

**ÓXIDOS DE FERRO HIDRATADOS NO MANTO SUPER PROFUNDO E SUAS
IMPLICAÇÕES NA DINÂMICA TERRESTRE**

Hydrous iron oxides in super-deep mantle and their implications for Earth's dynamics

Dissertação de Mestrado

Carolina Michelin Camarda

*O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.*

**Brasília, DF, Brasil
2023**

**ÓXIDOS DE FERRO HIDRATADOS NO MANTO SUPER PROFUNDO E SUAS
IMPLICAÇÕES NA DINÂMICA TERRESTRE**

Hydrous iron oxides in super-deep mantle and their implications for Earth's dynamics

Carolina Michelon Camarda

Dissertação de Mestrado N° 518

Orientador: Prof. Dr. Tiago Luís Reis Jalowitzki

Instituto de Geociências (IG)

Universidade de Brasília (UnB)

Co-orientador: Dr. Hélio Cesar Nogueira Tolentino

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM)

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Brasília, DF, Brasil
2023

**ÓXIDOS DE FERRO HIDRATADOS NO MANTO SUPER PROFUNDO E SUAS
IMPLICAÇÕES NA DINÂMICA TERRESTRE**

Hydrous iron oxides in super-deep mantle and their implications for Earth's dynamics

Carolina Michelin Camarda

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia – Instituto de Geociências – IG da Universidade de Brasília – UnB como requisito parcial obrigatório para a obtenção do título de Mestre em Geologia.

Área de concentração: Geoquímica

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Tiago Jalowitzki (Orientador)

Prof. Dr. Wolf Uwe Reimold (IG/UnB)

Prof. Dra. Adriana Alves (IG/USP)

Brasília, DF, Brasil
2023

MC173? Michelon Camarda, Carolina
ÓXIDOS DE FERRO HIDRATADOS NO MANTO SUPER PROFUNDO E SUAS
IMPLICAÇÕES NA DINÂMICA TERRESTRE / Carolina Michelon
Camarda; orientador Tiago Jalowitzki; co-orientador Helio
Tolentino. -- Brasília, 2023.
119 p.

Dissertação(Doutorado em Administração) -- Universidade
de Brasília, 2023.

1. Diamante super profundo. 2. óxi-hidróxidos de ferro.
3. manto terrestre. 4. análises em sincrotron. I.
Jalowitzki, Tiago, orient. II. Tolentino, Helio, co-orient.
III. Título.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização deste trabalho e para a conclusão bem-sucedida desta jornada.

A Fernanda Gervasoni, minha orientadora e amiga, que nunca me deixou desamparada e esteve sempre presente desde a época em que fui sua monitora de cristalografia na graduação. Fer, sem você eu obviamente não teria chegado até aqui, você foi e ainda é uma das pessoas mais importantes na minha trajetória, é a pessoa que nunca parou de me incentivar e nunca me deixou desistir da pesquisa, além de ser uma referência para mim. Obrigada por existir e por trilhar este caminho duro, mas muito bonito ao meu lado.

Ao Tiago Jalowitzki, meu orientador, que me aceitou de braços abertos, transmitindo todo seu conhecimento e dedicando seu valioso tempo para a minha evolução acadêmica.

Ao meu co-orientador Hélio Tolentino, que abriu as portas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, para que eu pudesse crescer e me desenvolver como pesquisadora, não medindo esforços para me ensinar e orientar pelos melhores caminhos, estando sempre presente e me acompanhando em todos os meus experimentos, promovendo cada vez mais a minha independência científica, e ainda aceitando o desafio de trabalhar com a geociências.

A todo Grupo CARNAÚBA, Anna Paula Sotero, Antônio Neto, Carlos Pérez, Douglas Galante, Itamar Neckel, Leonardo Kofukuda, Maria Gabriella Guaita e Rodrigo Szostak, que me deram todo o suporte durante todo o meu período dentro do Grupo. Gostaria de fazer um agradecimento especial a Francisco Mateus Cirilo da Silva (vulgo Chico), que desde o primeiro dia em que ingressei no laboratório esteve ao meu lado, me ajudando, me ensinando, me dando aulas de física e de síncrotron, virando noites junto comigo em

prol das melhores medidas, meu muito obrigada por esta jornada juntos, tenho certeza de que nossos caminhos vão se cruzar novamente.

Deixo aqui também meus sinceros agradecimentos às amigadas que fiz no CNPEM e às pessoas que me ajudaram no desenvolvimento do meu trabalho de forma direta e indireta, Cilene Medeiro, Aluizio Salvador, Nathaly Archilha, Paola Ferraz, Igor Torquato, Santiago Figueiroa, Carolina Torres, Arthur Assis, Dean Hesterberg, muito obrigada a todos, sem vocês certamente este trabalho não teria sido tão incrível.

Aos meus amigos de geologia pela amizade, colaboração e momentos compartilhados ao longo desses anos, em especial Verônica Rodrigues, Júlia Saijo, João Pedro Silveira, Isabela Euzébio, Débora Maia, Juca Vasconcelos, Lucas Bragança, Daniel Grings e Rodrigo Rodrigues.

Aos meus irmãos, Bruna e Diego e a todos meus familiares que torceram, vibraram e choraram junto comigo durante toda a minha jornada. Ao Cauã, meu companheiro, amigo e marido, pelo suporte incansável, compreensão e paciência durante os desafios desta caminhada.

Por último e mais importante e valioso dos agradecimentos, aos meus pais, Veridiana e Sérgio, pelo amor incondicional, apoio constante e por serem minha força e fonte de inspiração diária.

A todos, meu profundo agradecimento. Esta conquista é fruto do apoio de pessoas incríveis que estiveram ao meu lado. Muito obrigada!

RESUMO

Minerais hidratados presentes na litosfera oceânica são conhecidos como os principais agentes responsáveis pelo transporte de água para o manto terrestre através das zonas de subducção. No manto superior, a água pode ser armazenada na estrutura cristalina de minerais como anfibólio e mica, ou em minerais nominalmente anidros, como olivina e piroxênios. Ainda, a zona de transição do manto tem sido reconhecida como um potencial reservatório de água do manto mais profundo, como sugerido pelo achado de duas ringwooditas naturais e hidratadas encontradas como inclusões em diamantes super profundos. Por outro lado, o manto inferior sempre foi considerado uma parte anidra do manto terrestre devido a sua mineralogia não ter capacidade de agregar OH nas estruturas cristalinas. Os minerais hidratados no manto inferior, conhecidos como silicatos de magnésio hidratados densos (*dense hydrous magnesium silicates*), conseguem agregar apenas uma pequena proporção de OH em suas estruturas cristalinas além de serem fases pouco abundantes. Estudos experimentais recentes mostraram que fases de oxihidróxido de ferro podem se manter estáveis em condições de pressão e temperatura do manto inferior, o que implica que a água pode ser transportada e armazenada no interior da Terra por polimorfos de goethita (α -FeOOH). Estes estudos sugerem que α -FeOOH, comumente presente nas placas oceânicas subductadas, decompõem-se parcialmente em óxidos de ferro do tipo Fe_2O_3 e Fe_3O_4 a pressões de $\sim 35 - 76$ GPa ($\sim 1.155 - 2.500$ km) e temperaturas de $876,85 - 2476,85$ °C, liberando assim H_2O e O_2 no manto inferior. De forma notável, através de investigações em inclusões minerais de um diamante super profundo de Juína, Mato Grosso - Brasil, encontrou-se a primeira ocorrência natural documentada de ϵ -FeOOH estável no manto inferior. Os resultados são baseados em diversos dados inovadores obtidos em três linhas de luz da nova fonte de radiação síncrotron de 4ª geração - Sirius no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Brasil, tais como μ -Tomografia (linha de luz MOGNO), fluorescência de raios-X (linha de luz CARNAÚBA), nano-tomografia (linha de luz CARNAÚBA), XANES (linha de luz CARNAÚBA), e micro difração de raios-X (linha de luz EMA). Os dados de difração de raios-X e XANES sugerem que essa fase foi aprisionada pelo diamante durante o processo de transição de fases, apresentando uma goethita natural (ϵ -FeOOH) decompondo-se para hematita de alta pressão (Fe_2O_3) possivelmente hidratada, e magnetita (Fe_3O_4). Através da estrutura cristalina da hematita, foi possível identificar que esta transição de fase ocorre a uma pressão de 56 GPa, que condiz a ~ 1.850 km de profundidade no manto inferior. Com a transição, se tem também a liberação de H_2O e O_2 para o manto profundo. Portanto, essa descoberta fornece informações valiosas sobre o ciclo da água no interior da Terra, sugerindo que o manto inferior contém mais água do que se acreditava, e que deve apresentar heterogeneidades composicionais formadas pelas reações de oxirredução geradas pela liberação de H_2O e O_2 em um ambiente majoritariamente redutor.

Palavras-chave: Diamante super profundo, Óxi-hidróxidos de Ferro, Manto Terrestre, Análises em Síncrotron.

ABSTRACT

Hydrated minerals present in the oceanic lithosphere are regarded as the main agents responsible for the transport of water into the Earth's mantle along subduction zones. In the upper mantle, water can be stored in the crystalline structure of minerals such as amphibole and mica, or in nominally anhydrous minerals such as olivine and pyroxenes. Additionally, the mantle transition zone has been recognized as a potential reservoir of water. Experimental studies have demonstrated that high-pressure polymorphs of olivine that mark this zone, wadsleyite and ringwoodite, have significant OH storage capacity, which has also been confirmed in two naturally hydrated ringwoodites found as inclusions in super-deep diamonds. On the other hand, the lower mantle has always been considered anhydrous due to its main mineralogy that has low storage capacity of OH. Hydrated minerals in the lower mantle, known as dense hydrous magnesium silicates, can only incorporate a small proportion of OH into their crystal structures and are relatively rare phases. Recent experimental studies have shown that iron oxyhydroxide phases can remain stable under lower mantle conditions, implying that water can be transported and stored inside the Earth by goethite polymorphs (α -FeOOH). These studies suggest that α -FeOOH, commonly present in subducted oceanic plates, partially decomposes into Fe_2O_3 and Fe_3O_4 at pressures of ~ 35 - 76 GPa ($\sim 1,155$ - 2,500 km) and temperatures of 876,85-2476,85 °C, thus releasing H_2O and O_2 into the lower mantle. Notably, through investigations on inclusions in a super-deep diamond from Juína, Mato Grosso - Brazil, the first documented natural occurrence of stable ϵ -FeOOH in the lower mantle was found. The results are based on novel data obtained from three beamlines of the new 4th generation synchrotron radiation source - Sirius at the Brazilian National Synchrotron Light Laboratory (LNLS), which includes μ -tomography (MOGNO beamline), X-ray fluorescence (CARNAÚBA beamline), nano-tomography (CARNAÚBA beamline), XANES (CARNAÚBA beamline), and micro-X-ray diffraction (EMA beamline). X-ray diffraction and XANES data suggest that this phase was imprisoned by the diamond during the process of phase transition, with natural goethite (ϵ -FeOOH) decomposing into possibly hydrated high-pressure hematite (Fe_2O_3) and magnetite (Fe_3O_4). Through the crystalline structure of hematite, it was possible to identify that this phase transition occurs at a pressure of 56 GPa, corresponding to $\sim 1,850$ km depth in the lower mantle. With the transition, there is also the release of H_2O and O_2 into the deep mantle. Therefore, this discovery provides valuable information about the water cycle inside the Earth, suggesting that the lower mantle contains more water than previously believed and may exhibit compositional heterogeneities formed by redox reactions generated by the release of H_2O and O_2 in a predominantly reducing environment.

Keywords: Super-deep Diamonds, Iron oxy-hydroxy phases, Earth's mantle, Synchrotron-based analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Mapa das províncias do Cráton Amazônico de acordo com o Serviço Geológico do Brasil (Adaptado de Santos., 2003). A região de Juína é demarcada pelo retângulo vermelho.....	7
Figura 3.1 Mapa de distribuição por tipos de diamantes no mundo. 1- Diavik, Ekati, Snap Lake, Jericho, Gahcho Kue, DO-27. 2- Juína/São Luiz. 3- Kankan, Orapa/Damtshaa, Lhetlakane, Jwaneng, Finsch. Murowa, Venetia, The Oaks, Marsfontein, Premier, Dokolwayo, Roberts Victor, Letseng-laTerae, Jagersfontein, Koffiefontein, Monastery, Kimberley (Bultfontein, Kimberley, DeBeers, Dutoitspan, Kamfersdam, Wesselton). 4- Springfield Basin, Eurelia/Orroro, Echunga (retirado e adaptado de Shirey et al., 2014).	16
Figura 3.2. (a) Frequência de diamantes formados em diferentes intervalos de pressão (Harte, 2010; Pearson et al., 2014), revelando uma lacuna entre 18 e 22 GPa (475–607 km). (b) Ilustração esquemática da produção de diamantes através da reação metal-carbonato na interface placa-manto. Os diamantes são produzidos a partir da reação entre carbonatos da placa subductada (pontos amarelos) e ferro metálico. Com a reposição contínua de carbonato da placa subductada, a produção de diamantes em um determinado período é muito maior em profundidades superiores à 450 km, onde a taxa de reação é maior. À medida que os carbonatos não reagidos se acumulam no local de estagnação da placa perto da base da zona de transição, a produção de diamantes aumenta novamente. Supõe-se que todos os diamantes sejam amostrados aleatoriamente por plumas, portanto, sua ocorrência na superfície da Terra em (a) reflete sua produção no manto profundo (retirado de Zhu et al., 2019).....	17
Figura 3.3 Bloco diagrama mostrando a relação básica entre Cráton, manto litosférico e regiões de estabilidade do diamante. Do lado esquerdo é mostrada a assembleia mineral esperada para rochas com composições peridotíticas ou ultramáficas, enquanto do lado direito estão indicadas as rochas com composição eclogítica ou basáltica. G: grafite; D: diamante; LAB: limite litosfera/astenosfera; Ol: olivina; Maj: majorita; Wds: wadsleyita; Rgw: ringwoodita; CaTiPv: Ca-pervoskita; CaPv: CaSi-perovskita; Sti: stishovita; Cpx: clinopiroxênio; MPv: MgSi-perovskita; FePer: ferropericlásio (retirado de Shirey et al., 2013).	19
Figura 3.4 Diagrama de distribuição dos minerais e suas transições de fase no manto terrestre. FP: ferropericlásio; Grt: granada; Cpx: clinopiroxênio; Opx: ortopiroxênio; Mg-perovskite: MgSi-perovskite; Ca-Pvk: CaSi-perovskite (retirado de Stachel et al., 2005).	22
Figura 4.1. Esquema mostrando a construção padrão de um laboratório de luz síncrotron, onde o início da produção da radiação começa no Acelerador Linear (LINAC), os elétrons vão ser acelerados no Booster Ring (acelerador injetor) e então injetados ao acelerador principal onde ficam armazenados (storage ring). Através dos dispositivos de inserção (insertion device) e ímãs (bending magnetics), os elétrons são desviados para as cabanas experimentais (experimental hutch) das linhas de luz (beamlines) (retirado de Willmont, 2019).....	25
Figura 4.2. Vista esquemática de um anel de armazenamento onde alguns elementos principais como ímãs (bending magnets), ímãs de focalização e desfocalização (quadrupoles), dispositivos de inserção (undulator, wigglers) e a cavidade de RF (radiofrequência) são mostrados. O detalhe mostra uma fotografia de um ímã	

indicando a trajetória dos elétrons (em azul) e da radiação síncrotron (em vermelho) (retirado de Mobilio et al., 2015).	27
Figura 4.3. Componentes típicos encontrados em uma linha de luz síncrotron de raios X. BPM = monitor de posição do feixe. Ao instalar dois ou mais BPMs, é possível determinar a altura do feixe e o ângulo de inclinação. BSB = bloqueador de Bremsstrahlung. A natureza precisa de cada componente pode variar significativamente de uma linha de luz para outra, e nem todos os componentes mostrados aqui são necessariamente usados (retirado de Willmont, 2019).	28
Figura 4.4. A lei de Bragg descreve a interferência entre raios espalhados elasticamente em planos atômicos sucessivos, separados uns dos outros por uma distância d . Quando a diferença do caminho óptico (em vermelho) entre os raios adjacentes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda do rai-o-X, a interferência é construtiva e um pico de difração aparece nesse ângulo. O vetor de espalhamento (Q) é a diferença vetorial entre o vetor de onda k_{in} e o k_{out} e igual a $2\pi/\lambda$ (retirado de Willmont, 2019).	29
Figura 4.5. Esquema de diferentes tipos de amostras cristalinas e seus padrões de difração (retirado de Willmont, 2019).	30
Figura 4.6. Representação do átomo e distribuição eletrônica nas principais camadas, mostrando a emissão da fluorescência quando um elétron sai de uma camada mais energética para uma menos energética, buscando o seu estado fundamental (retirado de bruker.com).	32
Figura 4.7. Modelo de espectro XAS na borda K do Cu ($E = 8979$ eV), diferenciado a região de pré-pico (pre-edge), XANES e EXAFS (retirado de Alp et al., 1990).	34
Figura 4.8. Desenho esquemático mostrando o princípio da microtomografia computadorizada de raios-X. Um feixe paralelo de raios-X passa por uma amostra e o sinal transmitido é detectado por um cintilador, que é ampliado usando uma lente objetiva de microscópio em uma matriz CCD. A resposta de cada linha de pixels (tamanho Δ) como função do ângulo de rotação da amostra, os chamados 'sinogramas', são inseridos em um computador, a partir do qual são gerados tomogramas bidimensionais. Finalmente, a reconstrução tridimensional é criada a partir da pilha de tomogramas 2D (retirado de Willmont, 2019)..	38
Figura 4.9 Vista panorâmica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron- Sirius. (fonte: Inls.cnpem.br)	39
Figura 4.10. Panorama da Linha de Luz Mogno. (A) Cabana experimental, (B) set-up experimental mostrando a automatização para troca de amostra, (C) zoom do set-up experimental evidenciando o detector e o porta amostra (sample holder) (fotos tiradas por Camarda, C.M).	41
Figura 4.11. Set-up experimental da linha de luz EMA, com destaque para o porta-amostra contendo o diamante J1 (~3 mm) (fotos tiradas por Camarda, C.M).	42
Figura 4.12. (A) visão geral das cabanas ópticas A e B da linha de luz Carnaúba, (B) set-up experimental da linha de luz com os principais componentes, microscópio, janela de berilo (por onde passa o feixe), sistema cryojet (para amostras que precisam ser trabalhadas em condições criogênicas), Vortex 1 e 2 (detectores de fluorescência), fotodiodo (detector de transmissão) e porta amostras com um zoom mostrando o diamante J1 (~3 mm). (fotos tiradas por Camarda, C.M)	44
Figura 5.1. Inclusão de oxi-hidróxido de ferro com a delimitação da área para melhor entendimento do dado. A inclusão possui aproximadamente 35 μm	50
Figura 6.1. General views of the super-deep diamond J1 and its inclusions. (A) Optical microscopy image; (B) micro-X-ray Computed Tomography (μ -CT) with a large field of view; (C) Zoom in of the region of	

interest; and (D) X-ray Transmission Microscopy (STXM) image of the selected Fe oxyhydroxide inclusion. Note: The false colors applied to (B) and (C) were used to separate inclusions from the diamond matrix..... 59

Figura 6.2. Nano-X-ray Fluorescence (n-XRF). (A) n-XRF spectrum with the identified main element emission lines; elements such as Ar, Ca, and Mn are from the surroundings and do not belong to the mineral composition (B) 2D n-XRF map formed by the integrated spectra corresponding to the different elements Fe, Ni, Cr, Ti, and V; (C) nanotomography with fluorescence contrast (n-XFT), segmented in three levels, emphasizing higher and lower amounts of Fe and the channels filled with diamond matrix..... 60

Figura 6.3. X-ray diffraction patterns with 29 mapped point. (A) All patterns are plot together and is possible to see the phase indexation of high-pressure goethite (ϵ -FeOOH) transitioning to high-pressure hematite (Fe_2O_3) and magnetite (Fe_3O_4). The patterns exhibit an oscilation of intensity, visible at the goethite peaks. (B) Extracting the lattice parameters from our putative hematite data in the hexagonal structure (R-3c) and comparing them to Rozenberg et al., 2002 (15) data. The vertical bar (gray) indicates the pressure range corresponding to the a and c parameters found for our diffraction data. (C) Points 5 and 18 are highlighted in the XRD image as they represent the locations where there is a higher concentration of goethite and hematite, respectively. Furthermore, point 5 pattern has a nanocrystalline powder like, while point 18 is textured microcrystalline sample. Symbols of G, H, and M represent the diffraction indices assigned for goethite, hematite, and magnetite, and * is a non-identified peak. Traces below the diffractogram correspond to red = goethite at 0 GPa (ICSD- 239321); blue = hematite at 55.4 GPa (15); green and purple = 34.5 GPa and 56.6 GPa (12). 61

Figura 6.4. XANES spectroscopy results. (A) XANES at the Fe K-edge and the normalized pre-edge show a non-homogenous spectral shape, with a shift at the rise of the edge ($\sim 7120\text{eV}$) and pre-edge variation intensities. The color bar indicates the 18 points that were mapped, according to the transmission image at the left corner. (B) XANES at the Ni K-edge exhibits the same padron in all mapped points, as shown in the transmission image at the left corner, totalizing 16 points..... 62

Figura 6.5. Cold subducted slab with FeOOH transitioning to high-pressure Fe oxides at the deep lower mantle. α -FeOOH (goethite) present at the cold oceanic lithosphere in a subduction zone. At ~ 230 km (~ 7 GPa), α -FeOOH (ICSD-239321) transforms to ϵ -FeOOH (34), that remains stable until deep lower mantle. In (1) ϵ -FeOOH starts its decomposition forming Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and releasing $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ to the mantle. (2) The cold slab continues to descend and ϵ -FeOOH remains stable at $\sim 1,850$ km. At this stage, the transition of ϵ -FeOOH to Fe_2O_3 and Fe_3O_4 is not complete, forming the complex phase of Fe oxyhydroxide, when (3) diamond crystallization traps the mineral in its structure. (4) This diamond may reach the Earth's transition zone by mantle plumes. The structure of the complex Fe oxyhydroxide of this studied was proposed based on our finidngs and the structures of ϵ -FeOOH and Fe_2O_3 63

Figure 6.6. Raman spectroscopy of ferropericlas inclusion, found in the J1 sample, compared with Smith et al. raman references (unpublished sample but in S.M. of Smith et al. 2018 (62))..... 71

Figure 6.7. μ -CT carried at MOGNO beamline displaying some slices of segmentation at the region of the inclusion (D, E, F). The arrow, at E image, indicate the select inclusion e oxyhydroxide). The only fracture in this diamond is visible at the right inferior corner in C to F images. 72

Figure 6.8. Integrated X-ray diffraction patterns (0° to 44°) representative of 29 analyzed point within the inclusion.....	73
Figure 6.9. X-ray image with reflections and phases identified (point 1). Ligh green= diamond; Red= Fe ₂ O ₃ ; Orange= ε-FeOOH; Yellow= both phases Fe ₂ O ₃ + ε-FeOOH. Note!: All phases are high-pressure phases and FeOOH descript in image is the same of ε-FeOOH.	74
Figure 6.10. All diffraction images mapped in the high-pressure FeOOH (goethite) transitioning to Fe ₂ O ₃ (hematite) and Fe ₃ O ₄ (magnetite) phases. The diffraction data are distributed according to the transmission enumerated image above.....	75
Figure 6.11. Extracting the lattice parameters from our putative hematite data in the hexagonal structure (R-3c) and comparing them to Rozenberg et al., (2002) (15) data. The vertical bar (gray) indicates the pressure range corresponding to the a and c parameters found for our diffraction data.....	76
Figure 6.12. Points 5 and 18 are highlighted in the XRD image as they represent the locations where there is a higher concentration of goethite and hematite, respectively. Furthermore, point 5 pattern has a nanocrystalline powder like, while point 18 is textured microcrystalline sample.....	77
Figure 6.13. MCR-ALS applied on XANES map resulting in two principal components. (A) Component 1 (orange) and component 2 (blue), (B) Concentration of each component along the XANES map (18 spectra), (C) Components compared with standards measured at XAFS-2 beamline (UVX-Brazilian Synchrotron Light Laboratory), component 1 exhibited a strong resemblance to goethite (FeOOH), while the other contained elements reminiscent of hematite (Fe ₂ O ₃), confirming the results obtained in the XRD analyses, (D) is the first derivative of components and standards to a better understanding of match of themselves.....	78
Figure 6.14. Pre-edge XANES at Fe K-edge, measurements showing the highest (point 13) and lowest (point 07) intensity, the gray lines show two contributions relevant to the 1s → 3d/4p transition and blue lines the extra transitions related to some Fe clustering.	79
Figure 6.15. Summary of pre-edge characteristics for the binary mixtures between ^{IV} Fe ²⁺ , ^{VI} Fe ²⁺ , ^{IV} Fe ³⁺ , and ^{VI} Fe ³⁺ according to the centroid position calculation based on Wilke et al., 2001 (17); the gray dots represent all 18 XANES curves, and the values of the centroid position of each point are presented at Table S3.	80
Figura 9.1 Análise de XANES na borda-K do Fe, utilizando o método flyscan (hyperspectral image), no qual permite visualizar espacialmente dentro da inclusão a distribuição das componentes geradas pelo método MCR-ALS. Em (A) é mostrado a imagem de transmissão da inclusão estudada, demarcando (retângulo vermelho) a área da qual foi aplicada uma máscara para gerar a decomposição de espectros XANES, (B) mostra a decomposição em duas componentes comparadas com o padrão de hematita Fe ₂ O ₃ , em (C) e (D) é mostrado, separadamente, a distribuição das duas componentes, as quais possuem maior concentração nas regiões avermelhadas, e menor em regiões azuladas. A componente 1 se relaciona com a distribuição de ε-FeOOH enquanto a componente 2, com a distribuição de Fe ₂ O ₃	101
Figura 9.2 Simulação feita com o FDMNES para entender melhor a distribuição dos espectros XANES (borda-K do Fe) e as causas de suas variações. Nesta simulação foi feita a dopagem de Ni substituindo o átomo absorvedor Fe, na curva em verde, e na curva em azul, foi simulado vacâncias. Uma vez que as curvas seguem a tendência de deslocamento para a esquerda e um leve achatamento, pode se assumir que	

o mesmo ocorre com a inclusão estudada, já que a tendência é a mesma, (ver figura 6.4 para comparação).

..... 102

Figura 9.3 Nesta segunda simulação, é realizado o deslocamento do átomo absorvedor (Fe), a fim de distorcer a estrutura cristalina da pristine (hematita). As diferentes curvas mostram o aumento em Δ do deslocamento, gerando um aumento de intensidade na região do pré-pico, levando a condição de que toda a estrutura cristalográfica da inclusão está distorcida, já que há uma variação nítida de intensidade dos pré-picos (ver figura 6.4 para comparação)..... 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Inclusões minerais em diamantes super profundos e suas associações mineralógicas. (Adaptado de Harte, 2010; Shirey et al., 2013 e referências nele contidas). Legenda: Ol: olivina; Maj: majorita; Wds: wadsleyita; Rgw: ringwoodita; CaPvk: CaSi-perovskita; MgPvk: MgSi-perovskita; fPer: ferropericlásio; St: stishovita; Pvk perovskita; En: enstatita; NAL: nova fase aluminosa (sem nome); Spl: espinélio; Qtz: quartzo; Coe: coesita; Wal: walstromita; Grt: granada; Nph: nefelina; CaFrr: calcioferrita; Kls: kalsilita; Cpx: Clinopiroxênio; Jff: jeffbenita.....	20
Tabela 4.1. Informações técnicas e o status das Linhas de Luz instaladas no SIRIUS (informação retirada de Inls.cnpem.br).....	40
Tabela 5.1. Condições experimentais para a aquisição de dados XANES.	49
Table 6.1. Diffraction peaks identified as ϵ -FeOOH, high-pressure Fe ₂ O ₃ and traces of Fe ₃ O ₄	81
Table 6.2. Comparative lattice parameters of Fe ₂ O ₃ phase in hexagonal structure (R -3 c) of Rozenberg et al., 2002 (15) and our parameters (gray line), calculated with our diffraction pattern.	82
Table 6.3. Pre-edge characteristics for each XANES Fe K-edge spectrum. The calculation was based on Wilke et al., 2001(17).	83

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	2
2	GEOLOGIA REGIONAL	6
2.1	<i>Cráton Amazônico</i>	6
2.1.1	Província Rondônia – Juruena (PRJ)	8
2.1.1.1	Domínios Roosevelt-Aripuanã	8
2.1.1.2	Domínio Jamari	9
2.1.1.3	Bacia dos Parecis	9
2.1.1.3.1	Kimberlitos.....	10
3	DIAMANTES SUPER PROFUNDOS (SDD)	14
3.1	<i>Inclusões minerais</i>	18
4	LUZ SÍNCROTRON.....	24
4.1	<i>Emissão de luz Síncrotron.....</i>	24
4.2	<i>Técnicas e aplicações de luz Síncrotron.....</i>	28
4.2.1	Difração de raios-X (XRD)	28
4.2.2	Fluorescência de raios-X (XRF)	31
4.2.3	Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS)	32
4.2.4	Imagens 2D e 3D	35
4.3	<i>Síncrotron no Brasil – Projeto SIRIUS.....</i>	38
4.3.1	Linha de Luz MOGNO	40
4.3.2	Linha de Luz EMA	42
4.3.3	Linha de Luz CARNAÚBA	42
5	METODOLOGIA	46
5.1	<i>Revisão Bibliográfica</i>	46
5.2	<i>Caracterização morfológica.....</i>	46
5.3	<i>μ- Espectroscopia Raman.....</i>	46
5.4	<i>μ- Tomografia de raios-X do Diamante (J1).....</i>	47

5.5	<i>Difração de raios-X</i>	47
5.6	<i>Mapeamento 2D de Fluorescência de raios-X</i>	47
5.7	<i>Nano-Tomografia da inclusão</i>	48
5.8	<i>Espectroscopia de Absorção (XAS)</i>	49
6	ARTIGO CIENTÍFICO	53
	NATURAL IRON OXYHYDROXIDES IN THE DEEP LOWER MANTLE	53
6.1	<i>References</i>	64
6.2	<i>Acknowledgments and Funding</i>	66
6.3	<i>Supplementary Materials</i>	67
6.3.1	Materials and Methods	68
6.3.2	Figures	71
6.3.3	References	84
6.3.4	Movies	85
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
8	REFERÊNCIAS DA DISSERTAÇÃO	91
9	MATERIAL SUPLEMENTAR	101

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Diamantes são minerais de alta dureza e resistência, que costumam conter inclusões minerais em sua estrutura as quais foram aprisionadas no momento da sua cristalização. Isto faz com que cada diamante possua características únicas e que guarde informações relevantes sobre a composição, mineralogia e estado de oxidação do manto terrestre. Por muito tempo, o conhecimento sobre estrutura e composição do manto terrestre dependia exclusivamente de métodos indiretos, como dados geofísicos e/ou experimentais, estando a observação direta fora de questão. Entretanto, nas últimas duas décadas, uma série de minerais estáveis em diferentes regiões do manto foi descoberta, estando estes encapsulados e preservados em diamantes trazidos para superfície através de erupções kimberlíticas (Kaminsky, 2012).

