



ESMECTITA COMO AGENTE TRANSPORTADOR DE NITROGÊNIO PARA O MANTO SUBLITOSFÉRICO

Porto Alegre, 2015

DANIEL GRINGS CEDEÑO

**ESMECTITA COMO AGENTE TRANSPORTADOR DE NITROGÊNIO PARA O
MANTO SUBLITOSFÉRICO**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Supervisor: Prof. Dr. Milton Luiz Lanquintinie Formoso

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Cedeño, Daniel Grings

Esmectita como agente transportador de nitrogênio para o manto sublitosférico . / Daniel Grings Cedeño. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2015.

[93 f.] il.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2015.

Orientador(es): Rommulo Vieira Conceição

Coorientador(es): Milton Luiz Lanquintinie Formoso

1. NH4-Esmectita 2. Nitrogênio 3. Zona de Subducção 4. Petrologia Experimental I. Título.

CDU 55

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Miriam Alves

CRB 10/1947

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6329 Fax: +55 51 3308-6337

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso **“ESMECTITA COMO AGENTE TRANSPORTADOR DE NITROGÊNIO PARA O MANTO SUBLITOSFÉRICO”**, elaborado por **“DANIEL GRINGS CEDEÑO”**, como requisito parcial para obtenção do grau Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora:

Lauro Valentim Stoll Nardi

Maria do Carmo Ruaro Peralba

Vitor Paulo Pereira

Para os meus pais e avós

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, às duas pessoas mais importantes, meus grandes mentores, incentivadores e financiadores: meus pais, Bethe e Kile. Sem o apoio e carinho de vocês nenhuma das minhas conquistas seria possível. Só posso expressar o meu mais sincero obrigado!

Aos meus avós, Nelsi (*in memorian*), Elvia e Alcibiades, por todo o carinho.

Ao meu orientador, Rommulo, por toda a ajuda, incentivo, reuniões (quase) semanais e puxões de orelha. Pelo menos dessa vez o que será entregue em bandeja de prata não é a minha cabeça, mas sim o TCC. E ao meu supervisor, prof. Formoso, pela ideia original.

Aos colegas de grupo, Larissa, Fernanda, Tiago, Roberto e Márcio, pelas discussões levantadas, perguntas propostas e pelas dicas.

Ao pessoal da Física, Altair, Pablo, Sílvio, Andréa, Alexandra..., a ajuda de vocês foi imprescindível. Agradecimento especial à professora Naira, por toda a ajuda com o FTIR e com a DAC.

A todos os meus amigos que estiveram presentes de alguma forma durante esse tempo todo. Em especial, Beloni, Bruna, Márcio, Taís e Will, por nunca negar aquela ceva na vilinha.

*"It is a capital mistake to theorize before one has data.
Insensibly one begins to twist facts to suit theories,
instead of theories to suit facts."*
Sherlock Holmes (Sir Arthur Conan Doyle)
—A Scandal in Bohemia



Calvin and Hobbes, Bill Watterson

RESUMO

O nitrogênio é, sem dúvida, um dos elementos mais importantes para a manutenção da vida na Terra: seu ciclo está intimamente ligado à fertilidade dos solos e ele também é um dos elementos que constroem o DNA dos organismos vivos. Porém sua abundância na superfície do planeta é um fenômeno anômalo no Sistema Solar, já que a atmosfera de nenhum outro corpo é composta majoritariamente por nitrogênio. A tectônica de placas, em especial as zonas de subducção, provavelmente desempenha um papel fundamental no ciclo do nitrogênio e no condicionamento da atmosfera primitiva. Nesse contexto, este trabalho objetiva simular em laboratório condições de pressão e temperatura de zonas de subducção com a finalidade de entender como ocorre o transporte do nitrogênio nesse contexto tectônico. Para tal, esmectitas dopadas com amônio (material que simula sedimentos pelágicos) foram submetidas a diversas condições de altas pressões e temperaturas em: (1) forno de alta temperatura, para simular condições de pressão atmosférica em temperaturas de 200° a 700°C; (2) células de diamante (DAC), para simular pressões de ~8 GPa em temperatura ambiente e; (3) prensa hidráulica com câmaras de perfil toroidal, para simular, em pressões de 2,5 e 4,0 GPa, temperaturas de 200° a 700°C. Os resultados dos experimentos foram analisados utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio X (DRX) e espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Além disso, a NH₄-esmectita foi caracterizada por DRX, FTIR, análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA) análise química CHN. Os resultados mostram que as transformações de fase sofridas pela NH₄-esmectita agem no sentido de preservar o cátion interlamelar (no caso, o amônio) durante o processo de subducção. O regime termal das subducções, no entanto, é fundamental para que o processo de transporte seja eficiente. Este trabalho demonstrou que em sistemas quentes, a fusão parcial em baixas pressões (~1 GPa, equivalente a 30 km) libera os voláteis presentes no material de volta para a superfície. Por outro lado, em sistemas frios, o nitrogênio é transportado até pressões de ~5 GPa (~150 km de profundidade).

Palavras-chave: NH₄-Esmectita; Nitrogênio; Zonas de Subducção; Petrologia Experimental.

ABSTRACT

Nitrogen is, undoubtedly, one of the most important elements for the maintenance of life on Earth: its cycle is intimately connected to the soil fertility and it is also one of the main building blocks of the genetic code of living organisms. However, its abundance on the surface of the planet is an anomalous phenomenon in the Solar System, since the atmosphere of no other body is mostly composed by nitrogen. Plate tectonics, in special subduction zones, probably play a fundamental role on the nitrogen cycle and on conditioning of the pristine atmosphere. In this context, this project aims to simulate in laboratory the pressure and temperature conditions found on subduction zones in order to understand how the transportation of nitrogen occurs in this tectonic setting. For that, ammonium-bearing smectites (material that simulates pelagic sediments) were subjected to a series of high pressure and temperature conditions in: (1) a high temperature furnace, to simulate atmospheric pressure conditions in temperatures ranging between 200° and 700°C; (2) diamond anvil cell (DAC) apparatus, to simulate pressures up to ~8 GPa at room temperature and; (3) a hydraulic press with coupled toroidal chambers, to simulate, under pressures of 2.5 and 4.0 GPa, temperatures between 200° and 700°C. The experimental results were analysed using scanning electron microscopy (SEM), X ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR). Besides that, the NH₄-smectite was characterized with XRD, FTIR, thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) and CHN chemical analysis. The results show that the phase transformations suffered by the smectite act in the sense to preserve the interlayer cation (in this case, ammonium) during the subduction process. The thermal regime of a subduction zone is, nonetheless, fundamental for the efficiency of the transportation. This project demonstrated that in hot systems, partial melting in low pressures (~1 GPa, equivalent to 30 km) liberates volatiles present in the material back to the surface. On the other hand, in cold systems, nitrogen is effectively transported to pressures up to ~5 GPa (~150 km depth).

Keywords: NH₄-Smectite; Nitrogen; Subduction Zones; Experimental Petrology.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Comparação entre quantidades totais de nitrogênio molecular em quilogramas (vermelho) e porcentagem relativa desse nitrogênio (azul) nas atmosferas de Vênus, Terra e Marte. Dados de: Lécuyer et al., 2000; Taylor, 2010; Bebout et al., 2013. 2
- Figura 2.** Diagrama Eh x pH para o sistema N-O-H. O campo de estabilidade do amônio está marcado em vermelho. As condições típicas da água dos oceanos se encontra no campo azul, e a de fluidos hidrotermal, no campo verde (modificado de Brookins, 1988). 12
- Figura 3.** Incorporação de amônio em sedimentos pelágicos através da contribuição orgânica. MO – matéria orgânica; CCD – profundidade de compensação do carbonato. Modificado de Sadofsky & Bebout, 2004. 13
- Figura 4.** Produção de amônia através de fumarolas brancas e incorporação de amônio/amônia em sedimentos pelágicos pela circulação de fluidos em dorsais meso-oceânicas e regiões adjacentes. Modificado de Brandes et al., 1998. 14
- Figura 5.** A) Prensa hidráulica de 1000 tonf. B) Configuração utilizada nos experimentos. C) Par de câmaras de perfil toroidal, com núcleo (vídia) de carbeto de tungstênio, material cerâmico extremamente duro, que recebe a força proveniente dos pistões e gaxeta posicionada. 16
- Figura 6.** Esquema da montagem de um calibrante de pressão. O metal calibrante utilizado pode ser itérbio ou o bismuto e o material isolante, um disco de papel cartão. 17
- Figura 7.** Esquema de montagem de um calibrante de temperatura. 18
- Figura 8.** DAC tipo Piermarini-Block do LAPMA, equipamento utilizado no projeto, com bigornas de safira (cristal maior) e diamante. 19
- Figura 9.** Gráfico do deslocamento Raman do rubi utilizado para calibrar a DAC durante processamentos. Pressões calculadas utilizando a Equação 2.1. 20
- Figura 10.** Forno Carbolite® BFL 18/3, LAPMA. A entrada da amostra se dá através de um elevador na porção inferior da cabeça do forno. Isso minimiza a perda de calor do forno durante o manuseio da amostra. 21
- Figura 11.** Fluxograma da metodologia para troca catiônica, segundo a Norma AFNOR X 31.130 de 1985. 23

| | |
|--|----|
| Figura 12. Modelo esquemático mostrando o cátion interlamelar (em verde) sendo solvatado por diversas esferas de água. A quantidade de esferas é maior em cátion com maior carga e maior raio iônico. | 24 |
| Figura 13. Imagem SE-MEV da NH ₄ -esmectita, mostrando o swelling das camadas e um pequeno cristal de quartzo (impureza da amostra) no centro da imagem..... | 25 |
| Figura 14. TGA da NH ₄ -esmectita (azul) com os limites dos patamares de perda de massa, comparados com os da Ca-esmectita (Alabarse et al., 2011). | 34 |
| Figura 15. DTA obtido para as diferentes amostras: Ca-esmectita (vermelho), K-esmectita (definida por Carniel et al., 2014) (verde) e NH ₄ -esmectita (azul)..... | 35 |
| Figura 16. Difractogramas referentes à Ca-esmectita (vermelho), K-esmectita (definida por Carniel et al., 2014) (verde) e NH ₄ -esmectita (azul). As distâncias interlamelares das três amostras apresentam-se em Å. | 36 |
| Figura 17. Espectros infravermelho comparando a NH ₄ -esmectita (azul) com a Ca-esmectita (vermelho). Observa-se a presença das bandas típicas do amônio. Os demais modos vibracionais presentes são essencialmente iguais apresentando leves variações na intensidade em alguns casos. | 37 |
| Figura 18. Espectro obtido em DAC-FTIR com pressão máxima de 7,8 GPa. As setas apontando para cima indicam pressão sendo aplicada, enquanto que as setas apontando para baixo indicam os estágios de alívio de pressão. | 39 |
| Figura 19. FTIR da região entre 900 e 1300 cm ⁻¹ para o experimento na DAC. Setas para cima indicam pressão sendo aplicada, enquanto setas para baixo indicam o alívio da pressão. As bandas de 1050 e 1070 cm ⁻¹ , referentes às variações na vibração do sistema Si-O-Si apical dos tetraedros estão destacadas. | 40 |
| Figura 20. DRX dos experimentos à pressão ambiente. Sm – esmectita; IS – interestratificado illita-esmectita; Tob – tobelita; Qz – quartzo. Distâncias dos planos cristalográficos em Å. As informações referentes ao plano basal (001) estão em vermelho. Informações sobre os respectivos planos cristalográficos dos picos podem ser obtidas na Tabela 3. | 42 |
| Figura 21. Espectro FTIR dos experimentos à pressão ambiente. Os modos vibracionais do amônio estão destacados em vermelho. | 44 |
| Figura 22. Imagem SE-MEV do experimento PNH-03. Magnificação de 3.500x | 45 |
| Figura 23. Imagem SE-MEV do experimento PNH-05. Magnificação de 3.500x. Observa-se o característico aspecto escamoso do IS e uma maior organização do material ao longo do eixo cristalográfico c..... | 47 |

| | |
|---|----|
| Figura 24. Imagem SE-MEV do experimento PNH-07. Magnificação de 3.000x. Percebe-se o aspecto maciço do material. | 48 |
| Figura 25. DRX dos experimentos à 2,5 GPa. Sm – esmectita; IS – interestratificado illita-esmectita; Tob – tobelita; Qz – quartzo. Distâncias dos planos cristalográficos em Å. As informações referentes ao plano basal (001) estão em vermelho. Informações sobre os respectivos planos cristalográficos dos picos podem ser obtidas na Tabela 5. Percebe-se o perfil sinusoidal do difratograma do experimento PNH-27 (700°C). | 49 |
| Figura 26. Imagem SE-MEV do experiment PNH-25. Magnificação de 4.300x. | 50 |
| Figura 27. Imagem SE-MEV do experiment PNH-27. Magnificação de 2.200x. Nota-se a ausência dos aglomerados de tobelita e a superfície irregular dos cristais de quartzo. | 51 |
| Figura 28. Espectro FTIR dos experimentos a 2,5 GPa. Os modos vibracionais do amônio estão destacados em vermelho. | 52 |
| Figura 29. DRX dos experimentos à 4,0 GPa. Sm – esmectita; IS – interestratificado illita-esmectita; Tob – tobelita; Qz – quartzo; Coe – coesita. Distâncias dos planos cristalográficos em Å. As informações referentes ao plano basal (001) estão em vermelho. Informações sobre os respectivos planos cristalográficos dos picos podem ser obtidas na Tabela 6. | 54 |
| Figura 30. Espectro FTIR dos experimentos a 4,0 GPa. Os modos vibracionais do amônio estão destacados em vermelho. | 55 |
| Figura 31. Imagem SE-MEV do experimento PNH-43. Magnificação de 3.500x. Nota-se o aspecto escamoso e hábito hexagonal das lamelas de illita-esmectita. | 57 |
| Figura 32. Imagem SE-MEV do experimento PNH-47. Magnificação de 3.500x. Nota-se o aspecto plumoso dos cristais subédricos (segundo Harlov et al., 2001) da tobelita. | 58 |
| Figura 33. Diagrama de fases binário para o Sistema NH ₄ -esmectita + quartzo. Quadrados pretos indicam as condições P-T de ocorrência de esmectita, círculos verdes de illita-esmectita, triângulos azuis de tobelita e losangos vermelhos de fusão parcial. A linha pontilhada indica a região inferida para o início do aparecimento illita, a linha cheia indica a região calculada para o aparecimento de tobelita e as linhas tracejadas indicam campos inferidos. | 59 |
| Figura 34. Fator FWHM normalizado para A) experimentos a 2,5 GPa; e B) 4,0 GPa. Quadrados pretos representam esmectita; verdes, IS; e azuis, tobelita. O círculo vermelho marca o ponto de inflexão da curva, que se admite como a temperatura de transição. | 61 |
| Figura 35. Diagram de fases da NH ₄ -esmectita comparado com dados termais teóricos de Maruyama e Okamoto (2007). | 62 |

Figura 36. Modelo de subducção quente (modificado de Maruyama & Okamoto, 2007). Nota-se a pequena região de hidratação do manto sublitosférico. 64

Figura 37. Modelo de subducção fria (modificado de Maruyama & Okamoto, 2007). Nota-se a extensa região de hidratação ao longo do canal de subducção. 65

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Metais calibrantes utilizados e suas respectivas pressões de transição. | 17 |
| Tabela 2. Condições dos experimentos realizados na prensa hidráulica e no forno de alta temperatura. A amostra PNH-00 (não mostrada na tabela) se refere à NH ₄ -esmectita não processada. | 41 |
| Tabela 3. Relação de fase com suas respectivas posições angulares e planos cristalográficos, referentes à Figura 17. | 43 |
| Tabela 4. Relação entre as bandas espectrais dos modos vibracionais e os respectivos sistemas, relacionados às Figura 21, 28 e 28. | 46 |
| Tabela 5. Relação de fase com suas respectivas posições angulares e planos cristalográficos, referentes à Figura 25. | 53 |
| Tabela 6. Relação de fase com suas respectivas posições angulares e planos cristalográficos, referentes à Figura 29. | 56 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AU – unidade astronômica (*astronomical unit*), equivalente à distância média entre a Terra e o Sol ou $\sim 1,5 \times 10^8$ km

a.u. – unidades arbitrárias (*arbitrary units*)

BSE – elétrons retroespalhados (*backscattered electrons*)

CAI – inclusões de cálcio e alumínio (*calcium and aluminium inclusions*)

CCD – profundidade de compensação do carbonato (*carbonate compensation depth*)

CF – cromatografia frontal

Coe – coesita

DAC – célula de bigorna de diamante (*diamond anvil cell*)

DTA – análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*)

DRIFT – refletância difusa (*diffuse reflectance*)

DRX – difração de raios X

EDS – espectrômetro por dispersão em energia (*energy dispersive spectrometre*)

ESA – Agência Espacial Européia (*European Space Agency*)

fO_2 – fugacidade de oxigênio

FTIR – espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform infrared spectroscopy*)

FWHM – largura à meia-altura (*full width at half maximum*)

Ga – bilhões de anos (10^9 anos)

GPa – giga Pascal (10^9 Pa)

GTM – modelo *Grand Tack* (*Grand Tack model*)

hBN – nitreto de boro hexagonal (*hexagonal boron nitride*)

HPHT – alta pressão e alta temperatura (*high-pressure high-temperature*)

IS – interestratificado illita-esmectita

LAPMA – Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados

Ma – milhões de anos (10^6 anos)

MEV – microscópio eletrônico de varredura

MORB – basalto de cadeia meso-oceânica (*mid-ocean ridge basalt*)

NASA – Administração Nacional de Aeronáutica e Espaço (*National Aeronautic and Space Administration*)

PCS – sulfetos de Fe, Ni com fósforo e cromo (*phosphorus- and chromium-bearing Fe, Ni sulphides*)

P-T – pressão e temperatura

Qz – quartzo

RT – temperatura ambiente (*room temperature*)

RP – pressão ambiente (*room pressure*)

SE – elétrons secundários (*secondary electrons*)

Sm – esmectita

TGA – análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

Tob – tobelita

tonf – tonelada-força

TTG – tonalito, trondjemito, granodiorito

wt% – porcentagem em peso (*percentage by weight*)

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| RESUMO | I |
| ABSTRACT | II |
| LISTA DE FIGURAS | III |
| LISTA DE TABELAS | VII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | VIII |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 Acresção planetária e a formação da atmosfera | 2 |
| 1.1.1 Nitrogênio no Hadeano..... | 7 |
| 1.2 Estrutura e dinâmica da Terra e sua relação com o nitrogênio | 8 |
| 1.2.1 Tectônica no tempo profundo..... | 8 |
| 1.2.2 Tectônica atual..... | 9 |
| 1.2.3 O ciclo do nitrogênio e a tectônica global..... | 10 |
| 2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS E DE TROCA CATIÔNICA | 15 |
| 2.1 Prensa hidráulica | 15 |
| 2.2 DAC Piermarini-Block | 18 |
| 2.3 Forno de alta temperatura | 20 |
| 2.4 Troca catiônica | 21 |
| 3. MÉTODOS ANALÍTICOS | 26 |
| 3.1 Métodos de caracterização física | 26 |
| 3.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)..... | 26 |
| 3.1.2 Análise térmica diferencial (DTA)..... | 27 |
| 3.2 Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) | 28 |
| 3.3 Métodos de caracterização química | 29 |
| 3.3.1 Espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... | 30 |
| 3.3.2 Análise CHN..... | 31 |
| 3.4 Imageamento por elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS) | 32 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 33 |
| 4.1 Caracterização da NH₄-esmectita | 33 |
| 4.1.1 TGA e DTA..... | 33 |
| 4.1.2 DRX..... | 35 |
| 4.1.3 FTIR e CHN..... | 36 |
| 4.2 DAC-FTIR | 38 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3 Experimentos em alta pressão e alta temperatura (HPHT) | 40 |
| 4.3.1 Experimentos em pressão ambiente..... | 42 |
| 4.3.2 Experimentos a 2,5 GPa..... | 48 |
| 4.3.3 Experimentos a 4,0 GPa..... | 53 |
| 4.4 Diagrama de fases | 58 |
| 4.5 Aspectos estruturais | 60 |
| 4.6 Implicações para a reciclagem do nitrogênio..... | 62 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 66 |
| REFERÊNCIAS..... | 68 |

1. INTRODUÇÃO

O nitrogênio é o principal constituinte da atmosfera terrestre (Taylor, 2010), compondo entre 75 e 79% da sua massa total. Seria natural pensar que o principal volátil presente na atmosfera devesse estar vinculado às atividades vulcânicas como ocorre nas atmosferas de Vênus (Lécuyer *et al.*, 2000) e Marte (Taylor, 2010), visto que os processos de degaseificação vinculados à época de acreção planetária e ao evento de formação da Lua foram intensos (Rollinson, 2007; Taylor, 2010). Além disso, todos os elementos voláteis que não permaneceram retidos em estruturas minerais, como por exemplo o oxigênio (Henderson, 1984; Albarède, 2009; Chaisson & McMillan, 2011), deveriam ter sido expulsos para órbitas exteriores.

O que se observa, porém, é uma abundância de nitrogênio na Terra (Figura 1), que não condiz com os modelos de acreção e degaseificação (ver seção 1.1). A não ser que uma outra variável, exclusiva do nosso planeta, seja incluída: a tectônica de placas. Processos tectônicos, desenvolvidos após o último grande evento desestabilizador do planeta (formação da Lua), foram provavelmente responsáveis por reintroduzir nitrogênio na atmosfera. Esse nitrogênio, possivelmente contido em reservatórios no manto e núcleo (ver seção 1.2), foi liberado na atmosfera por modificações físico-químicas do manto causadas pelo aparecimento da tectônica (Mueller *et al.*, 2014).

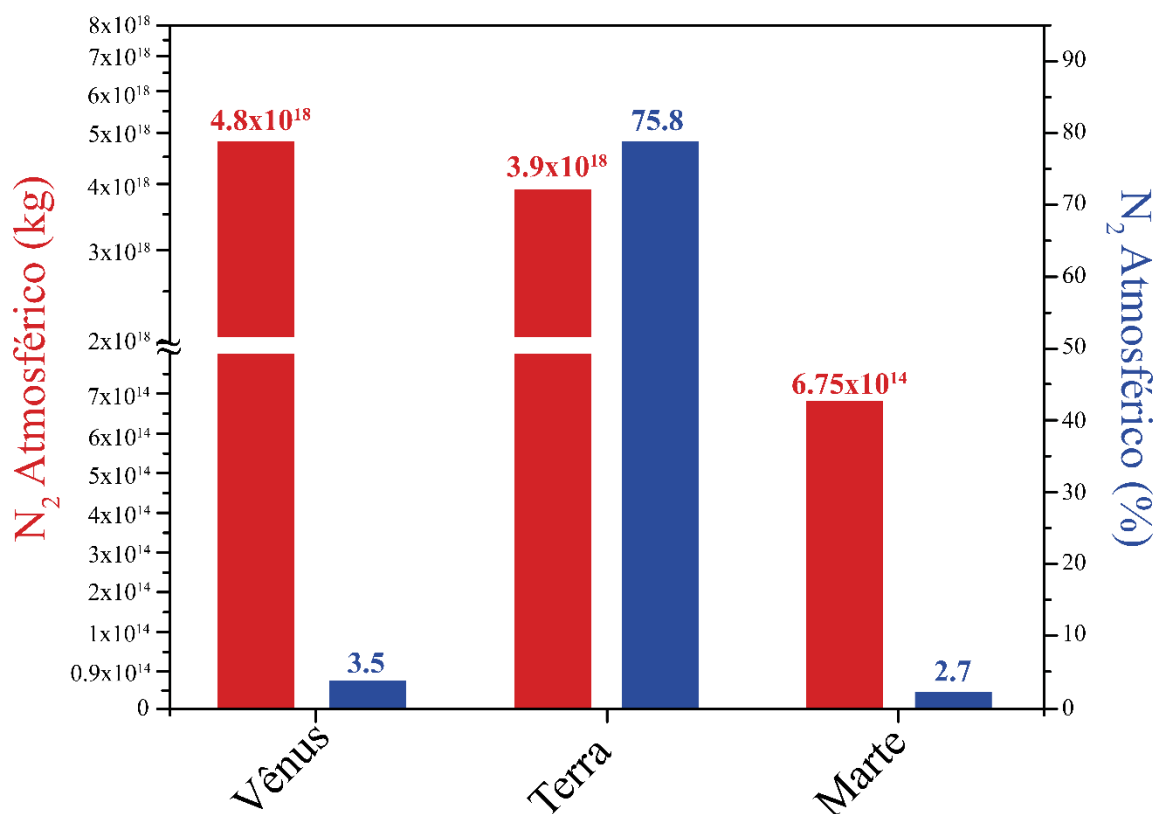


Figura 1. Comparação entre quantidades totais de nitrogênio molecular em quilogramas (vermelho) e porcentagem relativa desse nitrogênio (azul) nas atmosferas de Vênus, Terra e Marte. Dados de: Lécuyer *et al.*, 2000; Taylor, 2010; Bebout *et al.*, 2013.

Muitos trabalhos experimentais foram conduzidos a fim de determinar os coeficientes de partição do nitrogênio entre fases mantélicas (Watenphul *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013; Li & Keppler, 2014), as condições de oxirredução do manto terrestre e sua relação com a solubilidade do nitrogênio (Frost & McCammon, 2008; Mikhail & Sverjensky, 2014) ou até mesmo as condições de temperatura, composição e sua relação com o nitrogênio no Sistema Solar e na atmosfera primitivos e (Brandes *et al.*, 1998; Harries *et al.*, 2015). Porém pouco se fez no que diz respeito à reciclagem do nitrogênio no nível planetário. Este trabalho tenta elucidar, através da visão da Petrologia, utilizando uma de suas técnicas: a petrologia experimental, como seria possível esse processo geodinâmico tão importante.

1.1 Acresção planetária e a formação da atmosfera

A fase de acresção teve início há aproximadamente 4,567 Ga, marcando o início do Éon Hadeano (Ogg *et al.*, 2010). Acredita-se que essa fase inicial do planeta

tenha sido muito conturbada, ocorrendo frequentes choques de corpos rochosos que circundavam a nebulosa solar. Não há, porém, registros dessa época longínqua preservados na Terra. As informações sobre as condições de temperatura e densidade de materiais presentes na nebulosa são obtidas através de modelamentos computacionais aliados a dados térmicos e isotópicos de pequenas inclusões muito primitivas encontradas em meteoritos condríticos.

Essas inclusões que contém informações de extrema relevância, visto que são a única janela conhecida para acessar as condições primitivas do Sistema Solar (antes mesmo da formação dos côndrulos e CAI's), são extremamente pequenas e de difícil detecção (Grady *et al.*, 2014; Harries *et al.*, 2015). Encontram-se em fases acessórias de meteoritos condríticos carbonáceos tipos CI e CM (*sensu* Grady *et al.*, 2014), como grafite, diamante, carbeta de silício e carlsbergita (nitreto de cromo).

As inclusões nos minerais de meteoritos condríticos representam esse tempo tão pretérito pois esses materiais não sofreram processos de diferenciação durante a fase de acreção. Ou seja, eles representam o exato ambiente da sua formação. Meteoritos acondríticos (por exemplo, palasitos, sideritos, mesosideritos, shergotitos) representam corpos que sofreram algum processo de diferenciação (Rollinson, 2007; Chaisson & McMillan, 2011; Grady *et al.*, 2014), podendo representar partes da litosfera, manto ou até mesmo núcleo desses dados corpos.

A fase inicial de acreção foi, muito provavelmente, marcada por um disco de poeira e gases (chamada Nebulosa Solar) que rodeava o proto-Sol. Em um primeiro momento, forças eletrostáticas entre as partículas de poeira e gás da nebulosa foram responsáveis por formar os primeiros aglomerados de matéria (Chambers, 2013). A medida que esses aglomerados cresceram, as forças eletrostáticas deixaram de ser importantes e a gravidade começou a reinar como principal força de acreção. Nesse ponto, fases minerais complexas (coordenadas principalmente por oxigênio) começaram a aparecer e corpos rochosos de tamanho expressivo (planetesimais) foram embrionados nas porções internas do Sistema Solar (porção que mais tarde seria ocupada pelos planetas telúricos).

Nas porções externas da órbita, o material presente na nebulosa era empobrecido em poeira, mas muito rico em elementos voláteis. Praticamente todos os voláteis do Sistema Solar (que não compõem o Sol) estão nas órbitas exteriores,

compondo os planetas jovianos (Júpiter, Saturno, Urano e Netuno). Esses quatro planetas não possuem superfície sólida, podendo ser descritos (de forma muito superficial e simplista) como bolas de gás com um núcleo denso. As condições de suas atmosferas são ainda um mistério, mas várias missões não-tripuladas (principalmente missões vinculadas à NASA e ESA) já fizeram grandes descobertas com relação à dinâmica e composição das atmosferas desses planetas e de alguns de seus satélites (principalmente nos sistemas de Júpiter e Saturno). Como esse tema não faz parte do foco do trabalho, não serão abordados detalhes sobre essas missões ou os dados produzidos, mas bons sumários dessas informações podem ser encontrados em Taylor (2010) e em Chaisson e McMillan (2011).

Segundo informações obtidas a partir de sistemas isotópicos extintos, como ^{182}Hf - ^{182}W e ^{26}Al - ^{27}Mg , todo o processo de acreção e diferenciação planetária sofrido pela Terra deve ter durado entre 30 e 100 Ma (Walter & Trønnes, 2004) sendo, portanto, extremamente rápido. Durante toda essa fase as temperaturas na superfície terrestre eram muito altas e isso fez com que ocorresse um processo de degaseificação “primário” (Rollinson, 2007; Taylor, 2010). As temperaturas eram mantidas altas devido, principalmente, aos constantes choques de corpos rochosos presentes nos arredores da órbita terrestre (Rollinson, 2007) e ao decaimento de elementos radioativos de meia-vida curta (Walter & Trønnes, 2004; Jaupart *et al.* 2007). No caso do nitrogênio, por exemplo, em temperaturas superiores a 800°C ocorre a sua transformação em N_2 , independente do estado de oxidação do ambiente (Brandes *et al.*, 1998), o que facilitaria o seu escape para o espaço e seu empobrecimento no planeta.

