

TF - 2014

Universidade de São Paulo

Instituto de Geociências

**SÍNTESE DE MINERAIS DE TITÂNIO E ESTUDOS DE PARTIÇÃO ELEMENTAL
ENTRE RUTILO E FUSÕES SILICÁTICAS SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA E
CONDIÇÕES VARIADAS DE fO_2**

Monografia de Trabalho de Formatura

(TF - 14/28)

Aluno: Pedro Geraldi Angelini

Orientador: Prof. Dr. Silvio Roberto Farias Vlach

São Paulo

2014

TF
A582
PG.s

TF - 2014

Universidade de São Paulo

Instituto de Geociências

SÍNTESE DE MINERAIS DE TITÂNIO E ESTUDOS DE PARTIÇÃO ELEMENTAL ENTRE
RUTILO E FUSÕES SILICÁTICAS SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA E CONDIÇÕES
VARIADAS DE fO_2

(TF - 14/28)

Monografia de Trabalho de Formatura



Aluno: Pedro Geraldi Angelini

Orientador: Prof. Dr. Silvio Roberto Farias Vlach

Departamento de Mineralogia e Geotectônica (GMG)

São Paulo

2014

DEDALUS - Acervo - IGC



30900032382

A 582
PG. 2

1954

União Soviética

União Soviética

SÍNTESE DE MINERAIS DE TIÂNPO E ESTADOS DE NÍVEL DO NÍVEL DE
RUILO E FUSÕES SELECIONADAS COM FUSÃO ATROFICADA E CONDUZIDA

AVANÇADA DE 10

(17-1954)

União Soviética



União Soviética

União Soviética

União Soviética

União Soviética

União Soviética

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu pai e à minha mãe que são as pessoas mais importantes da minha vida. Faltam palavras para vocês. Muito obrigado.

Bruno, Vô, tio Binho, Edi, Ana Zélia, tia Livia, Mariangela, Zé, Léo, Lucas e Fernando, obrigado por todos os momentos, as viagens, as histórias, os aprendizados e o carinho. Vocês são simplesmente especiais.

Gostaria de agradecer ao meu orientador e amigo Silvio Vlach por todo o apoio, paciência e compreensão ao longo deste ano. Todos os professores, desde o primário até o ensino superior, nos marcam de algum jeito e deixam um pouco de si mesmos conosco. Além do meu conhecimento, também devo muito do meu caráter a todos vocês.

Ao longo de toda a graduação, a Cidade Universitária sempre propiciou um ambiente favorável à ciência, aos estudos, aos esportes e à integração humana. Sei que saio daqui uma pessoa melhor que entrei e devo parte disso à estrutura fornecida pela USP. Agradeço a todos funcionários da universidade, especialmente do Instituto de Geociências. Vale lembrar do Marcos, Leandro e Sandra que me ajudaram tanto nesta reta final com as análises químicas realizadas no IGc.

Meus grandes amigos(as) de infância do prédio, do Ofélia, e todos grandes amigos que conheci depois. Obrigado.

Um agradecimento especial para todos jogadores, torcedores(as) e agregados(as) do Santandréia Futebol de Regatas. Vocês não são apenas um time de amigos da geologia, são meus irmãos. Obrigado pelas infinitas risadas e momentos inesquecíveis juntos. A república Astenosfera, Cambury e o areião são lugares sagrados que sempre honraremos.

Enfim, é claro que gostaria de agradecer a toda turma 52 da Geologia USP. Foram 5 anos de muita convivência, amizade e lembranças que vão ficar pra sempre. Somos uma turma privilegiada e sabemos disso.

ÍNDICE

	Página
2 – RESUMO	3
3 - ABSTRACT	3
4 – INTRODUÇÃO	4
4.1 - Petrologia Experimental – Definição, Histórico, Conceitos e Limitações	4
4.2 - Relevância de Minerais Titaníferos na Petrologia Ígnea	6
5 – OBJETIVOS	7
6 – TRABALHOS PRÉVIOS	7
6.1 - Levantamento Bibliográfico	7
6.2 – Estrutura e Quimismo de Rutilo	9
6.3 – Estrutura e Quimismo de Perovskita	10
7 – MATERIAIS E MÉTODOS	11
7.1 – Materiais Iniciais	11
7.2 – Experimentos Sob Pressão Atmosférica (1 bar)	13
7.2.1 – Experimento de fusão total e congelamento	16
7.2.2 – Experimentos de fusão, cristalização parcial e congelamento	17
7.3 – Métodos Analíticos	18
8 - RESULTADOS OBTIDOS	19
8.1 – Produtos Experimentais de T0	19
8.2 – Produtos Experimentais de T1, T2 e T3	22
8.3 – Dificuldades Surgidas e Alterações dos Objetivos Originais	29
9 – INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	30

9.1 – Mudanças nas Composições	30
9.2 - Partição de Elementos Traços	31
10 – CONCLUSÕES	32
11 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
ANEXOS	35

2 – ABSTRACT

Ugite (TiO₂) is a titanium mineral found in a wide variety of igneous, metamorphic and sedimentary rocks. The distribution of the trace elements among representative heavy mineral elements, especially HFSE (high field strength elements) Th, Zr, Hf, Nb, Ta, and Sn, is reported in this paper. The results of high-temperature melting experiments are presented in this paper. The geochemical behavior of the trace elements in the process of melting was investigated under high temperatures (2000 °C) and atmospheric pressure of water with varied oxygen fugacity (fO₂) between 10⁻¹² and 10⁻¹⁰ bar. The results show that the partition coefficients of the trace elements during melting are strongly dependent on the oxygen fugacity. The results suggest that the partition coefficients between the melt and the crystals are strongly dependent on the oxygen fugacity. The results suggest the importance of oxygen fugacity in the process of melting, such as Nb, Ta, Hf and Zr. The results suggest the importance of oxygen fugacity in the process of melting.

2 – RESUMO

Rutilo (TiO_2) é um mineral de titânio encontrado em uma ampla variedade de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Sua estrutura permite substituições no campo do titânio por diversos elementos químicos, principalmente HFSE (*high field strength elements*). Portanto, caso presente, sua fusão ou cristalização na rocha fonte ou no magma, respectivamente, implica a este uma importante função na evolução geoquímica da rocha/magma. No presente trabalho, foram realizados experimentos em condições de alta temperatura ($>1200^\circ\text{C}$) e pressão atmosférica (1 bar) sob fugacidades de oxigênio ($f\text{O}_2$) variáveis entre $\log f\text{O}_2$ de -8 e -5, com diferentes composições dosadas de maneira a favorecer a cristalização de rutilo, visando posteriormente obter o coeficiente de partição entre os elementos traços selecionados e os cristais. Os resultados obtidos confirmam a partição preferencial de elementos como Nb, Ta, V e Cr para o rutilo, assim como a rejeição dos elementos terras raras de sua estrutura.

Palavras-chave: rutilo, HFSE, coeficiente de partição, fugacidade de oxigênio, elementos traços, raio iônico.

3 – ABSTRACT

Rutile (TiO_2) is a titanium mineral found in a wide variety of igneous, metamorphic and sedimentary rocks. The titanium field in the rutile structure allows replacement by many chemical elements, especially HFSE (high field strength elements). Therefore, its presence in the source rock or magma during melting or cristalization implies an important role of this mineral in the geochemical evolution of the rock/magma. In the present work, experiments were conducted under high temperatures ($> 1200^\circ\text{C}$) and atmospheric pressure (1 bar) with varied oxygen fugacities ($f\text{O}_2$) from $\log f\text{O}_2$ between -8 and -5, with different compositions dosed in order to favor the crystallization of rutile and subsequently obtain the partition coefficient between the selected trace elements and the crystals. The results confirm the preferential partitioning of elements such as Nb, Ta, V and Cr to rutile, as well as the rejection of rare earth elements from its structure.

Key words: rutile, HFSE, partition coefficient, oxygen fugacity, trace elements, ionic radius.

4 - INTRODUÇÃO

4.1 - Petrologia Experimental – Definição, Histórico, Conceitos e Limitações

A seguinte introdução à petrologia experimental baseia-se em Edgar (1973).

A petrologia experimental é o ramo da geologia que lida com as relações físico-químicas de minerais e rochas, a partir de investigações realizadas em laboratórios com aparelhagem capaz de simular temperaturas e pressões comparáveis àquelas da formação de rochas ígneas e metamórficas, sendo, portanto, mais pertinente ao estudo destas classes de rochas. O principal preceito da petrologia experimental é reproduzir em laboratório as condições físico-químicas nas quais as rochas se formam na natureza, na maioria das vezes em locais inacessíveis ao ser humano, como no interior da crosta, ou manto.

James Hall é considerado o “pai da petrologia experimental”, pois foi o primeiro a utilizá-la para solucionar problemas geológicos. O embate entre netunistas e plutonistas durante boa parte do século XVIII motivou James Hall a fazer uma série de experimentos no começo do século XIX para corroborar a teoria plutonista de James Hutton, que propunha que rochas ígneas, como granitos e basaltos, se formavam a partir do resfriamento gradual de líquidos super quentes (magmas). A partir da fusão total de 15 amostras de basaltos naturais, seguida por lento resfriamento, a mineralogia e as texturas geradas foram muito similares às das rochas originais. Outro clássico experimento de James Hall foi a conversão de calcário em mármore utilizando altas temperaturas e pressões.

Durante o século XIX, a revolução industrial propiciou um grande avanço tecnológico em todas as áreas das ciências. O impulso tecnológico possibilitou experimentos mais precisos, sob condições mais extremas de temperatura e pressão, além de técnicas analíticas mais acuradas. Após os estudos pioneiros de James Hall, as investigações experimentais se desenvolveram rapidamente na Europa, e antes do final do século XIX, um grande número de minerais já havia sido sintetizado. O aprimoramento da físico-química, assim como a vinculação da química analítica com a petrologia no fim do século XIX e começo do século XX foram os pilares para o ulterior progresso da petrologia experimental.

A fundação do laboratório de geofísica do Instituto Carnegie, em Washington, 1907, foi talvez o marco mais importante na história da petrologia experimental, tirando o foco da Europa e trazendo-o para a América do Norte. O laboratório que contava com ótima infraestrutura e recursos financeiros abundantes atraiu cientistas brilhantes das áreas da física, química, microscopia e petrologia, entre eles, Norman L. Bowen. Com meticolosas observações de

campo, atreladas a estudos experimentais, Bowen formulou a série de cristalização idealizada das rochas ígneas, conhecida até hoje como a “série de Bowen”, que explica parcialmente a enorme variação de composições das rochas ígneas. Além disso, o respectivo cientista expôs, pela primeira vez, a clara distinção entre fusão congruente e incongruente, e publicou o clássico livro *The evolution of the igneous rocks* (1928). Após o fim da segunda guerra mundial, laboratórios de petrologia experimental começaram a se espalhar pelas universidades norte americanas e europeias, divulgando a ciência para alunos de graduação e pós graduação. Ao longo de todo o século XX, até hoje, a tecnologia e o grau de sofisticação dos experimentos aumentaram consideravelmente.

Assim como toda ciência, alguns pressupostos devem ser considerados na aplicação da petrologia experimental. Primeiramente, assume-se que a mineralogia das rochas encontradas em superfície preserva o sistema químico original do momento de sua formação sob altas temperaturas e pressões; e segundo, que idealmente, a rocha em consideração deve ter se formado, pelo menos localmente, sob condições de equilíbrio físico e químico. Rochas naturais muitas vezes não seguem estes pressupostos. Metassomatismo, alteração hidrotermal, metamorfismo e intemperismo, por exemplo, são processos recorrentes que podem potencialmente alterar o sistema químico original das rochas. Ademais, evidências de desequilíbrio químico, como feldspatos e outros minerais zonados, bordas de minerais corroídos e texturas de reação são abundantes em rochas naturais, tornando na maioria das vezes, idealizadas as situações em que esses pressupostos são realmente seguidos na natureza.

Há pelo menos três limitações inerentes à petrologia experimental. A simplicidade dos sistemas artificiais em comparação aos sistemas naturais, o critério de equilíbrio, o tamanho da amostra e o tempo para equilíbrio e reação.

Sistemas utilizados em laboratórios são muito mais simples do que os sistemas naturais por vários motivos; não é possível controlar as diversas variáveis físico-químicas possíveis na natureza durante um experimento em um laboratório devido às limitações tecnológicas, além disso, sistemas artificiais são bastante simplificados, uma vez que normalmente são dosados apenas com elementos maiores de interesse, pois são baseados na regra das fases e apenas sistemas com quatro variáveis ou menos podem ser representados em gráficos, a menos que uma variável seja mantida constante. Além disso, não se têm total controle sobre elementos voláteis como água, CO₂, sódio e flúor, e também de elementos como ferro e magnésio que potencialmente interagem com cápsulas de platina.

O critério de equilíbrio baseia-se em princípios termodinâmicos. Valores de entropia, energia livre de Gibbs e outras variáveis termodinâmicas são bem conhecidos para minerais em temperatura ambiente e pressão atmosférica, porém, não tão bem conhecidos sob condições de altas temperaturas e pressões.

O tamanho da amostra e o tempo disponível para reação utilizados na petrologia experimental implicam uma grande limitação, vista a enorme diferença destas duas variáveis em relação às condições encontradas na natureza. Enquanto na natureza, valores da ordem de milhares de toneladas de magma se resfriam durante milhares a milhões de anos, na petrologia experimental, amostras de poucos gramas se resfriam durante alguns dias, excepcionalmente, quando muito, durante poucos meses.

Tendo em mente as limitações e os pressupostos citados acima, a petrologia experimental se torna uma ferramenta valiosa para o estudo de problemas geológicos, não necessariamente resolvendo-os e gerando resultados definitivos e incontestáveis, mas sim, fornecendo mais evidências que em conjunto com outras observações (de campo, petrográfica, matemática, etc) podem nos guiar para a resolução de problemas geológicos.

4.2 – Relevância de Minerais Titaníferos na Petrologia Ígnea

A petrologia ígnea tem como principal objetivo entender a gênese e a evolução das rochas ígneas ao longo do tempo geológico. Minerais com composições sensíveis a mudanças físico químicas são importantes indicadores de condições magmáticas no momento de sua cristalização, principalmente no caso de alojarem elementos traços em sítios específicos, uma vez que a quantidade e a proporção destes elementos são muito mais sensíveis a estas mudanças em relação aos elementos maiores e menores, e, portanto, tornam-se um importante meio no estudo das rochas ígneas (Rollinson, 1993).

Apesar de comumente ocorrerem em pequenos volumes em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, minerais titaníferos como rutilo, titanita e perovskita particionam quantidades consideráveis de elementos traços, como elementos terras raras (ETR), elementos de alto potencial de ionização (High Field Strength Elements, HFSE's), elementos litófilos de grande raio iônico (Large Ion Lithophile Elements, LILE's), elementos radioativos, flúor, cloro, entre outros (Deer et al., 1982). Esta característica implica a estes minerais uma importante função na evolução geoquímica da rocha, influenciando diretamente na distribuição dos elementos traços. Em processos de fusão parcial de uma rocha, na qual estão retidos na fonte,

sua fusão, ou não, traz implicações diretas para a distribuição de elementos traços no líquido produzido; da mesma maneira que durante o processo de cristalização de um magma, a distribuição destes elementos tanto no líquido quanto na fase sólida também é fortemente influenciada pela cristalização destes.

Acredita-se que o rutilo é uma fase presente em eclogitos formados por metamorfismo de litosfera oceânica em processo de subducção. A sua presença em rochas residuais de fusão parcial neste contexto, explica parcialmente as anomalias negativas de elementos HFSE's de magmas gerados neste ambiente, uma vez que estes elementos particionam-se preferencialmente para este mineral (Stalder et al., 1998., Tiepolo et., 2000)

Investigar o comportamento de minerais titaníferos e sua influência na distribuição de elementos traços entre fases líquidas e sólidas sob diversas condições físico-químicas, torna-se uma tarefa relevante que nos ajuda a entender os processos petrológicos que operam na Terra.

5 – OBJETIVOS

Sintetizar rutilos a partir de diferentes composições sob pressão atmosférica e condições variadas de fO_2 , para posteriormente realizar análises químicas nas fases cristalinas e vítreas dos produtos obtidos e calcular os coeficientes de partição dos diversos elementos traços selecionados. A influência da fugacidade de oxigênio na partição de elementos traços entre rutilo e vidros (representando magmas ou "líquidos") é o principal escopo deste trabalho.

6 – TRABALHOS PRÉVIOS

6.1 – Levantamento Bibliográfico

Ribbe (1980) e Deer et al (1982) compilam e resumem os principais aspectos de rutilo e perovskita naturais e sintéticos, discorrendo sobre sua estrutura, cristalochimica, mecanismos de substituições, propriedades físicas e ocorrência geológica.

