

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS COMO TRANSPORTADORES DE  
NITROGÊNIO EM ZONAS DE SUBDUÇÃO: UMA VISÃO  
EXPERIMENTAL ACERCA DA SUA CONTRIBUIÇÃO AO  
NITROGÊNIO ATMOSFÉRICO**

**DANIEL GRINGS CEDEÑO**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Porto Alegre – 2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**ESMECTITAS DIOCTAÉDRICAS COMO TRANSPORTADORES DE  
NITROGÊNIO EM ZONAS DE SUBDUÇÃO: UMA VISÃO  
EXPERIMENTAL ACERCA DA SUA CONTRIBUIÇÃO AO  
NITROGÊNIO ATMOSFÉRICO**

**DANIEL GRINGS CEDEÑO**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

BANCA EXAMINADORA

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carla Cristine Porcher – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul

Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer – Departamento de Geografia (Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Dr. Narcizo Marques de Souza Neto – Divisão de Luz Síncrotron, Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

Dissertação de Mestrado apresentada  
como requisito parcial para a obtenção  
do Título de Mestre em Geociências.

Porto Alegre – 2017

## **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**Reitor:** Rui Vicente Oppermann

**Vice-Reitor:** Jane Fraga Tutikian

## **INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**Diretor:** André Sampaio Mexias

**Vice-Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Cedeño, Daniel Grings

Esmectitas Dioctaédricas como transportadores de Nitrogênio em zonas de subducção: uma visão experimental acerca da sua contribuição ao Nitrogênio Atmosférico. / Daniel Grings Cedeño. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2017.  
[83 f.] il.

Dissertação (Mestrado).- Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2017.

Orientador(es): Rommulo Vieira Conceição

1. Nitrogênio. 2. Zonas de Subducção. 3. Amônio. 4. Petrologia Experimental. I. Título.

CDU 550.4

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 10/1113

---

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

*Mais uma vez, para meus pais e avós*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer mais uma vez o imenso apoio e carinho dos meus dois grandes mentores: meus pais. Beth e Kile, sem vocês essa empreitada seria infinitamente mais difícil.

Aos meus queridos avós, Nelsi (*in memoriam*), Elvia e Alcibiades, por serem as pessoas que são, sempre atenciosos e carinhosos.

Ao Rommulo, meu grande orientador e amigo, pelos conselhos, reuniões, puxões de orelha e churrascos. Que venham muitos mais no doutorado!

Aos queridos colegas de grupo, Márcio, Lari, Roberto, Tiago e Nanda, pelas discussões, dicas e questionamentos levantados ao longo do trabalho.

À professora Márcia, por me ajudar a entender e a adorar mais os argilominerais.

Ao pessoal do LAPMA, em especial à professora Naira e ao seu Otelo, por toda a ajuda com o FTIR e DRX.

A todos os meus amigos (em especial, à galera do Perda de Elétrons, Cris, Elis, Pamela, Raquel, Renata, Rafa,...), que ajudaram a transformar a árdua escalada do mestrado em um passeio no parque, graças às incontáveis risadas, Horas Felizes e cervejas na CB.

Um agradecimento muito especial aos meus grandes amigos Beloni, Laércio/Laerte/Lamev/Laébrio/..., Taís e Willito. Vocês são, sem dúvida, as malas sem alça mais fantásticas que eu poderia encontrar. Dá-lhe galerinha do LGI!

E, claro, ao Otávio, que tem me acompanhado em diversas aventuras, desde São Paulo até São Lourenço do Sul, sempre disposto, sempre de bom humor, sempre a melhor companhia.

*“Ignorance more frequently begets confidence than does knowledge: it is those who know little, and not those who know much, who so positively assert that this or that problem will never be solved by science.”*

Charles Darwin

*“Heaven for climate, Hell for companionship.”*

Mark Twain

## RESUMO

O nitrogênio compõe cerca de 78% da massa da atmosfera terrestre e é um elemento imprescindível para a construção e manutenção da vida. Porém a abundância de nitrogênio atmosférico da Terra é anômala quando comparada a dos demais planetas telúricos. Isso significa que ou a acreção para esses planetas foi diferente (o que é pouco provável) ou a Terra possui alguma característica única que permita a existência de grandes volumes de nitrogênio em sua atmosfera. A tectônica de placas poderia ser essa característica, uma vez que propicia uma conexão direta entre o manto e superfície (ao mesmo tempo em que material é expelido do manto para a superfície, material é transportado da superfície para o manto). Nesse contexto, este trabalho objetiva compreender, através de simulações em laboratório, o papel das zonas de subducção no transporte global do nitrogênio. Para tal, submeteu-se um material que simula sedimentos pelágicos (esmectitas dioctaédricas) dopado com amônio (NH<sub>4</sub>-esmectita) a diversas condições de pressão e temperatura: desde pressão ambiente até 7.7 GPa (equivalente a ~270 km de profundidade) e com temperaturas variando entre 200°C e 700°C. Os experimentos foram realizados em uma prensa hidráulica de 1000 tonf com câmaras de perfil toroidal e em um forno de alta temperatura e foram analisados por difração de raios X (DRX), espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e por imageamento SE-MEV-EDS. Além disso, o material inicial foi caracterizado por análise térmica diferencial (DTA) e análise química CHN. Os resultados mostram que as transformações de fase sofridas pela NH<sub>4</sub>-esmectita agem no sentido de preservar o amônio na estrutura durante o processo de subducção. Também foram observadas fases de pressões mais elevadas capazes de conter amônio (buddingtonita, a 7.7 GPa). Percebeu-se que o regime termal da subducção é fundamental para a eficiência do transporte de nitrogênio, visto que em subducções quentes (litosferas oceânicas jovens que subductam em baixo ângulo) ocorre a fusão parcial do material com liberação de parte do amônio em pressões relativamente baixas (~1 GPa, equivalente a 30 km de profundidade). Por outro lado, em subducções frias (litosferas oceânicas antigas que subductam em alto ângulo) o material aprisiona de forma eficiente o nitrogênio até ~270 km de profundidade (7.7 GPa).

**Palavras-Chave:** Nitrogênio; Zonas de Subducção; Amônio; Petrologia Experimental.

## ABSTRACT

Nitrogen composes around 78 wt% of Earth's atmosphere and is a vital element for the construction and maintenance of life. However, the abundance of Earth's atmospheric nitrogen is anomalous when compared to the one from other inner planets. This means that or accretion for these planets was different (which is unlikely) or Earth possesses a unique feature that allows the existence of large volumes of nitrogen in its atmosphere. Plate tectonics could be this feature, since it propitiates a direct connection between mantle and surface (at the same time that material is expelled by the mantle in to the surface, material is transported from the surface in to the mantle). In this context, these work objectives the understanding, through laboratoty simulations, the role of subduction zones in the global transport of nitrogen. For that, a material that simulates pelagic sediments (dioctahedral smectite) doped with ammonium ( $\text{NH}_4$ -smectite) was subjected to a series of pressure and temperature conditions: from ambient pressure up to 7.7 GPa (equivalent to ~270 km depth) and temperatures varying between 200°C and 700°C. Experiments were performed in a 1000 tonf hydraulic press with coupled toroidal chambers and in a high temperature furnace and were analyzed by X ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and SE-SEM-EDS imaging. Additionally, the starting material was characterized by differential thermal analysis (DTA and CHN chemical analysis. Results show that phase transformations suffered by  $\text{NH}_4$ -smectite tend to preserve ammonium inside the mineral structure during subduction. Also, high-pressure ammonium bearing phases were observed (budingtonite at 7.7 GPa). It was perceived that the thermal setting of the subduction is fundamental for the efficiency of nitrogen's transportation, as in hot subductions (young oceanic lithospheres subducting at low angle) partial melting with partial liberation of ammonium occur in relatively low pressures (~1 GPa, equivalent to 30 km depth). On the other hand, in cold subductions (ancient oceanic lithopsheres subducting at high angles) the material efficiently imprisons nitrogen until ~270 km depth (7.7 GPa).

**Keywords:** Nitrogen; Subduction Zone; Ammonium; Experimental Petrology.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** N<sub>2</sub> atmosférico total (vermelho) e relativo (azul) em Vênus, Terra e Marte. Dados de Bebout et al. (2013), Lécuyer et al. (2000) e Owen et al. (1977). .....3
- Figura 2.** Modelo esquemático da esmectita mostrando o cátion interlamelar (verde) sendo solvatado por diversas esferas de água. A quantidade de esferas é diretamente proporcional à valência do cátion. .... 11
- Figura 3.** A) Prensa hidráulica de 1000 tonf. B) Configuração utilizada nos experimentos. C) Par de câmaras de perfil toroidal, com núcleo (vídria) de carbeto de tungstênio, material cerâmico extremamente duro, que recebe a força proveniente dos pistões e gaxeta posicionada. .... 12
- Figura 4.** 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..... 13
- Figura 5.** Esquema de montagem da calibração de temperatura in situ. A junta quente do termopar é colocada o mais próximo possível da cápsula e o sinal obtido é lido por um computador. .... 14
- Figura 6.** 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..... 15

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Metais calibrantes (e suas respectivas transformações de fase) utilizados para a calibração da prensa CT. Os valores de pressão com os respectivos erros também são mostrados na coluna da direita. ....	13
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AU – unidade astronómica (*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*)

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

CF – cromatografia frontal

CT – câmaras toroidais

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

DRIFT – reflectância difusa (*diffuse reflectance*)

DRX – difração de raios X

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

FMQ – faialita-magnetita-quartzo

$fO_2$  – fugacidade de oxigênio

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

Ga – bilhões de anos ( $10^9$  anos)

GPa – giga Pascal ( $10^9$  Pa)

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

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

ICP-MS – espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)

LAPMA – Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados

Ma – milhões de anos ( $10^6$  anos)

MEV – microscópio eletrônico de varredura

pm – picômetro ( $10^{-12}$  m)

ppm – partes por milhão ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

P-T – pressão e temperatura

PVA – acetato de polivinila (*polyvinyl acetate*)

RT – temperatura ambiente (*room temperature*)

RP – pressão ambiente (*room pressure*)

SE – elétrons secundários (*secondary electrons*)

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.....	IV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	V
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	1
1. DA ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	2
2. INTRODUÇÃO .....	3
2.1 O nitrogênio e o Sistema Solar pristino .....	4
2.2 O nitrogênio e a tectônica global.....	5
3. OBJETIVOS .....	8
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA PESQUISA .....	9
4.1 Material inicial e troca catiônica.....	9
4.2 Prensa hidráulica.....	11
4.3 Forno de alta temperatura.....	14
5. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA PESQUISA .....	16
5.1 Análise térmica diferencial .....	16
5.2 Difração de raios X.....	16
5.3 Espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier .....	18
5.4 Imageamento por microscopia eletrônica de varredura.....	19
5.5 Análise CHN.....	19
REFERÊNCIAS.....	21
CAPÍTULO II – ARTIGO CIENTÍFICO INTERNACIONAL.....	26
E-mail de atribuição de editor do artigo submetido para a revista EPSL: .....	27
Pelagic smectites as nitrogen conveyors in subduction zone: An experimental study and insights about the origin of atmospheric nitrogen.....	28
Abstract .....	28
1. Introduction.....	29
2. Methodology.....	30
2.1 Starting Material .....	30
2.2 HPHT Experiments.....	31
2.3 Analytical Techniques .....	32
3. Results.....	33
3.1 Starting material characterization .....	33

3.2 HPHT experiments .....	35
<b>4. Discussion</b> .....	<b>45</b>
4.1 On clay structural aspects .....	45
4.2 Nitrogen speciation in natural sediments .....	47
4.3 Nitrogen in subduction zones .....	48
4.4 Nitrogen in the mantle .....	49
4.5 Insights on the origin of terrestrial nitrogen .....	49
4.6 Insights on the contribution of primitive tectonics and nitrogen to early life .....	50
<b>Conclusions</b> .....	<b>51</b>
<b>Acknowledgments</b> .....	<b>51</b>
<b>References</b> .....	<b>52</b>
<b>CAPÍTULO III - CONCLUSÕES</b> .....	<b>57</b>
CONCLUSÕES .....	58
<b>CAPÍTULO IV – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>60</b>
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	61
<b>CAPÍTULO V – RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS</b> .....	<b>62</b>
<b>CAPÍTULO VI – ANEXOS</b> .....	<b>65</b>
ANEXO I – PARECERES DA BANCA EXAMINADORA .....	66
ANEXO II – HISTÓRICO ESCOLAR COMPLETO .....	69

## **CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

## 1. DA ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

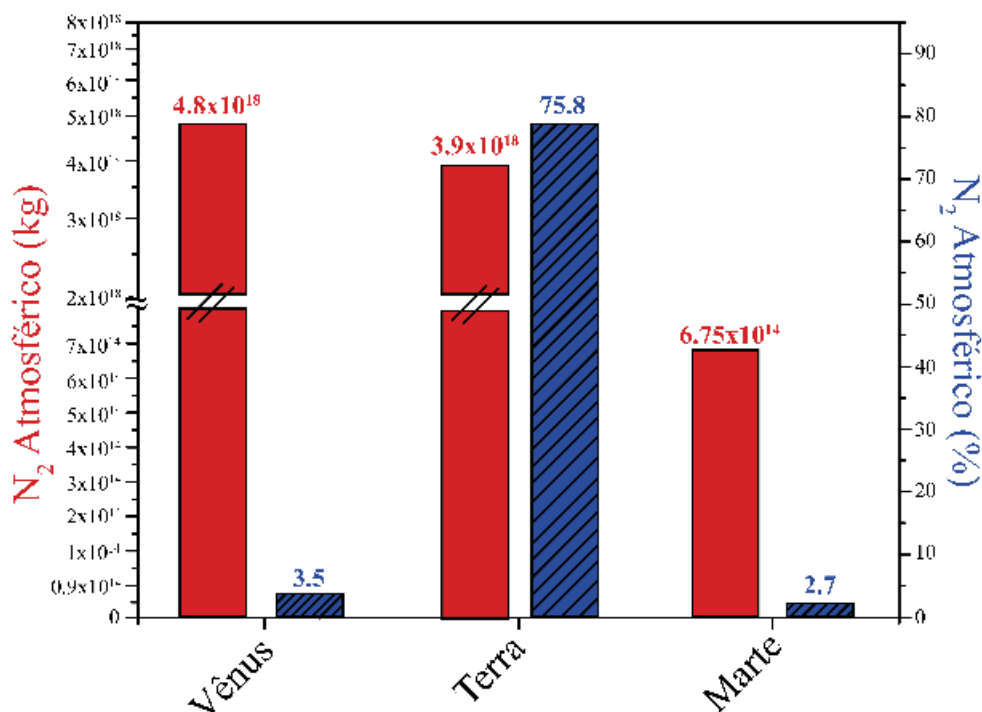
A presente Dissertação possui como objetivo investigar a capacidade que sedimentos pelágicos em zonas de subducção possuem para transportar nitrogênio para o manto terrestre. O trabalho está organizado da seguinte forma:

- **CAPÍTULO I – ASPECTOS INTRODUTÓRIOS:** Apresenta os objetivos do trabalho e caracterização do problema, além de uma síntese dos sobre a presença de nitrogênio no sistema endógeno terrestre. Além disso, expõe as metodologias de processamento e de análise utilizadas no trabalho.
- **CAPÍTULO II – ARTIGO CIENTÍFICO INTERNACIONAL:** Apresenta o artigo científico submetido à revista *Earth and Planetary Science Letters* (EPSL), juntamente com a carta de confirmação de submissão. A formatação do artigo foi modificada para incluir as figuras e tabelas no corpo do texto, ao contrário do padrão de submissão da EPSL, que exige elementos gráficos separados. Essa modificação foi adotada para facilitar a leitura do artigo no corpo da Dissertação. Nenhuma modificação de conteúdo em relação ao manuscrito submetido foi realizada.
- **CAPÍTULO III – CONCLUSÕES:** Apresenta as conclusões obtidas no trabalho, também apresentadas no Capítulo II.
- **CAPÍTULO IV – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS:** Apresenta possibilidades de pesquisa abertas por esse trabalho, principalmente no âmbito da Petrologia Experimental.
- **CAPÍTULO V – RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS:** Apresenta resumos de trabalhos vinculados ao tema central da dissertação, desenvolvidos e apresentados durante o desenvolvimento do Mestrado Acadêmico. Constam aqui os resumos publicados nos anais (e retirados diretamente dos mesmos) do *15<sup>th</sup> International Conference on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry* (EMPG XV) e do 48<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Geologia (48CBG).
- **CAPÍTULO VI – ANEXOS:** Apresenta a documentação exigida pela Norma 103 do Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Sendo que os documentos se caracterizam por: pareceres da banca examinadora (ANEXO I); e histórico escolar completo (ANEXO II).



## 2. INTRODUÇÃO

O nitrogênio é o elemento mais abundante da atmosfera terrestre (Taylor, 2010; Bebout et al., 2013), compondo entre 75 e 79% de sua massa total. Esses valores diferem drasticamente daqueles observados nos demais planetas telúricos (Figura 1), como Vênus (Lécuyer et al., 2000) e Marte (Owen et al., 1977), onde mais de 90% da massa atmosférica é constituída por CO<sub>2</sub>. Essas variações drásticas de composição não condizem com os modelos tradicionais de acreção e degaseificação planetária (Rollinson, 2007), a não ser que se adicione uma variável intrínseca à Terra: a tectônica de placas (Schopf & Kudryavtsev, 2014)



**Figura 1.** N<sub>2</sub> atmosférico total (vermelho) e relativo (azul) em Vênus, Terra e Marte. Dados de Bebout et al. (2013), Lécuyer et al. (2000) e Owen et al. (1977).

Os processos tectônicos desenvolvidos após o último grande evento desestabilizador do planeta – a formação da Lua – foram, provavelmente, os grandes responsáveis por reintroduzir grandes quantidades de nitrogênio na atmosfera terrestre e retirar CO<sub>2</sub> da mesma. O nitrogênio estaria contido em grandes reservatórios mantélicos (Johnson & Goldblatt, 2015) e teria sido liberado para a atmosfera graças a modificações físico-químicas do manto, causadas pelo aparecimento da tectônica de placas (Mueller et al., 2014), ou outra forma similar de transporte de material entre a superfície e o interior do planeta (Davies, 1998).

## 2.1 O nitrogênio e o Sistema Solar pristino

A fase de acreção planetária no Sistema Solar teve início há aproximadamente 4.567 Ga (Ogg et al., 2010), marcando o início do Éon Hadeano. Nessa fase inicial do planeta ocorreram frequentes choques de corpos rochosos e metálicos, que circundavam a nebulosa solar. As informações sobre as características desse ambiente conturbado vêm de pequenas inclusões primitivas encontradas em minerais de meteoritos condríticos.

Tais inclusões foram formadas antes mesmo dos côndrulos e CAI's (inclusões de cálcio-alumínio) (Grady et al., 2014; Harries et al., 2015) e se encontram em fases acessórias de meteoritos carbonáceos tipos CI e CM, como grafite, diamante, carbeto de silício e carlsbergita (nitreto de cromo). Esse material raro resistiu a todos os processos de diferenciação (Rollinson, 2007) causados pela acreção planetária (Chambers, 2013).

Dados isotópicos de nitrogênio dessas inclusões, compilados por Grady et al. (2014) mostram uma extensa variabilidade na composição isotópica desse material, com valores de  $\delta^{15}\text{N}$  variando entre  $\sim -500\text{‰}$  (inclusões em nanodiamantes de condritos CI1 e CM2) até valores de  $\sim +26000\text{‰}$  (em grão de SiC). Isso demonstra a grande variabilidade nos processos de fracionamento precoces, frutos de variações termobarométricas no ambiente de formação desses grãos precoces.

Fases acessórias como a carlsbergita (CrN) desempenharam um papel fundamental na captura de nitrogênio no início do Sistema Solar, quando a formação de amônio (Brandes et al., 1998) e a dissolução de nitrogênio em líquidos metálicos (Roskosz et al., 2013) eram impossíveis devido às altas temperaturas. Essas mesmas carlsbergitas possuem razões de  $\delta^{15}\text{N}$  similares às da atmosfera terrestre atual (Harries et al., 2015), demonstrando a contribuição desse material enriquecido em voláteis na composição do planeta (Médard et al. 2015).

