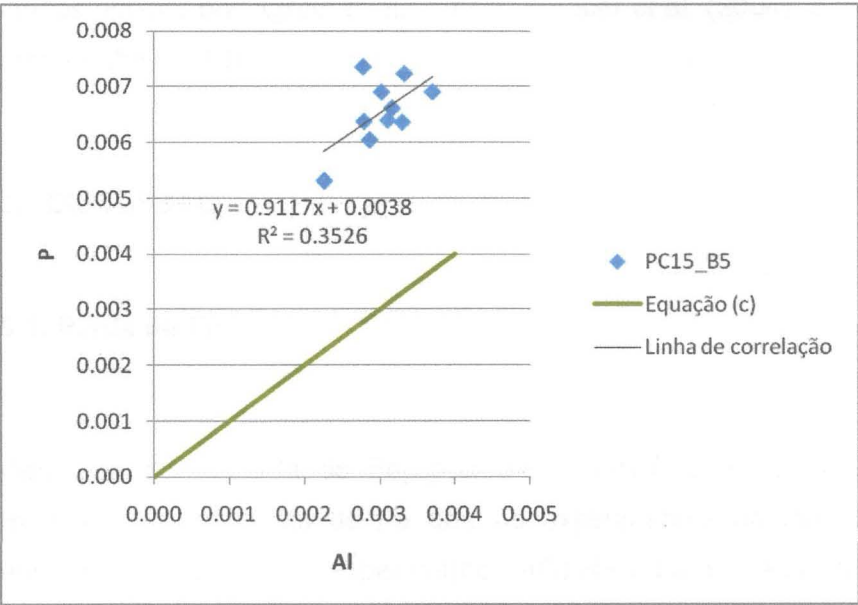


Figura 28: Diagrama Al x P do experimento 9 a 15 kbar, mostrando correlação dos dados e semelhança com reta que expressa a equação (c).

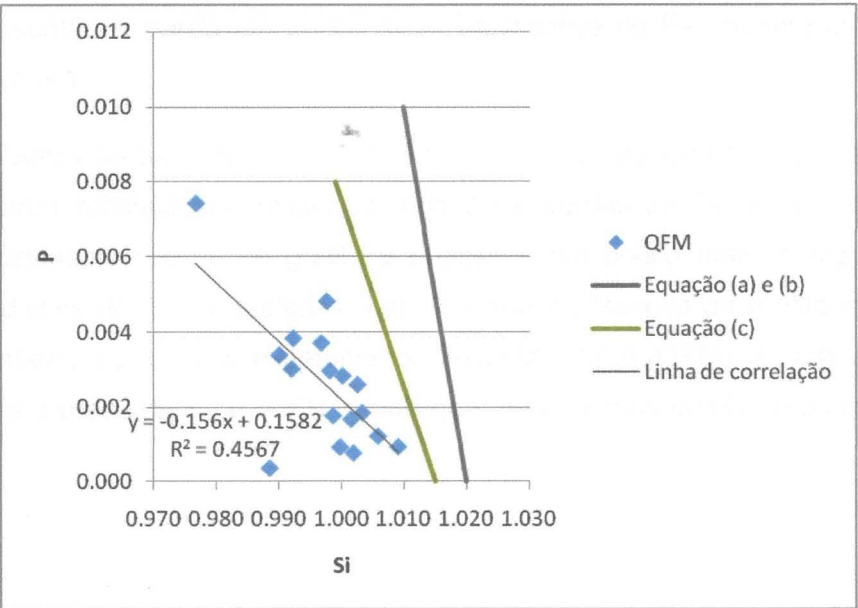


Figura 29: Diagrama Si x P do experimento 6-(QFM), mostrando correlação dos dados e semelhança com retas que expressam as equações (c), (a) e (b).

Uma análise dos diagramas em conjunto indica uma contribuição importante das três reações de substituição. Entretanto, devido aos dois diagramas que apresentam correlação

serem mais semelhantes à reta da equação (c), pode-se concluir que essa é a mais importante, concordando com Milman-Barris et al. (2008) e McCanta et al, (2008), e discordando dos resultados obtidos por Agreel et al. (1998), Tropper et al. (2004), Boesenberg e Hewins (2010) e Grant e Kohn (2013).