Um segundo processo de perda de voláteis sugerido seria a formação da Lua. O modelo mais aceito inclui um violento choque entre a Terra primitiva e um corpo errante aproximadamente do tamanho de Marte, chamado Theia (Stevenson, 1987; Rollinson, 2007; Nakajima & Stevenson, 2015). O Grande Impacto (ou *Big Splash*, como também é conhecido) teria ocorrido ~40 Ma após a formação da Terra. É incerto se a diferenciação já estava completa ou não, porém modelos numéricos evidenciam que Theia teria causado uma rehomogeneização, na Terra, dessa diferenciação pretérita. O impacto desse processo sobre os elementos voláteis acumulados nos reservatórios terrestres (ver seção 1.1.1) ainda não é certo, pois não se tem certeza do grau de homogeneização. Nakajima e Stevenson (2015) argumentam que, mesmo

havendo ampla fusão do material que compunha a Terra, seria possível preservar pequenas heterogeneidades e nessas porções grandes quantidades de elementos voláteis poderiam ter sobrevivido ao impacto, sem terem sido liberados para o espaço.

Tem-se que o processo de formação da Lua foi extremamente rápido: em menos de 25 horas após o impacto (Benz *et al.*, 1986; Stevenson, 1987; Rollinson, 2007; Nakajima & Stevenson, 2015) o sistema Terra-Lua estaria formado. Outros modelos além do *Big Splash* são propostos (Nakajima & Stevenson, 2015), porém todos envolvem algum tipo de impacto e posterior rehomogeneização do material terrestre. Além dos diversos modelos numéricos, evidências geoquímicas corroboram a existência de tal impacto, como a depleção de elementos siderófilos na Lua, em relação à Terra (Kramers, 1998). Como não é do escopo deste trabalho tratar do sistema Terra-Lua esses assuntos não serão abordados em detalhes, mas Rollinson (2007) e Chaisson e McMillan (2011) apresentam boas compilações.

Desde a formação da Terra até aproximadamente 4,4 Ga a temperatura da superfície terrestre era alta demais, grandes impactos de planetesimais e meteoritos eram muito frequentes e a erosão pelo vento solar (com o Sol ainda em sua fase T-Tauri) era muito intensa para sustentar uma atmosfera. Após esse período quente e turbulento, ocorreu um segundo evento de impactos responsável por acrescentar massa ao planeta: a hipótese do *Late Veneer* (*sensu* Chou, 1978). Segundo essa hipótese, impactos de cometas e asteroides teriam apagado as assinaturas isotópicas deixadas pela formação do núcleo através da introdução de materiais oxidados no manto (Médard *et al.*, 2015) além de contribuir na reintrodução de elementos voláteis na superfície do planeta (Taylor, 2010).

Outra possível explicação para a presença de voláteis nos planetas telúricos seria dada pelo crescimento e movimentação orbital dos gigantes gasosos Júpiter e Saturno. Segundo o modelo do *Grand Tack* (GTM, Raymond *et al.*, 2005; Walsh *et al.*, 2011; O'Brien *et al.*, 2014), as órbitas dos dois planetas gasosos citados acima teriam variado durante as primeiras dezenas a centenas de milhões de anos de existência do Sistema Solar. Essa variação teria trazido Júpiter e Saturno para órbitas semelhantes à órbita atual da Terra (~1 AU), fazendo com que materiais anidros presentes nas órbitas interiores fossem ejetados para órbitas exteriores e trazendo materiais hidratados para órbitas internas. O balanço gravitacional dentro do sistema Sol-Júpiter-Saturno teria forçado os dois planetas a irem de volta às órbitas exteriores,

próximas de suas órbitas atuais (~5,2 e ~10 AU, respectivamente). A formação dos planetas telúricos teria se dado após o retrocesso dos dois planetas jovianos.

O GTM é muito eficiente em prever o comportamento da *snow line* (linha de neve, que separa as regiões anidra e hidratada do Sistema Solar) no Sistema Solar primitivo (Oka *et al.*, 2011; Martin & Livio, 2012), ou seja, entender como ocorre a fossilização da mesma em ~3 AU quando as temperaturas do disco proto-planetário seriam condizentes com o seu posicionamento em <1 AU. A proposta do GTM se baseia no surgimento dos gigantes gasosos: Júpiter (e em menor escala, Saturno) teriam bloqueado a entrada de corpos hidratados provenientes do Sistema Solar exterior (Cinturão de Kuiper e Nuvem de Oort). Isso tornaria a contribuição do *Late Veneer* quase desprezível, ou seja, os elementos voláteis presentes nas atmosferas dos planetas telúricos seriam provenientes da degaseificação dos seus respectivos mantos. Além disso, o GTM calcula bem a razão de massa Terra/Marte e a excentricidade das órbitas dos asteroides do Cinturão de Asteróides. A principal dificuldade do GTM é explicar a grande movimentação, em um curto período de tempo (~100 Ma), dos dois planetas jovianos em questão.

É importante ressaltar também que os oceanos devem ter desempenhado um importante papel na construção da atmosfera terrestre. Diferenças nas razões de gases nobres, especialmente Ne/Ar, entre Vênus e Terra (Genda & Abe, 2005) sugerem que oceanos estejam presentes em nosso planeta até antes de 3,8 Ga. Genda e Abe (2005) demonstram que impactos associados à presença de oceanos aumentam o potencial de perda atmosférica devido à evaporação da água dos mesmos, que aumentaria a temperatura da atmosfera após o choque. Isso implica em grandes perdas de gases nobres, que conferem assinaturas distintas para a Terra e Vênus (Vênus teria uma razão de gases nobres condizentes com a ausência de oceanos, enquanto que a Terra não). Apesar de incerto, o *Late Veneer* provavelmente foi um dos eventos responsáveis pela origem dos oceanos sendo possível, portanto, inferir que água líquida pode ser estável na superfície terrestre em algum momento entre 4,4 e 3,9 Ga. Novas evidências de carbono orgânico em zircões de Jack Hills, Austrália (Bell *et al.*, 2015) sugerem que a vida já estava presente na Terra a ~4,1 Ga, então é possível inferir que oceanos também já estivessem presentes nessa época.

1.1.1 Nitrogênio no Hadeano

Durante o período de Acresção (4,567 – 4,500 Ga) e parte do Eo-Hadeano (4,5 – 4,2 Ga) as únicas evidências sobre o nitrogênio em corpos rochosos no Sistema Solar são provenientes de pequenas inclusões precoces em minerais raros encontrados em meteoritos carbonáceos (ver seção 1.1). Dados isotópicos compilados por Grady *et al.* (2014) mostram uma extensa variabilidade na composição isotópica do nitrogênio nessas inclusões. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ podem variar de $\sim -500\%$ em nanodiamantes de condritos CI1 e CM2 até valores que extrapolam $+26.000\%$ em grãos de SiC. Isso demonstra uma grande variabilidade nos processos de fracionamento precoces, que podem ser fruto de variações termobarométricas no ambiente de formação desses grãos precoces (devido às variações na posição de cristalização em relação ao centro da nebulosa).

Harries *et al.* (2015) encontraram razões de $\delta^{15}\text{N}$ similares as da atmosfera terrestre atual em carlsbergitas (CrN) que ocorrem como inclusões em PCS's em condritos CM2. As similaridades isotópicas ajudam a corroborar a teoria de que a atmosfera terrestre (ou pelo menos parte dela) é proveniente de impactos tardios (*Late Veneer*) de corpos ricos em voláteis (Chou, 1978; Médard *et al.*, 2015). Além disso, a carlsbergita provavelmente desempenhou um papel fundamental na captura do nitrogênio durante as fases iniciais e mais quentes da acresção, quando o nitrogênio não conseguia se manter como amônio devido às altas temperaturas (Brandes *et al.*, 1998) e nem dissolvido em líquidos metálicos, devido às baixas pressões do disco proto-planetário (Roskosz *et al.*, 2013).

Em fases mais frias da acresção, quando minerais complexos começaram a se formar e os choques entre planetesimais geravam corpos maiores e diferenciados, o nitrogênio presente em fases acessórias como a carlsbergita foi reincorporado em fases silicáticas ou metálicas. Estudos experimentais de Watenphul *et al.* (2010), Li *et al.* (2013) e Li e Keppler (2014) demonstram que fases mantélicas como clinopiroxênios e granadas podem ser eficientes reservatórios de nitrogênio, desde que o mesmo se encontre como amônio (NH_4^+). As condições térmicas (Brandes *et al.*, 1998) e de oxirredução propostas para o disco proto-planetário (Harries *et al.*, 2015) durante a fase “fria” de acresção são compatíveis com a existência de amônio e amônia (NH_3).

No caso de líquidos metálicos, estudos experimentais conduzidos por Roskosz *et al.* (2013) demonstram que a solubilidade de nitrogênio (em sua forma monoatômica, N^0) é significativamente maior para líquidos metálicos do que para líquidos silicáticos e que, para líquidos metálicos, a solubilidade apresenta relação positiva com a pressão. Por exemplo, a uma temperatura de 2.600 K e pressão de 8,2 GPa foram encontrados $9,1 \pm 0,3$ ppm de N no fluido metálico contra $0,8 \pm 0,2$ no fluido silicático. Já a 14,8 GPa e 2.800 K, $11,4 \pm 0,5$ ppm de N foram encontrados no fluido metálico contra $0,6 \pm 0,3$ no silicático. A fO_2 foi controlada com o sistema Fe-FeO (IW) e mantida baixa, na ordem de $\log fO_2 \sim -2$.

1.2 Estrutura e dinâmica da Terra e sua relação com o nitrogênio

Independente do modelo de formação planetária ou de como as atmosferas dos planetas interiores foram formadas, é inegável admitir que apenas a Terra apresenta um sistema tectônico bem desenvolvido (Davies, 1998; Artemieva, 2011; Platz *et al.*, 2015). É possível que Marte (Meyzen *et al.*, 2015) e Vênus (Lang & López, 2015) possuam sistemas de plumas mantélicas bem desenvolvidos, o que explicaria o extenso vulcanismo ativo venusiano e pretérito marciano. Por possuir tectônica de placas, a Terra acabou desenvolvendo uma estruturação extremamente dinâmica e singular, que conecta de forma muito eficiente os processos endógenos e exógenos.

1.2.1 Tectônica no tempo profundo

Investigar os processos tectônicos vigentes durante o Hadeano e o Arqueano é uma tarefa complexa. Rochas dessas idades são relativamente raras e muito dispersas na crosta continental. Portanto, os dados que alimentam as simulações da Terra primitiva são bastante escassos e pontuais. Mas mesmo com essas dificuldades é possível elaborar bons modelos que descrevem aproximações desse cenário tão longínquo no tempo.

Sabe-se que a temperatura interna da Terra era maior no passado (Jaupart *et al.*, 2007), portanto o comportamento reológico dos elementos que compunham o sistema terrestre da época era diferente. Isso implica em uma tectônica inicial que

poderia funcionar apenas com movimentação vertical de anomalias térmicas no manto (plumas mantélicas). Essas anomalias poderiam ser responsáveis por gerar atividade magmática em superfície (Davies, 1998; Harris & Bédard, 2015), mas dificilmente poderiam gerar material continental, como TTG's (Mueller *et al.*, 2014; O'Neil *et al.*, 2015). Esses, seriam resultados de processos mais complexos, mas ainda precursores à tectônica de placas Fanerozóica: a tectônica de subplacas e a tectônica de gotejamento (Davies, 1998).

Tanto a tectônica de subplacas quanto a de gotejamento envolvem um mecanismo similar à subducção e, por tanto, poderiam ter condicionado os processos de liberação de voláteis do manto para a atmosfera e reciclagem dos mesmos durante o Hadeano-Arqueano. No modelo de subplacas, o gradiente térmico do planeta seria baixo o suficiente para permitir a formação de uma estrutura similar a das subducções, porém com dimensões menores. Já no gotejamento, o comportamento reológico da litosfera primitiva, condicionado por um gradiente térmico muito elevado, não permitiria a deformação dútil da mesma. A litosfera oceânica, portanto, fluiria por baixo de terrenos menos densos de forma simétrica. Apesar de não formar uma subducção *stricto sensu*, a estrutura resultante poderia ter a mesma função.

1.2.2 Tectônica atual

Desde o início do Fanerozóico (~540 Ma) os processos terrestres vêm sendo governados pela tectônica de placas. Esse sistema dinâmico, aparentemente único no Sistema Solar, permite que ocorra troca de calor através da convecção (além da difusão e radiação) entre as porções mais profundas do manto terrestre e a base da litosfera, permite que exista movimentação de material para a crosta e de volta para o manto, age como condicionante atmosférico e está intimamente ligado às condições térmicas e composicionais da atmosfera terrestre. Em essência, todo o sistema tectônico é controlado pela convecção mantélica (impulsionada pelo gradiente térmico entre os diferentes estratos do manto e pelo calor proveniente do núcleo) e pelas zonas de subducção, que acabam “puxando” as placas litosféricas para o manto (mecanismo impulsionado por diferenças de densidade entre a litosfera e o manto subjacente, e pela força gravitacional envolvida entre o baricentro do planeta e a própria placa subductante).

Atualmente, a Terra é composta por uma série de “camadas” com comportamentos reológicos e composição química e mineralógica distintos. A camada mais externa, a litosfera, é composta pela crosta (tanto continental quanto oceânica) e pela porção superior do manto, denominado manto litosférico. A litosfera apresenta comportamento rúptil e é composta essencialmente por minerais silicáticos. Em sua totalidade, possui ~100 km de espessura, onde ~40 km são de crosta continental (em áreas continentais) e ~12 km são de crosta oceânica (em áreas oceânicas).

Abaixo da litosfera há uma camada de comportamento dúctil, denominada astenosfera. A astenosfera também se encontra no manto (numa porção denominada manto superior) e ela é responsável por controlar a fluabilidade da litosfera (através de variações de densidade ativadas por mudanças de temperatura no sistema). Abaixo do manto astenosférico, tem-se ainda uma porção do manto superior (que se estende até ~400 km de profundidade). Daí até ~650 km entra-se na zona de transição do manto, região onde as condições P-T tornam a paragênese do manto superior instável e uma série de transformações de fase *subsolidus* ocorrem, até que se estabilizam nas condições do manto inferior.

Apesar de extremamente interessantes (e relevantes para o ciclo do nitrogênio) as condições e estruturas encontradas abaixo de ~400 km (zona de transição) não serão abordadas aqui. O foco deste trabalho está no manto sublitosférico e, principalmente, nas zonas de subducção.

1.2.3 O ciclo do nitrogênio e a tectônica global

Como já mencionando anteriormente, a tectônica de placas desempenha um papel fundamental no condicionamento da superfície terrestre e nos processos envolvidos no ciclo do nitrogênio. Johnson e Goldblatt (2015) determinam que o manto superior associado a limites convergentes é o segundo maior reservatório de nitrogênio do planeta (atrás apenas do manto inferior), diferentemente do manto depletado responsável por produzir MORB. É interessante pensar que uma zona, também produtora de magmas, é relativamente enriquecida em um elemento tão volátil quanto o nitrogênio. E a única forma de encaixar a abundância de nitrogênio com o ambiente tectônico em questão, é através das zonas de subducção, com as

suas mais diversas geometrias e regimes termais (Peacock & Wang, 1999; Peacock *et al.*, 2005; Maruyama & Okamoto, 2007; Syracuse *et al.* 2010, Yoshioka *et al.*, 2013; Ji & Yoshioka, 2015).

Claro que, nesse contexto, é necessária alguma fase mineral responsável por aprisionar o nitrogênio em sua estrutura, afim de carrega-lo até o manto. Sadofsky e Bebout (2004) e Raes *et al.* (2015) encontraram, em sedimentos pelágicos quantidades apreciáveis de nitrogênio (~500-700 ppm) na forma de amônio, presentes nas esmectitas desses sedimentos. Essas esmectitas, poderiam, portanto, condicionar o amônio em sua joranada pela subducção até o manto.

Para que o amônio possa entrar na estrutura do argilomineral, é necessário que algumas condições físico-químicas sejam atendidas. A Figura 2 mostra o diagrama Eh e pH do nitrogênio, onde se pode ver que o campo de condições normais para a água dos oceanos não cruza o campo de estabilidade do amônio. Porém, em condições próximas à fumarolas negras (cadeias meso-oceânicas), por exemplo, os fluidos presentes podem ter as condições ideais de acidez e fO_2 para reduzir o N_2 presente dissolvido e convertê-lo em NH_4^+ .

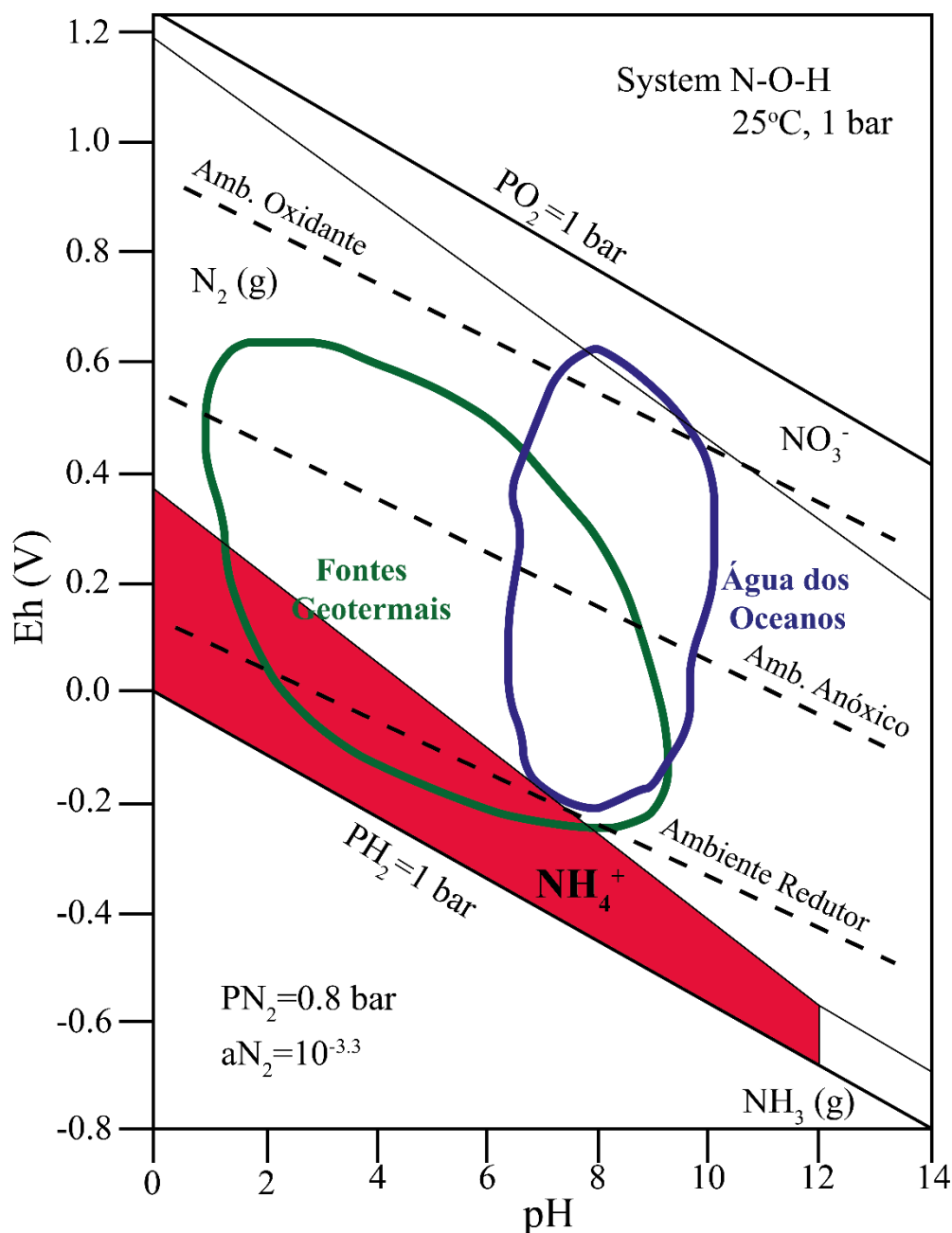


Figura 2. Diagrama Eh x pH para o sistema N-O-H. O campo de estabilidade do amônio está marcado em vermelho. As condições típicas da água dos oceanos se encontra no campo azul, e a de fluidos hidrotermal, no campo verde (modificado de Brookins, 1988).

Para que o nitrogênio seja incorporado no ciclo geológico, condições ideais de Eh-pH são necessárias (Figura 2). Além, claro da fase transportadora (argilominerais). Em ambientes oceânicos essa captura pode se dar por dois mecanismos: orgânico e inorgânico. A incorporação de amônio por processos orgânicos (Figura 3) se dá no assoalho oceânico, abaixo da profundidade de compensação do carbonato (CCD). Nessa região profunda, a matéria orgânica depositada é decantada e soterrada por sedimentos pelágicos. Quando a matéria orgânica é destruída pelo soterramento, o

amônio presente é sequestrado pelos argilominerais presentes nos sedimentos pelágicos, graças às condições de oxirredução do fluido circundante e, em menor escala, à pressão da coluna de sedimentos.

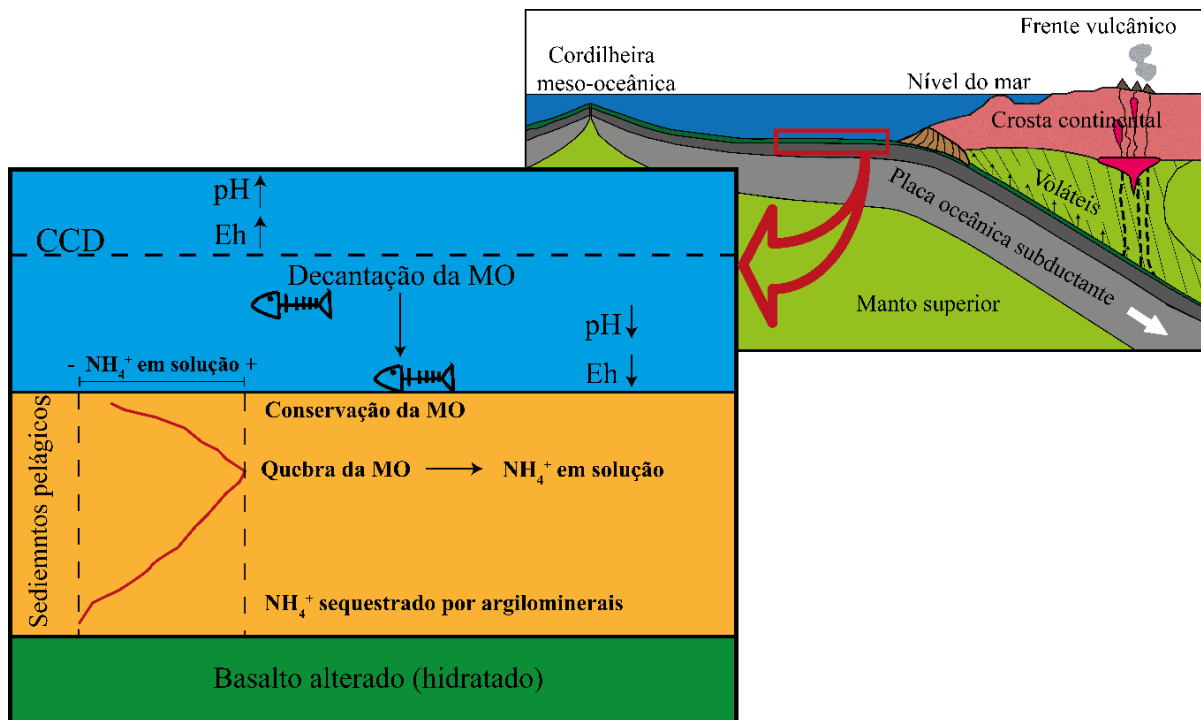


Figura 3. Incorporação de amônio em sedimentos pelágicos através da contribuição orgânica. MO – matéria orgânica; CCD – profundidade de compensação do carbonato. Modificado de Sadofsky & Bebout, 2004.

Antes de a vida estar plenamente disseminada pela superfície da Terra, e em ambientes específicos atuais, o amônio pode ser incorporado em argilominerais por mecanismos inorgânicos. A Figura 4 ilustra uma cadeia meso-oceânica, onde a circulação de fluidos aquosos ácidos, redutores e aquecidos retira N_2 dissolvido na água do mar (ou proveniente do próprio manto astenosférico) e o converte em NH_4^+ ou NH_3 . O espécie predominante depende das condições de oxirredução do fluido e isso está intimamente ligado à temperatura do mesmo: em fluidos quentes (fumarolas negras) o pH tende a ser mais baixo; já em fumarolas brancas, distais em relação à dorsal, a temperatura do fluido é mais baixa e, conseqüentemente, seu pH é mais alto. No primeiro caso, a espécie gerada é o amônio; no segundo, a amônia, através da reação $3(1-x)Fe + N_2 + 3H_2O = 3Fe_{(1-x)}O + 2 NH_3$ (Brandes *et al.*, 1998). Por ser eletricamente estável, a amônia não entra facilmente na estrutura dos argilominerais,

porém sua alta afinidade protônica garante que ela seja rapidamente convertida em amônio.

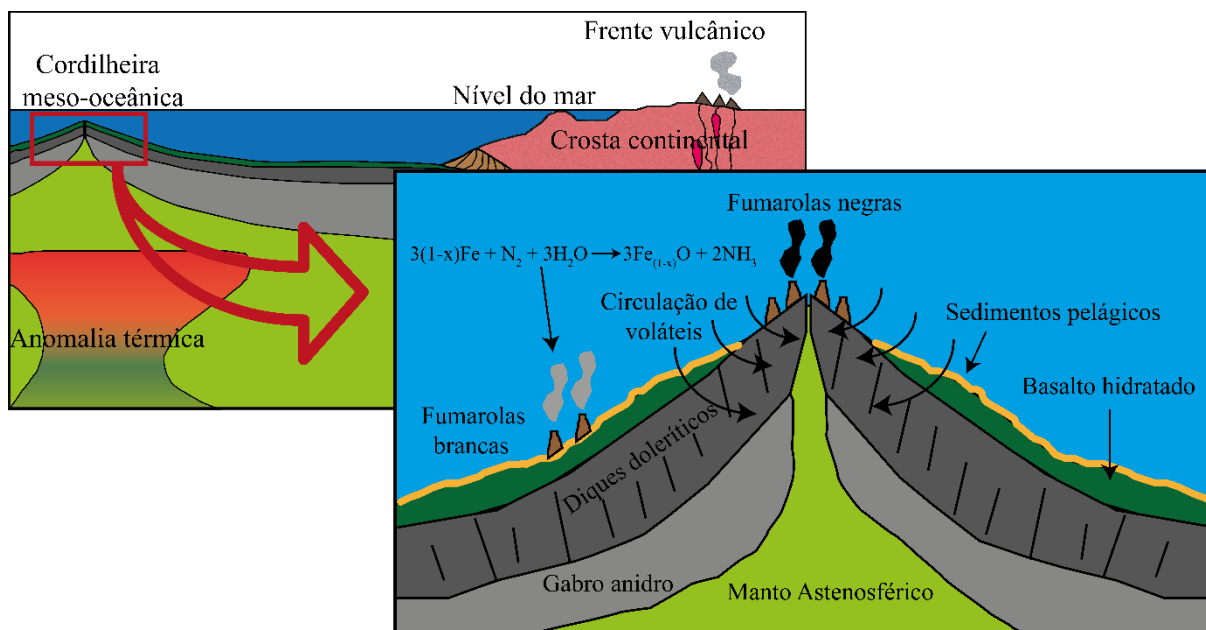


Figura 4. Produção de amônia através de fumarolas brancas e incorporação de amônio/amônia em sedimentos pelágicos pela circulação de fluidos em dorsais meso-oceânicas e regiões adjacentes. Modificado de Brandes et al., 1998.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS E DE TROCA CATIÔNICA

Através de experimentos em condições controladas, realizados em laboratório é possível simular as mais diversas condições: desde o intemperismo até condições do manto profundo (Holloway & Wood, 1988). Isso permite compreender e modelar processos geológicos que são inacessíveis ao observador, devido tanto à escala de tempo em que ocorrem, ou ao ambiente. Os mecanismos utilizados para simular as condições P-T de zonas de subducção neste trabalho serão explicados a seguir.

2.1 Prensa hidráulica

A maior parte dos experimentos são conduzidos em uma prensa hidráulica de 1000 tonf com câmaras de perfil toroidal (Figura 5A). Esse equipamento foi adquirido pelo LAPMA na década de 1990 e era originalmente utilizado para produzir diamantes sintéticos para uso industrial. Nas configurações atuais, pode-se atingir pressões de até 7,7 GPa (equivalentes a ~280 km de profundidade) e temperaturas de até 1.500°C por longos períodos de tempo (~10 horas) e 2000°C por períodos mais curtos (~30-40 minutos).

Os experimentos propostos neste trabalho foram realizados nas pressões nominais de 2,5 e 4,0 GPa (equivalentes a ~80 e ~130 km de profundidade, respectivamente) e temperaturas variando de temperatura ambiente até 700°C. Todos os experimentos realizados tiveram duração de 8 horas, tempo já estabelecido em trabalhos anteriores (Stefani *et al.*, 2014; Carniel *et al.*, 2014) como suficiente para que as reações *subsolidus* ocorram de forma satisfatória no argilomineral.

Para realizar os experimentos, é necessário confeccionar gaxetas e células de reação corretas para utilização na prensa hidráulica de 1000 tonf. Além disso, para

garantir que as condições de pressão e temperatura estão corretas, realiza-se calibrações de pressão e temperatura de forma periódica.

A gaxeta é uma espécie de “rosquinha” de carbonato de cálcio, alumina e PVA (Figura 5B) e tem as importantes funções de acoplar a célula de reação às câmaras da prensa e distribuir a pressão de forma hidrostática na célula de reação. A célula de reação (Figura 5B), por sua vez, é composta por um cilindro e dois discos de grafite, que servem como forno (uma corrente elétrica é transmitida pelas câmaras e o grafite gera a resistência elétrica necessária para aquecer a amostra); dois discos de pirofilita, que tem a função de manter o calor na amostra; cilindro e discos de hBN, que funcionam distribuindo hidrostáticamente a pressão na amostra; e uma cápsula de grafite, usada para isolar a amostra do hBN reativo.