Em fases mais tardias e, por consequência, mais frias da acreção, quando minerais mais complexos começaram a se formar, o nitrogênio – já em condições de ser especiado como amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) ou amônia ( $\text{NH}_3$ ) (Brandes et al., 1998; Harries et al., 2015) – pode ter sido incorporado na estrutura de silicatos. Estudos experimentais (Watenphul et al., 2010; Li et al., 2013; Li & Keppler, 2014) demonstram que fases tipicamente mantélicas (que também são encontradas em meteoritos) como clinopiroxênios podem ser eficientes reservatórios de nitrogênio, sob a forma de  $\text{NH}_4^+$ . O nitrogênio também possui solubilidade relativamente alta em líquidos metálicos (quando especiado em sua forma monoatômica,  $\text{N}^0$ ) em relação a líquidos silicáticos (Roskosz et al., 2013). Além disso, a solubilidade em líquidos metálicos possui

correlação positiva com a pressão, indicando que o núcleo também poderia ser um potencial reservatório de nitrogênio.

A forma como o nitrogênio e outros materiais voláteis chegaram à Terra vem sendo contestada e revista nos últimos anos. Classicamente, se acreditava que os planetas do Sistema Solar foram formados em suas posições atuais, e que os voláteis foram introduzidos na atmosfera terrestre durante as últimas fases da acreção por corpos ricos nesses elementos (cometas) (Rollinson, 2007; Chaisson & McMillan, 2011). Essa visão que imperou durante várias décadas, porém, possui algumas falhas. Não se consegue explicar, por exemplo, o porquê de apenas a Terra possuir composição atmosférica tão singular, ou alta variação composicional e as características orbitais do cinturão de asteroides.

O novo modelo proposto, chamado de *Grand Tack Model* (GTM, Raymond et al., 2005; Walsh et al., 2011; O'Brien et al., 2014) prevê que os planetas gasosos não teriam se mantido sempre nas mesmas órbitas. Durante os primeiros milhares de anos do Sistema Solar, Júpiter e Saturno teriam avançado em direção ao Sol (Júpiter teria se posicionado em uma posição orbital similar à da Terra, ~1 AU). Após o embrionamento e crescimento de Urano e Netuno, o balanço gravitacional teria feito com que os gigantes gasosos se movimentassem para órbitas similares as suas órbitas atuais. A movimentação desses grandes corpos teria instabilizado a distribuição original de material anidro e hidratado, formada pelo padrão térmico da nebulosa solar. A partir do momento em que os planetas jovianos se estabilizam, os planetas telúricos começam a se formar, a partir de uma mistura de material anidro e hidratado. Por esse modelo, os elementos voláteis estariam presentes nos reservatórios mantélico e nucleico dos planetas telúricos desde a sua formação. Novos dados obtidos de cometas (Quirico et al., 2016; Russo et al., 2016) corroboram o GTM, uma vez que esses corpos não são tão ricos em voláteis como pensado anteriormente. Além disso, a composição isotópica de voláteis na Terra é bastante diferente daquela encontrada nestes cometas.

## **2.2 O nitrogênio e a tectônica global**

Sabe-se que o manto terrestre (Watenphul et al., 2010; Li et al., 2013; Li & Keppler, 2014; Johnson & Goldblatt, 2015) e até o núcleo (Roskosz et al. 2013) podem guardar grandes quantidades de nitrogênio, representando um reservatório mais significativo do que a atmosfera. Sabe-se também que parte do nitrogênio presente em partes profundas do manto (encontrado na forma de inclusões em diamantes) possui assinatura isotópica de nitrogênio orgânico

(Mikhail et al., 2014), com valores de  $\delta N^{15}$  variando entre 0 e  $\sim +40$ . O mecanismo responsável por transportar o nitrogênio da superfície para o manto é, ainda, pouco compreendido.

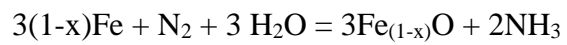
Este trabalho propõe uma relação direta entre argilominerais em zonas de subducção (principalmente esmectitas) com o transporte (reciclagem) de nitrogênio da superfície terrestre para porções profundas da Terra. As esmectitas agiriam como o material responsável por aprisionar o nitrogênio, enquanto a zona de subducção seria responsável por transportar esse material para o manto. As zonas de subducção possuem, pelo menos desde o Fanerozoico, uma gama muito grande de regimes termais, que acabam por condicionar suas geometrias e taxas de subducção (Peacock et al., 2005; Maruyama & Okamoto, 2007; Syracuse et al., 2010). Prevê-se que zonas de subducção frias seriam as candidatas ideais para transportar esse elemento altamente volátil até, pelo menos, a astenosfera.

Para que as zonas de subducção possam transportar nitrogênio, é necessário que exista uma fase mineral capaz de aprisioná-lo. Argilominerais do grupo das esmectitas são os candidatos ideais, pois possuem um cátion interlamelar facilmente trocável e são abundantes nos sedimentos pelágicos (principalmente nas zonas de fossas, onde a contribuição de sedimentos terrígenos é grande). Além disso, nitrogênio especiada como amônio possui um comportamento geoquímico muito similar ao do  $K^+$  e conforme demonstrado por Carniel et al. (2014), esmectitas podem manter o potássio em sua estrutura mesmo em condições de zonas de subducção.

Sadofsky & Bebout (2004) e Raes et al. (2015) encontraram concentrações expressivas de nitrogênio em sedimentos marinhos (500-700 ppm), tanto em zonas de fossa quanto em plataformas, indicando que o processo de assimilação do  $NH_4^+$  pelos argilominerais é muito eficiente em uma gama de ambientes marinhos. Para que o amônio de origem orgânica seja assimilado pelos sedimentos (Sadofsky & Bebout, 2004), é necessário que ocorra a precipitação de matéria orgânica em porções do oceano que possuam características redutoras. Nessas regiões a matéria orgânica não é destruída pela presença de oxigênio (e o amônio não é oxidado para  $N_2$  ou óxidos de nitrogênio). A medida que essa matéria orgânica vai sendo soterrada, ela vai sendo quebrada e o  $NH_4^+$  entra em solução nos espaços intersticiais dos sedimentos. Quando sua concentração é relativamente alta, ocorre a substituição do cátion interlamelar das esmectitas (normalmente  $Ca^{+2}$ ) por amônio.

Antes de a vida aparecer em abundância no planeta, a forma de assimilação de nitrogênio por sedimentos marinhos era diferente. A incorporação inorgânica de amônio

(Brandes et al., 1998) necessita da presença de fluidos aquosos ácidos, redutores e aquecidos (associados a fumarolas) que retiram  $N_2$  (ou óxidos de nitrogênio) dissolvidos na água do mar e o converte em  $NH_3$  através da reação:



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.

### 3. OBJETIVOS

Teve-se como objetivos gerais verificar os mecanismos de transferência de nitrogênio – na forma de amônio – da superfície terrestre para o seu interior, através dos processos de subducção, a partir de esmectitas dopadas com  $\text{NH}_4^+$ .

Como objetivos específicos, destaca-se a verificação da eficiência da troca de elementos presentes na intercamada da esmectita ( $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{K}^+$ ) por um complexo catiônico ( $\text{NH}_4^+$ ); verificar a estabilidade da  $\text{NH}_4$ -esmectita sob condições de altas pressões e altas temperaturas, condizentes com as encontradas em um sistema de subducção; traçar um paralelo entre os dados experimentais obtidos e ambientes reais de zonas de subducção encontrados no planeta; propor um mecanismo eficiente para a transferência de nitrogênio da superfície do planeta para o manto terrestre.

## 4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS UTILIZADOS NA PESQUISA

A petrologia experimental é um conjunto de técnicas extremamente úteis para a investigação das porções profundas do planeta. Amostras do manto superior – xenólitos peridotíticos – são relativamente raras e representam apenas pequenas porções dessa camada vasta do planeta, enquanto que amostras de porções ainda mais profundas (zona de transição e manto inferior) são ainda mais raras e diminutas – diamantes e suas inclusões e alguns minerais kimberlíticos. Dessa forma, a petrologia experimental auxilia na modelagem em laboratório de condições P-T e de  $fO_2$  de diversas porções do manto (Holloway & Wood, 1988).

O material inicial também é de extrema importância para o desenvolvimento de estudos experimentais. Para este trabalho optou-se por utilizar uma esmectita natural que simula esmectitas encontradas em sedimentos pelágicos, associados a zonas de subducção (Sadofsky & Bebout, 2004; Raes et al., 2015).

### 4.1 Material inicial e troca catiônica

Para a confecção dos experimentos, foi utilizada uma esmectita aluminosa (montmorilonita) de uma bentonita proveniente da província de Melo, Uruguay (Calarge et al., 2003). A fórmula dessa montmorilonita foi determinada por esses autores utilizando ICP-MS:  $K^{+(0.01)}Ca^{+2(0.23)}(Si_{(3.87)}Al_{(0.13)})O_{10}(Al_{(1.43)}Fe^{+3(0.08)}Mg_{(0.53)}Ti_{(0.01)})(OH)_2.nH_2O$ . Trata-se de um argilomineral com estrutura 2:1 (tetraedro:octaedro), dioctaédrico (os sítios octaédricos são predominantemente ocupados por um cátion trivalente –  $Al^{+3}$ ) com  $Ca^{+2}$  (e algum  $K^{+}$ ) ocupando o sítio interlamelar.

Esse mesmo material foi caracterizado em altas pressões por Alabarse et al. (2011) e suas versões potássica e lantânica foram caracterizadas em HPHT por Carniel et al. (2014) e Stefani et al. (2014), respectivamente. Obtém-se uma variante da montmorilonita original (cálcica) substituindo o cátion interlamelar por outro, através de um processo de troca catiônica. O amônio foi inserido na estrutura da esmectita através do procedimento de troca catiônica (Norma AFNOR X 31.130, novembro de 1985) descrito a seguir:

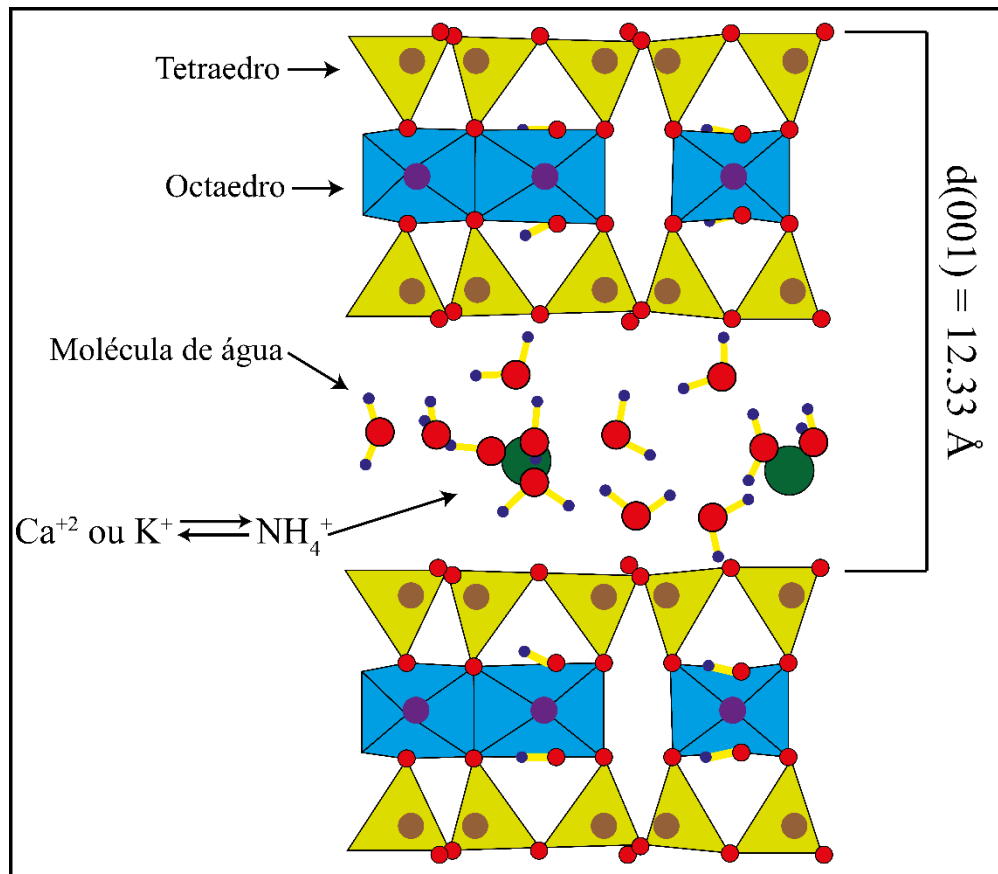
- 1 – O primeiro passo é pesar a amostra: 1g de amostra para 10mL de solução.
- 2 – A amostra pesada é deixada em solução de acetato de amônio ( $CH_3COONH_4$ ) a 1 mol/L por uma hora.

- 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 – Secar a amostra em estufa a 60°C por aproximadamente 1 hora.
- 11 – Armazenar a amostra em dessecador.

O que acontece é a substituição quase total do  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{K}^+$  presentes na intercamada da esmectita por  $\text{NH}_4^+$ . Como tanto  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  possuem a mesma carga e raios iônicos muito similares (143 e 133 pm, respectivamente) seu comportamento geoquímico acaba sendo muito parecido, ou seja, o amônio pode ocupar essencialmente os mesmos sítios cristalinos que o potássio. O cátion quando entra na estrutura da argila vai acompanhado de uma série de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 2). A quantidade de moléculas de água, chamadas de esferas ou camadas de água, que envolvem o cátion é proporcional à carga do mesmo (Ferrage et al., 2005).

Devido a característica altamente higroscópica da esmectita, tanto o material inicial ( $\text{NH}_4$ -Esmectita) quanto o material resultante dos processamentos HPHT foi guardado em dessecador apropriado. Antes da realização de cada análise (especialmente das análises espectroscópicas), o material foi seco em estufa a  $\sim 60^\circ\text{C}$  por  $\sim 1$  hora.





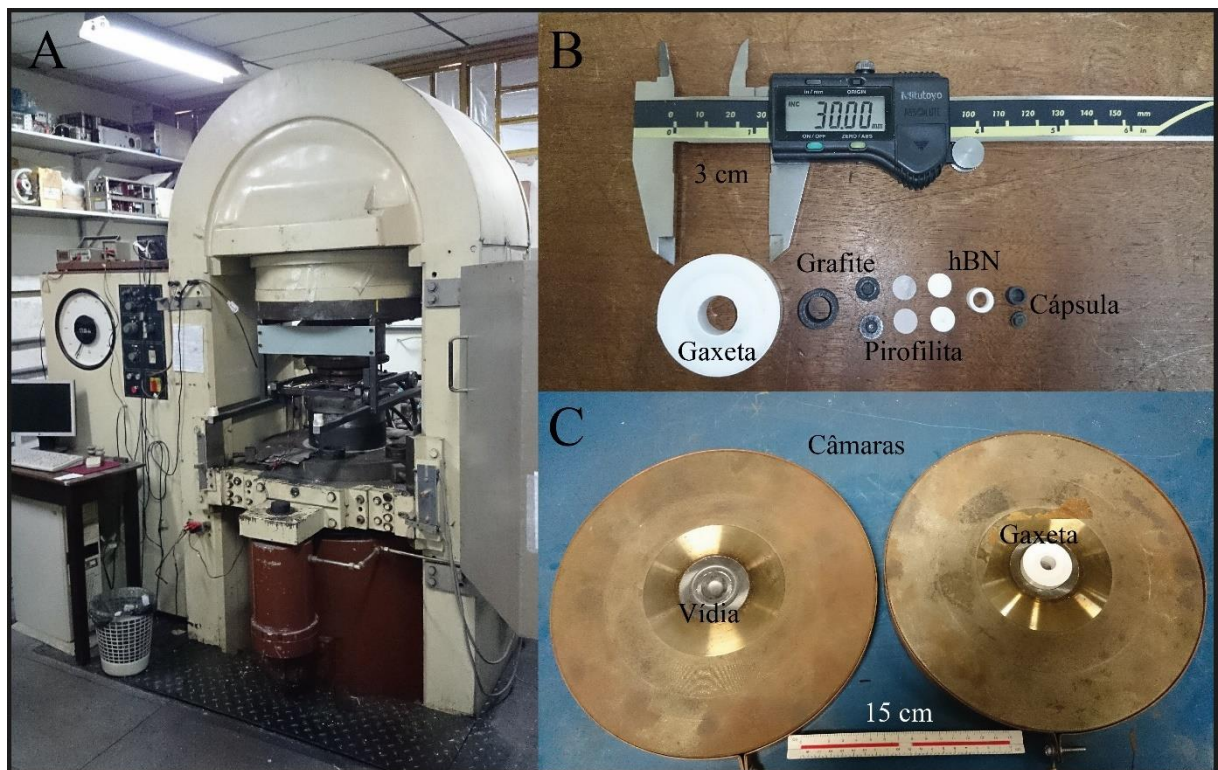
**Figura 2.** Modelo esquemático da esmectita mostrando o cátion interlamelar (verde) sendo solvatado por diversas esferas de água. A quantidade de esferas é diretamente proporcional à valência do cátion.

#### 4.2 Prensa hidráulica

Os experimentos em altas pressões realizados neste trabalho foram conduzidos em uma prensa hidráulica de 1000 tonf com câmaras de perfil toroidal (prensa CT) (Khvostantsev & Slesarev, 2008), do LAPMA-UFRGS. Esse equipamento (Figura 3A) possui capacidade para atingir pressões de até 7.7 GPa (equivalente a ~270 km de profundidade) e temperaturas de até ~2000°C, por períodos de tempo relativamente longos (até ~12 horas).

Os experimentos executados neste trabalho (Tabela 1) foram executados em três pressões: 2.5, 4.0 e 7.7 GPa (equivalentes a profundidades de ~70, ~120 e ~270 km, respectivamente) em temperaturas variando de 200°C a 700°C. Todos os experimentos tiveram duração de 8 horas, tempo adequado para que os mesmos adquirissem a condição de equilíbrio termodinâmico *subsolidus*, conforme verificado anteriormente para materiais similares (Carniel et al., 2014; Stefani et al., 2014). No total, foram realizados vinte experimentos na prensa CT.

Para a realização dos experimentos, deve-se confeccionar gaxetas e células de reação corretas para a configuração da prensa CT. A gaxeta utilizada (Figura 3B) é um toróide (possui formato de “rosquinha”) de carbonato de cálcio, alumina e PVA que possui a dupla função de agir como selo mecânico (a gaxeta *stricto sensu*) e como meio transmissor de pressão. A célula de reação é composta por um forno externo de grafite (o calor é produzido por Efeito Joule), discos de pirofilita (que agem como isolante térmico, diminuindo o gradiente térmico na amostra), um cilindro e discos de hBN (material macio, transmissor de pressão) e uma cápsula. A cápsula é a porção da configuração que pode ser modificada facilmente de acordo com as necessidades do experimento. Para os experimentos deste trabalho foi empregada uma cápsula de grafite, que fornece condições de  $fO_2$  similares à  $\Delta FMQ -2$  (condição de oxirredução similar à de superfícies de placas subductadas) (Frost & McCammon, 2008).



**Figura 3.** 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.

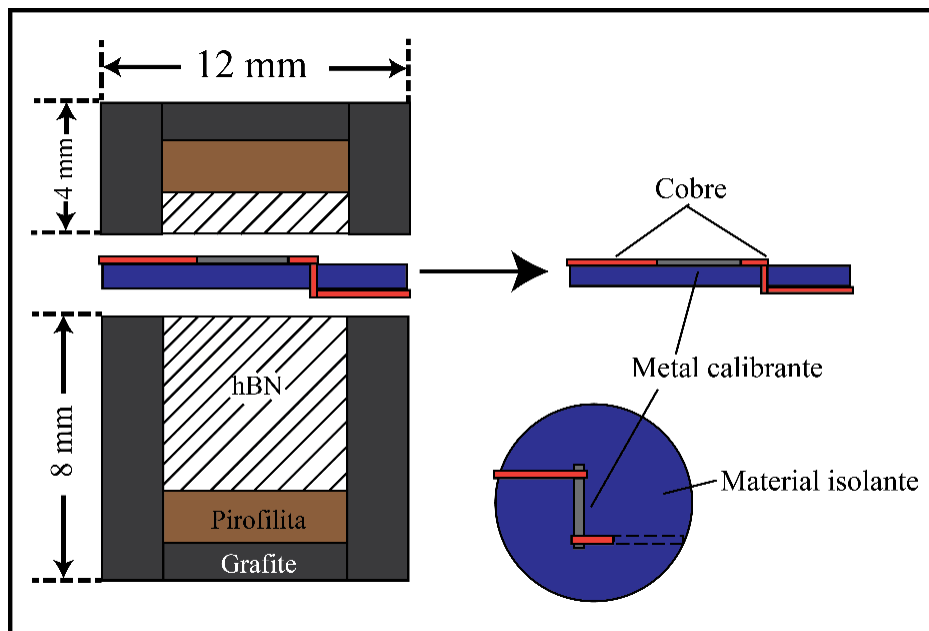
Afim de garantir que as condições nominais de análise são reais, calibrações de pressão e temperatura são realizadas periodicamente. A calibração de pressão (Figura 4) é efetuada utilizando a técnica dos três pontos fixos: são escolhidos materiais que possuam transições de fase verificáveis em diferentes pressões, pois no momento da transição as propriedades do material mudam (no caso, a resistência elétrica cai) e é possível fazer uma correlação direta entre a força aplicada e a pressão obtida. Os materiais escolhidos para a calibração são o Bi e o

Yb, pois ambos os metais calibrantes apresentam transições de fase no alcance operacional da prensa CT e em condição de temperatura ambiente, conforme a Tabela 1.