## 8. DISCUSSÃO

### 8.1. Perda de Fe

Com relação à perda de Fe, pode-se observar que os experimentos PC a 15 kbar apresentaram maior perda de Fe que os experimentos na fornalha a 1 atm. Dentro dos experimentos da fornalha, o experimento 5-(QFM+3) foi o que possuiu praticamente nenhuma perda de Fe, apesar de ter-se utilizado um arranjo com fios de Pt sem *electroplating*/annealing prévio. As amostras do experimento QFM apresentaram pequenas perdas de Fe, não muito significativas. Já as duas amostras que foram salvas e analisadas do experimento 7-(QFM-3), apresentaram perda um pouco mais significativa de Fe, mesmo utilizando-se fios de Re (cf. figura 30).

Dessa forma, pode-se interpretar que o método *wire-loop* (Presnall e Brenner, 1974) se mostrou satisfatório e eficaz em relação a perdas de Fe. Para arranjo do sistema PC com revestimento interno de grafita a análise é um pouco mais delicada já que não se tem as condições de  $fO_2$  controladas. Sabe-se que a presença de grafita induz condições redutoras. Também, a partir dos experimentos 5-(QFM+3) e 6-(QFM), é possível identificar uma relação entre a perda de Fe e a  $fO_2$ , sendo que, quanto mais redutor é o ambiente, há mais perda de Fe.

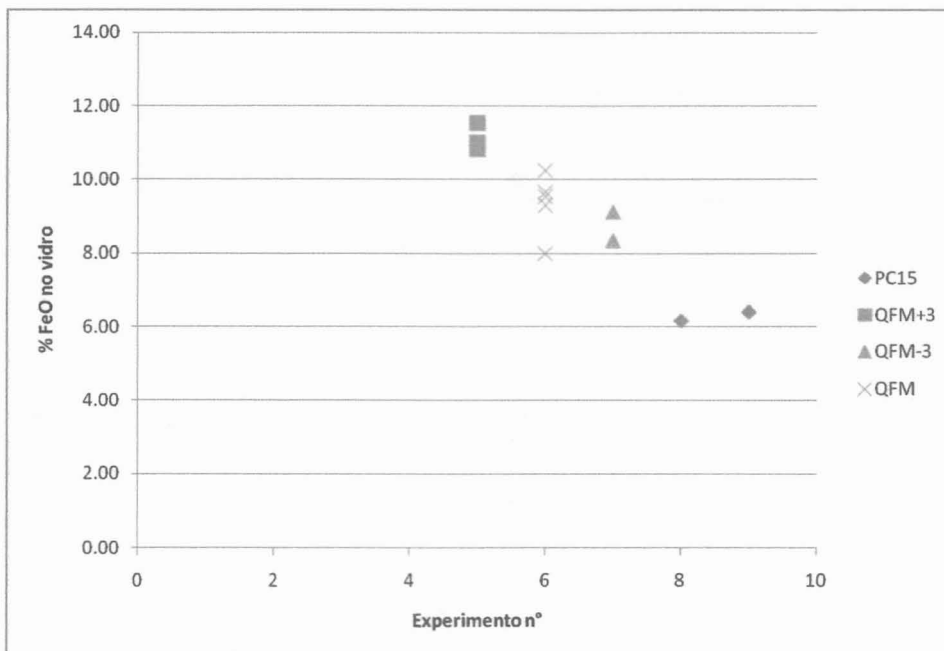


Figura 30: Diagrama relacionando os teores de Fe no vidro (produto) com o teor inicial de 11% de FeO da amostra de partida. Observar *trend* de maior perda de Fe com ambientes mais redutores.

## 8.2. Volatilização de $P_2O_5$

A partir da análise química do  $P_2O_5$ , é possível observar que o efeito da perda de fósforo por volatilização foi quase que completamente minimizada. Essa análise foi feita a partir de uma normalização dos teores de  $P_2O_5$  no vidro, em função da fração de líquido presente nos produtos e dos teores de  $P_2O_5$  das amostras de partida. Nos experimentos PC a 15 kbar, como era esperado, os valores normalizados se encontram bastante próximos de 1, ou seja, em comparação com os teores das amostras de partida, praticamente não houve perda de fósforo por volatilização. Para os experimentos a 1 atm, no sistema AT, os resultados foram surpreendentes, e também apontam para a não perda, ou perda mínima de fósforo por volatilização (cf. figura 31). Os efeitos de perda por volatilização, portanto, mostraram-se minimizados pelo baixo tempo dos experimentos.