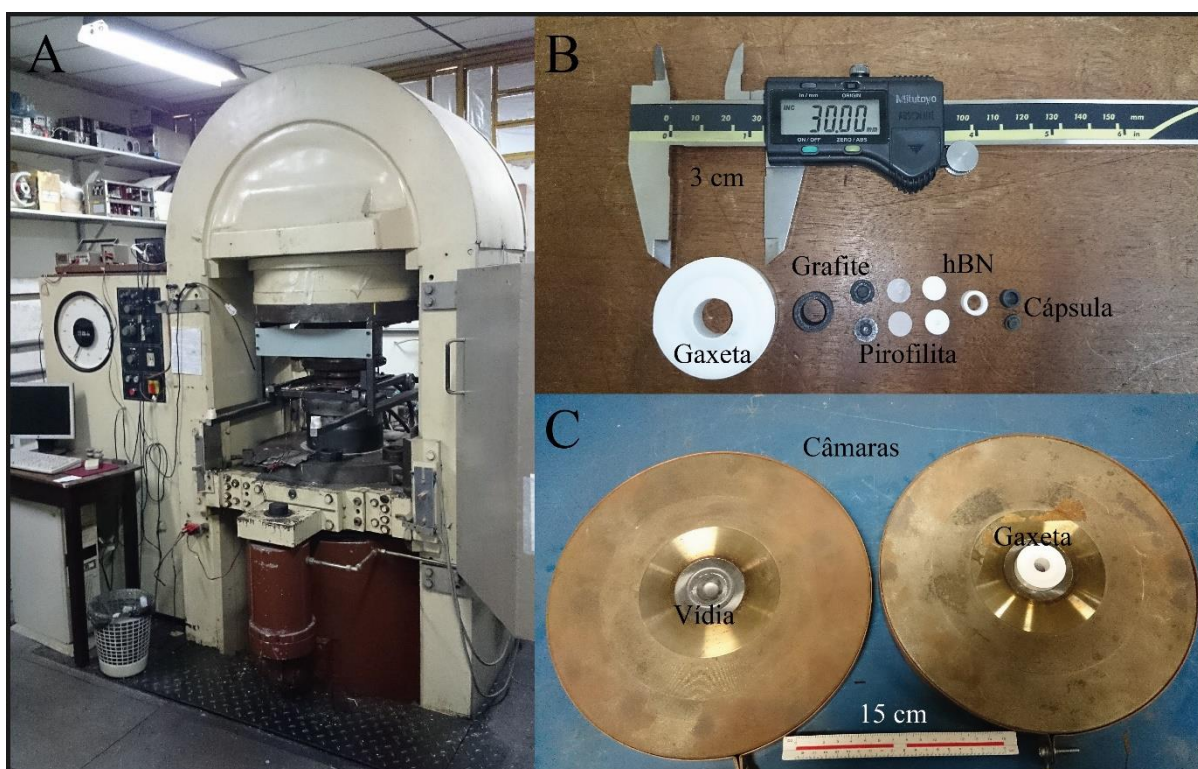


Figura 5. A) Prensa hidráulica de 1000 tonf. B) Configuração utilizada nos experimentos. C) Par de câmaras de perfil toroidal, com núcleo (vídia) de carbeto de tungstênio, material cerâmico extremamente duro, que recebe a força proveniente dos pistões e gaxeta posicionada.

As calibrações de pressão (Figura 6) são realizadas utilizando um metal calibrante (Bi ou Yb) que possuem transições de fase *subsolidus* em pressões específicas (ver Tabela 1). Observa-se o comportamento elétrico desse material (resistividade) enquanto a pressão é aplicada. Quando a transição de fase ocorre, a resistividade cai e, assim, sabe-se que a pressão desejada foi atingida.

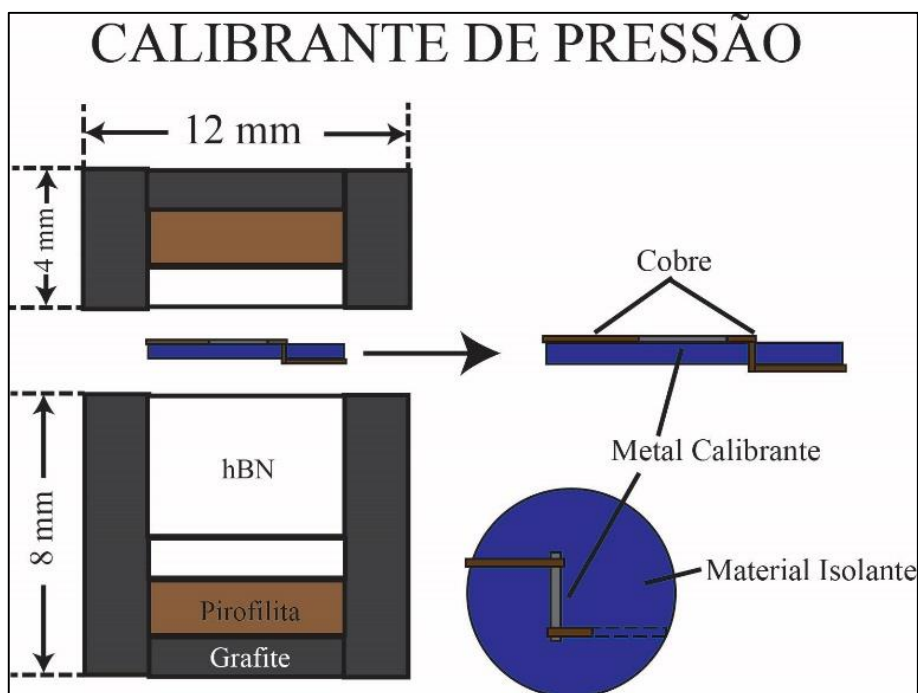


Figura 6. Esquema da montagem de um calibrante de pressão. O metal calibrante utilizado pode ser itérbio ou o bismuto e o material isolante, um disco de papel cartão.

Tabela 1. Metais calibrantes utilizados e suas respectivas pressões de transição.

| Calibrante | Pressão (GPa) |
|---------------|-----------------|
| Bi I – Bi II | $2,55 \pm 0,01$ |
| Yb | $4,0 \pm 0,001$ |
| Bi V – Bi VII | $7,7 \pm 0,3$ |

A calibração de temperatura (Figura 7) é feita utilizando um termopar Pt-Pt₈₇Rh₁₃. A junta quente (ponto de solda entre os dois fios) desse termopar é posicionada no centro da célula de reação. Uma determinada potência elétrica é aplicada e, em seguida, é lida uma potência nos fios do termopar. Esse processo é feito para um grande intervalo de potências aplicadas e em todas as pressões em que se trabalha. Existem valores de temperatura tabelados em função do termopar, potência aplicada, potência lida e pressão.

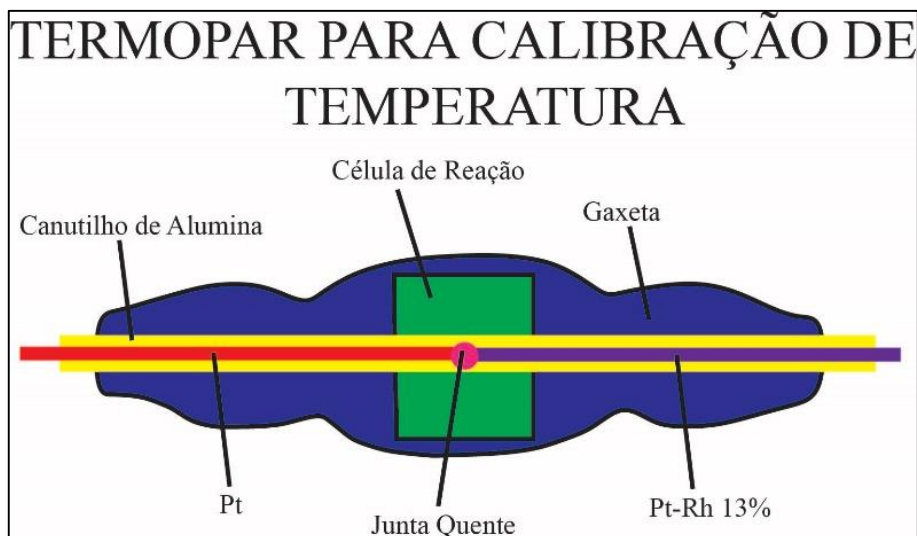


Figura 7. Esquema de montagem de um calibrante de temperatura.

2.2 DAC Piermarini-Block

A DAC é um tipo especial de prensa, pois permite que sejam atingidas pressões de ~400 GPa. O principal problema com relação às prensas dessa categoria é a quantidade de amostra processada: quanto maior a pressão atingida, menor a quantidade de amostra. A DAC utilizada nesse estudo é do tipo Piermarini-Block (desenvolvida no LAPMA), que permite que sejam atingidas pressões de ~12 GPa (equivalente a ~400 km de profundidade) com bigornas de diamante (Figura 8). Esse equipamento pressiona uma bigorna de diamante contra outra. Para que não haja contato direto entre os diamantes, uma lâmina fina de metal com furo de ~250 μm de diâmetro é posta entre as bigornas. A lâmina funciona como gaxeta e acomoda a amostra. A aplicação de força é feita manualmente, através de um parafuso que pressiona uma alavanca, que por sua vez pressiona as bigornas.

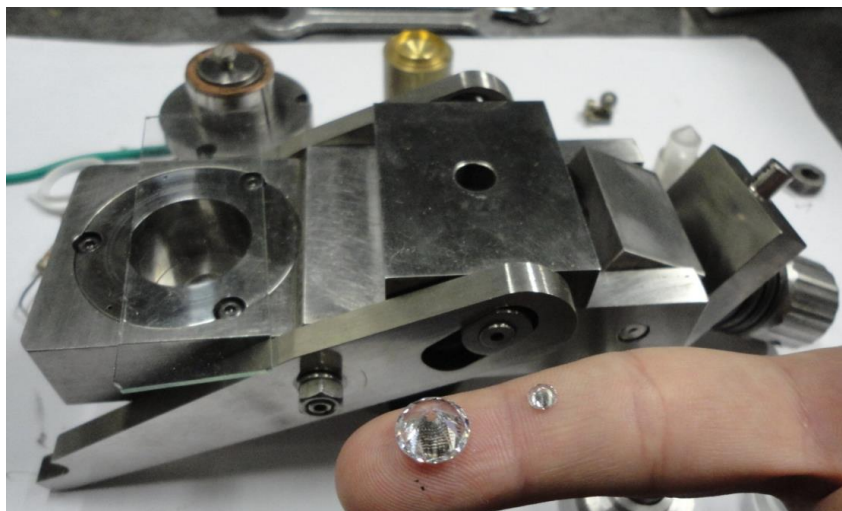


Figura 8. DAC tipo Piermarini-Block do LAPMA, equipamento utilizado no projeto, com bigornas de safira (cristal maior) e diamante.

No caso específico do material (esmectita) utilizado nesse projeto, a amostra analisada deve ser dispersa em KBr, na fração 3-5%. Alguns microgramas dessa mistura de esmectita e KBr são colocadas no equipamento juntamente com um pequeno cristal de rubi. O rubi é utilizado como calibrante de pressão *in situ*, pois existe uma correlação direta entre a posição dos picos do rubi no espectro Raman e a pressão sob a qual o rubi está sendo exposto, segundo a Equação 2.1:

$$P \text{ [GPa]} = 0.274 (\lambda - \lambda_0) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde P é a pressão, λ é o comprimento de onda medido e λ_0 é o comprimento de onda de um rubi padrão. λ é obtido através de uma relação entre K , que é o deslocamento Raman do pico do rubi (medido graficamente, em cm^{-1}) e λ_L , que é o comprimento de onda do *laser* utilizado para fazer a medida Raman (no caso, foi utilizado um *laser* HeNe com $\lambda_L = 6328 \times 10^{-8} \text{ cm}$), através da Equação 2.2:

$$\lambda \text{ [Å]} = (\lambda_L / 1 - K \lambda_L).10^8 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

A Figura 9 mostra o gráfico do deslocamento Raman sofrido pelo rubi com o aumento da pressão. DAC tipo Piermarini-Block, por possuir “janelas” em sua configuração, permite a medida ótica do material processado (por isso se pode fazer a calibração de pressão *in situ*). Além da calibração, medidas de FTIR (cujos fundamentos e metodologia serão tratados na sessão 3.3.1) também podem ser feitas *in situ*.

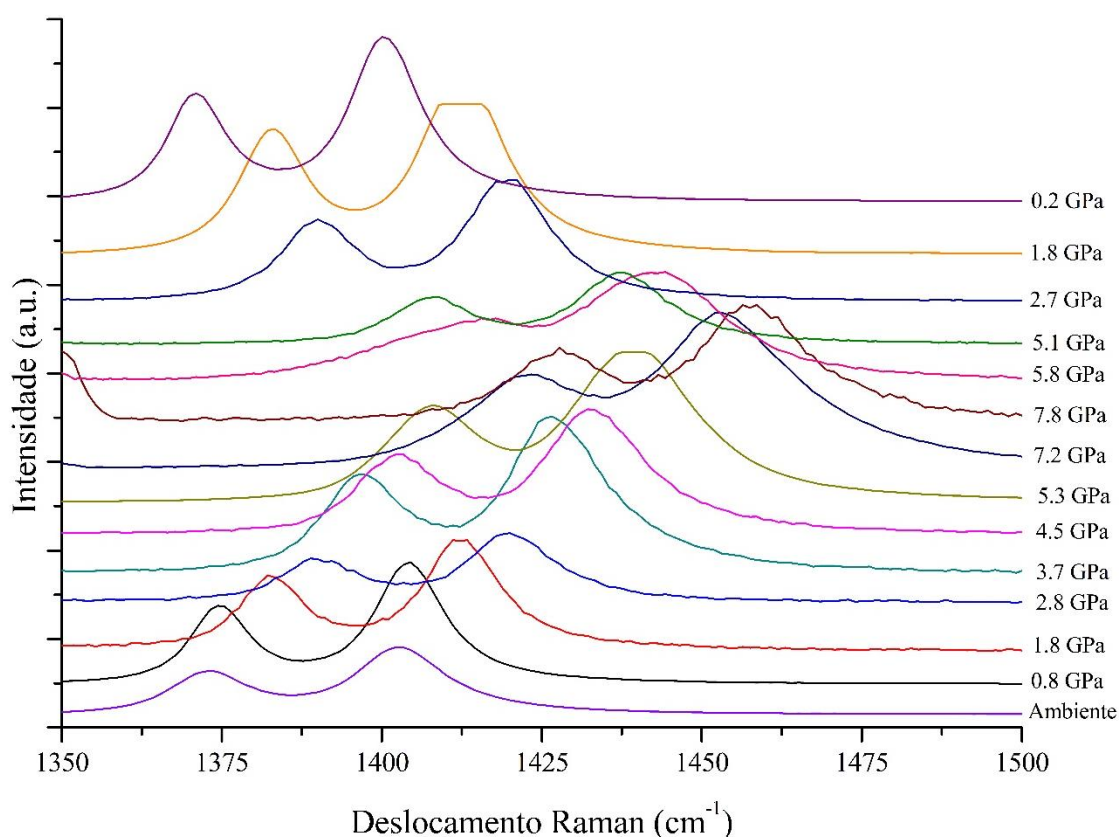


Figura 9. Gráfico do deslocamento Raman do rubi utilizado para calibrar a DAC durante processamentos. Pressões calculadas utilizando a Equação 2.1.

2.3 Forno de alta temperatura

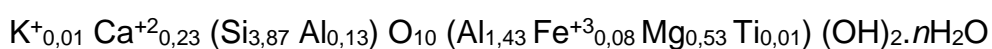
Um forno de alta temperatura Carbolite® BFL 18/3 foi utilizado para realizar os experimentos à pressão ambiente. Esse equipamento (Figura 10) pode atingir temperaturas de até 1800°C, com erro de $\pm 2^\circ\text{C}$. Para determinar a temperatura, há um termopar embutido de Pt₂₀Rh₈₀-Pt₄₀Rh₆₀ que mede a temperatura em tempo real (apesar de a composição do termopar ser diferente, seu funcionamento é idêntico ao do utilizado nas calibrações de temperatura da prensa hidráulica, conforme mencionado na seção 2.1). Os experimentos foram realizados em temperaturas de 200°C a 700°C, durante 24 horas em cadinhos de alumina abertos, sem atmosfera controlada.



Figura 10. Forno Carbolite® BFL 18/3, LAPMA. A entrada da amostra se dá através de um elevador na porção inferior da cabeça do forno. Isso minimiza a perda de calor do forno durante o manuseio da amostra.

2.4 Troca catiônica

Para a realização dos experimentos, será utilizada esmectita (montmorilonita) dopada com NH_4^+ . A argila original possui a seguinte composição:



e foi retirada de bentonitas de Melo, Uruguai. A análise dessa montmorilonita dioctaédrica foi determinada por Fluorescência de Raio-X (Calarge, 2001).

A amostra foi previamente desagregada e separada granulometricamente por decantação para fração $<2 \mu\text{m}$, segundo a Lei de Stokes. O procedimento completo, não realizado nesse projeto, pode ser encontrado em Carniel (2013).

Foi demonstrado em trabalhos anteriores (Carniel *et al.*, 2014; Stefani *et al.*, 2014) que essa argila aceita muito bem trocas catiônicas, já que esmectitas, em geral, apresentam alto coeficiente de troca catiônica (Petit *et al.*, 1998). Para realizar a troca do cátion trocável (K^+ e, principalmente, Ca^{+2}) por amônio foi utilizada a metodologia de rotina para tal do Laboratório de Geoquímica (Norma AFNOR X 31.130 de novembro de 1985). A descrição do processo segue abaixo ou pode ser visualizada, de forma esquemática, no fluxograma da Figura 11:

- 1 – O primeiro passo é pesar a amostra: 1g de amostra para 10mL de solução.
- 2 – A amostra pesada é deixada em solução de acetato de amônio (CH_3COONH_4) a 1 mol/L por uma hora.
- 3 – A amostra é centrifugada por 5-10min a 3000rpm.
- 4 – Elimina-se a fração líquida.
- 5 – Repete-se os passos 2-4 quatro a cinco vezes.
- 6 – Após o passo cinco, efetua-se a lavagem da amostra. Para tal, deve-se adicionar 10mL de álcool etílico P.A. à amostra.
- 7 – Centrifuga-se a amostra com álcool durante 5-10 min a 3000 rpm.
- 8 – Descarta-se a fração líquida.
- 9 – Repete-se o passo 6-8 de 4 a 5 vezes.
- 10 – Na última lavagem, não descartar a fração líquida e adicionar o reagente Nessler à solução. Caso haja a formação de um precipitado laranja, lavar a amostra novamente e voltar a efetuar o teste. Prosseguir apenas quando não houver a formação de precipitado.
- 11 – Secar a amostra em estufa a 60°C por aproximadamente 1 hora.
- 12 – Armazenar a amostra em dessecador.

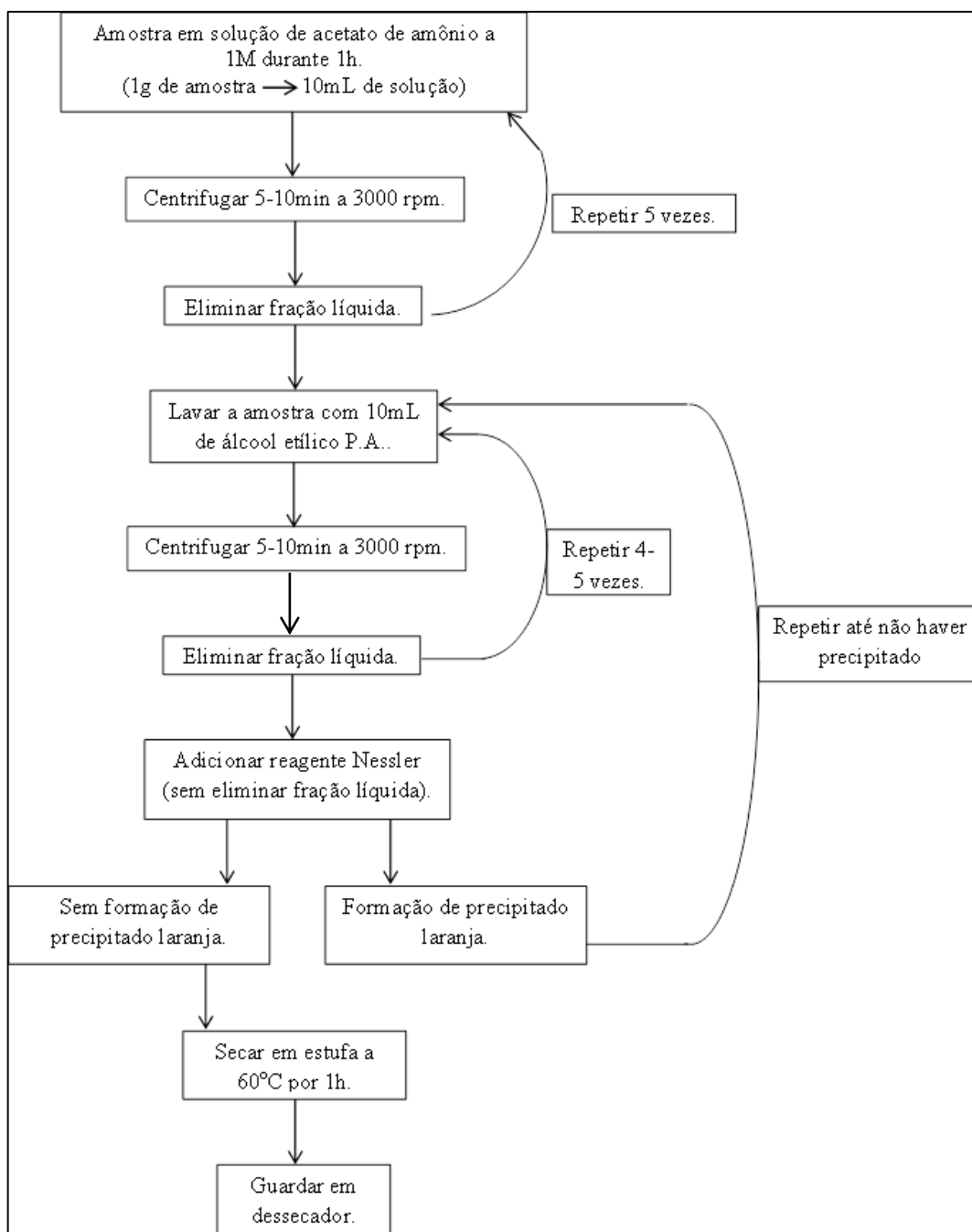


Figura 11. Fluxograma da metodologia para troca catiônica, segundo a Norma AFNOR X 31.130 de 1985.

Como a amostra é bastante higroscópica, um dos cuidados essenciais tomados durante todo o trabalho, em todas as suas fases, foi o armazenamento correto das amostras (tanto do material trocado quanto do processado). O material é mantido constantemente em dessecador com sílica gel e é mantido o menor tempo possível fora desse ambiente (ele é retirado apenas para a realização das análises). Quando

uma análise demandou que o material ficasse fora do dessecador, os *ependorfs* que continham as amostras foram colocados dentro de potes plásticos com sílica gel.

É interessante ressaltar que quando o cátion entra no sítio interlamelar da esmectita, ele carrega consigo uma grande quantidade de água. As chamadas esferas de água (Sposito *et al.*, 1999) são proporcionais à carga e ao raio iônico do cátion. Isso explica as grandes diferenças entre as distâncias interlamelares da Ca-esmectita, quando comparadas com a K-esmectita (Carniel *et al.*, 2014) ou a NH_4 -esmectita (ver seção 4.1). Existe uma correlação positiva entre a quantidade de água presente na interlamela e o raio iônico e carga desse cátion. A Figura 12 mostra, de forma esquemática, a estrutura de uma esmectita dioctaédrica com o cátion interlamelar sendo solvatado por moléculas de água, formando as esferas.

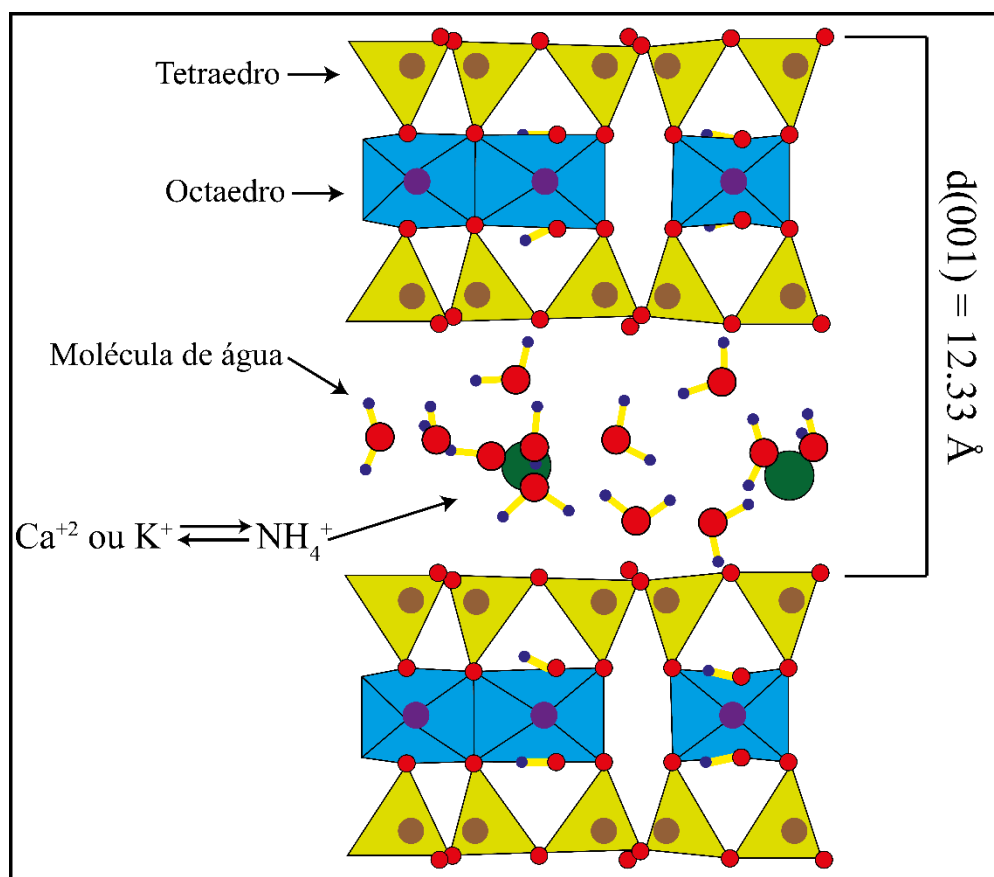


Figura 12. Modelo esquemático mostrando o cátion interlamelar (em verde) sendo solvatado por diversas esferas de água. A quantidade de esferas é maior em cátion com maior carga e maior raio iônico.

A Figura 13 mostra o material após a troca catiônica, onde se observa a manutenção das ondulações das lamelas (*swell*), típico de esmectitas, e a presença

de um cristal de quartzo com $\sim 7 \mu\text{m}$ de comprimento. O quartzo presente é uma impureza da amostra que não pode ser separada por decantação devido as pequenas dimensões dos cristais. Os resultados experimentais (ver seção 4) mostram que a presença de quartzo não afetou os dados obtidos.

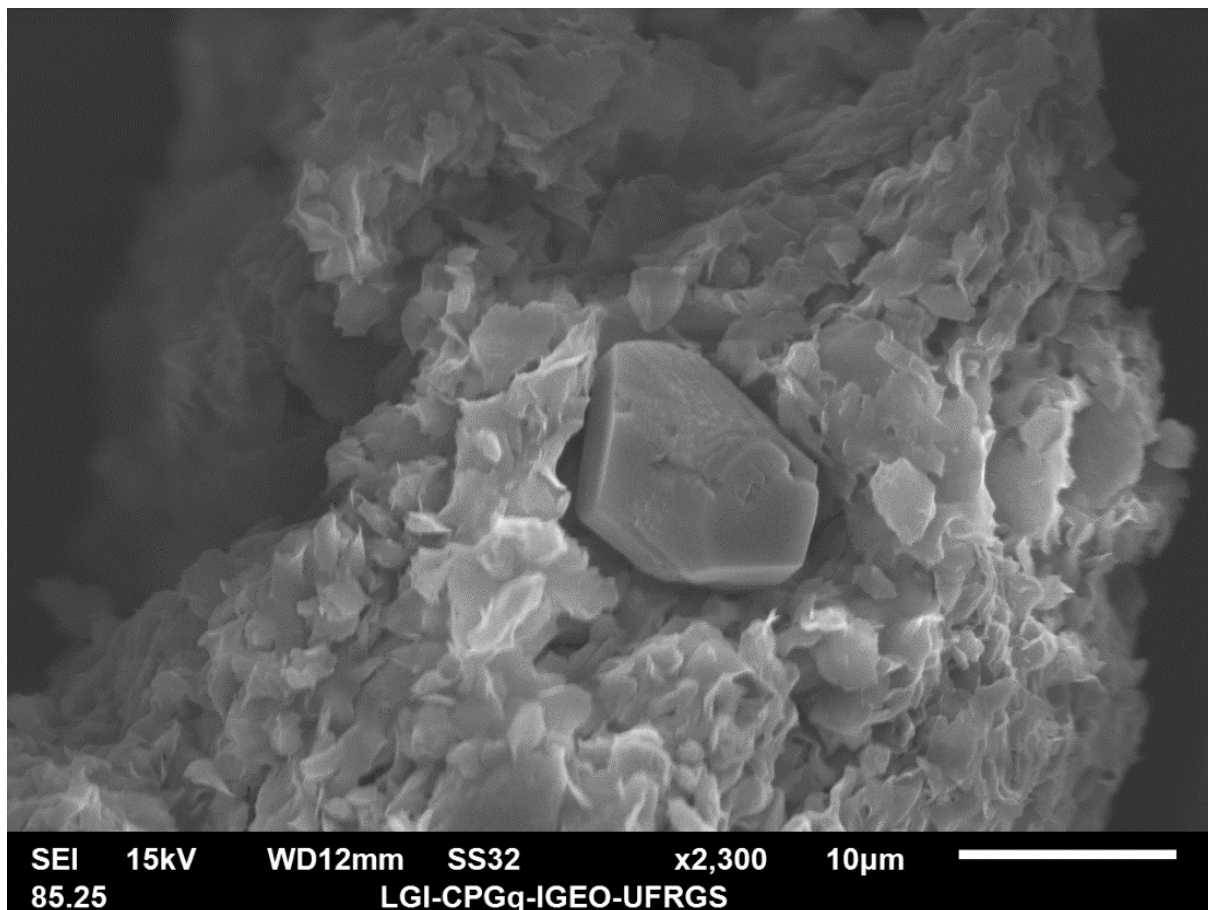


Figura 13. Imagem SE-MEV da NH₄-esmeclita, mostrando o *swelling* das camadas e um pequeno cristal de quartzo (impureza da amostra) no centro da imagem.