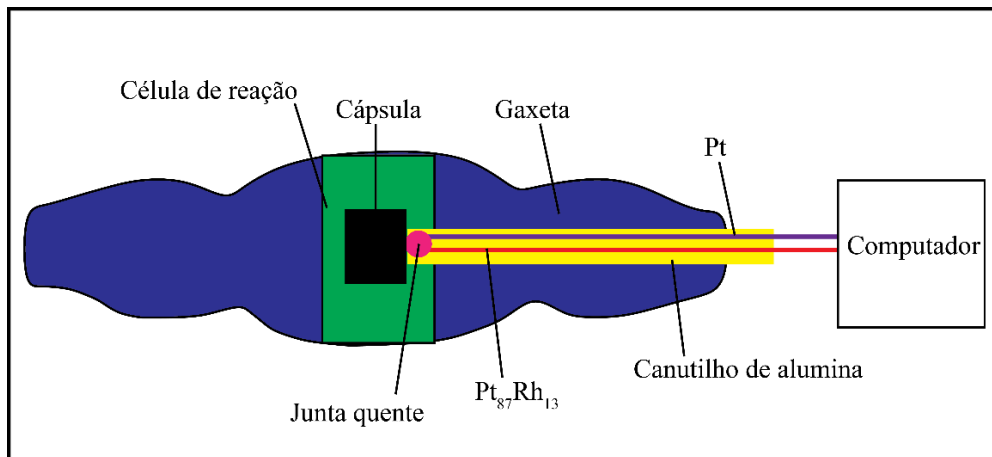
**Tabela 1.** Metais calibrantes (e suas respectivas transformações de fase) utilizados para a calibração da prensa CT. Os valores de pressão com os respectivos erros também são mostrados na coluna da direita.

Metal 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 é realizada *in situ* durante o experimento (Figura 5). Utiliza-se um termopar Tipo R (Pt-Pt<sub>87</sub>Rh<sub>13</sub>), com erro de  $\pm 5^\circ\text{C}$ , para calibrar a temperatura do experimento. A junta quente do termopar (ponto de contato entre os dois fios metálicos) é posicionada o mais próximo da cápsula quanto possível, para que a temperatura lida seja próxima da real. Os fios são isolados um do outro por um canutilho de alumina com dois microfuros.



**Figura 4.** 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.



**Figura 5.** Esquema de montagem da calibração de temperatura *in situ*. A junta quente do termopar é colocada o mais próximo possível da cápsula e o sinal obtido é lido por um computador.

### 4.3 Forno de alta temperatura

Para os experimentos de alta temperatura em pressão ambiente foi utilizado um forno Carbolite® BFL 18/3 do LAPMA-UFRGS. Esse equipamento (Figura XX) possui capacidade de atingir temperaturas de até 1800°C, com erro estimado de  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Para controle da temperatura, o forno possui um termopar embutido de composição Pt<sub>20</sub>Rh<sub>80</sub>-Pt<sub>40</sub>Rh<sub>60</sub>. Os experimentos foram realizados em cadinhos de alumina abertos, sem controle de  $f\text{O}_2$  (sob condições de ar atmosférico), em temperaturas de 200°C a 700°C, durante 24 horas. No total, foram realizados seis experimentos no forno de alta temperatura.



**Figura 6.** 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.

## 5. MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA PESQUISA

Para realizar a análise dos experimentos, tanto da prensa CT quanto do forno de alta temperatura (ambas analisadas *ex situ*), e para caracterizar o material inicial foi empregada análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX), espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários (SE-MEV) e análise CHN.

### 5.1 Análise térmica diferencial

Para caracterizar fisicamente o material inicial foi utilizado o DTA, visto que é uma técnica muito utilizada na caracterização de argilominerais (Stucky et al., 1990; Rouquerol et al., 2006). A técnica consiste em determinar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência à medida que a temperatura global do sistema aumenta, segundo uma rampa de aquecimento pré-estabelecida.

O equipamento converte a diferença térmica medida em uma diferença de potencial elétrico proporcional, gerando um termograma. O termograma mostra a variação da resistividade do material em função da temperatura do sistema. Para argilominerais, as variações de resistividade podem ser interpretadas como mudanças de composição (perda de voláteis) e mudanças estruturais (colapso da estrutura).

A análise de caracterização DTA foi realizada em um equipamento Shimadzu<sup>®</sup> DTA-50 (LAPMA-UFRGS) utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min, com temperatura máxima de 1000°C, em atmosfera de Ar com fluxo de gás de 50 mL/min.

### 5.2 Difração de raios X

A DRX é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de argilominerais (McLachlan Jr., 1957; Brindley & Brown, 1980), pois permite que se obtenha de forma rápida e precisa dimensões essenciais da estrutura desses minerais, necessárias para sua classificação (cita-se a distância basal,  $d_{001}$ ).

Os raios X são gerados a partir do bombeamento de elétron de alta energia em um alvo metálico (no caso do equipamento utilizado neste trabalho, Cu), dentro do tubo de raios X. Os elétrons acelerados são produzidos em um filamento de W, a uma tensão de 40 a 100 kV. Quando se chocam com o metal, são bruscamente desacelerados, produzindo uma radiação contínua de frenagem, denominada *Bremsstrahlung*.

Porém, alguns desses elétrons possuem energia suficiente para interagir com o metal, deslocando elétron dos níveis internos da eletrosfera dos átomos do cobre, por exemplo. Os elétrons são deslocados do nível K para o L (de energia mais alta para mais baixa). Isso deixa o átomo altamente instável e o elétron deslocado retorna prontamente para seu nível de origem. Quando isso ocorre, uma energia muito característica (proporcional ao *gap* energético entre os dois níveis eletrônicos) é liberada. Essa energia característica e bem definida, com comprimento de onda dentro da faixa dos raios X, é utilizada na difração. O cobre, por exemplo, possui duas linhas de energia bem definidas, Cu-K $\alpha$  e Cu-K $\beta$ , sendo que a mais intensa (e mais utilizada) é Cu-K $\alpha$  ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

O efeito da difração se dá a partir da interferência construtiva entre os raios X emitidos pelo tubo de raios X e os planos cristalinos formados pelo alinhamento dos átomos do material. Esse fenômeno é descrito pela Lei de Bragg:

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

onde  $d$  é a distância entre os planos atômicos,  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação,  $n$  é a ordem da difração e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação.

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 comprimentos de onda (ou seja, o termo  $n$  da Lei de Bragg deve ser um número inteiro), de modo que quando ambos se recombinarem fora da estrutura do material, ocorrerá interferência construtiva.

Neste projeto foi utilizado um difratômetro de raios X com goniômetro Siemens<sup>®</sup> D500 com geometria  $\theta$ - $2\theta$  e um tubo de Cu com tensão de 40kV. Para a análise dos experimentos no forno de alta temperatura e na prensa CT e para a caracterização do material inicial foi feita uma varredura entre 2° e 80°, com passo de 0.05° e tempo de aquisição de 0.5 s/passos, com amostra pulverizada e não-orientada.

### 5.3 Espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier

O FTIR tem grande aplicação para uso em materiais geológicos, especialmente em argilominerais (Farmer, 1974; Russell & Fraser, 1994; Petit, 2006). O FTIR foi empregado neste projeto pois além de caracterizar argilominerais, o amônio possui modos vibracionais muito intensos no infravermelho. Essa técnica foi empregada aqui como uma técnica analítica de caracterização química qualitativa.

A técnica consiste em incidir uma radiação com comprimento de onda na região do infravermelho (entre  $\sim 300$  e  $\sim 4500$   $\text{cm}^{-1}$ ) e determinar o que é absorvido e o que é transmitido pela amostra. Nas faixas onde existe absorção da energia incidida (ou seja, onde não há transmitância) há alguma molécula que vibra com essa faixa específica de energia. A essa faixa de energia que a molécula utiliza para vibrar é dado o nome de modo vibracional.

A radiação infravermelha é gerada por um corpo-negro e é então direcionada para um interferômetro de Michelson. O interferômetro utiliza um divisor de feixe para separar o feixe de radiação em dois. Um dos feixes é refletido em um espelho plano fixo, enquanto o outro é refletido em um espelho móvel. Quando os feixes são recombinados novamente se a distância percorrida for igual ou um múltiplo inteiro de comprimento de onda, o feixe recombinado sofre interferência construtiva; caso contrário, há interferência destrutiva. Essa frequência de interferências é irradiada sobre a amostra e depois analisada por um detector. O resultado é um interferograma.

O interferograma é então processado matematicamente utilizando a Transformada de Fourier, que define uma relação entre o sinal no domínio do tempo e sua representação no domínio de frequência. O resultado dessa operação é um espectro.

As análises foram realizadas no espectrômetro Bomem<sup>®</sup> MB-100 do LAPMA-UFRGS, na faixa espectral de 470 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para a maior parte das amostras utilizou-se reflectância difusa (DRIFT), onde o feixe que incide na amostra pulverizada, ao encontrar uma partícula, é em parte refletido e em parte transmitido. O feixe transmitido encontrará outra partícula, repetindo o processo. O sinal espalhado é coletado pelo detector.

Algumas amostras, porém, não responderam bem ao DRIFT. Optou-se então por utilizar o método da transmitância, que consiste em fabricar uma pastilha de amostra dispersa em KBr, na proporção  $\sim 3$  wt% de amostra para  $\sim 97$  wt% de sal. Por esse método, o feixe atravessa a



pastilha e devido ao fato de o KBr não interagir com o feixe infravermelho, todo o sinal resultante será da amostra. Como o sal é muito higroscópico, antes da confecção da pastilha o mesmo deve ser seco em estufa a  $\sim 120^{\circ}\text{C}$  por cerca de 3 horas.

#### **5.4 Imageamento por microscopia eletrônica de varredura**

Para analisar variações morfológicas sofridas pela amostra nas diferentes condições P-T analisadas fez-se imageamento topográfico por elétrons secundários (SE) em MEV-EDS. O MEV funciona gerando um feixe de elétrons de alta energia através de um filamento de W, que percorre uma torre em alto vácuo repleta de lentes colimadoras até que o feixe entra em contato com a amostra e interage com a mesma.

Dessa interação são produzidos os SE, que são elétrons que originalmente residiam no material da amostra, mas foram ejetados quando o feixe se chocou com a mesma. Eles são diferenciados dos elétrons retrosepalhados (que provém do canhão de elétrons) pela sua baixa energia. E justamente devido a essa baixa energia, imagens produzidas por SE mostram apenas a superfície da amostra, fazendo com que essa técnica seja excelente para imagens topográficas de alta resolução (Reed, 2005).

A preparação da amostra é bastante simples: polvilha-se um pouco da amostra sobre uma fita dupla-face de carbono, colada sobre um *stub* (pequeno cilindro de metal) e faz-se o *coating* da amostra utilizando carbono e ouro. As imagens foram obtidas utilizando SE-MEV-EDS do Instituto de Geociências da UFRGS, um Jeol<sup>®</sup> 6610-LV, com resolução espacial de 3 nm com voltagem de 30 kV e de 15 nm com voltagem de 1 kV. A voltagem utilizada para a obtenção das imagens foi de 15 kV, com ampliações entre 100 e 9000 vezes.

#### **5.5 Análise CHN**

A análise CHN consiste em determinar, de forma quantitativa através de cromatografia frontal (CF) a porcentagem em massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio da amostra. Para este projeto foi de interesse apenas a análise de nitrogênio, visto que as amostras não contêm carbono e é impossível diferenciar o hidrogênio proveniente da água interlamelar do hidrogênio proveniente da água estrutural.

A análise foi feita 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 na forma de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ . Os gases seguem então para uma câmara de mistura, onde as condições de pressão, temperatura e volume são controladas, eliminando influências externas (como flutuações na pressão atmosférica). Após a homogeneização na câmara, os gases seguem para a câmara de separação, onde são separados por CF.

A CF consiste em alimentar uma coluna cromatográfica continuamente com a amostra. Devido as diferenças nas velocidades com as quais os gases atravessam a coluna, eles podem ser separados e analisados individualmente. Esse equipamento consegue determinar concentrações de nitrogênio com até  $\pm 0.3 \text{ wt\%}$  de erro.

## 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 Sciences*, vol. 51, p. 2002-208.

Bebout, G.E.; Fogel, M.L.; Cartigny, P. 2013. Nitrogen: Highly volatile yet surprisingly compatible. *Elements*, vol. 9(5), p. 333-338.

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.

Brindley, G.W.; Brown, G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Londres: Mineralogical Society.

Calarge, L.M.; Meunier, A.; Formoso, M.L.L. 2003. A bentonite bed in the Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: A highly crystallized montmorillonite. *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 16(2), p. 187-198.

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 pressure and high temperatures: Application for subduction zones. *Applied Clay Science*, 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.

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.

Ferrage, E.; Lanson, B.; Sakharov, B.A.; Drits, V.A. 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, vol. 90, p. 1358-1374.

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.

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

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.

Holloway, J.R.; Wood, B.J. 1988. *Simulating the Earth: Experimental geochemistry*. Londres: Harper Collins Academic.

Johnson, B.; Goldblatt, C. 2015. The nitrogen budget of Earth. *Earth-Science Reviews*, vol. 148, p. 150-173.

Khvostantsev, L.G.; Slesarev, V.N. 2008. Large-volume high-pressure devices for physical investigations. *Physics-Uspekhi*, vol. 51(10), p. 1099-1104.

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.

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.

Mikhail, S.; Verchovsky, A.B.; Howell, D.; Hutchison, M.T.; Southworth, R.; Thomson, A.R.; Warburton, P.; Jones, A.P.; Milledge, H.J. 2014. Constraining the internal variability of the stable isotopes of carbon and nitrogen within mantle diamonds. *Chemical Geology*, vol. 366, p. 14-23.

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.

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.

Owen, T.; Biemann, K.; Rushneck, D.R.; Biller, J.E.; Howarth, D.W.; Lafleur, A.L. 1977. The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, vol. 82(28), p. 4635-4639.

Peacock, S.M.; van Keken, P.E.; Holloway, S.D.; Hacker, B.R.; Abers, G.A.; Ferguson, 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. 2006. Fourier transform infrared spectroscopy. In: Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly, G. (eds.). *Handbook of Clay Science*. Nova Iorque: Elsevier.

Quirico, E.; Moroz, L.V.; Schmitt, B.; Arnold, G.; Faure, M.; Beck, P.; Bonal, L.; Ciarniello, M.; Capaccioni, F.; Filacchione, G.; Erard, S.; Leyrat, C.; Bockelée-Morvan, D.; Zinzi, A.; Palomba, E.; Drossart, P.; Tosi, P.; Capria, M.T.; De Sanctis, M.C.; Raponi, A.; Fonti, S.; Mancarella, F.; Orofino, V.; Barucci, A.; Blecka, M.I.; Carlson, R.; Despan, D.; Faure, A.; Fornasier, S.; Gudipati, M.S.; Longobardo, A.; Markus, K.; Mennella, V.; Merlin, F.; Piccioni, G.; Rousseau, B.; Taylor, F. 2016. Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko: Insights from VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer. *Icarus*, vol. 272, p. 32-47.

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.

Russo, N.D.; Kawakita, H.; Vervack Jr, R.J.; Weaver, H.A. 2016. Emerging trends and a comet taxonomy based on the volatile chemistry measured in thirty comets with high-resolution infrared spectroscopy between 1997 and 2013. *Icarus*, vol. 278, p. 301-332.

Schopf, J.W.; Kudryavtsev, A.B. 2014. Biogenicity of Earth's earliest fossils. In: Dilek, Y.; Furnes, H. (eds.). Evolution of Archean crust and early life. Springer, Dordrecht, *Modern Approaches in Solid Earth Sciences*, vol. 7, p. 333-349.

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.

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

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.

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.

## **CAPÍTULO II – ARTIGO CIENTÍFICO INTERNACIONAL**



**E-mail de atribuição de editor do artigo submetido para a revista EPSL:**

from: **Earth and Planetary Science Letters** <eesserver@eesmail.elsevier.com>  
reply-to: Earth and Planetary Science Letters <epsl@elsevier.com>  
to: daniel.gringscedeno@gmail.com  
date: 6 January 2017 at 05:30  
subject: Your paper has been assigned to an Editor  
mailed-by: eu-west-1.amazonses.com  
Signed by: eesmail.elsevier.com

Ms. Ref. No.: EPSL-D-17-00015

Title: Pelagic smectites as nitrogen conveyors in subduction zone: An experimental study and insights about the origin of atmospheric nitrogen  
Earth and Planetary Science Letters

Dear Mr. Cedeño,

Your submission entitled "Pelagic smectites as nitrogen conveyors in subduction zone: An experimental study and insights about the origin of atmospheric nitrogen" will be handled by Frederic Moynier, PhD. The manuscript reference number is EPSL-D-17-00015.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/epsl/>  
Your username is: daniel.gringscedeno@gmail.com

If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/EPSL/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/EPSL/automail_query.asp).

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Earth and Planetary Science Letters

## **Pelagic smectites as nitrogen conveyors in subduction zone: An experimental study and insights about the origin of atmospheric nitrogen**

D.G. Cedeño<sup>a,\*</sup>, R.V. Conceição<sup>a</sup>, M.R.W. de Souza<sup>a</sup>, R.V.S. Quinteiro<sup>a</sup>, L.C. Carniel<sup>a</sup>

*<sup>a</sup>Laboratory of High Pressure and Advanced Material (LAPMA) Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Geociências Caixa Postal: 15.001 CEP: 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil*

\* Corresponding author. Phone: +55 51 3028 7193

E-mail address: daniel.gringscedeno@gmail.com (D.G. Cedeño)

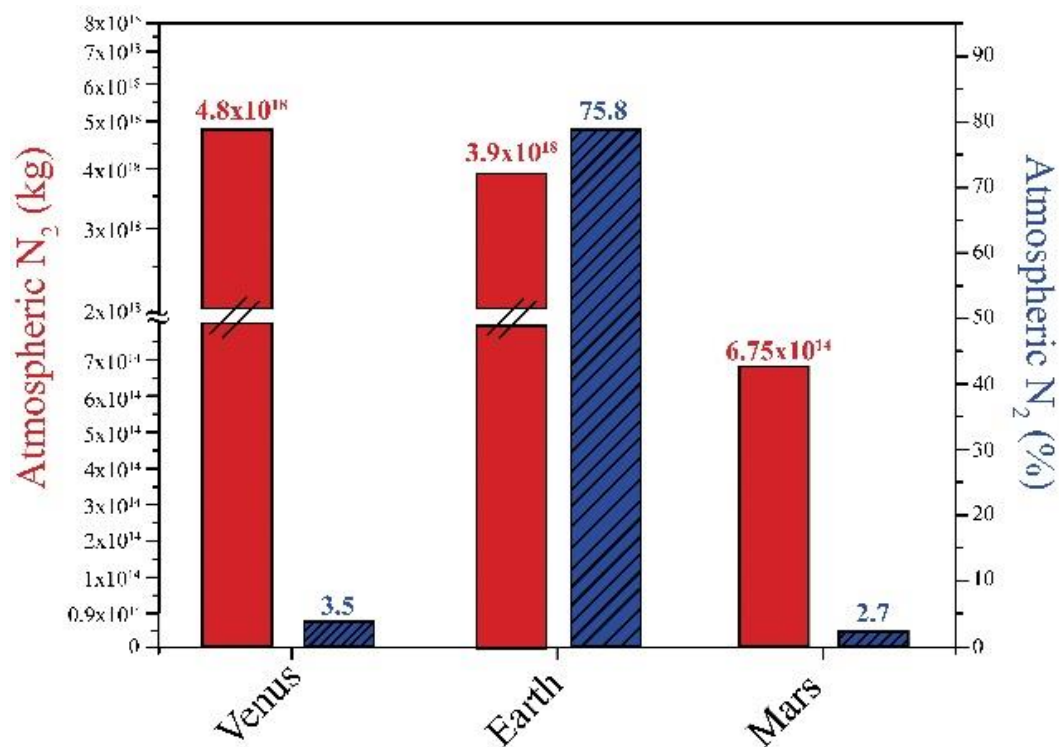
### **Abstract**

Nitrogen is the most abundant component on Earth's atmosphere and is a vital element for the establishment and maintenance of life as we know. Our planet is the only inner planet in the Solar System whose main atmospheric component is not CO<sub>2</sub>, but N<sub>2</sub>, composing ~78% of its volume. This huge volume of nitrogen cannot be explained solely by volcanic activity or by comet impacts during the Late Vener. Another process, inherent to Earth, must be associated with the anomalous content of this volatile in our planet's atmosphere compared with those of the other inner planets. Plate tectonics could play an important role on storing, recycling and liberating nitrogen from the surface to upper and lower mantle reservoirs, and vice versa. In order to test this hypothesis, high pressure and high temperature (HPHT) experiments were performed with pressures of 2.5, 4.0, and 7.7 GPa and temperatures of 200 to 700°C, with ~2% NH<sub>4</sub>-doped montmorillonite as starting sample (NH<sub>4</sub>-Smectite). Each experiment was analysed with XRD, FTIR and SEM-EDS, to determine the changes in the mineral phases in the structures of the clay mineral, the presence of ammonium in the sample, and characterize the mineral phase by its morphology. The results show that nitrogen, speciated as ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), can be easily incorporated as the interlayer cation into smectites in mildly reducing environments, and transported to deeper levels in the Earth through subduction zones. Phase transitions on NH<sub>4</sub>-Smectite demonstrated that a NH<sub>4</sub>-enriched micaceous phase (tobelite) is formed in relatively low pressures and temperatures (around 2.5 GPa and 500°C). Tobelite is also observed in more extreme conditions (7.7 GPa and 700°C), together with lesser amounts of buddingtonite (an ammonium feldspar).