A maioria dos diamantes forma-se entre 150 e 200 km de profundidade (Haggerty, 1994). No entanto, cerca de 1% dos diamantes existentes no mundo são conhecidos como diamantes super profundos, sendo estes provenientes de zonas entre 300 e 800 km, alcançando assim porções do manto inferior (Haggerty, 1994; Stachel & Harris, 2008; Harte, 2010; Brenker et al., 2021). Estudos recentes concluíram que os diamantes encontrados em Juína, Mato Grosso, Brasil, têm fonte profunda, sendo muitos deles oriundos da zona de transição (410-610 km) ou do manto inferior (Kaminsky et al., 2001; Hayman et al., 2005; Pearson et al., 2014, Anzolini et al., 2018).

A formação dos diamantes super profundos sugere que a zona de transição do manto é em grande parte redutora (Frost & McCammon, 2008). Em regiões mais profundas do manto (>150 km), a fugacidade de oxigênio (fO_2) é menor, formando condições mais redutoras em que o carbono é somente estável na forma de diamante ou grafite (Rohrbach et al., 2014). Em regiões oxidantes, o carbono é instável e ocorre na forma de carbonato

ou líquido carbonático (ex. <150 km) (Rohrbach et al., 2014). Portanto, o entendimento do estado de oxidação do manto profundo tem implicações importantes para os processos geofísicos e geoquímicos da Terra, assim como para entender a estabilidade de diamantes e suas inclusões em determinadas porções do manto. Acredita-se que as rochas se tornam cada vez mais redutoras com o aumento da profundidade, podendo ser comum a presença de ferro metálico em regiões mais profundas do manto. No entanto, a presença de inclusões de óxidos de ferro, como ferropericlásio/wüstita ((Mg, Fe)O) e hematita (Fe₂O₃), muitas vezes coexistindo em um mesmo diamante, sugere que durante a cristalização o diamante presenciou múltiplas condições redutoras e oxidantes (Frost & McCammon, 2008).

A presença de voláteis no manto terrestre também pode influenciar diretamente a mudança do estado de oxidação do manto, já que, por exemplo, a liberação de H₂O ou O₂ livre pode tornar o ambiente bastante oxidante. A água livre é um dos fatores principais para baixar o ponto de fusão do manto, influenciando diretamente nos processos de geração de magmas (Klemme & Stalder, 2018). A água no manto superior está principalmente presente como hidroxila (OH⁻) através das estruturas cristalinas de minerais hidratados como mica e anfibólio, ou até mesmo em pequenas quantidades na estrutura de minerais não hidratados como olivina e piroxênio (conhecidos como NAM's - *Nominally Anhydrous Minerals*) (Schmidt & Poli, 2014; Grützner et al., 2018). A zona de transição do manto terrestre, por sua vez, tem sido reconhecida como um grande reservatório de água, já que estudos experimentais demonstraram que os minerais wadsleyita e ringwoodita, ambos polimorfos de alta pressão da olivina, possuem capacidade significativa de armazenamento de OH⁻ (Kohlstedt et al., 1996; Bolfan-Casanova, 2000; Ohtani et al., 2000; Grützner et al., 2018;). Isso foi corroborado pela

descoberta de ringwooditas naturais contendo OH⁻ em diamantes super profundos de Juína, Brasil, e na mina de Karowe, Botswana (Pearson et al., 2014; Gu et al., 2022).

Com relação a porções mais profundas, o manto inferior sempre foi considerado uma porção anidra. Sua principal mineralogia composta por (Mg,Fe)(Al,Si)O₃ perovskita, CaSiO₃ perovskita, e (Mg,Fe)O ferropericlásio, não possuem capacidade de hospedar grandes quantidades de OH⁻, e os únicos minerais possivelmente estáveis, conhecidos como silicatos de magnésio hidratados densos (DHMS - *Dense hydrous magnesium silicates*) são pouco abundantes e possuem pouca quantidade de OH⁻ em sua estrutura (Hirschmann et al., 2006). Entretanto, estudos recentes relataram que fases de oxihidróxido de ferro podem ser estáveis nas condições de pressão e temperatura do manto inferior, o que implica que a água pode ser transportada para o interior da Terra por polimorfos de goethita (α -FeOOH). Experimentos mostram que a FeOOH presente nas placas oceânicas subductadas e frias se decompõem parcialmente em óxidos de ferro Fe₂O₃ e Fe₃O₄ a pressões de ~ 35-76 GPa (~1.155 – 2.500 km) e temperaturas de 876,85-2476,85 °C, liberando H₂O e O₂ no manto inferior (Hu et al., 2016; Gan et al., 2021).

Neste sentido, o presente estudo tem como foco principal a caracterização de uma goethita (FeOOH) formada no manto inferior aprisionada em um diamante super profundo, proveniente de Juína, Mato Grosso - Brasil. Para preservar as características físicas da inclusão, as análises foram feitas empregando técnicas não destrutivas de alta resolução utilizando a radiação síncrotron como principal ferramenta, em uma fonte de 4^a geração (Sirius-Laboratório Nacional de Luz Síncrotron- LNLS). Dessa forma foi possível acessar as informações sobre química, estrutura cristalina e estado de oxidação da inclusão, preservando as suas características pristinas e garantindo que não houvesse nenhum tipo de mudança física por exposição à pressão ambiente.

CAPÍTULO 2
GEOLOGIA REGIONAL

2 GEOLOGIA REGIONAL

2.1 Cráton Amazônico

O Cráton Amazônico (CA), de idade pré-cambriana, é um dos maiores crátons que se tem conhecimento no mundo e está localizado no norte da América do Sul, ocupando uma área territorial de $4,3 \times 10^5$ km². Ele é subdividido em dois Escudos: Guaporé (ou Escudo do Brasil Central) e Guiana (Santos et al., 2000). O CA é recoberto por bacias sedimentares fanerozoicas, e é limitado pelo Cinturão Orogênico dos Andes na borda Oeste e pela Faixa neoproterozoica de dobramentos Araguaia na bora leste (Santos et al., 2000).

O CA foi dividido em seis grandes províncias com base na determinação de idade geocronológicas, evidências geofísicas, estilo estrutural e proporções litológicas (Teixeira et al., 1989; Tassarini, 1996; Tassarini & Macambira, 1999). As seis províncias datadas por Rb-Sr e suas respectivas idades são: Província Amazônia Central (2,5 Ga), Províncias Maroni-Itacaíunas (2,2 a 1,9 Ga), Ventuari-Tapajós (1,9 a 1,8 Ga), Rio Negro-Juruena (1,8 a 1,55 Ga), Rondoniana - San Ignacio (1,55 a 1,3 Ga) e Sunsás-Aguapeí (1,25 a 1,0 Ga). No entanto, Santos (2000) e o Serviço Geológico do Brasil (CPRM), dividem o Cráton com uma classificação diferente dos autores anteriores, sendo estas: Sunsás (1,45 a 1,10 Ga), Rondônia-Juruena (1,81 a 1,50 Ga), Rio Negro (1,84 a 1,51 Ga), Amazônia-Central (1,88 a 1,76 Ga), Tapajós- Parima (2,03 a 1,87 Ga), Transamazônica (2,26 a 2,01 Ga) e Carajás (3,02 a 2,55 Ga), indicadas no mapa geológico da Figura 2.1.

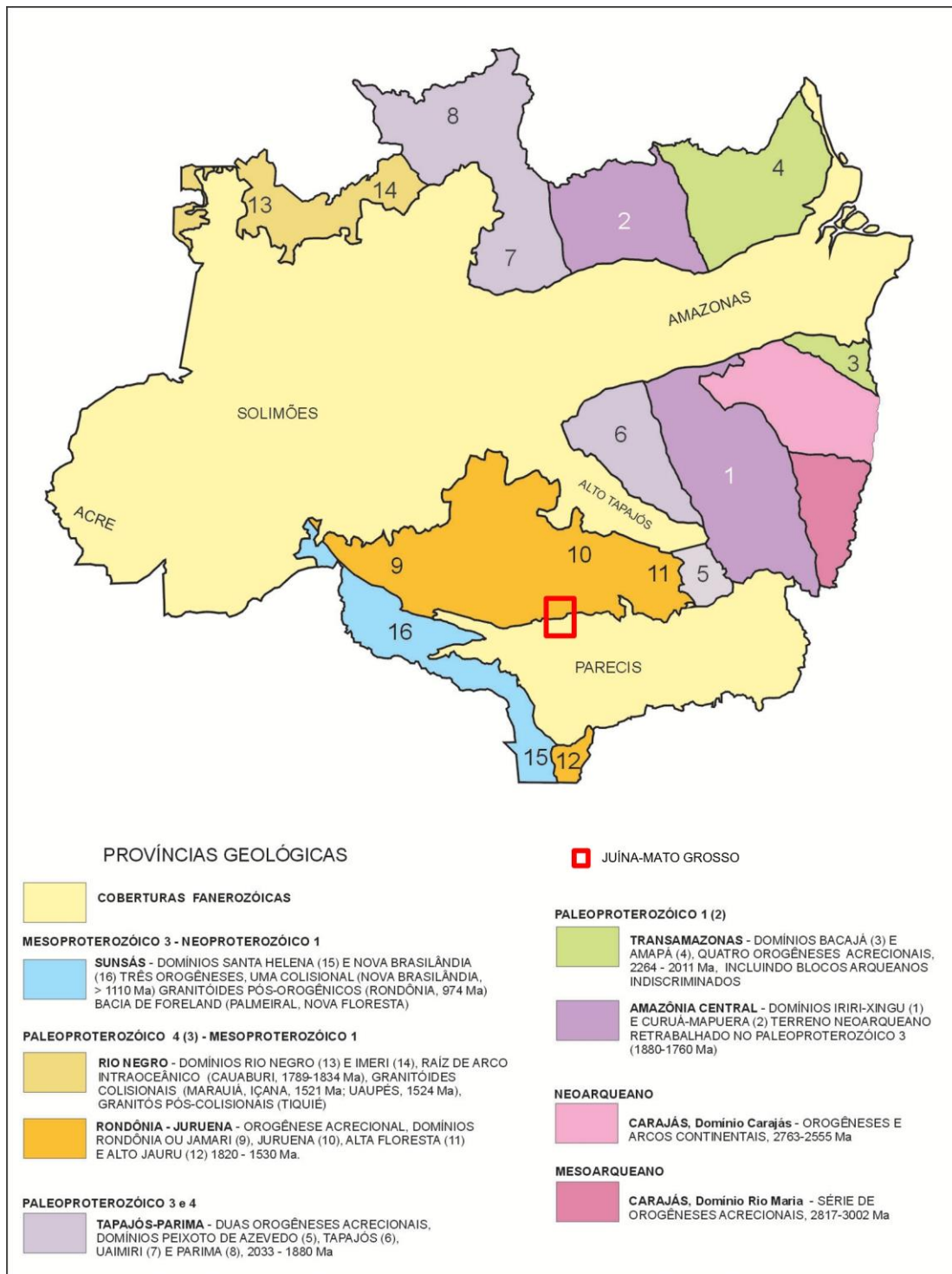


Figura 2.1. Mapa das províncias do Cráton Amazônico de acordo com o Serviço Geológico do Brasil (Adaptado de Santos., 2003). A região de Juína é demarcada pelo retângulo vermelho.

2.1.1 Província Rondônia – Juruena (PRJ)

No âmbito da Folha Juína (SC.21-Y-C), que é objeto deste estudo, ocorrem somente os Domínios Roosevelt-Aripuanã e Rondônia–Jamari, além da Bacia do Parecis, inseridos na Província Rondônia-Juruena (PRJ)

Segundo Rizzotto et al. (2017), durante o Proterozoico, no período Estateriano, ocorreu um magmatismo bimodal extrusivo-intrusivo de composição ácida, geneticamente associadas à diques e plutônicas máficas derivadas da evolução de arco magmático continental (Santos, 2000; Souza et al., 2005). A evolução da PRJ ocorre em ambiente de margem ativa a partir da subducção de crosta oceânica sob a antiga crosta Tapajós-Parima simultaneamente com a fusão parcial desta, representando um ambiente de arco magmático, enquanto as rochas vulcanossedimentares são associadas a ambiente de retro-arco (Santos et al., 2000; Souza et al., 2005).

Essa Província foi subdividida em quatro compartimentos tectônicos denominados de Domínios: (i) Juruena (1,85-1,75 Ga), (ii) Roosevelt-Aripuanã (1,76-1,74 Ga), (iii) Rondônia–Jamari (1,76-1,54 Ga) e (iv) Jauru (1,80-1,72 Ga) (Lacerda Filho & Oliveira, 2007).

2.1.1.1 Domínios Roosevelt-Aripuanã

O domínio Roosevelt-Aripuanã é definido como sequências metavulcanossedimentares, de facies xisto-verde, com dobramentos N-S (Santos, 2000). As rochas vulcânicas comumente encontradas são dacito, riolitos, riodacitos, andesitos, tufos e brechas. Posteriormente, o domínio foi dividido em (i) Rochas do embasamento; (ii) Suítes Graníticas Orogênicas a Pós-Orogênicas; (iii) Grupos Vulcânicos e

Vulcanossedimentares (Grupos Roosevelt e São Marcelo Cabeça); (iv) Suítes Anorogênicas; (v) Coberturas Sedimentares (Lacerda Filho & Oliveira, 2007).

2.1.1.2 Domínio Jamari

A maior parte do domínio Jamari encontra-se coberto por rochas sedimentares da Bacia dos Parecis, e ocorre na porção noroeste do estado do Mato Grosso. De acordo com Lacerda Filho & Oliveira, (2007), o domínio é formado por rochas do embasamento e batólitos. Ele é representado pela associação de anortositos, mangeritos, charnockitos e granitos, e subordinadamente por rochas máficas, sendo principalmente caracterizado pelo magmatismo anorogênico mesoproterozoico da Serra da Providência.

Os granitos são, essencialmente, do tipo A, e possuem evidências de magma *mixing* e *mingling*. Sugere-se, portanto, que os magmas são originados a partir de uma mistura da fusão de um manto empobrecido com porções crustais mais antigas. Além disso, pela composição, esses granitos possuem posicionamento pós-orogênico, possivelmente relacionado ao colapso da Orogênese Juruena (Lacerda Filho & Oliveira, 2007).

2.1.1.3 Bacia dos Parecis

A Bacia dos Parecis é uma bacia intracratônica, localizada na Região Centro-Oeste do território nacional, entre as bacias do Solimões, Alto Tapajós e Paraná, e como antepaís da Cordilheira dos Andes. Ela abrange uma área de 500.000 km² dentre os estados de Rondônia e Mato Grosso, acumulando até cerca de 6.000 metros de sedimentos paleozoicos, mesozoicos e cenozoicos, essencialmente siliciclásticos, com alguns calcários e evaporitos (Pedreira & Bahia, 2004).

Ela é uma bacia formada por fraturas interiores resultantes de distensão crustal, que evoluiu para uma depressão interior como consequência de movimentos verticais (Lacerda Filho & Oliveira, 2007). A bacia evoluiu por aproveitamento de fraturas antigas e implantação de rifte intracontinental com desenvolvimento de três sub-bacias preenchidas por arenitos e siltitos depositadas do Devoniano ao Cretáceo, representadas pelas formações Pimenta Bueno, Fazenda Casa Branca e Rio Ávila, e pelo Grupo Parecis (Pedreira & Bahia, 2004).

Na Bacia dos Parecis ocorrem nove formações distintas (Cacoal, Furnas, Ponta Grossa, Pimenta Bueno, Fazenda da Casa Branca, Anari, Tapirapuã, Parecis), além de corpos intrusivos de kimberlitos e uma cobertura de material inconsolidado que, de acordo com Pedreira & Bahia (2004), são compostas por lateritas, sedimentos arenosos, siltosos e areno-siltosos.

2.1.1.3.1 Kimberlitos

Grande parte dos corpos kimberlíticos do Mato Grosso é diamantífera (Nannini et al., 2017). Os kimberlitos do Mato Grosso são descritos como rochas de textura porfirítica apresentando cristais de picroilmenita, piropo, flogopita, magnetita e olivina serpentinizada, envolvidos por uma matriz argilosa, composta essencialmente por minerais de alteração (Pedreira & Bahia, 2004). Esses minerais são serpentina, carbonatos, óxidos de ferro e opacos, que formam um denso agregado de cristais diminutos, cortados por vênulas de carbonatos e óxidos de ferro, resultantes de alteração hidrotermal. Martins & Abdallah (2007) definem mais detalhadamente os kimberlitos de Juína como porfiríticos e compostos por fenocristais de olivina, piropo, ilmenita, magnetita, zircão, Cr-diopsídio e diamante, disseminados em matriz fina, serpentinizada, com carbonato e minerais opacos. Os cristais de olivina são ovais e seus núcleos estão

serpentinizados. A granada tem bordas kelifíticas e fraturas preenchidas com serpentina e óxido de ferro. A paragênese diagnóstica da presença de diamante é dada por piropo, picroilmenita e cromo-diopsídio. Os diamantes, quando presentes, são predominantemente do tipo industrial, com baixa incidência da categoria gema (Lacerda Filho, 2004).

Os corpos kimberlíticos da região de Juína, são de idades cretáceas e afloram em vários clusters no sudoeste e noroeste da Bacia do Parecis, ao longo de um arco, e cortam tanto o embasamento como as Formações Casa Branca e Pimenta Bueno, podendo alguns destes corpos serem fontes de diamantes (Pedreira & Bahia, 2004; Nannini et al., 2017).

Segundo Martins & Abdallah (2007), a região do entorno de Juína, foi palco de tectônica mesozoica, a qual propiciou a ascensão dos magmas kimberlíticos. Esta área contém dezenas de chaminés de kimberlitos. Além disso, esses corpos são controlados em estruturas regionais com direções EW e NW-SE, com prolongamento NW do lineamento denominado de AZ-125°, localmente NE.

Os depósitos aluvionares são extremamente importantes, principalmente aqueles que estão em contato ou cruzam os corpos kimberlíticos, podendo carregar consigo diamantes com alto econômico passíveis de mineralização. Na fração 28 *mesh* existem quatro principais minerais pesados indicadores de ocorrência de diamante: ilmenita, granada, espinélio e piroxênio, sendo a ilmenita e a granada predominantes (Gonçalves de Souza & Silveira, 2007).

Com o grande potencial diamantífero, diversas empresas atuam no local para a exploração destes minerais. Atualmente, acredita-se que existam em torno de pelo menos 29 chaminés na região de Juína. A localização dos corpos é, em geral, feita por via indireta,

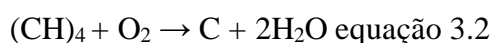
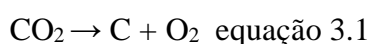
pois raramente eles afloram devido ao seu caráter ultrabásico, rápido intemperismo sob o clima quente e úmido da região e reduzido tamanho das intrusões. Além disso, não há dúvidas de que os diamantes dos depósitos secundários provêm da erosão de kimberlitos (Martins & Abdallah, 2007).

CAPÍTULO 3

DIAMANTES SUPER PROFUNDOS

3 DIAMANTES SUPER PROFUNDOS (SDD)

Diamantes são minerais que se formam em porções profundas do manto terrestre e chegam à superfície hospedados por rochas vulcânicas ultrabásicas, como os kimberlitos, orangeítos, lamproítos, ou em xenólitos que estas rochas trazem, como xenólitos de peridotitos e eclogitos (Gurney et al., 2010). São minerais do sistema cúbico ($4/m - 3 2/m$) compostos por carbono, com a mais alta dureza conhecida (H.10-Moss) (Klein & Dutrow, 2013). Sua gênese é complexa e motivo de diversas investigações, estando normalmente relacionada ao metassomatismo de fluídos supercríticos e *melts* que reagem com as rochas do manto e cristalizam diamante como consequência da redução do carbono via reações redox, conforme apresentado nas equações 3.1 e 3.2 (Haggerty, 1999; Stachel et al., 2005).



O carbono e a própria formação do diamante estão, também, relacionadas ao estado de oxidação das rochas do manto, o qual, provavelmente, é controlado pelo Fe^0 , Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes nos minerais silicáticos, metais e no próprio *melt* (Rohrbach et al., 2007, 2011; Frost & McCammon, 2008; Rohrbach & Schmidt, 2011).

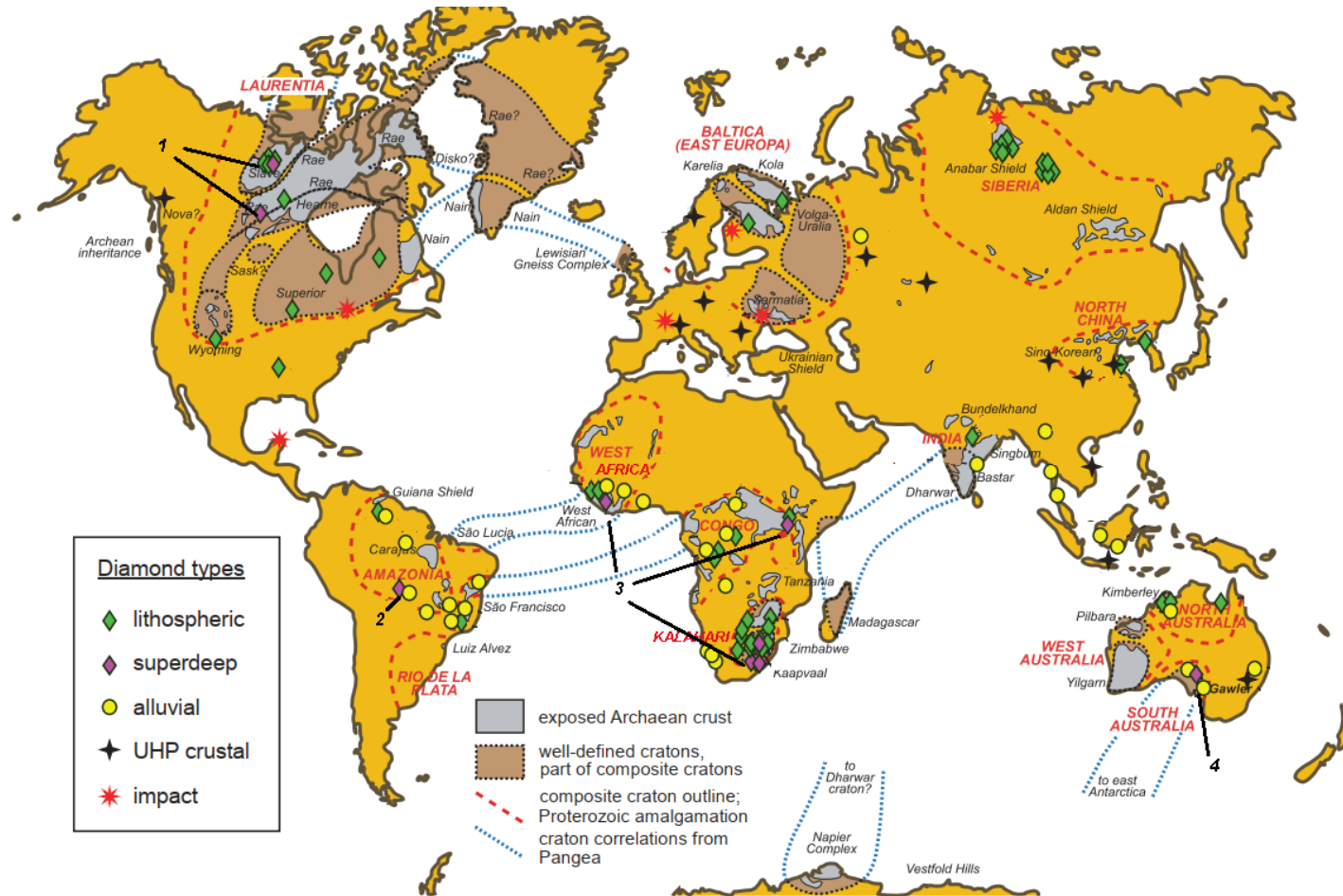
Shirey et al. (2013) classificam os diamantes de acordo com sua ocorrência na Terra, sendo divididos em litosféricos, sublitosféricos (super profundos), aluvionares, metamórficos de ultra-alta pressão e os de impacto. De acordo com Haggerty (1994), a maioria dos diamantes é proveniente de 150 a 200 km de profundidade e se enquadra na classificação de Shirey et al. (2013) como litosféricos e aluvionares. No entanto, o fato de alguns diamantes conterem inclusões minerais estáveis na zona de transição (410 a

660 km) ou no manto inferior (660 a 2900 km), implica em uma formação mais profunda (diamantes sub-litosféricos), dando origem aos Diamantes Super Profundos (SDD- “*Super Deep Diamonds*”) (Stachel et al., 2000; Shirley et al., 2013; Pearson et al., 2014; Anzolini et al., 2019).

Diamantes ocorrem em todos os continentes, no entanto, os super profundos são restritos à sete localidades no mundo, espalhados entre América do Sul, América do Norte, África e Oceania (Figura 3.1).

Uma das hipóteses para a restrita ocorrência dos SDD foi proposta por Zhu et al. (2019), que sugerem que os diamantes podem ser formados através da reação metal-carbonato na interface placa tectônica/manto, que diminui com o aumento da pressão. Além disso, esses autores notaram que existe um *gap* de formação de diamantes entre as pressões de 14,4 GPa (~475 km) e 18,4 GPa (~607 km), sugerindo que a produção de diamantes até 475 km ocorre de forma rápida, a partir de 607 km ocorre de forma lenta, e no intervalo a produção é quase inexistente, devido a uma correlação positiva da taxa de crescimento com a temperatura e negativa com a pressão (Figura 3.2).

Figura 3.1 Mapa de distribuição por tipos de diamantes no mundo. 1- Diavik, Ekati, Snap Lake, Jericho, Gahcho Kue, DO-27. 2- Juína/São Luiz. 3- Kankan, Orapa/Damtshaa, Lhetlakane, Jwaneng, Finsch. Murowa, Venetia, The Oaks, Marsfontein, Premier, Dokolwayo, Roberts Victor, Letseng-laTerae, Jagersfontein, Koffiefontein, Monastery, Kimberley (Bultfontein, Kimberley, DeBeers, Dutoitspan, Kamfersdam, Wesselton). 4- Springfield Basin, Eurelia/Orroro, Echunga (retirado e adaptado de Shirey et al., 2014).