3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Para analisar os dados obtidos nos ensaios da prensa hidráulica (sessão 2.1) e forno de alta temperatura (sessão 2.3), foram empregadas uma série de técnicas analíticas, cujo resultado conjunto forneceu dados satisfatórios. Essas técnicas foram divididas em métodos de caracterização física, métodos de caracterização estrutural, métodos de caracterização química e método de imageamento.

3.1 Métodos de caracterização física

Como métodos de caracterização física, duas técnicas de análise térmica foram empregadas: análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Técnicas de análise térmica foram definidas por Holler *et al.* (2009) como “...[técnicas] nas quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura”. Técnicas de análise térmica são amplamente utilizadas na pesquisa de argilominerais, pois funcionam como uma espécie de impressão digital para o material (Stucky *et al.*, 1990; Rouquerol *et al.*, 2006).

3.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O TGA consiste em medir a perda de massa de uma amostra conforme o aumento da temperatura. O equipamento utilizado consiste de um termogravímetro Shimadzu® TGA-50, com precisão de 0.001 g na medida da massa.

O termogravímetro é um equipamento relativamente simples em termos de concepção: possui uma balança de alta precisão (chamada de termobalança)

suspensa em um forno (com capacidade de atingir temperaturas de até 1000°C), um sistema de purga de gás (para fornecer condições de atmosferas neutras ou reativas) e um computador para adquirir os dados e controlar o equipamento. O resultado de uma análise TGA é um termograma ou curva de decomposição térmica (ver seção 4.1), um gráfico que apresenta na ordenada a massa (normalizada ou não) e na abscissa a temperatura. Os resultados foram obtidos utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min, com temperatura máxima de 1.000°C, sem atmosfera controlada.

Essa técnica é válida para a caracterização da NH₄-esmectita, pois o seu termograma (posição dos patamares e inclinação geral da curva) apresenta variações significativas em relação ao da amostra não trocada (Ca-esmectita).

3.1.2 Análise térmica diferencial (DTA)

O DTA consiste em determinar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência à medida que a temperatura global do sistema é aumentada através de um programa de temperatura controlado. Sua construção é mais complexa que a do TGA, consistindo de um compartimento de aquecimento (forno) onde a amostra é colocada em um cadinho de platina sobre um termopar, assim como um material inerte de referência. São medidas as diferenças entre a temperatura da amostra e a temperatura do material de referência, em função da temperatura global.

O equipamento utilizado para a aquisição dos dados foi um instrumento Shimadzu® DTA-50. Esse equipamento converte a diferença térmica em uma diferença de potencial elétrico e o dado obtido encontra-se na forma de μV (ao invés de diferença de temperatura ΔT).

O termograma diferencial obtido (ver seção 4.1) mostra variações na voltagem medida, ou seja, mostra indiretamente variações na resistividade do material analisado em relação ao material de referência. Os resultados foram obtidos utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min, com temperatura máxima de 1000°C em atmosfera inerte (argônio) com fluxo de gás de 50 ml/min.

No caso dos argilominerais, essas variações são interpretadas como mudanças de composição (perda de voláteis) e mudanças estruturais (colapso da estrutura). Os dados obtidos por essa técnica são considerados qualitativos pela literatura (Holler *et al.*, 2009), pois ela é incapaz de determinar a energia associada a cada evento.

3.2 Caracterização estrutural por difração de raios X (DRX)

A DRX é uma das principais ferramentas na análise de argilominerais (McLachlan Jr., 1957; Brindley & Brown, 1980), pois permite que se obtenha, de forma rápida e precisa, a dimensão d de um dos principais planos cristalográficos do mineral, o plano 001. Além disso, é possível calcular outros parâmetros da estrutura, como volume da célula unitária, comprimento dos eixos dessa célula, etc., através do refinamento Rietveld (Young, 1995).

Na DRX, os raios X são gerados a partir do bombardeamento de elétrons de alta energia em um alvo metálico (no caso do equipamento utilizado neste projeto, cobre). Os elétrons são acelerados em um filamento de tungstênio a uma tensão de 40 a 100 kV. Esses elétrons são bruscamente desacelerados pelo metal, produzindo uma radiação contínua de frenagem (denominada radiação *Bremsstrahlung*).

Porém, alguns desses elétrons possuem energia suficiente para deslocar elétrons dos níveis internos da eletrosfera dos átomos de cobre (nível K) para um nível superior de energia mais baixa (nível L). Quando esse elétron deslocado perde energia e retorna para seu estado fundamental, ele libera uma energia característica (que depende, em última instância, do número atômico do elemento em questão). Essa energia característica é bem definida, com comprimento de onda dentro da faixa dos raios X, é utilizada na difração. O cobre possui duas linhas de energia bem definidas, Cu-K α e Cu-K β , sendo que a mais intensa e mais utilizada é Cu-K α ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$).

O efeito da difração se dá a partir da interferência construtiva entre os raios X característicos emitidos pelo tubo de raios X e os planos cristalinos formados pelo alinhamento dos átomos do material. Esse fenômeno pode ser descrito pela Lei de Bragg (Equação 3.1), onde n é a ordem da difração, $\lambda = \lambda_{\text{Cu-K}\alpha}$ (para o equipamento

utilizado neste projeto), θ é o ângulo de incidência da radiação e d é a distância interplanar.

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (\text{Eq. 3.1})$$

A difração ocorre apenas quando a diferença entre o caminho óptico do raio difratado difere do caminho óptico do raio incidido em um número inteiro de comprimento de onda (o termo n na Equação 3.1) de modo que ambos se “recombinem” (estejam em fase) quando escaparem da estrutura cristalina. Caso a Lei de Bragg seja cumprida, o detector captará uma alta quantidade de radiação em uma posição angular θ bem definida que, no difratograma, será ilustrada como um pico. Cada pico no difratograma corresponde a um valor de d e cada d corresponde a um plano hkl da estrutura. Informações mais detalhadas sobre a geração e aquisição de raios X podem ser encontradas em Goldstein *et al.* (2007) e Holler *et al.* (2009).

Para este projeto, foi utilizado um difratômetro de raios X com goniômetro Siemens D500 com geometria $\theta-2\theta$ (tubo de raios X fixo, com a amostra se movendo θ graus e o detector 2θ graus) e tensão de 40 kV. Para análise dos experimentos da prensa hidráulica e do forno de alta temperatura as condições de análise escolhida foram varredura na faixa de 2° a 80° (2θ), com passo de 0.05° e tempo de aquisição de 0.5 s/passos (ver seção 4.3). Os difratogramas foram produzidos com amostras pulverizada e não-orientadas.

Para interpretar corretamente os difratogramas obtidos, primeiramente se utiliza o *software* de *fitting* de picos de difração XRDA[®], que permite modelar corretamente o pico e obter sua posição, largura a meia altura e área de forma precisa. Para interpretar as fases presentes, utilizamos o *software* SearchMatch[®], que possui um banco de dados de fixas cristalográficas que permite a rápida identificação das fases.

3.3 Métodos de caracterização química

Para este trabalho, foram definidos como métodos de caracterização química aquelas técnicas que direta ou indiretamente fornecem informações sobre a

composição química da amostra. A técnica de análise CHN fornece de forma direta a composição química do material, enquanto que o FTIR fornece essa informação de forma indireta, através das ligações químicas presentes.

3.3.1 Espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR já foi bastante utilizada em Geologia, mas caiu em desuso nas últimas décadas devido à falta de uma base de dados concisa (sendo ainda muito utilizada em Química Orgânica). Porém sua aplicação para materiais geológicos, especialmente argilominerais, é gigantesca (Farmer, 1974; Russell & Fraser, 1994; Petit, 2006). No caso específico deste projeto, o FTIR tem a principal função de determinar a presença de amônio (NH_4^+) na estrutura da esmectita.

A técnica consiste em incidir uma radiação com comprimento de onda na região do infravermelho (entre ~ 300 e $\sim 4500 \text{ cm}^{-1}$) e determinar o que é absorvido e transmitido pela amostra. Nas faixas de comprimento de onda onde existe absorção da energia incidida (ou onde não há transmitância) há alguma molécula que vibra com essa energia específica. Essa faixa de comprimento de onda onde a molécula é excitada e vibra é dado o nome de modo vibracional. Uma molécula pode apresentar mais de um modo vibracional na faixa do infravermelho (o amônio apresenta quatro modos vibracionais).

Porém não são todas as moléculas que apresentam modos vibracionais. É necessário que a molécula possua momento dipolar, ou seja, deve haver variação no momento de dipolo elétrico da molécula para que ela absorva a energia incidente.

O espectro infravermelho é gerado por um corpo-negro (material que, quando aquecido, libera energia em todos os comprimentos de onda), que por sua vez é enviado para um interferômetro de Michelson, que pode ser considerada a peça-chave do equipamento. O interferômetro utiliza um divisor de feixe que separa o feixe de infravermelho recebido em dois. Um dos feixes é refletido em um espelho plano fixo, enquanto o outro é refletido em um espelho móvel. Quando os dois feixes são recombinados novamente no divisor de feixe, se a distância percorrida pelos feixes for igual ou um múltiplo inteiro do comprimento de onda, o feixe recombinado sofrerá uma

interferência construtiva; caso contrário, haverá interferência destrutiva. Essa frequência de interferências é então irradiada sobre a amostra e depois analisada por um detector. O resultado é um interferograma.

Devido à complexidade do sinal resultante, o interferograma é processado matematicamente utilizando a transformada de Fourier, que define uma relação entre o sinal no domínio do tempo e a sua representação no domínio de frequências. Basicamente, o sinal de interferência é convertido em um espectro.

As análises foram realizadas em um espectrômetro Bomem® MB-100 na faixa espectral de 470 a 4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Utilizou-se o método de FTIR por DRIFT, onde o feixe que incide na amostra (pulverizada), ao encontrar uma partícula, é parte refletido e parte transmitido. O feixe transmitido encontrará outra partícula, repetindo o processo. O sinal espalhado é então coletado pelo detector.

3.3.2 Análise CHN

A análise CHN consiste em determinar, de forma quantitativa a porcentagem por massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio na amostra. Para este projeto são de interesse apenas os valores de nitrogênio (visto que não há carbono na amostra e é impossível diferenciar o hidrogênio proveniente de água adsorvida daquele proveniente de água interlamelar ou estrutural).

A análise é realizada em um analisador elementar PerkinElmer® 2400 Series II CHNS/O, do Instituto de Química da UFRGS. A amostra é queimada em um ambiente rico em oxigênio a $\sim 1000^\circ\text{C}$. A combustão libera o material volátil, que é reduzido para CO_2 , H_2O e N_2 . Esses gases seguem para uma câmara de mistura, onde as condições de pressão, temperatura e volume são controladas pelo equipamento, eliminando assim influências externas como flutuações na pressão atmosférica (que influenciam no processo de mistura). Após a homogeneização, os gases seguem para uma câmara de separação, onde são separados por CF.

A CF consiste em alimentar a coluna cromatográfica continuamente com a amostra. Devido às diferentes velocidades com as quais os gases atravessam a

coluna eles podem ser separados e analisados individualmente. N₂ é o primeiro gás a atravessar a coluna (por ser apolar e inerte), em seguida passam CO₂ e depois H₂O.

3.4 Imageamento por elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS)

Para analisar as variações morfológicas sofridas pelo material durante os experimentos, imageamento de alta resolução por elétrons secundários em MEV-EDS foi empregado. O funcionamento do MEV é relativamente simples: consiste de um canhão de elétrons, compartimento para amostra e detectores. O MEV possui detectores capazes de analisar SE e BSE, além de um detector EDS. Para as análises deste projeto, apenas o imageamento SE é relevante.

Elétrons secundários são aqueles que originalmente residem na amostra, porém são ejetados quando o feixe proveniente do canhão de elétrons entra em contato com a amostra. São facilmente diferenciados dos elétrons retroespalhados (provenientes do canhão de elétrons) pela sua baixa energia (apenas alguns eV). Devido a essa baixa energia, imagens produzidas por SE mostram apenas a superfície da amostra, logo essa técnica é excelente para imagens topográficas em altas magnificações (Reed, 2005).

Foi utilizado o MEV Jeol® 6610-LV do Instituto de Geociências da UFRGS para a obtenção das imagens. Esse equipamento possui resolução espacial de 3 nm com voltagem de 30 kV e 15 nm com voltagem de 1 kV (no modo alto vácuo).

A preparação das amostras para imagens topográficas é mais simples do que para imagens composicionais: a amostra é polvilhada sobre uma fita dupla-face de carbono colada sobre um *stub* (pequeno cilindro de metal) e depois é feito *coating* da amostra com carbono e ouro. A voltagem utilizada para a obtenção das imagens foi de 15 kV (alta o suficiente para garantir boa resolução, mas suficientemente baixa a ponto de não destruir o argilomineral).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na análise dos experimentos realizados (conforme metodologia explicitada nas seções 2.1, 2.2 e 2.3), utilizando as técnicas mencionadas na seção 3.

4.1 Caracterização da NH₄-esmeclita

Para caracterizar o material, comprovando, portanto, a troca catiônica, foram empregadas algumas técnicas de caracterização física (TGA e DTA), química (FTIR e CHN) e estrutural (DRX).

4.1.1 TGA e DTA

O TGA e o DTA (cujos fundamentos foram explicados na seção 3.1) são técnicas qualitativas a semi-quantitativas de caracterização física de materiais a partir do comportamento térmico (perda de massa e resistividade). A Figura 14 mostra o TGA da NH₄-esmeclita e da Ca-esmeclita (Alabarse *et al.*, 2011). Comparando os dados, é possível observar que a NH₄-esmeclita apresenta três patamares de estabilidade no termograma, definidos pelas temperaturas de 108, 346 e 658°C. A Ca-esmeclita, por sua vez, apresenta apenas dois patamares, definidos pelas temperaturas de ~200 e ~700°C.

No caso da Ca-esmeclita, a primeira temperatura de perda de massa é definida pela perda de água adsorvida e interlamelar, enquanto que a segunda temperatura de perda é atribuída à perda de água estrutural (OH) (Ayari *et al.*, 2005). No caso da NH₄-

esmeclita, atribui-se a temperatura de 108°C à perda de água adsorvida, 346°C à perda (parcial) de água interlamelar e 658°C à desidroxilação. A similaridade na temperatura de desidroxilação se deve ao fato de ambas as amostras serem argilominerais dioctaédricos (perda de OH entre 500 e 800°C). Argilominerais trioctaédricos perdem OH em temperaturas da ordem de 1000°C (Kloprogge & Frost, 2005). Isso se deve ao sítio octaédrico vacante nos minerais dioctaédricos, pois permite que em temperaturas elevadas os OH presentes se recombinem formando H₂O.

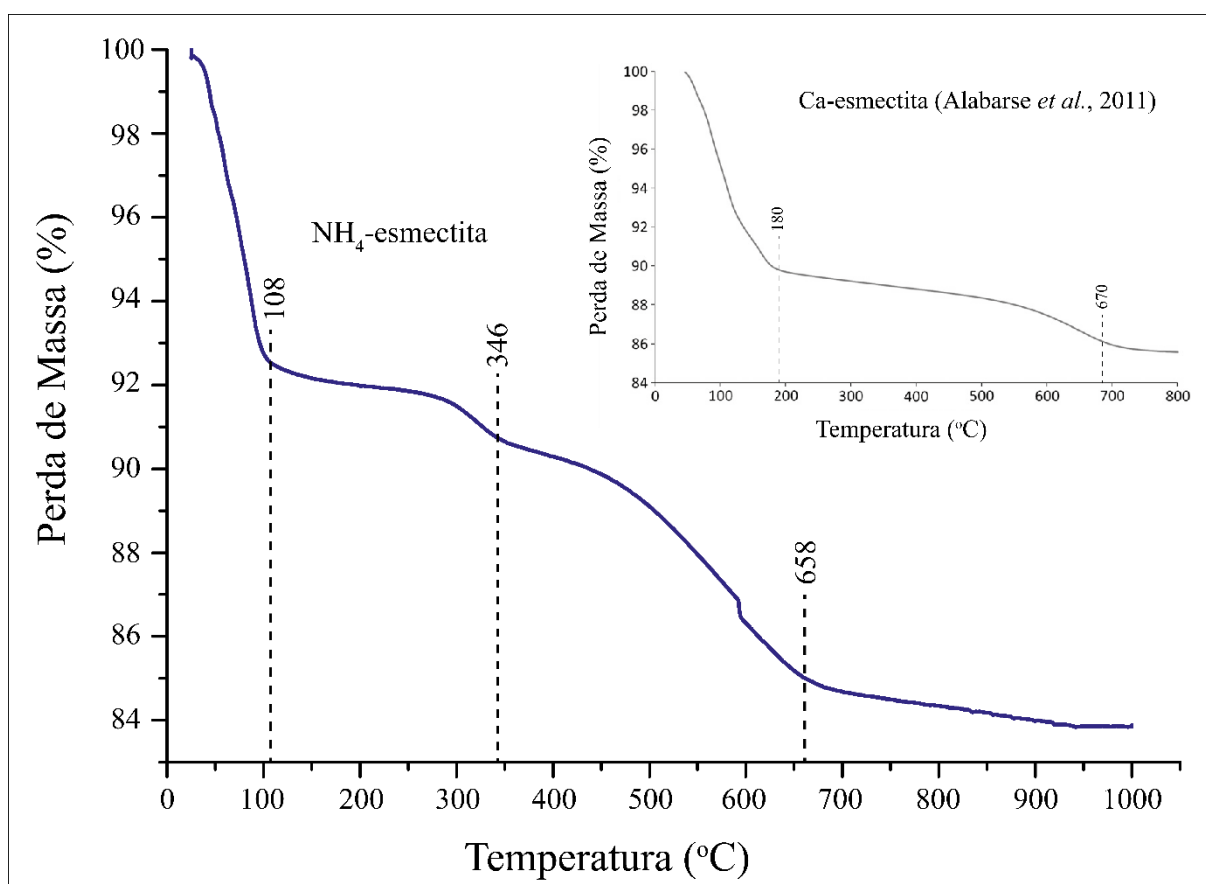


Figura 14. TGA da NH₄-esmeclita (azul) com os limites dos patamares de perda de massa, comparados com os da Ca-esmeclita (Alabarse *et al.*, 2011).

O DTA, por sua vez, (Figura 15) mostra um comportamento semelhante entre a NH₄-esmeclita e a K-esmeclita (Carniel *et al.*, 2014). Ambas apresentam apenas uma transição abaixo de 100°C (55°C na NH₄-esmeclita e 70°C na K-esmeclita). A Ca-esmeclita, por sua vez apresenta duas transições, uma a 100°C e outra a 160°C. Uma transição de alta temperatura é observada nas três amostras, a 685, 640 e 655°C para a NH₄-, K- e Ca-esmeclitas, respectivamente.

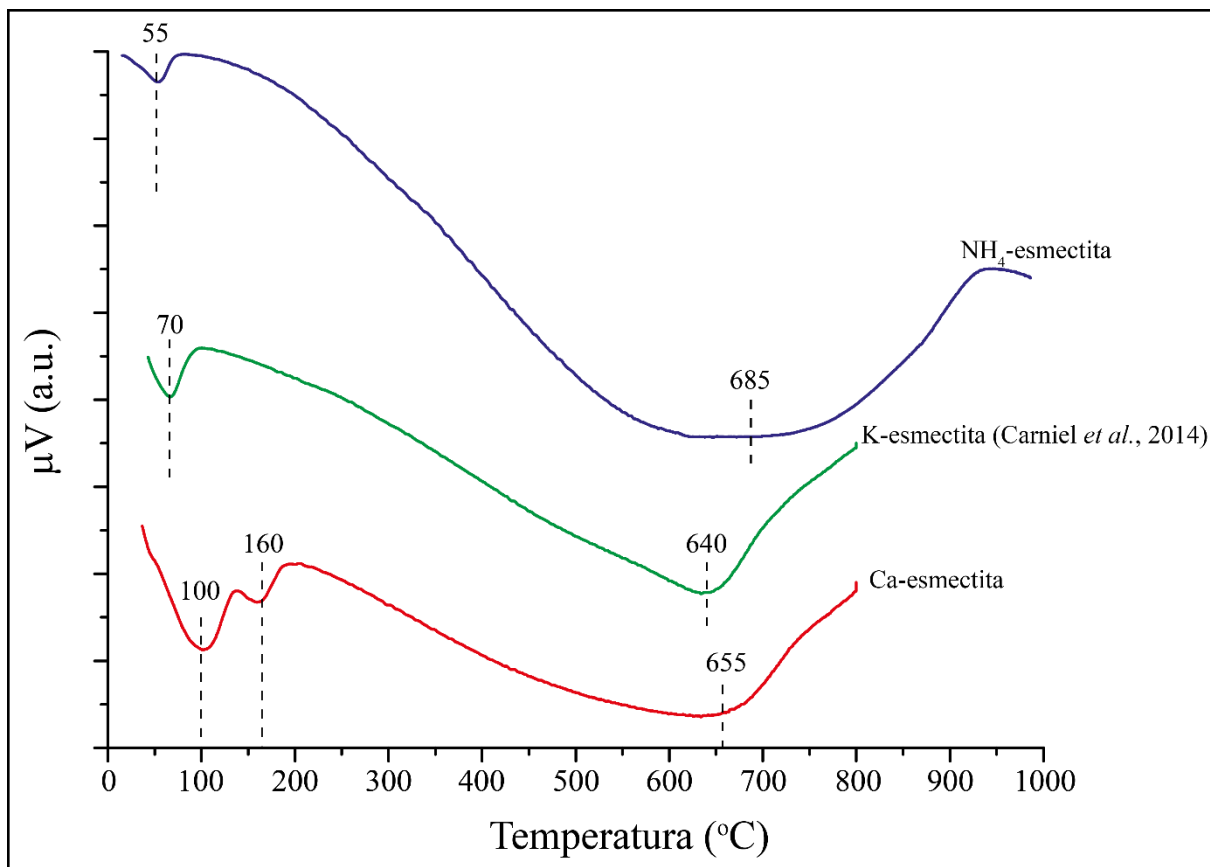


Figura 15. DTA obtido para as diferentes amostras: Ca-esmectita (vermelho), K-esmectita (definida por Carniel *et al.*, 2014) (verde) e NH_4 -esmectita (azul).

A transição de alta temperatura reforça o dado obtido no TGA, e mostra o momento de desidroxilação. As temperaturas mais baixas não mostram nenhuma associação com os dados obtidos no TGA e não podem ser associadas diretamente a temperaturas de desidratação.

4.1.2 DRX

Para confirmar que a troca catiônica ocorreu com sucesso, o difratograma da NH_4 -esmectita foi obtido e comparado com os da K-esmectita (Carniel *et al.*, 2014) e Ca-esmectita (Figura 16). Pode-se notar uma mudança significativa no tamanho das distâncias do plano 001: de 15,35 Å na Ca-esmectita, para 12,33 Å na NH_4 -esmectita. A distância encontrada é muito similar à da K-esmectita, definida como 12,05 Å.

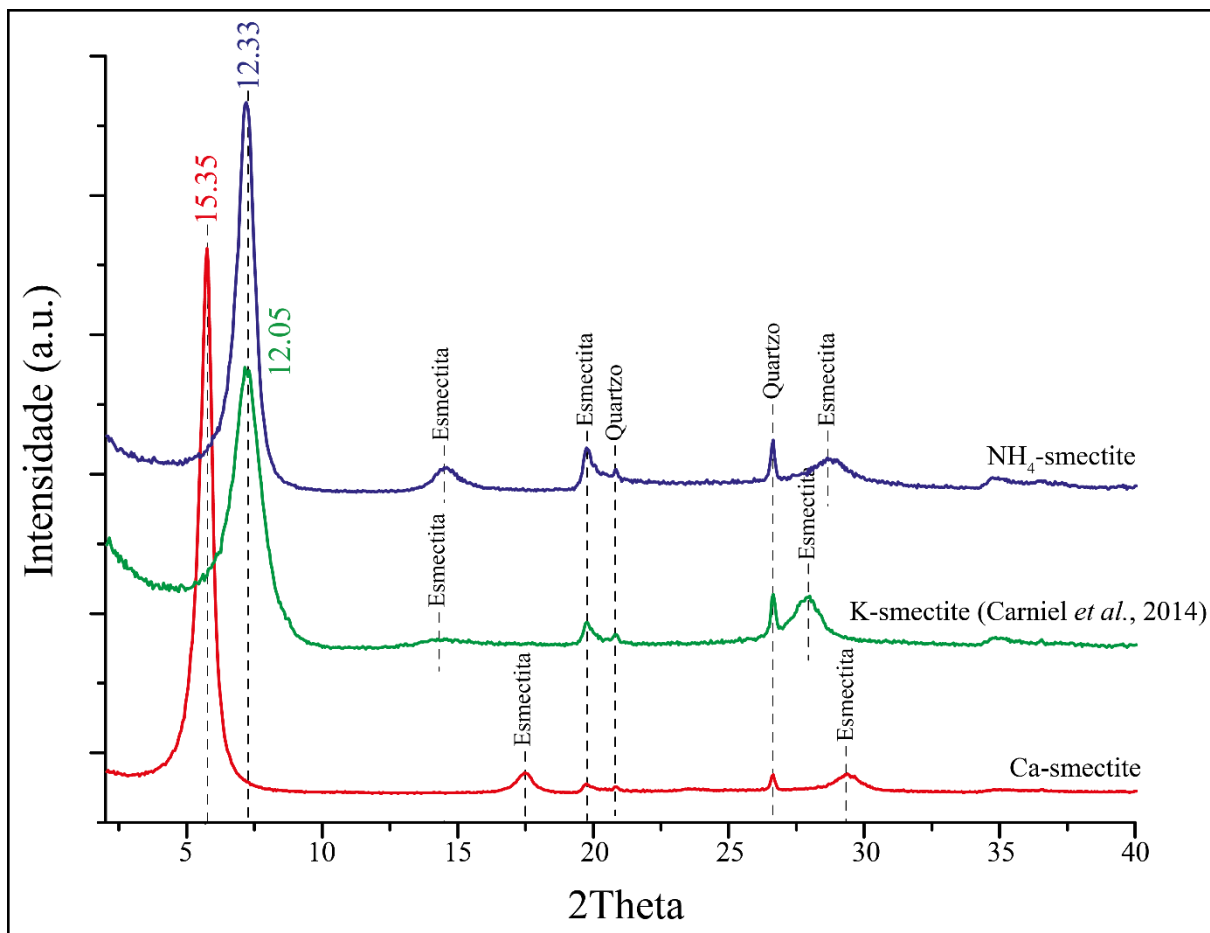


Figura 16. Difratogramas referentes à Ca-esmectita (vermelho), K-esmectita (definida por Carniel *et al.*, 2014) (verde) e NH₄-esmectita (azul). As distâncias interlamelares das três amostras apresentam-se em Å.

Essa diminuição na distância reflete as diferenças de carga e raio iônico entre o Ca⁺² (100 pm), K⁺ (133 pm) e NH₄⁺ (143 pm). Apesar de o raio iônico do Ca⁺² ser menor, sua carga maior permite que ele seja solvatado por mais moléculas de água, aumentando o volume total do complexo (ver seção 2.4).

4.1.3 FTIR e CHN

Para garantir que de fato o amônio estava presente na estrutura da esmectita, um espectro FTIR da Ca-esmectita e da NH₄-esmectita foi obtido (Figura 17). Nele, pode-se observar que as quatro bandas do NH₄⁺ (três de *stretching*, de baixa frequência, e uma de *bending*, de alta frequência) estão presentes na amostra de NH₄-esmectita.