**Keywords:** nitrogen; subduction zones; ammonium; pelagic sediments.

## 1. Introduction

Nitrogen is one of the most important elements for life and the most abundant element on Earth's atmosphere (Bebout et al., 2013). Its enormous atmospheric abundance, relative to the abundance found in the atmospheres of other telluric planets (e.g. Venus and Mars) (Lécuyer et al., 2000; Owen et al., 1977) is anomalous and may be influenced by some of Earth's unique processes such as plate tectonics and the presence of life (Fig. 1).



**Figure 1.** Total and relative (hatched) atmospheric (N<sub>2</sub>) in Venus, Earth, and Mars. Data from Bebout et al. (2013), Lécuyer et al. (2000), and Owen et al. (1977).

Nitrogen planetary cycle is highly understood in the exogenous processes, especially in the biochemical processes. However, from the past decades, a planetary cycle of nitrogen and other highly volatile elements related to deep Earth started to be studied and new models had been proposed (Thomazo and Papineau, 2013; Cartigny and Marty, 2013) based on isotopic data and experimental studies. Nitrogen present in inclusions of diamonds from different mantle depths exhibits a wide range of  $\delta^{15}\text{N}$  (Mikhail et al., 2014), some of them compatible with organic nitrogen signature. Such data suggest that some nitrogen from the exogenous process could be carried to deeper levels within the mantle by subducting plates.

Nitrogen inclusions with low values of  $\delta^{15}\text{N}$  may indicate that this element is trapped in deep portions of the mantle since the accretion period. Some mantellic minerals, such as clinopyroxenes, have the potential to contain significant quantities of nitrogen, as ammonium,

in their structure (Li et al., 2013; Watenphul et al., 2010). Moreover, new evidences for the formation of the Solar System (Walsh et al., 2011) indicate that volatile material could have been part of the early stages of Earth's formation, in this way being incorporated in the mantle.

The presence of nitrogen in both pelagic sediments (Sadofsky and Bebout, 2004) and in gases exhaled from volcanoes above subduction zones (Shinohara et al., 2015) also suggests a partial recycling process for nitrogen. But in these scenarios, the subduction zone thermal setting may not be appropriate to complete the recycling process. Nitrogen found in spreading centers (de Moor et al., 2013) and in inclusions with high  $\delta^{15}\text{N}$  suggest a proper recycling process, which could involve nitrogen from biogenic source.

Experimental studies have already been performed to determine the behavior of nitrogen in the mantle, mainly its relation between silicate and metallic phases (Roskosz et al., 2013) and its presence in mantellic phases (Li et al., 2013; Li and Keppler, 2014). In this work, we focused on the nitrogen transference process between surface and deep Earth, based on high-pressure high-temperature (HPHT) experiments. Our model predicts that nitrogen from the surface, including nitrogen from both biological and non-biological sources, could be trapped in clay minerals (specially in members from the smectite group) present in the pelagic sediments and be dragged to the mantle via subduction zones. We also discuss the main characteristics (i.e. thermal settings) that a subduction zone should have (Maruyama and Okamoto, 2007; Syracuse et al., 2010) to be able to transport nitrogen (and possibly other volatile elements) to the deep Earth.

## 2. Methodology

### 2.1 Starting Material

The starting material consists in montmorillonite, a clay mineral concentrated in bentonites collected in Melo district, Uruguay, and described in earlier studies (Calarge et al., 2003). The montmorillonite was concentrated after several processes of decantation and was chemically characterized by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) as  $\text{K}^{+(0.01)} \text{Ca}^{+2(0.23)} (\text{Si}_{(3.87)} \text{Al}_{(0.13)}) \text{O}_{10} (\text{Al}_{(1.43)} \text{Fe}^{+3(0.08)} \text{Mg}_{(0.53)} \text{Ti}_{(0.01)}) (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Calarge et al., 2003). Using X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy with X-ray Microanalysis (SEM-EDS), a small amount of quartz was found in the concentrated montmorillonite, but as quartz is a common mineral in natural compositions and essentially chemically inert, we did not consider its presence to be problematic. The  $\text{Ca}^{+2}$  interlayer cation

of montmorillonite was exchanged by  $\text{NH}_4^+$  using an ammonium acetate ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ ) solution (1 M), according to the procedures in Norme AFNOR X 31.130 (from November 1985).

Initially, 1g of concentrated montmorillonite was mixed in 10 mL of the ammonium acetate solution. The clay stayed in the bath for ~1 hours, then it was separated from the liquid part by centrifugation (~5 minutes at 3000 RPM) and the liquid was discarded. This bathing-centrifugation processes was repeated three times. After the repetitions, we cleaned the clay sample by bathing it in 10 mL of ethylic alcohol. The alcohol was separated from the solid fraction by centrifugation, and the clay is cleaned in alcohol 4 or 5 times. At last, the  $\text{NH}_4$ -Smectite is dried in a stove for ~24 hours at 50-70°C.

This same material was used by our group in other studies involving cationic exchange, as in Stefani et al. (2014) where calcium was substituted by lanthanum, and in Carniel et al. (2014) in which calcium was substituted by potassium. Henceforth, we will refer to Ca-Smectite as the original concentrated montmorillonite, and  $\text{NH}_4$ -Smectite as the ammonium-bearing concentrated montmorillonite.

In order to confirm the success of cationic exchange, we performed Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), XRD, and Differential Thermal Analysis (DTA), all performed in the Physics Institute at UFRGS, of the  $\text{NH}_4$ -Smectite, comparing it with the original Ca-Smectite. To quantify the amount of nitrogen in the starting sample, we also performed elemental nitrogen analysis on a PerkinElmer<sup>®</sup> 2400 Series II CHNS/O elemental analyzer (Chemistry Institute, UFRGS). We found  $1.5 \pm 0.3$  wt% of elemental nitrogen in the exchanged sample, which corresponds to ~1.9 wt%  $\text{NH}_4^+$ .

## 2.2 HPHT Experiments

All the HPHT experiments were performed in a hydraulic press with coupled toroidal chambers (LAPMA, UFRGS) (Khvostantsev and Slesarev, 2008). The chambers consist of a series of soft metal rings that enclosure a nucleus of widia with a toroidal profile. The toroidal shape gasket is a mixture of calcium carbonate, alumina, and polyvinyl alcohol (PVA). The reaction cell consists of a graphite oven, that encase a hexagonal boron nitride (hBN) cylinder and two pyrophyllite taps. Graphite capsules were used in all experiments and stayed confined inside the hBN cylinder.

Pressure was calibrated using the “fixed three points” technique with transitions of bismuth (Bi) and ytterbium (Yb) at room temperature. Bi possess two transitions, one at  $2.55 \pm 0.01$  GPa and another at  $7.7 \pm 0.3$  GPa, while Yb possess one transition at  $4.0 \pm 0.01$  GPa. Temperature is measured during each experiment using a Type R (Pt-Pt<sub>87</sub>Rh<sub>13</sub>) thermocouple, with error of  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Each experiment ran for 8 hours in the desired P-T conditions before the 10 minutes’ quench.

For experiments at room pressure and high-temperature, a Carbolite<sup>®</sup> BFL 18/3 high-temperature furnace was used. Temperature was calibrated by a Pt<sub>20</sub>Rh<sub>80</sub>-Pt<sub>40</sub>Rh<sub>60</sub> thermocouple, with temperature error of  $\pm 2^\circ\text{C}$ . All experiments were conducted in an open alumina capsule, in atmospheric air and ran during 24 hours, at temperatures between  $200^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$ .

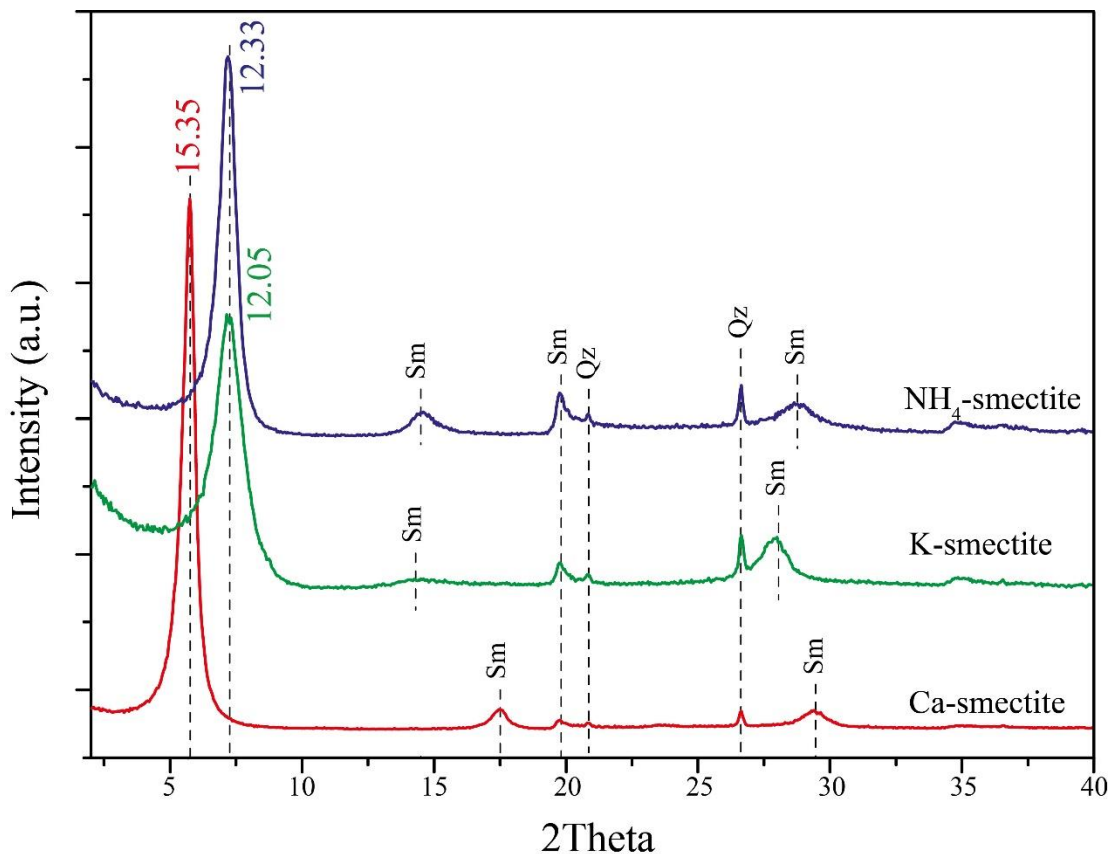
### *2.3 Analytical Techniques*

In order to characterize the phase transitions suffered by the sample, each experiment was analyzed with XRD. The powder samples were examined using a Siemens<sup>®</sup> D-500 diffractometer, with Cu-K $\alpha$  radiation, angular rate ( $2\theta$ ) from  $2^\circ$  to  $80^\circ$ , step of  $0.05^\circ$  and counting time of 2 seconds per step. Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy (DRIFT-FTIR) in a Bomem<sup>®</sup> MB-100 (Physics Institute, UFRGS) in the spectral range from  $470\text{ cm}^{-1}$  to  $4000\text{ cm}^{-1}$ , was used to determine qualitatively the presence of ammonium in the samples. Due to poor signal obtained with DRIFT in Experiment 13 (see Table 1), the sample was mixed with KBr ( $\sim 3$  wt% of sample to  $\sim 97$  wt% of salt) and pelletized. FTIR was, then, performed using transmittance. Images of the several runs and starting material were obtained with Secondary Electrons (SE) in a SEM-EDS of the type Jeol<sup>®</sup> 6610-LV (Geosciences Institute, UFRGS). The samples were powdered over a graphite tape in a metal stub and double coated with graphite and gold. The images were obtained in high vacuum with accelerations voltage of 15 kV and magnifications between 100 and 9,000 times. Differential thermograms were also obtained to compare the behavior of Ca-, NH<sub>4</sub>-, and K-Smectites (Carniel et al., 2014). The readings were performed in a Shimadzu<sup>®</sup> DTA-50 with heating ramp of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  and argon atmosphere with gas flow of 50 mL/min and maximum temperature of  $1000^\circ\text{C}$ .

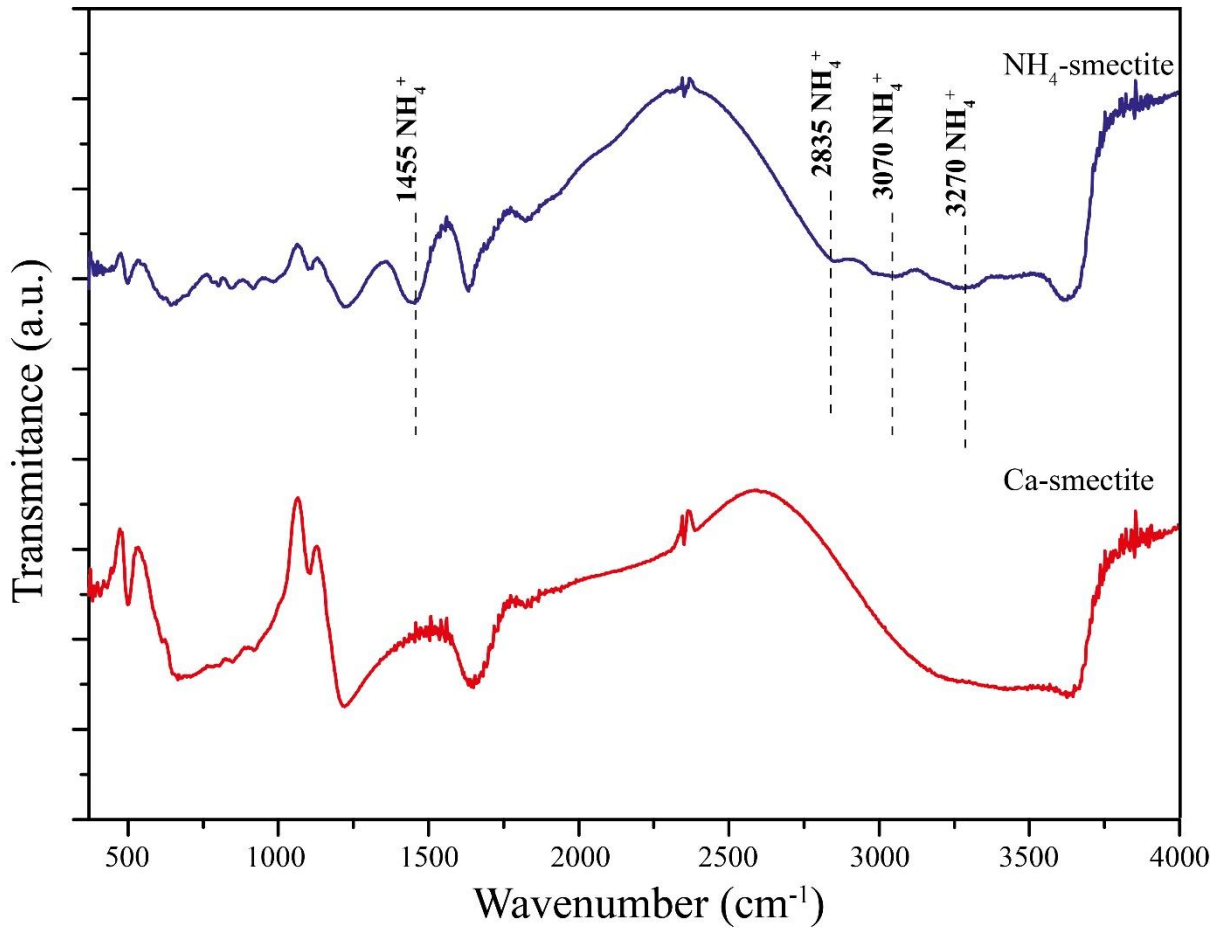
### 3. Results

#### 3.1 Starting material characterization

XRD analysis on the montmorillonite before and after the substitution of  $\text{Ca}^{+2}$  by  $\text{NH}_4^+$  can be observed in Fig. 2. The presence of ammonium in the interlayer of the smectite changes the (001) peak position of Ca-Smectite towards higher angles, indicating that the interlayer distance has shrunk from 15.35 Å in the Ca-Smectite to 12.33 Å in the  $\text{NH}_4$ -Smectite, value that is similar to the one found on K-Smectite from previous works (Carniel et al., 2014). Such result suggests that cation exchange occurred efficiently in the entire montmorillonite and ensures that all HPHT experiments were performed on the  $\text{NH}_4$ -Smectite. A minor amount of quartz, however, is also observed in both Ca- and  $\text{NH}_4$ -Smectite, and this mineral will persist in all HPHT experiments. The IR spectra (Fig. 3) ensure the total substitution of  $\text{Ca}^{+2}$  by  $\text{NH}_4^+$  due to the presence of the characteristic vibration modes of  $\text{NH}_4^+$  at  $1455\text{ cm}^{-1}$  (bending) and  $2835$ ,  $3070$ , and  $3270\text{ cm}^{-1}$  (stretching) in the  $\text{NH}_4$ -Smectite.