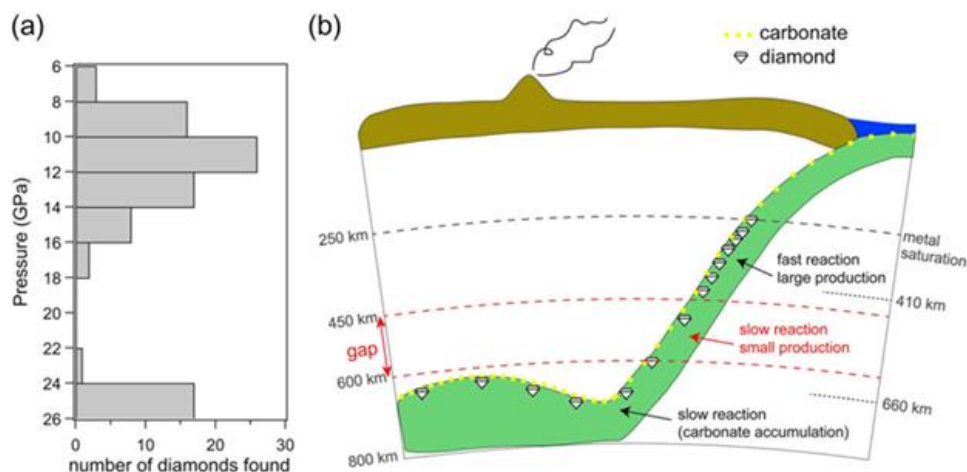


Figura 3.2. (a) Frequência de diamantes formados em diferentes intervalos de pressão (Harte, 2010; Pearson et al., 2014), revelando uma lacuna entre 18 e 22 GPa (475–607 km). (b) Ilustração esquemática da produção de diamantes através da reação metal-carbonato na interface placa-manto. Os diamantes são produzidos a partir da reação entre carbonatos da placa subductada (pontos amarelos) e ferro metálico. Com a reposição contínua de carbonato da placa subductada, a produção de diamantes em um determinado período é muito maior em profundidades superiores à 450 km, onde a taxa de reação é maior. À medida que os carbonatos não reagidos se acumulam no local de estagnação da placa perto da base da zona de transição, a produção de diamantes aumenta novamente. Supõe-se que todos os diamantes sejam amostrados aleatoriamente por plumas, portanto, sua ocorrência na superfície da Terra em (a) reflete sua produção no manto profundo (retirado de Zhu et al., 2019)

Baseado nos estudos de inclusões e suas estabilidades, Smith & Shirey (2018) sugerem que os diamantes super profundos são formados a partir do produto de materiais reciclados no manto profundo provenientes de zonas de subducção. Muitos trabalhos sobre a geoquímica dos diamantes e suas inclusões confirmaram que grande parte do carbono para formar os diamantes presentes na zona de transição do manto são provenientes dos sedimentos de crosta oceânica através da subducção (Walter et al., 2008; Thomson et al., 2016; Shirey et al., 2021; Nestola et al., 2023). Portanto, a crosta oceânica subductada pode alcançar a zona de transição do manto adicionando fluídos e *melts*, sendo essencial para a formação de diamantes. Tais fluídos foram caracterizados por Bulanova et al. (2010) e são ricos em carbonatos (CO_3), evidenciando o contato do assoalho oceânico com as profundezas mantélicas.

3.1 Inclusões minerais

Inclusões minerais em diamantes são extremamente comuns e variam de milimétricas à micrométricas (Walter et al., 2008; Pearson et al., 2014; Thomson et al., 2016; Shirey et al., 2021; Nestola et al., 2023). Em diamantes super profundos, tais inclusões são características de determinadas profundidades do interior do planeta e normalmente encontram-se junto de uma assembleia mineralógica característica (Pearson et al., 2014). Sendo assim, o diamante age como uma cápsula, onde guarda informações valiosas sobre o interior do planeta. Como exemplo, é possível determinar a composição e o meio onde o diamante foi formado a partir da assembleia mineralógica encontrada em suas inclusões (Figura 3.3 e Tabela 3.1). Nesse caso específico, duas composições principais são definidas como basáltica (eclogito) ou ultramáfica (peridotito) (Shirey et al., 2013).

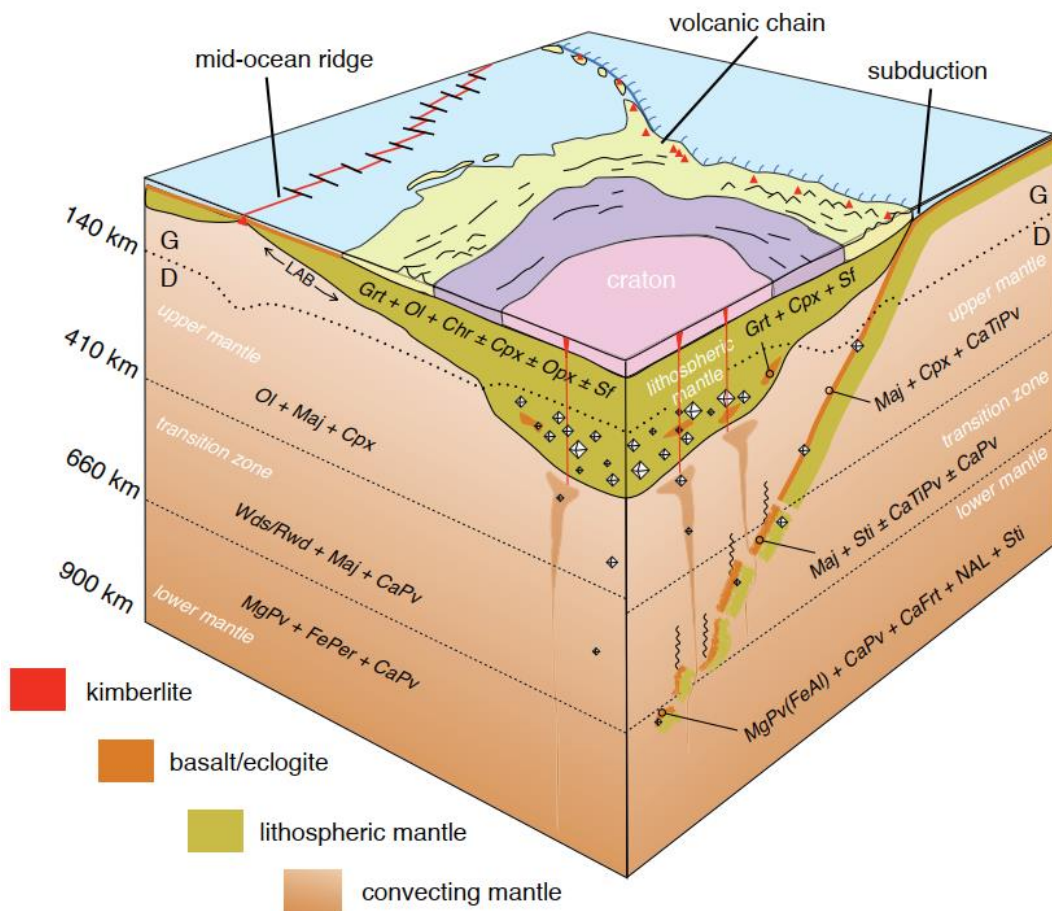


Figura 3.3 Bloco diagrama mostrando a relação básica entre Cráton, manto litosférico e regiões de estabilidade do diamante. Do lado esquerdo é mostrada a assembleia mineral esperada para rochas com composições peridotíticas ou ultramáficas, enquanto do lado direito estão indicadas as rochas com composição eclogítica ou basáltica. G: grafite; D: diamante; LAB: limite litosfera/astenosfera; Ol: olivina; Maj: majorita; Wds: wadsleyita; Rgw: ringwoodita; CaTiPv: Ca-pervoskita; CaPv: CaSi-perovskita; Sti: stishovita; Cpx: clinopiroxênio; MPv: MgSi-perovskita; FePer: ferropériclásio (retirado de Shirey et al., 2013).

Tabela 3.1. Inclusões minerais em diamantes super profundos e suas associações mineralógicas. (Adaptado de Harte, 2010; Shirey et al., 2013 e referências nele contidas).
 Legenda: Ol: olivina; Maj: majorita; Wds: wadsleyita; Rgw: ringwoodita; CaPvk: CaSi-perovskita; MgPvk: MgSi-perovskita; fPer: ferropericlásio; St: stishovita; Pvk perovskita; En: enstatita; NAL: nova fase aluminosa (sem nome); Spl: espinélio; Qtz: quartzo; Coe: coesita; Wal: walstromita; Grt: granada; Nph: nefelina; CaFrr: calcioferrita; Kls: kalsilita; Cpx: Clinopiroxênio; Jff: jeffbenita.

Tipo	Facies	Profundidade aprox. (km)	Assembleia mineral indicativa	Transformações retrógradas
Ultramáfico (Peridotito)	Manto superior	< 410	Ol + Maj + Cpx	Maj → Cpx + Grt
	Zona de transição	410 - 660	Wds/Rgw + Maj ± CaPvk	Wds/Rgw → Ol, Maj → Cpx + Grt, CaPvk → Wal
	Interface ZT/MI	~ 660	Rwd + MgPvk (↓Al) + fPer + CaPvk	Rwd → Ol, MgPvk → En, CaPvk → Wal
	Manto inferior	> 660	MgPvk (↑Al) + fPer + CaPvk	MgPvk → En, CaPvk → Wal
Basalto (Eclogito)	Manto superior	~ 300 - 410	Maj + Cpx ± Pvk	Pvk (HP) → Pvk + Wal
	Zona de transição	410 - 660	Maj + Sti + Pvk (HP) + CaPvk	Maj → Cpx + Grt, Pvk(HP) → Pvk + Wal, Sti → Qtz/Coe
	Interface ZT/MI	~ 660	Maj + Pvk (HP) ± CaPvk ± NAL + Sti	Maj → Cpx + Grt, NAL → Spl + Kls, Sti → Qtz/Coe
	Manto inferior	> 660	MgPvk (Fe,Al) + CaPvk + CaFrr + NAL + Sti	MgPvk → Jff ± En ± Spl, NAL → Spl + Kls, CaFrr → Spl + Nph, Sti → Qtz/Coe

Inclusões minerais presentes em diamantes super profundos são amostras naturais únicas de uma região do manto inacessível, localizada abaixo de 300 km de profundidade. As demais informações que se tem dessa região profunda do planeta são obtidas através de estudos experimentais e geofísicos. Desde meados dos anos 60, pesquisadores buscam respostas acerca da composição mantélica e de seus processos. Diversos geocientistas, como A.E. Ringwood, W.O. Hibberson, T. Irifune, L. Liu, e A. Major, mostraram, através de experimentos de alta pressão, que as discontinuidades sísmicas presentes no interior do planeta coincidem com a transição de fase dos minerais mantélicos, dividindo o manto em 3 principais camadas, descritas a seguir (Stachel et al., 2005): i. manto superior, ii. zona de transição, e iii. manto profundo (Figura 3.4).

i. Manto Superior (<410 km)

Composto majoritariamente por olivina forsterítica, clinopiroxênio (série diopsídeo-augita), ortopiroxênio (enstatita) e uma fase aluminosa (plagioclásio <40 km, espinélio entre 40 e 80 km, e granada >80 km).

ii. Zona de transição (410-660 km)

A discontinuidade sísmica em 410 km coincide com a primeira transição de fase da olivina, na qual ela passa de α para β e recebe o nome de wadsleyita. Nessa primeira transição, a wadsleyita tem um aumento de 8% em sua densidade e estrutura cristalina tipo-espinélio. A segunda transição de fase é coincidente com uma discontinuidade suave e ocorre ainda na zona de transição, marcada pela passagem da wadsleyita para ringwoodita (fase γ), onde possui estrutura “verdadeira” de espinélio e aumento de densidade em mais 2%. Além dessas fases, ocorre também a granada majorita ($\text{Mg}_3(\text{MgSi})(\text{Si}_3\text{O}_{12})$), formada a partir da dissolução dos piroxênios restantes.

iii. Manto Inferior (660-2900 km)

Em comparação com o manto superior, onde há ocorrência de muitos minerais formados por tetraedros de SiO_4^- , no manto inferior o Si entra em coordenação octaédrica com o oxigênio, com fases dominantes de MgSi- e CaSi- pervoskitas e óxidos como o ferropericlásio ((Mg,Fe)O).

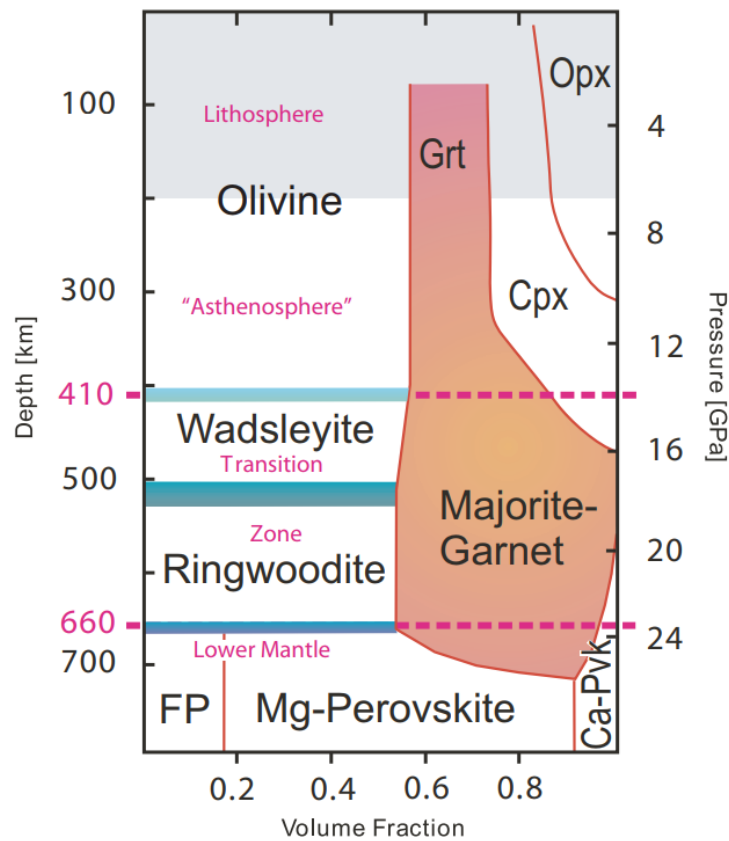


Figura 3.4 Diagrama de distribuição dos minerais e suas transições de fase no manto terrestre. FP: ferropericlásio; Grt: granada; Cpx: clinopiroxênio; Opx: ortopiroxênio; Mg-perovskite: MgSi-perovskite; Ca-Pvk: CaSi-perovskite (retirado de Stachel et al., 2005).

CAPÍTULO 4

LUZ SÍNCROTRON

4 LUZ SÍNCROTRON

4.1 Emissão de luz Síncrotron

A descrição deste capítulo é feita com base nos livros “*An introduction to synchrotron radiation – techniques and applications*” (Willmont, 2019) e “*Synchrotron radiation: basics, methods and applications*” (Mobilio et al., 2015).

A radiação síncrotron é emitida quando uma partícula carregada que está se movendo a uma velocidade relativística é forçada a alterar sua trajetória. Este fenômeno ocorre naturalmente no universo, como por exemplo, quando ocorre a explosão de uma supernova.

Os laboratórios capazes de gerar a radiação síncrotron são aceleradores de elétrons ou pósitrons, construídos em geometria circular, na qual forçam os elétrons a ficarem estáveis por várias horas em ultra-alto vácuo em uma velocidade próxima a da luz (c). A trajetória dos elétrons é mantida por eletro-ímãs e sofrem desvios com a atuação de um campo magnético, produzindo radiação síncrotron na direção tangente à trajetória do elétron.

De maneira geral, os síncrotrons são divididos em i. Acelerador Linear (LINAC), ii. Acelerador Injetor (*Booster*), iii. Acelerador principal/ Anel de Armazenamento (*Storage Ring*), iv. Linhas de Luz, como mostrado na Figura 4.1.

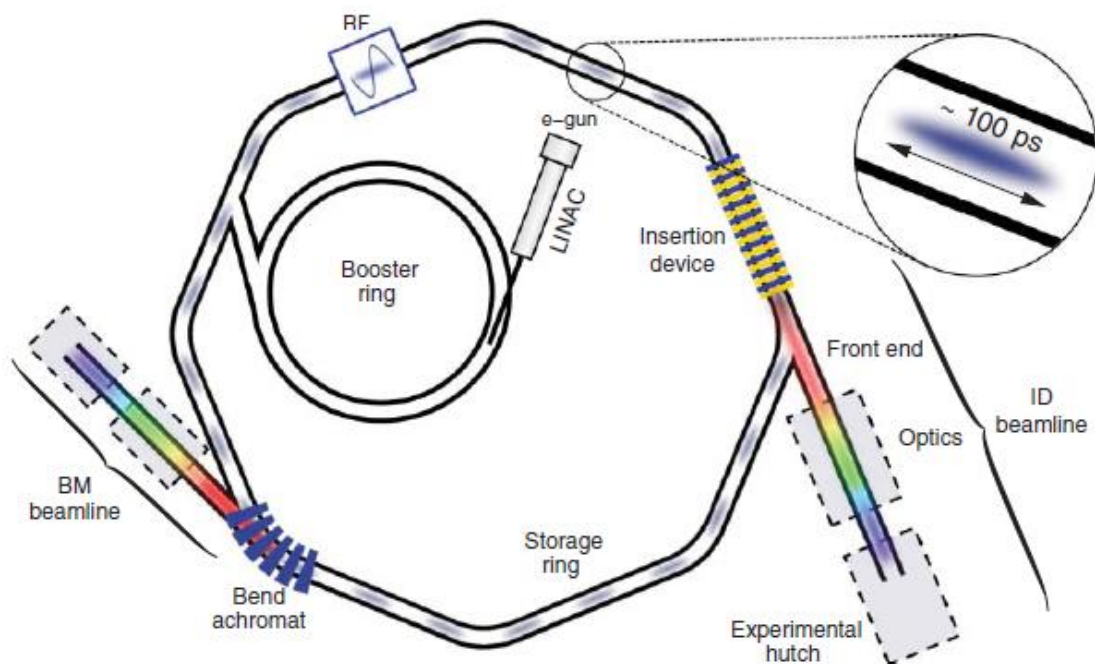


Figura 4.1. Esquema mostrando a construção padrão de um laboratório de luz síncrotron, onde o início da produção da radiação começa no Acelerador Linear (LINAC), os elétrons vão ser acelerados no *Booster Ring* (acelerador injetor) e então injetados ao acelerador principal onde ficam armazenados (*storage ring*). Através dos dispositivos de inserção (*insertion device*) e ímãs (*bending magnets*), os elétrons são desviados para as cabanas experimentais (*experimental hutch*) das linhas de luz (*beamlines*) (retirado de Willmont, 2019).

- i. Acelerador Linear (LINAC): É responsável por produzir os elétrons através do aquecimento de um filamento metálico em um canhão de elétrons. Os elétrons são acelerados até uma velocidade da ordem de 100 MeV, em geral, sendo necessário um fornecimento regular de elétrons, pois são perdidos na máquina devido à colisões com partículas de gás residual no anel de armazenamento.
- ii. Acelerador Injetor (*Booster*): Ao saírem do LINAC, os elétrons são conduzidos ao acelerador injetor, onde são acelerados em uma trajetória circular, aumentando sua energia a cada volta, até que sua velocidade seja tal qual o suficiente para serem transferidos ao acelerador principal.

iii. Anel de Armazenamento/Acelerador Principal: Os elétrons provenientes do *booster* são injetados no anel de armazenamento em uma órbita paralela aos elétrons já presentes, para que não ocorra ejeção do feixe já armazenado. Os novos elétrons então se fundem com o feixe principal de elétrons ao longo de milhares de ciclos, atingindo o equilíbrio em alguns milissegundos. O anel de armazenamento contém os elétrons e os mantém em uma trajetória fechada através de um conjunto de ímãs. Na Figura 4.2, é apresentado de forma esquemática o interior do anel de armazenamento com seus principais componentes descritos em seguida.

Os ímãs mais comuns são de três tipos: ímãs dipolares (*bending magnets*) fazem com que os elétrons alterem sua trajetória e sigam uma órbita fechada; ímãs quadrupolares são usados para focalizar o feixe de elétrons divergente; e ímãs sextupolares corrigem as aberrações cromáticas que surgem do foco pelos quadrupolos. Além disso, os anéis de armazenamento contam com seções retas usadas para dispositivos de inserção (IDs), como os *wigglers* e onduladores, que geram radiação síncrotron de maior brilho.

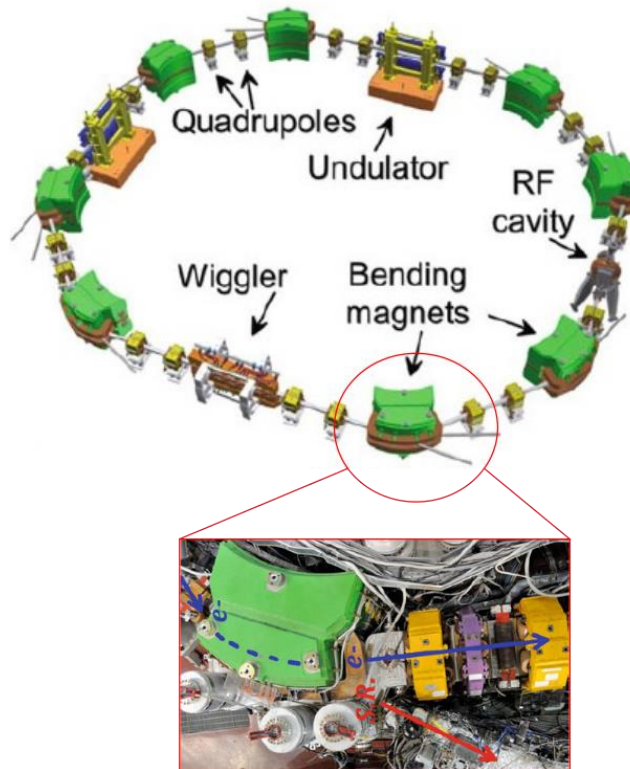


Figura 4.2. Vista esquemática de um anel de armazenamento onde alguns elementos principais como ímãs (*bending magnets*), ímãs de focalização e desfocalização (*quadrupoles*), dispositivos de inserção (*undulator*, *wigglers*) e a cavidade de RF (radiofrequência) são mostrados. O detalhe mostra uma fotografia de um ímã indicando a trajetória dos elétrons (em azul) e da radiação síncrotron (em vermelho) (retirado de Mobilio et al., 2015).

- iv. Linhas de Luz: Assim que os elétrons têm sua trajetória alterada pelos ímãs, a radiação síncrotron é emitida pela tangente e direcionada às linhas de luz. Linhas de luz são os laboratórios onde ocorrem os experimentos, podendo ser muito diversificados e envolver muitas faixas espectrais e técnicas diferentes. Uma linha de luz começa no *front-end* e termina na cabana experimental. O *front-end* é responsável por isolar o vácuo da linha de luz do anel de armazenamento, monitorar a posição do feixe de fótons, definir o ângulo de abertura do feixe, bloquear (se necessário) a radiação para que não chegue nas cabanas ópticas e experimentais, e filtrar (se necessário) o espectro de baixa energia da radiação síncrotron, a qual é fortemente absorvida pela matéria podendo acarretar danos ao sistema óptico. Saindo do *front-end*, o feixe é

então focalizado e/ou monocromatizado nas cabanas ópticas, que por sua vez são diferentes para cada tipo de experimento desejável em cada cabana experimental. Tanto a cabana óptica quanto a cabana experimental são blindadas por espessas camadas de concreto e chumbo para proteger os usuários de toda eventual radiação. A Figura 4.3 exemplifica a óptica básica usada em raios-X duros (2000-50000 eV), contendo filtro, espelho e monocromador. As diferentes técnicas empregadas nesse trabalho são descritas a seguir.

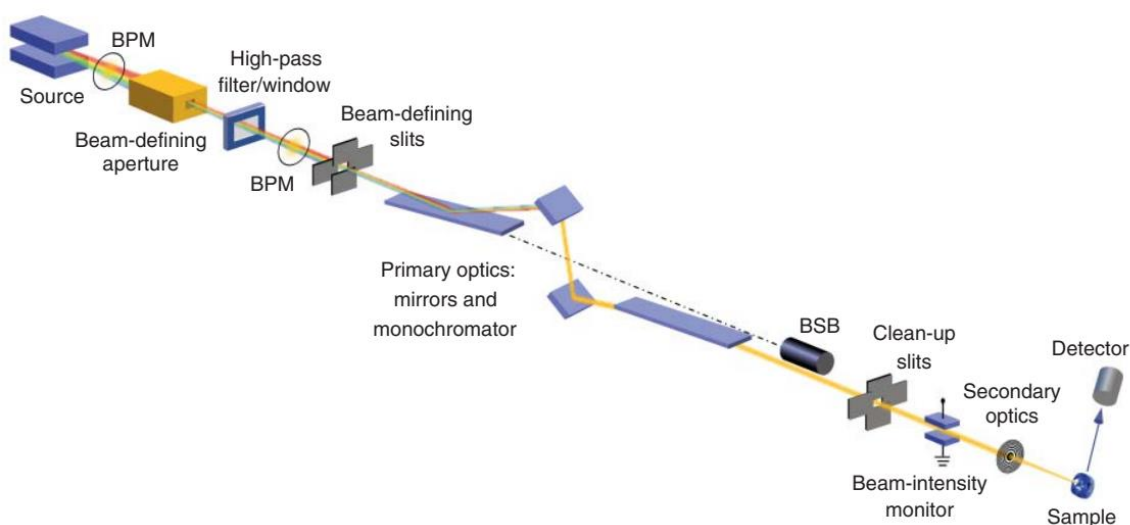


Figura 4.3. Componentes típicos encontrados em uma linha de luz síncrotron de raios X. BPM = monitor de posição do feixe. Ao instalar dois ou mais BPMs, é possível determinar a altura do feixe e o ângulo de inclinação. BSB = bloqueador de Bremsstrahlung. A natureza precisa de cada componente pode variar significativamente de uma linha de luz para outra, e nem todos os componentes mostrados aqui são necessariamente usados (retirado de Willmont, 2019).

4.2 Técnicas e aplicações de luz Síncrotron

4.2.1 Difração de raios-X (XRD)

A descrição deste capítulo é feita com base nos livros “*An introduction to synchrotron radiation – techniques and applications*” (Willmont, 2019) e “*Synchrotron radiation: basics, methods and applications*” (Mobilio et al., 2015).

A difração de raios-X é uma técnica de espalhamento (*scattering*) muito abrangente usada para se obter a estrutura cristalina, identificar uma determinada fase mineral, levando

eventualmente à sua composição química, determinar tamanho do cristalito, sua deformação reticular, e eventualmente sua orientação preferencial. Isso é feito de maneira precisa e não destrutiva.

Sabe-se que cada material possui uma estrutura única que reflete nas análises de difração de raios-X. A difração é baseada na Lei de Bragg, na qual através de uma simples expressão matemática (equação 4.1) é possível identificar os picos referentes ao material, o ângulo de espalhamento do feixe de raios-X (2θ), o comprimento de onda da radiação monocromática utilizada (λ), e relacionar a distância interplanar do cristal (d) (Figura 4.4).

Geralmente o resultado de uma medida de difração é expressa num difratograma que relaciona a intensidade de cada reflexão (ou pico de Bragg) em função do ângulo de espalhamento 2θ .

$$n\lambda = 2d \left(\sin \frac{2\theta}{2} \right) \quad (\text{equação 4.1})$$

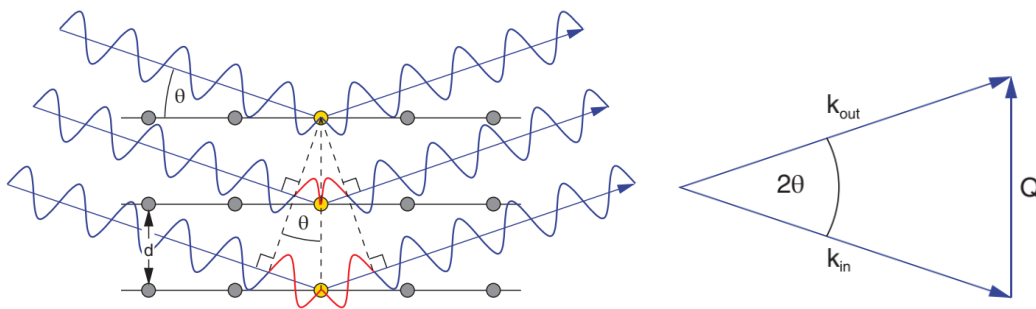


Figura 4.4. A lei de Bragg descreve a interferência entre raios espalhados elasticamente em planos atômicos sucessivos, separados uns dos outros por uma distância d . Quando a diferença do caminho óptico (em vermelho) entre os raios adjacentes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda do rai o-X, a interferência é construtiva e um pico de difração aparece nesse ângulo. O vetor de espalhamento (Q) é a diferença vetorial entre o vetor de onda k_{in} e o k_{out} e igual a $2\pi/\lambda$ (retirado de Willmont, 2019).