Ao fazer essa análise também foi possível constatar que houve uma dosagem maior de  $P_2O_5$  na amostra B1, que era para apresentar ca. 0,25% de  $P_2O_5$ . Mesmo considerando uma estimativa ruim de cristais e erros analíticos, ainda assim pode-se concluir que mais do que 0,25% foi adicionado à amostra.



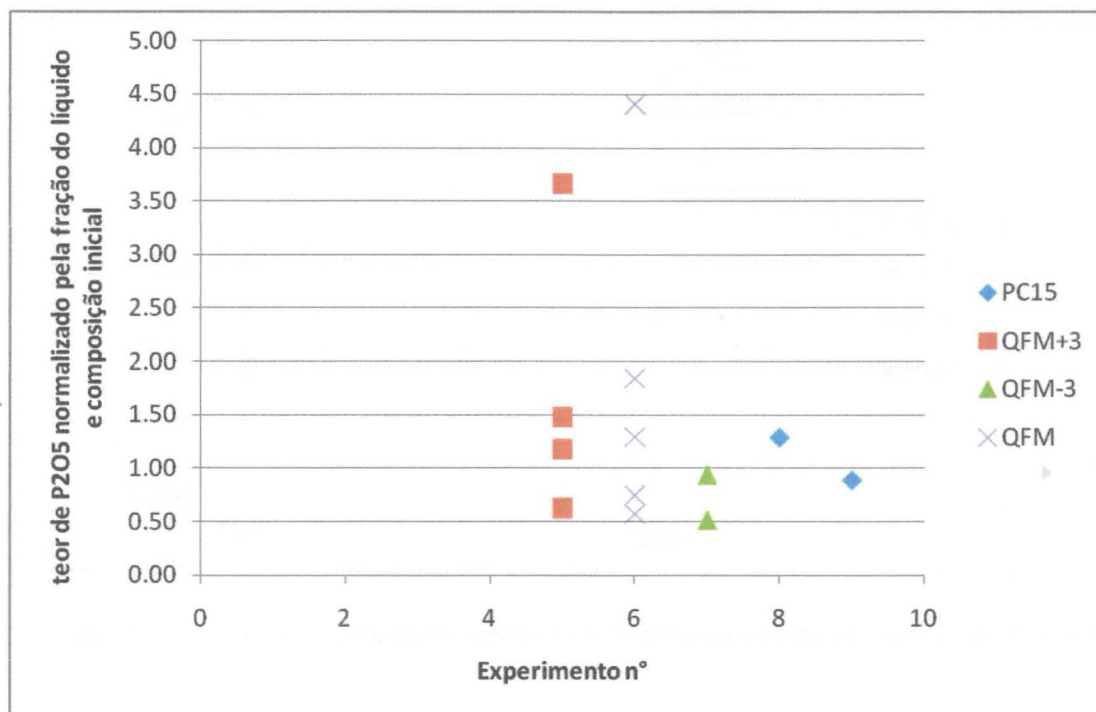


Figura 31: Diagrama representando os teores de  $P_2O_5$  normalizados pela fração de líquido dos produtos, e pelos teores da amostra de partida. Observar que se tratam de aproximações e ainda assim os valores ficam próximos a 1.

### 8.3. Efeito da pressão na partição do fósforo

Devido ao fato de apenas dois experimentos terem sido realizados sob alta pressão (15 kbar), não é possível fazer uma análise mais aprofundada e conclusiva sobre os efeitos da pressão na partição de fósforo entre olivina e líquido basanítico. Entretanto, os experimentos indicam que não há uma influência significativa de pressão nos coeficientes de partição de P, uma vez que a média dos  $D_P$  para 15 kbar é de 0,049 e para os experimentos AT a 1 bar foi de 0,052 (cf. figura 32).