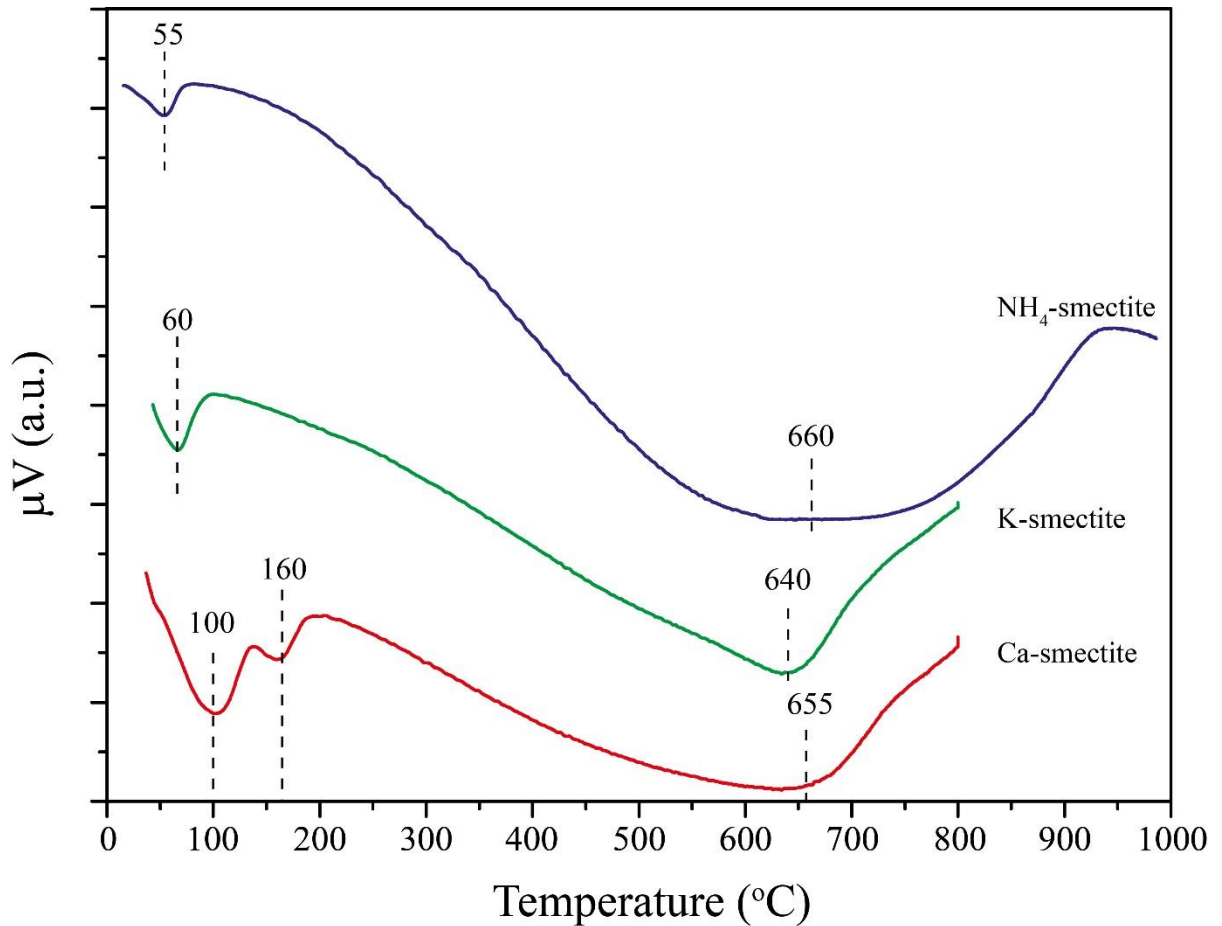
**Figure 2.** XRD pattern of Ca-Smectite, K-Smectite (from Carniel et al. (2014)), and  $\text{NH}_4$ -Smectite. The  $d_{001}$  distances for each sample are highlighted. Sm – smectite; Qz – quartz.



**Figure 3.** Comparative FTIR spectra between Ca- and  $\text{NH}_4$ -Smectite. The four characteristic vibrational modes for ammonium are highlighted.

Differential thermograms of Ca-, K- (from Carniel et al., 2014), and  $\text{NH}_4$ -Smectites are shown in Fig. 4, for comparison. K- and  $\text{NH}_4$ -Smectites show a very similar behaviour, as both display only one band below  $200^\circ\text{C}$  (at  $\sim 60^\circ\text{C}$ ), which corresponds to interlayer and adsorbed water loss. Ca-Smectite display two bands below  $200^\circ\text{C}$  ( $\sim 100^\circ\text{C}$  and  $\sim 160^\circ\text{C}$ ), which are related to the presence of two water spheres in the interlayer (Ferrage et al., 2005). Ca-, K-, and  $\text{NH}_4$ -Smectites show a broad peak at  $\sim 650^\circ\text{C}$ , that corresponds to the known dehydroxylation temperature for smectites (Wolters and Emmerich, 2007).





**Figure 4.** DTA of Ca-, K- (from Carniel et al. (2014)), and  $\text{NH}_4$ -Smectites, with transition temperatures highlighted.

### 3.2 HPHT experiments

The high-pressure high-temperature experiments were performed on  $\text{NH}_4$ -Smectite at three different pressures (2.5, 4.0, and 7.7 GPa) and at temperatures ranging from 200 $^{\circ}\text{C}$  to 700 $^{\circ}\text{C}$ . All experiments were conducted in a graphite capsule (FMQ -2) and ran for 8 hours before the quench. XRD, FTIR and SE-SEM-EDS analysis were performed on all experiments. For comparison, experiments in room pressure were conducted in a high-temperature furnace. All experiments conditions and results are summarized in Table 1.

**Table 1:** Conditions and results of all the experiments performed in this work. Sm – smectite; Qz – quartz; IS – mixed-layer illite smectite; Tob – tobelite; L – liquid phase (partial melting – not analyzed); Coe – coesite; Budd – buddingtonite; Ky – kyanite; Grt – garnet; amb. – ambient.

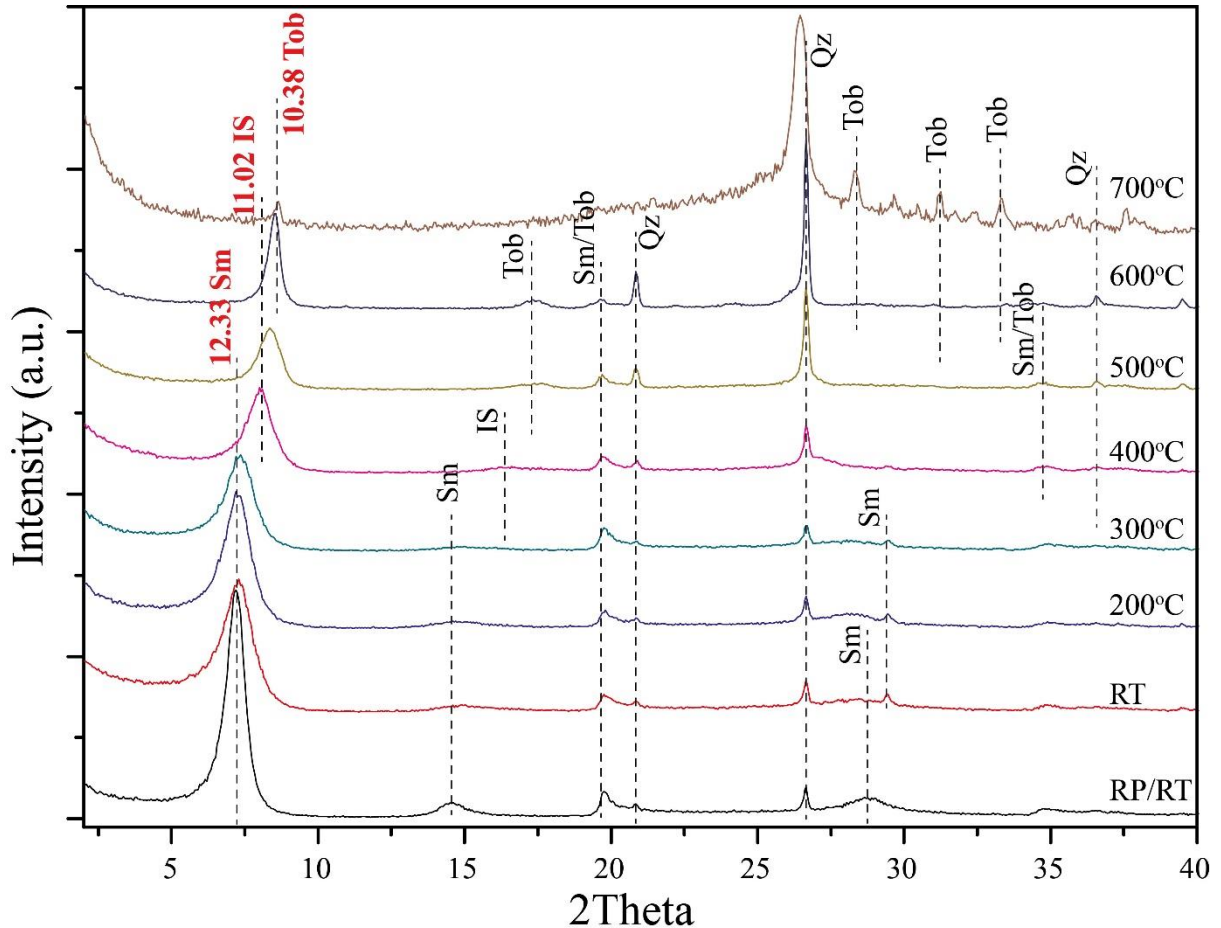
Experiment #	Pressure (GPa)	Temperature (°C)	Run time (hours)	Equilibrium assembly
1	1 atm	200	24	Sm+Qz
2	1 atm	300	24	IS+Qz
3	1 atm	400	24	Tob+Qz
4	1 atm	500	24	Tob+Qz
5	1 atm	600	24	Tob+Qz
6	1 atm	700	24	Tob+Qz
7	2.5	amb.	8	Sm+Qz
8	2.5	200	8	Sm+Qz
9	2.5	300	8	Sm+Qz
10	2.5	400	8	IS+Qz
11	2.5	500	8	Tob+Qz
12	2.5	600	8	Tob+Qz
13	2.5	700	8	Tob+Qz+L
14	4.0	amb.	8	Sm+Qz
15	4.0	200	8	Sm+Qz
16	4.0	300	8	IS+Qz
17	4.0	400	8	IS+Qz
18	4.0	500	8	Tob+Coe
19	4.0	600	8	Tob+Coe
20	4.0	700	8	Tob+Coe
21	7.7	200	8	Sm+Qz
22	7.7	300	8	Tob+Coe+Budd
23	7.7	400	8	Tob+Coe+Budd+Ky+Grt
24	7.7	500	8	Tob+Coe+Budd+Ky+Grt
25	7.7	600	8	Tob+Coe+Budd+Ky+Grt
26	7.7	700	8	Tob+Coe+Budd+Ky+Grt

### 3.2.1 XRD, SE-SEM-EDS analysis and phase diagram

The X-ray diffraction (XRD) analyses performed *ex situ* in all the HPHT experiments showed that the general tendency of the interplanar distance of the basal peak of NH<sub>4</sub>-Smectite ((001) NH<sub>4</sub>-Sm peak) is to shift to higher angles (i.e. smaller d<sub>001</sub>) occurred. This change in d<sub>001</sub> is mainly driven by an increasing temperature.

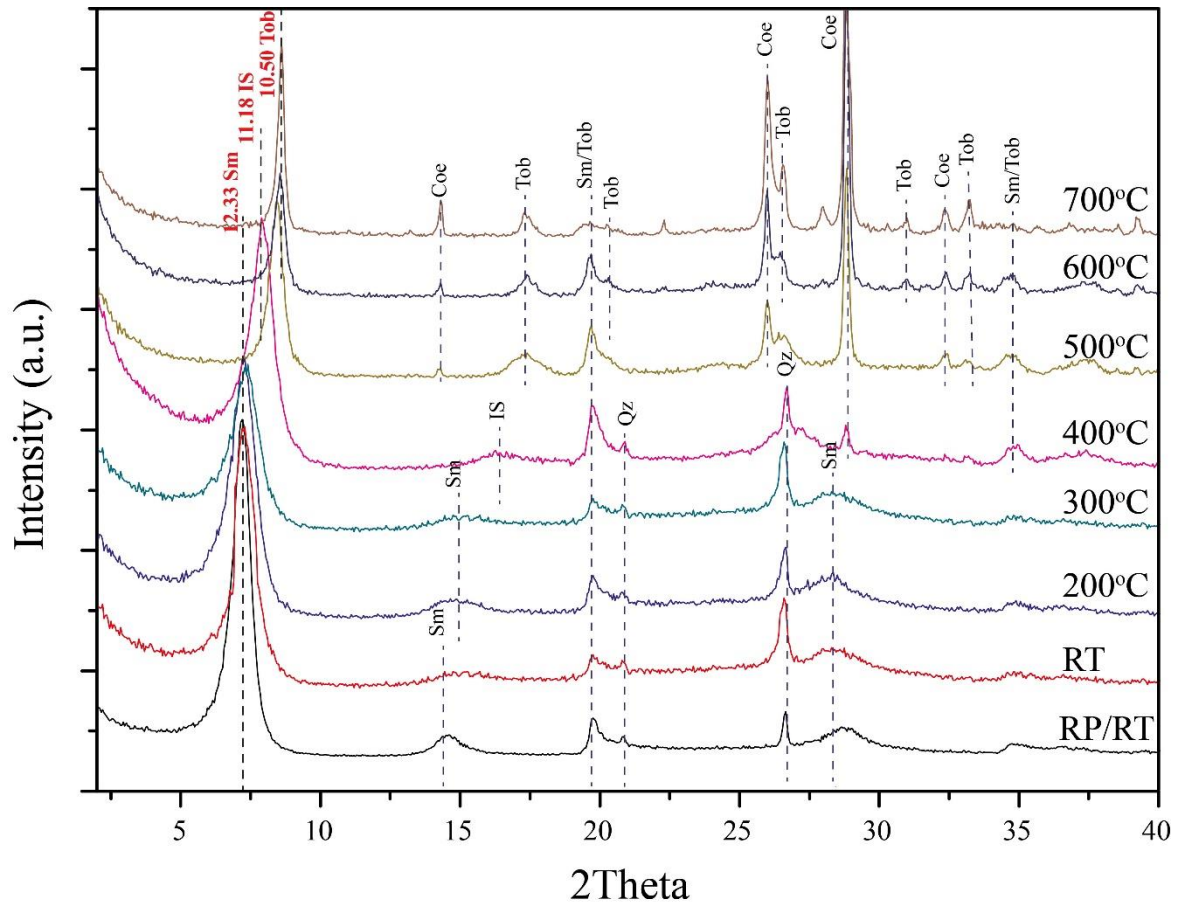
In experiments performed at 2.5 GPa (Fig. 5) there is no significant change in the (001) peak position or in peak shape from 200°C to 300°C. At 300°C the (001) NH<sub>4</sub>-Sm peak became broader and there is a slight shift in peak position from the original position of 12.33 Å, characteristic of the NH<sub>4</sub>-Smectite, to 12.01 Å, which corresponds to the interlayer spacing of an illite-smectite mixed layer (IS). At 400°C, d<sub>001</sub> decreases significantly, to 11.02 Å, and at

600°C, it decreases even more to 10.38 Å, distance compatible to a NH<sub>4</sub>-bearing micaceous phase (tobelite). At 700°C we observed a significant decrease in all peaks heights in the diffractogram, especially the ones related to tobelite, together with a sinusoidal shape, characteristic of sample amorphisation of the sample, which indicates partial melting of the material.



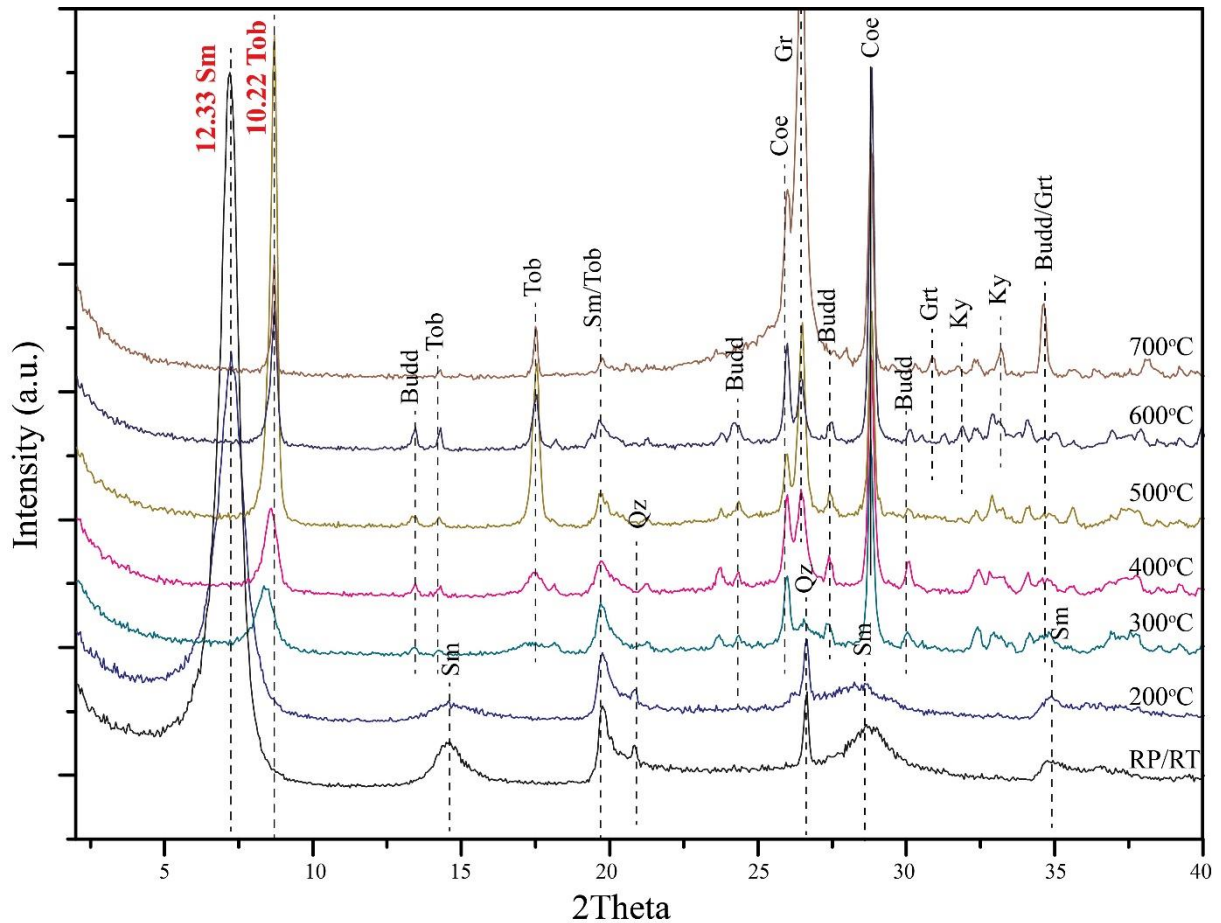
**Figure 5.** XRD patterns of 2.5 GPa, from room temperature (RT) up to 700°C. For comparison, diffractogram of NH<sub>4</sub>-Smectite at rom pressure and room temperature (RP/RT) is shown. Basal distances  $d_{001}$  are highlighted. Sm – smectite; IS – mixed-layer illite-smectite; Qz – quartz; Tob – tobelite.

In experiments performed at 4.0 GPa (Fig. 6), we observed the same general tendency. But the transition from smectite to IS occurred at 400°C and  $d_{001} = 11.18$  Å. At 500°C tobelite appears, with  $d_{001} = 10.25$  Å and there is no observable shift in peak position in higher temperatures (600°C and 700°C), only a tendency of sharpening in the (001) peak. The transition from quartz to coesite is observed at 400°C, due to the disappearing of the characteristic 3.35 Å peak of quartz and the appearing of the intense 3.09 Å peak of coesite.



**Figure 6.** XRD patterns of 4.0 GPa, from room temperature (RT) up to 700°C. For comparison, diffractogram of NH<sub>4</sub>-Smectite at room pressure and room temperature (RP/RT) is shown. Basal distances  $d_{001}$  are highlighted. Sm – smectite; IS – mixed-layer illite-smectite; Qz – quartz; Tob – tobelite, Coe – coesite.

In experiments at 7.7 GPa experiments (Fig. 7) we could not observe the intermediate IS stage between smectite and tobelite. The transition between the clay and micaceous phase occurred at 300°C (in temperatures significantly lower than in the other analysed pressures) with  $d_{001} = 10.22 \text{ \AA}$ . Tobelite exists as the dominant phase in all the subsequent higher temperatures. XRD also shows the presence of coesite (characterized by the 3.09 and 3.42 Å peaks) and the ammonium feldspar buddingtonite at 300°C, characterized by the 4.15, 4.06, and 3.01 Å peaks. At 400°C kyanite (characterized by the 3.39, 3.18, and 2.81 Å peaks) and a pyrope-like garnet (characterized by the 2.89, 2.58, and 2.47 Å peaks) are identified in the sample as well, together with buddingtonite, coesite, and tobelite. This paragenesis remains unaltered in the subsequent temperatures analysed.