Dentre a bibliografia prévia que trata dos controles na incorporação de elementos químicos em sítios cristalográficos específicos de minerais, está o trabalho de Onuma et al (1968), na qual foram determinados coeficientes de partição entre dois tipos de piroxênios (augita e bronzita) que ocorriam como fenocristais, e sua rocha vítrea hospedeira, um olivina basalto alcalino. Com os coeficientes de partição obtidos, Onuma et al (1968) construíram o

diagrama de coeficiente de partição vs. raio iônico, com curvas desenhadas para elementos com a mesma valência, que ficou reconhecido na literatura como "diagramas de Onuma".

Utilizando destes diagramas, Blundy & Wood (1994) elaboraram o conceito do "Lattice Strain Model", que prediz que o principal controle no coeficiente de partição entre o cristal e o líquido, é a estrutura dos sítios catiônicos de um cristal. Para isso, foram analisados os coeficientes de partição de 15 elementos químicos entre minerais silicáticos e seus respectivos líquidos, e concluiu-se que o comportamento na distribuição de cátions isovalentes é condicionado por seu raio, pela elasticidade do sítio atômico específico do respectivo mineral e pela temperatura.

Entre artigos que discorrem sobre os controles e padrões de distribuição de elementos traços em minerais de uma maneira geral, inclusive titanita, estão os de Jensen (1973), Matsui et al (1977), Philpotts (1978) e Mysen (2004).

O trabalho de Prowatke & Klemme de 2005 sobre partição de elementos traços entre titanitas e líquidos silicáticos, é uma importante referência bibliográfica deste trabalho de formatura, pois são os que mais se aproximam ao tema proposto.

No trabalho de 2005, os autores estudaram o efeito da composição do líquido no coeficiente de partição de elementos traços entre titanita e líquido silicático. A partir de uma série de nove amostras iniciais compostas por SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , CaO , K_2O e TiO_2 com diferentes índices de saturação em alumina [$\text{ASI} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$, em moles] e grau de polimerização, e com quantidades praticamente constantes de SiO_2 , CaO e K_2O , foram adicionados 18 elementos traços em quantidades semelhantes às nove amostras. As amostras foram levadas a fornos verticais sob pressão atmosférica, fundidas a uma temperatura inicial de 1350°C e resfriadas a uma taxa de $2^\circ\text{C}/\text{hora}$ até 1150°C , sendo então "congeladas" rapidamente em água, formando uma matriz vítrea. Com exceção de apenas uma amostra, cristalizaram-se apenas cristais eudrais de titanita, com tamanho máximo de $400 \times 250 \mu\text{m}$, sendo observado que quanto maior o ASI, menor o tamanho dos cristais obtidos. Elementos maiores, menores e traços das titanitas e de seus respectivos líquidos (vidros) matriciais foram então analisados quantitativamente. Constatou-se que a composição dos líquidos influencia diretamente no coeficiente de partição principalmente de ETR, tório, nióbio e tântalo em até ordens de magnitude de diferença, enquanto elementos como zircônio, háfnio e urânio mostram-se indiferentes. É interessante observar que o aumento dos coeficientes de partição com o aumento do índice ASI pôde ser correlacionado à substituição acoplada de ETR por alumínio nos sítios octaédricos de titanitas.

A referência mais importante deste trabalho de formatura é a de Silva (2013) sobre partição de elementos traços entre rutilos já que investiga uma série de cristais de rutilos sintetizados em diferentes composições e fugacidades de oxigênio, obtendo posteriormente os coeficientes de partição dos elementos traços entre rutilos e vidros e interpretando-os.

6.2 - Estrutura e Quimismo de Rutilo

Rutilo é um óxido de titânio de fórmula TiO_2 , simetria tetragonal e grupo espacial $P4_2/mnm$, com constantes de cela unitária $a=4.593 \text{ \AA}$ e $c=2.959 \text{ \AA}$ (Deer et al., 1992).

A estrutura do rutilo baseia-se em octaedros levemente distorcidos coordenados pelo titânio, com seis ânions de oxigênio em seus vértices (figura 1). Os octaedros de Ti se repetem ao longo do eixo C, compartilhando duas de suas arestas com outros dois octaedros similares posicionados acima e abaixo. As cadeias octaédricas se repetem paralelamente umas às outras, porém, sempre deslocadas entre si, compartilhando apenas os oxigênios de seus vértices. Cada oxigênio possui um número de coordenação três.

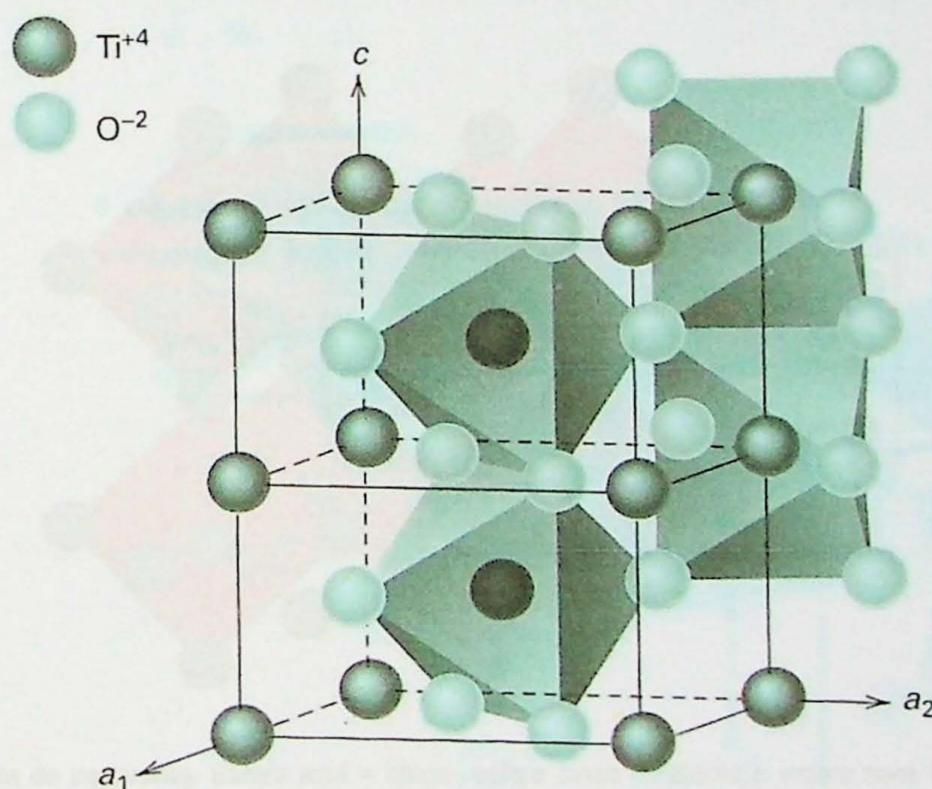


Figura 1 – Estrutura do rutilo. Imagem retirada de Klein & Dutrow (2008).

Embora normalmente ocorra em sua forma quase pura (TiO_2), alguns rutilos contém quantidades significativas de ferro férrico e ferroso, além de Nb e Ta (Deer et al., 1992). A similaridade do raio iônico entre Ti^{4+} e $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ explica a incorporação destes cátions na estrutura do rutilo, com a carga eletrostática podendo ser compensada por vacâncias na estrutura ou substituição do Ti^{4+} por Fe^{2+} , por exemplo. Outros elementos que podem ser incorporados na estrutura do rutilo com menor recorrência são Ta, Sn, Cr, V e Al.

6.3 – Estrutura e Quimismo de Perovskita

Perovskita é um óxido de cálcio e titânio de fórmula mínima CaTiO_3 . Sua simetria pertence ao sistema ortorrômbico e seu grupo espacial é $Pcnm$, com constantes de cela unitária $a= 5.367 \text{ \AA}$, $b= 7.644 \text{ \AA}$, $c= 5.444 \text{ \AA}$ (Deer et al., 1992). Composição ideal: $\text{CaO} = 41.25\%$, $\text{TiO}_2 = 58.75\%$.

A estrutura da perovskita é extremamente densa, e condiz com uma fase de origem tipicamente mantélica. Octaedros coordenados pelo Ti compartilham todos os oxigênios de seus vértices com outros octaedros semelhantes. Vacâncias são geradas no interior dessa estrutura, que são preenchidas pelo cálcio, então cercado por 12 oxigênios (figura 2).

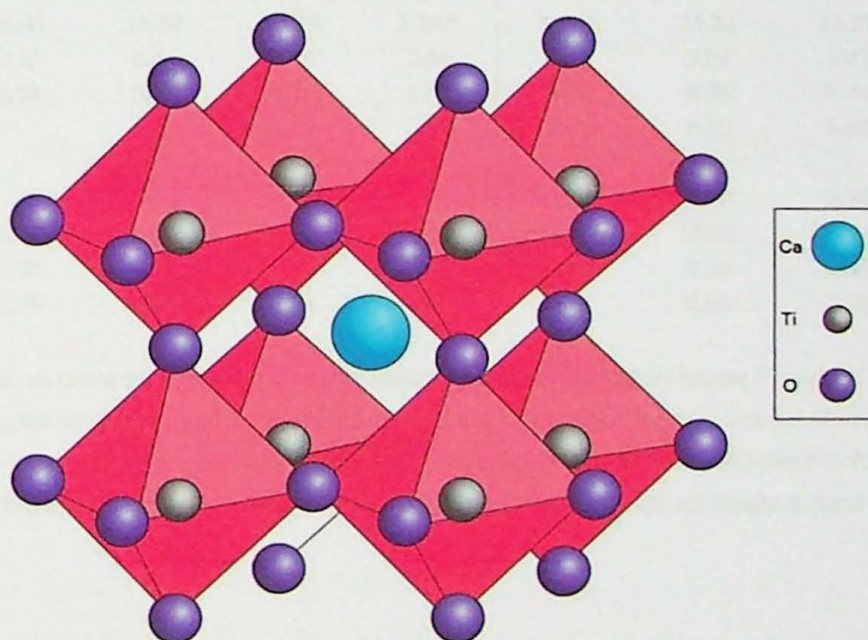


Figura 2 – Estrutura da perovskita. Esfera azul = cálcio, esfera cinza = titânio e esfera roxa = oxigênio. Imagem retirada de <http://www.nature.com/nphoton/journal/v8/n7/full/nphoton.2014.134.html>

É comum a substituição do cálcio por elementos terras raras, principalmente Nb e Ta e metais alcalinos, principalmente sódio. Ferro ferroso também pode ser importante no sítio ocupado pelo cálcio (Deer et al., 1992).

7 - MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 - Materiais Iniciais

Inicialmente, foram consideradas quatro composições a partir dos trabalhos experimentais de Prowatke & Klemme (2005), referidas como ASI-240, ASI-260, ASI-300 e DAC. Posteriormente, composições similares foram sintetizadas, porém com a adição de óxidos de ferro e magnésio, sendo referidas como ASI-240f, ASI-260f, ASI-300f e DACf, respectivamente. Ambas as composições preparadas são apresentadas na tabela 1.

A soma da porcentagem do peso dos óxidos fecha em 99.60% pois cada amostra foi dopada com um mesmo coquetel de elementos traços que perfaz 0.40% da massa total. Os elementos traços utilizados e suas respectivas quantidades são apresentados na tabela 2.

	ASI-240	ASI-260	ASI-300	DAC	ASI240 f	ASI260 f	ASI300 f	DAC f
SiO ₂	49.48	48.85	47.75	59.13	46.15	45.56	44.54	55.15
TiO ₂	18.23	18.12	17.72	13.29	17.00	16.90	16.53	12.40
Al ₂ O ₃	9.42	12.1	17.25	12.14	8.79	11.29	16.09	11.32
CaO	14.43	14.28	13.93	10.46	13.46	13.32	12.99	9.76
Na ₂ O	7.2	5.44	2.16	2.95	6.72	5.07	2.01	2.75
K ₂ O	0.84	0.81	0.79	1.63	0.78	0.76	0.74	1.52
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	6.00	6.00	6.00	6.00
FeO	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	0.70	0.70	0.70	0.70
Total	99.6	99.6	99.6	99.6	99.60	99.60	99.60	99.60
IAS	0.24	0.34	0.58	0.48	0.24	0.34	0.58	0.48
I _{Agp}	1.35	0.81	0.25	0.54	1.35	0.81	0.25	0.54

Tabela 2- À esquerda, as composições químicas das quatro amostras reproduzidas de Prowatke & Klemme (2005). A direita, composições similares, porém com adição de ferro e magnésio. IAS= Índice de Alumina Saturação e corresponde à razão molar entre alumínio e o somatório dos álcalis, ASI = Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O). I_{Agp} é o Índice Apgaítico e corresponde à razão (Na₂O+K₂O)/Al₂O₃. Todo o ferro fornecido na tabela é ferro férrico (Fe₂O₃).

Elemento	Componente	ppm	Aliquota (g)	Elemento	Componente	ppm	Aliquota (g)
La	La ₂ O ₃	100	0.00059	Cr	Cr ₂ O ₃	150	0.00110
Ce	Ce ₂ O ₃	100	0.00061	Zn	ZnO	100	0.00062
Nd	Nd ₂ O ₃	100	0.00058	Ga	Ga ₂ O ₃	100	0.00067
Sm	Sm ₂ O ₃	100	0.00058	Sr	SrO	400	0.00483
Eu	Eu ₂ O ₃	100	0.00058	Y	Y ₂ O ₃	100	0.00063
Gd	Gd ₂ O ₃	100	0.00058	Zr	ZrO ₂	200	0.00135
Dy	Dy ₂ O ₃	100	0.00057	Nb	Nb ₂ O ₅	150	0.00107
Er	Er ₂ O ₃	100	0.00057	Ta	Ta ₂ O ₅	100	0.00231
Yb	Yb ₂ O ₃	100	0.00057	Ba	BaO	300	0.00216
Lu	Lu ₂ O ₃	100	0.00057	Hf	HfO ₂	100	0.00059
Sc	Sc ₂ O ₃	200	0.00153	Pb	PbO	100	0.00054
V	V ₂ O ₅	150	0.00134	Th	ThO ₂	100	0.00057
				U	UO ₂	100	0.00085

Tabela 3 - Elementos traços e suas respectivas quantidades (em ppm de elemento) utilizadas na confecção do coquetel.

As composições foram preparadas sinteticamente a partir de mistura e moagem em almofariz de ágata de quantidades adequadas de óxidos, carbonatos e haletos ultrapuros na forma de "pó" para elementos maiores e elementos traços selecionados, cuidadosamente pesados em balança analítica, com precisão na quarta casa decimal.

Colocadas em cadinhos de platina, as amostras foram levadas a uma mufla e aquecidas gradualmente até temperaturas próximas de 1250°C no processo de sinterização. Foram programados diversos *steps* de temperatura, mantendo-se cada *step* com temperatura constante por um intervalo de 2 h. Os intervalos de temperatura selecionados foram 500, 700, 900, 1000 e 1250°C e ao final do processo os cadinhos foram resfriados rapidamente em água destilada. Este procedimento foi adotado para facilitar a decomposição progressiva e transformação em óxidos dos haletos, compostos com (NH₄), Na₂CO₃ e finalmente CaCO₃. Os produtos obtidos mostraram-se como um agregado relativamente homogêneo e muito coeso, observando-se em todos os casos alguma fusão parcial, com zonas de aspecto vítreo sob a lupa e novamente homogeneizadas e moídas. Para minimizar problemas de representatividade e homogeneidade, foram preparadas alíquotas com pelo menos 5 g de cada amostra.

O material sinterizado foi cominuído preliminarmente em cuba e pistilo de aço XXX e, em seguida, moído em moinho de bolas de ágata no Laboratório de Preparação de Amostras por cerca de 20 minutos. O pó obtido foi novamente moído e homogeneizado manualmente em almofariz de ágata do laboratório. Os produtos finais obtidos foram acondicionados em sacos plásticos e devidamente identificados.

Em seguida foi preparado um gel de óxido de polietileno hidratado (-CH₂=CH₂O-), misturando óxido de polietileno em pó com H₂O destilada, em proporções aproximadas de 2/3:1/3. Alíquotas de pó das amostras foram progressivamente adicionadas a alíquotas deste

gel, inicialmente em proporção 1:1, e bem misturadas em *savilex*. Quantidades de pó foram sendo adicionadas até que as misturas apresentassem uma consistência similar a pouco mais rígidas que a das pastas de dente comuns. As misturas obtidas foram acondicionadas em frascos de vidro devidamente identificados.