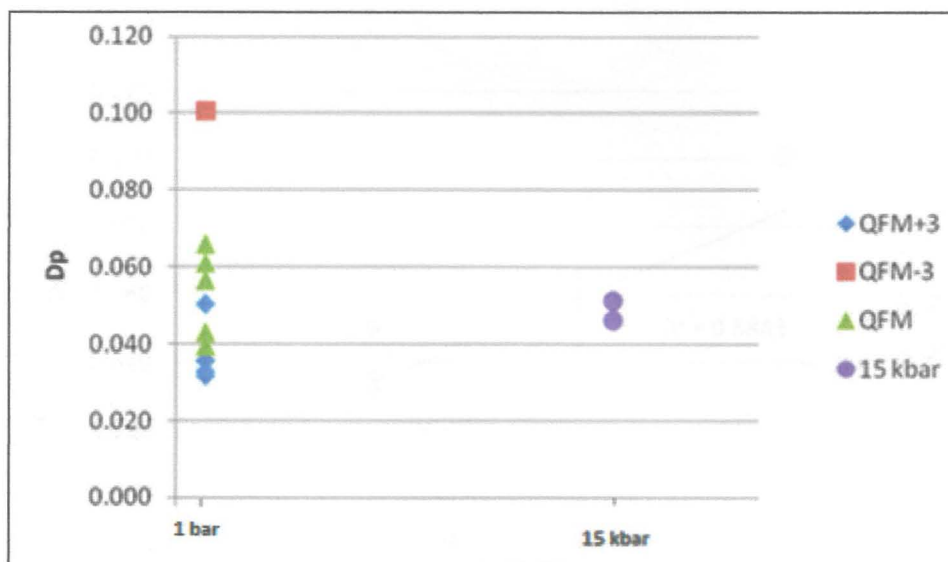


Figura 32: Diagrama mostrando como variam os coeficientes de partição de P em função da pressão.

#### 8.4. Efeito da $fO_2$ na partição do fósforo

Os coeficientes de partição obtidos para os experimentos em QFM+3, QFM e QFM-3 indicam uma relação com a fugacidade de oxigênio. Os valores  $D_P$  são crescentes conforme mais redutor é o ambiente (cf. figura 33). Os dados apresentam uma boa correlação com  $R^2=0,6843$ . Os valores médios de  $D_P$  apresentados são: 0,038, 0,053 e 0,101, para QFM+3, QFM e QFM-3, respectivamente. Os dados obtidos para diferentes fugacidades de oxigênio aparentam indicar uma variação na valência do fósforo em condições mais redutoras, potencialmente indo de 5+ para 3+.

Apesar de terem sido realizados dois perfis de análises em apenas uma amostra do experimento QFM-3, que apresentou o problema da fragmentação do Re, pode-se considerar uma análise confiável devido ao fato do Re se tratar de um metal bastante inerte.

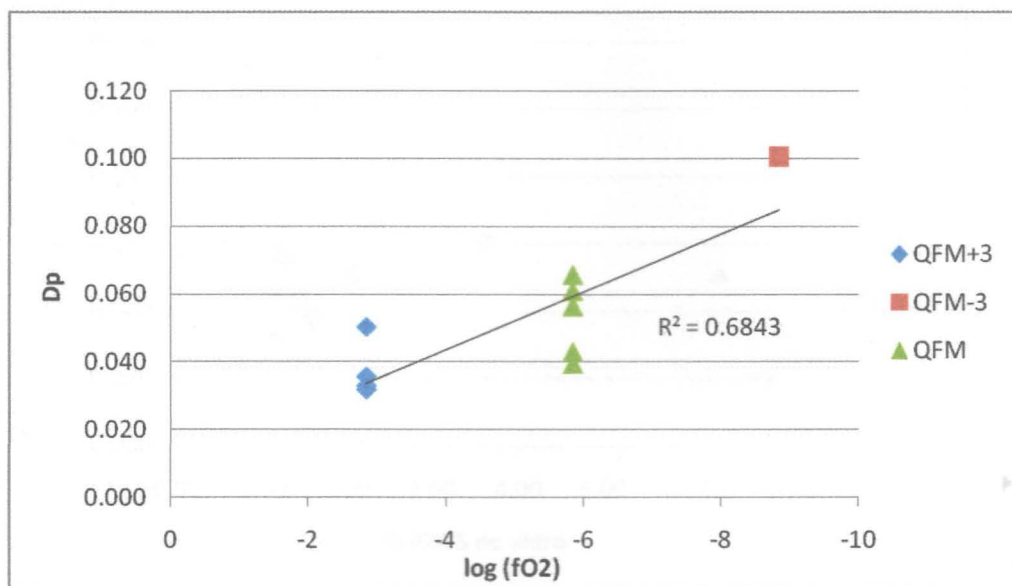


Figura 33: Diagrama mostrando a relação dos coeficientes de partição de P com a  $fO_2$ . Observar a crescente e boa correlação dos dados.