Em um síncrotron, a análise de XRD pode ser potencializada, uma vez que o fluxo intenso emitido pela fonte síncrotron possibilita a medição de volumes pequenos de material, aumentando a gama de objetos que podem ser estudados. A equação de Bragg pode ser

também escrita em termos do vetor de espalhamento (\mathbf{Q} [\AA^{-1}]), onde \mathbf{Q} sempre é por definição perpendicular aos planos de espalhamento. Em outras palavras, o ângulo formado pelo vetor incidente (ou emergente) de módulo, $k_{\text{in}} = 2\pi/\lambda$ (ou k_{out}), e os planos de espalhamento é θ (figura 4.4), resultando na equação 4.2, onde o módulo do vetor Q pode ser usado como a abscissa do difratograma substituindo o ângulo de espalhamento 2θ .

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta) \quad \text{equação (4.2)}$$

Para o melhor entendimento dos padrões de difração, é possível dividir os tipos de amostras em 3 grandes classificações em grau crescente de desordem: monocristal, texturizado e amostra em pó. No entanto, dentro de cada classe, existem manifestações notavelmente diferentes. Como resultado, os padrões de difração (difratogramas) vão ficando diferentes, saindo de pontos (monocristal) até chegarem em imagens em círculos concêntricos (pó) (Figura 4.5).

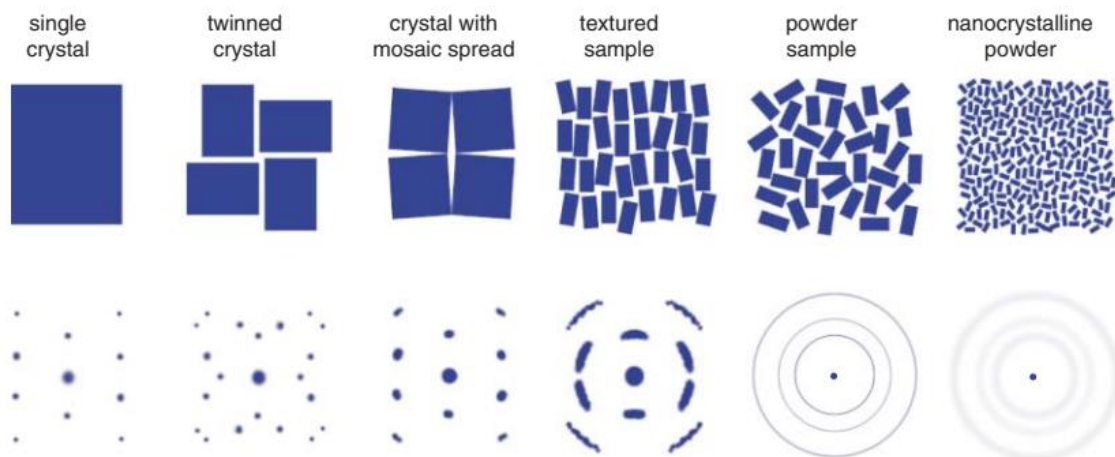


Figura 4.5. Esquema de diferentes tipos de amostras cristalinas e seus padrões de difração (retirado de Willmont, 2019).

4.2.2 *Fluorescência de raios-X (XRF)*

A descrição deste capítulo é feita com base nos livros “*An introduction to synchrotron radiation – techniques and applications*” (Willmont, 2019) e “*Synchrotron radiation: basics, methods and applications*” (Mobilio et al., 2015).

A fluorescência de raios-X (XRF) é uma técnica poderosa para determinar a composição química dos materiais. Ela é amplamente utilizada em geoquímica, arqueologia, ciências forenses e investigações de artefatos raros ou antigos, explorando a radiação característica dos elementos, conhecida como "impressão digital", para análise química e elementar.

O fenômeno de fluorescência ocorre após a irradiação do material com fótons de raios X. Nesse processo, fótons são absorvidos pelo material e os átomos constituintes são excitados para estados de mais alta energia eletrônica. A emissão de fluorescência ocorre como um processo secundário, quando o elétron no estado excitado de um dado átomo decai de um nível superior para um inferior em energia, emitindo um fóton. A diferença em energia entre o estado excitado e aquele após o decaimento é um valor bem definido e associado a cada elemento químico. Por exemplo, as linhas $K\alpha$ e $K\beta$ são correspondentes ao decaimento de elétrons provenientes de uma camada mais energética (exemplo camada L) e para uma menos energética (camada K), como apresentado na figura 4.6.

A espectroscopia de fluorescência de raios-X consiste na medida da intensidade de emissão de cada uma dessas linhas em função da energia dos fótons emitidos. Em geral, a energia inicial de irradiação é fixa. No entanto, às vezes é conveniente selecionar algumas energias de irradiação diferentes para melhorar a relação sinal ruído de algumas linhas de emissão. A fluorescência de raios-X é assim uma técnica envolvendo apenas

fótons de raios-X na entrada e na saída (*photon-in-photon-out*), o que a torna uma técnica mais sensível ao volume do material como um todo. Isso difere por exemplo da técnica de EDS em microscopia eletrônica, que sonda apenas a região superficial das amostras. A medida da fluorescência de raios-X pode também ser utilizada para sondar a espectroscopia de absorção em amostras (como veremos na seção seguinte), pois a emissão de fluorescência é proporcional à quantidade de fótons absorvidos pelo material.

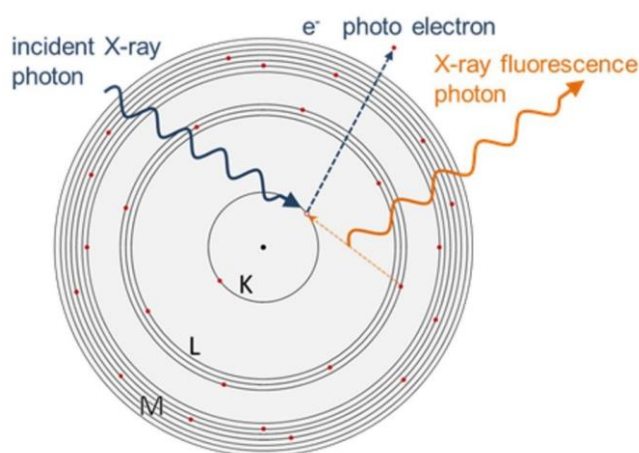


Figura 4.6. Representação do átomo e distribuição eletrônica nas principais camadas, mostrando a emissão da fluorescência quando um elétron sai de uma camada mais energética para uma menos energética, buscando o seu estado fundamental (retirado de bruker.com).

4.2.3 Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS)

A descrição deste capítulo é feita com base nos livros “*An introduction to synchrotron radiation – techniques and applications*” (Willmont, 2019) e “*Synchrotron radiation: basics, methods and applications*” (Mobilio et al., 2015).

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) é uma técnica muito utilizada para estudar a estrutura eletrônica e o arranjo espacial de átomos em torno de um dado átomo central (ou elemento químico). Como ela é baseada num processo de absorção de fótons de raios-X ressonante, ela tem sensibilidade química elementar. É possível sintonizar a energia dos fótons em torno da energia de excitação de uma dada transição eletrônica,

chamada de borda de absorção, e assim selecionar o elemento de interesse a ser estudado. Sendo uma técnica que dá informação sobre a ordem local em torno de um dado átomo, ela não requer uma ordem a longo alcance, como é o caso da técnica de difração de raios-X. Logo, ela é amplamente utilizada tanto em materiais cristalinos, como desordenados ou amorfos, tendo aplicações na determinação de estados químicos e simetrias em diversas áreas. Diferente da espectroscopia de emissão, a absorção ocorre quando um fóton faz um elétron de um átomo transitar de um nível inferior, menos energético, para uma superior mais energético (excitação), ou seja, um fóton é absorvido. Sendo assim, a espectroscopia de absorção de raios-X mede o coeficiente de absorção ($\mu(E)$) em função da energia incidente.

Os espectros de XAS podem ser interpretados tomando como referência a borda de absorção e separando-os basicamente em três regiões: pré-borda, borda (XANES) e pós-borda (EXAFS) (figura 4.7). Quando se aumenta a energia dos fótons de raios X a tendência da atenuação do feixe é diminuir, devido à diminuição da seção de choque. Entretanto, se a energia do fóton incidente é suficiente para arrancar um elétron localizado a mais dos níveis internos, então a absorção deixa de decrescer gradualmente com o aumento de energia e aumenta drasticamente, observando-se um salto no espectro de absorção. Esse efeito caracteriza a **borda de absorção**, sendo característica de cada elemento químico. A **pré-borda** é marcada pelas transições tipo eletrônicas mais localizadas e aparecem em energias menores que a energia de ligação do elétron no seu estado fundamental. Ela só ocorre quando a estrutura eletrônica em torno do átomo absorvedor possuir estados localizados não ocupados ou parcialmente desocupados e se deve a um efeito de estado final, onde o buraco deixado pelo elétron excitado interage com esses estados localizados. A **pós-borda** é marcada pelas oscilações no coeficiente de

absorção causadas pelo arranjo atômico em do átomo absorvedor e depende de cada tipo de estrutura.

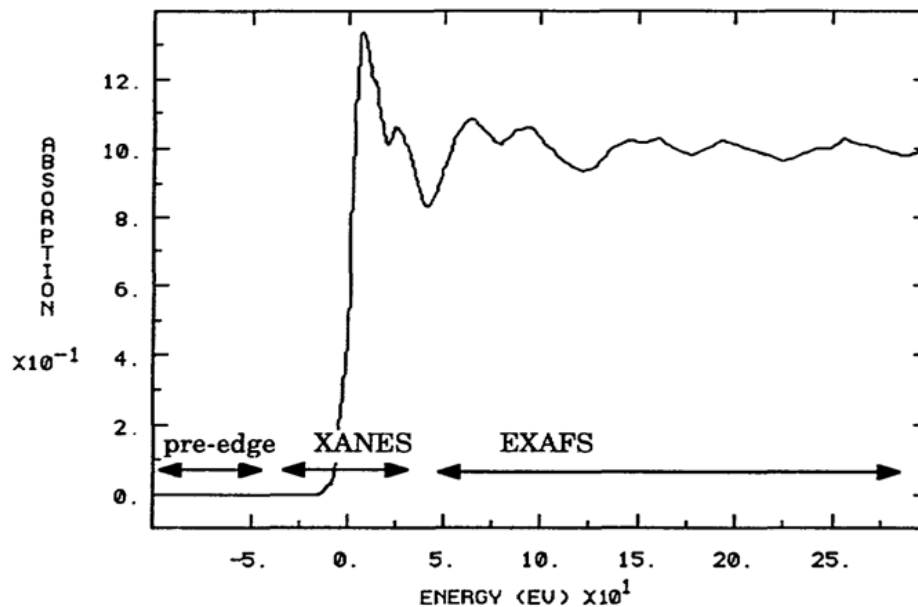


Figura 4.7. Modelo de espectro XAS na borda K do Cu ($E = 8979$ eV), diferenciado a região de pré-pico (*pre-edge*), XANES e EXAFS (retirado de Alp et al., 1990).

Como discutido acima e observado na figura na Figura 4.7, a espectroscopia de absorção se divide em XANES (*X-ray Absorption Near-edge Structure*) e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). O XANES (utilizado neste trabalho) é uma técnica capaz de obter informações sobre o estado de oxidação do átomo foto-absorvedor, o arranjo espacial dos átomos de sua vizinhança mais próxima, desordem local, vacância e estrutura cristalina. O XANES compreende a região de aproximadamente 50 eV acima da borda de absorção, enquanto o EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) compreende regiões maiores que 50 eV acima da borda de absorção. Sendo assim, o XANES capta as primeiras oscilações nos espectros e o EXAFS as demais podendo ser utilizado para cálculos de parâmetros de rede, tendo um entendimento maior da estrutura como um todo, e não apenas os primeiros vizinhos, como o caso do XANES. Sendo assim,

o XANES capta as primeiras transições e oscilações nos espectros, trazendo informação mais do tipo eletrônica e de simetria, e o EXAFS utiliza as oscilações estendidas a centenas de eV's após a borda de absorção, podendo ser utilizado para cálculos de distâncias entre vizinhos próximos, trazendo um entendimento maior da estrutura como um todo.

4.2.4 *Imagens 2D e 3D*

A descrição deste capítulo é feita com base nos livros “*An introduction to synchrotron radiation – techniques and applications*” (Willmont, 2019) e “*Synchrotron radiation: basics, methods and applications*” (Mobilio et al., 2015).

A obtenção de imagens 2D com alta resolução espacial pode ser alcançada basicamente por meio de três tipos diferentes de microscópios de raios-X, que diferem em suas propriedades de iluminação, mas são complementares em muitos aspectos: microscópios de projeção, microscópios de campo total (ou Microscópios de Raios-X por Transmissão, TXM) e microscópios de varredura por transmissão de raios-X (STXM). O microscópio de projeção não envolve óptica e se baseia no conceito de iluminação-projeção-ampliação da amostra em um detector. Em um microscópio de campo total TXM (semelhante em conceito ao de um microscópio de campo brilhante de luz visível), um sistema óptico focaliza o feixe e ilumina a amostra enquanto outras ópticas proporcionam uma projeção ampliada em um detector. Já no STXM, a imagem é construída ponto a ponto à medida que a amostra é varrida em frente a um feixe micro ou nanofocalizado.

No STXM (método utilizado neste trabalho), um feixe de raios-X é focado com um forte fator de desmagnificação em um pequeno ponto de uma amostra que é varrida em duas dimensões perpendiculares ao eixo óptico, de modo que a imagem é formada pixel por

pixel. A resolução espacial é definida pelo tamanho da sonda microscópica (ou nanoscópica), que depende da óptica do objetivo, do *set-up* operacional e das propriedades da fonte.

Uma das principais vantagens do STXM é a variedade de mecanismos de contraste que podem ser explorados quase simultaneamente ou pelo menos correlativamente para descrever as propriedades da amostra. Para cada pixel, durante uma varredura, a transmissão da amostra da espessura total pode ser medida. Tradicionalmente, a faixa de raios-X mole aproveita plenamente as capacidades da imagem de absorção, trabalhando em torno de uma borda de absorção, enquanto as faixas de raios-X médios e duros fazem uso do contraste de fluorescência.

A área investigada pode ser grande (dentro dos limites do estágio de varredura) e o tamanho do passo pode ser ajustado livremente, de análise grosseira a análise mais detalhada. A velocidade de aquisição de dados é determinada pelo fluxo disponível no ponto focal e pela quantidade de informações necessárias para obter sinais de imagem estatisticamente relevantes.

As imagens em 2D combinadas podem resultar em um imageamento 3D, conhecido por tomografia computadorizada com resolução micro- ou nanoscópica. Em outras palavras, a tomografia é a geração de uma imagem tridimensional pela análise de várias projeções radiográficas de transmissão retiradas de uma amostra em diferentes ângulos.

A microscopia tomográfica de raios-X de alta resolução (XTM) é uma técnica baseada em síncrotron e não destrutiva para criar imagens tridimensionais quantitativas de objetos sólidos, incluindo sua arquitetura interna detalhada, com uma resolução espacial que pode se estender ao nanômetro. Ela é muito utilizada para uma ampla gama de materiais,

incluindo substâncias inorgânicas como rochas, cerâmicas ou metais, e para objetos feitos de ossos e tecidos moles.

Os elementos de uma reconstrução tomográfica, os chamados "voxels" (abreviação de "*volumetric pixel*"), fornecem uma estrutura tridimensional quantitativa, que pode ser visualizada de várias maneiras, como por exemplo cortada em qualquer seção transversal desejada ou renderizada para destacar as fronteiras entre materiais de diferentes densidades.

O *set-up* experimental típico para a aquisição de dados de tomografia é mostrado esquematicamente na Figura 4.8. Uma amostra é girada em 180 graus (mínimo) em torno de um eixo perpendicular ao feixe de raios-X incidentes quase paralelos. O sinal transmitido é registrado em intervalos regulares durante a rotação usando um cintilador, óptica de ampliação e dispositivo de carga acoplada (CCD). Para cada linha na matriz CCD, um tomograma é gerado. A coleção de projeções de uma única fatia (linha) é conhecida como sinograma. Cada tomograma é reconstruído a partir do seu sinograma correspondente usando um dos vários algoritmos baseados na "Transformada de Radon", desenvolvida por Johann Radon em 1917. Os sinogramas são processados em supercomputadores, gerando a reconstrução do dado. A partir da reconstrução, várias imagens bidimensionais são obtidas, chamadas de fatias (*slices*), que representam um corte do objeto original. Com o processo de segmentação é possível separar as partes desejáveis e assim obter a imagem 3D.

A reconstrução tridimensional final consiste em uma pilha de todos os tomogramas reconstruídos. A resolução da reconstrução é determinada pelas dimensões dos voxels, ou elementos de resolução. As imagens tomográficas consistem em uma matriz desses voxels em uma grade tridimensional regular, onde cada voxel está associado a um valor

físico específico, como o coeficiente de absorção linear médio dentro desse voxel ou o deslocamento de fase induzido pelo voxel.

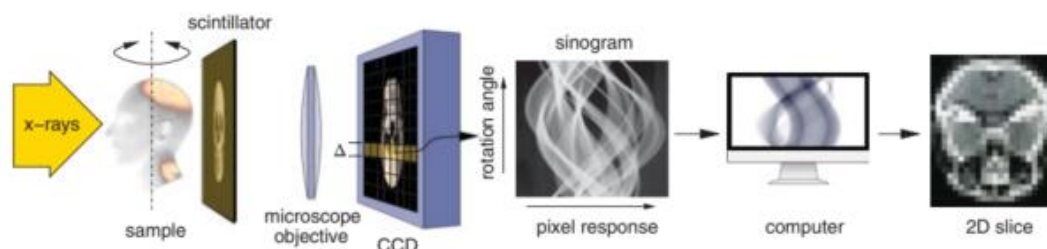


Figura 4.8. Desenho esquemático mostrando o princípio da microtomografia computadorizada de raios-X. Um feixe paralelo de raios-X passa por uma amostra e o sinal transmitido é detectado por um cintilador, que é ampliado usando uma lente objetiva de microscópio em uma matriz CCD. A resposta de cada linha de pixels (tamanho Δ) como função do ângulo de rotação da amostra, os chamados 'sinogramas', são inseridos em um computador, a partir do qual são gerados tomogramas bidimensionais. Finalmente, a reconstrução tridimensional é criada a partir da pilha de tomogramas 2D (retirado de Willmont, 2019).

4.3 Síncrotron no Brasil – Projeto SIRIUS

As primeiras discussões sobre instalar um síncrotron no Brasil datam de 1980. No entanto, apenas em 1986 o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron foi criado pelo recém-criado Ministério da Ciência e Tecnologia, em Campinas, SP. Devido às condições econômicas do país no fim da década de 1980 e início dos anos 1990, foi decidido realizar a construção de um síncrotron de segunda geração, nomeado de UVX, com capacidade do anel de armazenamento de 1,37 GeV com 93 metros de circunferência. O UVX, atualmente desativado, operou por 22 anos e contou com 17 linhas de luz e atendia cerca de 1500 usuários por ano (Liu et al., 2019).

Em 2006, percebeu-se a necessidade de um novo síncrotron para o Brasil e, em 2009, o diretor do LNLS, Antônio José Roque da Silva, foi pertinente quanto a nova construção perante o Ministério da Ciência e Tecnologia, conseguindo a viabilidade do Projeto. O novo acelerador, chamado de SIRIUS, a estrela mais brilhante, começou a ser construído

dentro do *Campus* do CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais) no final de 2012.

O SIRIUS (Figura 4.9), a nova Fonte de Luz Síncrotron Brasileira, é a maior e mais complexa infraestrutura científica já construída no Brasil e uma das primeiras Fontes de Luz Síncrotron de 4ª geração a entrar em operação em todo o mundo. Seu anel de armazenamento de elétrons com circunferência de 518 m é baseado em uma grade 5MBA (*Multiple Bending Achromatic*) com uma emitância horizontal (máquina despojada) de 250 pm×rad para um feixe de 3 GeV (Westfahl Jr. et al., 2018).



Figura 4.9 Vista panorâmica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron- Sirius. (fonte: Inls.cnpem.br)

Atualmente, o SIRIUS conta com 14 linhas de luz e 6 laboratórios de apoio. Na Tabela 4.1 são apresentadas as informações técnicas e o status de cada uma das Linhas de Luz. Dentre essas linhas de luz, 4 foram utilizadas para a realização deste trabalho, e serão brevemente descritas nos subcapítulos seguintes.

Tabela 4.1. Informações técnicas e o status das Linhas de Luz instaladas no SIRIUS (informação retirada de Inls.cnpem.br).

Linha de Luz	Técnica Principal	Faixa de Energia	Status
CARNAÚBA	Nanosopia de Raios X	2,05 - 15 keV	Aberta
CATERETÊ	Espalhamento Coerente de Raios X	3 - 24 keV	Aberta
CEDRO	Dicroísmo Circular	3 - 9 eV	Comissionamento
EMA	Espectroscopia e Difração de Raios X em Condições Extremas	2,7 - 30 keV	Aberta
IMUIA	Micro e Nanoespectroscopia de Infravermelho	70 - 400 meV	Aberta
IPÊ	Espalhamento inelástico ressonante de raios X e Espectroscopia de Fotoelétrons	100 - 2000 eV	Aberta
JATOBÁ	Espalhamento Total de Raios X e Análise de PDF	40 - 70 keV	Projeto
MANACÁ	Micro e Nanocristalografia Macromolecular	5 - 20 keV	Aberta
MOGNO	Micro e Nanotomografia de Raios X	22 39 67,5 keV	Aberta Comissionamento
PAINEIRA	Difração de Raios X em Policristais	5 - 30 keV	Aberta Comissionamento
QUATI	Espectroscopia de Raios X com Resolução Temporal	4,5 - 35 keV	Montagem
SABIÁ	Espectroscopia de Fotoemissão e Absorção de Raios X Moles de Alto Fluxo	100 - 2000 eV	Comissionamento
SAPÊ	Espectroscopia de Fotoemissão Resolvida em Ângulo	8 - 70 eV	Comissionamento
SAPUCAIA	Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos	6 - 17 keV	Montagem

4.3.1 Linha de Luz MOGNO

A MOGNO (Figura 4.10) é uma linha de luz de imageamento de alta energia dedicada à experimentos *in situ* e amostras hierárquicas, focada em tomografia multiescalar e *zoomtomography*.

Para atender a proposta da linha, de garantir alta resolução espacial, amplo campo de visão (FoV) e ser compatível com experimentos *in situ*, a Mogno possui duas estações finais. A nano estação foi projetada para alcançar as maiores resoluções e, portanto, é mais restrita em relação às dimensões das amostras e células ambientais, sendo compatível apenas com configurações muito simples. Por outro lado, a micro estação é mais flexível, podendo receber amostras maiores (~dezenas de milímetros) e possui um pórtico e um carrinho auxiliar para acomodar ambientes de amostra mais complexos para medições *in situ* e *in operando*. A MOGNO é uma das linhas de luz pioneiras em tomografia de raios-X, operando em feixe cônico com altíssima energia (>60keV) e amplo campo de visão (dezenas de milímetros) (Archilha et al., 2022).

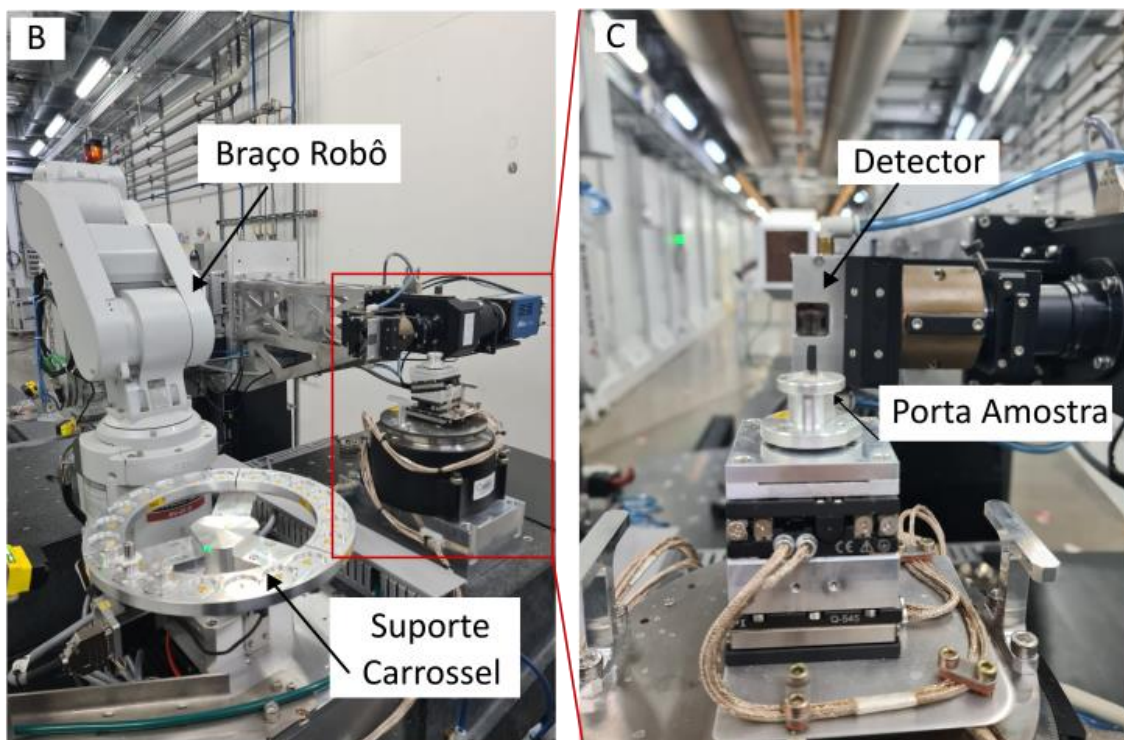


Figura 4.10. Panorama da Linha de Luz Mogno. (A) Cabana experimental, (B) *set-up* experimental mostrando a automatização para troca de amostra, (C) zoom do *set-up* experimental evidenciando o detector e o porta amostra (*sample holder*) (fotos tiradas por Camarda, C.M).

4.3.2 *Linha de Luz EMA*

A linha de luz EMA (Figura 4.11) possui uma estação de microfoco que tem como objetivo combinar técnicas de raios-X (espectroscopia de absorção (XAS), difração (XRD), imageamento por raios-X coerentes (CDI) e espalhamento Raman de raios-X (XRS) com um tamanho de feixe de 1 a 10 μm , dependendo da posição do experimento, em várias condições termodinâmicas extremas de pressão, temperatura e campo magnético. Essa combinação deve permitir explorar pontos ainda não alcançados do diagrama de fases P-T-H e abordar problemas científicos complexos na interseção entre essas condições termodinâmicas (dos Reis et al., 2020).

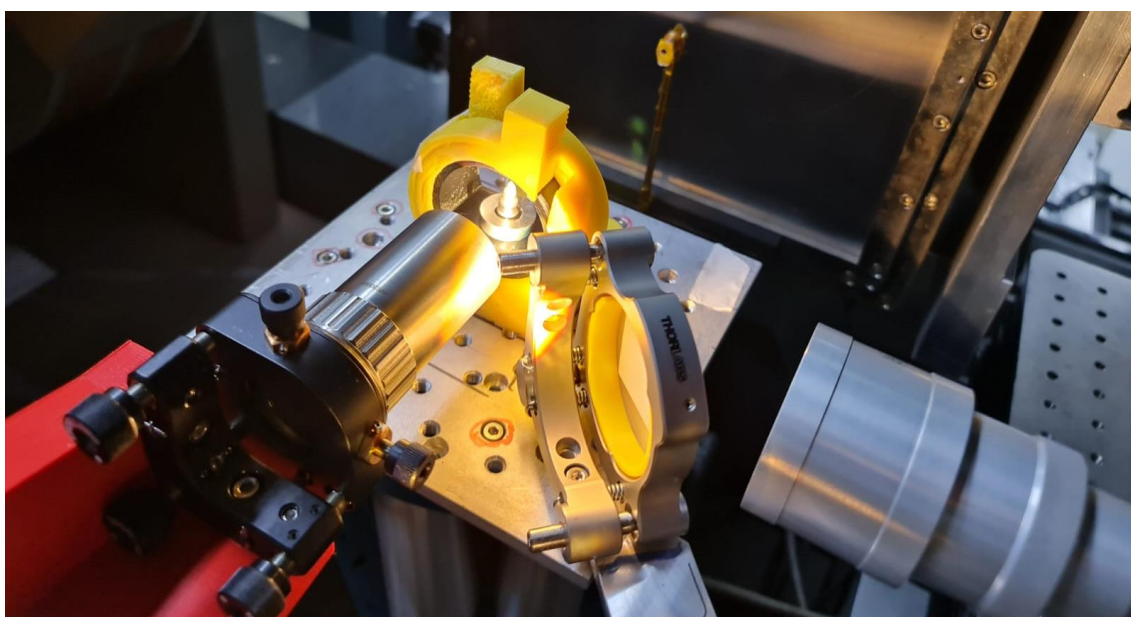


Figura 4.11. *Set-up* experimental da linha de luz EMA, com destaque para o porta-amostra contendo o diamante J1 (~3 mm) (fotos tiradas por Camarda, C.M)

4.3.3 *Linha de Luz CARNAÚBA*

A CARNAÚBA teve seu projeto iniciado em 2015 e fez parte da primeira fase de implementação das linhas de luz do Sirius. Esta linha foi desenhada para se beneficiar do alto brilho que a luz sincrotron oferece, com escala nanométrica de feixe mantendo um

bom controle de fluxo. Para que a demagnificação da óptica seja o suficiente para atingir o foco nanométrico, é necessário que a distância seja aumentada, fazendo da Carnaúba a linha de luz mais longa do Sirius, com mais de 130 m de extensão (Tolentino et al., 2023).