7.2 – Experimentos sob pressão atmosférica (1 bar)

A fornalha disponível no laboratório (foto 1) de Petrologia e Geoquímica Experimentais da USP é uma fornalha de tipo tubular vertical, GERO HTRV 70-250/18, que opera sob pressão atmosférica e alcança temperaturas até ca. 1800°C, geradas por um trio de elementos térmicos MoSi₂ distribuídos a 120° entre si, externamente a tubo de Al₂O₃ de alta pureza. A fornalha é equipada com controlador térmico automático, programável, 3508 da Eurotherm. Acoplado à fornalha encontra-se instalado um sistema misturador de gases constituído por encanamentos de aço inoxidável 316, conectores Swagelok, 6 controladores de fluxo de massa AALBORG (4 analógicos, para CO e CO₂, e dois digitais, para Ar, O₂ e SO₂) com intervalos de fluxo variáveis entre 10 e 200 SCCM, que permitem acurácia e reprodutibilidade superiores a 1% e 0,2 % relativos, respectivamente, controlados por dois módulos de comando SDPROC do mesmo fabricante. Com este sistema é possível controlar as fugacidades de O₂ e S₂ na zona quente da fornalha com precisão de $\pm 0,1$ unidades logarítmicas.



Foto 1 - Fornalha tubular vertical de alta temperatura GERO que atua sob pressão atmosférica, acoplada a um sistema misturador de gases (à esquerda da fornalha).

Antes de as amostras serem levadas experimentação nesta fornalha, foi preciso calibrá-la, levando-se em conta valores de temperatura e fO_2 condizentes com experimentos de síntese de rutilo a partir de fusões silicáticas e estudos de partição de elementos traço selecionados. Além disso, a calibração objetivou determinar a zona quente da fornalha (zona que apresenta temperatura máxima e constante, com variação máxima de $\pm 0,5^\circ C$), local onde as amostras devem se situar durante os experimentos de fusão/cristalização e aferição desta temperatura com a indicada no controlador termal externo do equipamento. Para isso, os experimentos de calibração foram efetuados para uma temperatura de referência de $1200^\circ C$, utilizando-se de termopares de tipo B ($Pt_{94}Rh_6-Pt_{70}Rh_{30}$) e eletrólito de zirconia sólida SIRO2-C700. Após a estabilização (ca. 12 h) da zona quente da fornalha para a temperatura de referência, ajustada com o controlador externo EURO THERM, o perfil de variação de temperatura foi estabelecido variando-se a profundidade do sensor por 16 cm a partir de um *datum* de referência e medindo-se a voltagem termoelétrica induzida a cada *cm* com multímetro de precisão BK Precision 5491B, com erros relativos máximos inferiores a 0,03 para medidas em mV. As voltagens medidas foram convertidas em temperaturas utilizando-se tabelas específicas fornecidas pelo NIST (National Institute of Standards and Technology cf. www.nist.gov/srd). Os valores de temperatura em função da profundidade são apresentados na figura 3.

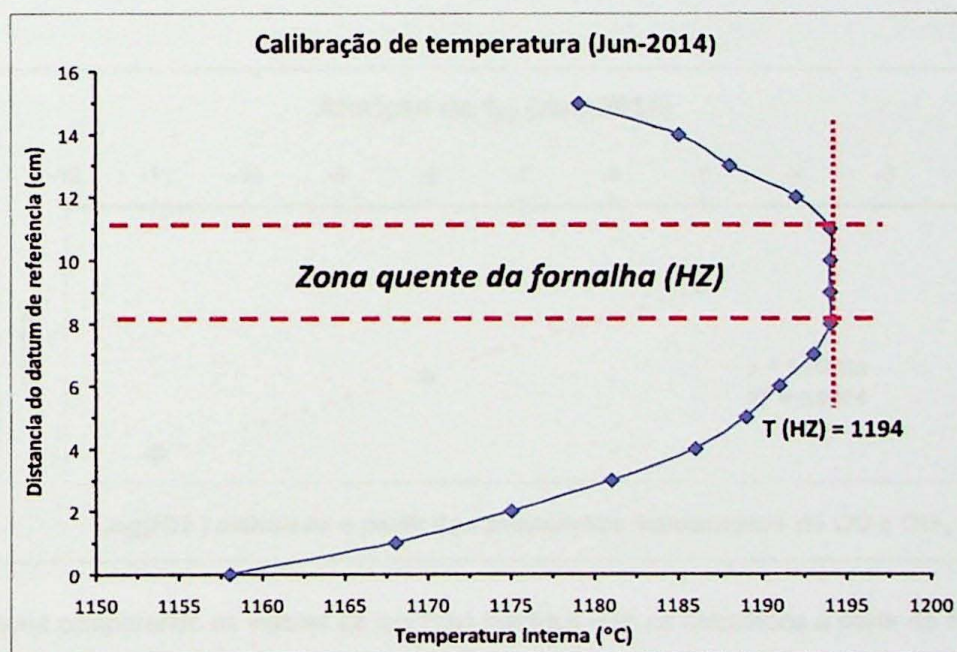


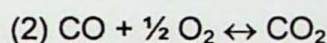
Figura 3 - Diagrama do perfil térmico obtido para a fornalha GERO, destacando a zona quente e a sua temperatura para uma temperatura externa de referência de $1200^\circ C$.

Também se aferiram os valores de fugacidade de O₂, isto é, verificou-se se a fugacidade de O₂ real, medida na zona quente da fornalha, corresponde à fugacidade esperada a partir de uma combinação específica de gases (CO, CO₂ e O₂) nela introduzida para uma temperatura de referência. As aferições de f_{O_2} foram efetuadas medindo-se a força eletromotriz induzida entre ar ambiente ($f_{O_2} = 0,209$) e a atmosfera gerada na fornalha pela introdução de quantidades conhecidas CO e CO₂ de acordo com a equação de Nernst (cf. www.cof.com.au) :

$$(1) P'O_2 = 0,209 \times \text{EXP}(-46,421 \times E/T)$$

em que $P'O_2$ é a pressão parcial (= fugacidade de O₂) da atmosfera gerada na fornalha, E é a força eletromotriz induzida no sensor de zirconia (medida em mV) e T a temperatura (°K).

Os valores medidos, após a estabilização (ca. 1 h) da atmosfera da fornalha, foram comparados com os valores teóricos (figura 4), esperados em função das proporções introduzidas de CO e CO₂ e que podem ser calculados a partir do equilíbrio (2):



Foram efetuadas três determinações, para condições teóricas de $\log(f_{O_2})$ de -5, -8 e -11, que cobrem o intervalo desejado para as experiências de equilíbrio entre rutilo e fusões silicáticas a serem efetuadas em etapa futura.

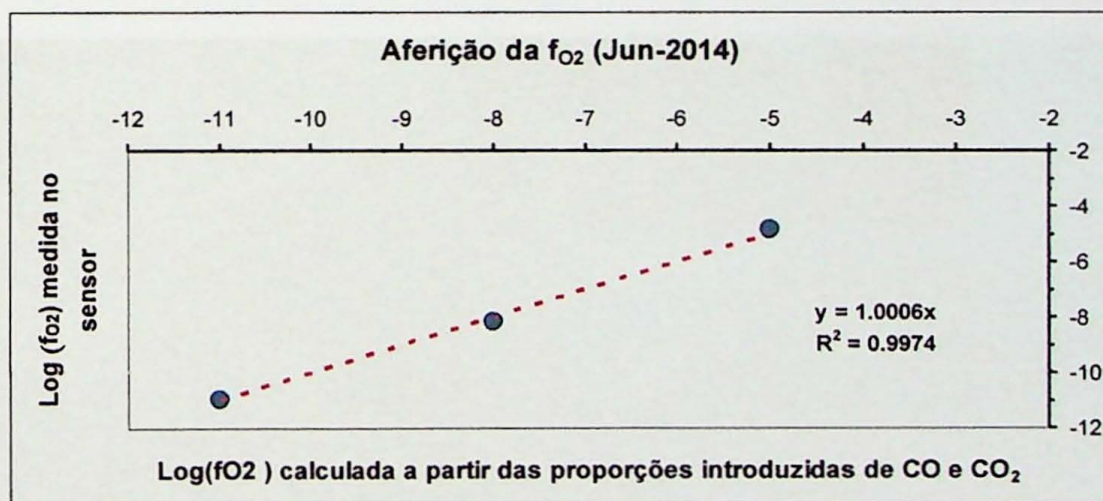


Figura 4 - Diagrama comparando os valores de $\log(f_{O_2})$ medidos com os calculados a partir de misturas entre CO e CO₂.

As amostras preparadas segundo o sub item 7.1, foram então misturadas com graxa de polietileno, em proporção aproximada de 1:1, presas em fio de platina enrolado sob si mesmo e secas em temperatura ambiente, segundo a técnica "wire-loop" (Corrigan & Gibb, 1979;

Donaldson & Gibb, 1979). Esta técnica permite que a amostra, quando em fusão, fique presa na forma de “gota” ao fio de platina enrolado durante o experimento e tem a vantagem de permitir colocar quatro ou cinco amostras diferentes no forno de forma simultânea.

7.2.1 – Experimento de fusão total e congelamento

Para certificar o funcionamento do experimento e testar se o procedimento de preparação e fusão, seguido de congelamento, resultou em vidros homogêneos e representativos, as amostras ASI-240, ASI-260, ASI-300 e DAC foram totalmente fundidas na fornalha e posteriormente “congeladas”. Este experimento é referido como T0.

Com duplicatas de cada composição (da parte rasa e da parte funda do recipiente plástico), oito amostras foram arranjadas em forma circular (foto 2a) e levadas à fornalha e posicionadas em sua zona quente com temperatura inicial (*stand-by*) de 600°C. Após, programou-se uma rampa ascendente de temperatura a uma taxa de 360°C/hora, até que se atingisse a temperatura de 1450°C que se manteve constante (figura 5), em “dwell”, por pouco menos de 3 horas, tempo suficiente para fusão total e homogeneização, até que abruptamente o “varal” *wire-loop* foi desprendido do suporte e caiu em um copo d’água destilado logo abaixo. O líquido gerado durante a fusão foi resfriado muito rapidamente, ou “congelado” (*quenched*), condição fundamental para a preservação das condições experimentais. As amostras recuperadas exibiram um aspecto vítreo e uma tonalidade caramelizada (foto 2b).

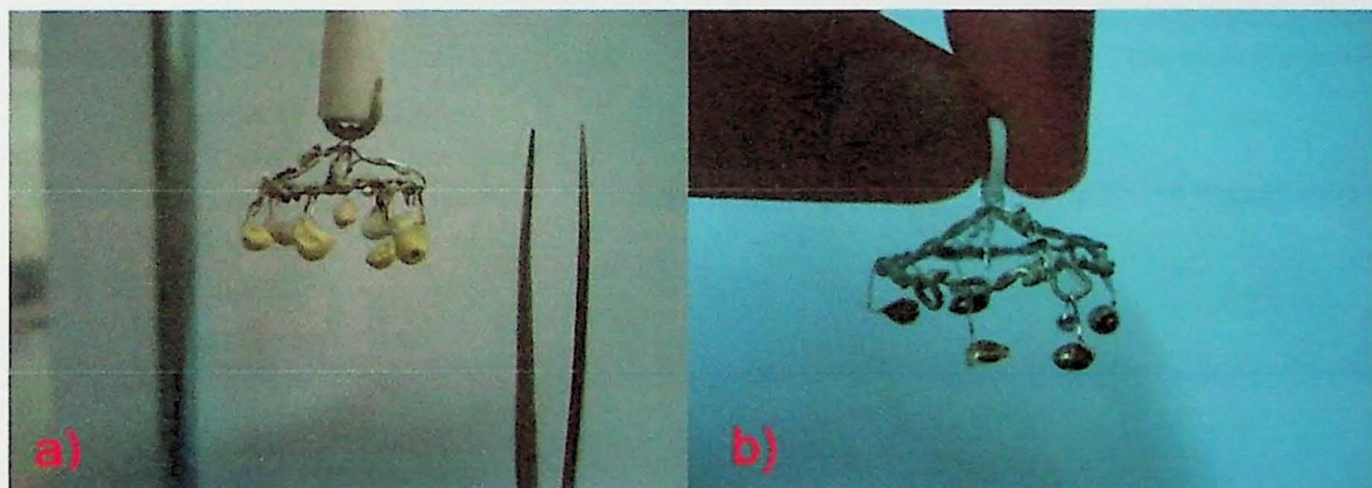


Foto 2: a) Amostras montadas de acordo com a técnica wire-loop e fixadas “varal” circular de Pt no pescador, antes da entrada na fornalha. b) As mesmas amostras após serem retiradas da fornalha e vitrificadas por “congelamento”. Os espirais de platina são os pequenos fios metálicos que, como anzóis, penduram as amostras no varal circular. Eles possuem ponto de fusão muito superior às temperaturas utilizadas no experimento. O polietileno misturado às amostras (item 3.1.1) permitiu a sua fixação as espirais de platina, e foi posteriormente volatilizado.

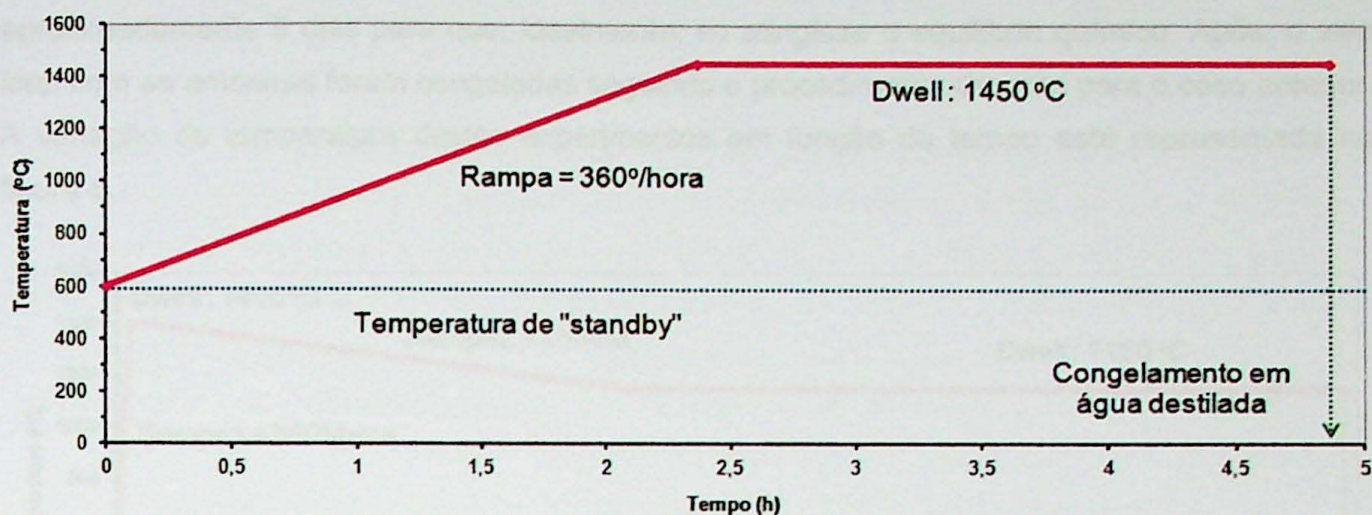


Figura 5 - Diagrama da Temperatura (°C) X Tempo (horas) da fornalha para a experiência de fusão e "congelamento" das amostras.

Os vidros obtidos foram montados em resina epoxy comum e depois lixados e polidos com alumina, para então serem fotografados sob luz transmitida e refletida (anexos: prancha 1) e encaminhados para análises elementais quantitativas.

7.2.2 – Experimentos de fusão, cristalização parcial e congelamento

Utilizando-se dos mesmos procedimentos descritos no item 7.2, foram realizados três novos experimentos referidos como T1, T2 e T3. Suas condições estão detalhadas na tabela 4.

Experimento	Amostras	$\log(fO_2)$	Mistura de gases introduzidos			Temperatura de referência
			CO	CO2	O2	
T1	ASI-240, ASI-260, ASI-300, DAC	-5	2.0 % (X10)	100.0 % (X200)	0.0 % (X10)	1200°C
T2	ASI-240f, ASI-260f, ASI-300f, DACf	-5	2.0 % (X10)	100.0 % (X200)	0.0 % (X10)	1200°C
T3	ASI-240f, ASI-260f, ASI-300f, DACf	-8	14.2 % (X10)	22.0 % (X200)	0.0 % (X10)	1200°C

Tabela 4 – Condições dos experimentos T1, T2 e T3.

Em todos os experimentos, as amostras foram levadas à zona quente da fornalha, inicialmente em *stand-by* a 600°C. Após, executou-se uma rampa ascendente de temperatura a uma taxa de 360°C/hora até que se atingisse 1400°C. Assim, deu-se início a uma rampa descendente muito suave, a uma taxa de 3°C/hora. O decréscimo relativamente lento da temperatura favorece que a difusão química dos elementos ao longo do sistema ocorra de forma a alcançar o equilíbrio. A temperatura foi mantida constante em 1150°C por

aproximadamente 5 dias para que, idealmente, se atingisse o equilíbrio químico. Após, o *wire loop* com as amostras foram congeladas seguindo o procedimento descrito para o caso anterior. A variação da temperatura destes experimentos em função do tempo está representada na figura 6.