### 8.5. Efeito dos teores de $P_2O_5$ na partição do fósforo

Como a fugacidade de  $O_2$  mostrou-se importante na obtenção de coeficientes de partição de fósforo, a análise da influência dos teores de  $P_2O_5$  foi feita separadamente para cada experimento.

O experimento 7-(QFM-3) não participou dessa análise já que apenas para uma amostra o coeficiente de partição de fósforo foi obtido. Nos outros três experimentos é possível observar que há um sutil aumento nos  $D_p$  para maiores teores de  $P_2O_5$  nos vidros. Para os experimentos 8 e 9 (PC) e 5-(QFM+3), apesar de poucos dados, temos um leve crescimento. Já para o experimento 6-(QFM), há um aumento nos coeficientes de partição de fósforo até a amostra 4, e uma sutil queda para a amostra 5 (cf. figura 34).

Com o número baixo de experimentos realizados e analisados, apesar dos dados mostrarem um aumento dos coeficientes em função dos teores analisados, é difícil concluir se a partição do fósforo segue a Lei de Henry ou não.

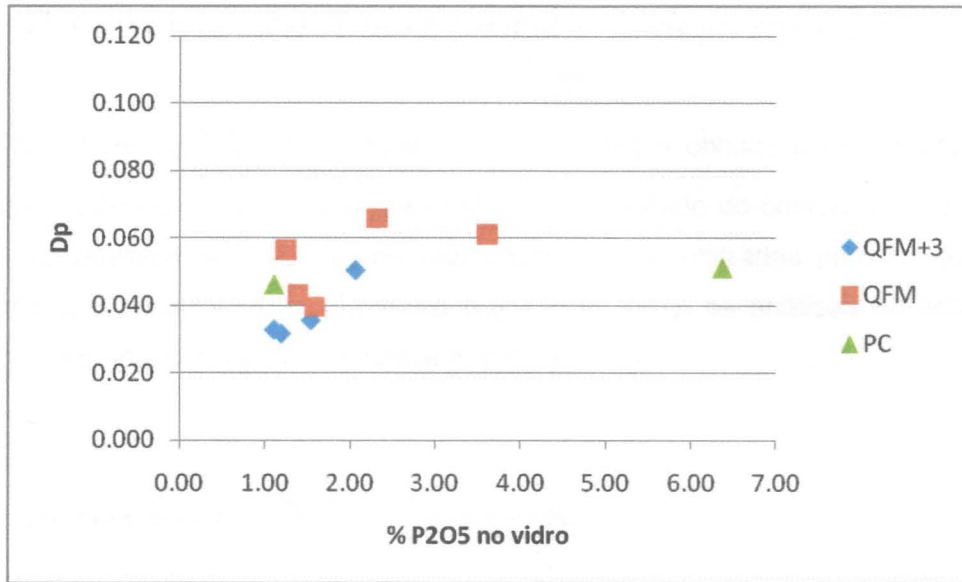


Figura 34: Diagrama mostrando como variam os coeficientes de partição de fósforo em função dos teores de P2O5 no vidro.

### 8.6. Alcance do equilíbrio

Apesar dos experimentos acontecerem em períodos relativamente curtos de tempo (em especial os que ocorreram sob 1 atm), os perfis de análise mostraram que houve tempo para que ocorresse a difusão do fósforo para a olivina, com aparente situação de equilíbrio químico, devido a homogeneidade do vidro e principalmente da olivina, indo de maneira contrário com o que Milman-Barris et al, (2008) concluíram em seu trabalho, alegando que a difusão do elemento se dá de maneira bastante lenta, e comumente apresenta intenso zoneamento de fósforo dentro dos cristais de olivina.