A Carnaúba (Figura 4.12) conta com duas cabanas experimentais Tarumã (*Tender to hArd x-ray foR sUb- Micro Analysis*) e Sapoti (*Scanning Analysis by PtychO for Tomographic Imaging*), sendo que a Tarumã, já em operação, é capaz de receber diferentes tipos de amostras atuando em diversas condições experimentais como *in situ*, *operando*, *in vivo* e criogenia (Geraldes et al., 2021). Já a estação SAPOTI tem previsão para começar a operar em 2024 e irá atuar sob alto vácuo em condições de criogenia para ampliar a resolução espacial (Geraldes et al., *in press*). Ambas as estações experimentais são desenvolvidas para atuar simultaneamente em multitécnicas analíticas de raios-X, incluindo nano difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), luminescência óptica excitada por raios-X (XEOL), corrente induzida pelo feixe de raios-X (XIBIC), ptycografia e Bragg CDI.

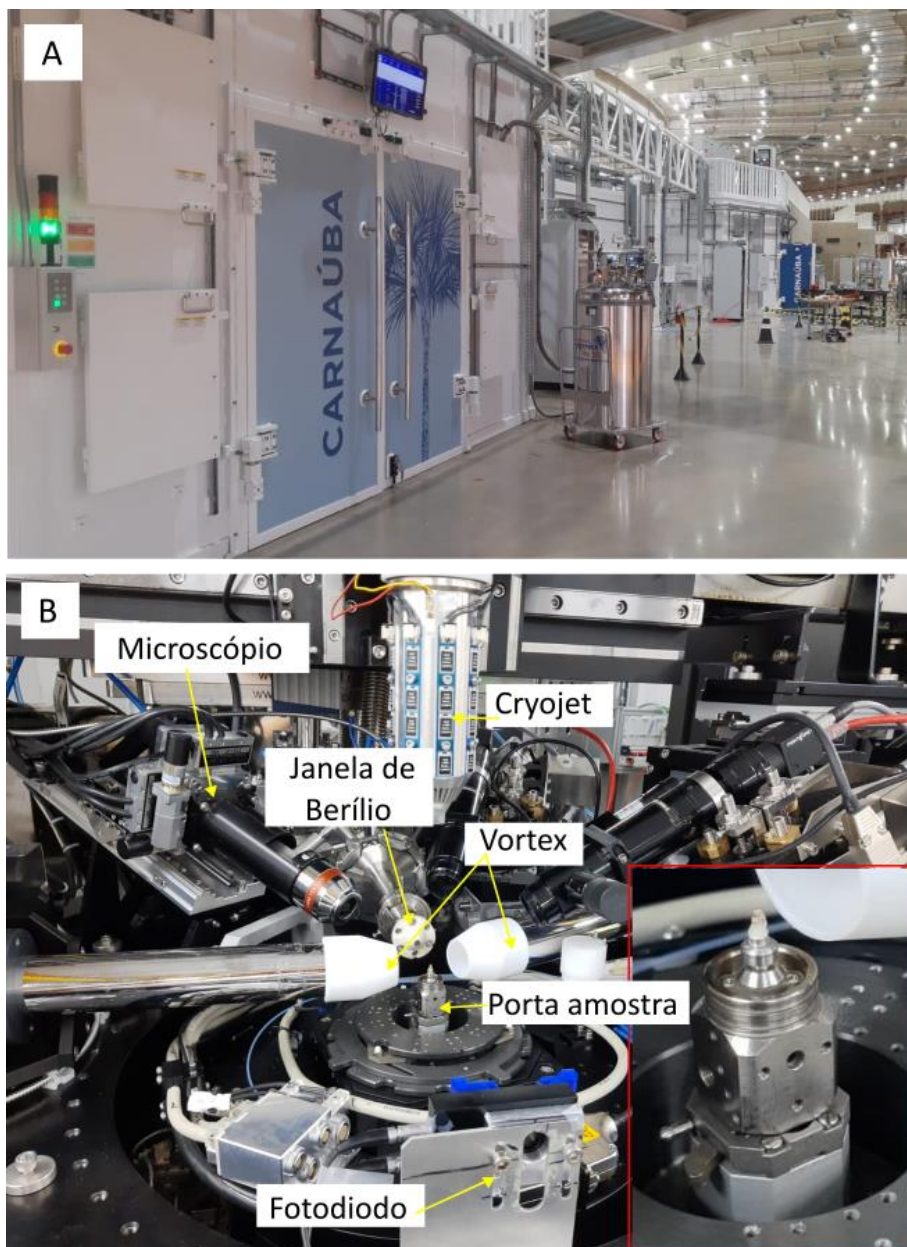


Figura 4.12. (A) visão geral das cabanas ópticas A e B da linha de luz Carnaúba, (B) *set-up* experimental da linha de luz com os principais componentes, microscópio, janela de berilo (por onde passa o feixe), sistema cryojet (para amostras que precisam ser trabalhadas em condições criogênicas), Vortex 1 e 2 (detectores de fluorescência), fotodiodo (detector de transmissão) e porta amostras com um zoom mostrando o diamante J1 (~3 mm). (fotos tiradas por Camarda, C.M)

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA

5 METODOLOGIA

5.1 Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica foi feita de modo contínuo, e teve como objetivo principal o detalhamento das informações já disponíveis na literatura sobre a caracterização de óxidos de ferro e óxidos de ferro hidratados como inclusões em diamantes super profundos.

5.2 Caracterização morfológica

A caracterização morfológica do diamante, nomeado de J1, foi realizada no Laboratório de Amostras Microscópicas (LAM), localizado nas dependências do LNLS. O microscópio utilizado foi o NIKON ECLIPSE LV100ND, com o aumento de 5x e 10x. Sendo o assim, o diamante J1, proveniente de Juína (MT), não é polido, mede 3,1 mm, é muito reabsorvido, incolor/amarelado, translúcido, não possui forma externa, apresenta manchas alaranjadas/marrons e pretas, com poucas inclusões visíveis ao microscópio. É importante ressaltar que para todas as análises com o diamante, não é necessário nenhum tipo de preparação de amostra, apenas uma limpeza simples utilizando acetona.

5.3 μ - Espectroscopia Raman

As análises de μ -espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanomateriais (LNNano- CNPEM), com o espectrômetro *Horiba Xplora Scientific Plus*; O espectrômetro é equipado com microscópio confocal. As análises foram repetidas 3 vezes em dias diferentes, utilizando o laser vermelho (638 nm) com o intuito de confirmar e comprovar as fases minerais encontradas. Os parâmetros utilizados na análise foram: tempo de aquisição= 5 s com 10 acumulações, intervalo de 100-1199 cm^{-1} , objetiva = x50

(LWD), grade= 1200 (750nm), filtro= 25%, *slit*= 50 μ m e *hole*= 100 μ m. Para o tratamento de dados foi utilizado os softwares *KnowItall* (versão *trial*), Wire 4.4 e OriginPro.

5.4 μ - Tomografia de raios-X do Diamante (J1)

A tomografia foi realizada durante a fase de comissionamento da linha de Luz Mogno e foi conduzida pela pesquisadora e líder do grupo Mogno, Dra. Nathaly Archilha. O feixe utilizado para a análise foi de 22 keV com tamanho do pixel efetivo de 1,46 μ m. A aquisição do dado levou um tempo estimado de 1h30 min. A reconstrução do dado é feita pelo Grupo de Computação Científica (GCC) do Sirius, e gerou 248 *slices*. Já a segmentação 3D da tomografia foi realizada utilizando o software AvizoS. O diamante possui 99 inclusões, e a inclusão escolhida para este estudo mede cerca de 40 μ m, na qual foi aplicada todas as análises conseguintes.

5.5 Difração de raios-X

A aquisição de dados de difração de raios-X foi efetuada na linha de luz EMA. O tamanho do feixe incidente foi de 5 μ m, energia de 12658 eV, o padrão para calibração foi o LaB₆, nesse comprimento de onda igual a 0,9795 Å, com o detector a uma distância de $d=172,619$ mm. Foi realizado um mapeamento pontual em cima da inclusão contendo 30 pontos de difração em uma matriz de 5 linhas por 6 colunas e espaçamento de 5 μ m entre os pontos. Cada ponto levou em média 2 minutos para a aquisição com o *range* angular de 0° a 44°. O dado foi posteriormente tratado no OriginPro, e a indexação de fases foi feita com o *software* HighScore.

5.6 Mapeamento 2D de Fluorescência de raios-X

O mapeamento utilizando a técnica de fluorescência de raios-X foi realizado na CARNAÚBA com o intuito de descobrir a variação elementar da inclusão. Os mapas de

FRX foram medidos englobando toda a inclusão e uma região específica da inclusão. Ambos os mapas utilizaram energia de 12 keV, tempo de aquisição de 172 segundos, varredura de $80 \times 80 \mu\text{m}$ e $10 \times 10 \mu\text{m}$ com pixel *size* de 800 nm e 100 nm, respectivamente. A calibração da curva de FRX é feita com o programa PyMca bem como a visualização das imagens.

5.7 Nano-Tomografia da inclusão

O feixe nanométrico ($<500 \text{ nm}$) da CARNAÚBA estende essa técnica a escala nanométrica com alta resolução, e seu alto fluxo permite que uma gama de elementos seja mapeada, fornecendo um imageamento 3D elementar.

Para realizar medidas de tomografia é necessário fazer um alinhamento prévio da amostra, centralizando-a em diferentes ângulos de rotação (RY), para que seja processado um código interno da linha, o qual fornece um conjunto de parâmetros para que a tomografia possa ser executada de forma correta. O alinhamento da inclusão foi efetuado com energia de 12 keV, área varrida de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ com passo de $5 \mu\text{m}$. Já a aquisição do experimento foi feita com energia de 12 keV, varredura de $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ com passo de $2 \mu\text{m}$ e passo angular de 2° , totalizando em 9 horas de experimento (2 horas de alinhamento + 7 horas de aquisição).

Assim como na tomografia da MOGNO, a reconstrução do dado é feita pelo GCC, e no caso da reconstrução por fluorescência é feito com base na transformada de Radon, como descrito por Miqueles & de Pierro (2010). O objeto final da reconstrução do dado possui voxel de $0,8 \times 0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^3$ e uma região total de $80 \times 80 \times 80 \mu\text{m}^3$, com um total de 101 *slices* para segmentação feita com o *software* AvizoS. Durante o processo de segmentação da tomografia com fluorescência, foi utilizado o elemento ferro, pois ele é o mais

abundante e, conseqüentemente, o que apresenta maior quantidade de fóton por pixel. Além disso, como resultado deste processo, foi levado em consideração a intensidade do ferro, sendo dividido em alta e baixa intensidade, a qual é relacionada com a quantidade do elemento presente na amostra.

5.8 Espectroscopia de Absorção (XAS)

A espectroscopia de Absorção foi realizada na CARNAÚBA e feita apenas na região próxima à borda do elemento, ou seja, XANES. Os dados de XANES foram adquiridos de duas maneiras diferentes, a primeira no modo *step scan* e a segunda no modo *flyscan* (hiperspectral XANES).

Antes de começar as medidas, foram analisados padrões de Fe-metal (Fe *foil*), Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO e Ni-metal (Ni *foil*), todos variando 100 eV em torno de suas respectivas bordas K de absorção. Os padrões de Fe e Ni metálicos são provenientes da EXAFS Materials, e os demais padrões foram produzidos no LNLS-CNPEM.

Após algumas medidas pontuais, foram realizados dois mapeamentos de XANES no modo *step* em duas bordas de absorção diferentes: Ferro e Níquel. A Tabela 5.1 apresenta as condições do experimento para cada mapa efetuado.

Tabela 5.1. Condições experimentais para a aquisição de dados XANES.

	Elemento	
	Ferro	Níquel
Borda de absorção	K	K
Varição de energia (eV)	7100-7200	8320-8420
Passo da energia de excitação (eV)	0.4	0.4
Tempo de aquisição (s)	0.5	0.5
Quantidade de espectros	25	16
Matriz (linha x coluna)	5 x 5	4 x 4
Tempo total do experimento (min)	125	80

O segundo experimento foi feito no modo flyscan, onde o espectro de XANES é adquirido no modo de fluorescência. Sendo assim, para cada ponto de energia determinado é feita uma varredura com os detectores de fluorescência. O experimento levou cerca de 10 horas, com alta resolução e feixe nanométrico que a Carnaúba oferece. Esta análise foi feita na borda-K de absorção do ferro e o passo da energia foi de 1 eV saindo de 7100 eV (antes do pré-pico) até 7140 eV (início da pós-borda) com uma trajetória de $100 \times 100 \mu\text{m}$ por elétronvolt.

Ao fim do experimento, o dado foi compilado e mais de mil espectros foram gerados. Para melhor compreensão dos dados foi aplicada uma máscara na região de real interesse no centro da inclusão, uma vez que o dado reconstruído ocupa uma área maior do que a própria inclusão, como mostrado na Figura 5.1.

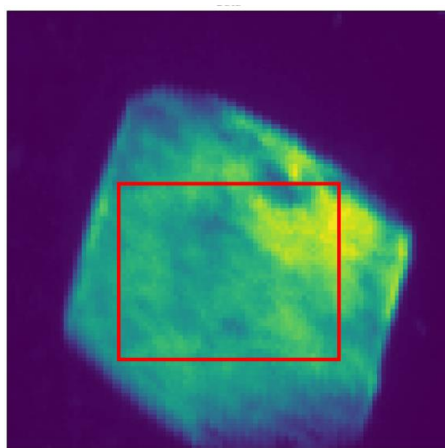


Figura 5.1. Inclusão de oxi-hidróxido de ferro com a delimitação da área para melhor entendimento do dado. A inclusão possui aproximadamente $35 \mu\text{m}$.

Foi utilizado o software CORAL para as análises de PCR e MCR-ALS, bem como a normalização dos espectros, desenvolvido pelo grupo da Linhas de Luz QUATI (*QUick x-ray Absorption spectroscopy for Time and space-resolved: experiments at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory*). Outros softwares de XAS também foram utilizados no processo com o mesmo intuito do CORAL, como o ATHENA e PrestoPronto. Além

disso, foram realizadas simulações de espectros com o software FDMNES, executadas pelo Dr. James Almeida (LNLS-CNPEM), com o intuito de auxiliar no entendimento dos dados de XANES, prevendo tendências em relação aos primeiros vizinhos do átomo absorvedor, no caso o ferro.

CAPÍTULO 6

ARTIGO CIENTÍFICO

6 ARTIGO CIENTÍFICO

Natural iron oxyhydroxides in the deep lower mantle.

Camarda M. Carolina^{1,2}, Gervasoni Fernanda^{*3,4}, Jalowitzki Tiago¹, da Silva M.C. Francisco^{1,5}, Torquato Igor², Ferraz Paola², Oliveira F.G. A. João², Miqueles X. Eduardo², Archilha L. Nathaly², Cedeño G. Daniel⁴, da Silva W. Sebastião⁶, Fuck A. Reinhardt¹, Tolentino C.N. Hélio^{*2}.

¹ University of Brasilia, Institute of Geosciences, Graduate Program in Geology; (PPG/UnB) Brasília, 70910-900, Brazil.

² Brazilian Synchrotron Light Laboratory, Brazilian Center for Research in Energy and Materials (LNLS/CNPEM); Campinas, 13083-100, Brazil.

³ Engineers Centre, Federal University of Pelotas (CEng/UFPel); Pelotas, 96010-020, Brazil

⁴ Graduate Program in Geosciences (PPGGEO), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS); Porto Alegre, 90040-060, Brazil

⁵ Institute of Physics, Campinas State University (IFGW/UNICAMP); Campinas, 13083-859, Brazil

⁶ Institute of Physics, University of Brasília (IF/UnB), Brasília, 70910-900, Brazil.

*Corresponding author. Email: fernanda.gervasoni@ufpel.edu.br, helio.tolentino@lnls.br

Abstract: Water is stored in the Earth's mantle, mainly within the crystal structure of OH-bearing silicate minerals. However, recent experimental studies have shown that oxyhydroxides from the oceanic lithosphere, such as goethite (FeOOH), could be crucial in hydrating the lower mantle (e.g. Gan *et al* and Hu *et al.*). Here, we report the first natural occurrence of iron oxyhydroxide originated from the deep lower mantle (~1,850 km). This mineral is hosted by a super-deep diamond from Juína, Brazil, which has captured and preserved the phase transition of ϵ -FeOOH into Fe₂O₃ and Fe₃O₄, corresponding to the high-pressure phases of goethite, hematite, and magnetite, respectively. Such heterogeneous Fe oxyhydroxide represents Earth's deepest mineral found so far, indicating that the lower mantle is more hydrated and oxidized than previously thought.

One-Sentence Summary: Lower mantle stability of natural hydrous Fe oxides hosted by super-deep diamond.

Hydrous minerals within the oceanic lithosphere are the primary agents for transporting water into the Earth's mantle at subduction zones. Water can be stored in the upper mantle within the crystal structure of OH-bearing minerals, like amphibole and mica, or in nominally anhydrous minerals (NAMs), like olivine and pyroxenes (1, 2). Furthermore, the mantle transition zone has been recognized as a potential reservoir for water, demonstrated by experiments of high-pressure polymorphs of olivine, wadsleyite, and ringwoodite, which have significant OH storage capacity (2–5). Such evidence was

corroborated by the discovery of natural OH-bearing ringwoodite in super-deep diamonds from Juína (Brazil) and Karowe mine (Botswana), both containing a considerable amount of water incorporated into their structure (6, 7).

Conversely, the lower mantle has long been considered a dry region. Hydrous minerals transported by subducting slabs would decompose or release the water before reaching extremely high pressure and temperature conditions (8). Experimental studies have shown that the mineralogy of the lower mantle has a deficient water storage capacity, suggesting that if water were stable at such depths, it would be stored in minor phases known as dense hydrous magnesium silicates (DHMSs) (5, 8, 9). Nevertheless, recent studies have reported stable Fe oxyhydroxides at pressure and temperature conditions of the lower mantle, indicating the possibility of water being transported into deep Earth by goethite (α -FeOOH) polymorphs (10–12). The FeOOH, if present in cold subducted slabs, would become an ϵ -FeOOH around 7 GPa and eventually decompose into Fe₂O₃ and Fe₃O₄ at higher pressures and temperatures (~35–80 GPa; 876.85–2476.85 °C), releasing H₂O and O₂ into the lower mantle (10, 12).

Goethite (α -FeOOH) is commonly found in altered oceanic basalts (13) and is considered an essential hydrous phase of subducted slabs (11, 12, 14). The presence of water in the Earth's mantle influences various processes impacting the Planet's dynamics, leading to substantial changes in its physical properties, such as melting temperature, rheology, phase stability, and elasticity of constituent minerals (5, 8). Therefore, the hypothesis of natural FeOOH and its decomposed phases into the lower mantle is of utmost importance for understanding several deep Earth processes.

Here, we report the first natural occurrence of ϵ -FeOOH from the deep lower mantle, within an estimated depth of 1,850 km. The natural goethite (ϵ -FeOOH) is decomposing into high-pressure hematite (Fe₂O₃) (~56 GPa) and magnetite (Fe₃O₄). This mineral is present as an inclusion in a super-deep diamond from Juína, Brazil, which is the deepest diamond found so far. This discovery reveals that the lower mantle has oxidized portions and may contain more water than previously believed, providing unexpected insights into the deep Earth's water cycle and dynamics.

Multiple synchrotron light techniques to uncover super-deep diamonds and their mineral inclusions.

Our findings have been uncovered thanks to a high-brilliant 4th-generation synchrotron light source, which allowed the application of multiple beamlines and advanced techniques (see SM) and the screening of many pristine diamond samples. The studied diamond (J1) is from the Chapadão plateau, Juína, generously donated by Mr. Romeu Veronese. It is translucent and highly reabsorbed, with 0.112 ct colorless/light-yellow irregular crystal. All analyses were performed in the unpolished diamond at the LNLS facilities, allowing the preservation of all inclusions and the natural diamond morphology (Figure 6.1A). Preliminary Raman characterization shows the existence of wüstite/ferropericase inclusion in the J1 diamond, which indicates its lower mantle origin (Figure 6.6).

Micro-tomography (μ -CT) was performed on J1, creating a high-resolution 3D map to precisely locate all inclusions in space (Figure 6.1B). The μ -CT enabled us to determine each inclusion's volume and identify diamond fractures, facilitating the selection of the most suitable area for our study (Fig. 6.1C), ensuring that the inclusion chosen was entirely encapsulated within the diamond (Fig. 6.7, Movie S1). Scanning Transmission X-ray Microscopy (STXM) with nanometer resolution was performed on all inclusions

shown in Figure 6.1C. The selected mineral inclusion for this study is shown in Figure 6.1D and has a diameter of $\sim 35 \mu\text{m}$.

Nano-X-ray Fluorescence (n-XRF) maps were acquired simultaneously with the STXM measurements. The 2D maps were collected at several projections and computed to produce nano-computed tomography with both absorption (n-CT) and fluorescence (n-XFT) contrasts. According to the analysis of one of the n-XFT projections (Figure 6.2A), the selected μ -mineral is composed essentially of Fe ($\sim 96\%$) and Ni ($\sim 4\%$), with minor amounts ($<1\%$) of Ti, Cr, and V. As the scanned area covers $80 \times 80 \mu\text{m}^2$, with the μ -mineral occupying approximately $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ at the center, certain elements, such as Ca or Mn, are across the entire area but not in the mineral composition. The elemental distributions of each component are shown in Figure 2B. The Fe n-XFT of the μ -mineral (Movie S2) reveals higher and lower iron density regions. Figure 6.2C shows the mineral morphology, and the slice highlights a higher-density zone at the bottom. Euhedral faces with six sides are also identified at the crystal's basal section. Additionally, very low-density zones without iron are associated with channels likely appearing during the μ -mineral formation and subsequently filled with carbon when the diamond encapsulated the inclusion. These channels have the same density as the diamond matrix.

High-pressure iron oxyhydroxide mineral phase identification

Micro-X-ray diffraction (μ -XRD) mapping was performed by scanning the inclusion as in the previous measurements, totaling 29 diffractograms at different positions (Figures 6.8 to 6.11). The diffraction peaks associated with the different phases are described in Table S-1. The analysis, based on the works of Gan *et al* (12) and Rozenberg *et al* (15), identifies the μ -mineral as a heterogeneous high-pressure mixture of goethite (ϵ -FeOOH), hematite (Fe_2O_3), and in minor amounts magnetite (Fe_3O_4) (Figure 6.3). Gan *et al* demonstrated that FeOOH partially decomposes under pressure to hematite and magnetite. Our natural goethite phase matches the synthetic high-pressure ϵ -FeOOH stabilized at 34.5 GPa, while the hematite phase is similar to the Fe_2O_3 at 56.6 GPa (12). Rozenberg *et al* established the variation of the lattice parameters of hematite in the hexagonal structure (R-3c) under pressure up to 55.4 GPa (15), which compares well with our natural hematite phase. Extracting the lattice parameters from our hematite data and comparing them to Rozenberg *et al* (Table 6.2), our μ -mineral is estimated at a pressure slightly above 56 GPa (Figure 3B). This discovery evidences a natural Fe_2O_3 phase stable under lower mantle conditions at $\sim 1,850$ km. Unlike the findings of Gan *et al* (12), using a diamond anvil cell, our ϵ -FeOOH phase coexists stable along with the hematite at these pressures. The diffractograms show regions with distinct quantities of ϵ -FeOOH and Fe_2O_3 in the μ -mineral (Figure 6.3C). Identifying these regions is facilitated by inspecting the diffraction patterns (Figure 6.8). For instance, at position 5, there are more intense peaks of goethite, exhibiting a powder-like character with well-defined concentric rings. In contrast, at position 18, where the iron content is higher, the diffraction pattern shows bright spots corresponding to larger crystallite hematite reflections (Figure 6.3C). Interestingly, the μ -mineral is a heterogeneous mixture of ϵ -FeOOH and Fe_2O_3 . Still, both phases are present everywhere as if they had been captured in the act of transition from one phase to the other at ~ 60 GPa.

Oxidation state and coordination environment of Fe and Ni atoms

Micro-X-ray absorption near-edge structure (μ -XANES) mapping was conducted initially on the Fe K-edge at multiple locations in the μ -mineral, revealing distinct spectra (Figure 6.4A). The analysis to decipher the constituent phases identified two components (Figure

6.13): one exhibited a solid resemblance to goethite (FeOOH), but with a shifted absorption edge, while the other contained elements resembling a disordered hematite (Fe₂O₃), compatible with the μ -XRD results. To get further insight into the Fe oxidation state, we investigated the pre-edge region by fitting and identifying the electronic transitions (Figure 6.14) and calculating the centroid for each spectrum (Table 6.3). Based on the known diagram from Wilke *et al.* (17), figure 6.15 highlights that the mineral exhibits a mixture of Fe³⁺ and Fe²⁺ in octahedral coordination. These μ -XANES results adequately indicate the goethite and hematite phases and structural heterogeneities and disorder, likely due to the extreme conditions under which the mineral phase was formed.

The n-XRF results (Figure 6.2) showed that the Fe-rich μ -mineral absorbs up to 4 % Ni in its structure. Given such significant Ni content, we also conducted μ -XANES mapping at the Ni K-edge. The Ni K-edge exhibited spectra corresponding to the Ni²⁺ state in Ni(OH)₂ (Figure 6.4B), a distinctive compound well-documented in the literature (16, 18). In contrast to the spectral heterogeneities observed for Fe, the Ni hydroxide is homogeneous, implying a widespread substitution in the goethite and hematite structure. The Ni²⁺ in our high-pressure μ -mineral enters octahedral sites and replaces Fe³⁺. However, this substitution requires a charge balance, leading to the transformation of O²⁻ into OH⁻, which converts a FeO₃(OH)₃ into a NiO₂(OH)₄ octahedron (16).

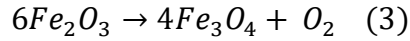
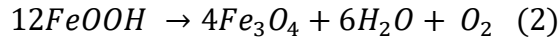
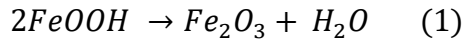
Stability of ϵ -FeOOH and its transition to Fe₂O₃ and Fe₃O₄ in the lower mantle

The mineralogy and chemical composition of the Earth's lower mantle, extending from 660 to 2,891 km, are mainly inferred from experiments on synthetic minerals under extreme conditions and geophysical data (19, 20), and based on minerals found as inclusions in super-deep diamonds (6, 21–25). However, most of the minerals found in diamonds represent only a limited portion of the lower mantle, typically ranging from ca. 660 to 1,000 km, or they are retrogressed phases from the lower mantle found within the transition zone and upper mantle. It is believed that the dominant mineral constituents of the lower mantle are (Mg,Fe)(Al,Si)O₃ perovskite, CaSiO₃ perovskite, and (Mg,Fe)O wüstite/ferropericlasite until a depth of 2,700 km, at which point a post-perovskite phase replaces perovskite with a similar composition (26, 27).

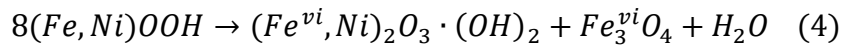
Nevertheless, recent high-pressure experimental studies have proposed that mineral phases that were never in attention before might also be stable under the extreme conditions of the deep lower mantle and could act as important water carriers into the deep mantle. Those experiments have focused on the α -FeOOH (goethite), a common hydrated mineral found in the oceanic lithosphere that contains nominally more than 10 % water in its structure (10–12). The α -FeOOH (goethite) undergoes a phase transition at \sim 7 GPa, transforming into ϵ -FeOOH (12, 28). At high temperatures and \sim 20 GPa, the ϵ -FeOOH undergoes dehydration reactions and starts to form hematite and free water (29, 30). However, at temperatures of cold subducted slabs, the ϵ -FeOOH keeps stable under deep lower mantle conditions (\sim 35-70 GPa) (12). Furthermore, a new high-pressure phase, known as Py-phase or FeO₂H_x (with $x \leq 1$, pyrite structure P a -3), was proposed as a result of the decomposition of ϵ -FeOOH under the core-mantle boundary conditions at \sim 80 GPa (10, 11, 31–34).