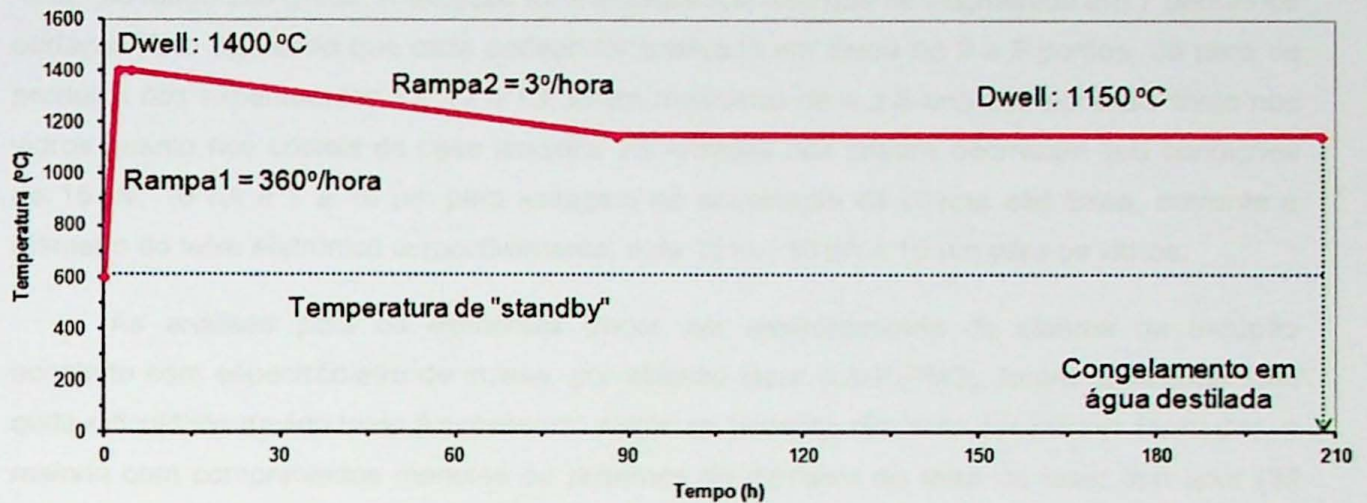


Figura 6 - Diagrama da Temperatura (°C) X Tempo (horas) da fornalha para a experiência de fusão e cristalização parcial das amostras.

Novamente, as amostras recuperadas apresentaram um aspecto vítreo de cor caramelo, nas quais cristais prismáticos foram observados com auxílio de lupa. Estas também foram montadas em resina *epoxy* comum e depois lixadas e polidas com alumina, para então serem fotografadas sob luz refletida (anexos: prancha 2) e encaminhadas para análises elementais quantitativas.

7.3 – Métodos Analíticos

Foram realizadas análises para os elementos maiores e menores em microsonda eletrônica (EPMA) para os cristais e vidros obtidos, e também foram realizadas análises para os elementos traços por espectrometria de plasma de indução acoplado com espectrômetro de massa, por ablação laser (LA-ICPMS).

Foram efetuadas análises por dispersão de comprimentos de onda (WDS) na microsonda, sob condições de 15 kV, 10 nA e 10 μm para voltagem de aceleração da coluna eletrônica, corrente e diâmetro do feixe eletrônico respectivamente. Como padrões, foram utilizados vidros da Corning Glass (para Si, Al, Ca, Na e K) e rutilo para Ti, conforme registrados no laboratório. Para todos os elementos foram utilizadas as linhas $K\alpha$ e considerado um tempo total de integração de contagens de 20 s, igualmente repartidos para contagens de pico e

background. Para os produtos do experimento T0, foram efetuadas cerca de 10 análises pontuais em cada amostra, distribuídas de modo regularmente espaçado ao longo de uma "cruz" ao longo dos grãos. A exceção foi a amostra ASI-260 que se fragmentou em 7 pequenos pedaços (foto 3), sendo que cada pedaço foi analisado em cerca de 3 a 5 pontos. Já para os produtos dos experimentos T1, T2 e T3, foram realizadas de 4 a 5 análises pontuais tanto nos vidros quanto nos cristais de cada amostra. As análises nos cristais ocorreram sob condições de 15 kV, 10 nA e 1 a 10 μm para voltagem de aceleração da coluna eletrônica, corrente e diâmetro do feixe eletrônico respectivamente, e de 15 kV, 10 nA e 10 μm para os vidros.

As análises para os elementos traços por espectrometria de plasma de indução acoplado com espectrômetro de massa, por ablação laser (LA-ICPMS), foram realizadas com certa dificuldade devido tanto à espessura quanto ao tamanho diminuto dos cristais formados, a maioria com comprimentos menores ou próximos do diâmetro do feixe de laser tipo *spot* (30 μm) utilizado nas análises, acarretando em resultados não tão confiáveis quanto o desejado, muitas vezes com mistura de elementos traços de cristais e vidros. Por esse motivo, não foram realizadas análises de LA-ICPMS nos produtos do experimento T1, assim como na amostra ASI-240 do experimento T2. Nas demais amostras, realizaram-se de 1 a 4 análises por cristal e de 1 a 3 análises por vidro. Foram utilizados padrões NIST leituras.

8 - RESULTADOS OBTIDOS

8.1 – Produtos Experimentais de T0

As análises químicas para os elementos maiores e menores em microsonda eletrônica (EPMA) dos vidros obtidos na experiência de fusão total e congelamento (T0) das amostras estão apresentadas na tabela 3. Os valores dos componentes estão normalizados para 100% e correspondem aos parâmetros estatísticos das diversas análises realizadas. Os valores obtidos dos elementos traços (em ppm) estão em anexo (tabela 10). Estes valores foram normalizados para um condrito (Nakamura, 1974) e estão ilustrados no gráfico da figura 7.

As análises não normalizadas e as fotos dos produtos estão em anexo na tabela 9 e figura 12, respectivamente.

		Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Variância
ASI-240	SiO ₂	50.01	50.24	49.64	0.194	0.038
	TiO ₂	17.76	18.11	17.29	0.290	0.084
	Al ₂ O ₃	10.40	10.56	10.18	0.113	0.013
	CaO	14.49	14.84	14.09	0.226	0.051
	Na ₂ O	6.46	6.65	6.25	0.121	0.015
	K ₂ O	0.88	0.92	0.83	0.024	0.001
	IAS	0.27				
	I _{Agp}	1.11				
ASI-260		Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Variância
	SiO ₂	49.07	49.58	48.54	0.249	0.062
	TiO ₂	17.53	18.00	17.08	0.263	0.069
	Al ₂ O ₃	12.99	13.26	12.82	0.122	0.015
	CaO	14.41	14.63	14.12	0.127	0.016
	Na ₂ O	5.16	5.33	4.97	0.097	0.009
	K ₂ O	0.85	0.88	0.81	0.020	0.000
	IAS	0.37				
I _{Agp}	0.72					
ASI-300		Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Variância
	SiO ₂	48.02	48.32	47.78	0.193	0.037
	TiO ₂	16.80	17.19	16.37	0.259	0.067
	Al ₂ O ₃	18.17	18.23	18.03	0.067	0.004
	CaO	13.98	14.11	13.75	0.110	0.012
	Na ₂ O	2.26	2.29	2.21	0.032	0.001
	K ₂ O	0.78	0.79	0.75	0.016	0.000
	IAS	0.61				
I _{Agp}	0.25					
DAC		Média	Máximo	Mínimo	Desvio Padrão	Variância
	SiO ₂	59.14	59.78	58.44	0.351	0.123
	TiO ₂	12.78	13.21	11.99	0.391	0.153
	Al ₂ O ₃	13.07	13.16	12.89	0.103	0.011
	CaO	10.46	10.70	10.21	0.147	0.022
	Na ₂ O	2.97	3.16	2.89	0.076	0.006
	K ₂ O	1.58	1.65	1.53	0.034	0.001
	IAS	0.51				
I _{Agp}	0.50					

Tabela 3 – Resultados e principais parâmetros estatísticos das análises químicas dos vidros obtidos a partir da experiência de fusão total e congelamento, T0. Os valores dos componentes em óxidos estão normalizados para 100%. Em negrito são apresentadas as médias do desvio padrão e da variância de cada amostra.

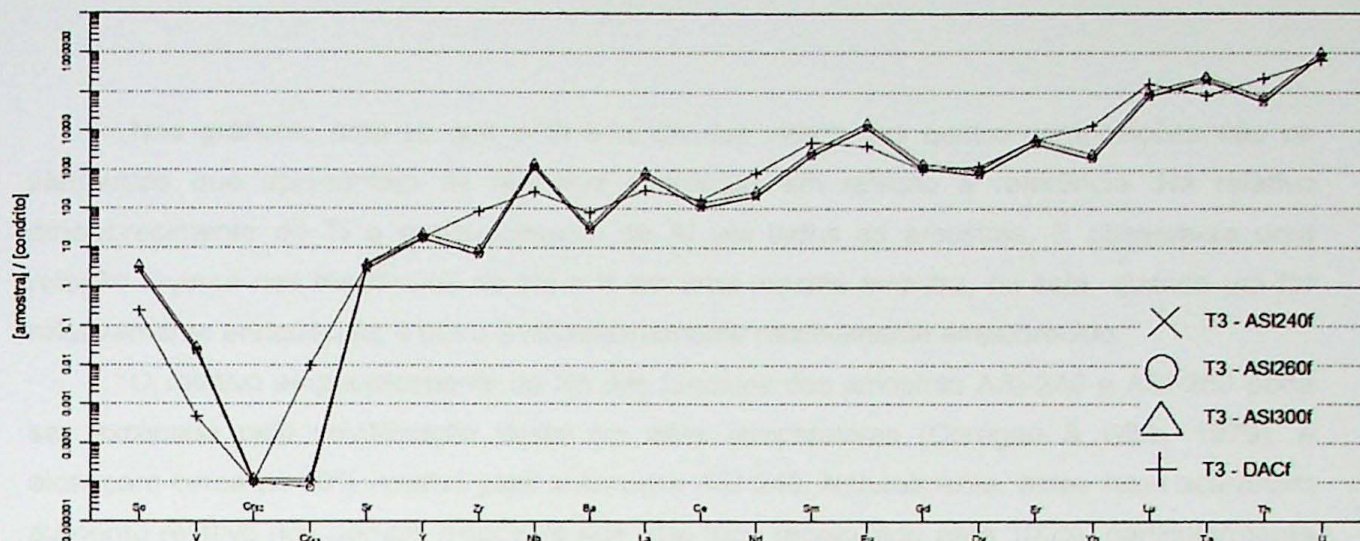


Figura 7 – O gráfico exibe a razão da concentração dos elementos traços selecionados para as amostras e os mesmos elementos traços em uma amostra condrítica padrão (fonte). As linhas vermelha, verde e azul, correspondem às amostras ASI-240, ASI-260 e ASI-300, respectivamente. Enquanto a linha rosa corresponde à amostra DAC.

Idealmente, as composições dos vidros obtidos neste experimento deviam ser iguais ou muito próximas dos valores apresentados na tabela 1. Para compará-las, construíram-se gráficos de perda e ganhos de elementos, tomando por referência as composições apresentadas na tabela 1, recalculadas para 100%. Considerou-se a composição dos vidros obtidos como sendo as médias apresentadas na tabela 3. Os diagramas são apresentados na Figura 8.

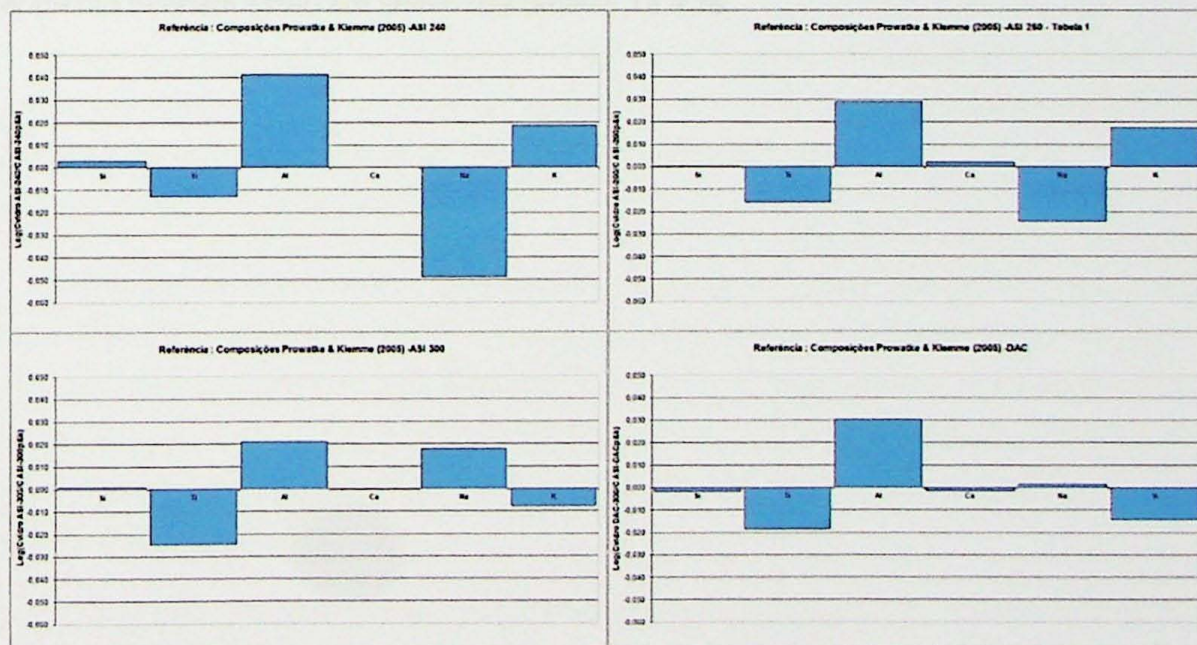


Figure 8 - Diagramas de perda e ganho relativos de elementos para o experimento T0, tomando por referência as amostras da tabela 1 recalculadas para 100%.

Nos gráficos, nota-se que o Si e o Ca dos vidros das quatro composições são os elementos que apresentam as menores diferenças em relação à referência. Há relativo empobrecimento de Ti e enriquecimento de Al em todas as amostras. E observa-se uma relação inversa nas tendências de Na e K em uma mesma amostra, ou seja, quando um for relativamente enriquecido, o outro é necessariamente relativamente empobrecido.

O relativo empobrecimento de Na dos fundidos das amostras ASI-240 e ASI-260 pode ser explicado pela volatilização deste em altas temperaturas (Corrigan & Gibb, 1979), e alcançam cerca de 10% relativo para a Amostra ASI-240. Naturalmente, estes fatos acarretam aumento relativo nos demais óxidos, já que está tudo recalculado para 100%, particularmente nos mais abundantes. O Ti pode possuir um comportamento químico similar ao Fe neste caso, o que também pode explicar seu empobrecimento relativo em todas as amostras (Corrigan & Gibb, 1979).

Adicionalmente, os processos de pesagem e de homogeneização das amostras devem ter contribuído para as diferenças observadas.

8.2 – Produtos Experimentais de T1, T2 e T3

Os cristais dos produtos obtidos nos experimentos T1, T2 e T3 estão descritos na tabela 5 abaixo. As fotos dos produtos estão em anexo nas figuras 13, 14 e 15, respectivamente. As análises químicas dos elementos maiores, menores e traços de cristais e vidros de cada experimento também estão em anexo nas tabelas 12 a 16.

	Fase cristalina	Tamanho	Forma	Abundância	Comentários
T1_ASI240	Perovskita	≤ 0.02mm	Anedrais	Alta	Os cristais de perovskita se conectam em um padrão em grade, na qual os cristais se arranjam linearmente, seguindo direções específicas que se repetem
T1_ASI260	Rutilo	~ 0.02mm	Sub-euedrais	Média a alta	Os cristais ocorrem isolados entre si, muitas vezes estirados, em um padrão esquelético
T1_ASI300	Rutilo	≥ 0.02mm	Euedrais	Baixa	Os cristais são homogêneos, com excessão a um grande cristal estirado de ca. 0.2mm
T1_DAC	Rutilo	de 0.02 a 0.2mm	Sub-euedrais a Euedrais	Baixa	Presença de inclusões fluidas
T2_ASI240f	Perovskita	≤ 0.02mm	Anedrais	Média a alta	Seguem um padrão parecido ao descrito para a amostra ASI-240
T2_ASI260f	Rutilo	~ 0.02mm	Sub-euedrais a Euedrais	Média	Os cristais ocorrem isolados entre si, muitas vezes estirados, em um padrão esquelético
T2_ASI300f	Rutilo	≥ 0.02mm	Euedrais ou anedrais	Baixa	Destacam-se os grandes cristais euedrais com larguras consideráveis e presença de macla típica de rutilo, juntamente com as finas lamelas
T2_DACf	Rutilo	≤ 0.02mm	Sub-euedrais a Euedrais	Baixa	Os cristais caracterizam-se por possuírem cavidades em seus núcleos
T3_ASI240f	Rutilo	De 0.02 a 0.2mm ou << 0.01mm	Euedrais ou anedrais	Média	Presença de alguns poucos grandes cristais euedrais
T3_ASI260f	Rutilo	De 0.05 a 0.3mm	Sub-euedrais	Média	Os cristais maiores tendem a ser sub-euedrais e estirados, enquanto os menores são euedrais
T3_ASI300f	Rutilo	de 0.1 a 0.2mm	Sub-euedrais a Euedrais	Baixa a média	Cristais tipicamente losangulares
T3_DACf	Rutilo	< 0.1mm	Euedrais	Baixa	Os cristais caracterizam-se por possuírem grandes cavidades em seus núcleos

Tabela 5 – Descrição dos cristais formados nos experimentos T1, T2 e T3.