Outro padrão utilizado para avaliar o equilíbrio químico dos pares cristal-vidro, foi o  $K_{D_{Fe-Mg}}^{Ol-Liq}$  entre olivina e vidro (Roeder, 1970) expresso por:

$$K_D = \frac{X_{FeO}^{ol} X_{MgO}^{liq}}{X_{FeO}^{liq} X_{MgO}^{ol}} \quad [7]$$

Segundo Roeder (1970),  $K_{D_{Fe-Mg}}^{Ol-Liq}$  entre olivina e líquido, na ordem de 0,3 representa situação de equilíbrio. Os valores de  $X_{FeO}^{liq}$  foram corrigidos, devido ao  $Fe^{+3}$  nas amostras em função da fugacidade de oxigênio, segundo a equação (O'Neill et al., submetido):



$$\log (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.25\Delta\text{QFM} - 1.35 + 0.023 [\text{CaO}] + 0.034 [\text{Na}_2\text{O}] + 0.051 [\text{K}_2\text{O}] - 0.019 [\text{P}_2\text{O}_5] \quad [8]$$

Os valores  $K_{D_{\text{Fe-Mg}}}^{\text{Ol-Liq}}$  entre olivina e líquido, foram obtidos para valores médios de pares olivina (núcleo ou borda)–vidro (na interface ou afastado do cristal) de cada perfil de análise. Para as análises pontuais, pares olivina-vidro foram utilizados para o cálculo. A tabela 13 mostra que considerando o intervalo  $0,3 \pm 0,2$ , todas as análises apresentam situação de equilíbrio químico, com valores bastante próximos a 0,3.

Tabela 13: Média de  $K_{D_{\text{Fe-Mg}}}^{\text{Ol-Liq}}$  entre olivina e vidro.

Experimento	Amostra	$K_D(\text{Fe-Mg, ol-liq})$
8	B2	0.292
9	B5	0.352
5	B1	0.221
5	B2	0.210
5	B3	0.223
5	B4	0.238
7	B5	0.328
6	B1	0.283
6	B2	0.285
6	B3	0.289
6	B4	0.287
6	B5	0.307

## 9. CONCLUSÕES

Os valores de coeficientes de partição obtidos nesse trabalho, apesar de seu caráter preliminar, devendo-se confirmar por análises LA-ICP-MS se mostraram de acordo com parte da literatura, principalmente para dados obtidos experimentalmente. As condições escolhidas para os experimentos se mostraram bastante adequadas para o intuito do estudo. Apesar do relativo baixo número de experimentos realizados, esses muitas vezes foram suficientes para concluir preliminarmente relações da partição do fósforo com as condições experimentais, caso da  $f\text{O}_2$ . Entretanto, os efeitos da pressão na partição do fósforo não foram devidamente

respondidos devido à falta de experimentos em pressões altas no aparato pistão-cilindro. Os dados também não foram muito esclarecedores sobre qual o mecanismo mais importante de entrada do fósforo na estrutura das olivinas. Dados de elementos traços poderiam dar melhores indícios desse mecanismo.

Em relação aos métodos experimentais, parte deles se mostrou adequado para o escopo do projeto. Porém outra parte não correspondeu às expectativas, principalmente nos experimentos em condições redutoras (QFM-3). O Re, apesar de ser um metal bastante inerte e com alto ponto de fusão, possui propriedades mecânicas bastante inadequadas para o arranjo *wire-loop* (Presnall e Brenner, 1974), por se tratar de um metal bastante frágil (quebradiço) quando manuseado, e aparentemente, não reage bem às condições experimentais apresentadas, fragmentando-se. A causa da perda da amostra do experimento 5-(QFM+3) que estourou, segue como inconclusiva, podendo estar associada à formação de bolhas internas que, quando em contato com água em temperatura ambiente, se romperam.