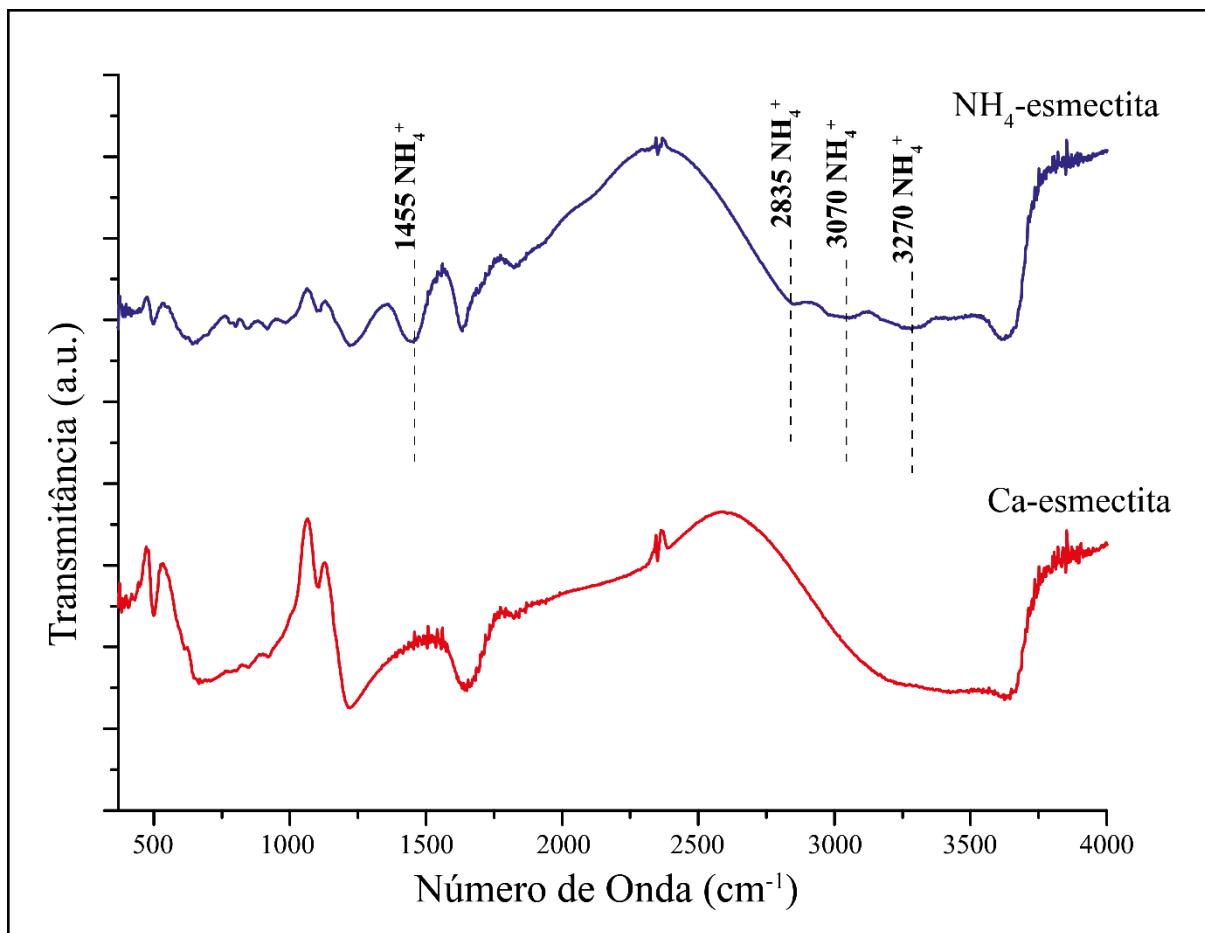


Figura 17. Espectros infravermelho comparando a NH_4 -esmectita (azul) com a Ca-esmectita (vermelho). Observa-se a presença das bandas típicas do amônio. Os demais modos vibracionais presentes são essencialmente iguais apresentando leves variações na intensidade em alguns casos.

A análise CHN mostra que a NH_4 -esmectita apresenta $1,5 \pm 0,3$ wt% de nitrogênio (N^0) na amostra (~ 15.000 ppm). Quando convertido para amônio, tem-se aproximadamente 1,93 wt% de NH_4^+ na esmectita (~ 19.300 ppm). Apesar de ser uma quantidade excessivamente grande, quando comparada à encontrada em sistemas naturais (Sadofsky & Bebout, 2004; Raes *et al.*, 2015), tais quantidades auxiliam as observações das transformações que ocorrerão na NH_4 -esmectita, facilitando a observação do nitrogênio. As concentrações de nitrogênio na Ca-esmectita, utilizando a técnica CHN, encontram-se dentro da margem do erro analítico do equipamento e, por isso, podem ser consideradas não detectadas.

4.2 DAC-FTIR

Conforme mencionado na seção 2.1, a DAC permite que seja realizada análise FTIR *in situ*, graças à extrema transparência das bigornas de diamante utilizadas. A Figura 18 mostra os espectros obtidos para o processamento da amostra PNH-00 (NH₄-esmectita *in natura*). A calibração de pressão para esse ensaio pode ser vista na Figura 9.

Pode-se observar que ocorre uma mudança significativa na posição das bandas de *stretching* do amônio (região entre 2800-3300 cm⁻¹) com a pressão. Essa mudança significativa se dá devido ao “efeito de peletização”, descrito por Petit *et al.* (2006), que demonstram que quando uma amostra de esmectita dopada com amônio e dispersa em KBr é submetida a altas pressões, o K⁺ presente no KBr entra na estrutura do material e modifica a forma como o amônio responde ao estímulo fornecido pelo infravermelho. Quando a pressão é retirada, as bandas retornam para as suas posições originais. Mais informações sobre o significado dos modos vibracionais das moléculas que compõe a esmectita podem ser encontradas na seção 4.3.

Outra variação importante pode ser observada na região de 1050 cm⁻¹, onde ocorre o modo vibracional de *bending* do Si-O-Si (silício apical dos tetraedros). A Figura 19 mostra em mais detalhe a região do espectro em questão. Pode-se notar que a medida que a pressão aumenta, o pico se desloca para regiões de frequência mais baixa (números de onda maiores). A 7,8 GPa, a banda atinge um máximo de 1070 cm⁻¹. Quando a pressão é liberada, a banda retorna para a posição original em 1050 cm⁻¹.

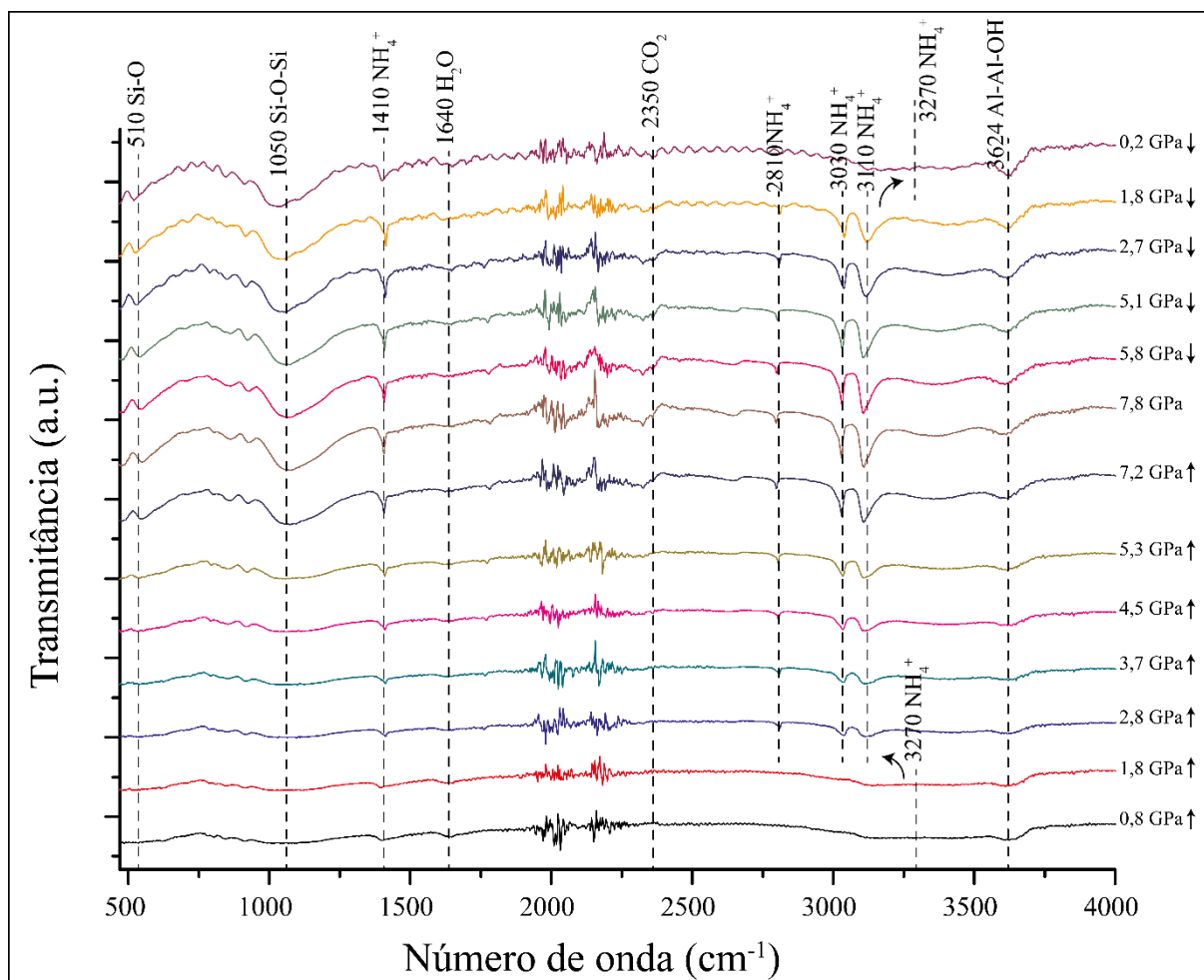


Figura 18. Espectro obtido em DAC-FTIR com pressão máxima de 7,8 GPa. As setas apontando para cima indicam pressão sendo aplicada, enquanto que as setas apontando para baixo indicam os estágios de alívio de pressão.

A diminuição na frequência de vibração dos tetraedros se dá pelo confinamento. Possivelmente, o aumento da pressão faz com que ocorra uma reorganização estrutural dos tetraedros. Os mesmos se acomodam de forma a diminuir os espaços vazios. Quando a pressão é liberada, eles retornam à posição original e, portanto, ficam livres para vibrar em frequências mais altas.

Esse comportamento reversível da estrutura do mineral já era esperado, visto que também já foi observado em materiais similares como a K-esmectita (Carniel *et al.*, 2014) e a La-esmectita (Stefani *et al.*, 2014). Os dados demonstram que a aplicação de pressão, apenas, não fornece energia suficiente para forçar modificações permanentes na estrutura do material. Mesmo não tendo dados estruturais (como DRX), é possível inferir que tal comportamento está ocorrendo devido à forma simétrica e ordenada do retorno das bandas do Si-O-Si para a posição original de

1050 cm^{-1} . É provável também que esse comportamento de “mola” observado também seja influenciado pela quantidade de água na intercâmara.

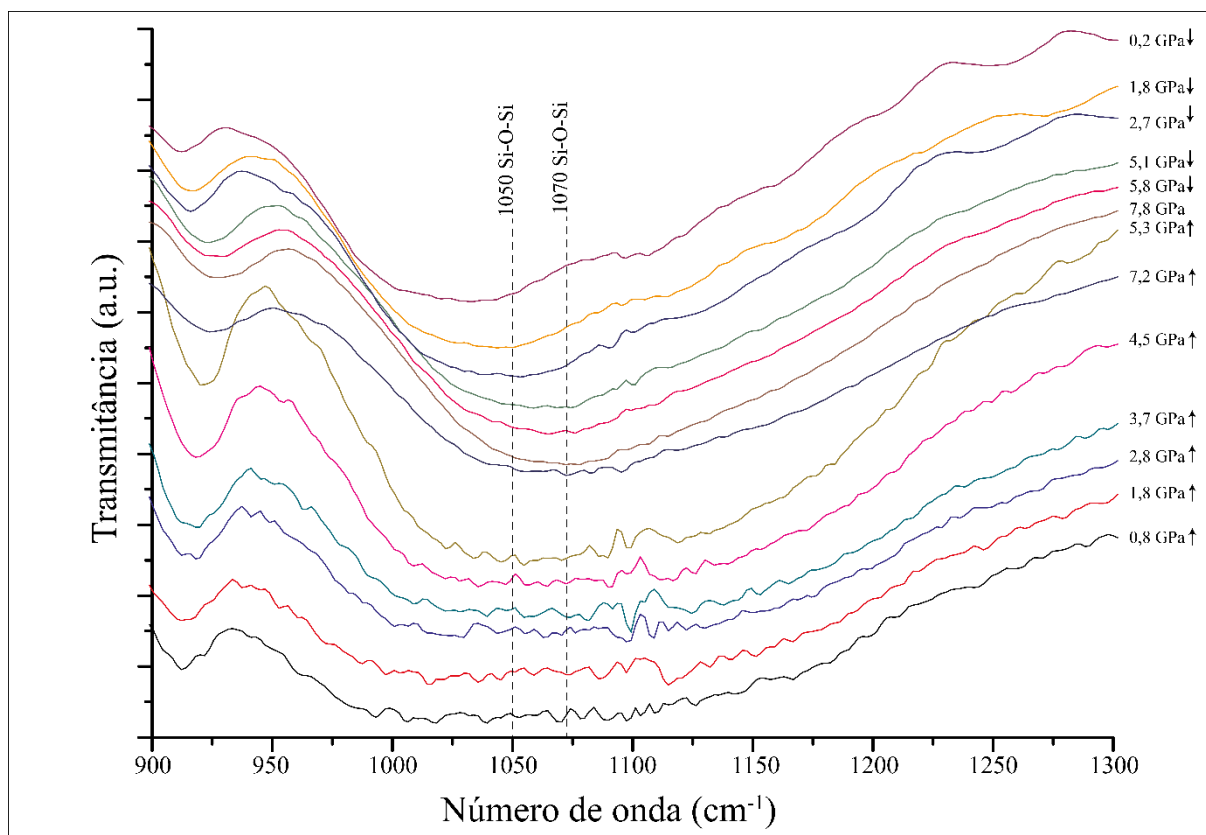


Figura 19. FTIR da região entre 900 e 1300 cm^{-1} para o experimento na DAC. Setas para cima indicam pressão sendo aplicada, enquanto setas para baixo indicam o alívio da pressão. As bandas de 1050 e 1070 cm^{-1} , referentes às variações na vibração do sistema Si-O-Si apical dos tetraedros estão destacadas.

4.3 Experimentos em alta pressão e alta temperatura (HPHT)

Foram realizados vinte experimentos em condições de alta pressão e alta temperatura (HPHT), tanto no forno de alta temperatura (para experimentos à pressão ambiente) quanto na prensa hidráulica de 1000 tonf (ver Tabela 2). Cada um desses experimentos foi analisado por DRX e FTIR *ex situ*, ou seja, as análises foram realizadas na amostra recuperada após os experimentos de 24 horas (para o forno) e 8 horas (para a prensa). As condições de análise empregadas no DRX e FTIR podem ser encontradas nas seções 3.2 e 3.3.1, respectivamente.

Tabela 2. Condições dos experimentos realizados na prensa hidráulica e no forno de alta temperatura. A amostra PNH-00 (não mostrada na tabela) se refere à NH₄-esmectita não processada.

| Número do Experimento | Nome da Amostra | Pressão (GPa) | Temperatura (°C) | Duração do Experimento (horas) |
|-----------------------|-----------------|---------------|------------------|--------------------------------|
| 1 | PNH-02 | Ambiente | 200 | 24 |
| 2 | PNH-03 | Ambiente | 300 | 24 |
| 3 | PNH-04 | Ambiente | 400 | 24 |
| 4 | PNH-05 | Ambiente | 500 | 24 |
| 5 | PNH-06 | Ambiente | 600 | 24 |
| 6 | PNH-07 | Ambiente | 700 | 24 |
| 7 | PNH-20 | 2,5 | Ambiente | 8 |
| 8 | PNH-22 | 2,5 | 200 | 8 |
| 9 | PNH-23 | 2,5 | 300 | 8 |
| 10 | PNH-24 | 2,5 | 400 | 8 |
| 11 | PNH-25 | 2,5 | 500 | 8 |
| 12 | PNH-26 | 2,5 | 600 | 8 |
| 13 | PNH-27 | 2,5 | 700 | 8 |
| 14 | PNH-40 | 4,0 | Ambiente | 8 |
| 15 | PNH-42 | 4,0 | 200 | 8 |
| 16 | PNH-43 | 4,0 | 300 | 8 |
| 17 | PNH-44 | 4,0 | 400 | 8 |
| 18 | PNH-45 | 4,0 | 500 | 8 |
| 19 | PNH-46 | 4,0 | 600 | 8 |
| 20 | PNH-47 | 4,0 | 700 | 8 |

4.3.1 Experimentos em pressão ambiente

A Figura 20 mostra a DRX obtida nos experimentos realizados no forno de alta temperatura, à pressão ambiente e temperaturas entre 200 e 700°C. As informações referentes ao plano basal (001) estão em vermelho e mais informações sobre os planos cristalográficos dos seus respectivos picos podem ser obtidas na Tabela 3.

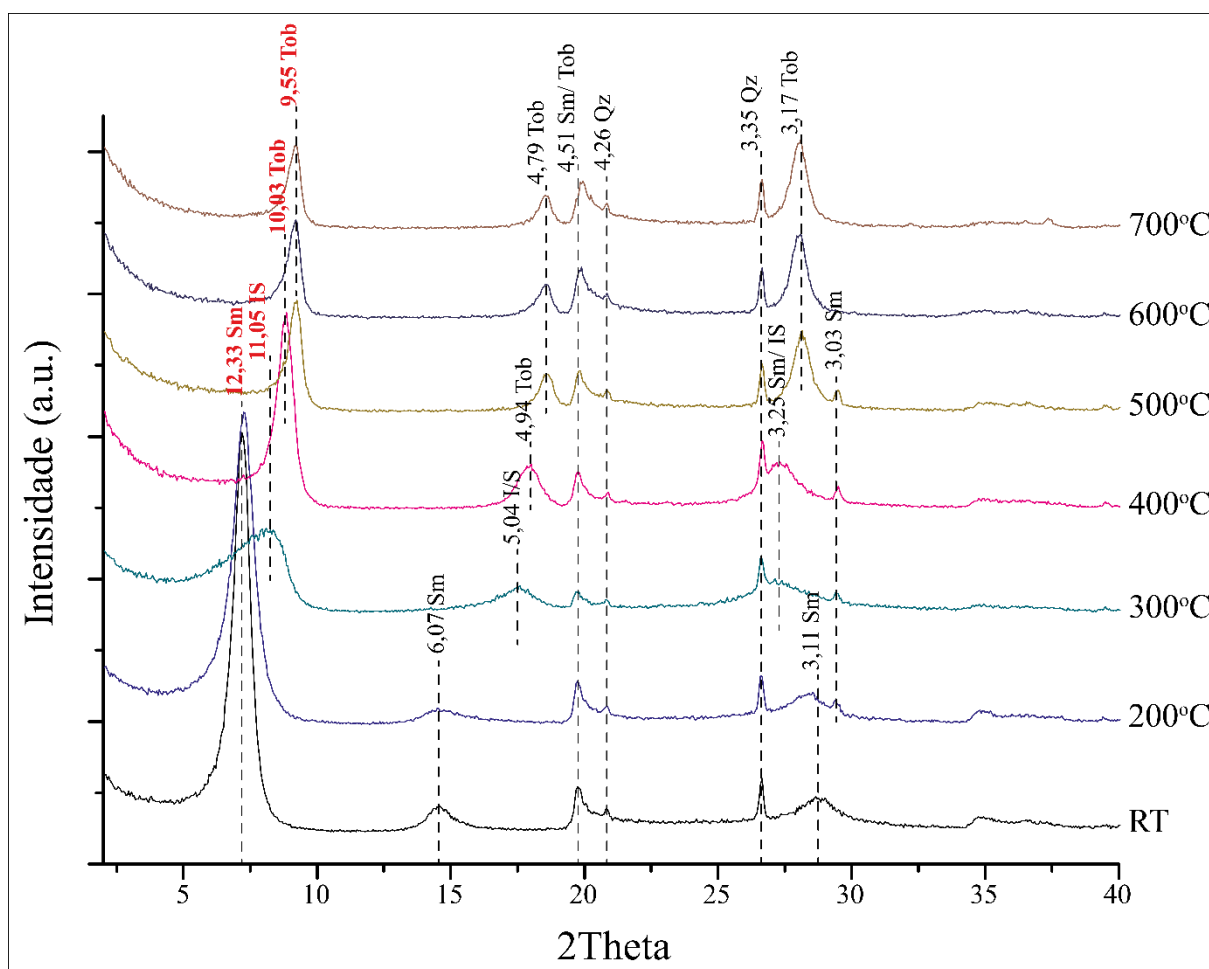


Figura 20. DRX dos experimentos à pressão ambiente. Sm – esmectita; IS – interestratificado illita-esmectita; Tob – tobelita; Qz – quartzo. Distâncias dos planos cristalográficos em Å. As informações referentes ao plano basal (001) estão em vermelho. Informações sobre os respectivos planos cristalográficos dos picos podem ser obtidas na Tabela 3.

Na Figura 20 se pode observar que o pico 001 modifica sua posição de 12,33 Å, em temperatura ambiente (RT), para 11,05 Å a 300°C, 10,03 Å a 500°C e 9,55 Å a 700°C. Através da análise dos difratogramas (especialmente da posição do pico 001) foi possível definir três fases distintas (além do quartzo, que ocorre como impureza na amostra): esmectita (Sm), interestratificado illita-esmectita (IS) e tobelita (Tob). A 300°C, onde ocorre a fase IS, percebe-se uma grande assimetria e alargamento do

pico 001. Já no experimento PNH-07 observa-se uma distância interlamelar demasiadamente pequena (9,55 Å) para uma tobelita convencional (Higashi, 2000; Harlov *et al.*, 2001).

Tabela 3. Relação de fase com suas respectivas posições angulares e planos cristalográficos, referentes à Figura 17.

| Fase | d (Å) | 2θ | Plano Cristalográfico (hkl) |
|------------------------|---------|-----------|---------------------------------|
| Esmectita | 12,33 | 7,16 | 001 |
| IS | 11,05 | 7,99 | 001 |
| Tobelita | 10,03 | 8,81 | 001 |
| Tobelita (desidratada) | 9,55 | 9,25 | 001 |
| Esmectita | 6,07 | 14,58 | 002 |
| IS | 5,04 | 17,58 | 002 |
| Tobelita | 4,94 | 17,94 | 004 |
| Tobelita | 4,79 | 18,51 | $11\bar{1}$ |
| Esmectita/Tobelita | 4,51 | 19,67 | 110 |
| Quartzo | 4,26 | 20,83 | 100 |
| Quartzo | 3,35 | 26,59 | 011 |
| Esmectita/IS | 3,25 | 27,42 | 023 |
| Esmectita | 3,11 | 28,68 | 024 |
| Tobelita | 3,17 | 28,13 | $11\bar{5}$ |
| Esmectita | 3,03 | 29,46 | 112 |

A transição esmectita-tobelita é relativamente gradual, visto que se observa a fase transicional IS a 300°C. A partir de 400°C, já se pode caracterizar a fase presente como tobelita, com dimensões do plano 001 da ordem de 10,03 Å. A tobelita é uma mica com estrutura e composição análogas às da muscovita, porém ao invés de conter

potássio como cátion interlamelar (ocupando o sítio M, dodecaédrico) ela possui amônio. Não é um mineral comum e é principalmente observada em ambientes que sofreram alteração hidrotermal ou metamorfismo de baixo grau (Higashi, 2000; Harlov *et al.*, 2001; Srodon, 2006). Optou-se por chamar o material de tobelita devido ao excesso de amônio em sua estrutura e às características estruturais do mesmo, que se assemelham muito aos de tobelitas naturais e sintéticas.

A 700°C, o material atinge um grau de desidratação extremo. A distância interplanar do plano 001 cai para 9,55 Å e, conforme mostrado na Figura 21, a água interlamelar e o amônio praticamente desaparecem da estrutura. Apesar de não ser uma condição natural, do ponto de vista da Ciência dos Materiais a tobelita se comporta de forma interessante, pois mesmo possuindo uma estrutura relativamente frágil e sensível a mudanças térmicas, ela foi capaz de reter água em sua estrutura até, pelo menos, 600°C.

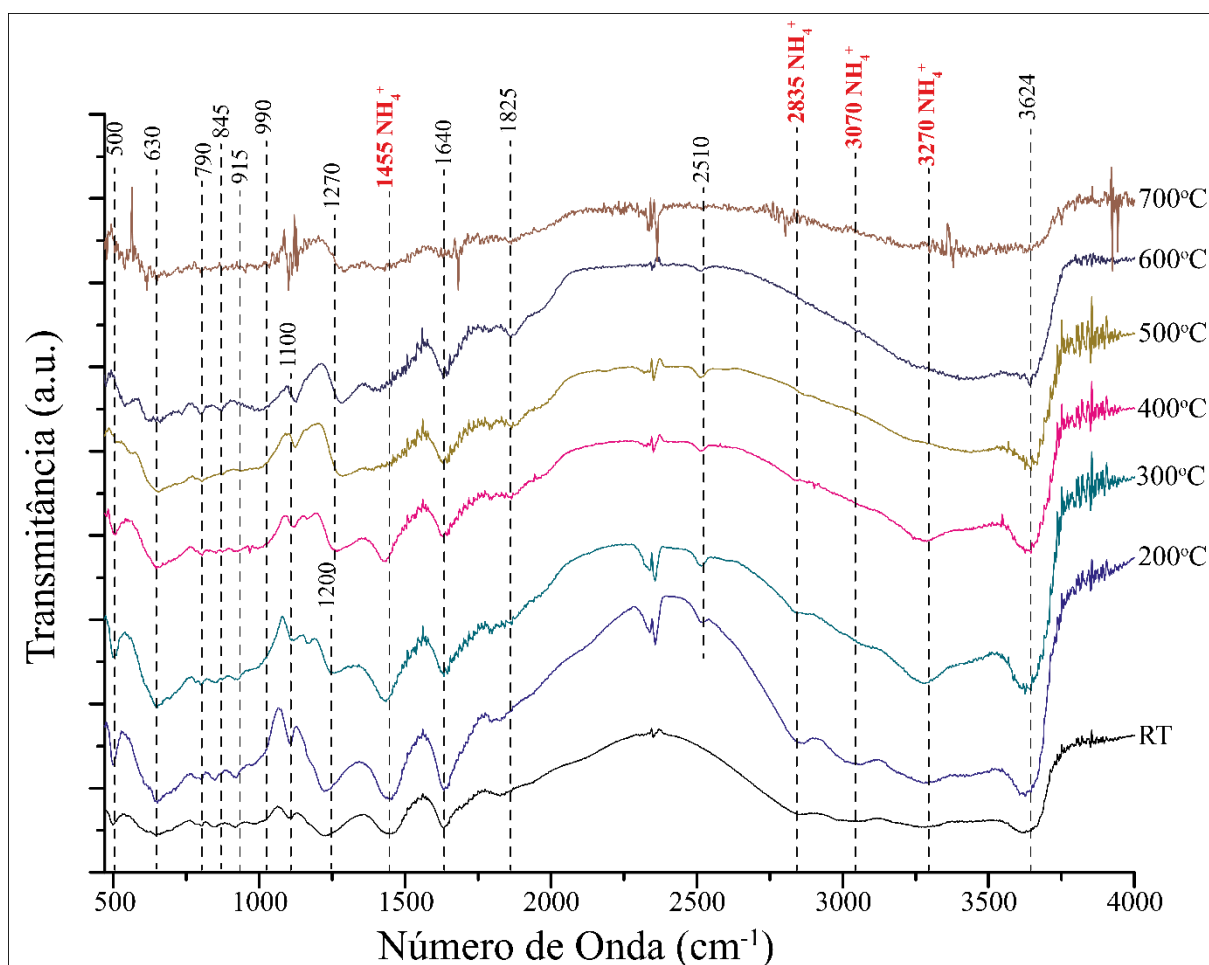


Figura 21. Espectro FTIR dos experimentos à pressão ambiente. Os modos vibracionais do amônio estão destacados em vermelho.

A Figura 21 mostra o espectro FTIR dos experimentos realizados a pressão ambiente e temperaturas variando de RT a 700°C (ver Tabela 4). Pode-se observar a presença do amônio até através das suas bandas características (3270, 3070, 2835 e 1455 cm^{-1}), até temperatura de 500°C. Observa-se comportamento similar na banda que caracteriza a água interlamelar (1640 cm^{-1}), que é observada (com intensidade reduzida) até a temperatura de 700°C.

A Figura 22 mostra uma imagem SE-MEV do experimento PNH-03 (pressão ambiente e 300°C). Pode-se notar o aspecto escamoso do interestratificado IS e o hábito levemente hexagonal. A Figura 23 mostra uma imagem, também de elétrons secundários, do experimento PNH-05 (pressão ambiente e 500°C). Nota-se a maior organização das folhas ao longo do eixo c e um incremento significativo no tamanho dos grãos.