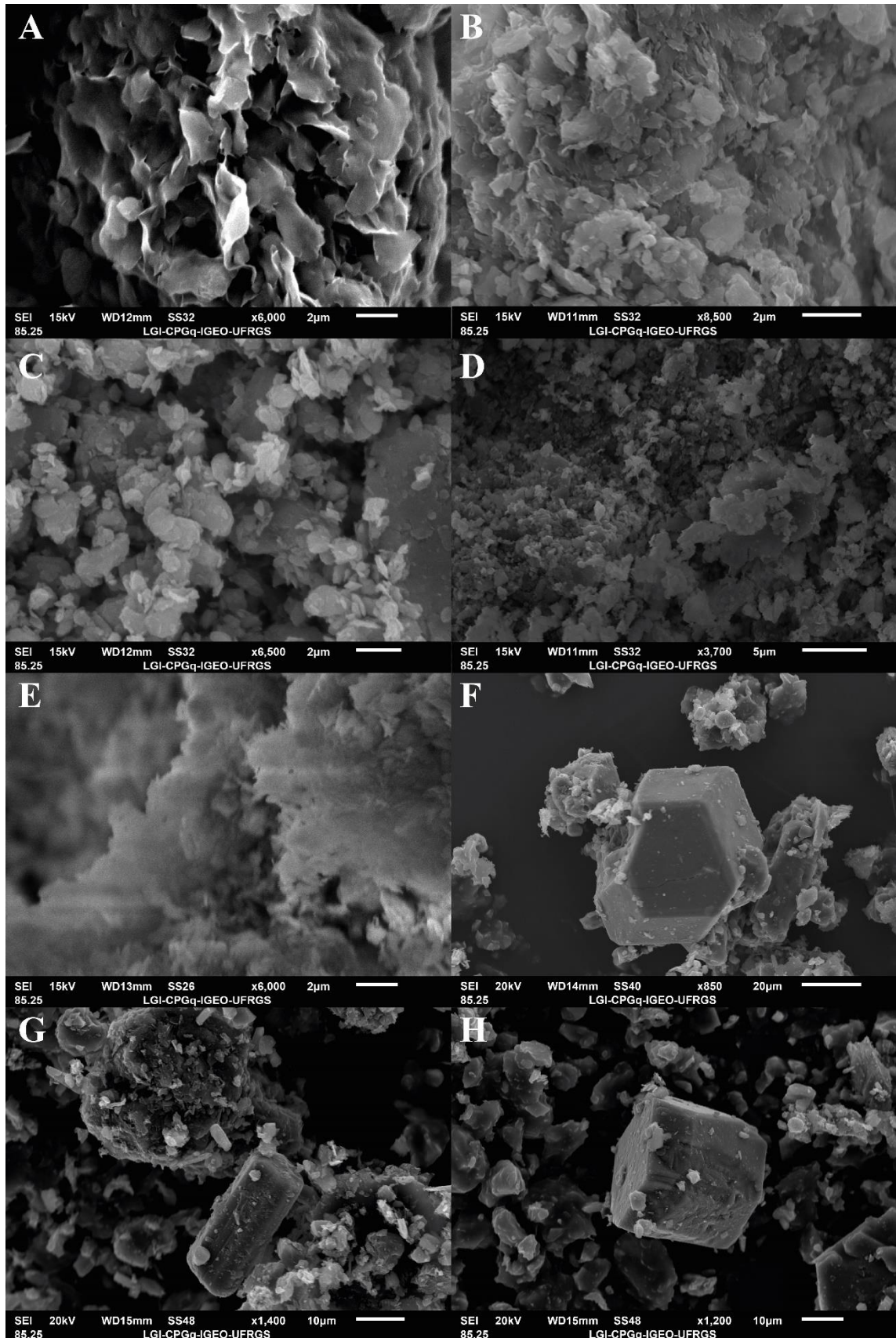


**Figure 7.** XRD patterns of 7.7 GPa, from 200°C up to 700°C. For comparison, diffractogram of NH<sub>4</sub>-Smectite at room pressure and room temperature (RP/RT) is shown. Basal distances  $d_{001}$  are highlighted. Sm – smectite; IS – mixed-layer illite-smectite; Qz – quartz; Tob – tobelite, Coe – coesite; Budd – buddingtonite; Ky – kyanite; Grt – garnet (pyrope-like); Gr – graphite (capsule material).

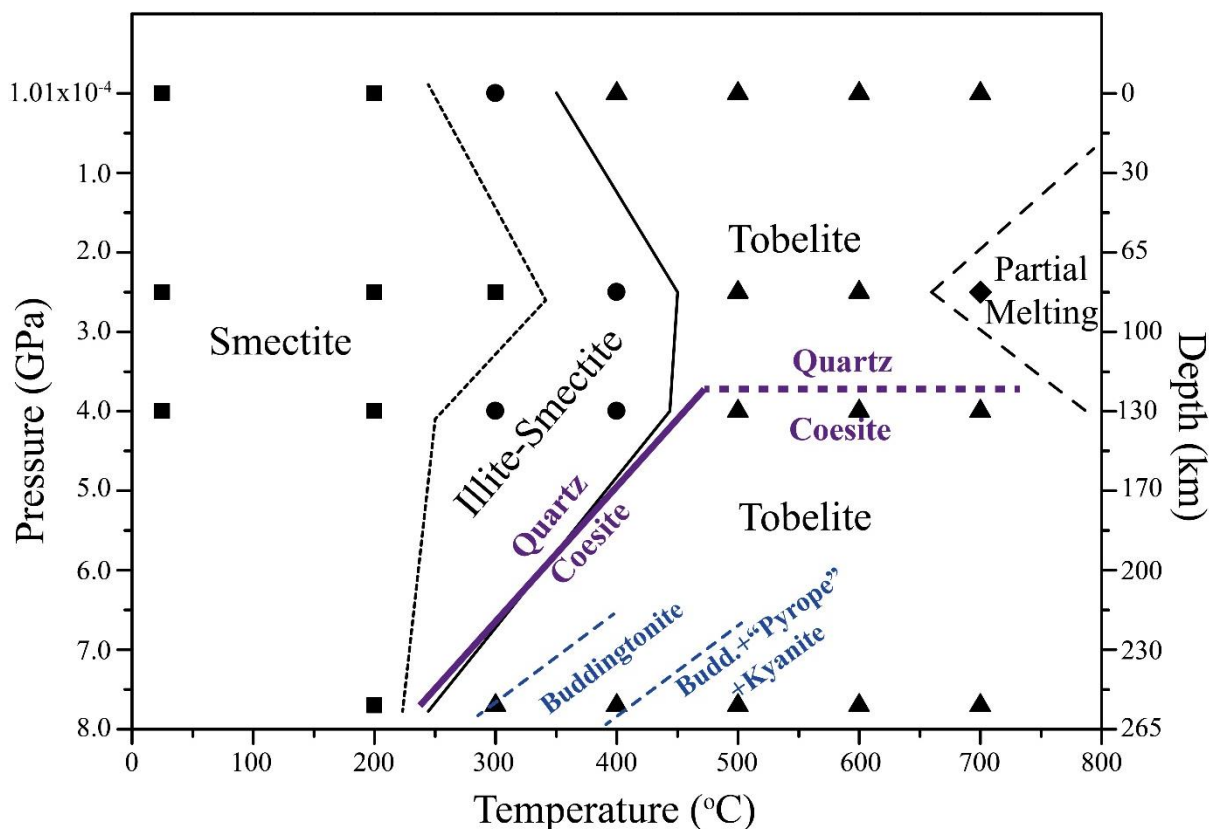
Secondary electron images in a scanning electron microscope coupled with EDS system (SE-SEM-EDS) (Fig. 8) show that smectite (both Ca- and NH<sub>4</sub>-Smectites) are large corrugated lamellae (2-10  $\mu\text{m}$ ), grouped in cabbage-like agglomerates. When pressure is applied, at ambient temperature, the lamellae tend to break, but the corrugated aspect is maintained. Smectites that were exposed to high-pressure and high-temperature conditions exhibit small and non-corrugated irregular lamellae shape. IS lamellae tend to be small (0.5-2  $\mu\text{m}$ ) and non-corrugated, but display a slightly hexagonal shape. They group themselves in irregular agglomerates, with hundreds of microns in length, that enclosure the quartz/coesite crystals. Tobelite, especially the high-temperature specimens (>600°C), have very thin and relatively large lamellae (~5  $\mu\text{m}$ ) and possess a feathery aspect, similar to natural tobelites (Harlov et al., 2001a). They also form large irregular agglomerates that enclose other grains. Kyanite and buddingtonite are both prismatic and subhedral, with 10-15  $\mu\text{m}$  length. Buddingtonite, however, appears slightly corroded, while kyanite crystals tends to be intact. Garnet crystals

are large (20-40  $\mu\text{m}$ ) and, in general, euhedral, displaying perfect faces, rarely corroded. Interpolating the structural data obtained by XRD and SE-SEM-EDS, we were able to draw the phase diagram for the system  $\text{NH}_4$ -smectite + quartz, as can be seen in Fig. 9.





**Figure 8.** A) Initial sample at room conditions. B) Smectite in Experiment 9. C) IS in Experiment 17. D) Tobelite in Experiment 20. E) Tobelite in Experiment 24. F) Pyrope-like garnet in Experiment 26. G) Kyanite in experiment 26. H) Buddingtonite in Experiment 26.

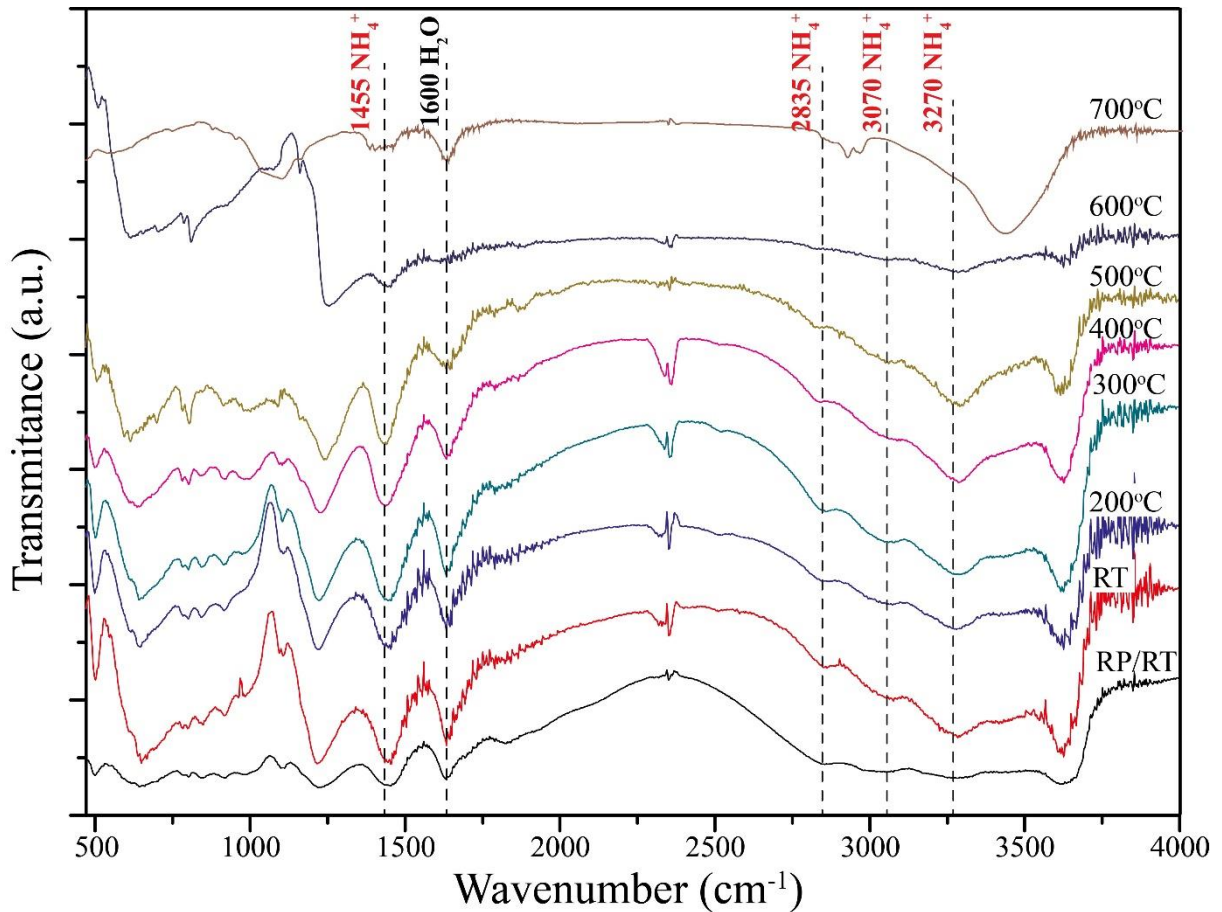


**Figure 9.** Phase diagram for the system NH<sub>4</sub>-Smectite (+quartz) showing the stability fields for smectite, IS, and tobelite, as well as for quartz and coesite, and for the high-pressure paragenesis buddingtonite, pyrope-like garnet, and kyanite.

### 3.2.2 FTIR analysis

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis was performed on all product materials at 2.5, 4.0, and 7.7 GPa. At 2.5 GPa (Fig. 10), there is no apparent difference in the intensity of the 1455 cm<sup>-1</sup> band (ammonium's most intense vibration mode) from 100°C until 500°C. In all these experiments the three stretching bands are also present, but with weaker intensities. After 600°C there is a significant decrease in the bending band (1455 cm<sup>-1</sup>), as well as in the stretching ones (2835, 3070, and 3270 cm<sup>-1</sup>). This happens systematically as the 1600 cm<sup>-1</sup> (interlayer H<sub>2</sub>O) also loses its intensity. At 700°C both NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and H<sub>2</sub>O are still present, but in smaller amounts relative to the starting material. Also, the stretching bands of ammonium are shifted due to the use of KBr pellets in this sample (Petit et al., 2006).

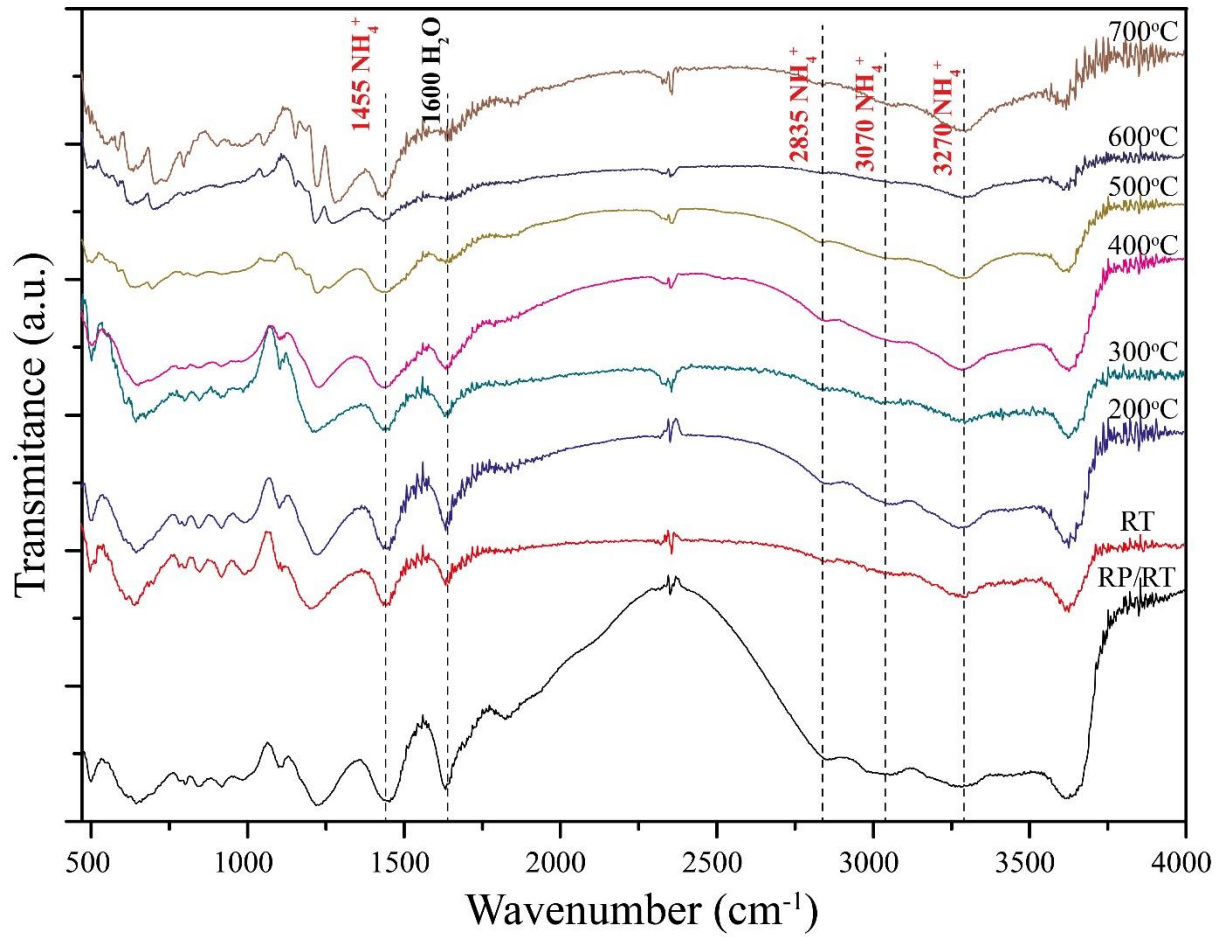




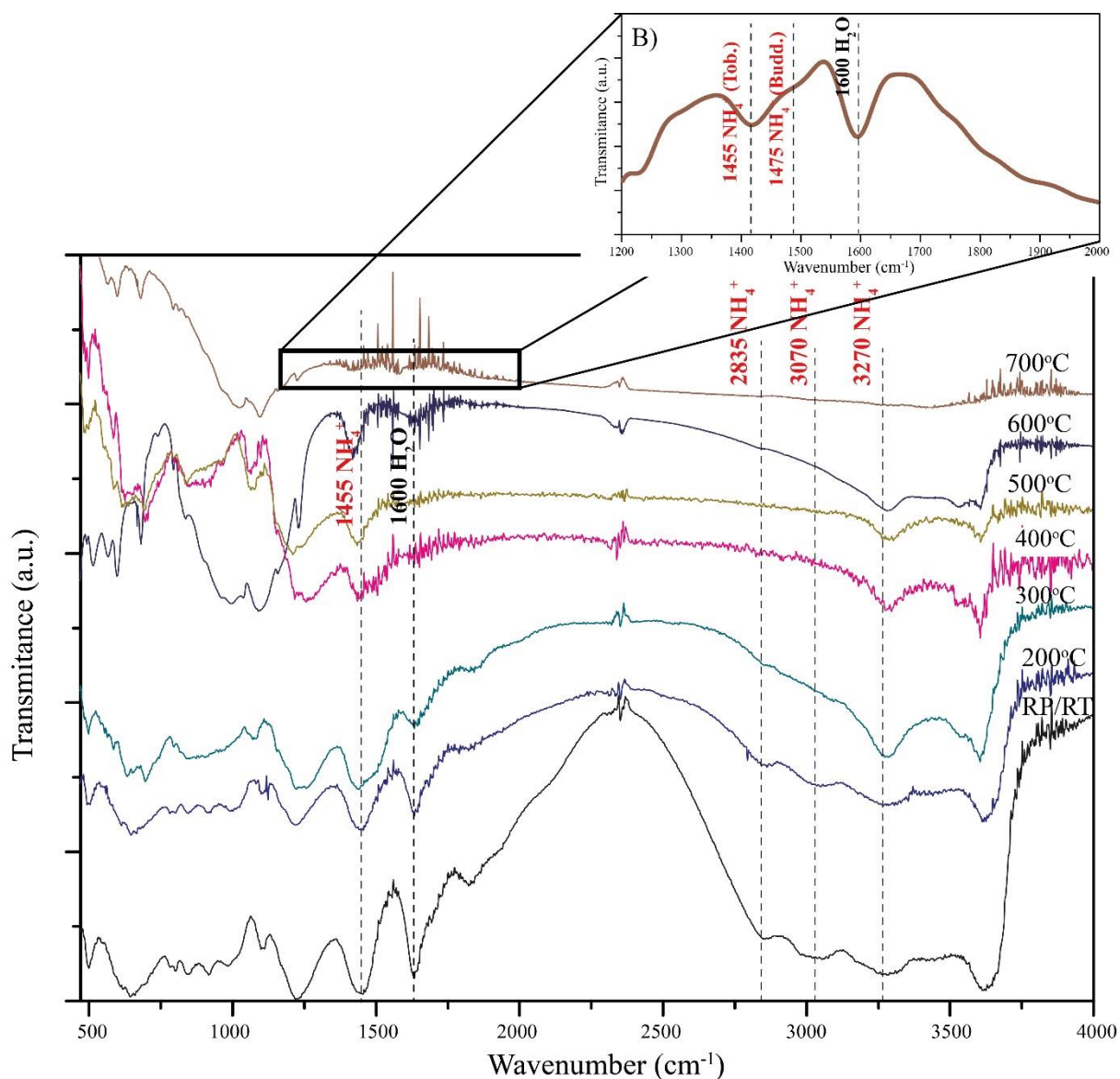
**Figure 10.** FTIR spectra of 2.5 GPa experiments, from room temperature (RT) up to 700°C. For comparison, spectrum of  $\text{NH}_4$ -Smectite at room pressure and room temperature (RP/RT) is shown. Ammonium and interlayer water vibrational modes are highlighted.