Para esse estudo, um controle do FeO nas amostras não se mostrou ser de essencial importância. Entretanto, muitas vezes em estudos experimentais, tal controle é indispensável. O arranjo *wire-loop* com fios de Pt saturados em Fe, pelos processos de *electroplating/annealing* são potenciais de obterem resultados ótimos em relação a perda de Fe. Já no caso do arranjo PC, apesar da cápsula se mostrar bastante selada, o que se verificou pela não perda de  $P_2O_5$  por volatilização, seu revestimento interno de grafita não se mostrou suficiente para impedir a ocorrência da perda de Fe para a cápsula de Pt. Para futuros experimentos, talvez com o processo de saturação da Pt em Fe, essas perdas sejam minimizadas.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agreel, S.O., Charnley, N.R., Chinner, G.G. (1998). Phosphoran olivine from Pine Canyon, Piute Co., Utah. *Mineralogical Magazine*, 62, 265-269.
- Albarede, F. (1995). *Introduction to geochemical modeling*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Berger D., and Schwartz, K. (1978). Zur Fremddiffusion in Platin. *Neue Huette*. 23. 210-212.
- Blundy, J.D., Wood, B.J. (1994). Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature*. 372. 452-454.
- Boesenberg, J.S., Hewins, R.H. (2010). An experimental investigation into the metastable formation of phosphoran olivine and pyroxene. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 74, 1923-1941.
- Boigelota, R., Graza, Y., Bourgela, C., Defoortb, F., Poiriera, J. (2014). The SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary system: New data concerning the temperature of liquidus and the volatilization of phosphorus. *Elsevier, Ceramics International*, 41, 2353-2360.
- Brice, J.C. (1975). Some thermodynamics aspects of the growth of strained crystals. *Journal of Crystal Growth*, 28, 249-253.
- Cruz, V.I., Carvalho, P.R., Vlach, S.R.F. Calibração/aferição de fornalha tubular vertical para experimentos em pressão atmosférica e altas temperaturas sob fugacidades de O<sub>2</sub> na vizinhança do buffer QFM. 48º Congresso Brasileiro de Geologia.
- Danyushevsky, L.V., Plechov, P. (2011). Petrolog3: Integrated software for modeling crystallization processes. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 12, Q07021.
- De Hoog, J.C.M., Gall, L., Cornell, D.H. (2009). Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Elsevier*, 270, 196-215.
- Evans, T.M., O'Neill, H.St.C., Tuff, J. (2008). The influence of melt composition on the partitioning of REEs, Y, Sc, Zr and Al between forsterite and melt in the system CMAS. *Elsevier*, 72, 5708-5721.
- Foley., S.F., Prelevic, D., Rehfeldt, T, Jacob, D.E. (2013). Minor and trace elements in olivines as probes into early igneous and mantle melting processes. *Elsevier*, 363, 181-191.

- Goldschmidt, V.M. (1937). The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journal of the Chemical Society*, 1937, 655-673.
- Gonzaga, R.G., Lowry, D., Jacob, D.E., LeRoex, A., Schulze, D., Menzies, M.A. (2009). Eclogites and garnet pyroxenites: Similarities and differences. *Elsevier*, 190, 235-247.
- Grant, T., Kohn, S. (2013). Phosphorous partitioning between olivine and melt: An experimental study in the system  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ . *American Mineralogist*, 98, 1860-1869.
- Gualda, G.A.R., Ghiorso, M.S., Lemons, R.V., Carley T.L. (2012). Rhyolite-MELTS: A modified calibration of MELTS optimized for silica-rich, fluid-bearing magmatic systems. *Journal of Petrology*, 53, 875-890.
- Grove, T. L. (1982). Use of FePt alloys to eliminate the iron loss problem in 1 atmosphere gas mixing experiments: Theoretical and practical considerations. *Contrib. Mineral Petrol*, 78, 298-304.
- Hall, A. (1996). *Igneous Petrology*. 2ª edição. Malaysia: Prentice Hall.
- Hawkins, J.W., Natland, J.H. (1974). Nephelinites and Basanites of the Samoan Linear Volcanic Chain: Their Possible Tectonic Significance. *Earth and Planetary Science Letters*, 24, 427-439.
- Holloway, J.R., Wood, B.J. (1988). *Simulating the Earth – Experimental Geochemistry*. Boston: Unwin Hyman.
- Johannes, W., Bode, B. (1978). Loss of Iron to the Pt-Container in Melting Experiments with Basalts and a Method to Reduce it. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 67, 221-225.
- Klein, C., Dutrow, B. (2012). *Manual de Ciência dos Minerais*. 23ª edição. Porto Alegre: Bookman.
- Koritnig, S. (1965). Geochemistry of phosphorus. The replacement of  $\text{Si}^{4+}$  by  $\text{P}^{5+}$  in rock-forming silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29, 361-371.
- Kress, V.C., Ghiorso, M.S., Lastuka, C. (2004). Microsoft EXCEL spreadsheet-based program for calculating equilibrium gas speciation in the C-O-H-S-Cl-F system. *Computers & Geosciences*, 30, 211-214.
- Li, C., Ripley, E.M., Tao, Y., Mathez, E.A. (2008). Cr-spinel/olivine and Cr-spinel/liquid nickel partition coefficients from natural samples. *Elsevier*, 72, 1678-1684.