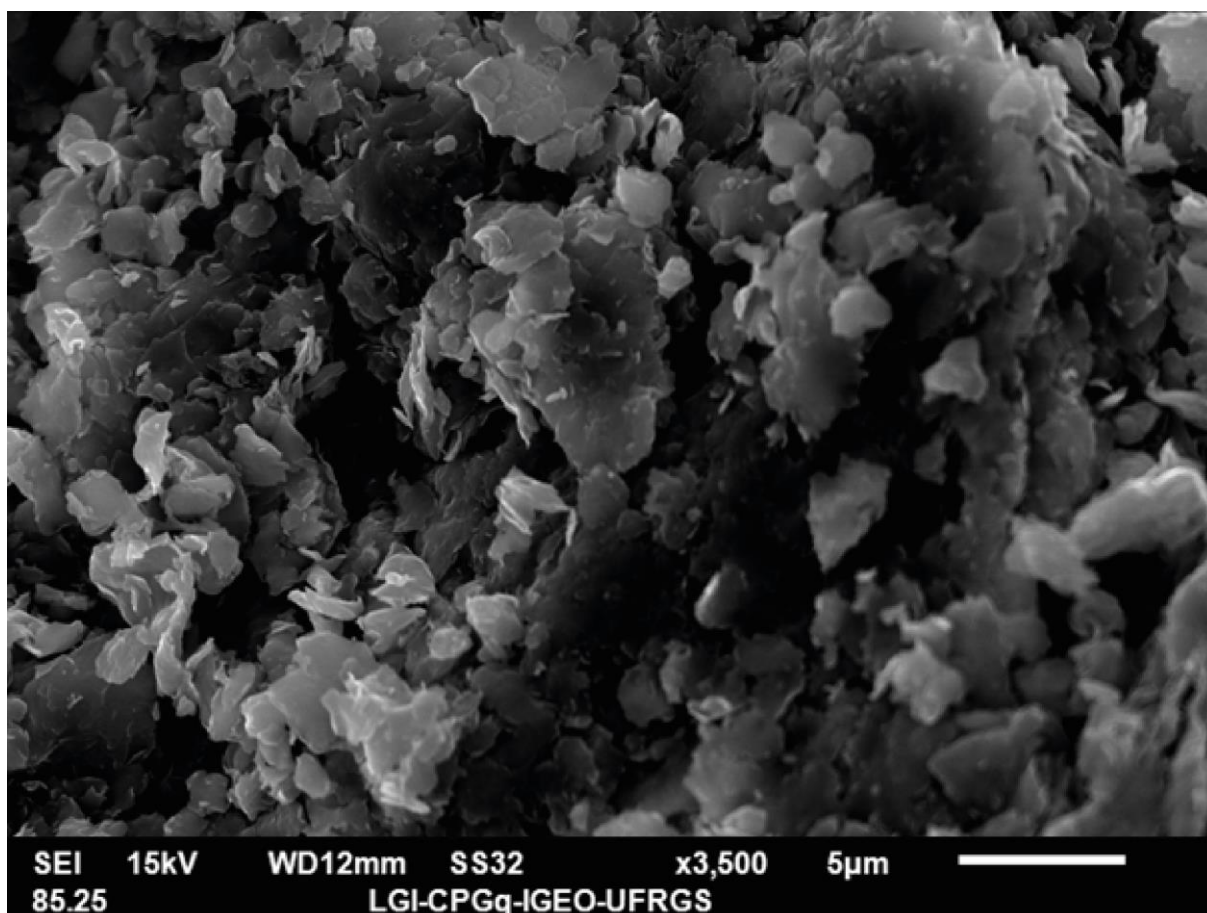


Figura 22. Imagem SE-MEV do experimento PNH-03. Magnificação de 3.500x

Tabela 4. Relação entre as bandas espectrais dos modos vibracionais e os respectivos sistemas, relacionados às Figura 21, 28 e 28.

| Banda | Sistema |
|--------------|------------------------------|
| 500 | Si-O |
| 630 | Si-O-Al |
| 700 | Si-O (Coe) |
| 790 | Si-O |
| 845 | Fe ⁺³ -OH-Mg |
| 915 | Al-Al-Mg |
| 990 | Al-Al-OH |
| 1050 | Si-O-Si |
| 1100 | Si-O |
| 1200 | Si-O |
| 1270 | Si-O |
| 1455 | NH ₄ ⁺ |
| 1640 | H ₂ O |
| 1825 | Fe ⁺² -NO (?) |
| 2510 | (?) |
| 2835 | NH ₄ ⁺ |
| 3070 | NH ₄ ⁺ |
| 3270 | NH ₄ ⁺ |
| 3624 | Al-Al-OH |

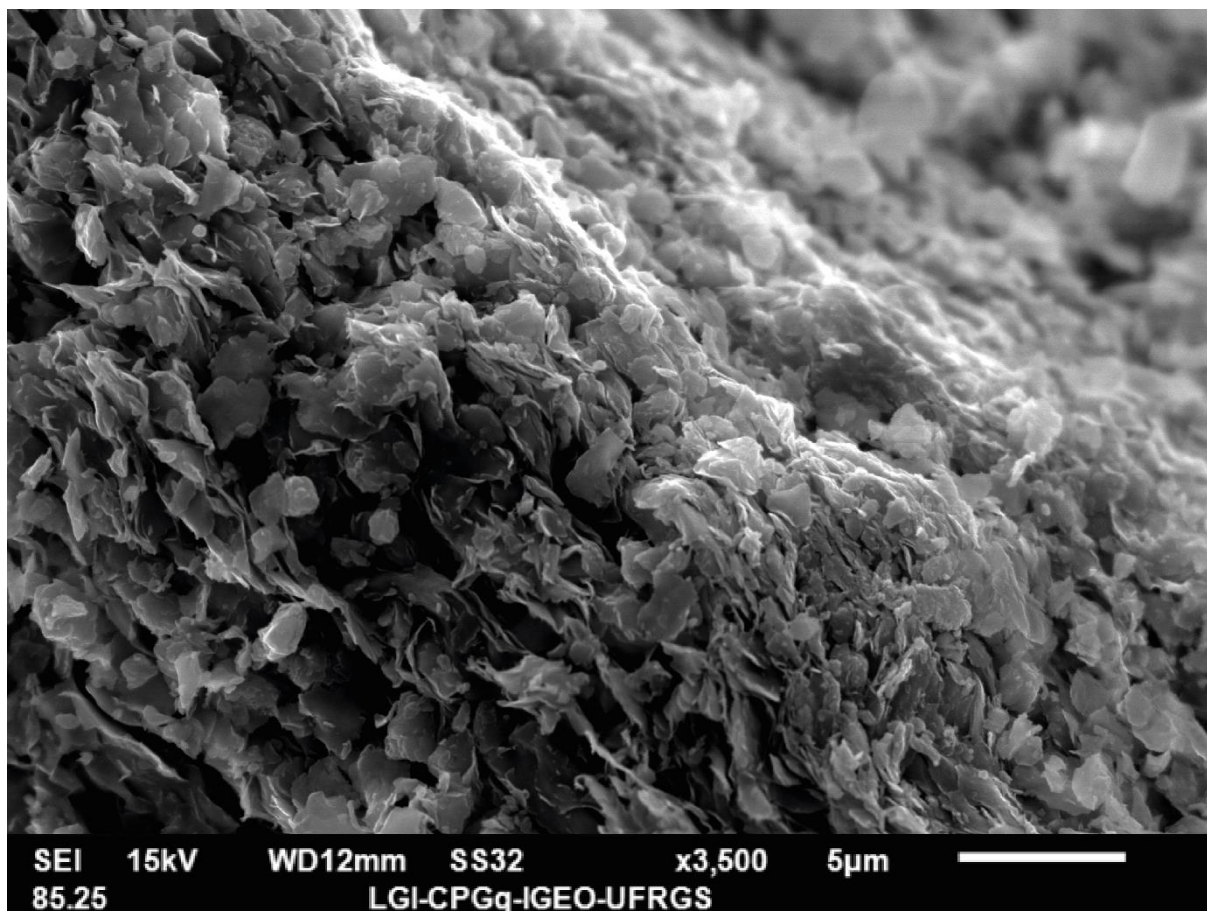


Figura 23. Imagem SE-MEV do experimento PNH-05. Magnificação de 3.500x. Observa-se o característico aspecto escamoso do IS e uma maior organização do material ao longo do eixo cristalográfico c.

A amostra processada a 700°C (experimento PNH-07) apresenta um aspecto completamente diferente das demais (Figura 24). Pode-se notar o aspecto maciço do material, em contraponto ao aspecto escamoso dos experimentos PNH-03 e PNH-05. Pelo aspecto da amostra, é possível concluir que ocorreu a sinterização do material. Sinterização é o processo no qual um material, submetido a temperaturas ligeiramente inferiores à sua temperatura de fusão, adquire aspecto maciço devido ao processo de difusão dos elementos químicos.

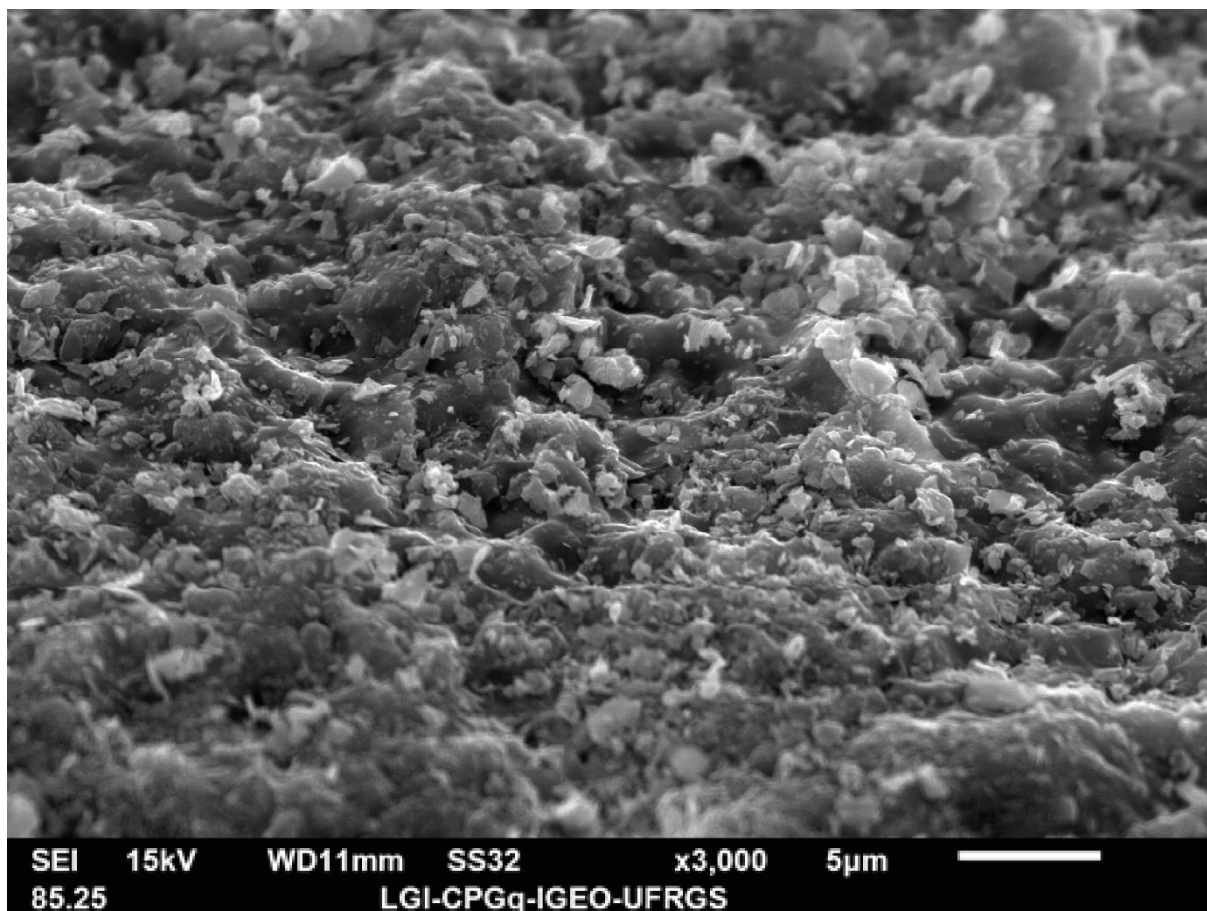


Figura 24. Imagem SE-MEV do experimento PNH-07. Magnificação de 3.000x. Percebe-se o aspecto maciço do material.

4.3.2 Experimentos a 2,5 GPa

A Figura 25 mostra os difratogramas dos experimentos realizados a 2,5 GPa, em temperaturas de RT até 700°C, comparados com a condição *in natura* (RP/RT) e a Tabela 5 contém informações sobre a interpretação desses dados. Nas condições de mais baixa temperatura (RT até 300°C) o pico 001 permanece na posição de 12,33 Å. A 400°C, a posição do pico 001 muda para 11,02 Å e, finalmente, a 500°C se posiciona em 10,38 Å. Nota-se também uma diminuição drástica na intensidade do pico 001 e um perfil sinusoidal no difratograma do experimento PNH-27 (2,5 GPa a 700°C).

Pode-se observar o mesmo comportamento transicional entre a esmectita e a tobelita. Nessa pressão a transição para a estrutura mista IS ocorre a ~400°C, enquanto que a transição para a fase micácea ocorre a ~500°C. Ocorre, portanto, um

leve retardo nas temperaturas de transição, quando comparado aos experimentos em pressão ambiente.

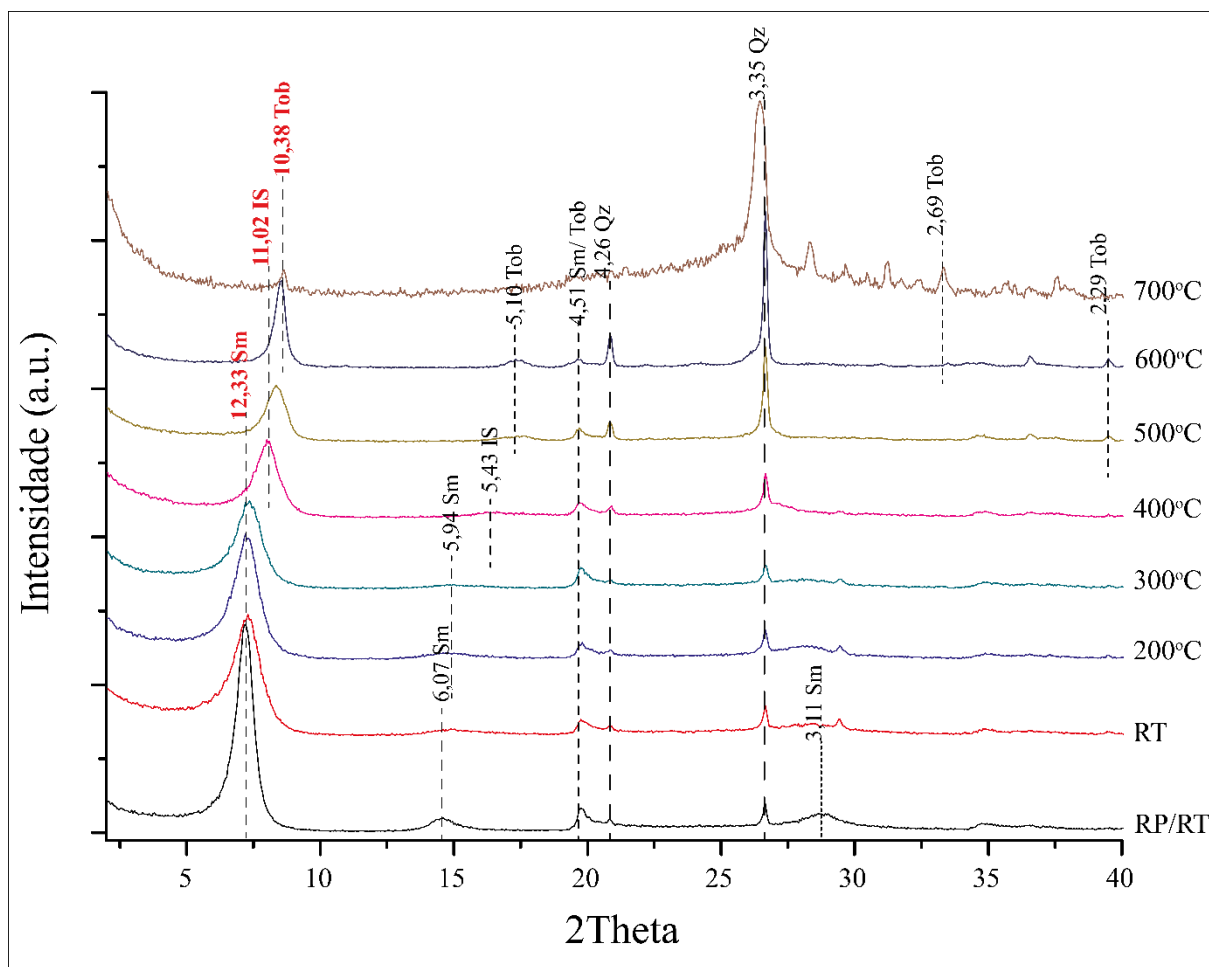


Figura 25. DRX dos experimentos à 2,5 GPa. Sm – esmectita; IS – interestratificado illita-esmectita; Tob – tobelita; Qz – quartzo. Distâncias dos planos cristalográficos em Å. As informações referentes ao plano basal (001) estão em vermelho. Informações sobre os respectivos planos cristalográficos dos picos podem ser obtidas na Tabela 5. Percebe-se o perfil sinusoidal do difratograma do experimento PNH-27 (700°C).

O perfil sinusoidal (que indica amorfização do material) e a diminuição da intensidade do pico 001 da tobelita no experimento PNH-27 sugerem fusão parcial do material. A Figura 26 mostra o experimento PNH-25 (2,5 GPa a 500°C), onde se observa o aspecto plumoso típico da tobelita (Harlov *et al.*, 2001). Já a Figura 27 mostra uma imagem SE-MEV do experimento PNH-27, onde se verifica a ausência dos aglomerados de tobelita. Ela ocorre apenas como pequenos grãos recobrendo grãos de quartzo. O próprio quartzo também apresenta pequenos indícios de fusão parcial, como superfícies levemente perfuradas e arestas irregulares.

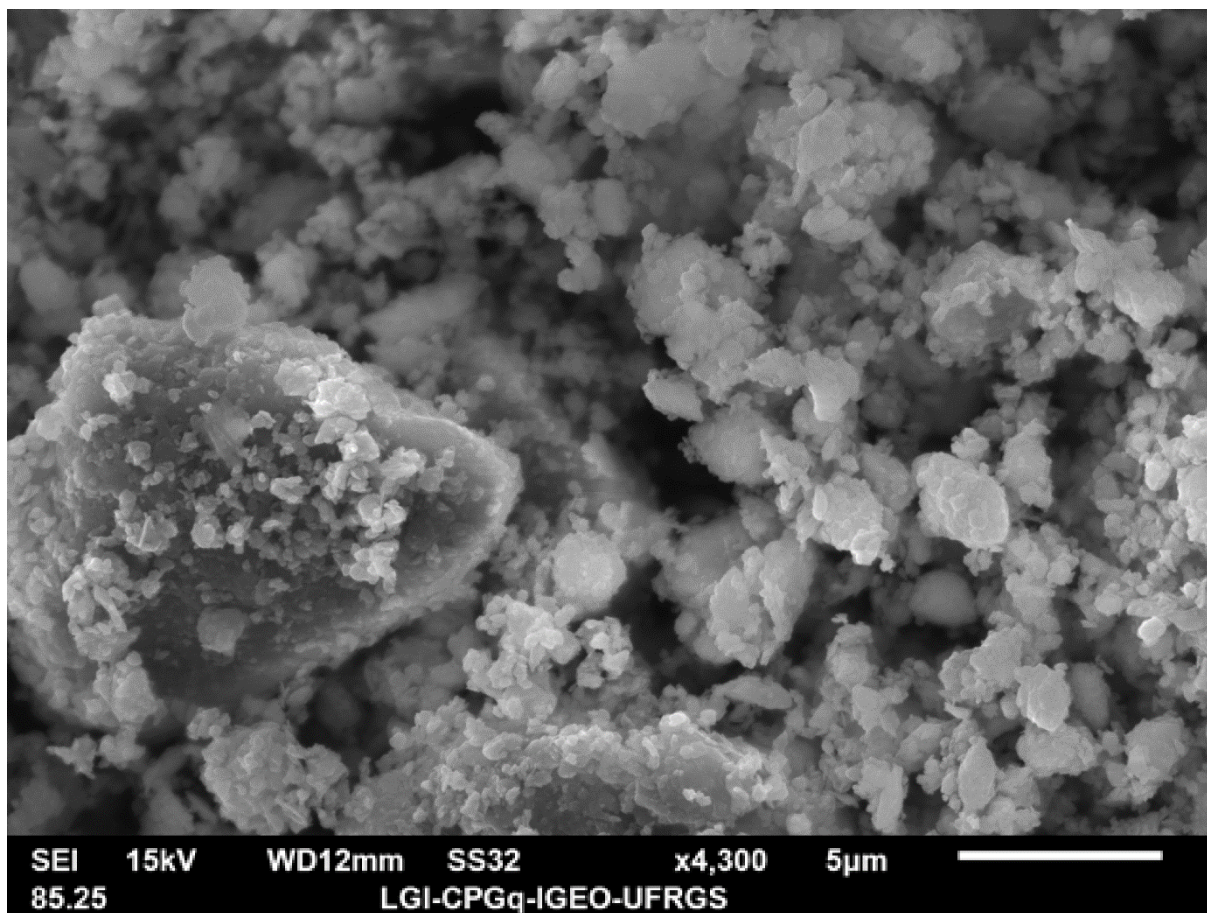


Figura 26. Imagem SE-MEV do experiment PNH-25. Magnificação de 4.300x.

O espectro FTIR dos experimentos realizados a 2,5 GPa (Figura 28) mostra a presença tanto de amônio (banda de 1455 cm^{-1}) quanto de água interlamelar (banda de 1600 cm^{-1}) para todas as temperaturas analisadas, incluindo 700°C (temperatura em que ocorreu a fusão parcial). Isso mostra que o material residual é suficientemente eficiente para reter tanto amônio quanto água não-estrutural, mesmo em altas temperaturas. Devido a utilização de *pellets* KBr como meio dispersante na análise do experimento PNH-27 (700°C), ocorreu a modificação da posição de algumas bandas espectrais. As modificações mais expressivas ocorreram nas bandas de mais baixa frequência (3624 , 3270 e 3070 cm^{-1}), onde suas posições foram deslocadas para regiões de frequências mais altas (mesmo fenômeno descrito por Petit *et al.*, 2006, abordado na seção 4.2). A interpretação das bandas espectrais da Figura 28 podem ser encontradas na Tabela 4.

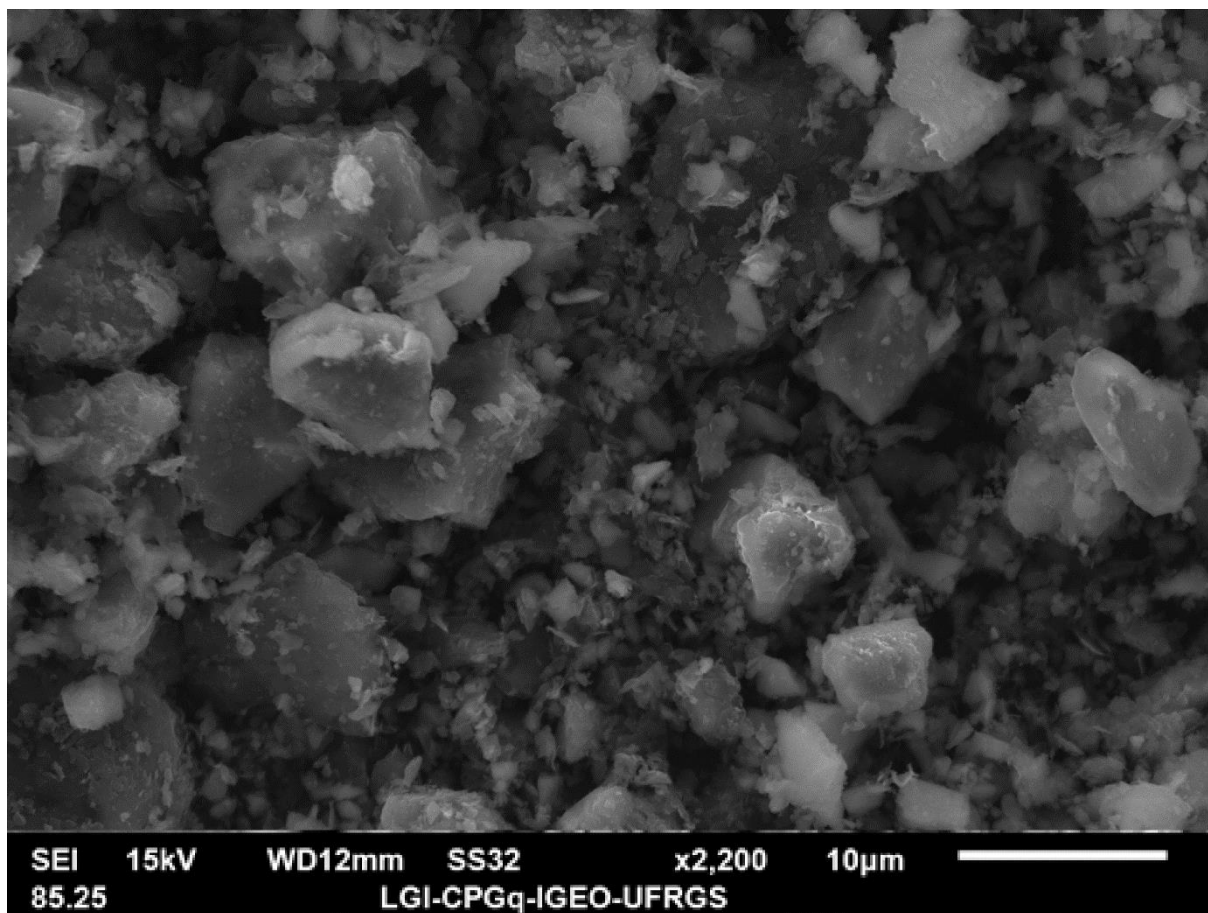


Figura 27. Imagem SE-MEV do experiment PNH-27. Magnificação de 2.200x. Nota-se a ausência dos aglomerados de tobelita e a superfície irregular dos cristais de quartzo.

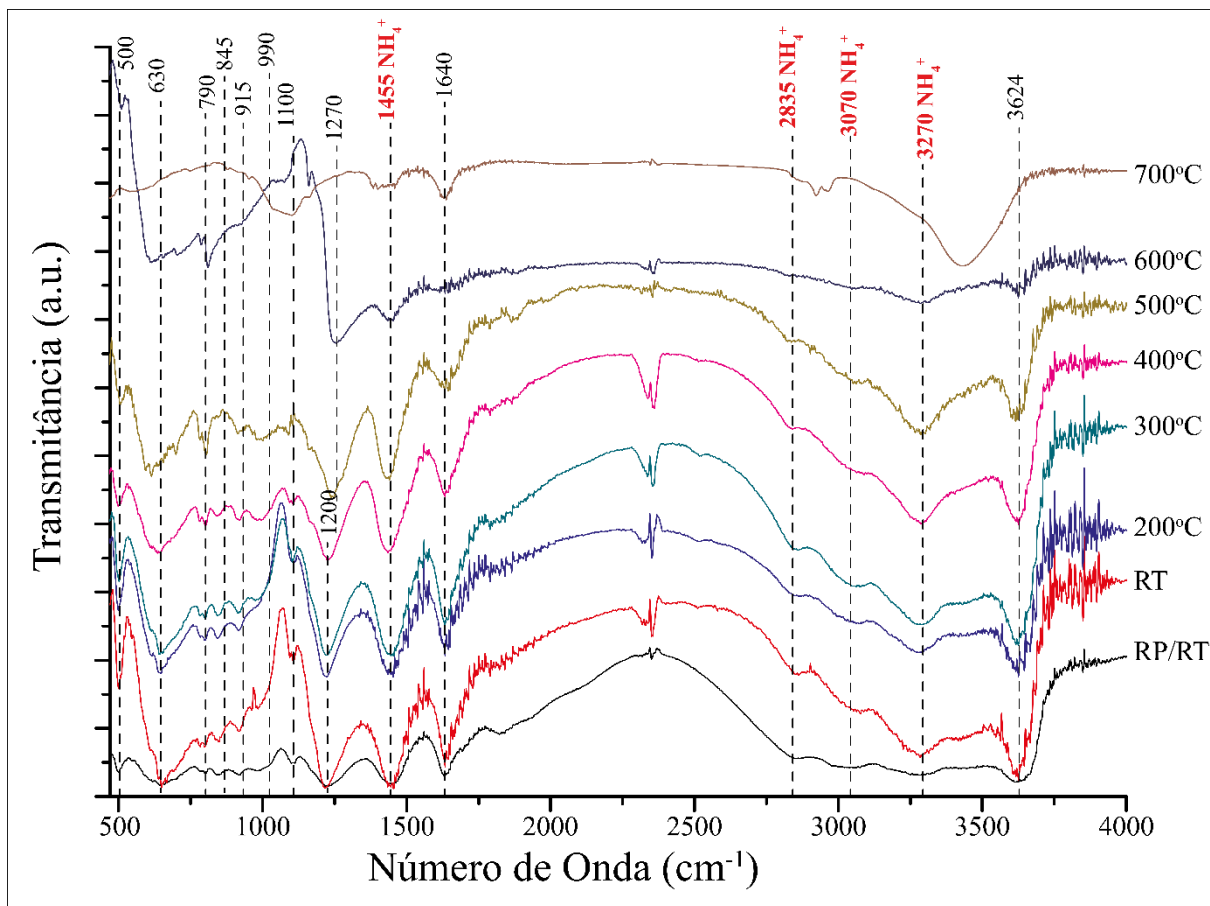


Figura 28. Espectro FTIR dos experimentos a 2,5 GPa. Os modos vibracionais do amônio estão destacados em vermelho.

Tabela 5. Relação de fase com suas respectivas posições angulares e planos cristalográficos, referentes à Figura 25.

| Fase | d (Å) | 2θ | Plano Cristalográfico (hkl) |
|--------------------|---------------------------|-----------------------------|---|
| Esmectita | 12,33 | 7,16 | 001 |
| IS | 11,02 | 8,02 | 001 |
| Tobelita | 10,38 | 8,51 | 001 |
| Esmectita | 6,07 | 14,58 | 002 |
| Esmectita | 5,94 | 14,90 | 002 |
| IS | 5,43 | 16,31 | 002 |
| Tobelita | 5,10 | 17,37 | 004 |
| Esmectita/Tobelita | 4,51 | 19,67 | 110 |
| Quartzo | 4,26 | 20,83 | 100 |
| Quartzo | 3,35 | 26,59 | 011 |
| Esmectita | 3,11 | 28,68 | 024 |
| Tobelita | 2,69 | 33,28 | 021 |
| Tobelita | 2,29 | 39,31 | 313 |

4.3.3 Experimentos a 4,0 GPa

A Figura 29 mostra os difratogramas obtidos para os experimentos realizados a 4,0 GPa. O pico 001 mantém sua posição original de 12,33 Å até 300°C. A 400°C, sua posição muda para 11,18 Å e, a 500°C muda para 10,25 Å. Outro pico intenso é observado em 3,09 Å a partir de 400-500°C.

A esmectita passa para IS a ~400°C, e para tobelita a ~500°C, mostrando que a transição para interestratificado foi facilitada com a pressão, enquanto que a transição para tobelita permanece, aparentemente, na mesma temperatura. Percebe-

se também o aparecimento de coesita (polimorfo de alta P-T do quartzo) a $\sim 500^\circ\text{C}$, indicando que as condições de trabalho estão corretas. A Tabela 6 relaciona as fases detectadas no DRX com seus respectivos planos cristalográficos.