Our results show the first evidence of water in the lower mantle found in a super-deep diamond (Juína, Brazil), which trapped a natural FeOOH (goethite) transitioning to the high-pressure Fe₂O₃ (hematite) and Fe₃O₄ (magnetite) phases. Considering recent experimental studies that demonstrated the decomposition of ϵ -FeOOH into iron oxides, releasing H₂, O₂, and H₂O under deep lower mantle conditions of cold subducted slabs

(12, 35, 36), our findings suggest a similar process. Therefore, we captured a natural FeOOH (goethite) in situ transitioning to the high-pressure Fe₂O₃ and Fe₃O₄ phases at 1,850 km depths. This transition results on the following reactions (12):



The above reactions demonstrate a complex redox condition, leading to the formation of Fe₂O₃ and Fe₃O₄, along with the release of H₂O and O₂. Furthermore, the μ -XANES has shown that Fe²⁺ is present in high-pressure hematite and magnetite on the eightfold coordinated site (Figure 6.14). This finding contrasts with the typical minerals at ambient pressures, where Fe²⁺ in magnetite occupies the tetrahedral coordination site, and hematite lacks Fe²⁺ in its structure. We hypothesize that Fe²⁺ may either substitute Fe³⁺ in the Fe₂O₃ structure or accommodate itself within crystal defects or vacancies, which agrees with the structural distortions observed by μ -XANES. Moreover, the Ni K-edge showed Ni(OH)₂ evenly distributed in all mapped positions, so we can also hypothesize that OH⁻ is present in the Fe₂O₃ structure. Considering that, we suggest that some of the water released during the FeOOH dehydration process is incorporated into the structure of Fe₂O₃, following the reaction:



Mineral inclusions in super-deep diamonds have provided evidence that the transition zone mineralogy and the upper part of the lower mantle have interacted with subducting slabs (6, 7, 23, 37, 38). Moreover, seismic tomography data and observations of focal mechanisms and local earthquakes suggest the accumulation of slabs in the transition zone at 660 km depth, with the possibility of some slabs descending into the lower mantle (20, 39–43). Our finding of natural FeOOH transitioning to hydrated iron oxides at extreme conditions (1,850 km) demonstrates that subducted slabs reach the deep lower mantle with stable hydrous minerals.

Based on our findings and several high-pressure experimental studies (10–12, 32), we propose a model (Figure 5) where the α -FeOOH present in the cold subducted slab undergoes a transition to the ε -FeOOH phase at ~ 7 GPa and remains stable until the lower mantle. Deeper at $\sim 1,150$ km (~ 35 GPa), the ε -FeOOH begins to decompose into iron oxide phases (Fe₂O₃, Fe₃O₄), H₂O, and O₂ (Equations 1-4). When the cold slab descends even deeper to $\sim 1,850$ km, reaching pressures of ~ 56 GPa, the heterogeneous mixture of iron oxyhydroxides is trapped within the diamond structure, thus capturing the transition in progress. The diamonds containing these inclusions might then have ascended to the upper part of the lower mantle by mantle plumes (44) at a depth of $\sim 1,000$ -700 km and potentially brought to the surface through kimberlites that initially formed at the transition zone (6, 45).

Implications of H₂O and O₂ released from FeOOH decomposition into the deep lower mantle.

It is a fact that a significant portion of volatiles, such as OH⁻, is recycled back into the upper mantle and the transition zone through subduction zones (46, 47). The main minerals that host H₂O in their structure at the upper mantle are mainly mica, amphibole, and NAMs (5). These minerals are commonly found as inclusions in lithospheric and sublithospheric diamonds (47). However, the knowledge about volatiles and their host

minerals in the deep lower mantle is still based mainly on high-pressure experiments. It is suggested that the mineralogy of the lower mantle has a very low H₂O storage capacity, with the minor phases DHMSs being the main responsible carriers of H₂O in such extreme conditions (5, 8, 9, 47). Furthermore, recent investigations into the stability of FeOOH within the Earth's mantle have shed light on the potential for H₂O to be hosted by complex Fe oxyhydroxides in the deep lower mantle (10–12, 32).

Furthermore, the oxygen fugacity (fO_2) of the lower mantle should be relatively low (27), mainly based on the major mineralogical constituents of the lower mantle, that are (Mg,Fe)(Al,Si)O₃ perovskite, CaSiO₃ perovskite, and (Mg,Fe)O ferropericlasite (20, 27, 48). Nevertheless, considering that cold subducted slabs may reach the deep lower mantle, and these tectonic events have been occurring for billions of years (48), it is reasonable to assume that the lower mantle might not be a homogeneous region and could have portions of very heterogeneous redox state and chemical composition.

The natural occurrence of FeOOH transitioning to high-pressure Fe₂O₃ (hematite) and Fe₃O₄ (magnetite) at approximately ~1,850 km depth (~56 GPa), as reported in this study, highlights the significance of hydrous Fe-oxides as carriers of water into the deep lower mantle. The decomposition of FeOOH and consequent release of H₂O and O₂ (as described in equations 1-3(12)) may have several implications for the redox state, for instance, the potential to create regions with highly oxidizing conditions. Therefore, we propose some possible scenarios relative to the implications of our finding: a) The H₂O could be incorporated into the structure of other complex oxides within the lower mantle and then ascend through mantle plumes. In the shallower parts of the lower mantle, close to the transition zone, H₂O could be released, inducing partial melting or integrated into the NAMS at the transition zone. On the other hand, the released O₂ could interact with the deep lower mantle, forming highly oxidized regions with elevated fO_2 . b) Another possibility is the interaction of released H₂O and O₂ from a subducted slab with the deep lower mantle mineralogy, forming complex high-pressure phases. These phases could then sink into the core-mantle boundary and potentially contribute to the formation of the D'' layer, explaining the existence of large low shear velocity provinces (LLSVP) and ultra-low velocity zones (ULVZ) (10, 11). These assumptions could provide insights into geochemical studies of oceanic island basalts (OIBs) and oceanic plateaus (5, 49–55), which suggest that mantle plume sources have H₂O concentrations, typically ranging from 300–1,000 ppm. Such studies imply more than one H₂O-rich reservoir in the mantle that supplies plume-related magmatism and could exist in the deep lower mantle or the core-mantle boundary (5,56).

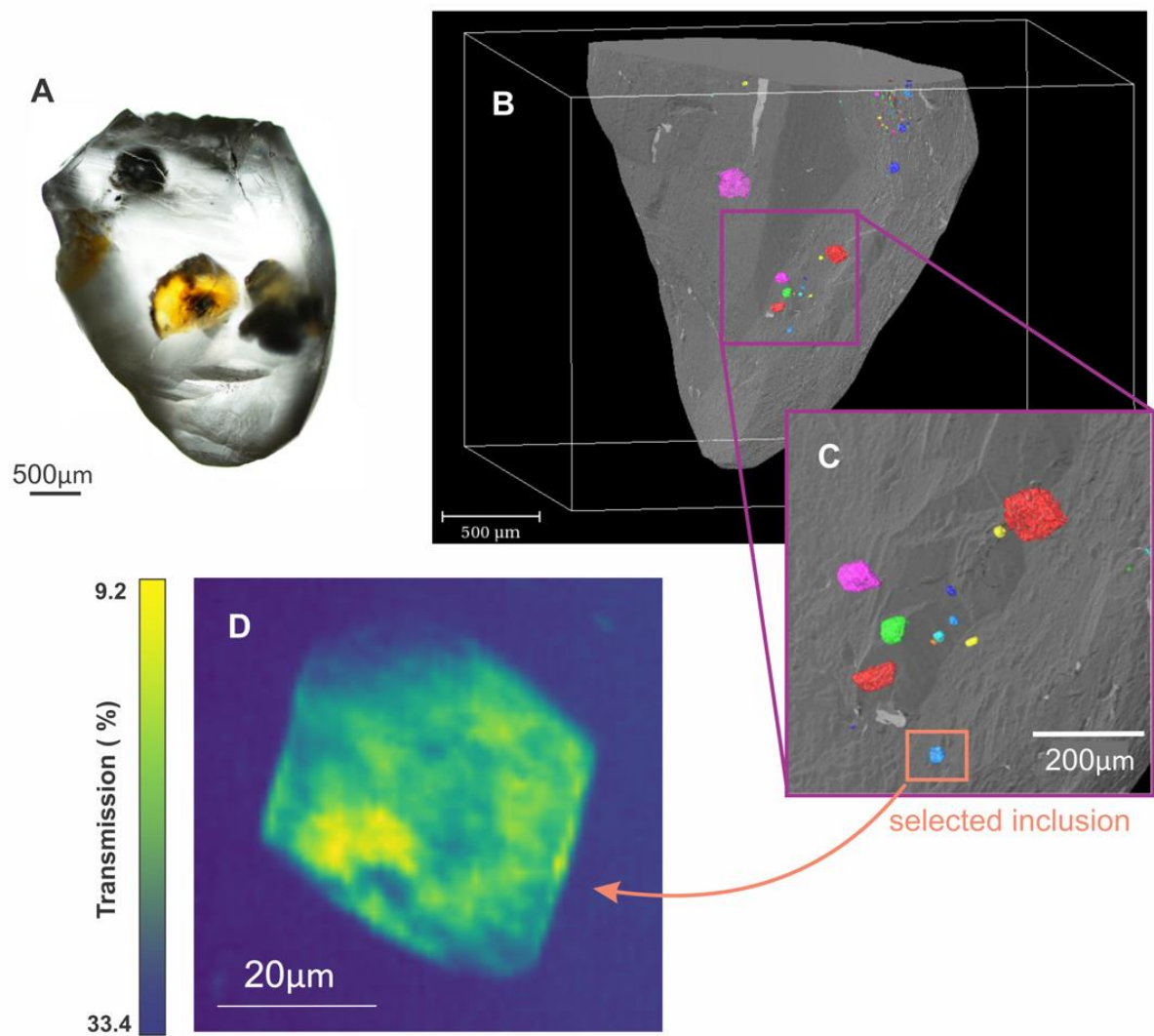


Figura 6.1. General views of the super-deep diamond J1 and its inclusions. (A) Optical microscopy image; (B) micro-X-ray Computed Tomography (μ -CT) with a large field of view; (C) Zoom in of the region of interest; and (D) X-ray Transmission Microscopy (STXM) image of the selected Fe oxyhydroxide inclusion. Note: The false colors applied to (B) and (C) were used to separate inclusions from the diamond matrix

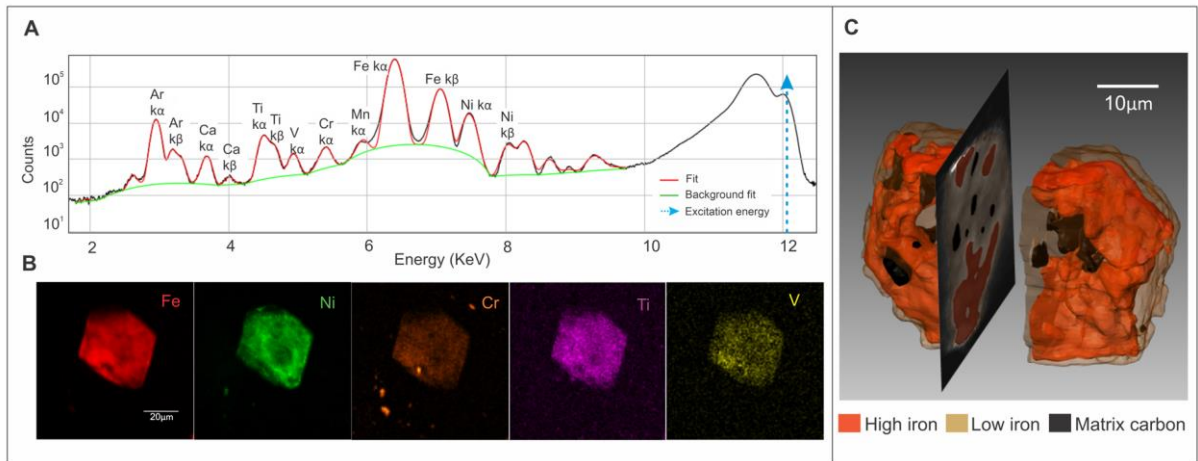


Figure 6.2. Nano-X-ray Fluorescence (n-XRF). (A) n-XRF spectrum with the identified main element emission lines; elements such as Ar, Ca, and Mn are from the surroundings and do not belong to the mineral composition (B) 2D n-XRF map formed by the integrated spectra corresponding to the different elements Fe, Ni, Cr, Ti, and V; (C) nanotomography with fluorescence contrast (n-XFT), segmented in three levels, emphasizing higher and lower amounts of Fe and the channels filled with diamond matrix.

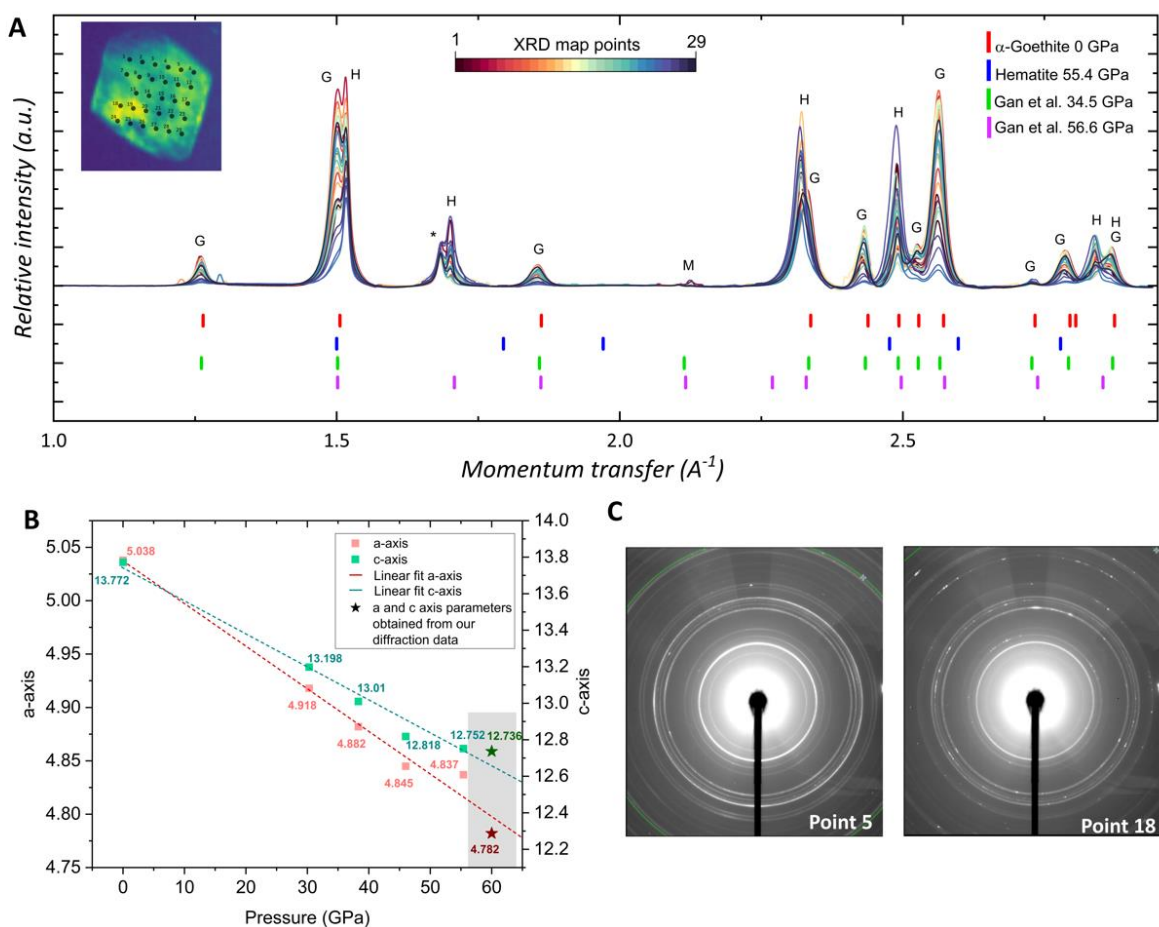


Figure 6.3. X-ray diffraction patterns with 29 mapped point. (A) All patterns are plot together and is possible to see the phase indexation of high-pressure goethite (ϵ -FeOOH) transitioning to high-pressure hematite (Fe_2O_3) and magnetite (Fe_3O_4). The patterns exhibit an oscillation of intensity, visible at the goethite peaks. (B) Extracting the lattice parameters from our putative hematite data in the hexagonal structure (R-3c) and comparing them to Rozenberg et al., 2002 (15) data. The vertical bar (gray) indicates the pressure range corresponding to the a and c parameters found for our diffraction data. (C) Points 5 and 18 are highlighted in the XRD image as they represent the locations where there is a higher concentration of goethite and hematite, respectively. Furthermore, point 5 pattern has a nanocrystalline powder like, while point 18 is textured microcrystalline sample. Symbols of G, H, and M represent the diffraction indices assigned for goethite, hematite, and magnetite, and * is a non-identified peak. Traces below the diffractogram correspond to red = goethite at 0 GPa (ICSD- 239321); blue = hematite at 55.4 GPa (15); green and purple = 34.5 GPa and 56.6 GPa (12).

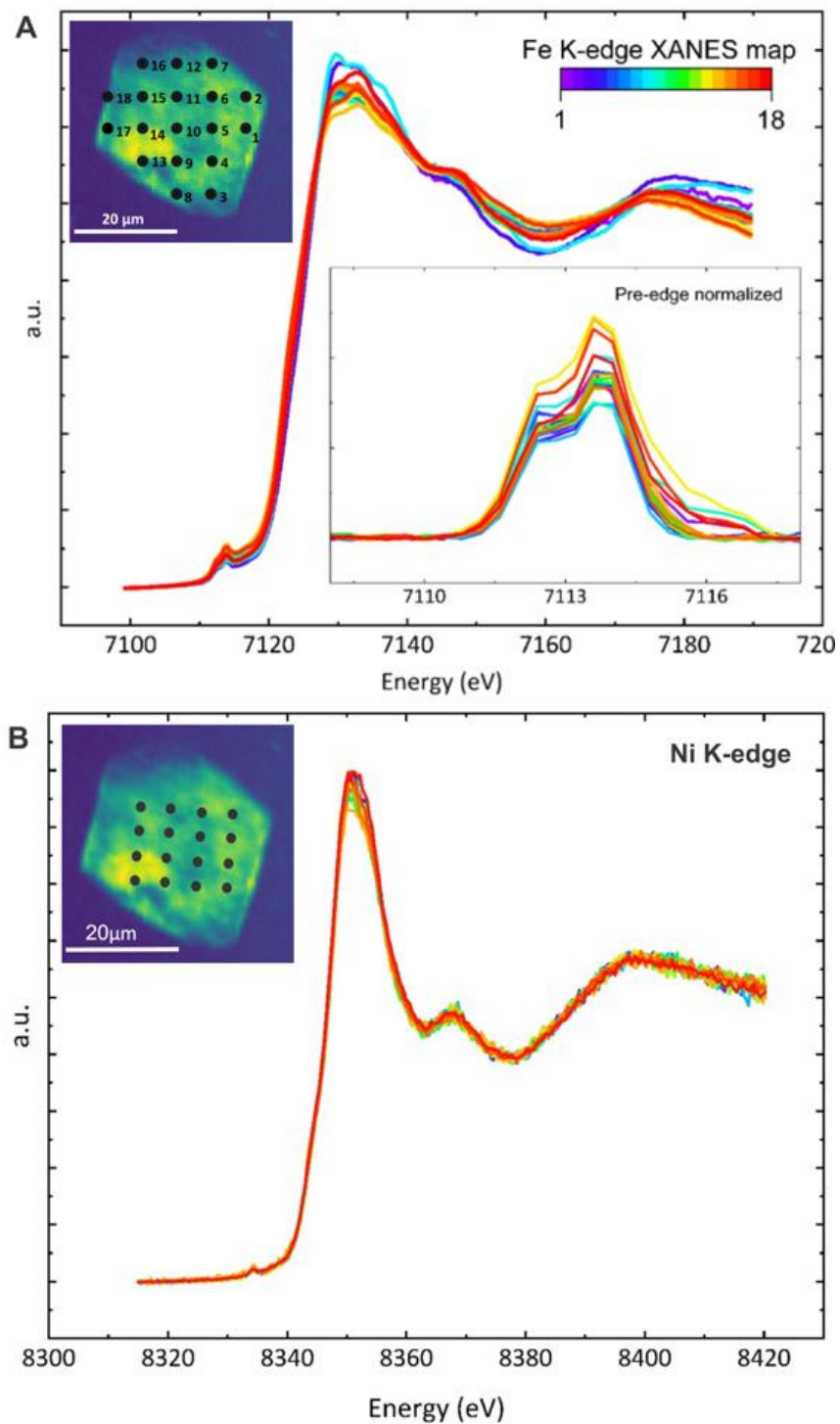


Figure 6.4. XANES spectroscopy results. (A) XANES at the Fe K-edge and the normalized pre-edge show a non-homogenous spectral shape, with a shift at the rise of the edge (~ 7120 eV) and pre-edge variation intensities. The color bar indicates the 18 points that were mapped, according to the transmission image at the left corner. (B) XANES at the Ni K-edge exhibits the same pattern in all mapped points, as shown in the transmission image at the left corner, totaling 16 points.

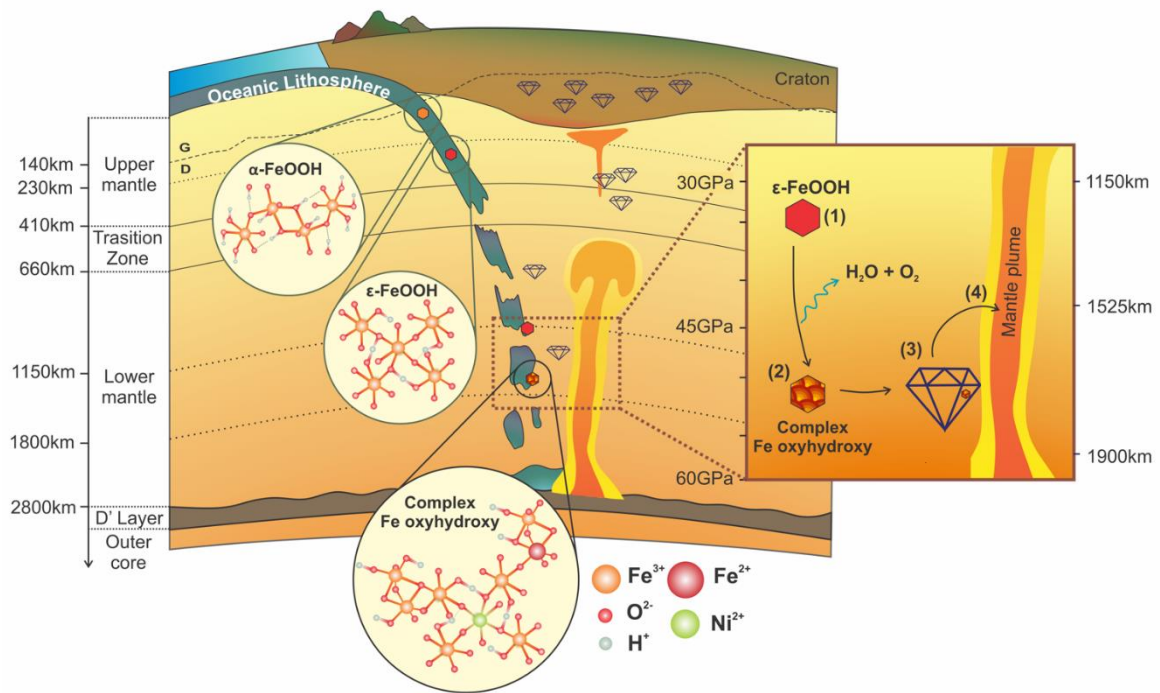


Figura 6.5. Cold subducted slab with FeOOH transitioning to high-pressure Fe oxides at the deep lower mantle. α -FeOOH (goethite) present at the cold oceanic lithosphere in a subduction zone. At ~ 230 km (~ 7 GPa), α -FeOOH (ICSD-239321) transforms to ϵ -FeOOH (34), that remains stable until deep lower mantle. In (1) ϵ -FeOOH starts its decomposition forming Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and releasing $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ to the mantle. (2) The cold slab continues to descend and ϵ -FeOOH remains stable at $\sim 1,850$ km. At this stage, the transition of ϵ -FeOOH to Fe_2O_3 and Fe_3O_4 is not complete, forming the complex phase of Fe oxyhydroxy, when (3) diamond crystallization traps the mineral in its structure. (4) This diamond may reach the Earth's transition zone by mantle plumes. The structure of the complex Fe oxyhydroxy of this studied was proposed based on our findings and the structures of ϵ -FeOOH and Fe_2O_3 .

6.1 References

1. M. W. Schmidt, S. Poli, "Devolatilization During Subduction" in *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Elsevier Inc., 2013)vol. 4, pp. 669–701.
2. T. Grützner, S. Klemme, A. Rohrbach, F. Gervasoni, J. Berndt, The role of F-clinohumite in volatile recycling processes in subduction zones. *Geology* **45**, 443–446 (2017).
3. D. L. Kohlstedt, H. Keppler, D. C. Rubie, "Solubility of water in the a, b and g phases of (Mg,Fe) 2SiO_4 " (Springer-Verlag, 1996).
4. J. R. Smyth, T. Kawamoto, S. D. Jacobsen, R. J. Swope, R. L. Hervig, J. R. Holloway, "Crystal structure of monoclinic hydrous wadsleyite $[-(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4]$ " (1997).
5. M. M. Hirschmann, Water, melting, and the deep Earth H₂O cycle. *Annu Rev Earth Planet Sci* **34**, 629–653 (2006).
6. D. G. Pearson, F. E. Brenker, F. Nestola, J. McNeill, L. Nasdala, M. T. Hutchison, S. Matveev, K. Mather, G. Silversmit, S. Schmitz, B. Vekemans, L. Vincze, Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature* **507**, 221–224 (2014).
7. T. Gu, M. G. Pamato, D. Novella, M. Alvaro, J. Fournelle, F. E. Brenker, W. Wang, F. Nestola, Hydrous peridotitic fragments of Earth's mantle 660 km discontinuity sampled by a diamond. *Nat Geosci* **15**, 950–954 (2022).
8. J. Tsuchiya, E. C. Thompson, The role of hydrogen bonds in hydrous minerals stable at lower mantle pressure conditions. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH [Preprint] (2022). <https://doi.org/10.1186/s40645-022-00521-3>.
9. A. E. Ringwood, A. Major, "High-pressure reconnaissance investigations in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-MgO-H}_2\text{O}$ " (1967).
10. Q. Hu, D. Y. Kim, W. Yang, L. Yang, Y. Meng, L. Zhang, H. K. Mao, FeO_2 and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles. *Nature* **534**, 241–244 (2016).
11. M. Nishi, Y. Kuwayama, J. Tsuchiya, T. Tsuchiya, The pyrite-Type high-pressure form of FeOOH . *Nature* **547**, 205–208 (2017).
12. B. Gan, Y. Zhang, Y. Huang, X. Li, Q. Wang, J. Li, Y. Zhuang, Y. Liu, G. Jiang, Partial Deoxygenation and Dehydration of Ferric Oxyhydroxide in Earth's Subducting Slabs. *Geophys Res Lett* **48** (2021).
13. P. Marescotti, D. A. Vanko, R. Cabella, "From oxidizing to reducing alteration: Mineralogical variations in pillow basalts from East Flank, Juan de Fuca ridge." (2000).
14. Q. Hu, D. Y. Kim, J. Liu, Y. Meng, L. Yang, D. Zhang, W. L. Mao, H. K. Mao, Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle. *Proc Natl Acad Sci U S A* **114**, 1498–1501 (2017).
15. G. K. Rozenberg, L. S. Dubrovinsky, M. P. Pasternak, O. Naaman, T. Le Bihan, R. Ahuja, High-pressure structural studies of hematite (formula presented). *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **65**, 1–8 (2002).
16. M. L. Carvalho-e-Silva, A. Y. Ramos, H. C. N. Tolentino, J. Enzweiler, S. M. Netto, M. do Carmo Martins Alves, Incorporation of Ni into natural goethite: An investigation by X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist* **88**, 876–882 (2003).
17. M. Wilke, F. Farges, P. E. Petit, G. E. Brown, F. Martin, Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist* **86**, 714–730 (2001).
18. A. M. Beale, M. Paul, G. Sankar, R. J. Oldman, C. R. A. Catlow, S. French, M. Fowles, Combined experimental and computational modelling studies of the solubility of nickel in strontium titanate. *J Mater Chem* **19**, 4391–4400 (2009).