Os produtos de todos os experimentos consistem apenas de cristais e vidros, sendo que a proporção modal dos primeiros não ultrapassa os 40%. Duas fases cristalinas se formaram: perovskita apenas nas amostras ASI-240 e ASI-240f dos experimentos T1 e T2, respectivamente, e rutilo nas demais.

Em todos os experimentos, observa-se uma clara tendência dos cristais das amostras da série ASI. Os cristais ficam maiores, mais euedrais e menos abundantes conforme aumenta o IAS (índice de saturação em alumina) e diminui o Iagp (índice agpático) conforme composições da tabela 2. Já a série DAC caracteriza-se por uma pequena abundância de cristais, normalmente euedrais e com presença significativa de grandes cavidades, provavelmente inclusão de vidros.

A concentração dos elementos maiores, menores e traços dos cristais formados nos experimentos T2 e T3 são apresentados na tabela 6. Os valores exibidos são as médias aritméticas das análises realizadas nos cristais.

Com excessão da amostra ASI-240f do experimento T2 que cristalizou perovskita, os demais produtos apresentam rutilo como única fase cristalina. Estes são compostos essencialmente de TiO_2 , com quantidades menores de cálcio, alumínio, ferro e silício. Destacam-se as quantidades consideravelmente maiores de FeO nos rutilos do experimento T2 em relação aos rutilos do experimento T3. Dentre os elementos traços, nota-se uma baixíssima concentração de elementos terras raras, Ba, Y, Sr e Th e uma alta concentração de Nb, Ta, Zr nos rutilos. Os elementos vanádio, cromo e tântalo apresentam uma considerável diferença de concentração nos rutilos dos experimentos T2 e T3, sendo muito maiores nos produtos do último.

A concentração dos elementos maiores, menores e traços dos vidros formados nos experimentos T2 e T3 são apresentados na tabela 7. Os valores exibidos são as médias aritméticas das análises realizadas nos vidros.

Novamente, nota-se uma quantidade maior de FeO nos produtos do experimento T2 em relação aos produtos do experimento T3, assim como a quantidade de TiO_2 . Dentre os elementos traços, nota-se uma baixa concentração de Cr, Zn, Nb e Ta e uma alta concentração de elementos terras raras. Infelizmente não é possível afirmar nada além disso devido aos grandes erros analíticos associados aos elementos traços.

Algumas incoerências nas análises químicas se destacam. Por exemplo, a quantidade de ferro analisada nos vidros é menor do que aquela dosada inicialmente nas composições (ca. 6.00% da massa da alíquota, tabela 2), o que teoricamente não deveria ocorrer, uma vez que o ferro não é particionado para os cristais e conseqüentemente deveria se enriquecer no vidro, porém, sabe-se que o ferro possui grande afinidade por platina, e deve ter sido incorporado aos fios do *wire-loop*. O mesmo ocorre com Al_2O_3 em algumas amostras (ASI-300f do experimento T2) e CaO (ASI-240f e 260f do experimento T3), além do Na_2O que diminui relativamente em todas as amostras de vidro, provavelmente devido ao seu comportamento volátil (Corrigan & Gibb, 1979). Além disso, a quantidade de alguns elementos traços tanto nos cristais quanto nos vidros é muito maior do que aquelas dopadas inicialmente (tabela 3). Tal fato provavelmente é um problema de normalização das análises do LA-ICPMS, tornando os resultados das concentrações dos elementos traços mais qualitativos do que quantitativos. Adicionalmente, problemas na preparação (pesagem) das amostras iniciais.

Os elementos traços de rutilos e vidros dos experimentos T2 e T3 normalizados para condritos (Nakamura, 1974) estão ilustrados nas figuras 9 e 10, respectivamente. Os

coeficientes de partição dos elementos traços entre rutilo e vidro ([elemento rutilo] / [elemento vidro]), K_d , dos experimentos T2 e T3 são apresentados na tabela 8 e na figura 11 abaixo.

Amostra	Experimento T2				Experimento T3			
	ASI 240f	ASI260f	ASI300f	DACf	ASI 240f	ASI260f	ASI300f	DACf
n.a.	5	5	5	5	5	5	5	5
SiO ₂	0.13	0.16	0.13	0.26	0.15	0.15	0.08	0.18
Al ₂ O ₃	0.03	0.08	0.11	0.13	0.11	0.08	0.20	0.10
FeO	0.16	0.51	0.54	0.60	0.01	0.01	0.03	0.04
CaO	39.51	0.28	0.13	0.24	0.30	0.35	0.08	0.18
TiO ₂	57.68	96.64	97.68	96.39	97.17	97.44	98.03	97.48
Na ₂ O	0.26	0.02	0.01	0.00	0.00	0.03	0.02	0.02
MgO	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Total	97.78	97.70	98.57	97.62	98.26	98.06	98.43	98.00
n.a.		3	3	1	3	3	3	3
Sc		38	48	52	53	46	70	50
V		24	59	67	786	1013	1109	1149
Cr52		36	72	51	817	1052	1349	1622
Cr53		28	80	70	892	881	1162	1639
Zn		43	30	18	41	25	30	22
Sr		3	1	67	4	1	1	5
Y		2	0	9	2	1	0	1
Zr		387	503	465	390	502	746	535
Nb		2275	1579	2220	2515	2164	2759	2504
Ba		1	0	31	2	<0.15	2	7
La		3	0	13	2	1	0	1
Ce		2	0	13	2	3	0	1
Nd		3	0	17	3	2	1	2
Sm		2	0	12	2	4	0	2
Eu		3	0	12	2	2	0	1
Gd		3	0	14	2	2	0	1
Dy		4	0	15	2	1	0	1
Er		4	0	15	2	1	0	1
Yb		4	0	11	2	1	1	1
Lu		4	1	19	2	1	1	2
Ta		2544	1531	2380	2571	2860	4280	3116
Th		4	0	11	1	1	0	1
U		53	85	55	26	31	48	56

Tabela 6 - Concentração dos elementos maiores e menores (% em massa) e traços (ppm) dos cristais formados nos experimentos T2 e T3. n.a.= número de análises realizadas. Não foi possível realizar análise de LA-ICPMS para detecção dos elementos traços devido ao tamanho muito pequeno dos cristais.

Amostra	Experimento T2				Experimento T3			
	ASI 240f	ASI260f	ASI300f	DACf	ASI 240f	ASI260f	ASI300f	DACf
n.a	4	5	4	5	4	5	5	5
SiO2	56.68	53.62	51.82	59.77	62.32	55.17	52.42	61.54
Al2O3	11.77	13.86	11.33	13.01	14.41	14.23	19.41	13.40
FeO	2.91	2.71	3.35	2.53	0.62	0.20	1.27	1.25
K2O	1.01	1.14	0.84	1.83	1.19	0.98	0.85	1.76
CaO	9.34	11.98	15.67	10.93	12.52	16.14	15.20	11.11
TiO2	9.27	8.22	10.09	6.39	2.33	7.61	5.89	5.61
Na2O	6.15	4.92	1.66	2.85	3.42	2.67	2.16	2.76
MgO	0.89	0.83	1.15	0.77	0.89	0.83	0.75	0.79
Total	98.03	97.29	95.89	98.08	97.90	97.84	97.95	98.22
IAS	0.42	0.45	0.35	0.49	0.49	0.41	0.61	0.50
IAGp	0.95	0.67	0.32	0.51	0.48	0.38	0.23	0.48
n.a.		2	1	1	1	1	2	2
Sc		115	237	192	47	296	234	200
V		105	110	268	45	220	135	132
Cr52		2	33	4	12	68	23	37
Cr53		2	18	5	9	74	25	33
Zn		6	2	9	2	76	3	
Sr		402	568	627	141	966	494	542
Y		62	95	114	30	123	116	93
Zr		187	201	199	63	323	188	193
Nb		75	21	29	19	67	20	27
Ba		301	410	391	130	1322	451	357
La		66	120	103	33	232	104	96
Ce		42	101	127	34	207	111	94
Nd		72	151	136	42	120	164	138
Sm		27	172	137	42	147	181	145
Eu		39	118	86	29	86	109	99
Gd		69	116	124	39	102	151	108
Dy		80	133	121	39	250	139	117
Er		71	145	116	37	214	122	116
Yb		72	136	123	37	184	121	116
Lu		94	134	129	37	236	134	115
Ta		31	8	14	12	22	7	14
Th		57	126	96	33	153	121	112
U		52	116	43	37	186	135	111

Tabela 7 - Concentração dos elementos maiores e menores (% em massa) e traços (ppm) dos vidros formados nos experimentos T2 e T3. n.a= número de análises realizadas.

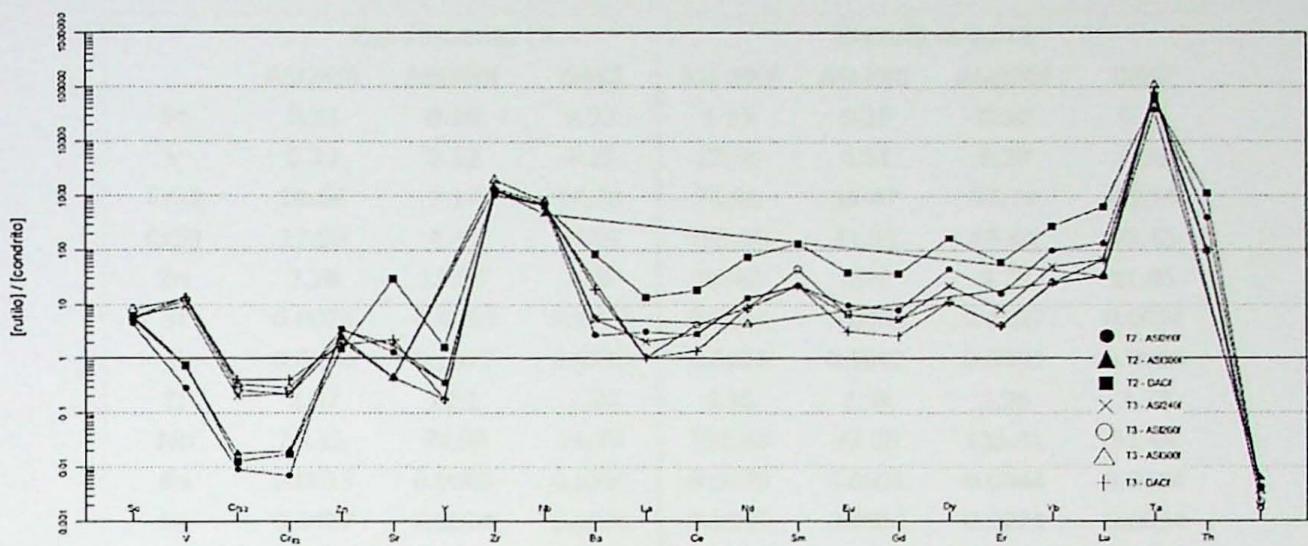


Figura 9 – Gráfico representando os elementos traços dos rutilos obtidos nos experimentos T2 e T3 (tabela 6) normalizados para condrito.

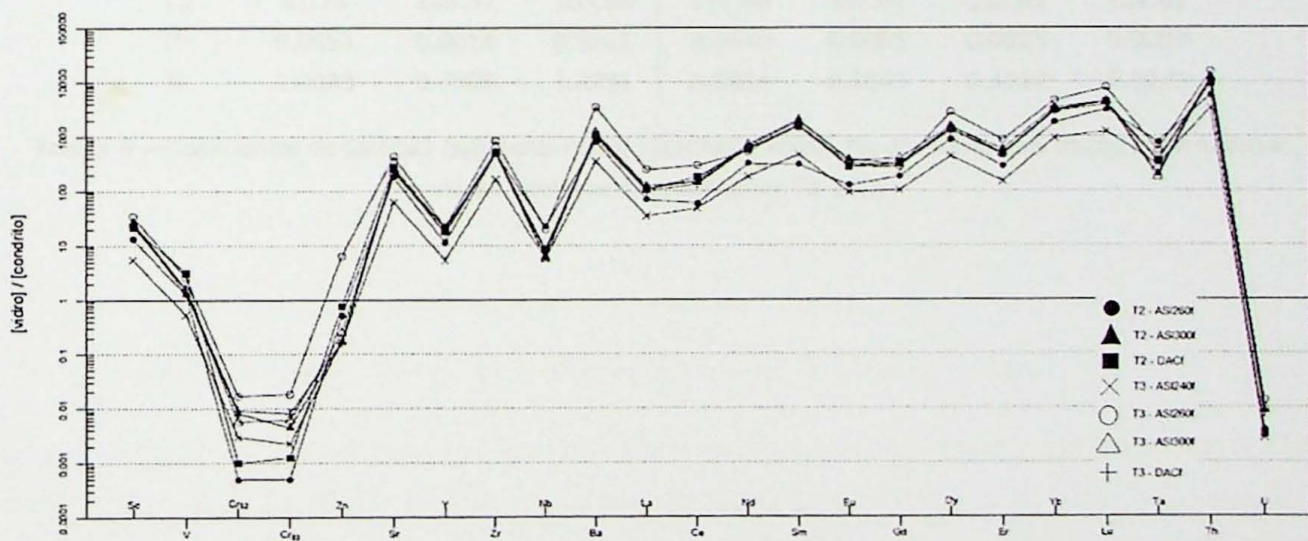


Figura 10 - Gráfico representando os elementos traços dos vidros obtidos nos experimentos T2 e T3 (tabela 7) normalizados para condrito.

	Experimento T2			Experimento T3			
	ASI260f	ASI300f	DACf	ASI 240f	ASI260f	ASI300f	DACf
Sc	0.33	0.20	0.27	1.13	0.16	0.30	0.25
V	0.23	0.53	0.25	17.66	4.61	8.20	8.73
Cr52	18.66	2.17	14.33	70.95	15.47	57.79	44.14
Cr53	17.90	4.49	14.51	103.00	11.95	46.44	49.45
Zn	7.28	13.69	2.05	16.42	0.32	9.27	11.05
Sr	0.0073	0.0013	0.1074	0.0284	0.0008	0.0022	0.0094
Y	0.0396	0.0017	0.0795	0.0616	0.0042	0.0025	0.0096
Zr	2.07	2.51	2.34	6.16	1.56	3.96	2.78
Nb	30.15	74.90	76.75	132.23	32.26	135.31	91.44
Ba	0.0019	0.0005	0.0797	0.0176	0.0001	0.0044	0.0184
La	0.0407	0.0004	0.1278	0.0545	0.0059	0.0021	0.0094
Ce	0.0486	0.0018	0.0990	0.0624	0.0126	0.0016	0.0102
Nd	0.0368	0.0008	0.1217	0.0629	0.0185	0.0033	0.0137
Sm	0.0637	0.0007	0.0864	0.0527	0.0244	0.0016	0.0115
Eu	0.0649	0.0009	0.1447	0.0605	0.0243	0.0012	0.0088
Gd	0.0370	0.0013	0.1095	0.0584	0.0237	0.0014	0.0046
Dy	0.0464	0.0017	0.1223	0.0545	0.0053	0.0015	0.0099
Er	0.0514	0.0010	0.1321	0.0506	0.0029	0.0036	0.0091
Yb	0.0501	0.0031	0.0901	0.0556	0.0048	0.0063	0.0083
Lu	0.0455	0.0056	0.1455	0.0587	0.0037	0.0090	0.0146
Ta	81.78	183.57	169.00	212.44	132.67	635.01	221.61
Th	0.0651	0.0014	0.1111	0.0440	0.0095	0.0025	0.0097
U	1.0089	0.7308	1.2991	0.6964	0.1663	0.3527	0.5079

Tabela 8 – Coeficientes de partição ([elemento rutilo] / [elemento vidro]), K_d , dos elementos traços entre rutilos e vidros obtidos nos experimentos T2 e T3.