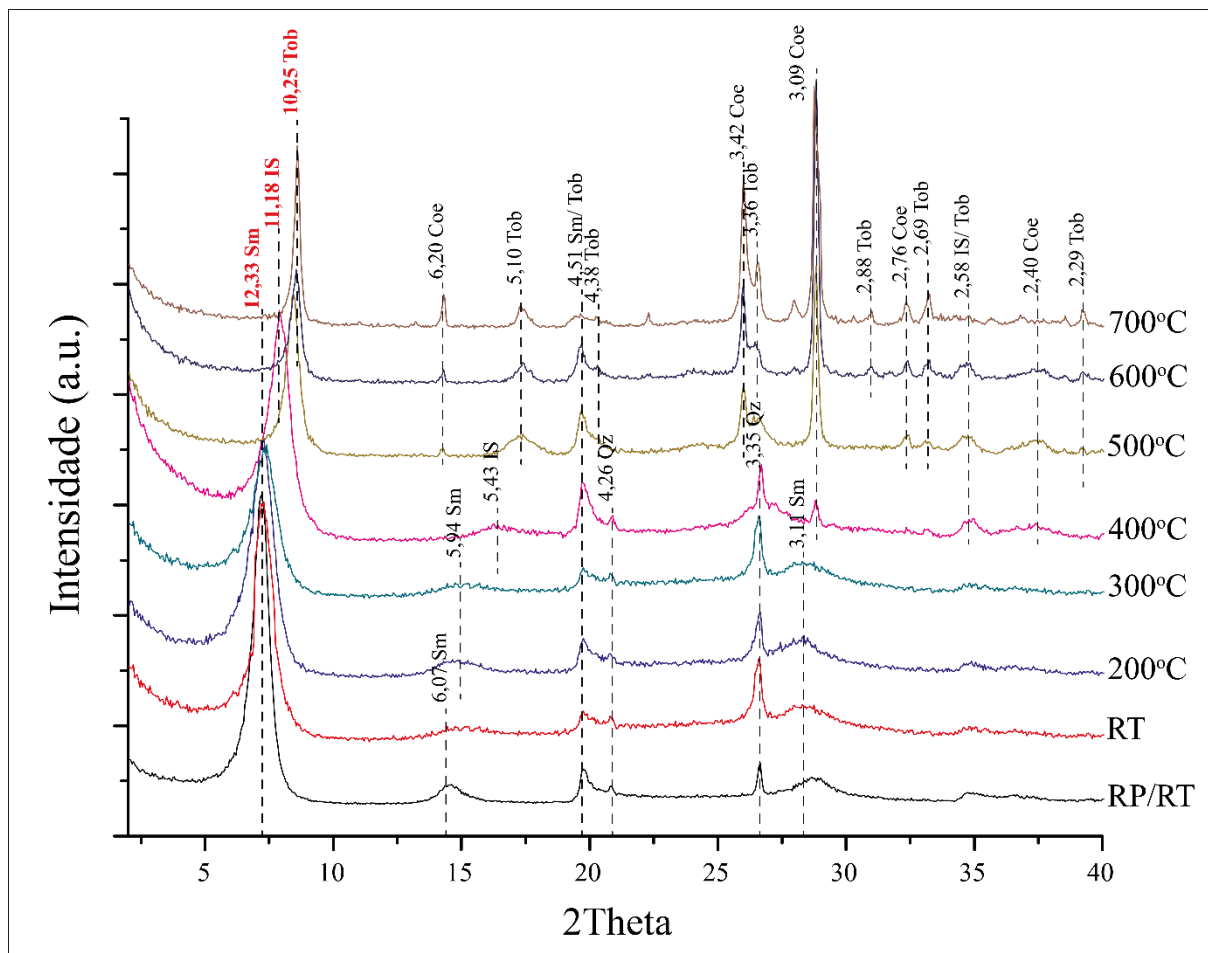


Figura 29. DRX dos experimentos à 4,0 GPa. Sm – esmectita; IS – interestratificado illita-esmectita; Tob – tobelita; Qz – quartzo; Coe – coesita. Distâncias dos planos cristalográficos em Å. As informações referentes ao plano basal (001) estão em vermelho. Informações sobre os respectivos planos cristalográficos dos picos podem ser obtidas na Tabela 6.

Os espectros infravermelhos obtidos (Figura 30) mostram a presença das bandas do amônio e da água até altas temperaturas (700°C). É interessante ressaltar que nos experimentos a 4,0 GPa a desidratação do material, à medida que o mesmo evolui para a fase micácea é mais evidente. Isso pode ser observado na intensidade relativa da banda de 1600 cm^{-1} (H_2O interlamelar), que atinge seu mínimo a 700°C , porém vem diminuindo desde que o material atinge a fase IS. A partir de 500°C também aparece uma nova banda em 700 cm^{-1} , referente ao *bending* do sistema Si-O na coesita.

A Tabela 4 apresenta mais informações sobre as bandas espectrais da Figura 30.

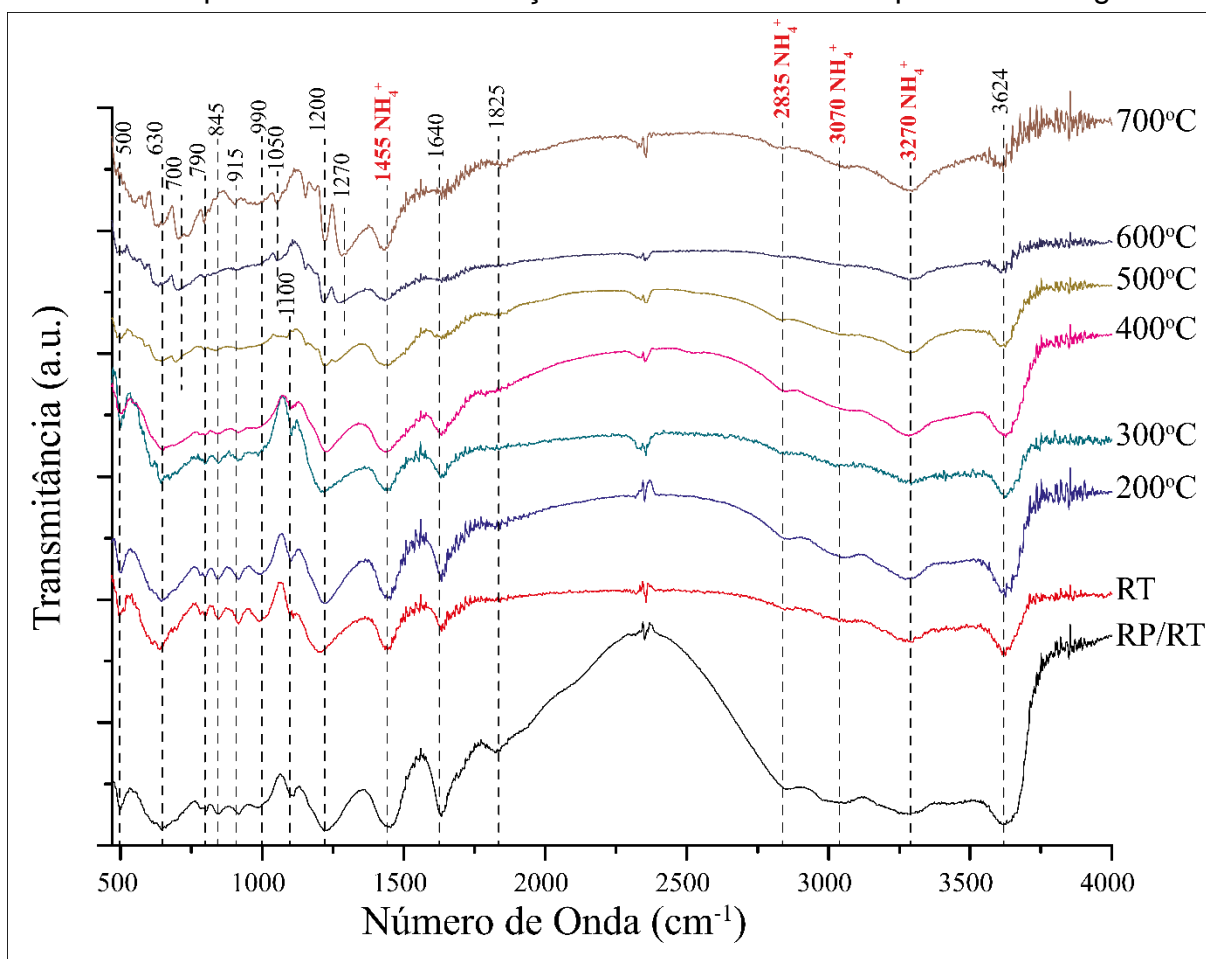


Figura 30. Espectro FTIR dos experimentos a 4,0 GPa. Os modos vibracionais do amônio estão destacados em vermelho.

Tabela 6. Relação de fase com suas respectivas posições angulares e planos cristalográficos, referentes à Figura 29.

| Fase | d (Å) | 2θ | Plano Cristalográfico (hkl) |
|--------------------|---------------------------|-----------------------------|---|
| Esmectita | 12,33 | 7,16 | 001 |
| IS | 11,18 | 8,02 | 001 |
| Tobelita | 10,25 | 8,51 | 001 |
| Esmectita | 6,07 | 14,58 | 002 |
| Coesita | 6,20 | 14,27 | 020 |
| Esmectita | 5,94 | 14,90 | 002 |
| IS | 5,43 | 16,31 | 002 |
| Tobelita | 5,10 | 17,37 | 004 |
| Esmectita/Tobelita | 4,51 | 19,67 | 110 |
| Tobelita | 4,38 | 20,26 | $11\bar{1}$ |
| Quartzo | 4,26 | 20,83 | 100 |
| Coesita | 3,42 | 26,03 | 130 |
| Quartzo | 3,35 | 26,59 | 011 |
| Esmectita | 3,11 | 28,68 | 024 |
| Coesita | 3,09 | 28,87 | $\bar{2}21$ |
| Tobelita | 2,88 | 33,28 | 021 |
| Coesita | 2,76 | 32,41 | 041 |
| Tobelita | 2,69 | 33,28 | 023 |
| IS/Tobelita | 2,58 | 34,74 | 130 |
| Coesita | 2,40 | 37,44 | $\bar{2}41$ |
| Tobelita | 2,29 | 39,31 | 313 |

Os experimentos a 4,0 GPa forneceram os melhores resultados em termos de recristalização das fases, principalmente da tobelita. A Figura 31 mostra uma imagem do experimento PNH-43, onde se pode notar o aspecto escamoso e hábito tendendo a hexagonal das lamelas de illita-esmectita. A Figura 32 mostra uma imagem do experimento PNH-47, onde a tobelita encontra-se bem cristalizada, com lamelas relativamente grandes (quando comparadas com as lamelas observadas na fase IS) e subédricas a euédricas.

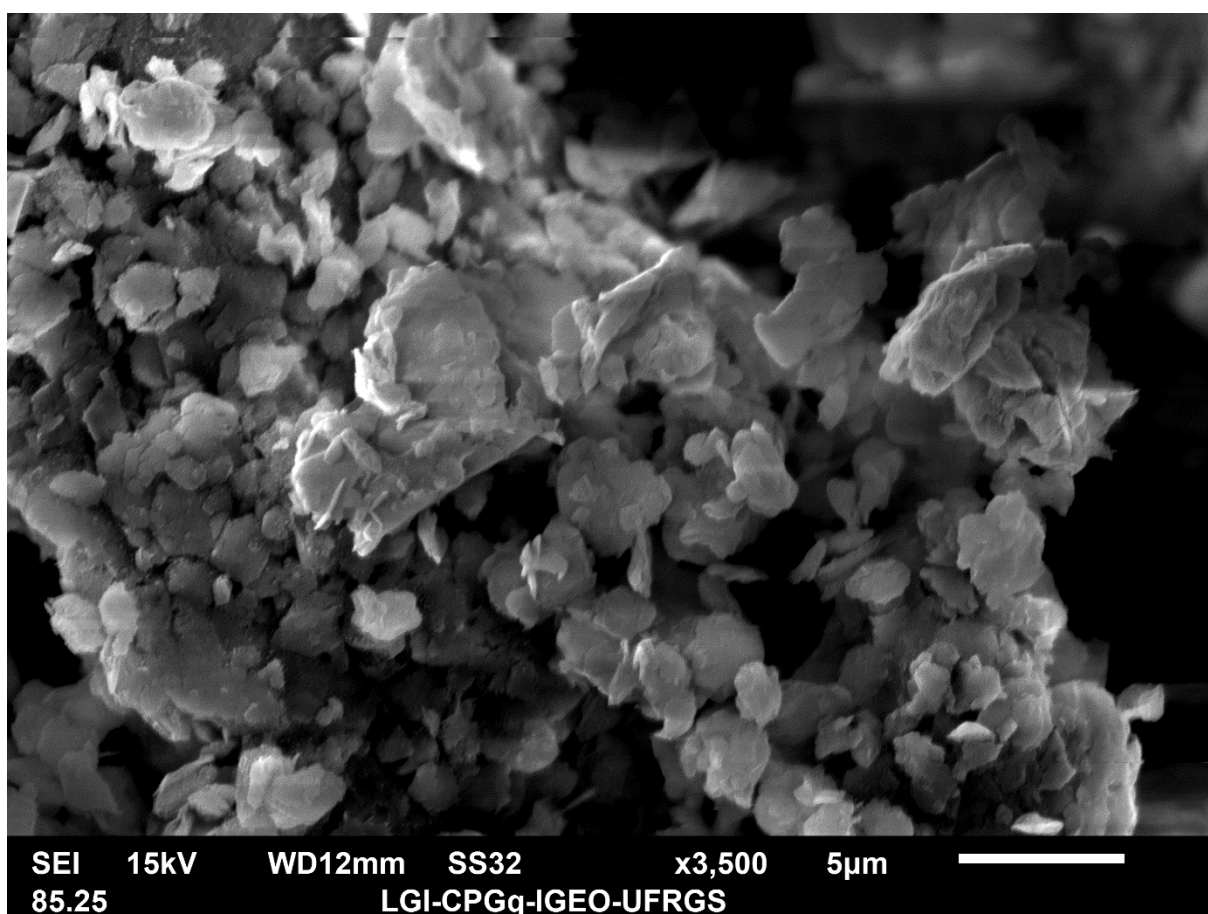


Figura 31. Imagem SE-MEV do experimento PNH-43. Magnificação de 3.500x. Nota-se o aspecto escamoso e hábito hexagonal das lamelas de illita-esmectita.

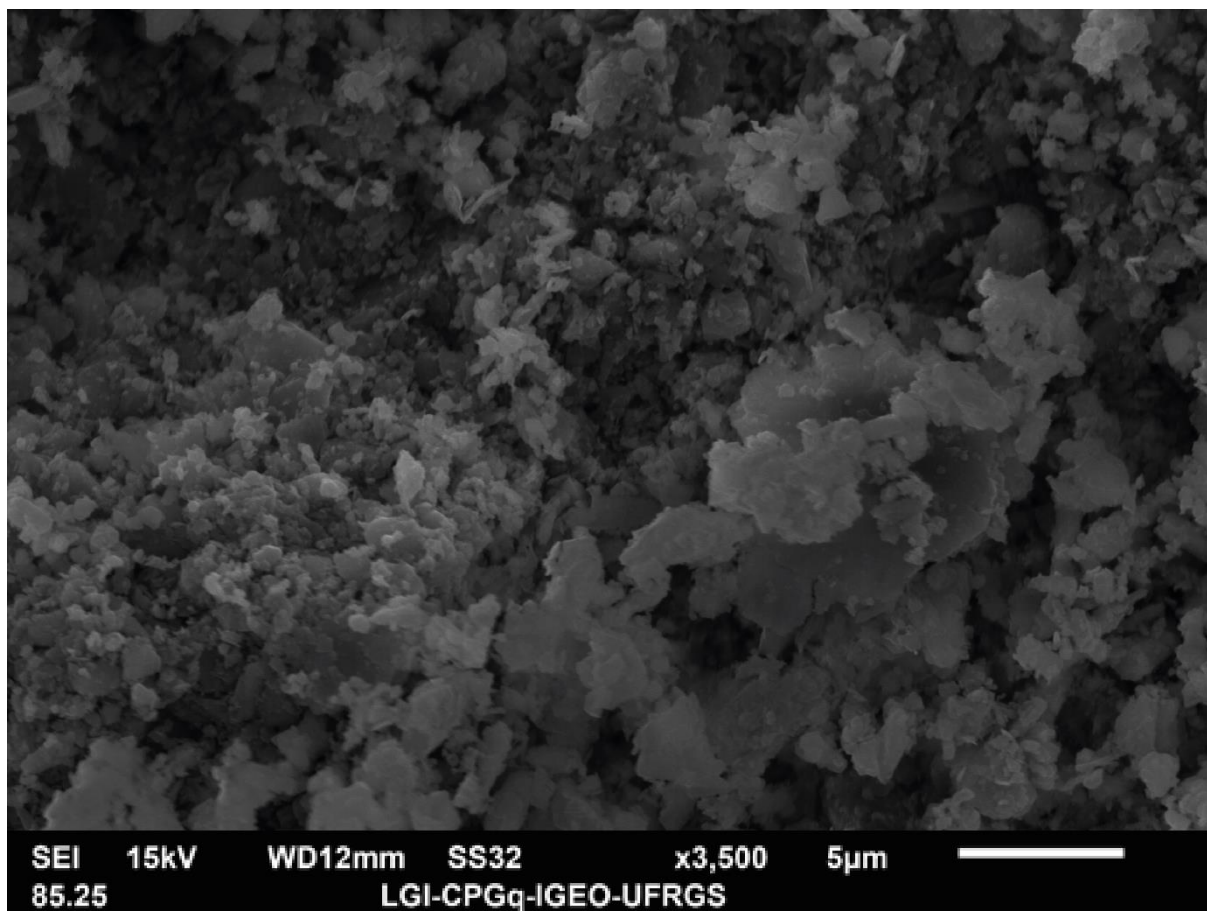


Figura 32. Imagem SE-MEV do experimento PNH-47. Magnificação de 3.500x. Nota-se o aspecto plumoso dos cristais subédricos (segundo Harlov *et al.*, 2001) da tobelita.

4.4 Diagrama de fases

Com a análise dos dados obtidos com FTIR, MEV e, principalmente, DRX, foi possível elaborar o diagrama de fases binário para o sistema NH_4 -esmectita + quartzo (Figura 33). Nele, pode-se observar a correlação positiva entre a pressão e a temperatura na transição de fases de uma atmosfera até 2,5 Gpa. Entretanto, de 2,5 Gpa para 4,0 Gpa observa-se uma correlação quase negativa da pressão e da temperatura para a transição de fase.

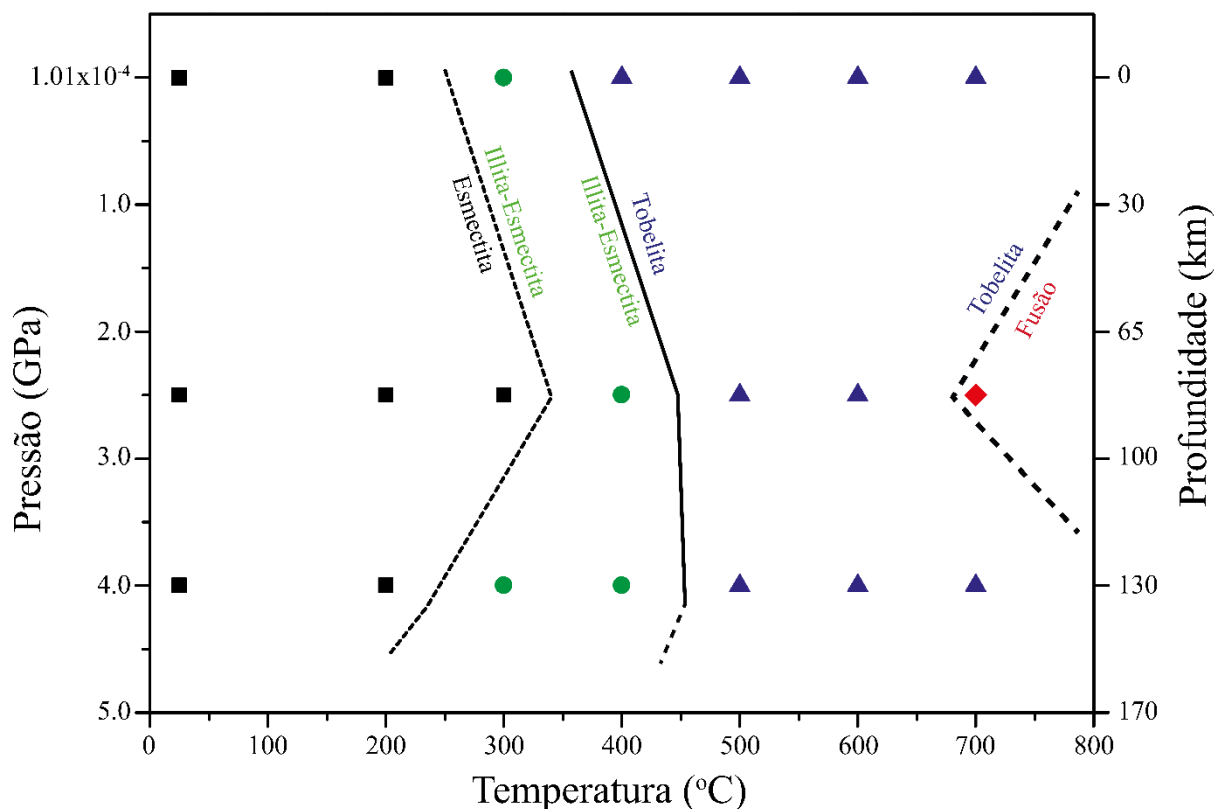


Figura 33. Diagrama de fases binário para o Sistema NH_4 -esmectita + quartzo. Quadrados pretos indicam as condições P-T de ocorrência de esmectita, círculos verdes de illita-esmectita, triângulos azuis de tobelita e losangos vermelhos de fusão parcial. A linha pontilhada indica a região inferida para o início do aparecimento de illita, a linha cheia indica a região calculada para o aparecimento de tobelita e as linhas tracejadas indicam campos inferidos.

A transição de esmectita para IS não é abrupta, mas sim gradual, onde o componente illítico aumenta com o aumento da pressão e da temperatura. A linha pontilhada no diagrama da Figura 33, que separa os campos esmectita-IS, indica apenas as condições inferidas para o começo do aparecimento do componente illítico. Já a linha que separa o campo da tobelita e da fusão parcial foi totalmente inferida, visto que foi observada a fusão do material em apenas um experimento (PNH-27).

A linha que separa os campos da IS e da tobelita foi calculada utilizando a largura à meia altura (FWHM) do pico basal (001) para as pressões de 2,5 e 4,0 GPa (Figura 34). Os dados de FWHM para pressão ambiente não geraram perfis satisfatórios, que pudessem ser utilizados para determinar a temperatura de transição. O FWHM é medido juntamente com a posição do pico 001 no difratograma. Seu valor é normalizado pelo FWHM_0 , ou seja, o valor de FWHM da amostra PNH-00.

4.5 Aspectos estruturais

A mudança entre a esmectita e a tobelita, observada nos experimentos realizados, ocorre de forma gradual, com o aumento do componente illítico. Apesar de parecer normal, essa transição merece atenção. É interessante ressaltar o aspecto composicional do argilomineral nesse processo, visto que argilominerais que possuem cátions interlamelares com altas cargas (como o La^{+3}) não apresentam essa transição (Stefani *et al.*, 2014).

Essa mudança de comportamento se dá, provavelmente, devido ao número de esferas de água que o cátion carrega consigo. Grandes quantidades de água poderiam permitir que, com o aumento de pressão, essas moléculas de H_2O relativamente livres se organizassem na forma de um polimorfo de gelo de alta pressão, como o gelo VII (Carniel *et al.*, 2014). Com o aumento da temperatura, o gelo é destruído e o argilomineral começa o processo de desidratação e colapso de sua estrutura, até se tornar uma mica.

Quando a esmectita começa a sua transformação para interestratificado IS, a distribuição de lamelas illíticas e esmectíticas, ao longo do eixo c do cristal, é aleatória. Ou seja, não existe um padrão de repetição na distribuição espacial de lamelas com $\sim 12 \text{ \AA}$ ou com $\sim 11 \text{ \AA}$. No difratograma isso se reflete em um pico 001 alargado e assimétrico, graças à sobreposição dos picos de ambos os componentes do IS.

O grau de hidratação das lamelas também é diferente. Qualitativamente se percebe isso analisando os espectros infravermelhos dos experimentos realizados (seção 4.3). Percebe-se claramente uma diminuição na banda referente ao modo vibracional da molécula de água (1600 cm^{-1}). Quando o mineral se converte em tobelita, o grau de hidratação é mínimo, visto que a maior parte da água interlamelar foi expulsa durante o colapso da estrutura do mineral (efeito conjunto do aumento de pressão e temperatura).

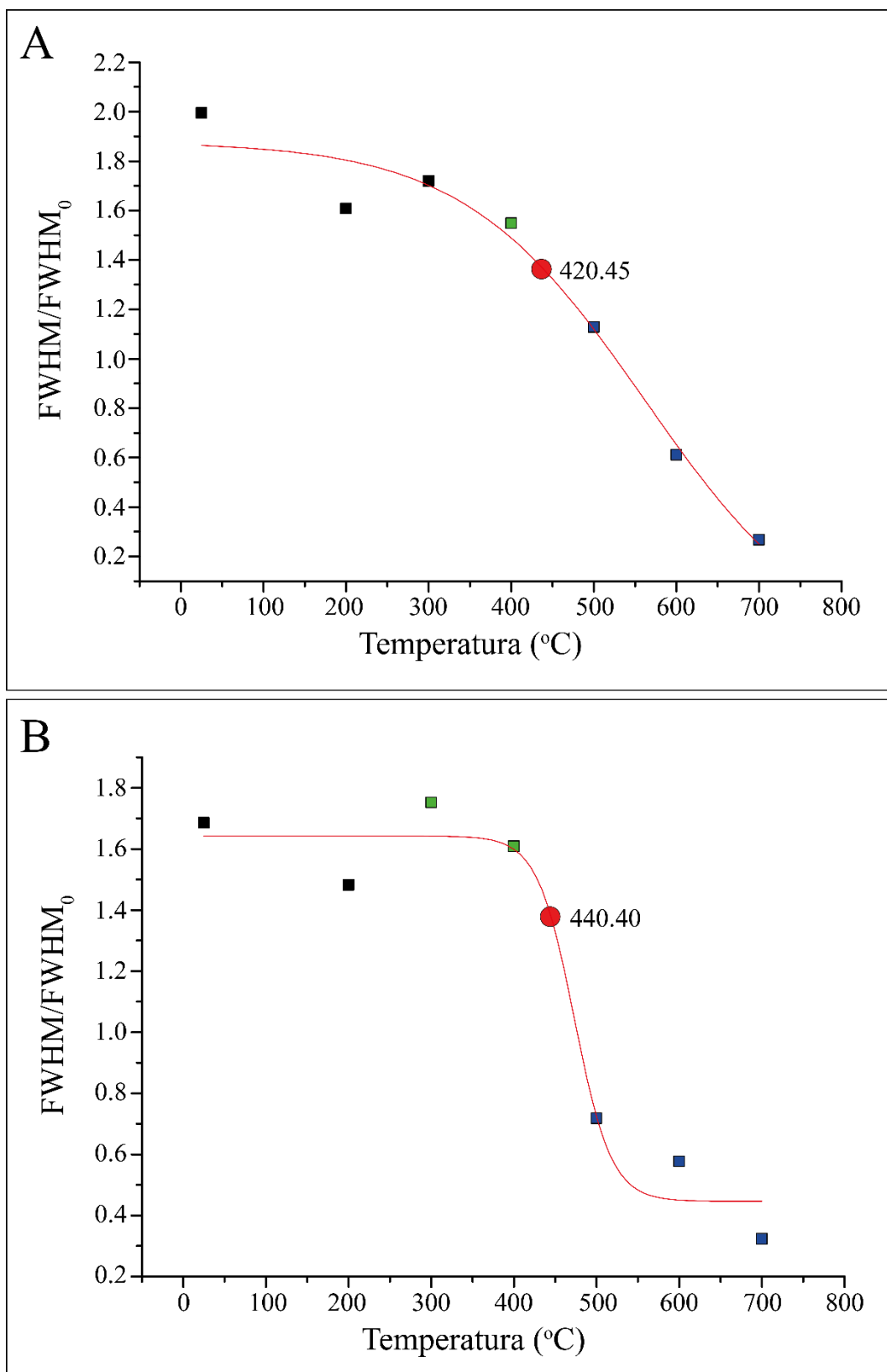


Figura 34. Fator FWHM normalizado para A) experimentos a 2,5 GPa; e B) 4,0 GPa. Quadrados pretos representam esmectita; verdes, IS; e azuis, tobelita. O círculo vermelho marca o ponto de inflexão da curva, que se admite como a temperatura de transição.

4.6 Implicações para a reciclagem do nitrogênio

Em termos de tectônica de placas, é interessante comparar os dados obtidos (Figura 33) com dados termais de zonas de subducção (Maruyama & Okamoto, 2007). A Figura 35 ilustra essa comparação, na qual se percebe uma diferença muito grande entre o regime termal de uma subducção quente e de uma subducção fria. Na primeira, a temperatura aumenta de forma abrupta, enquanto que no segundo caso é a pressão que aumenta rapidamente.