The FTIR spectra obtained in the experiments at 4.0 GPa (Fig. 11) exhibit the same dependence behavior between interlayer water and ammonium. The intensity of both the 1455 and 1600  $\text{cm}^{-1}$  bands decreases slightly at 300°C and drops drastically at 600°C. Also, the 700  $\text{cm}^{-1}$  band typical of Si-O interactions in coesite is visible in temperatures higher than 500°C.

Experiments performed at 7.7 GPa (Fig. 12) also display the intensity dependence between the 1455 and 1600  $\text{cm}^{-1}$  bands, as the intensity of both bands drops vigorously after 400°C. There is also a significant drop in intensity at 700°C. Free ammonium is stable in all temperatures analyzed, meaning that it is still an important component in the interlayer of sheet minerals. At 300°C (and in the zoomed area of the 700°C spectrum in Fig. 12b, where a FFT filter was applied) a broadening in the 1455  $\text{cm}^{-1}$  band is observed, which is probably caused by ammonium in buddingtonite since it has a characteristic vibrational mode at  $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$  (Harlov et al., 2001b).



**Figure 11.** FTIR spectra of 4.0 GPa experiments, from room temperature (RT) up to 700°C. For comparison, spectrum of  $\text{NH}_4$ -Smectite at room pressure and room temperature (RP/RT) is shown. Ammonium and interlayer water vibrational modes are highlighted.



**Figure 12.** FTIR spectra of 7.7 GPa experiments, from 200°C up to 700°C. For comparison, spectrum of  $\text{NH}_4$ -Smectite at room pressure and room temperature (RP/RT) is shown. Ammonium and interlayer water vibrational modes are highlighted. B) shows a zoomed area in the 700°C spectrum, between 1200 and 2000  $\text{cm}^{-1}$ , where a FFT filter has been applied. It is possible to see the presence of the 1455  $\text{cm}^{-1}$  vibrational mode of ammonium in tobelite and the characteristic 1475  $\text{cm}^{-1}$  vibrational mode of ammonium in buddingtonite. The 1600  $\text{cm}^{-1}$  vibrational mode of interlayer water is also highlighted.

## 4. Discussion

### 4.1 On clay structural aspects

Our group has been working with the same montmorillonite replacing  $\text{Ca}^{+2}$  for other elements (K, La) and exposing these modified smectites, and also the original montmorillonite, to different HPHT conditions (Alabarse et al., 2011; Carniel et al., 2014; Stefani et al., 2014). There are some basic differences between the structure of  $\text{NH}_4$ -bearing (this study), K-bearing (Carniel et al., 2014), Ca-bearing (Alabarse et al., 2011), and La-bearing (Stefani et al., 2014)

smectite, mainly in the (001) distance. There is a significant increase in the basal distance with increasing charge of the interlayer cation, probably due to the number of water molecules (or layers) attached to these cations (Ferrage et al., 2005). The higher the cation charge, the higher the number of water molecules attached to it (by electrostatic forces), hence larger basal distances are observed. The relation between the interlayer cation charge and water content in the interlayer could be important to global transport of water from the surface to the deep Earth through the subduction of pelagic sediments.

Our HPHT experiments were drawn to simulate subduction zones with different thermal settings (see following sections). Based on the XRD interpretations we infer the structural changes that smectite suffer in HPHT conditions. Both K-bearing (Carniel et al., 2014) and  $\text{NH}_4$ -bearing smectites show similar behavior: on subduction conditions. There is a continuous decrease in basal distance as pressure and temperature increase. However, the effect of pressure alone is not responsible to significant changes, since the water-saturated interlayer clay structure works like a spring. When pressure alone is applied, basal distance decrease, but as soon as the pressure is released, the structure returns to its original state (Alabarse et al., 2011; Carniel et al., 2014; Stefani et al., 2014).

Temperature nonetheless, has a major impact on the clay structure: with increasing temperature there is a general tendency for the basal distance to decrease, transitioning from a smectite structure to a mixed-layer illite-smectite structure and finally to a mica structure at higher temperatures, with less water in the interlayer distance. In relatively low pressures (2.5 and 4.0 GPa) the transition from smectite to IS and from IS to tobelite is not favored with increasing temperature. But at higher pressures (7.7 GPa) the temperature needed for all transitions occurrence is lower (between 200°C and 300°C) (see Fig. 10).

The high pressure phases that appear at 7.7 GPa are, probably, a product of metamorphic (*subsolidus*) reactions involving tobelite and coesite. Buddingtonite could be produced by dehydration of tobelite and subsequent incorporation of silica ( $\text{Tob} + \text{Coe} = \text{Budd} + \text{fluid}$ ). However, the presence of such fluid could not be proven because of the porous nature of the capsule. Garnet could be a product of the reaction between buddingtonite and coesite, and kyanite is probably formed by the excess of aluminum ( $\text{Budd} + \text{Coe} = \text{Grt} + \text{Ky}$ ).

#### 4.2 Nitrogen speciation in natural sediments

Ammonium-bearing smectites occur naturally in pelagic sediments, as demonstrated by Sadofsky and Bebout (2004). Around 500 ppm of  $\text{NH}_4^+$  were found in smectites from pelagic sediments in the Izu-Bonin-Mariana Trench. This nitrogen-enriched material is being directly introduced in the subduction of the Pacific Plate beneath the Philippines Plate which is, according to Syracuse et al. (2010), a cold subduction system.

Nitrogen, as ammonium, can be incorporated in sediments basically by two mechanisms: an organic and an inorganic way. The organic mechanism (Sadofsky and Bebout, 2004) occurs at large depths, below the carbon compensation depth (CCD), in reducing environmental conditions. Organic matter (OM) that decant in the ocean floor is slowly buried by pelagic sediments, which are mainly smectites. As the sediment column increases, OM starts to be destroyed but, due to the reducing conditions, ammonium is not broken and nitrogen is not oxidized to  $\text{N}_2$  or to nitrogen oxide. Ammonium concentration starts to increase in the aqueous fluids that coexist with the sediment and the interlayer cation is forcibly exchanged by ammonium. Due to the abundance of life, the nitrogen incorporation in sediments is, probably, the dominant mechanism since the beginning of the Phanerozoic, due to the abundance of life. But new evidences of early life (Bell et al., 2015; Nutman et al., 2016) could suggest that decantation and breakup of OM in reducing environments below the CCD, could be acting since the early Proterozoic.

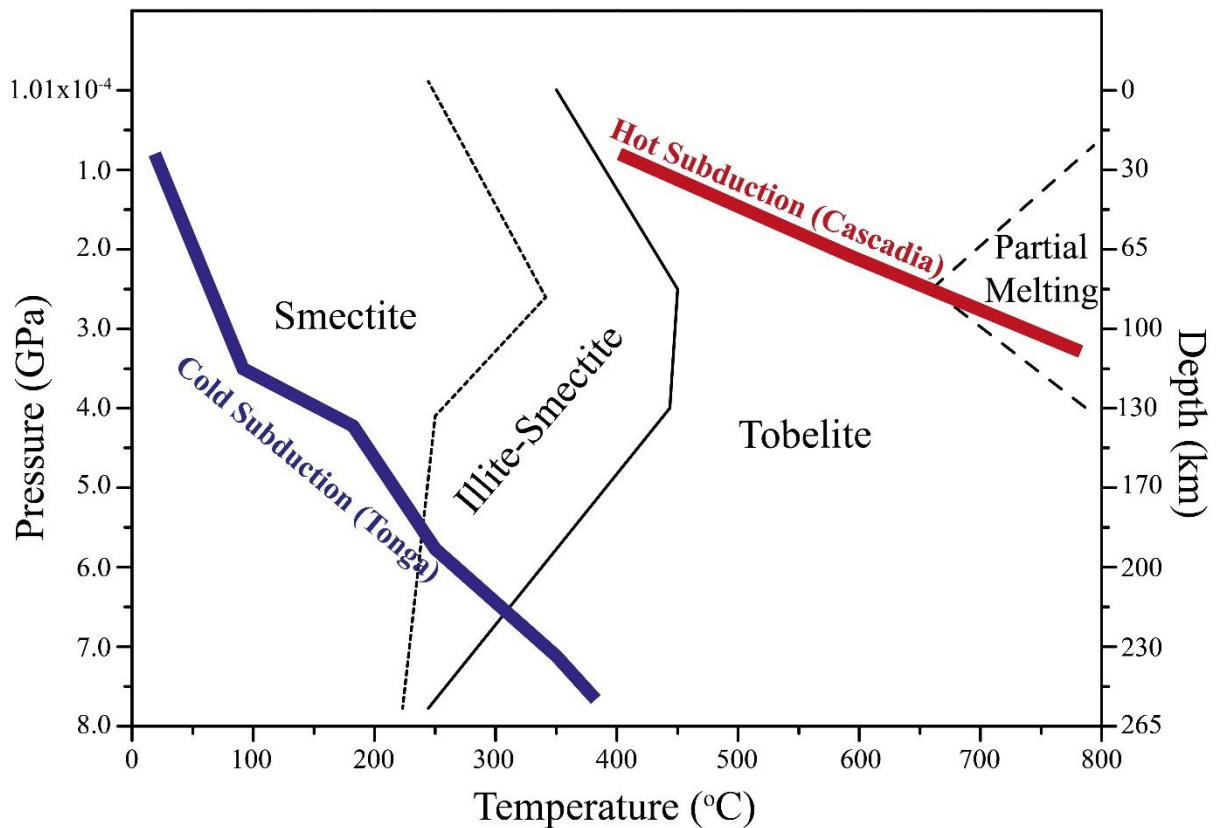
The inorganic mechanism (Brandes et al., 1998) consists in reduce nitrogen dissolved in ocean water in volcanic vents associated to mid-ocean ridges or hot-spots. Iron present in these fluids would act as a reducing agent and, as the fluid percolates the oceanic plate it can exchange ammonium with the sediment layer or even with clay minerals and other phyllosilicates (such as smectites, chlorite, and serpentine) in the altered basaltic crust (Quinteiro et al., 2016). This mechanism, although less efficient, played a major role as the only nitrogen incorporation mechanism when life was absent or not well spread in the oceans.

The ammonium-doped montmorillonite used in our HPHT experiments as starting material represents these pelagic/terrigenous sediments commonly found in oceanic trenches and that, due to the subduction process, are exposed to high-pressure high-temperature conditions.

### 4.3 Nitrogen in subduction zones

As verified from the data obtained in our experimental runs, nitrogen can be successfully and efficiently stored in clay minerals and micaceous phases in subduction zones. Although quantification of nitrogen was not yet possible, the presence of ammonium vibrational modes (specially the  $\sim 1455\text{ cm}^{-1}$  bending vibrational mode) indicates that it is present in amounts higher than  $\sim 1\text{ wt}\%$ .

In feasible terms this means that subduction zones can efficiently transport nitrogen (as ammonium) in the slab to deep portions of the upper mantle (until, at least, 270 km depth). But not all subduction settings have the thermal conditions to do so. Comparing our experimental data to the one obtained by Syracuse et al. (2010) (Fig. 13), we can observe that the subduction involved must be cold (Maruyama and Okamoto, 2007). In these P-T conditions, the effect of temperature is compensated by pressure, that increases drastically, forcing the stability of ammonium-bearing phases, such as tobelite and, in lesser extent, buddingtonite. This thermal setting can be observed in modern subductions such as in Tonga and the Marianas, in the Pacific (Syracuse et al., 2010).



**Figure 13.**  $\text{NH}_4$ -Smectite phase diagram with geothermal data from a cold subduction (Tonga) and hot subduction (Cascadia). Thermal data from Syracuse et al. (2010).

On the other hand, hot thermal settings induce partial melting in the first ~70 km of the subducting slab (Maruyama and Okamoto, 2007). We also observed that ammonium-bearing pelagic sediments undergo partial melting at 2.5 GPa (~70 km depth) and 700°C, conditions in accordance to those found in hot subduction systems, such as Cascadia and Costa Rica (Syracuse et al., 2010).

Efficient volatile recycling needs a certain thermal condition that exists in the present and, probably, during all the Phanerozoic. But in older times (Paleoproterozoic and Archean) Earth's thermal regime was considered to be quite different (Santosh et al., 2010), being hotter than today. This could imply that subductions (if present at that time) could not satisfactorily transport nitrogen and other volatiles to the mantle. However, as we will discuss ahead, new evidences of life in the Archean (Nutman et al., 2016) and Hadean (Bell et al., 2015) may change this view.

#### *4.4 Nitrogen in the mantle*

Several experimental studies have been performed to determine if nitrogen could be trapped in a mantle phase (Watenphul et al., 2010; Li et al., 2013; Li and Keppler, 2014). It is well known that nitrogen is present as a significant impurity in diamonds, but those new experimental studies have showed that clinopyroxene, one of the most abundant phases in the upper mantle, can efficiently trap significant amounts of nitrogen (Watenphul et al., 2010; Li et al., 2013); and orthopyroxenes and garnets can also contain quite significant amounts of nitrogen (Li et al., 2013). Nitrogen is such an important phase in the mantle that Johnson and Goldblatt (2015) concluded that the mantle can hold up to six times the total amount of nitrogen present in the atmosphere today. None of those experiments, however, worked in the mechanism on how nitrogen would come from Earth's surface into the mantle. Our work demonstrates such mechanism.

#### *4.5 Insights on the origin of terrestrial nitrogen*

Nitrogen and other volatiles on Earth were considered to have come in great amounts in comets and other volatile-rich bodies that collided with Earth during the Hadean Eon. But as shown by new data from comets such as the ones obtained from 67P/Churyumov-Gerasymenko by ESA's Rosetta Mission (Quirico et al., 2016) and other past missions (Russo et al., 2016), these ancient blocks of dust, ice and rock are not as nitrogen-enriched as previously thought.

Therefore, it will be quite unrealistic to suppose that all primordial volatile material in Earth's surface was delivered by these bodies during a late veneer event. Also, the isotopic compositions of some volatiles (nitrogen included) does not match a single source, such as comets or chondritic meteorites (Fletcher et al., 2014; Mandt et al., 2015), but is indeed a mixture of different sources (Marty, 2012).

This could mean that, during a more dynamic scenario of planetary formation in the Solar System, where volatile material from distant parts of the accretionary disk was brought to inner orbits by the movement of the jovian planets (Walsh et al., 2011), the initial and pristine constituents of Earth and other telluric planets were volatile-rich.

The constituents of Earth's atmosphere could be, in fact, part of its original composition and were released from an ancient mantellic reservoir during the first events of mantle partial melting and/or oxidation. This would explain, for example, diamond inclusions with low  $\delta^{15}\text{N}$  values, while diamonds with high  $\delta^{15}\text{N}$  could be addressed by recycling of biogenic nitrogen through a subduction zone. In any case, volatile and nitrogen recycling via subduction process is an important mechanism to maintain all these elements in the deep Earth, so that the mantle is an important volatile reservoir.

#### *4.6 Insights on the contribution of primitive tectonics and nitrogen to early life*

It is common sense that life developed in shallow oceans, probably as simple microbial organisms, such as stromatolites. For these organisms to flourish and prosper, certain conditions were needed, such as a stable warm climate, clear water, and abundance of nutrients. Nitrogen, as one of the most essential elements for life, must be present and speciated in a suitable form to be used by the organisms (ammonium, for instance).

New evidences for the existence of 3,700 Ma stromatolites in Greenland (Nutman et al., 2016), ~200 Ma earlier than the records from Pilbara Craton, Australia (Schopf and Kudryavtsev, 2014), show that a stable atmospheric-ocean system was present. The atmosphere at the time should be similar in terms of pressure and general composition (except for oxygen) to the present atmosphere. Also, planetary temperature could not be as extreme as some models suggest (Burke and Kidd, 1978; Jarvis and Campbell, 1983), and a tectonic setting responsible for recycling volatile elements could be well developed with modern day-like subductions and/or sagductions (Davies, 1998; Mueller et al., 2014).



Hadean organic carbon may set this atmosphere-ocean system stability in even earlier times (before ~4,100 Ma), suggesting a well-developed atmosphere and a life-bearing ocean in the Eohadean (Bell et al., 2015). Thus, the tectonic transition suggested by Mueller et al. (2014), from mainly plume tectonics to a modern-day-like subduction, may have occurred even earlier. These evidences also diminish the violence of the late impact events, otherwise life could not prosper in an environment under constant influence of direct impact of comets and meteorites (a dense, nitrogen-rich atmosphere could disintegrate great part of these impactant bodies).

## **Conclusions**

Our experimental studies under HPHT conditions show that nitrogen can effectively be transported by subduction zones to deep levels within the mantle. It all depends on the thermal setting of the subduction zone. If the oceanic plate in question is old and dense, it will develop a huge negative thermal anomaly in the mantle wedge and, in this way, transport nitrogen and other volatiles to lower portions of the mantle. If, on the other hand, the oceanic plate is young and less dense, it will not develop such a large thermal anomaly in the mantle wedge, and pelagic sediments will suffer partial melting at shallow depths (~70 km), releasing its volatile content. We also can assume that Earth during Eoarchean and Paleoproterozoic was not as hot as previously thought, due to the existence of early life evidence at 3,700 Ma and 4,100 Ma. This life would have needed a stable atmospheric-oceanic system, that could be developed in a colder planet, with well-established tectonic setting. And to stabilize atmospheric conditions for life to exist, an efficient subduction-like process is required to clean and to refertilize the surface with essential elements.

## **Acknowledgments**

The authors would like to thank the Physics Institute of UFRGS, specially Dr. Naira Maria Balzaretto and Mr. Otelo Machado, for the XRD and FTIR analyses, the UFRGS' Chemistry Institute for the CHNS/O analysis, and UFRGS' Geosciences Institute for the SE-MEV-EDS analyses. We also thank the Brazilian National Counsel of Technological and Scientific Development (CNPq) for funding the project.

## References

- 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 Sciences*, vol. 51, p. 2002-208.
- 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.
- 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.
- Burke, K.; Kidd, W.S.F. 1978. Were Archean continental geothermal gradients much steeper than those of today?. *Nature*, vol. 272, p. 240-241.
- Calarge, L.M.; Meunier, A.; Formoso, M.L.L. 2003. A bentonite bed in the Aceguá (RS, Brazil) and Melo (Uruguay) areas: A highly crystallized montmorillonite. *Journal of South American Earth Sciences*, vol. 16(2), p. 187-198.
- 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 pressure and high temperatures: Application for subduction zones. *Applied Clay Science*, vol. 102, p. 164-171.
- Cartigny, P.; Marty, B. 2013. Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere-crust-mantle connection. *Elements*, vol. 9(5), p. 359-366.
- Davies, G.F. 1998. Plates, plumes, mantle convection, and mantle evolution. *In*: Jackson, I. (ed.). *The Earth's mantle: Composition, structure, and evolution*. p. 228-258. Cambridge University Press, Cambridge.
- Ferrage, E.; Lanson, B.; Sakharov, B.A.; Drits, V.A. 2005. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, vol. 90, p. 1358-1374.

Fletcher, L.N.; Greathouse, T.K.; Orton, G.S.; Irwin, P.G.J.; Mousis, O.; Sinclair, J.A.; Giles, R.S. 2014. The origin of nitrogen on Jupiter and Saturn from the  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratio. *Icarus*, vol. 238, p. 170-190.

Harlov, D.E.; Andrut, M.; Pöter, B. 2001a. Characterisation of tobelite  $(\text{NH}_4)\text{Al}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  and  $\text{ND}_4$ -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.

Harlov, D.E.; Andrut, M.; Pöter, B. 2001b. Characterisation of buddingtonite  $(\text{NH}_4)[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  and  $\text{ND}_4$ -buddingtonite  $(\text{ND}_4)[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  using IR spectroscopy and Rietveld refinement of XRD spectra. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 28, p. 188-198.

Jarvis, G.T.; Campbell, I.H. 1983. Archean komatiites and geotherms: Solution to an apparent contradiction. *Geophysical Research Letters*, vol. 10(12), p. 1133-1136.

Johnson, B.; Goldblatt, C. 2015. The nitrogen budget of Earth. *Earth-Science Reviews*, vol. 148, p. 150-173.

Khvostantsev, L.G.; Slesarev, V.N. 2008. Large-volume high-pressure devices for physical investigations. *Physics-Uspekhi*, vol. 51(10), p. 1099-1104.

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.