19. F. Kaminsky, Mineralogy of the lower mantle: A review of "super-deep" mineral inclusions in diamond. (2012). <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.10.005>.
20. Frost J. Daniel, Robert Myhill, Chemistry of the Lower Mantle.
21. W. Joswig, T. Stachel, J. W. Harris, W. H. Baur, G. P. Brey, "Express Letter New Ca-silicate inclusions in diamonds-tracers from the lower mantle" (1999); www.elsevier.com/locate/epsl.
22. T. Stachel, J. W. Harris, G. P. Brey, W. Joswig, Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **140**, 16–27 (2000).
23. F. Nestola, M. E. Regier, R. W. Luth, D. G. Pearson, T. Stachel, C. McCammon, M. D. Wenz, S. D. Jacobsen, C. Anzolini, L. Bindi, J. W. Harris, Extreme redox variations in a superdeep diamond from a subducted slab. *Nature* **613**, 85–89 (2023).
24. F. Nestola, N. Korolev, M. Kopylova, N. Rotiroti, D. G. Pearson, M. G. Pamato, M. Alvaro, L. Peruzzo, J. J. Gurney, A. E. Moore, J. Davidson, CaSiO₃ perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. *Nature* **555**, 237–241 (2018).
25. P. C. Hayman, M. G. Kopylova, F. V. Kaminsky, Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina area, Mato Grosso, Brazil). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **149**, 430–445 (2005).
26. M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Sata, Y. Ohishi, Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO₃. *Science (1979)* **304**, 855–858 (2004).
27. D. J. Frost, C. A. McCammon, The Redox State of Earth's mantle. *Annu Rev Earth Planet Sci* **36**, 389–420 (2008).
28. F. Wiethoff, K. D. Grevel, B. Marler, J. Herrmann, J. Majzlan, J. Kirste, C. Lathe, P-V-T behavior of FeO(OH) and MnO(OH). *Phys Chem Miner* **44**, 567–576 (2017).
29. A. E. Gleason, R. Jeanloz, M. Kunz, Pressure-temperature stability studies of FeOOH using X-ray diffraction. *American Mineralogist* **93**, 1882–1885 (2008).
30. T. Yoshino, E. Baker, K. Duffey, Fate of water in subducted hydrous sediments deduced from stability fields of FeOOH and AlOOH up to 20 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **294** (2019).
31. H. K. Mao, Q. Hu, L. Yang, J. Liu, D. Y. Kim, Y. Meng, L. Zhang, V. B. Prakapenka, W. Yang, W. L. Mao, When water meets iron at Earth's core-mantle boundary. *Natl Sci Rev* **4**, 870–878 (2017).
32. Q. Hu, D., J. Liu, J. Chen, Y. Bingmin, Y. Meng, V.B. Prakapenka, L. W. L. Mao, H. K. Mao, Mineralogy of the deep lower mantle in the presence of H₂O. *Natl Sci Rev*, **Vol. 8** (2021)
33. E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, M. Bykov, C. McCammon, S. V. Ovsyannikov, H. P. Liermann, I. Kuppenko, A. I. Chumakov, R. Rüffer, M. Hanfland, V. Prakapenka, Structural complexity of simple Fe₂O₃ at high pressures and temperatures. *Nat Commun* **7** (2016).
34. E. Koemets, T. Fedotenko, S. Khandarkhaeva, M. Bykov, E. Bykova, M. Thielmann, S. Chariton, G. Aprilis, I. Koemets, K. Glazyrin, H. P. Liermann, M. Hanfland, E. Ohtani, N. Dubrovinskaia, C. McCammon, L. Dubrovinsky, Chemical Stability of FeOOH at High Pressure and Temperature, and Oxygen Recycling in Early Earth History**. *Eur J Inorg Chem* **2021**, 3048–3053 (2021).
35. T. Komabayashi, Petrogenetic grid in the system MgO-SiO₂-H₂O up to 30 GPa, 1600°C: Applications to hydrous peridotite subducting into the Earth's deep interior . *J Geophys Res* **109** (2004).

36. F. Maeda, E. Ohtani, S. Kamada, T. Sakamaki, N. Hirao, Y. Ohishi, Diamond formation in the deep lower mantle: A high-pressure reaction of MgCO₃ and SiO₂. *Sci Rep* **7** (2017).
37. M. J. Walter, S. C. Kohn, D. Araujo, G. P. Bulanova, C. B. Smith, E. Gaillou, J. Wang, A. Steele, S. B. Shirey, Deep Mantle Cycling of Oceanic Crust: Evidence from Diamonds and Their Mineral Inclusions. *Science (1979)* **334**, 54–57 (2011).
38. E. M. Smith, S. B. Shirey, F. Nestola, E. S. Bullock, J. Wang, S. H. Richardson, W. Wang, Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science (1979)* **354**, 1403–1405 (2016).
39. P. J. Tackley, D. J. Stevenson, G. A. Glatzmaier, G. Schubert, Effects of an endothermic phase transition at 670 km depth in a spherical model of convection in the Earth's mantle. *Nature* **361**, 699–704 (1993).
40. L. P. Solheim, W. R. Peltier, Avalanche effects in phase transition modulated thermal convection: a model of Earth's mantle. *J Geophys Res* **99**, 6997–7018 (1994).
41. J. B. Gaherty, B. H. Hager, Compositional vs. thermal buoyancy and the evolution of subducted lithosphere. *Geophys Res Lett* **21**, 141–144 (1994).
42. C. Li, R. D. Van Der Hilst, Structure of the upper mantle and transition zone beneath Southeast Asia from travelttime tomography. *J Geophys Res Solid Earth* **115** (2010).
43. R. Myhill, Slab buckling and its effect on the distributions and focal mechanisms of deep-focus earthquakes. *Geophys J Int* **192**, 837–853 (2013).
44. A. A. P. Koppers, T. W. Becker, M. G. Jackson, K. Konrad, R. D. Müller, B. Romanowicz, B. Steinberger, J. M. Whittaker, Mantle plumes and their role in Earth processes. Springer Nature [Preprint] (2021). <https://doi.org/10.1038/s43017-021-00168-6>.
45. A. Giuliani, M. W. Schmidt, T. H. Torsvik, Y. Fedortchouk, Genesis and evolution of kimberlites. Springer Nature [Preprint] (2023). <https://doi.org/10.1038/s43017-023-00481-2>.
46. M. Faccenda, Water in the slab: A trilogy. [Preprint] (2014). <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.12.020>.
47. F. Nestola, J. R. Smyth, Diamonds and water in the deep Earth: A new scenario. Taylor and Francis Inc. [Preprint] (2016). <https://doi.org/10.1080/00206814.2015.1056758>.
48. M. Murakami, K. Hirose, H. Yurimoto, S. Nakashima, N. Takafuji, Water in Earth's Lower Mantle. *Science (1979)* **295**, 1885–1887 (2002).
49. J. E. Dixon, D. A. Clague, P. Wallace, R. Poreda, "Degassing of Deep Submarine-erupted Alkalic Series Lavas" (1997).
50. J. E. Dixon, L. Leist, C. Langmuir, J.-G. Schilling, Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt. *Nature* **420**, 385–389 (2002).

6.2 Acknowledgments and Funding

Acknowledgments: This research used facilities of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), part of the Brazilian Center for Research in Energy and Materials (CNPEM), a private non-profit organization under the supervision of the Brazilian Ministry for Science, Technology, and Innovations (MCTI). We would like to thank Mr. Romeu Veronezzi and the Juína's Gold Miner Coop. for the sample donation, and Wagner

Gheler for his help during the field work at Juína. Thanks to Prof. Ricardo Weska and Prof. José Nogueira Neto for helping us get the samples in the first negotiations. Thanks to Carolina Torres, who helped acquire Raman spectroscopy data. Thanks to Paola Rangel, who helped with the analysis of the tomography data. Special thanks to Antonio Piccino Neto and Ulisses Kaneko, who supported our CARNAÚBA and EMA beamlines experiments. Finally, thanks to Prof. Dr. Stephen Klemme and Dr. Santiago Figueroa for their comments on the results.

Funding: This work was supported by INCT Estudos Tectônicos (CNPq, CAPES, FAP-DF), by Instituto Serrapilheira (grant numbers Serra 1912-31377 and 1709-18152) and CAPES scholarships (Financial Code -001).

6.3 Supplementary Materials

The supplementary materials include:

Materials and Methods

Figs. S-1 to S-10

Tables S-1 to S-3

References (51-62)

Other Supplementary Materials for this manuscript include the following:

Movies S1 to S2

6.3.1 Materials and Methods

Micro Raman Spectroscopy

The μ -Raman spectroscopy analyses were conducted at the Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano/CNPEM) using the Horiba Xplora Scientific Plus spectrometer. The spectrometer is equipped with a confocal microscope. The analyses were repeated three times on different days, using a red laser (638 nm) to verify the occurrence of mineral phases. The analysis took 5 second with 10 accumulations, range of 100 to 1199 cm^{-1} , objective = x50 (LWD), grating= 1200 (750nm), filter = 25%, slit= 50 μm and hole= 100 μm . The data processing was performed using the KnowItall (trial version), Wire 4.4, and OriginPro software.

Micro-X-ray computed tomography (μ -CT)

The micro-X-ray computed tomography (μ -CT) was performed during the scientific commissioning phase of the MOGNO beamline (57) (LNLS-Sirius). The measurements were conducted by the lead researcher of the MOGNO group, Dr. Nathaly Archilha. The beam used for the analysis had an energy of 22 keV with an effective pixel size of 1.46 μm . Data reconstruction was carried out by the Scientific Computing Group (GCC) at Sirius, using an in-house implementation of the Feldkamp–David–Kress (FDK) method, while the 3D segmentation of the tomography was performed using AvizoS software.

Micro-X-ray diffraction (μ -XRD)

The micro-X-ray diffraction data acquisition was performed at the EMA beamline (59) (LNLS-Sirius). The incident beam size was 5 μm in diameter, with an energy of 12658 eV. The calibration standard used was LaB_6 with a wavelength of 0.9795 Å. A point

mapping was carried out on the inclusion, consisting of 30 diffraction points arranged in a 5x6 matrix with a 5 μm spacing between points. Each point took an average of 2 minutes for acquisition with an angular range from 0° to 44° . The data were subsequently processed using OriginPro, and phase indexing was performed using the HighScore software.

Nano-X-ray fluorescence (n-XRF)

The nano-X-ray fluorescence (n-XRF) mapping was conducted at the CARNAÚBA beamline (60) (LNLS-Sirius) with the aim of discovering the compositional variation within the inclusion. n-XRF maps were measured, encompassing the entire inclusion and a specific region within the inclusion. Both maps were performed with an energy of 12 keV, with an acquisition time of 172 seconds, in a scan area of 80x80 and 10x10 μm , with pixel sizes of 800 and 100 nm, respectively. The XRF curve calibration was performed using the PyMca software, yielding an evaluation of the relative element content.

Nano-X-ray tomography

The nanometer-sized beam (<500 nm) of CARNAÚBA (60) beamline extends this technique to the nanoscale with high resolution, and its high flux allows that a wide range of elements be mapped, providing 3D elemental imaging. To perform tomography measurements, it is necessary to pre-align the sample, centering it at different rotation angles (RY), so as an internal code of the beamline can be processed to provide a set of parameters for proper tomography execution. The alignment of the inclusion was done with an energy of 12 keV, a scanned area of 100x100 μm^2 with a 5 μm step. The experiment acquisition was carried out at an energy of 12 keV, a scan area of 80x80 μm^2 with a 0.8 μm step and a 2° angular increment, totaling 9 hours of experiment (2 hours of

alignment + 7 hours of acquisition). For the fluorescence data, the reconstruction was obtained using a modified version of the Chang's method (61) using as inputs the μ -Tomography reconstruction to account for diamond-related self-absorption effects that are not in the field of view (FOV) region, as well as the nano tomographic reconstruction for the absorption effects within the FOV. For both tomography and fluorescence measurements, the final reconstructed data object has a voxel size of $0.8 \times 0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^3$ and a total region of $80 \times 80 \times 80 \mu\text{m}^3$, with a total of 101 slices for segmentation, which was done using AvizoS software.

X-ray absorption near edge spectroscopy

Absorption spectroscopy was conducted on CARNAÚBA beamline and focused only on the region near the absorption edge. XANES data were acquired in step scan mode. Before starting the measurements, standards of Fe-metal (Fe foil), Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , and Ni-metal (Ni foil) were used, with variations of 100 eV around their respective K-edge absorption edges.

After some point measurements, two XANES mappings were performed in step scan mode at two different absorptions at K-edges: iron and nickel. The acquisition time was 0.5 s, and the energy step was 0.4 eV, for each map. The Fe K-edge map has 25 points (18 effective), an energy variation from 7100 to 7200 eV, and a total acquisition time of 125 minutes. The Ni K-edge map has 16 points, an energy variation from 8320 to 8420 eV, and a total acquisition time of 80 minutes.

To identify the components of the XANES spectrum, Multivariate Curve Resolution with Alternating Least Squares (MCR-ALS) were employed. The software used to do this analysis was CORAL, developed by QUATI beamline (QUick x-ray Absorption

spectroscopy for Time and space-resolved) experiments at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory.

6.3.2 Figures

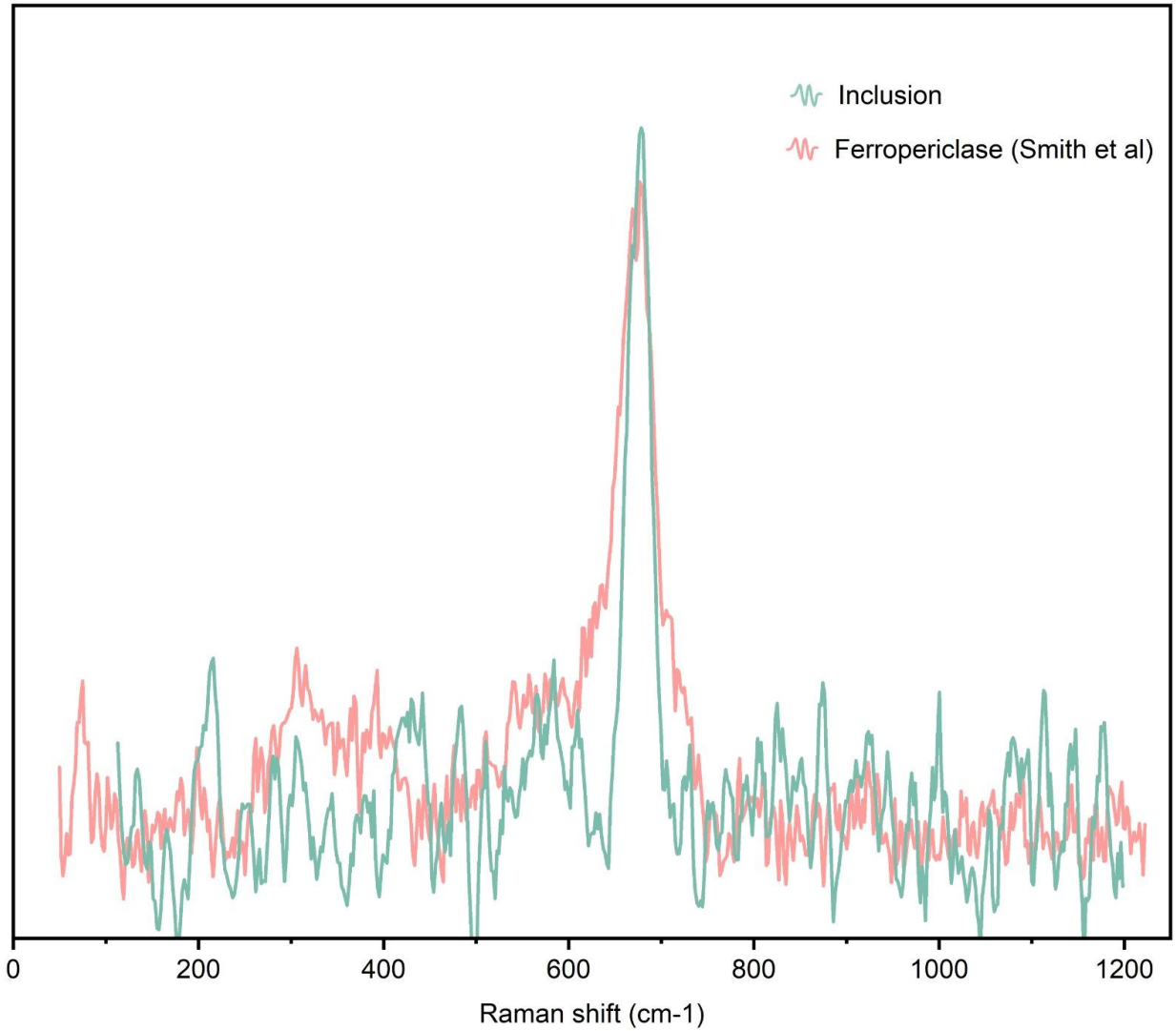


Figure 6.6. Raman spectroscopy of ferropericlaase inclusion, found in the J1 sample, compared with Smith et al. raman references (unpublished sample but in S.M. of Smith et al. 2018 (62))

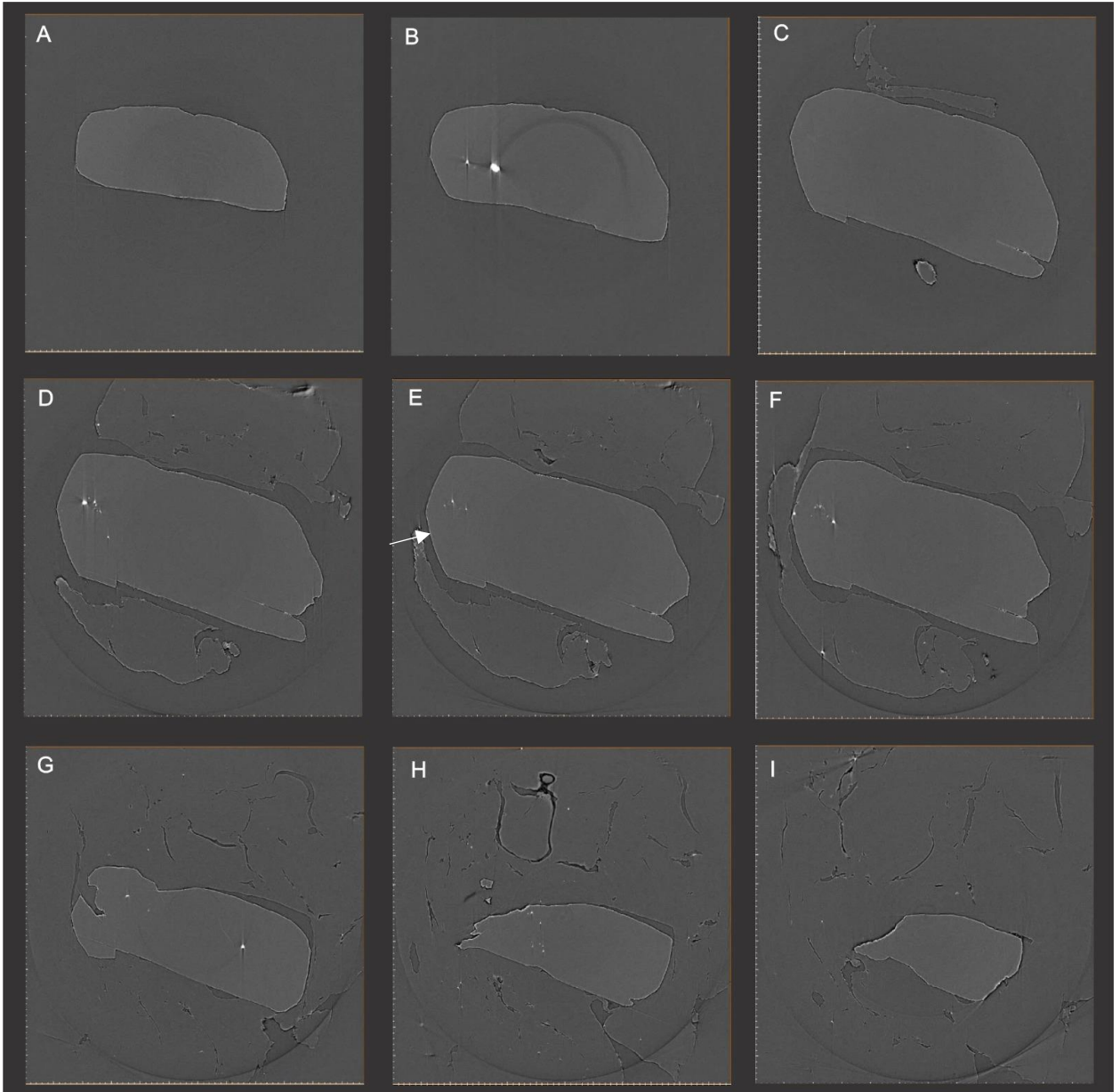


Figure 6.7. μ -CT carried at MOGNO beamline displaying some slices of segmentation at the region of the inclusion (D, E, F). The arrow, at E image, indicate the select inclusion e oxyhydroxide). The only fracture in this diamond is visible at the right inferior corner in C to F images.

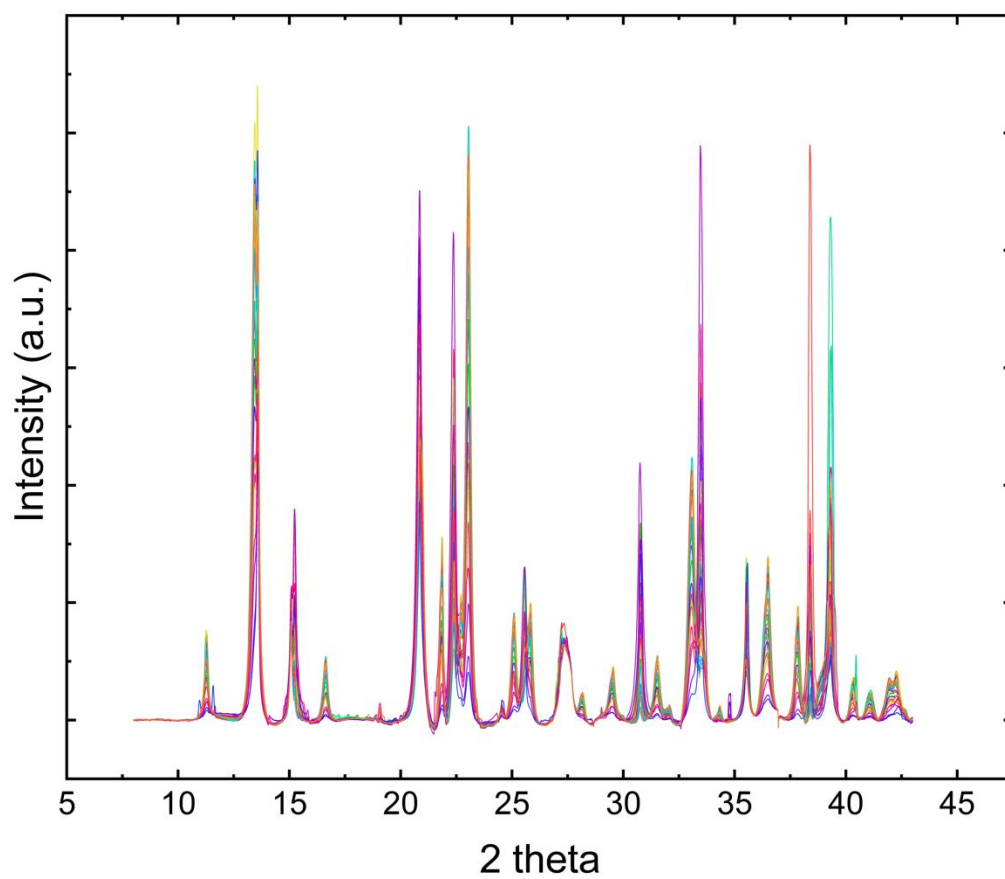


Figure 6.8. Integrated X-ray diffraction patterns (0° to 44°) representative of 29 analyzed point within the inclusion.

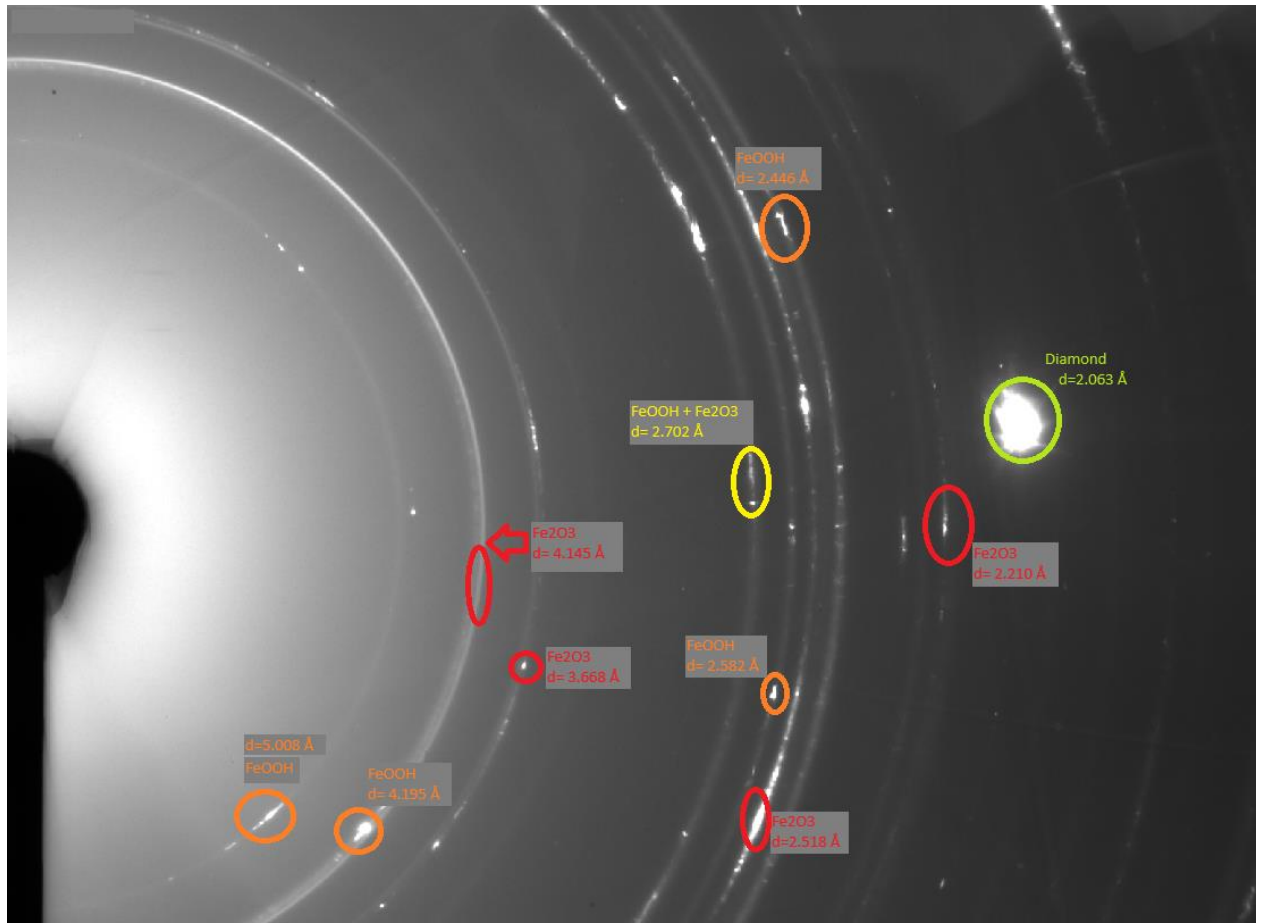


Figure 6.9. X-ray image with reflections and phases identified (point 1). Light green= diamond; Red= Fe₂O₃; Orange= ε-FeOOH; Yellow= both phases Fe₂O₃ + ε-FeOOH. Note!: All phases are high-pressure phases and FeOOH described in image is the same of ε-FeOOH.