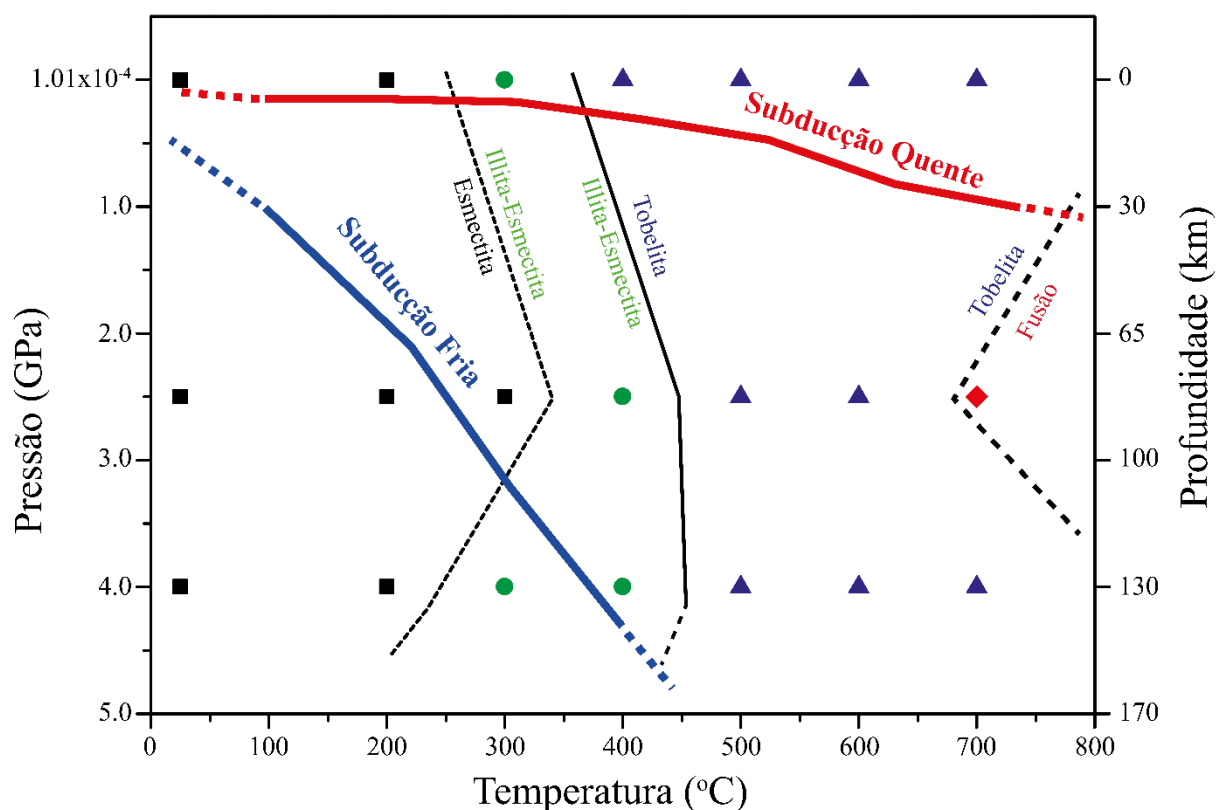


Figura 35. Diagram de fases da NH₄-esmectita comparado com dados termais teóricos de Maruyama e Okamoto (2007).

Em uma subducção quente, todo o material volátil presente na placa subductada seria liberado nas primeiras dezenas de quilômetros. Isso porque a geoterma da subducção cruza o campo inferido para fusão parcial em ~1 GPa (~30 km de profundidade). Nessas condições barométricas, a temperatura já é de ~800°C. Em uma subducção fria, por outro lado, a geoterma cruza o campo de estabilidade da tobelita a ~4,5 GPa (~150 km de profundidade), com temperaturas da ordem de 450°C. Dessa forma, o material volátil aprisionado na estrutura desse mineral seria preso na placa enquanto o mineral for estável. Mudanças na fO_2 de fluidos aquosos

provenientes da própria subducção também não seriam capazes de extrair os cátions interlamelares, visto que a estrutura das micas é fechada (Carniel *et al.*, 2014; Stefani *et al.*, 2014).

As diferenças nos regimes termiais das subducções condicionam comportamentos distintos entre elas. Em uma subducção quente (Figura 36) a litosfera oceânica é pouco densa e jovem. Isso faz com que o ângulo de subducção dessa placa seja pequeno ($\sim 25\text{-}27^\circ$) e sua taxa de subducção, baixa (~ 40 mm/a). Como exemplos de subducções quentes, pode-se citar Cascadia, no NW da América do Norte, onde a Placa de Juan de Fuca mergulha sob a Placa Norte-Americana, e a subducção do SW do Japão, onde a Placa das Filipinas subducta a Placa Eurasiana.

Zonas de subducção frias (Figura 37), por outro lado, são compostas por litosferas oceânicas antigas, espessadas e densas. Suas taxas de subducção são altas (~ 90 mm/a) e seu ângulo de subducção é elevado (da ordem de 70°). Como exemplos dessa configuração de subducção, cita-se os Andes Centrais (região de Valparaíso), onde a Placa de Nazca subducta a Placa Sul-Americana, e o NE do Japão, onde a Placa do Pacífico subducta a Placa Eurasiana. Muitas vezes, a variação de configurações e regimes térmicos de subducção varia em um mesmo sistema, como se observa no Japão (Kogiso *et al.*, 2009; Omori *et al.*, 2009) e nos Andes (Muñoz, 2005; Scire *et al.*, 2015). Em ambas os casos, o ângulo de subducção e o regime térmico mudam ao longo do limite convergente.

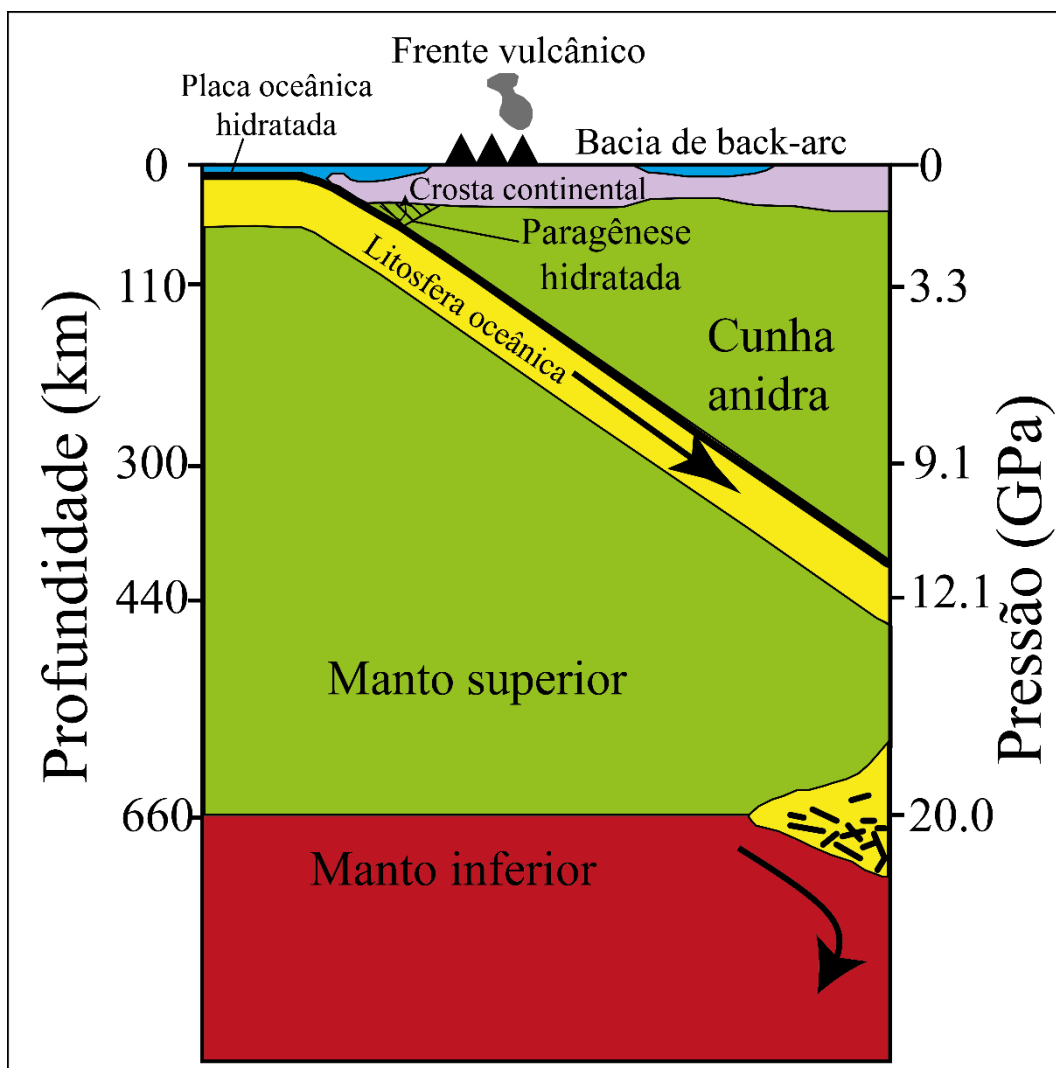


Figura 36. Modelo de subducção quente (modificado de Maruyama & Okamoto, 2007). Nota-se a pequena região de hidratação do manto sublitosférico.

Existe um *continuum* de morfologias e regimes térmicos nas subducções terrestres, porém apenas aquelas classificadas como frias efetivamente podem transportar nitrogênio (e outros voláteis) para o manto. Como pode ser visto nas Figuras 36 e 37, a zona hidratada da cunha mantélica é muito diferente nos dois casos. Nos regimes quentes, apenas uma pequena região da cunha mantélica pode se manter hidratada. O restante dos voláteis é liberado na frente vulcânica. Nos regimes frios, os voláteis podem ser transportados por todo o canal de subducção. Parte deles é perdida para a atmosfera, mas uma quantidade apreciável fica retida em fases mantélicas (como clinopiroxênios) à medida que suas fases transportadoras (como argilominerais) vão se tornando instáveis.

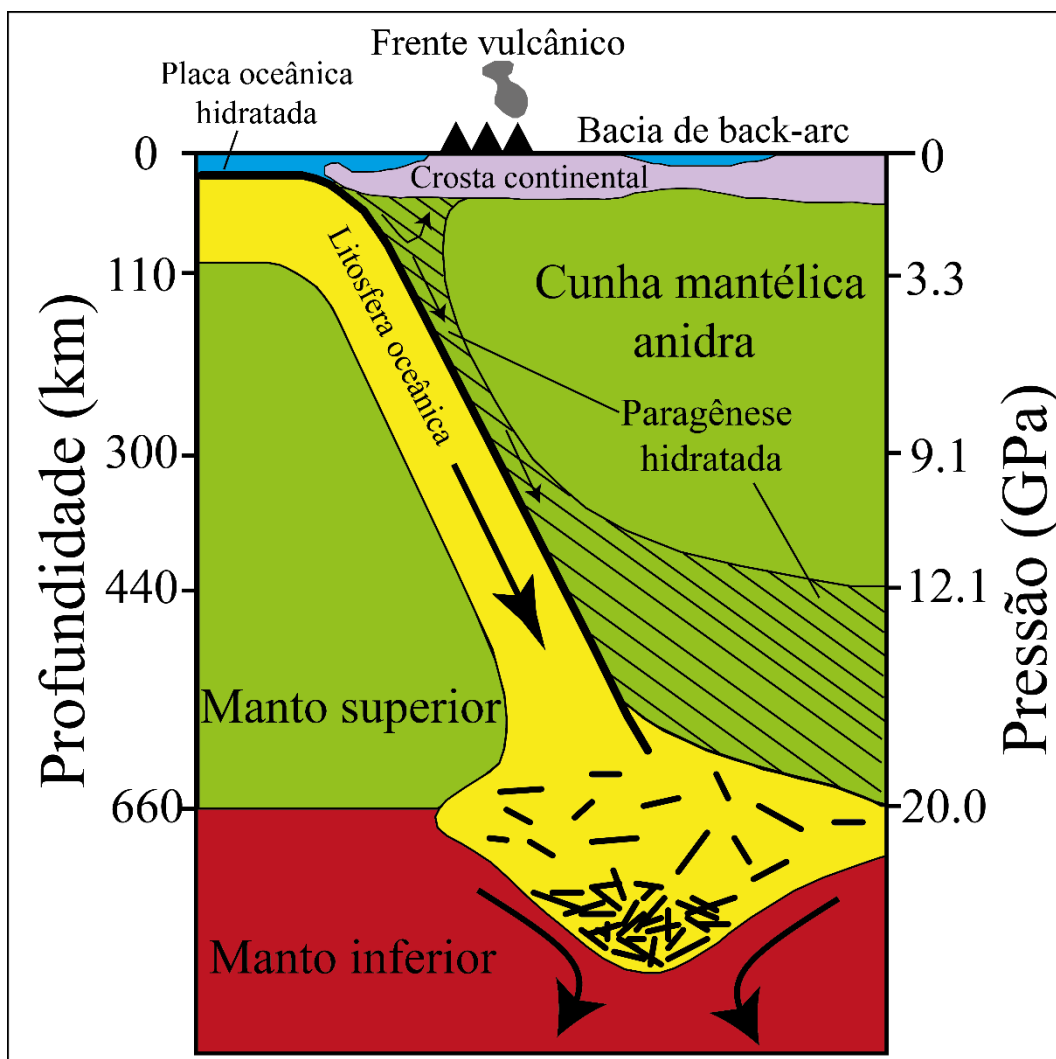


Figura 37. Modelo de subducção fria (modificado de Maruyama & Okamoto, 2007). Nota-se a extensa região de hidratação ao longo do canal de subducção.

5. CONCLUSÕES

A esmectita apresentou-se como uma boa fase transportadora de nitrogênio para o manto terrestre. Sua alta capacidade de troca catiônica permite que uma grande variedade de cátions e complexos catiônicos entrem em sua estrutura. Dentre eles, o amônio (NH_4^+) que, por suas similaridades com o K^+ , consegue ser trocado no sítio interlamelar de forma muito eficiente.

Além de facilmente aceitar o amônio em sua estrutura, as transformações de fase sofridas pela esmectita em condições HPHT (que simulam condições P-T de zonas de subducção) agem no sentido de enclausurar o cátion interlamelar na estrutura do mineral. Quando em pressão ambiente, a transição para interestratificado IS ocorre a $\sim 300^\circ\text{C}$, enquanto que a transição para tobelita (fase micácea) ocorre a $\sim 400^\circ\text{C}$. Quando submetida à pressão de 2,5 GPa (equivalentes à ~ 80 km de profundidade), a temperatura de transição para IS aumenta para $\sim 400^\circ\text{C}$, ao passo que a transição para tobelita ocorre a 420°C . Já na pressão de 4,0 GPa (equivalentes à ~ 130 km de profundidade) a transição para IS ocorre a $\sim 300^\circ\text{C}$ e a transição para tobelita, a 440°C .

Observa-se uma correlação positiva entre a pressão e as temperaturas de transição (Sm-IS e IS-Tob) quando se compara o comportamento do material em pressão ambiente e 2,5 GPa. Já de 2,5 para 4,0 GPa, a correlação entre pressão e temperatura para a transição Sm-IS é negativa. Esse comportamento deve ser causado pela presença de água na intercamada que, com um leve aumento de pressão, congela e dificulta a transformação de fase. Com o aumento da pressão, a água é naturalmente expulsa da intercamada e seu efeito no retardo das transições de fase é atenuado.

Graças a esse comportamento, a esmectita se mostrou, não apenas uma fase que contém amônio em condições superficiais, mas uma fase capaz de transportar amônio em zonas de subducção até ~5 GPa (equivalente a ~150 km de profundidade). As observações feitas com FTIR demonstraram que o amônio se encontrou presente na maior parte dos experimentos em altas temperaturas (>500°C), mesmo quando ocorreu a fusão parcial do material (2,5 GPa a 700°C). Isso demonstra a eficácia da esmectita/tobelita em reter o cátion interlamelar. Porém é importante ressaltar que não são todas as zonas de subducção atuais responsáveis por transportar o nitrogênio para o manto fechando, assim, o seu ciclo.

Zonas de subducção quentes, como a de Cascadia, não possuem o regime térmico ideal para realizar tal transporte pois o material subductado acaba fundindo parcialmente em baixas pressões, devido as altas temperaturas. Subducções frias, como o NE do Japão, por outro lado, tem extensa capacidade de transportar o nitrogênio, visto que a pressão aumenta de forma mais acentuada que a temperatura, o que desfavorece a fusão parcial do material subductado e favorece as transformações de fase de argilominerais para micas.

.

REFERÊNCIAS

- Alabarse, F.G.; Conceição, R.V.; Balzaretto, N.M.; Schenato, F.; Xavier, A.M. 2011. In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. *Applied Clay Science*, vol. 51, p. 202-208.
- Albarède, F. 2009. *Geochemistry: An Introduction*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Artemieva, I. 2011. *The lithosphere: An interdisciplinary approach*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Ayari, F.; Srasra, E.; Trabelsi-Ayadi, M. 2005. Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent. *Desalination*, vol. 185, p. 391-397.
- Bebout, G.E.; Fogel, M.L.; Cartigny, P. 2013. Nitrogen: Highly volatile yet surprisingly compatible. *Elements*, vol. 9(5), p. 333-338.
- Bell, E.A.; Boehnke, P.; Harrison, T.M.; Mao, W.L. 2015. Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, DOI 10.1073/pnas.1517557112.
- Benz, W.; Slattery, W.L.; Cameron, A.G.W. 1986. The origin of the Moon and the single-impact hypothesis I. *Icarus*, vol. 66, p. 515-535.
- Brandes, J.A.; Boctor, N.Z.; Cody, G.D.; Cooper, B.A.; Hazen, R.M.; Yoder Jr, H.S. 1998. Abiotic nitrogen reduction on the early Earth. *Nature*, vol. 395, p. 365-367.
- Brookins, D.G. 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Berlim: Springer-Verlag.
- Brindley, G.W.; Brown, G. 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Londres: Mineralogical Society.
- Calarge, L.M. 2001. *Estudos mineralógicos e geoquímicos de bentonitas do sul da Bacia do Paraná (Aceguá, Brasil e Melo, Uruguai)*. Porto Alegre. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Carniel, L.C. 2013. *Controle de mudanças estruturais sob altas pressões e altas temperaturas da esmectita saturada em potássio*. Porto Alegre. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Carniel, L.C.; Conceição, R.V.; Dani, N.; Stefani, V.F.; Balzaretto, N.M.; dos Reis, R. 2014. Structural changes of potassium-saturated smectite at high pressures and high temperatures: Application for subduction zones. *Applied Clay Sciences*, vol. 102, p. 164-171.

Chaisson, E.; McMillan, S. 2011. *Astronomy Today*. San Francisco: Pearson Addison-Wesley.

Chambers, J.E. 2013. Late-stage planetary accretion including hit-and-run collisions and fragmentation. *Icarus*, vol. 224, p. 43-56.

Chou, C.L. 1978. Fractionation of siderophile elements in the Earth's upper mantle. *Proceedings of the 9th Lunar and Planetary Science Conference*, vol. 1, p. 219-230.

Davies, G.F. 1998. Plates, plumes, mantle convection and evolution. *In*: Jackson, I. (ed.). *The Earth's mantle: Composition, structure and evolution*. Cambridge: Cambridge University Press.

Farmer, V.C. 1974. *The infrared spectra of minerals*. Londres: Mineralogical Society.

Frost, D.J.; McCammon, C.A. 2008. The redox state of Earth's mantle. *Annual Review of the Earth and Planetary Sciences*, vol. 36; p. 389-420.

Genda, H.; Abe, Y. 2005. Enhanced atmospheric loss on protoplanets at the giant impact phase in the presence of oceans. *Nature*, vol. 433, p. 842-844.

Goldstein, J.; Newbury, D.; Joy, D.; Lyman, C.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. 2007. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Nova Iorque: Springer.

Grady, M.; Pratesi, G.; Cecchi, V.M. 2014. *Atlas of Meteorites*. Cambridge: Cambridge University Press.

- Harlov, D.E.; Andrut, M.; Pöter, B. 2001. Characterisation of tobelite $(\text{NH}_4)\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ and ND_4 -tobelite $(\text{ND}_4)\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OD})_2$ using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 28, p. 268-276.
- Harries, D.; Hoppe, P.; Langenhorst, F. 2015. Reactive ammonia in the solar protoplanetary disk and the origin of the Earth's nitrogen. *Nature Geoscience*, vol. 8, p. 97-101.
- Harris, L.B.; Bédard, J.H. 2015. Interactions between continent-like "drift", rifting and mantle flow on Venus: Gravity interpretations and Earth analogues. *In: Platz, T.; Massironi, M.; Byrne, P.K.; Hiensinger, H. (eds.). Volcanism and Tectonism Across the Inner Solar System – GS Special Publication 401*. Londres: The Geological Society.
- Henderson, P. 1984. *Inorganic Geochemistry*. Oxford: Pergamon Press.
- Higashi, S. 2000. Ammonium-bearing mica and mica/smectite of several pottery stone and pyrophyllite deposits in Japan: Their mineralogical properties and utilization. *Applied Clay Science*, vol. 16, p. 171-184.
- Holler, F.J.; Skoog, D.A.; Crouch, S.R. 2009. *Princípios de análise instrumental*. Nova lorque: Bookman.
- Holloway, J.R.; Wood, B.J. 1988. *Simulating the Earth: Experimental Geochemistry*. Londres: Harper Collins Academic.
- Jaupart, C.; Labrosse, S.; Mareschal, J.-C. 2007. Temperatures, heat and energy in the mantle of the Earth. *In: Bercovici, D.; Schubert, G. (eds.). Treatise on Geophysics*, vol. 6. Oxford: Elsevier.
- Ji, Y.; Yoshioka, S. 2015. Effects of slab geometry and obliquity on the interplate thermal regime with the subduction of three-dimensionally curved oceanic plates. *Geoscience Frontiers*, vol. 6, p. 61-78.
- Johnson, B.; Goldblatt, C. 2015. The nitrogen budget of Earth. *Earth-Science Reviews*, vol. 148, p. 150-173.

Kloprogge, J.T.; Frost, R.L. 2005. Infrared emission spectroscopy of clay minerals. *In: Kloprogge, J.T. (ed.). The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides*. Aurora: The Clay Mineral Society.

Kogiso, T.; Omori, S.; Maruyama, S. 2009. Magma genesis beneath Northeast Japan arc: A new perspective on subduction zone magmatism. *Gondwana Research*, vol. 16, p. 446-457.

Kramers, J.D. 1998. Reconciling siderophile element data in the Earth and Moon, W isotopes and the upper lunar age limit in a simple model of homogeneous accretion. *Chemical Geology*, vol. 145, p. 461-478.

Lang, N.P.; López, I. 2015. The magmatic evolution of three Venusian coronae. *In: Platz, T.; Massironi, M.; Byrne, P.K.; Hiensinger, H. (eds.). Volcanism and Tectonism Across the Inner Solar System – GS Special Publication 401*. Londres: The Geological Society.

Lécuyer, C.; Simon, L.; Guyot, F. 2000. Comparison of carbon, nitrogen and water budgets on Venus and the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 181, p. 33-40.

Li, Y.; Wiedenbeck, M.; Shcheka, S.; Keppler, H. 2013. Nitrogen solubility in upper mantle minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 377-378, p. 311-323.

Li, Y.; Keppler, H. 2014. Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 129, p. 13-32.

Martin, R.G.; Livio, M. 2012. On the evolution of the snow line in the protoplanetary discs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 425, p. L6-L9.

Maruyama, S.; Okamoto, K. 2007. Water transportation from the subducting slab into the mantle transition zone. *Gondwana Research*, vol. 11, p. 148-165.

McLachlan Jr, D. 1957. *X-ray crystal structure*. Nova Iorque: McGraw-Hill Book Company.

Médard, E.; Schmidt, M.W.; Wälle, M.; Keller, N.S.; Günther, D. 2015. Platinum partitioning between metal and silicate melts: Core formation, late veneer and the nanonuggets issue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 162, p. 183-201.

Meyzen, C.M.; Massironi, M.; Pozzobon, R.; Dal Zilio, L. 2015. Are terrestrial plumes from motionless plates analogues to Martian plumes feeding the giant shield volcanoes? *In: Platz, T.; Massironi, M.; Byrne, P.K.; Hiensinger, H. (eds.). Volcanism and Tectonism Across the Inner Solar System – GS Special Publication 401*. Londres: The Geological Society.

Mikhail, S.; Sverjensky, D.A. 2014. Nitrogen speciation in upper mantle fluids and the origin of Earth's nitrogen-rich atmosphere. *Nature Geoscience*, vol. 7, p. 816-819.

Mueller, P.A.; Mogk, D.W.; Henry, D.J.; Wooden, J.L.; Foster, D.A. 2014. The plume to plate transition: Hadean and Archean crustal evolution in the Northern Wyoming Province, U.S.A. *In: Dilek, Y.; Furnes, H. (eds.). Evolution of Archean Crust and Early Life*. Londres: Springer.

Muñoz, M. 2005. No flat Wadati-Benioff Zone in the central and southern central Andes. *Tectonophysics*, vol. 395, p. 41-65.

Nakajima, M.; Stevenson, D.J. 2015. Melting and mixing states of the Earth's mantle after the Moon-forming impact. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 427, p. 286-295.

O'Brien, D.P.; Walsh, K.J.; Morbidelli, A.; Raymond, S.N.; Mandell, A.M. 2014. Water delivery and giant impacts in the "Grand Tack" scenario. *Icarus*, vol. 239, p. 74-84.

Ogg, J.G.; Ogg, G.; Gradstein, F.M. 2008. *The Concise Geologic Time Scale*. Cambridge: Cambridge University Press.

Oka, A.; Nakamoto, T.; Ida, S. 2011. Evolution of snow line in optically thick protoplanetary disks: Effects of water ice opacity and dust grain size. *The Astrophysical Journal*, vol. 748(141), p. 1-11.

Omori, S.; Kita, S.; Maruyama, S.; Santosh, M. 2009. Pressure-temperature conditions of ongoing regional metamorphism beneath the Japanese Islands. *Gondwana Research*, vol. 16, p. 458-469.

O'Neil, C.; Lenardic, A.; Condie, K.C. 2015. Earth's punctuated tectonic evolution: Cause and effect. *In: Roberts, N.M.W.; Van Kranendonk, M.; Parman, S.; Shirey, S.; Clift, P.D. (eds.). Continent Formation Through Time – GS Special Publication 389.* Londres: The Geological Society.

Peacock, S.M.; Wang, K. 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: Examples from outhwest and northeast Japan. *Science*, vol. 286, p. 937-939.

Peacock, S.M.; van Keken, P.E.; Holloway, S.D.; Hacker, B.R.; Abers, G.A.; Fergason, R.L. 2005. Thermal structure of the Costa Rica-Nicaragua subduction zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 149, p. 187-200.

Petit, S.; Righi, D.; Madejová, J.; Decarreau, A. 1998. Layer charge estimation of smectites using infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, vol. 33, p. 579-591.

Petit, S. 2006. Fourier transform infrared spectroscopy. *In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds.). Handbook of Clay Science.* Nova Iorque: Elsevier.

Petit, S.; Righi, D.; Madejová, J. 2006. Infrared spectroscopy of NH₄⁺-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*, vol. 34, p. 22-30.

Platz, T.; Byrne, P.K.; Massironi, M.; Hiensinger, H. 2015. Volcanism and tectonism across the inner Solar System: An overview. *In: Platz, T.; Massironi, M.; Byrne, P.K.; Hiensinger, H. (eds.). Volcanism and Tectonism Across the Inner Solar System – GS Special Publication 401.* Londres: The Geological Society.

Raes, E.J.; Thompson, P.A.; McInnes, A.S.; Nguyen, H.M.; Hardman-Mountford, N.; Waite, A.M. 2015. Sources of new nitrogen in the Indian Ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 29, p. 1283-1297.

Raymond, S.N.; Quinn, T.; Lunine, J.I. 2005. The formation and habitability of terrestrial planets in the presence of close-in giant planets. *Icarus*, vol. 177, p. 256-263.

Reed, S.J.B. 2005. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge: Cambridge University Press.

Rollinson, H. 2007. *Early Earth Systems: A Geochemical Approach*. Oxford: Blackwell Publishing.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Llewellyn, P.L. 2006. Thermal Analysis. *In*: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds.). *Handbook of Clay Science*. Nova Iorque: Elsevier.

Roskosz, M.; Bouhifd, M.A.; Jephcoat, A.P.; Marty, B.; Mysen, B.O. 2013. Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 121, p. 15-28.

Russell, J.D.; Fraser, A.R. 1994. Infrared methods. *In*: Wilson, M.J. (ed.). *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. Londres: Chapman & Hall.

Sadofsky, S.J.; Bebout, G.E. 2004. Nitrogen geochemistry of subducting sediments: New results from Izu-Bonin-Mariana margin and insights regarding global nitrogen subduction. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, vol. 5(3), DOI 10.1029/2003GC000543.

Scire, A.; Biryol, C.B.; Zandt, G.; Beck, S. 2015. Imaging the Nazca slab and surrounding mantle to 700 km depth beneath the central Andes (18°S to 28°S). *In*: DeCelles, P.G.; Ducea, M.N.; Carrapa, B.; Kapp, P.A. (eds.). *Geodynamics of a Cordilleran Orogenic System: The Central Andes of Argentina and Northern Chile – GSA Memoir 212*. Boulder: The Geological Society of America.

Stefani, V.F.; Conceição, R.V.; Carniel, L.C.; Balzaretto, N.M. 2014. Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions. *Applied Clay Science*, vol. 102, p. 51-59.

Stevenson, D.J. 1987. Origin of the Moon: The collision hypothesis. *Annual Review on Earth and Planetary Sciences*, vol. 15, p. 271-315.

Stucky, J.W.; Bish, D.L.; Mumpton, F.A. (eds). 1990. *Thermal analysis in clay science*. Londres: The Clay Mineral Society.

- Sposito, G.; Skipper, N.T.; Sutton, R.; Park, S.; Soper, A.K.; Greathouse, J.A. 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 96, p. 3358-3364.
- Srodon, J. 2006. Identification and quantitative analysis of clay minerals. *In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds.). Handbook of Clay Science*. Nova Iorque: Elsevier.
- Syracuse, E.M.; van Keken, P.E.; Abers, G.A. 2010. The global range of subduction zone thermal models. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, vol. 183, p. 73-90.
- Taylor, F.W. 2010. *Planetary Atmospheres*. Oxford: Oxford University Press.
- Walter, M.J.; Trønnes, R.G. 2004. Early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 225, p. 253-269.
- Walsh, K.J.; Morbidelli, A.; Raymond, S.N.; O'Brien, D.P.; Mandell, A.M. 2011. A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature*, vol. 475, p. 206-209.
- Watenphul, A.; Wunder, B.; Wirth, R.; Heinrich, W. 2010. Ammonium-bearing clinopyroxene: A potential nitrogen reservoir in the Earth's mantle. *Chemical Geology*, vol. 270, p. 240-248.
- Yoshioka, S.; Suminokura, Y.; Matsumoto, T.; Nakajima, J. 2013. Two-dimensional thermal modelling of subduction of the Philippine Sea plate beneath southwest Japan. *Tectonophysics*, vol. 608, p. 1094-1108.
- Young, R.A. 1995. *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press.