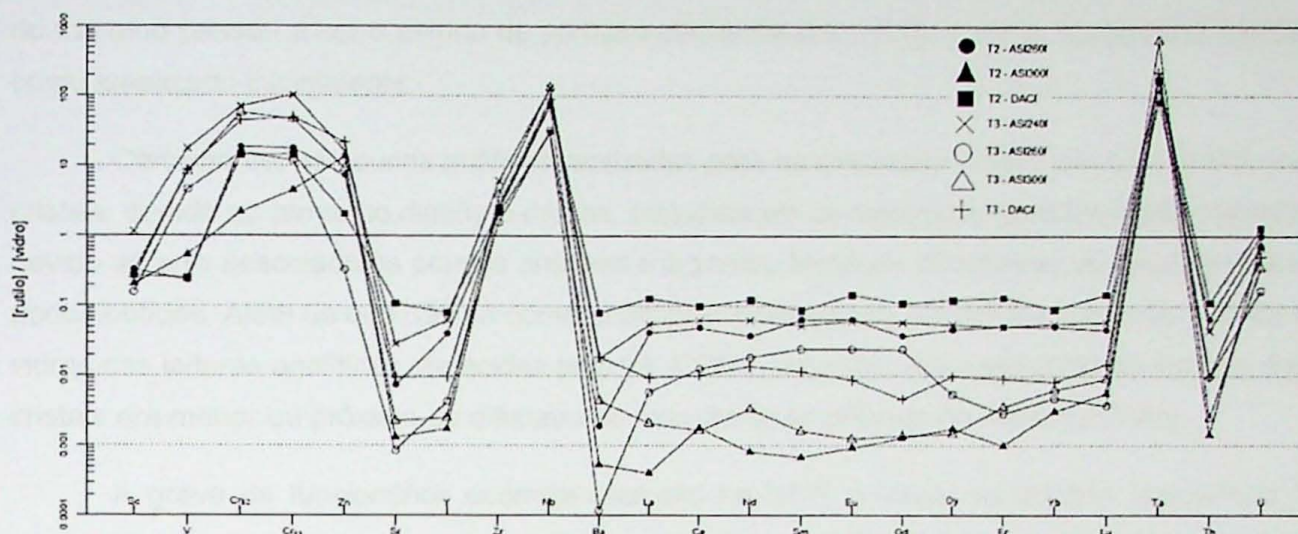


Figura 11 – Gráfico dos coeficientes de partição ([elemento rutilo] / [elemento vidro]), K_d , para os experimentos T2 e T3. Para facilitar a visualização, os coeficientes de partição das amostras do experimento T2 estão com símbolos preenchidos em preto, enquanto os coeficientes do experimento T3, não.

No gráfico da figura 11, notam-se alguns padrões bastante claros nos coeficientes de partição de ambos os experimentos. Destacam-se K_d muito baixos (sempre inferiores a 1) para os elementos terras raras, Ba, Sr, Y e Th, K_d intermediários (próximos a 1) para Sc, Zn, Zr e U e altos (quase sempre superiores a 1) para V, Cr, Nb e Ta.

Comparando-se os coeficientes de partição das mesmas amostras dos experimentos T2 e T3, observa-se que a diferença mais clara está nos K_d do V, Cr e Zn, que são maiores no experimento em que as condições de fO_2 foram mais reduzidas, no caso, T3.

8.3 – Dificuldades Surgidas e Alterações dos Objetivos Originais

Primeiramente, a falta de familiarização tanto do aluno quanto de seu respectivo orientador com a aparelhagem e os procedimentos de sintetização das amostras, acarretou em dificuldades e atrasos associados. Lembrando que o laboratório de Petrologia e Geoquímica Experimentais da USP ainda é bastante novo e não há nenhum especialista na área atualmente no Instituto de Geociências.

O objetivo inicial de reproduzir os experimentos de Prowatke & Klemme (2005), sintetizando titanitas não se concretizou. Em lugar, cristalizaram-se rutilos e perovskitas. Mesmo nas amostras em que se adicionou ferro e magnésio, os produtos continuaram tendo rutilo e perovskita como as únicas fases cristalinas, sem nenhuma titanita. Portanto o objetivo

do trabalho passou a ser o estudo de partição elemental entre rutilo e vidro, e não mais titanita como idealizado inicialmente.

Certamente, as poucas análises realizadas para os elementos traços por LA-ICPMS nos cristais, devido ao tamanho diminuto destes, prejudicaram os resultados gerados neste trabalho devido ao erro associado às poucas análises e à grande limitação no tratamento estatístico dos dados obtidos. Além de que não há como quantificar a mistura de elementos traços de cristais e vidros nas leituras analíticas oferecidas pelo LA-ICPMS, uma vez que o tamanho da maioria dos cristais era menor ou próxima ao diâmetro do feixe de laser utilizado na análise (30 μ m).

A greve de funcionários ocorrida este ano na USP, a maior da história, prejudicou o andamento dos experimentos e das análises químicas, estas ficando prontas há menos de uma semana do prazo de entrega deste trabalho de formatura.

9 – INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

9.1 – Mudanças nas Composições

Como citado no item 8.2, os objetivos do trabalho tiveram que ser alterados pois não houve sintetização de titanita como nos experimentos de Prowatke & Klemme (2005), mas sim de outros minerais de titânio. A única diferença notada nos procedimentos realizados entre ambos trabalhos foi o processo de sinterização das amostras descrito no item 7.1. No trabalho realizado pelos respectivos autores, as amostras moídas e misturadas foram colocadas em pequenos cadinhos de platina e levadas para fundirem totalmente em um forno. Já neste trabalho, devido à ausência destes cadinhos de platina pequenos o suficiente para serem colocados no forno, as amostras foram sinterizadas ao invés de serem totalmente fundidas. Ou seja, neste trabalho partiu-se de pó do material sinterizado para a fusão e síntese, enquanto os autores partiram de vidro, o que certamente acarretou em graus de homogeneização diferentes, possivelmente gerando fases metaestáveis e afetando a fase a ser cristalizada.

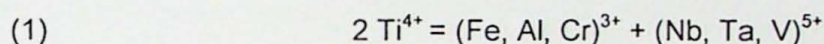
Foram encontrados alguns fios de platinas utilizados nos experimentos pelo método *wire-loop* nos produtos analisados. Sabe-se que há grande afinidade do ferro com estes fios de platina, sendo fortemente particionado para estes e conseqüentemente diminuindo sua concentração na amostra (Corrigan & Gibb, 1979). Possivelmente, isto explica o decréscimo considerável da quantidade de ferro em ambos os experimentos em relação à sua concentração inicial (tabela 2). Ainda em relação ao ferro, nota-se que este é sempre relativamente mais enriquecido nas amostras do experimento T2 (mais oxidado) do que nas mesmas amostras do experimento T3 (mais reduzido). De seus três estados de oxidação conhecidos, o Fe⁰ é o que

possui a maior afinidade por platina. Nos experimentos em ambiente mais reduzido, há maior quantidade de Fe^0 , o que explica as menores concentrações de ferro nos experimentos T3, uma vez que es.

Erros e imprecisões nas pesagens dos compostos durante a dosagem das amostras certamente ocorreram. As massas extremamente pequenas de alguns compostos utilizados para as alíquotas de 5.0 gramas e a precisão de até cinco casa decimais, implicam que mesmo erros muito pequenos na dosagem podem gerar grandes diferenças geoquímicas da amostra dosada e sua respectiva composição idealizada.

9.2 – Partição de Elementos Traços

A principal substituição heterovalente que ocorre no campo do titânio no rutilo é (Deer et al. 1982):



Este equilíbrio explica os altos coeficientes de partição destes elementos traços entre os rutilos e os vidros. Pode-se inferir que quanto maior for a quantidade de alumínio e ferro na estrutura do rutilo, maior serão as concentrações de Nb, Ta e V, uma vez que o equilíbrio (1) só ocorre se houver uma substituição acoplada, e portanto há uma correlação positiva entre estes elementos. Na tabela 6, as quantidades de ferro e alumínio medidas nos cristais de rutilo são muito baixas, sendo que os valores de Al_2O_3 são praticamente iguais em ambos, enquanto que os valores de FeO são relativamente maiores nas amostras do experimento T2 como já discutido no item anterior. Além disso, há maior concentração muito maior de Cr^{3+} no experimento T3 que nem T2. Esta concentração significativamente maior de Cr^{3+} nas amostras de T3 justifica as maiores concentrações associadas de Nb, Ta e V na maioria de suas amostras, e conseqüentemente, os maiores coeficientes de partição associados a estes.

Os maiores coeficientes de partição associados ao Nb e Ta, elementos pentavalentes, comprovam que o fator mais importante na incorporação de elementos traços nos rutilos não é a carga do elemento, e sim seu raio iônico, uma vez que o titânio é tetravalente. O raios iônico de Nb^{5+} e Ta^{5+} em coordenação 6, condizente com com o campo ocupado pelo titânio no rutilo, são iguais, de 0.640Å, próximos ao do Ti^{4+} de 0.605Å.

10 – CONCLUSÕES

Os experimentos realizados neste trabalho confirmaram que o rutilo particiona fortemente Nb e Ta, entre outros elementos como V e Cr a depender das condições de fO_2 , sendo seus coeficientes de partição maiores no experimento realizado sob condições de fO_2 mais reduzidas (T3).

O rutilo confirmou-se um mineral importante na incorporação de elementos traços, principalmente aqueles com tendência HFSE, reiterando sua importância na evolução geoquímica de magmas e rochas.

11 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Blundy J, Wood B (1994) Prediction of crystal-melt partition coefficients from elastic moduli. *Nature* **372**: 452-454.

Bowen N. L. 1928. *The Evolution of Igneous Rocks*. Princeton University Press, 334 p.

Ceramic Oxide Fabricators: *Oxygen sensors*. www.cof.com.au , acessada em Junho de 2014

Corrigan G., Gibb F. G. F. 1979. Loss of Fe and Na from a basaltic melt during experiments using the wire-loop method. *Mineral. Mag.* **43**: 121-126.

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. 1982. *Rock forming minerals. vol. 1A. Orthosilicates*. 2nd Longman. 925 p.

Donaldson C. H., Gibb F. G. F. 1979. Changes in sample composition during experiments using the wire-loop technique. *Mineral. Mag.* **43**: 115-115.

Edgar A. D. 1973. *Experimental petrology: basic principles and techniques*. Clarendon Press, 217 p.

Green T. H., Pearson N. J. 1986. Rare earth element partitioning between sphene and coexisting silicate liquid at high pressure and temperature. *Chemical Geology* **55**: 105-119.

Jensen B B (1973) Patterns of trace element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **37**: 2227-2242.

Klein C., Dutrow B. 2008. *Manual de ciência dos minerais*. 23^a ed. Bookman. 706 p.

Matsui Y, Onuma N, Nagasawa H, Higuchi H & Banno S (1977) Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **100**: 315-324.

Mysen B O (2004) Element partitioning between minerals and melt, melt composition, and melt structure. *Chemical Geology* **213**: 1-16.

Green M. A., Anita H. & Snaith H. J. The emergence of perovskite solar cells. *Nature Photonics* **8**:506-514. Disponível em: <http://www.nature.com/nphoton/journal/v8/n7/full/nphoton.2014.134.html>. Acessado em 04/10/2014.

Nakamura N. 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **38**: 757-775.

Onuma N, Higuchi H, Wakita H, Nagasawa H (1968) Trace element partition between two pyroxenes and the host lava. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**: 47-51.

Philpotts, J A (1978) The law of constant rejection. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**: 909-920.

Prowatke S., Klemme S. 2005. Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(3): 695-709.

Rollinson H. R. 1993. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman. 352 p.

Revised Thermocouple Reference Tables. NIST reference tables, Monograph 175, revised to ITS-90. www.nist.gov/srd , acessada em junho de 2014.

Ribbe P. H. 1980. *Reviews in Mineralogy, vol. 5*. Mineralogical Society of America, 450 p.

Silva A. B. 2013. *Efeito da Fugacidade de Oxigênio na Partição de Elementos Traços Entre Rutilo e Magma*. Inédito. Universidade de São Paulo, 26 p.

Shannon R. T. 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica* **32**: 751-767.

Stalder, R., Foley, S. F., Brey, G. P. & Horn, I., 1998. Mineral aqueous fluid partitioning of trace elements at 900-1200° C and 3.0-5.7 GPa: New experimental data for garnet, clinopyroxene, and rutile, and implications for mantle metasomatism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**: 1781 – 1801.

Tiepolo, M., Vannucci, R., Oberti, R., Foley, S., Bottazzi, P. & Zanetti, A., 2000. Nb and Ta incorporation and fractionation in titanian pargasite and kaersutite: crystal chemical constraints and implications for natural systems, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **176**: 185 – 201.

ANEXOS

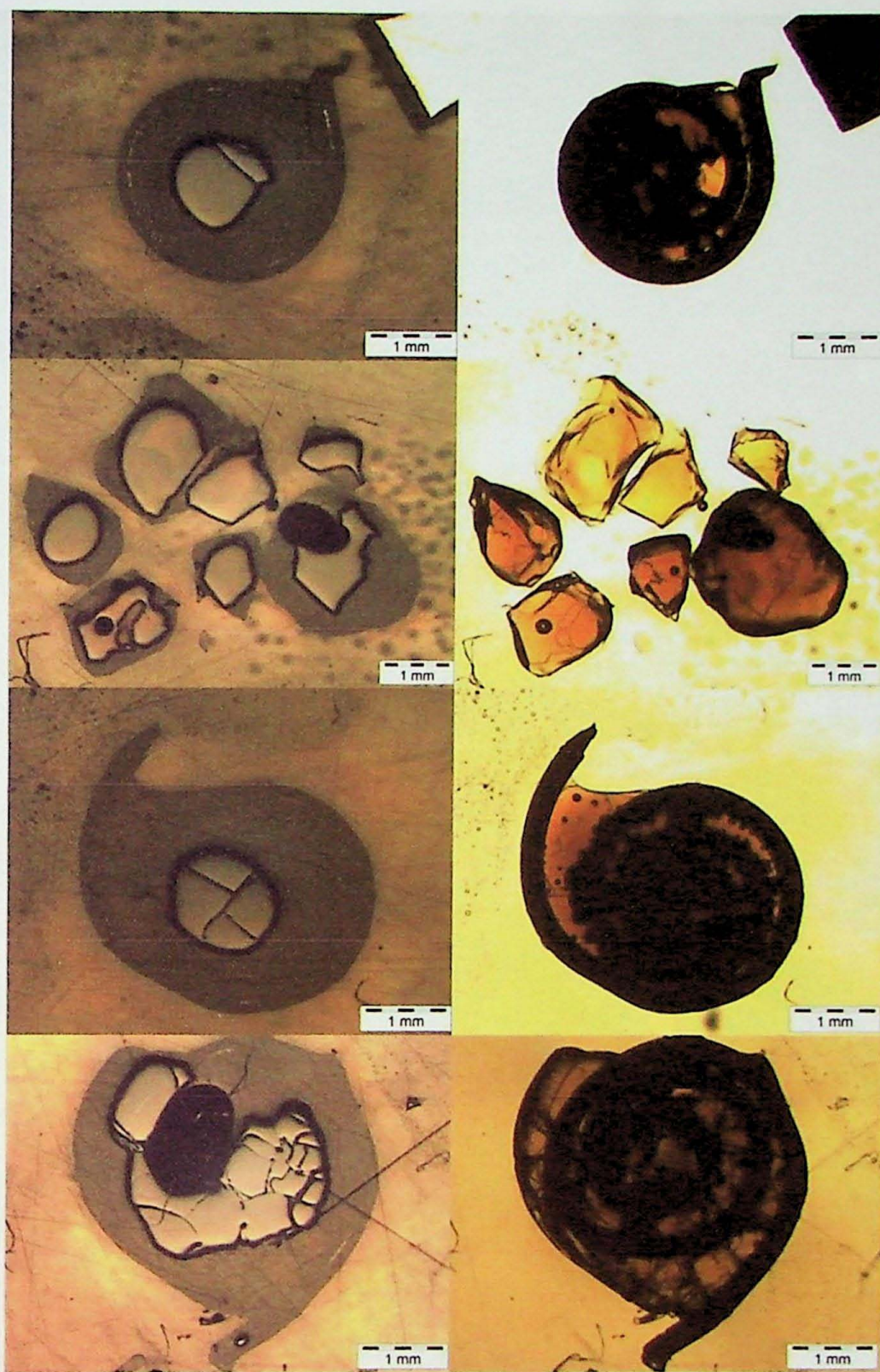


Figura 12 – Prancha com as fotos dos vidros obtidos a partir da experiência de fusão total e congelamento das amostras, T0 (item 7.2.1). O traço grosso preto observado nas fotos (principalmente do lado direito) é o fio de platina que forma o espiral na qual as amostras foram para a fornalha. À esquerda, fotos com luz refletida; e à direita, fotos com luz transmitida. Da esquerda para a direita, de cima para baixo: ASI-240 refletido; ASI-240 transmitido; ASI-260 refletido; ASI-260 transmitido; ASI-300 refletido; ASI-300 transmitido; amostra DAC refletido; DAC transmitido.