- Mallmann, G., Fonseca, R.O.C., Silva, A.B. (2014). An experimental study of the partitioning of trace elements between rutile and silicate melt as a function of oxygen fugacity. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 86(4), 1609-1629.
- Mallmann, G., O'Neill, H.St.C. (2013). Calibration of an Empirical Thermometer and Oxybarometer based on the Partitioning of Sc, Y and V between Olivine and Silicate Melt. *Journal of Petrology*, 5, 933-949.
- Mallmann, G., O'Neill, H.St.C., Klemme, S. (2009). Heterogeneous distribution of phosphorus in olivine from otherwise well-equilibrated spinel peridotite xenoliths and its implications for the mantle geochemistry of lithium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 158, 485-504.
- McCanta, M.C., Beckett, J.R., Stolper, E.M. (2008). Zonation of phosphorus in olivine: Dynamic crystallization experiments and a study of chondrule olivine in unequilibrated ordinary chondrites. 39<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference, Lunar and Planetary Science XXXIX, March 10-14, League City, Texas, LPI Contribution No. 139, p.1807.
- Milman-Barris, M.S., Beckett, J.R., Baker, M.B., Hofmann, A.E., Morgan, Z., Crowley, M.R., Vielzeuf, D., Stolper, E. (2008). Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 155, 739-765.
- O'Neill, H.St.C., Mallmann, G. (2007). The P/Nd ratio of basalt as an indicator of pyroxenite in its source. *Goldschmidt Conference Abstracts*, 741.
- O'Neill, H.St.C., Berry, A.J., Mallmann, G. (submitted). The redox evolution of ocean floor basalts.
- Onuma, N., Higuchi, H., Wakita, H., Nagasawa, H. (1968). Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth and Planetary Science Letters*, 5, 47-51.
- Presnall, D. C. and N. L. Brenner (1974). A method for studying iron silicate liquids under reducing conditions with negligible iron loss. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1785-1788.
- Railsback, B. (2008). *Earth scientist's Periodic Table*.
- Revised Thermocouple Reference Tables. NIST Reference Tables, Monograph 175, revised to ITS-90. Thermocouple Type B (Pt94Rh06 vs Pt70Rh30).
- Roeder, P.L., Emslie, R.F. (1970). Olivine-Liquid Equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 29, 275-289.

Salazar, A.F., Torres, J.S., Vlach, S.R.F. (2016). Calibração de pistão-cilindro tipo Bristol 'end-loaded' para baixas pressões (ca. 200 – 500 MPa). 48° Congresso Brasileiro de Geologia.

Spandler, C., O'Neill, H.St.C., Kamenetsky, V.S. (2007). Survival times of anomalous melt inclusions from element diffusion in olivine and chromite. *Nature*. 447. 303-306.

Spandler, C., O'Neill, H.St.C. (2009). Diffusion and partition coefficients of minor and trace elements in San Carlos olivine at 1300°C with some geochemical implications. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 159, 791-818.

Suzuki, T., Hirata, T., Yokoyama, T.D., Imai, T., Takahashi, E. (2012). Pressure effect on element partitioning between minerals and silicate melt: Melting experiments on basalt up to 20GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 208-209, 59-73.

Thomazini Neto, W. (2005). Preparação e caracterização estrutural de vidros fosfato dopados com érbio. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.

Tropper, P., Recheis, A., Konzett, J. (2004). Pyrometamorphic formation of phosphorus-rich olivines in partially molten metapelitic gneisses from a prehistoric sacrificial burning site (Otz Valley, Tyrol, Austria). *European Journal of Mineralogy*, 16, 631-640.

Witt-Eickschen, G., O'Neill, H.St.C. (2005). The effect of temperature on the equilibrium distribution of trace elements between clinopyroxene, orthopyroxene, olivine and spinel in upper mantle peridotite. *Elsevier*, 221, 65-101.

Wood, B.J., Blundy, J.D. (2014). Trace Element Partitioning: The influences of Ionic Radius, Cation Charge, Pressure, and Temperature. *Elsevier*, 421-448.

Zhang, G., Zong, C., Yin, X., Li, H. (2012). Geochemical constraints on a mixed pyroxenite-peridotite source for East Pacific Rise basalts. *Elsevier*, 176-187.

# ANEXO I

Perfis de análise para mg# e  $P_2O_5$