Mandt, K.; Mousis, O.; Chassefière, E. 2015 Comparative planetology of the history of nitrogen isotopes in the atmospheres of Titan and Mars. *Icarus*, vol. 254, p. 259-261.

Marty, B. 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 313-314, p. 56-66.

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

Mikhail, S.; Verchovsky, A.B.; Howell, D.; Hutchison, M.T.; Southworth, R.; Thomson, A.R.; Warburton, P.; Jones, A.P.; Milledge, H.J. 2014. Constraining the internal variability of the stable isotopes of carbon and nitrogen within mantle diamonds. *Chemical Geology*, vol. 366, p. 14-23.

de Moor, J.M.; Fischer, T.P.; Sharp, Z.D.; Hilton, D.R.; Barry, P.H.; Mangasini, F.; Ramirez, C. 2013. Gas chemistry and nitrogen isotope compositions of cold mantle gases from Rungwe Volcanic Province, southern Tanzania. *Chemical Geology*, vol. 339, p. 30-42.

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, USA. *In: Dilek, Y.; Furnes, H. (eds.). Evolution of Archean crust and early life. Springer, Dordrecht, Modern Approaches in Solid Earth Sciences*, vol. 7, p. 23-54.

Nutman, A.P.; Bennett, V.C.; Friend, C.R.L.; Van Kranendonk, M.J.; Chivas, A.R. 2016. Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature*, vol. 537, p. 535-538.

Owen, T.; Biemann, K.; Rushneck, D.R.; Biller, J.E.; Howarth, D.W.; Lafleur, A.L. 1977. The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *Journal of Geophysical Research*, vol. 82(28), p. 4635-4639.

Petit, S.; Righi, D.; Madejová, J. 2006. Infrared spectroscopy of  $\text{NH}_4^+$ -bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge. *Applied Clay Science*, vol. 34, p. 22-30.

Quinteiro, R.V.S.; Conceição, R.V.; Cedeño, D.G.; de Souza, M.R.W.; Carniel, L.C. 2016. Mudanças estruturais da celadonita, sob altas pressões e temperaturas, sua influência na hidratação e re-enriquecimento de elementos incompatíveis em zonas de subducção. *Anais do 48º Congresso Brasileiro de Geologia, Porto Alegre, Brasil*.

Quirico, E.; Moroz, L.V.; Schmitt, B.; Arnold, G.; Faure, M.; Beck, P.; Bonal, L.; Ciarniello, M.; Capaccioni, F.; Filacchione, G.; Erard, S.; Leyrat, C.; Bockelée-Morvan, D.; Zinzi, A.; Palomba, E.; Drossart, P.; Tosi, P.; Capria, M.T.; De Sanctis, M.C.; Raponi, A.; Fonti, S.; Mancarella, F.; Orofino, V.; Barucci, A.; Blecka, M.I.; Carlson, R.; Despan, D.; Faure, A.; Fornasier, S.; Gudipati, M.S.; Longobardo, A.; Markus, K.; Mennella, V.; Merlin, F.; Piccioni, G.; Rousseau, B.; Taylor, F. 2016. Refractory and semi-volatile organics at the surface of comet

67P/Churyumov-Gerasimenko: Insights from VIRTIS/Rosetta imaging spectrometer. *Icarus*, vol. 272, p. 32-47.

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.

Russo, N.D.; Kawakita, H.; Vervack Jr, R.J.; Weaver, H.A. 2016. Emerging trends and a comet taxonomy based on the volatile chemistry measured in thirty comets with high-resolution infrared spectroscopy between 1997 and 2013. *Icarus*, vol. 278, p. 301-332.

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

Santosh, M.; Maruyama, S.; Komiya, T.; Yamamoto, S. 2010. Orogens in the evolving Earth: From surface continents to 'lost continents' at the core-mantle boundary. *In: Kusky, T.M.; Zhai, M-G.; Xiao, W. (eds.). The evolving continents: Understanding processes of continental growth. Geological Society, London, Special Publications, vol. 338, p. 77-116.*

Schopf, J.W.; Kudryavtsev, A.B. 2014. Biogenicity of Earth's earliest fossils. *In: Dilek, Y.; Furnes, H. (eds.). Evolution of Archean crust and early life. Springer, Dordrecht, Modern Approaches in Solid Earth Sciences, vol. 7, p. 333-349.*

Shinohara, H.; Ohminato, T.; Takeo, M.; Tsuji, H.; Kazahaya, R. 2015. Monitoring of volcanic gas composition at Asama volcano, Japan, during 2004-2014. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 303, p. 199-208.

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.

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.

Thomazo, C.; Papineau, D. 2013. Biogeochemical cycling of nitrogen on the early Earth. *Elements*, vol. 9(5), p. 345-351.

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.

Wolters, F.; Emmerich, K. 2007. Thermal reactions of smectites – Relation of dihydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochimica Acta*, vol. 462, p. 80-88.

## **CAPÍTULO III - CONCLUSÕES**

## CONCLUSÕES

A esmectita apresentou-se como uma excelente fase carregadora de nitrogênio para o manto terrestre. Sua alta capacidade de troca catiônica permite que uma grande variedade de cátions e complexos catiônicos (como o amônio) entrem em sua estrutura. Além dessa grande facilidade para trocas químicas, as transformações de fase sofridas pela esmectita em condições HPHT agem no sentido de prender o cátion interlamelar na estrutura do mineral.

Essas transformações de fase culminam, em pressões relativamente baixas (2.5 e 4.0 GPa) na formação da tobelita (mica de amônio). A tobelita, por sua vez, não tem grande capacidade de troca catiônica, o que faz com que o amônio estável dentro do mineral mesmo que as condições de Eh-pH do meio sejam modificadas. Além disso, em altas pressões (7.7 GPa) foi observada a formação de buddingtonita (um feldspato de amônio) que também pode participar no transporte de nitrogênio para o manto.

Porém é importante ressaltar que o transporte efetivo de nitrogênio e outros voláteis não ocorre em qualquer zona de subducção. É necessário que haja um gradiente térmico baixo o suficiente para os argilominerais não fundam parcialmente. Esse gradiente é encontrado em zonas de subducção frias, como a de Tonga ou NE do Japão. Nesses ambientes existe uma alta taxa de subducção, favorecida pela alta densidade da placa litosférica.

A alta eficiência na reciclagem de nitrogênio permite inferir que esse processo vem ocorrendo desde que a tectônica de placas foi estabelecida no planeta. Novos dados referentes à vida primitiva mostram que já existiam formas simples de bactérias há ~3.7 Ga e carbono orgânico a ~4.1 Ga. Para que esses organismos pudessem se proliferar era necessária a presença de um oceano e de um clima favorável, o que só é possível graças à presença de uma atmosfera pré-estabelecida.

Essa atmosfera, portanto, não poderia ter sido gerada por colisões de corpos enriquecidos em voláteis durante os estágios finais da acreção. Os elementos constituintes dessa atmosfera muito provavelmente estavam contidos em um grande reservatório mantélico, e começaram a ser exalados para a atmosfera no momento em que processos tectônicos alteraram as condições de oxirredução desse manto primitivo.

A partir desse momento provavelmente ocorre uma conexão direta entre os ciclos geoquímicos endógeno e exógeno, propiciado por essa tectônica primitiva (subducções, por



exemplo). Essa conexão se torna cada vez mais complexa e eficiente na medida em que os processos tectônicos evoluem para a formação das zonas de subducção. Os argilominerais desempenham um papel fundamental nessa conexão entre os sistemas atmosfera/oceano e manto, visto que sua estrutura aberta e alta capacidade de trocas iônicas permite que uma grande variedade de elementos seja incluída em sua estrutura.

## **CAPÍTULO IV – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O nitrogênio entrou no foco das pesquisas em Geociências na última década, e desde aí muitos aspectos da sua natureza geoquímica e cosmoquímica já foram compreendidos. Porém ainda se tem um árduo caminho pela frente no entendimento da participação desse elemento volátil tão importante para a vida nos ciclos endógenos profundos e nos estágios de evolução iniciais do Sistema Solar. Este trabalho vem tentar elucidar parte dessa grande questão, através de estudos experimentais em condições HPHT.

A maior dificuldade em relação a estudar o nitrogênio é sua quantificação. Por ser um elemento muito leve, sua análise por técnicas convencionais não é possível. Portanto, o próximo passo será o desenvolvimento de uma metodologia de análise de nitrogênio em Microsonda Eletrônica, através do Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da UFRGS.

Caso se prove possível analisar o nitrogênio (em baixas concentrações) através da Microsonda será possível, então, desenvolver metodologias de análise desse elemento para minerais mantélicos. Estudos experimentais demonstram que assembleias mantélicas possuem grande capacidade de armazenamento de nitrogênio, porém faltam análises de xenólitos mantélicos para corroborar as observações de laboratório.

No âmbito experimental, pretendemos continuar com os experimentos na prensa CT em temperaturas mais elevadas, afim de compreender o que acontece com o nitrogênio quando ocorre fusão parcial, determinando seu coeficiente de partição para assembleias minerais aluminosas, em diferentes condições de  $fO_2$ . Recentemente, o LAPMA adquiriu uma nova prensa, chamada *Multi-Anvil* (MA, bigornas múltiplas), que permite alcançar pressões de até ~30 GPa (equivalente a ~670 km de profundidade, o que condiz com as profundidades do final da zona de transição do manto e início do manto inferior). Estudos com nitrogênio nessas pressões são escassos e pretendemos avançar no sentido de entender o que acontece com o nitrogênio e outros elementos voláteis em profundidades maiores, onde as condições de  $fO_2$  são muito diferentes das encontradas no manto superior.

**CAPÍTULO V – RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE  
CONGRESSOS**

### Pelagic sediments as Nitrogen conveyors in subduction zones

DANIEL GRINGS CEDEÑO, ROMMULO VIEIRA CONCEIÇÃO, MÁRCIO R. WILBERT DE SOUZA, ROBERTO V. SCHMITZ QUINTEIRO AND LARISSA COLOMBO CARNIEL

Laboratory of Isotopic Geology, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil,  
daniel.gringscedeno@gmail.com

Nitrogen is the most abundant element in our planet's atmosphere and this high concentration cannot solely be explained by impacts of meteorites and comets during the Late Veneer. Nitrogen could have been stored in primary silicatic or metallic phases during the first periods of planetary accretion. If this is true, the atmospheric content of nitrogen is mostly from mantelic origin. Insights from experimental studies suggest a large reservoir in the deep mantle. Current tectonic dynamics may contribute to this recycling of atmospheric nitrogen. We performed high pressure and temperature experiments on aluminium smectites doped with ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Our experimental studies show that clay minerals could act as nitrogen conveyors in subduction zones, depending on the thermal setting of the subduction. Phase transitions observed by XRD in our samples reveal the general tendency to imprison NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in the pseudo-dodecahedral interlayer site. If the thermal setting in the subduction zone is cold enough (such as the one observed in Valparaíso) smectite can efficiently transport ammonium up to ~5 GPa.

### PLANEX: A new platform for “in-situ” high temperature and high pressure analysis and measurements

R. CHAMPALLIER<sup>1</sup>, P.-A. BERTRAND<sup>2</sup>, I. CHIBOUB<sup>3</sup>, A. EBRAHIMIYEKTA<sup>1</sup>, P. JACQUET<sup>4</sup>, J. PRÉCIGOUT<sup>1</sup>, Q. THIBAUT<sup>1</sup>, D. BELLENOUE<sup>1</sup>, A. CANIZARÈS<sup>5</sup>, E. LAHERAT<sup>2</sup>, E. LE MOING<sup>1</sup>, R. PLANCKAERT<sup>1</sup>, A. PRAT<sup>2</sup>, C. ROBERT<sup>3</sup>, F. SAVOIE<sup>1</sup>, J. ANDUJAR<sup>1</sup>, C. BESSADA<sup>5</sup>, M. CASSIR<sup>6</sup>, V. CATOIRE<sup>4</sup>, P. ECHEGUT<sup>5</sup>, C. GUMBAUD<sup>4</sup>, J.-L. HAZEMANN<sup>2</sup>, M. PICHAVANT<sup>1</sup>, J.-M. POUVESLE<sup>3</sup>, E. ROBERT<sup>3</sup>, P. SIMON<sup>5</sup>, D. TESTEMALE<sup>2</sup> AND B. SCAILLET<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ISTO, University of Orléans – CNRS – BRGM, Orléans.

<sup>2</sup> Institut Néel, CNRS – University J. Fourier, Grenoble, F.

<sup>3</sup> GREMI, University of Orléans – CNRS, Orléans, F.

<sup>4</sup> LPC2E, CNRS – University of Orléans, Orléans, F.

<sup>5</sup> CEMHTI, CNRS, Orléans, F.

<sup>6</sup> IRCP, CNRS – Chimie Paris Tech, Paris, F.

PLANEX aims at developing a HP-HT experimental and analytical platform allowing to perform (1) in situ chemical, structural analyses on liquids and (2) simulation of fluid transfer processes in geomaterials. To reach this goal it gathers the expertises of 8 laboratories: ISTO (experimentation at HP-HT), CEMHTI (HT in-situ spectroscopies), LPC2E (gas spectroscopy), GREMI (X-ray source), Néel Institute (HT-HP in situ spectroscopies), CRPG (ion probe), BRGM (simulations of fluid transfers) and IRCP (molten salts and fuel cells).

The scientific goals are: (1) a better understanding of the processes of fluid transfer or storage in the Earth's crust, (2) a better quantification of geothermal processes, (3) the development of improved thermodynamic models of silicate liquids and molten salts rich in volatile elements, (4) a better comprehension of nucleation/crystallisation processes in geological or industrial fluids, (5) the determination of fractionation factors in volatile rich systems with coexisting molten/gas/fluid phases.

To reach these goals 4 new “in-situ” HT-HP apparatus are developed: (1) a fluid transfer rig equipped with 4 volumetric pumps, (2) an Internally Heated Pressure Vessel (IHPV) allowing in-situ Infra-Red and Raman analysis, (3) an IHPV allowing in-situ X-ray laboratory studies, (4) an extraction and analysis line for HT-HP magmatic gases and (5) a new Griggs apparatus.

Resumo publicado nos anais do 15<sup>th</sup> *International Conference on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, ocorrido em Zurique (Suíça) entre 05 e 08 de junho de 2016. Disponível em EMPG XV Abstract Volume, p. 14.

## A RECICLAGEM DE NITROGÊNIO EM ZONAS DE SUBDUÇÃO SOB A ÓPTICA DA PETROLOGIA EXPERIMENTAL

*Cedeño, D.G.<sup>1,\*</sup>; Conceição, R.V.<sup>1</sup>; de Souza, M.R.W.<sup>1</sup>; Quinteiro, R.V.S.<sup>1</sup>; Carniel, L.C.<sup>1</sup>;*

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; \*Autor correspondente: daniel.gringscedeno@gmail.com

**RESUMO:** O nitrogênio é um dos elementos fundamentais para a construção dos organismos vivos e, na Terra, encontra-se em grande quantidade na atmosfera. Essa concentração anômala em relação aos demais planetas interiores com atmosfera (Vênus e Marte) se deve, provavelmente, à dinâmica da tectônica de placas. Eventos vulcânicos seriam responsáveis por liberar o nitrogênio de reservatórios mantélicos na atmosfera, enquanto zonas de subducção reabasteceriam tais reservatórios. Para que isso seja possível, uma fase mineral presente na superfície terrestre deve ser responsável por armazenar o nitrogênio e ainda ser capaz de resistir condições de altas pressões e temperaturas encontradas em zonas de subducção, fixando o nitrogênio em sua estrutura. A esmectita é uma excelente candidata, pois é um mineral abundante no assoalho oceânico e, nas condições corretas de Eh-pH (ambiente redutor e ácido), é capaz de incorporar amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) em sua estrutura. O amônio ocupa a posição interfoliar nas esmectitas, o mesmo sítio cristalográfico do  $\text{K}^+$  ou do  $\text{Ca}^{+2}$ . O  $\text{NH}_4^+$  foi introduzido na estrutura de esmectitas naturais através de banhos consecutivos em acetato de amônio. Para simular o ambiente de altas pressão e temperatura encontrado em zonas de subducção foi utilizada uma prensa hidráulica de 1000 tonf com câmaras de perfil toroidal. Os experimentos, com duração de 8 horas, foram realizados em pressões de até 7.7 GPa (equivalente a aproximadamente 280 km de profundidade) e temperaturas de até 700°C. Para analisar os resultados dos experimentos, utilizou-se DRX e FTIR. Verificou-se através da DRX que em pressão ambiente e a 4.0 GPa a estrutura da esmectita se modifica para uma estrutura de interestratificado ilita-esmectita (IS) a ~250°C. A 2.5 GPa a mesma transição ocorre a ~350°C. A transição mais importante verificada nos experimentos ocorre a ~350°C a pressão ambiente e a ~450°C a 2.5 e 4.0 GPa e consiste na transformação da estrutura de argilomineral para estrutura de mica. A fase micácea produzida foi identificada como tobelita, um análogo de amônio da muscovita. A 2.5 GPa e 700°C foi observado, também por DRX, que houve fusão da amostra. Nos experimentos a 7.7 GPa observa-se que a esmectita transiciona para a fase micácea a ~400°C, sem passar pelo estágio IS. Os dados obtidos por FTIR mostram que o amônio se encontra presente em todas as condições analisadas, mostrando a eficiência do material em reter esse composto. Os resultados obtidos até o momento mostram que a esmectita é uma fase viável para transportar o nitrogênio para regiões profundas do planeta, desde que a zona de subducção não seja excessivamente quente. No caso de uma zona de subducção quente (tipo Cascadia) o gradiente térmico é tal que a fusão parcial do material ocorre em pressões baixas (<2.5 GPa), resultando na perda de amônio para fluidos magmáticos em níveis rasos da subducção (~80 km de profundidade). No caso de zonas de subducção frias (tipo Valparaíso) o incremento da pressão é tal que as transformações de fase ocorrem até que o material se torne uma mica a ~130 km de profundidade (4.0 GPa).

**PALAVRAS-CHAVE:** Nitrogênio; Zona de Subducção; Petrologia Experimental

Resumo publicado nos anais do 48º Congresso Brasileiro de Geologia, ocorrido em Porto Alegre (Brasil) entre 09 e 13 de outubro de 2016. Disponível em <<http://sbgeo.org.br/>>. Acesso em 16/12/2016.

## **CAPÍTULO VI – ANEXOS**

**ANEXO I – PARECERES DA BANCA EXAMINADORA****PARECERES DA BANCA (Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carla Cristine Porcher)**



**PARACERES DA BANCA (Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer)**

**PARECERES DA BANCA (Dr. Narcizo Marques de Souza Neto)**

## ANEXO II – HISTÓRICO ESCOLAR COMPLETO

1/6/2017

<https://www1.ufrgs.br/Posgraduacao/InformacoesAluno/ImpressaoHistoricoEscolar.php>

## Informações Acadêmicas do Aluno

## Histórico Escolar

Emissão: 06/01/2017 às 05:46

Período Letivo	Atividade de Ensino	Atividades de Ensino			Nome Professor	Situação	Orgão
		Turma	Créditos	Conceito			
2016/2	MAGMATISMO: FONTES E PROCESSOS	A	4	-	• EDINEI KOESTER	Matriculado	Programa de Pós-Graduação em Geociências
2016/2	Trajatórias de P-T-t em cinturões orogênicos	A	4	-	• CARLA CRISTINE PORCHER	Matriculado	Programa de Pós-Graduação em Geociências
2016/1	Ambientes glaciais modernos	A	5	B	• JEFFERSON CARDIA SIMOES	Aprovado	Programa de Pós-Graduação em Geociências
2016/1	GEOLOGIA DOS ARGILOMINERAIS	A	5	A	• MARCIA ELISA BOSCATO GOMES	Aprovado	Programa de Pós-Graduação em Geociências
2016/1	Geoquímica das rochas graníticas	A	5	A	• -	Aprovado	Programa de Pós-Graduação em Geociências
2016/1	Propriedades dos Materiais I	Y	2	A	• NAIRA MARIA BALZARETTI	Aprovado	Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais
2016/1	Téc. anal. de espec. de massa e geoq. iso. aplic. a evol. manto-crosta	A	5	A	• ROMMULO VIEIRA CONCEIÇÃO	Aprovado	Programa de Pós-Graduação em Geociências

<https://www1.ufrgs.br/Posgraduacao/InformacoesAluno/ImpressaoHistoricoEscolar.php>

1/1

Observação: O Histórico Escolar não se encontra completo, pois duas das disciplinas não haviam sido finalizadas até a data da entrega desta Dissertação, devido as ocupações que ocorreram no Instituto de Geociências em novembro e dezembro de 2016.