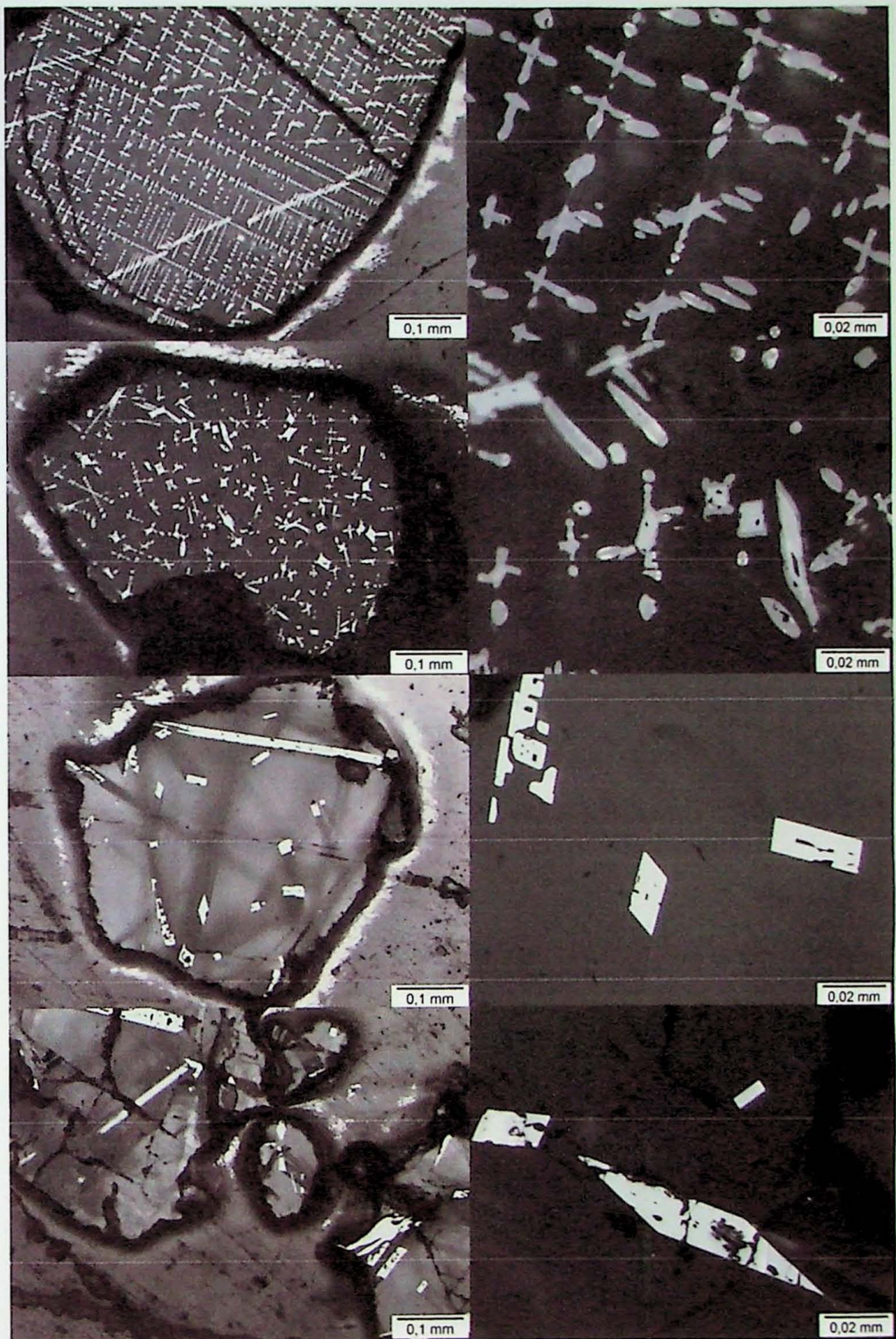


Figura 13 – Prancha com as fotos sob luz refletida das quatro amostras obtidas no experimento T1. As fotos uma ao lado da outra representam diferentes aumentos da mesma. De cima para baixo: ASI-240, ASI-260, ASI-300 e DAC, respectivamente.

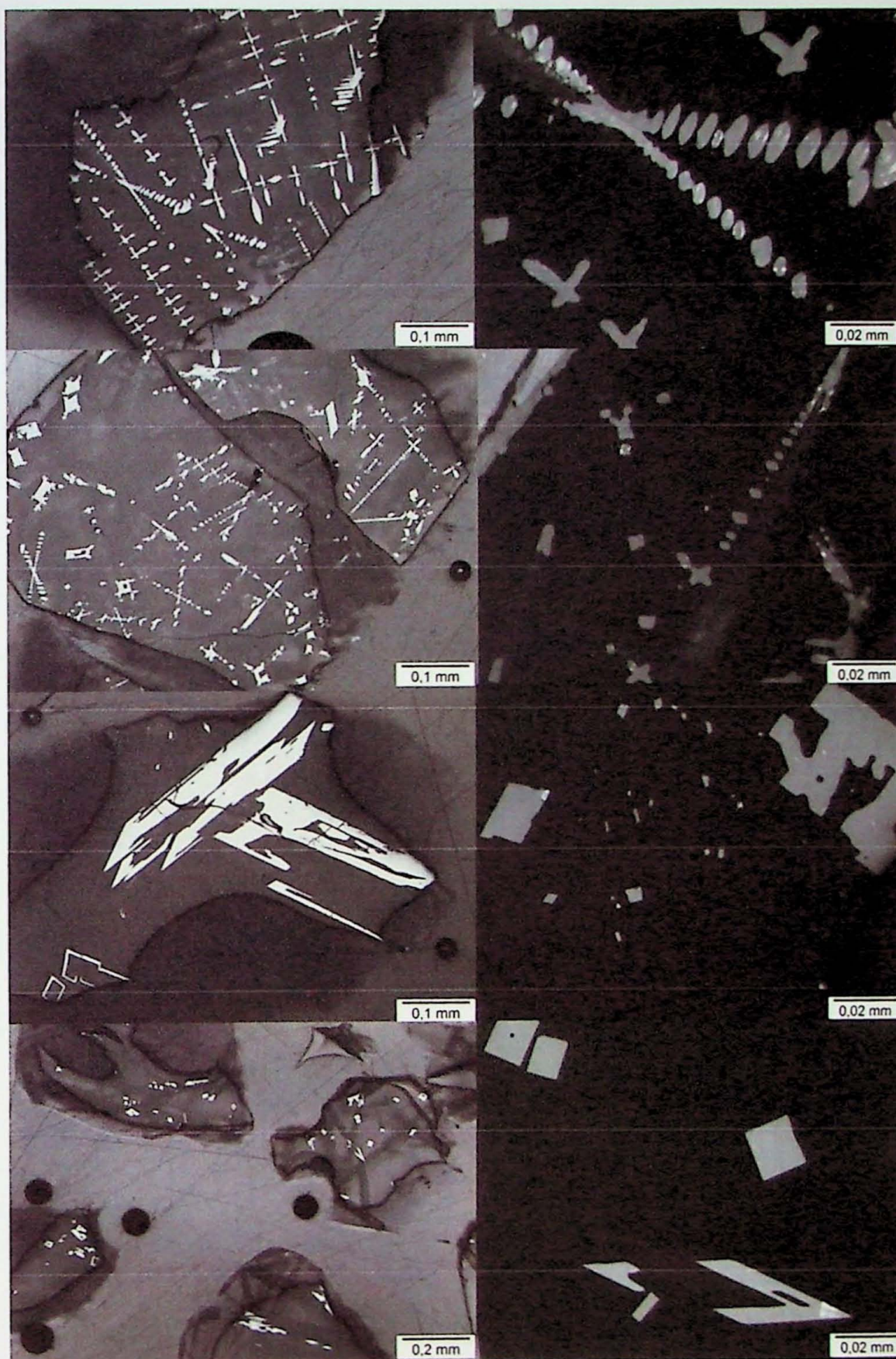


Figura 14 – Prancha com as fotos sob luz refletida das quatro amostras obtidas no experimento T2. As fotos uma ao lado da outra representam diferentes aumentos da mesma. De cima para baixo: ASI-240f, ASI-260f, ASI-300f e DACf, respectivamente.

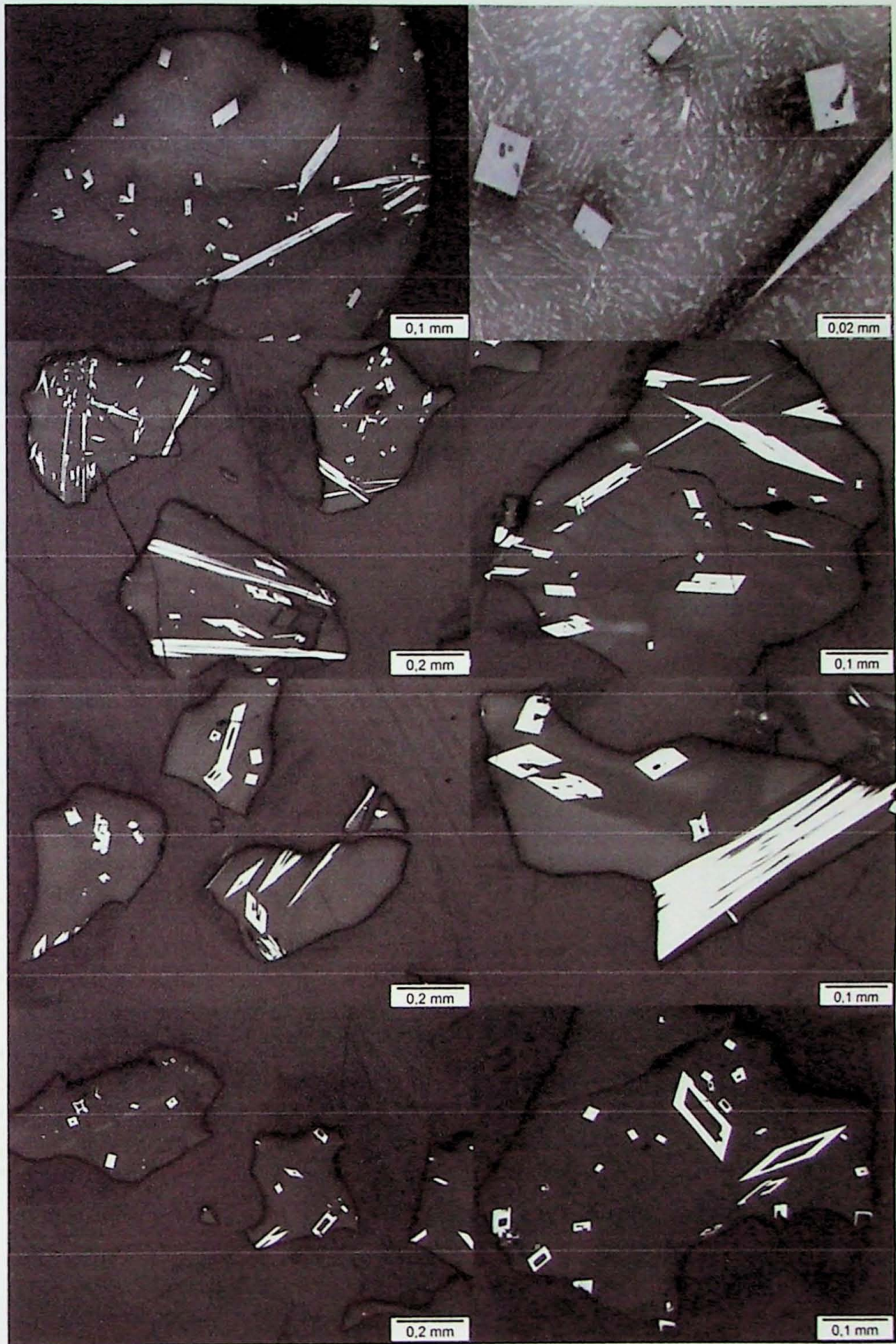


Figura 15 – Prancha com as fotos sob luz refletida das quatro amostras obtidas no experimento T3. As fotos uma ao lado da outra representam diferentes aumentos da mesma. De cima para baixo: ASI-240f, ASI-260f, ASI-300f e DACf, respectivamente.

	ASI240-CENTRO	ASI240-1	ASI240-2	ASI240-3	ASI240-4	ASI240-5	ASI240-6	ASI240-7	ASI240-8	ASI240-9
SiO2	48.49	47.87	48.78	48.17	48.27	48.26	48.06	48.51	48.24	48.54
Al2O3	10.12	9.78	10.21	9.88	10.27	10.05	10.03	10.14	10.03	9.96
TiO2	17.33	17.37	17.41	16.77	17.61	16.65	17.24	17.13	16.75	17.39
CaO	14.23	13.75	13.97	14.27	14.10	14.24	13.94	14.10	13.81	13.62
K2O	0.8543	0.8426	0.8490	0.8530	0.8041	0.8352	0.8694	0.8503	0.8833	0.8639
Na2O	6.18	6.39	6.08	6.24	6.18	6.26	6.32	6.18	6.30	6.29
total	97.20	96.00	97.29	96.18	97.23	96.29	96.46	96.91	96.02	96.68
	ASI300-CENTRO	ASI300-1	ASI300-2	ASI300-3	ASI300-4	ASI300-5	ASI300-6	ASI300-7	ASI300-8	ASI300-9
SiO2	46.59	46.48	46.16	46.57	46.40	46.46	46.20	46.34	46.47	46.14
Al2O3	17.60	17.54	17.29	17.67	17.59	17.59	17.43	17.60	17.65	17.54
TiO2	16.36	15.75	15.90	16.06	16.06	16.23	16.59	16.33	16.70	16.35
CaO	13.52	13.54	13.33	13.63	13.53	13.42	13.59	13.68	13.36	13.42
K2O	0.7714	0.7573	0.7495	0.7633	0.7535	0.7269	0.7278	0.7656	0.7464	0.7637
Na2O	2.21	2.13	2.18	2.20	2.14	2.17	2.16	2.22	2.21	2.21
total	97.07	96.20	95.60	96.88	96.47	96.60	96.69	96.94	97.14	96.43
	DAC-CENTRO	DAC-1	DAC-2	DAC-3	DAC-4	DAC-5	DAC-6	DAC-7	DAC-8	DAC-9
SiO2	57.40	57.00	56.42	57.88	57.14	57.08	56.99	57.32	57.54	57.15
Al2O3	12.67	12.65	12.44	12.89	12.60	12.73	12.62	12.49	12.66	12.65
TiO2	12.34	11.83	12.75	12.55	12.12	12.44	12.68	12.77	11.54	12.56
CaO	10.16	10.18	10.33	10.29	9.93	10.21	10.09	9.89	10.13	9.97
K2O	1.48	1.59	1.56	1.55	1.51	1.52	1.56	1.53	1.51	1.49
Na2O	2.82	2.86	3.05	2.85	2.88	2.80	2.84	2.89	2.86	2.89
total	96.87	96.10	96.55	98.01	96.19	96.78	96.77	96.89	96.24	96.72
	ASI-260a-1	ASI-260a-2	ASI-260a-3	ASI-260a-4	ASI-260b-1	ASI-260b-2	ASI-260b-3	ASI-260b-4	ASI-260b-5	ASI-260c-1
SiO2	47.36	47.50	48.03	48.13	47.74	48.00	47.69	47.73	47.59	47.78
Al2O3	12.89	12.45	12.81	12.56	12.78	12.63	12.61	12.70	12.50	12.65
TiO2	17.06	17.05	17.01	16.64	16.56	17.06	17.12	16.90	16.75	17.12
CaO	14.11	13.96	14.21	14.25	13.93	14.08	14.12	13.65	13.96	13.89
K2O	0.8113	0.8432	0.8216	0.8253	0.7800	0.8249	0.8172	0.8130	0.8114	0.8579
Na2O	4.99	5.03	4.92	5.04	5.04	4.96	4.97	4.86	4.91	5.10
total	97.23	96.83	97.80	97.45	96.83	97.57	97.34	96.66	96.51	97.40
	ASI-260c-2	ASI-260c-3	ASI-260d-1	ASI-260d-2	ASI-260d-3	ASI-260d-4	ASI-260d-5	ASI-260e-1	ASI-260e-2	ASI-260e-3
SiO2	47.52	47.48	47.52	47.62	47.70	47.56	47.28	47.31	47.60	47.51
Al2O3	12.43	12.51	12.60	12.75	12.45	12.50	12.64	12.64	12.54	12.83
TiO2	16.65	16.65	16.87	16.86	16.90	17.21	16.63	16.78	17.40	17.49
CaO	13.95	13.70	14.10	13.93	13.90	13.91	13.86	14.09	14.11	14.15
K2O	0.8301	0.8420	0.8346	0.8202	0.8060	0.8003	0.8400	0.8352	0.8581	0.8180
Na2O	5.06	5.03	5.10	4.99	5.15	5.18	5.03	5.17	4.96	5.07
total	96.45	96.22	97.02	96.96	96.91	97.16	96.27	97.32	97.47	97.37
	ASI-260e-4	ASI-260e-5	ASI-260f-1	ASI-260f-2	ASI-260f-3	ASI-260f-4	ASI-260g-1	ASI-260g-2	ASI-260g-3	
SiO2	48.16	47.66	47.72	48.33	48.16	47.55	48.05	47.84	47.92	
Al2O3	12.63	12.53	12.81	12.76	12.48	12.58	12.83	12.94	12.63	
TiO2	17.71	17.46	17.51	17.43	16.69	17.12	17.43	17.67	16.87	
CaO	14.03	14.20	13.89	13.95	14.16	14.18	14.19	14.14	13.93	
K2O	0.8052	0.8247	0.8293	0.8517	0.8153	0.8298	0.7954	0.8417	0.8112	
Na2O	5.06	5.09	4.90	4.92	4.83	5.07	5.00	5.00	5.03	
total	98.39	97.77	97.65	98.24	97.13	97.33	98.29	98.42	97.23	

Tabela 9 - Análises químicas não normalizadas de todos os vidros obtidos na experiência de fusão total e congelamento (T0).

	ASI-240	ASI-260	ASI-300	DAC
Sc	196.91	190.39	261.31	142.55
V	163.46	156.98	206.07	118.19
Cr	147.18	139.28	186.49	92.33
Cr	151.36	134.96	183.24	88.97
Sr	405.11	413.96	547.81	291.07
Y	88.70	86.61	119.10	63.33
Zr	205.29	205.07	278.70	151.69
Nb	167.87	167.07	204.02	118.73
Ba	325.07	326.61	416.09	246.16
La	90.23	90.79	121.67	65.73
Ce	100.43	95.98	128.35	72.00
Nd	102.74	105.51	141.37	78.63
Sm	121.84	125.51	162.20	89.86
Eu	94.18	94.43	123.18	71.29
Gd	99.62	102.61	136.50	73.66
Dy	109.97	105.98	147.24	76.58
Er	105.11	104.24	141.74	75.80
Yb	119.27	116.53	157.12	87.09
Lu	116.90	115.83	156.97	84.24
Ta	144.20	161.45	192.49	104.83
Th	94.42	92.19	126.65	69.60
U	100.22	101.51	124.94	77.95

Tabela 10 - Valor dos elementos traços em ppm dos vidros obtidos no experimento T0.

	T1_ASI240c1	T1_ASI240c2	T1_ASI240c3		
SiO2	0.180	0.268	0.198		
Al2O3	0.069	0.044	0.056		
FeO	0.072	0.030	0.012		
CaO	39.882	39.056	40.037		
TiO2	58.747	58.391	57.435		
Na2O	0.370	0.403	0.447		
MgO	-	0.005	-		
Total	99.320	98.197	98.185		

	T1_ASI260c1	T1_ASI260c2	T1_ASI260c3	T1_ASI260c4	T1_ASI260c5
SiO2	0.095	0.211	0.246	0.147	0.196
Al2O3	0.124	0.144	0.111	0.107	0.112
FeO	-	0.038	0.053	0.024	0.038
CaO	0.274	0.643	0.627	0.843	0.898
TiO2	97.669	100.404	98.845	98.864	97.154
Na2O	-	0.007	0.004	0.002	-
MgO	-	-	-	0.011	0.006
Total	98.162	101.447	99.886	99.998	98.404

	T1_ASI300c1	T1_ASI300c2	T1_ASI300c3	T1_ASI300c4	T1_ASI300c5
SiO2	0.159	0.120	0.284	0.173	0.193
Al2O3	0.105	0.111	0.124	0.133	0.088
FeO	-	0.035	0.014	-	0.010
CaO	0.204	0.225	0.260	0.249	0.233
TiO2	99.354	98.050	97.708	99.161	99.302
Na2O	0.018	0.022	0.021	0.004	0.002
MgO	-	0.007	-	-	-
Total	99.840	98.570	98.411	99.720	99.828

	T1_DACc1	T1_DACc2	T1_DACc3	T1_DACc4	T1_DACc5
SiO2	0.089	0.132	0.106	0.274	0.209
Al2O3	0.125	0.122	0.134	0.243	0.115
FeO	0.001	0.005	0.011	0.003	0.033
CaO	0.122	0.171	0.079	0.457	0.425
TiO2	99.531	98.655	97.554	97.201	98.132
Na2O	0.051	0.005	-	0.015	0.020
MgO	0.013	-	0.011	-	-
Total	99.932	99.090	97.895	98.193	98.934

Tabela 11- Análise química dos elementos maiores e menores de cristais formados no experimento T1.

	T2_ASI240f_c1	T2_ASI240f_c2	T2_ASI240f_c3	T2_ASI240f_c4	T2_ASI240f_c5
SiO2	0.151	0.174	0.085	0.161	0.078
Al2O3	0.005	0.035	0.051	0.057	0.025
FeO	0.196	0.154	0.144	0.123	0.184
CaO	39.661	39.742	39.381	39.323	39.470
TiO2	58.677	57.620	57.603	56.811	57.693
Na2O	0.287	0.294	0.357	0.163	0.211
MgO	-	-	-	-	-
Total	98.977	98.019	97.621	96.638	97.661

	T2_ASI260f_c1	T2_ASI260f_c2	T2_ASI260f_c3	T2_ASI260f_c4	T2_ASI260f_c5
SiO2	0.070	0.226	0.123	0.182	0.179
Al2O3	0.082	0.082	0.106	0.064	0.090
FeO	0.484	0.514	0.553	0.465	0.555
CaO	0.120	0.268	0.555	0.250	0.201
TiO2	96.148	96.796	97.426	96.416	96.405
Na2O	0.029	-	0.069	0.020	-
MgO	-	-	-	-	-
Total	96.933	97.887	98.832	97.397	97.430

	T2_ASI300f_c1	T2_ASI300f_c2	T2_ASI300f_c3	T2_ASI300f_c4	T2_ASI300f_c5
SiO2	0.123	0.124	0.142	0.130	0.134
Al2O3	0.137	0.109	0.072	0.096	0.115
FeO	0.602	0.569	0.544	0.507	0.474
CaO	0.200	0.047	0.108	-	0.150
TiO2	96.993	98.031	97.448	98.432	97.483
Na2O	-	-	-	-	0.050
MgO	0.006	0.005	0.004	0.015	0.006
Total	98.061	98.885	98.318	99.180	98.412

	T2_DACf_c1	T2_DACf_c2	T2_DACf_c3	T2_DACf_c4	T2_DACf_c5
SiO2	0.232	0.206	0.325	0.208	0.317
Al2O3	0.103	0.104	0.144	0.127	0.150
FeO	0.561	0.554	0.684	0.584	0.609
CaO	0.143	0.139	0.279	0.203	0.417
TiO2	97.574	96.439	96.020	95.312	96.603
Na2O	-	0.015	-	-	-
MgO	-	0.016	0.029	0.002	0.018
Total	98.613	97.473	97.481	96.436	98.114

Tabela 12 - Análise química dos elementos maiores e menores de cristais formados no experimento T2.

	T3_ASI240fc1	T3_ASI240fc2	T3_ASI240fc3	T3_ASI240fc4	T3_ASI240fc5
SiO2	0.111	0.148	0.127	1.406	0.227
Al2O3	0.091	0.071	0.104	0.168	0.103
FeO	-	-	0.019	0.043	-
CaO	0.147	0.256	0.420	1.477	0.388
TiO2	98.993	96.560	96.720	94.948	98.631
Na2O	-	-	-	0.068	-
MgO	-	-	0.005	0.044	-
Total	99.342	97.035	97.395	98.154	99.349

	T3_ASI260fc1	T3_ASI260fc2	T3_ASI260fc3	T3_ASI260fc4	T3_ASI260fc5
SiO2	0.086	0.147	0.139	0.133	0.174
Al2O3	0.075	0.099	0.093	0.102	0.069
FeO	0.027	-	-	0.014	0.015
CaO	0.421	0.339	0.214	0.257	0.540
TiO2	97.339	98.330	97.596	96.722	97.195
Na2O	0.029	0.025	0.023	0.023	0.032
MgO	0.007	0.017	-	0.029	-
Total	97.984	98.957	98.065	97.280	98.025

	T3_ASI300fc1	T3_ASI300fc2	T3_ASI300fc3	T3_ASI300fc4	T3_ASI300fc5
SiO2	0.075	0.086	0.068	0.087	0.101
Al2O3	0.182	0.185	0.211	0.220	0.199
FeO	0.010	0.010	0.057	-	0.052
CaO	0.076	0.059	0.101	0.085	0.076
TiO2	98.255	97.310	97.891	98.733	97.953
Na2O	-	0.041	-	0.041	0.008
MgO	-	-	-	-	-
Total	98.598	97.691	98.329	99.166	98.389

	T3_DACfc1	T3_DACfc2	T3_DACfc3	T3_DACfc4	T3_DACfc5
SiO2	0.254	0.179	0.254	0.092	0.143
Al2O3	0.096	0.108	0.088	0.106	0.093
FeO	0.047	0.029	0.047	0.037	0.016
CaO	0.204	0.285	0.202	0.114	0.095
TiO2	97.774	95.655	98.053	97.761	98.172
Na2O	0.013	-	0.028	0.004	0.022
MgO	-	-	0.009	0.007	-
Total	98.388	96.257	98.681	98.121	98.541

Tabela 13 - Análise química dos elementos maiores e menores de cristais formados no experimento T3.

	T1_ASI240v1	T1_ASI240v2	T1_ASI240v3	T1_ASI240v4	T1_ASI240v5
SiO2	60.187	60.578	60.186	61.161	59.879
Al2O3	12.355	12.913	12.590	12.619	12.776
FeO	0.052	0.104	0.042	0.099	0.068
K2O	0.894	1.010	1.002	1.138	1.046
CaO	8.079	8.746	8.255	8.290	8.349
TiO2	8.724	7.618	8.592	8.531	7.350
Na2O	6.524	6.667	6.996	6.948	6.581
MgO	0.027	-	0.012	0.024	0.074
Total	96.842	97.636	97.675	98.810	96.123

	T1_ASI260v1	T1_ASI260v2	T1_ASI260v3	T1_ASI260v4	T1_ASI260v5
SiO2	58.620	59.323	58.611	58.415	59.183
Al2O3	15.622	15.791	15.570	15.636	15.339
FeO	0.036	0.052	0.094	-	0.088
K2O	0.990	1.078	1.022	1.003	1.025
CaO	10.634	9.921	10.433	10.537	10.522
TiO2	7.121	7.298	7.727	8.308	6.763
Na2O	5.552	5.571	5.837	5.573	5.514
MgO	0.023	0.030	0.025	-	-
Total	98.598	99.064	99.319	99.475	98.434

	T1_ASI300v1	T1_ASI300v2	T1_ASI300v3	T1_ASI300v4	T1_ASI300v5
SiO2	62.619	62.042	61.834	61.163	60.963
Al2O3	13.491	13.793	13.406	13.861	13.694
FeO	0.078	-	0.052	0.146	-
K2O	1.677	1.675	1.709	1.620	1.749
CaO	11.199	11.298	11.470	11.007	11.064
TiO2	6.212	6.596	6.340	6.615	7.551
Na2O	3.109	3.231	3.133	2.934	3.250
MgO	0.007	0.031	-	0.030	-
Total	98.392	98.666	97.944	97.376	98.271

	T1_DACv1	T1_DACv2	T1_DACv3	T1_DACv4
SiO2	54.641	54.599	54.577	54.598
Al2O3	13.258	13.153	12.870	13.177
FeO	0.089	-	0.047	0.183
K2O	1.140	1.151	1.176	1.259
CaO	16.057	16.529	16.923	17.220
TiO2	9.643	9.527	10.548	9.275
Na2O	2.116	2.405	2.242	2.062
MgO	0.017	0.002	-	0.023
Total	96.961	97.366	98.383	97.797

Tabela 14 - Análise química dos elementos maiores e menores de vidros formados no experimento T1.

	T2_ASI240v1	T2_ASI240v2	T2_ASI240v3	T2_ASI240v4	
SiO2	56.39	57.02	56.41	56.91	
Al2O3	11.63	11.72	11.93	11.80	
FeO	2.92	2.97	2.85	2.92	
K2O	0.85	1.14	0.95	1.10	
CaO	9.30	9.07	9.36	9.64	
TiO2	9.10	9.78	9.14	9.05	
Na2O	6.15	6.14	6.23	6.11	
MgO	0.91	0.88	0.88	0.90	
Total	97.23	98.71	97.74	98.43	

	T2_ASI260v1	T2_ASI260v2	T2_ASI260v3	T2_ASI260v4	T2_ASI260v5
SiO2	54.07	53.62	53.69	53.19	53.55
Al2O3	14.07	14.02	13.96	13.77	13.51
FeO	2.69	2.72	2.65	2.74	2.76
K2O	1.34	1.13	0.98	1.05	1.21
CaO	11.42	12.36	12.06	11.86	12.21
TiO2	8.15	7.81	8.51	8.25	8.39
Na2O	4.95	5.09	4.98	4.73	4.85
MgO	0.86	0.85	0.81	0.79	0.82
Total	97.55	97.60	97.64	96.37	97.29

	T2_ASI300v1	T2_ASI300v2	T2_ASI300v3	T2_ASI300v4	
SiO2	50.96	51.76	52.11	52.44	
Al2O3	11.27	11.26	11.39	11.39	
FeO	3.43	3.41	3.37	3.19	
K2O	0.60	0.86	0.97	0.93	
CaO	15.82	15.75	15.60	15.51	
TiO2	10.46	10.55	9.28	10.06	
Na2O	1.54	1.58	1.77	1.74	
MgO	1.18	1.12	1.18	1.10	
Total	95.25	96.28	95.67	96.37	

	T2_DACv1	T2_DACv2	T2_DACv3	T2_DACv4	T2_DACv5
SiO2	60.29	59.99	59.61	59.77	59.17
Al2O3	13.01	13.12	12.96	13.05	12.92
FeO	2.48	2.38	2.55	2.58	2.67
K2O	1.88	2.09	1.74	1.80	1.66
CaO	10.99	10.13	11.09	11.04	11.38
TiO2	6.46	6.14	6.24	6.60	6.54
Na2O	2.88	2.95	2.86	2.84	2.74
MgO	0.77	0.81	0.74	0.74	0.81
Total	98.75	97.60	97.80	98.42	97.87

Tabela 15 - Análise química dos elementos maiores e menores de vidros formados no experimento T2.

	T3_ASI240v1	T3_ASI240v2	T3_ASI240v3	T3_ASI240v4	
SiO2	61.987	62.962	60.964	63.350	
Al2O3	14.563	14.367	13.787	14.904	
FeO	0.81	0.63	0.64	0.40	
K2O	1.19	1.29	1.09	1.18	
CaO	12.780	12.421	13.099	11.778	
TiO2	1.930	1.652	3.783	1.938	
Na2O	3.436	3.468	3.362	3.398	
MgO	1.101	1.137	1.072	1.112	
Total	95.799	96.009	96.069	96.482	

	T3_ASI260v1	T3_ASI260v2	T3_ASI260v3	T3_ASI260v4	T3_ASI260v5
SiO2	54.838	55.254	55.281	54.991	55.461
Al2O3	14.354	14.059	14.276	14.126	14.356
FeO	0.193	0.221	0.233	0	0
K2O	0.92	1.12	0.98	0.97	0.89
CaO	15.787	16.590	16.648	15.952	15.719
TiO2	7.400	6.907	7.872	7.892	7.998
Na2O	2.617	2.605	2.760	2.644	2.748
MgO	0.768	0.872	0.826	0.838	0.849
Total	95.957	96.508	97.896	96.617	97.315

	T3_ASI300v1	T3_ASI300v2	T3_ASI300v3	T3_ASI300v4	T3_ASI300v5
SiO2	52.334	52.337	52.060	52.492	52.890
Al2O3	19.596	19.176	19.439	19.416	19.420
FeO	1.251	1.310	1.309	1.273	1.182
K2O	0.82	0.89	0.91	0.80	0.82
CaO	15.158	15.116	15.427	15.252	15.045
TiO2	5.957	5.467	5.854	6.208	5.944
Na2O	2.201	2.223	2.137	2.236	2.026
MgO	0.723	0.74	0.766	0.764	0.754
Total	97.220	96.369	96.992	97.641	97.261

	T3_DACv1	T3_DACv2	T3_DACv3	T3_DACv4	T3_DACv5
SiO2	60.661	62.484	61.462	61.058	62.038
Al2O3	13.264	13.375	13.363	13.418	13.603
FeO	1.277	1.328	1.238	1.184	1.198
K2O	1.91	1.73	1.76	1.72	1.70
CaO	11.954	10.750	11.017	10.939	10.888
TiO2	6.232	5.539	5.531	5.392	5.342
Na2O	2.761	2.789	2.762	2.812	2.679
MgO	0.844	0.758	0.793	0.807	0.741
Total	96.993	97.023	96.166	95.610	96.489

Tabela 16 - Análise química dos elementos maiores e menores de vidros formados no experimento T3.

DOAÇÃO

IGC-OSP

Data: 25/02/15