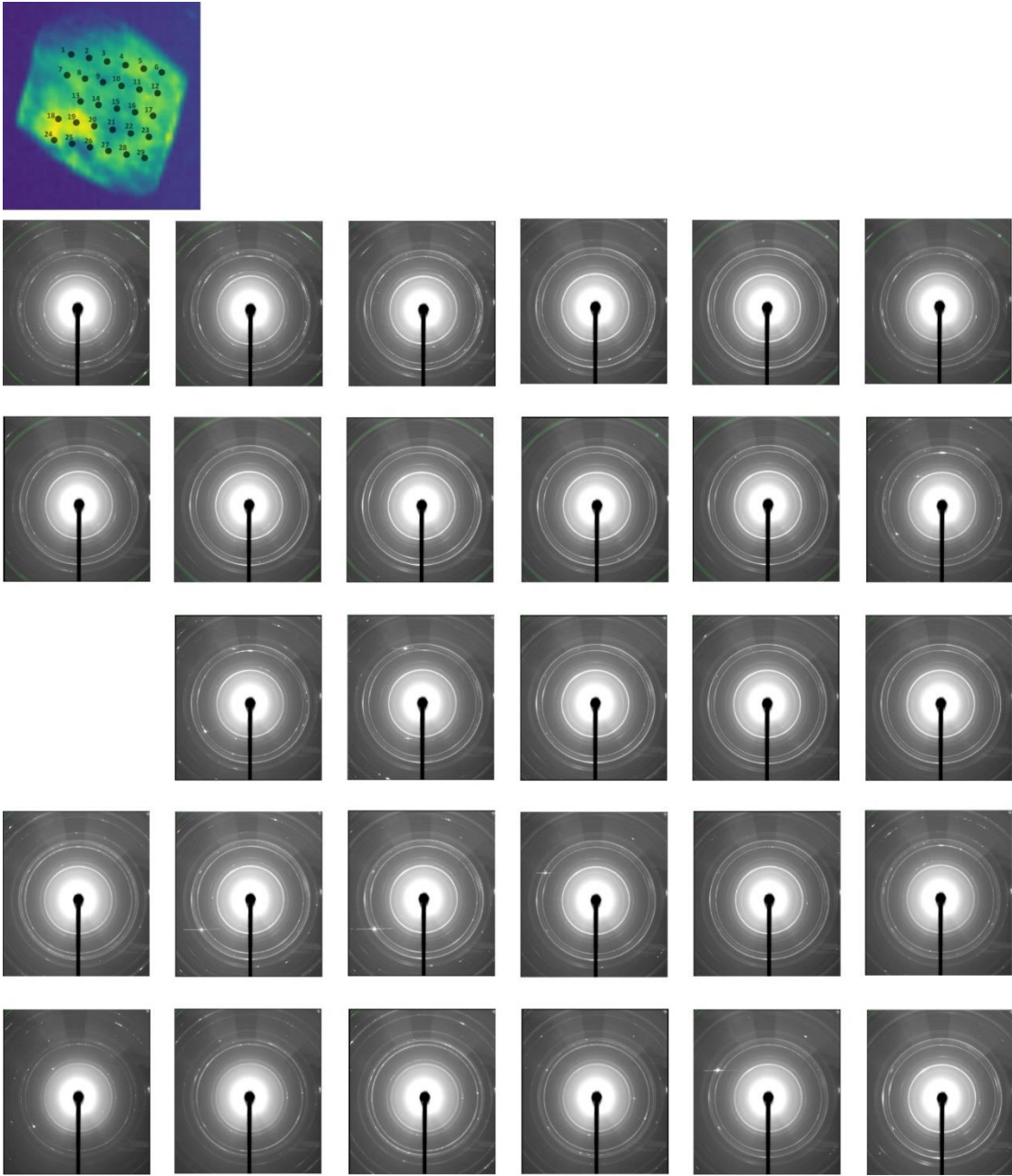


Figure 6.10. All diffraction images mapped in the high-pressure FeOOH (goethite) transitioning to Fe₂O₃ (hematite) and Fe₃O₄ (magnetite) phases. The diffraction data are distributed according to the transmission enumerated image above.

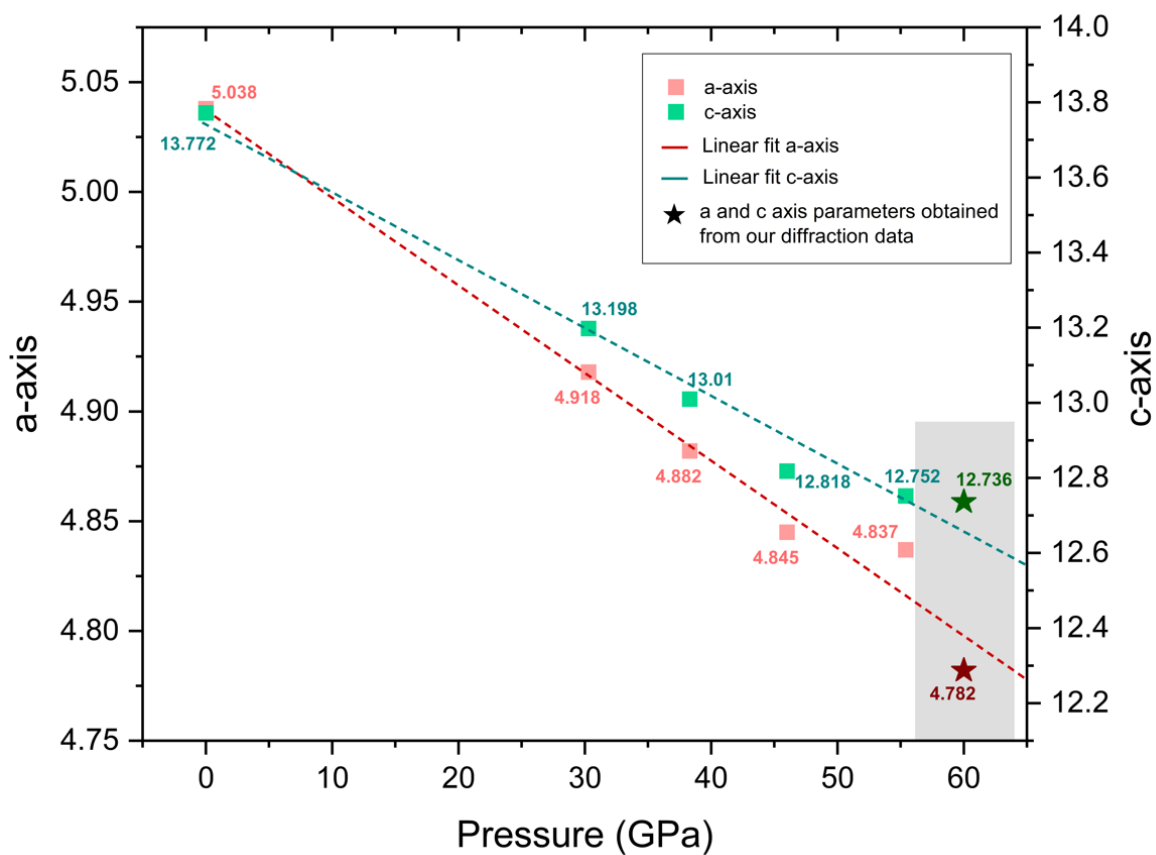


Figure 6.11. Extracting the lattice parameters from our putative hematite data in the hexagonal structure (R-3c) and comparing them to Rozenberg et al., (2002) (15) data. The vertical bar (gray) indicates the pressure range corresponding to the a and c parameters found for our diffraction data.

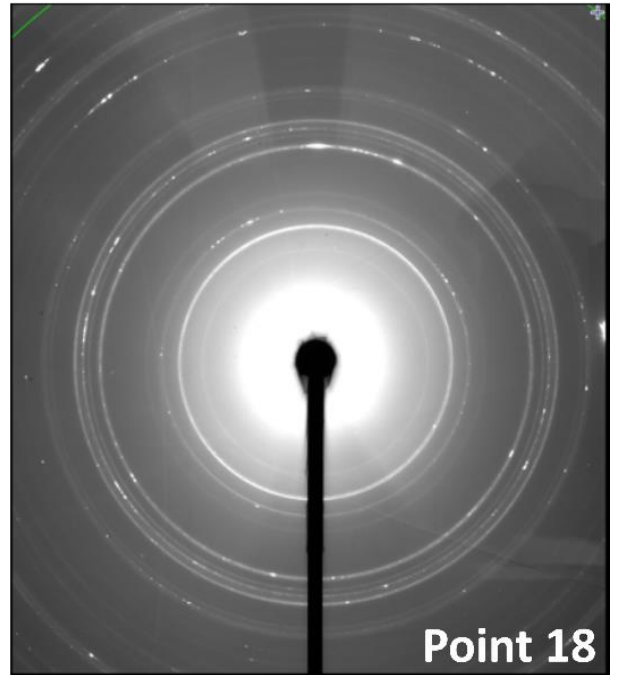
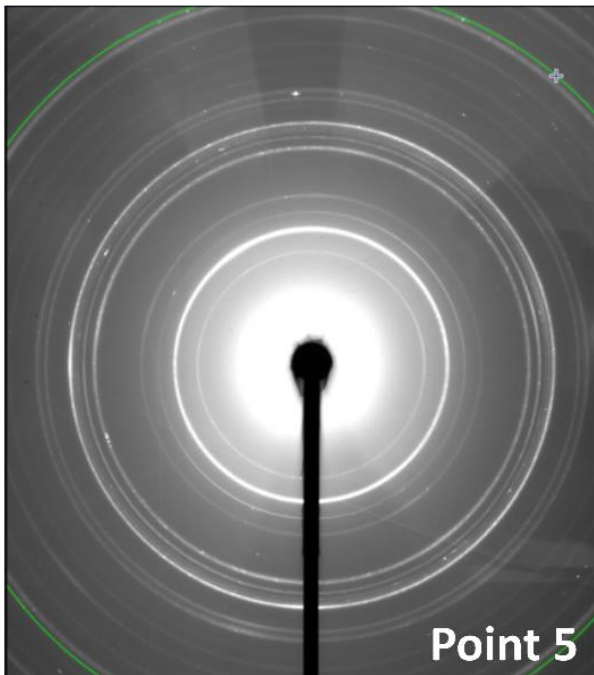
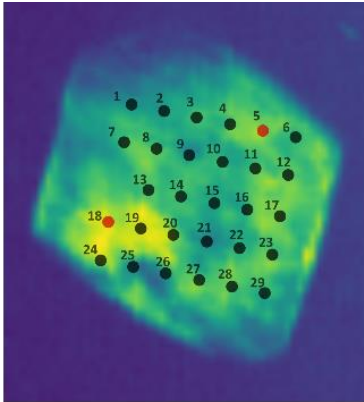


Figure 6.12. Points 5 and 18 are highlighted in the XRD image as they represent the locations where there is a higher concentration of goethite and hematite, respectively. Furthermore, point 5 pattern has a nanocrystalline powder like, while point 18 is textured microcrystalline sample.

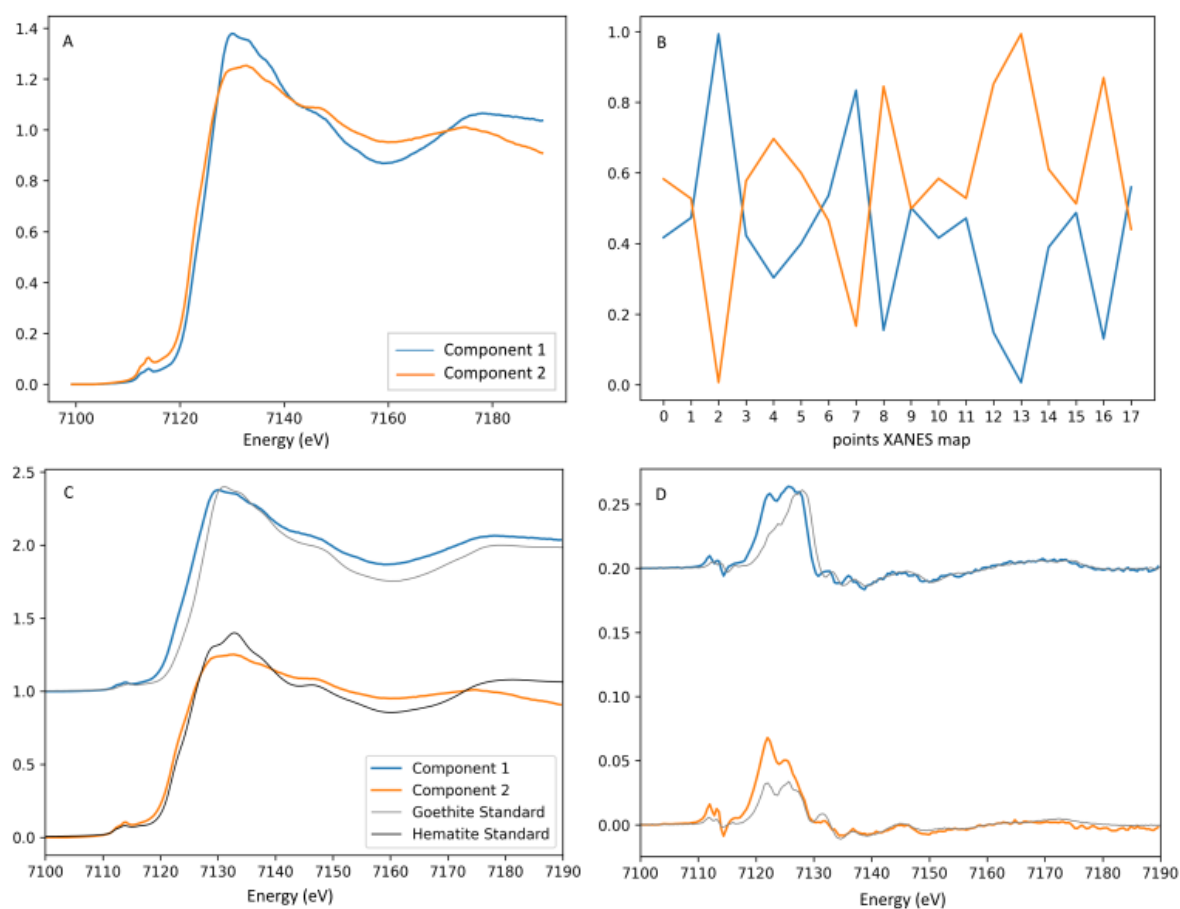


Figure 6.13. MCR-ALS applied on XANES map resulting in two principal components. (A) Component 1 (orange) and component 2 (blue), (B) Concentration of each component along the XANES map (18 spectra), (C) Components compared with standards measured at XAFS-2 beamline (UVX-Brazilian Synchrotron Light Laboratory), component 1 exhibited a strong resemblance to goethite (FeOOH), while the other contained elements reminiscent of hematite (Fe_2O_3), confirming the results obtained in the XRD analyses, (D) is the first derivative of components and standards to a better understanding of match of themselves.

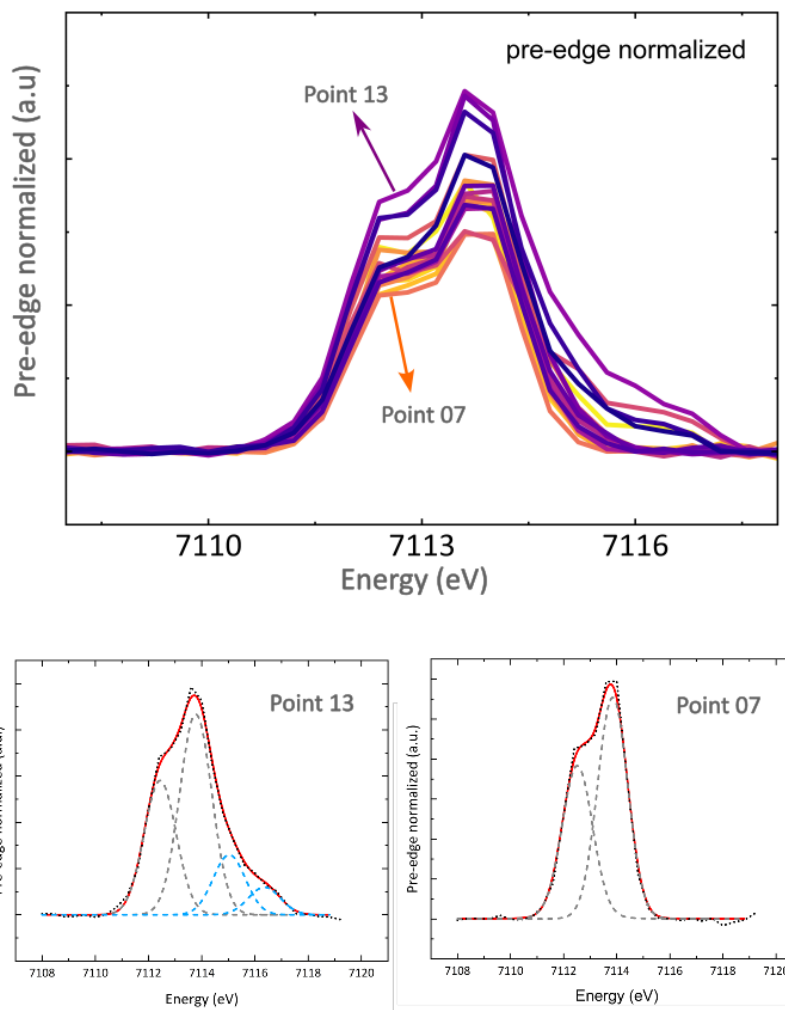


Figure 6.14. Pre-edge XANES at Fe K-edge, measurements showing the highest (point 13) and lowest (point 07) intensity, the gray lines show two contributions relevant to the $1s \rightarrow 3d/4p$ transition and blue lines the extra transitions related to some Fe clustering.

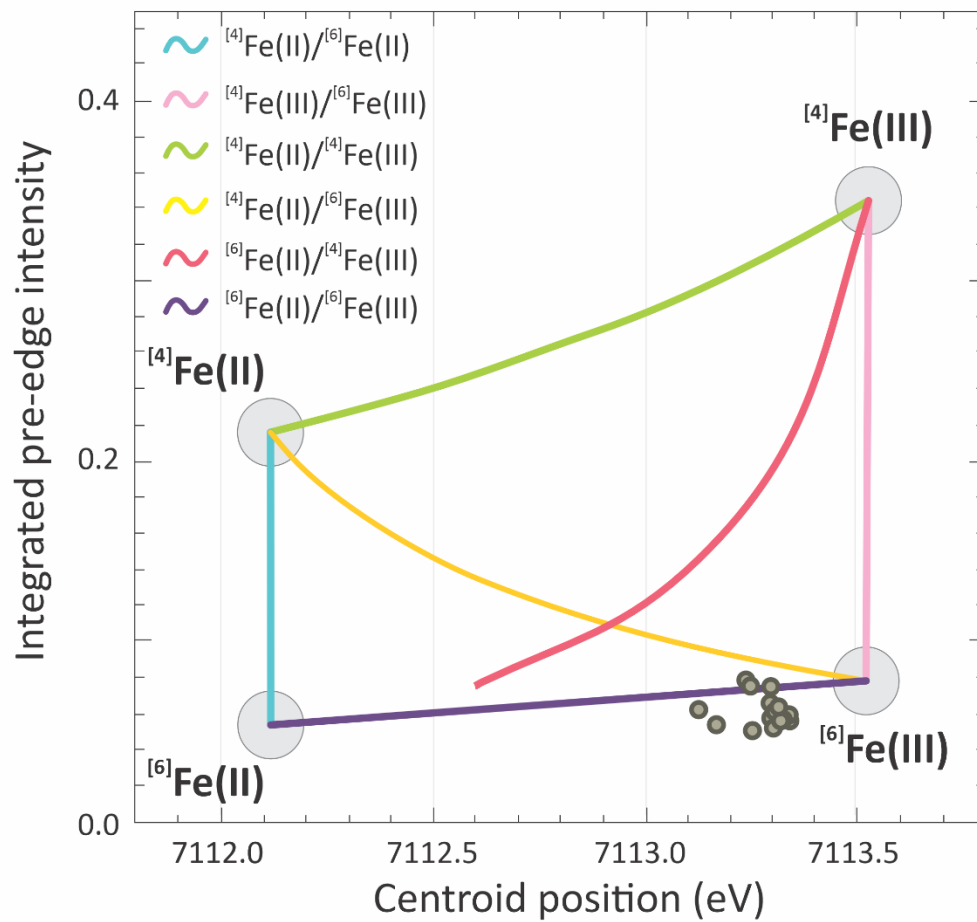


Figure 6.15. Summary of pre-edge characteristics for the binary mixtures between ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$, ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$, and ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ according to the centroid position calculation based on Wilke et al., 2001 (17); the gray dots represent all 18 XANES curves, and the values of the centroid position of each point are presented at Table S3.

Table 6.1. Diffraction peaks identified as ϵ -FeOOH, high-pressure Fe₂O₃ and traces of Fe₃O₄.

	ϵ -FeOOH	HP-Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
	1.26	1.51	2.21
	1.50	1.70	
	1.85	2.33	
	2.33	2.48	
	2.43	2.83	
	2.52	2.86	
	2.56		
	2.72		
	2.78		
	2.86		

Diffraction peak (\AA^{-1})

Table 6.2. Comparative lattice parameters of Fe₂O₃ phase in hexagonal structure (R -3 c) of Rozenberg et al., (2002) (15) and our parameters (gray line), calculated with our diffraction pattern.

	Pressure (GPa)	a-axis	c-axis
	0	5.038	13.772
	30.3	4.918	13.198
Rozenberg et al. 2002	38.3	4.882	13.01
	46	4.845	12.818
	55.4	4.837	12.752
Diffraction data	—	4.782	12.736

Table 6.3. Pre-edge characteristics for each XANES Fe K-edge spectrum. The calculation was based on Wilke et al., (2001)(17).

Spectrum n.	Height	Component Position (eV)	Width (eV)	Area	Total Area	Centroid (eV)	R ²
1	0.0264	7112.3786	0.5137	0.0340	0.0949	7113.1252	0.9990
	0.0354	7113.6820	0.5137	0.0455			
	0.0087	7114.8424	0.5137	0.0112			
	0.0033	7116.3350	0.5137	0.0042			
2	0.0219	7112.5015	0.5312	0.0292	0.0748	7113.3183	0.9981
	0.0342	7113.8427	0.5312	0.0455			
3	0.0203	7112.4378	0.5605	0.0285	0.0742	7113.2520	0.9978
	0.0297	7113.8077	0.5605	0.0417			
	0.0029	7115.2030	0.5605	0.0040			
4	0.0226	7112.4741	0.2923	0.0322	0.0814	7113.2959	0.9990
	0.0344	7113.8347	0.2923	0.0492			
5	0.0256	7112.4871	0.2918	0.0359	0.0887	7113.3029	0.9981
	0.0373	7113.8622	0.2940	0.0527			
6	0.0210	7112.4798	0.3661	0.0273	0.0791	7113.3325	0.9986
	0.0356	7113.8359	0.4230	0.0518			
7	0.0210	7112.5139	0.3861	0.0282	0.0677	7113.3016	0.9992
	0.0304	7113.8438	0.3677	0.0395			
	0.0240	7112.4183	0.5499	0.0330			
8	0.0290	7113.7843	0.5499	0.0400	0.0931	7113.1668	0.9986
	0.0095	7115.0261	0.5499	0.0131			
	0.0050	7116.4167	0.5499	0.0069			
	0.0245	7112.4157	0.2817	0.0334			
9	0.0408	7113.8217	0.3606	0.0684	0.1019	7113.2940	0.9976
	0.0206	7112.4821	0.3019	0.0299			
10	0.0347	7113.8533	0.3358	0.0548	0.0847	7113.3414	0.9974
	0.0233	7112.5177	0.9972	0.0347			
11	0.0354	7113.8808	1.0074	0.0524	0.0871	7113.3397	0.9984
	0.0225	7112.5013	0.5571	0.0314			
12	0.0335	7113.8793	0.5571	0.0468	0.0783	7113.3258	0.9987
	0.0314	7112.4355	0.5575	0.0439			
13	0.0470	7113.7730	0.5575	0.0657	0.1383	7113.2374	0.9989
	0.0140	7115.0315	0.5575	0.0196			
	0.0065	7116.3551	0.5575	0.0090			
	0.0263	7112.4052	0.3724	0.0339			
14	0.0483	7113.7806	0.4999	0.0789	0.1129	7113.2959	0.9981
	0.0250	7112.5385	0.4456	0.0375			
15	0.0356	7113.8435	0.3503	0.0442	0.0879	7113.3044	0.9988
	0.0051	7114.8967	0.3503	0.0063			
	0.0210	7112.4846	0.3758	0.0274			
16	0.0343	7113.8280	0.4517	0.0520	0.0794	7113.3184	0.9988
	0.0305	7112.4785	0.4343	0.0440			
17	0.0445	7113.7730	0.3779	0.0578	0.1200	7113.2472	0.9988
	0.0115	7114.8966	0.3460	0.0140			
	0.0036	7116.2648	0.3357	0.0043			
	0.0230	7112.4626	0.4076	0.0325			
18	0.0399	7113.8055	0.4076	0.0564	0.1014	7113.3143	0.9988
	0.0069	7115.0950	0.4076	0.0098			
	0.0019	7116.3727	0.4076	0.0027			
	0.0230	7112.4626	0.4076	0.0325			

6.3.3 References

51. B. Jamtveit, R. Brooker, K. Brooks, L. M. Larsen, T. Pedersen, The water content of olivines from the North Atlantic Volcanic Province. *Earth Planet Sci Lett* **186**, 401–415 (2001).
52. E. Hauri, "SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions" (2002); www.elsevier.com/locate/chemgeo.
53. A. R. L. Nichols, M. R. Carroll, Á. Höskuldsson, Is the Iceland hot spot also wet? Evidence from the water contents of undegassed submarine and subglacial pillow basalts. *Earth Planet Sci Lett* **202**, 77–87 (2002).
54. P. J. Wallace, F. A. Frey, D. Weis, † And, M. F. Coffin, "Origin and Evolution of the Kerguelen Plateau, Broken Ridge and Kerguelen Archipelago: Editorial" (2002).
55. C. Seaman, S. B. Sherman, M. O. Garcia, M. B. Baker, B. Balta, E. Stolper, Volatiles in glasses from the HSDP2 drill core. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **5** (2004).
56. T Kim, J.G O'Rourke, J Lee, et al. A hydrogen-enriched layer in the topmost outer core sourced from deeply subducted water. *Nat. Geosci.* **16**, **1208–1214** (2023). <https://doi-org.ez106.periodicos.capes.gov.br/10.1038/s41561-023-01324-x>
57. N.L, Archilha, G.S.R Costa, G.R.B Ferreira, G.B.Z.L Moreno, A.S Rocha, B.C Meyer, A.C Pinto, E.X.S Miqueles, M.B Cardoso, H Westfahl Jr. MOGNO, the nano and microtomography beamline at Sirius, the Brazilian synchrotron light source. *Journal of Physics: Conference Series- 14th Int Conf Synch Rad Instrumentation.* (2023)
58. E.X Miqueles, G Martinez Jr, P.P Guerrero, Fast image reconstruction at a synchrotron laboratory. *Proceedings of the 2020 SIAM Conf on Parallel Process for Scientific Computing.*(2020)
59. R.D Dos Reis, U.F Kaneko, B.A Francisco, J Fonseca Jr, M.A.S Eleoterio, N.M Souza- Neto,. Preliminary Overview of the Extreme Condition Beamline (EMA) at the new Brazilian Synchrotron Source (Sirius). *Journal of Physics: Conference*

Series - 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology. (2020)

60. H.C.N Tolentino, R.R Geraldes, F.M.C da Silva, M.G.D Guaita, C.M Camarda, R Szostak, I.T Neckel, V.C Teixeira, D Hesterberg, C.A Pérez, D Galante, F Callefo, A.C.P Neto, L.M Kofukuda, A.P.S Sotero, G.B.Z.L Moreno, S.A.L Luiz, C.S.N.C Bueno, F.R Lena, H Westfahl. The CARNAÚBA X-ray nanospectroscopy beamline at the Sirius-LNLS synchrotron light source: Developments, commissioning, and first science at the TARUMÃ station, *J Electron Spectros Relat Phenomena*, v. **266**. (2023)
61. E. X Miqueles & A.R De Pierro. "Iterative reconstruction in x-ray fluorescence tomography based on Radon inversion." *IEEE Transactions on medical imaging* **30.2. 438-450** (2010):. DOI: 10.1109/TMI.2010.2085011.
62. K.V Smith & S.B Shirey. How do diamonds form in the deep Earth?. *Gems & Gemology*, **440-445**. (2018)

6.3.4 Movies

Movie S1.

This movie shows the μ -CT results of the diamond sample J1.

[Movie1.mov](#) (press ctrl and click to follow the link)

Movie S2.

This movie shows the nano-CT with fluorescence contrast of complex phase-FeOOH-Fe₂O₃

[Movie 2.mp4](#) (press ctrl and click to follow the link)

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido à falta de amostras diretas de porções do manto super-profundo (>300 km), o conhecimento físico, químico e mineralógico sobre o mesmo gira em torno de trabalhos experimentais que simulam as condições de pressão e temperatura do ambiente, estudos geofísicos, e inclusões em diamantes que são as únicas amostras diretas trazidas à superfície através de erupções kimberlíticas. Entretanto, essas amostras naturais diretas de porções profundas do manto são extremamente raras. Diamantes e as inclusões que eles hospedam são capazes de registrar a composição do manto onde ambos se formaram. Existem poucas fontes de diamantes super-profundos no mundo, sendo uma delas no Brasil, mais precisamente na cidade de Juína, Mato Grosso.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar uma inclusão de óxi-hidróxi de ferro (FeOOH), aprisionada no diamante super-profundo proveniente de Juína (J1). Para tanto, optou-se por trabalhar com a pedra bruta, sem nenhum tipo de polimento. Análise de Raman nas inclusões da pedra J1, determinou que o mesmo é super profundo pela presença de ferropericlásio/wüstita [(Mg,Fe)O]. O restante da caracterização química e física da inclusão escolhida de FeOOH foi feita no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-CNPEM), uma vez que ele permite análises in situ com resolução micrométrica e nanométrica.

Com as análises de difração de raios-X, conclui-se através de comparação com dados experimentais, que esta inclusão estava decompondo-se para Fe₂O₃ e Fe₃O₄. Os picos de XRD deslocados de Fe₂O₃ indicaram que a inclusão foi formada no manto inferior, em uma pressão de 56 GPa, que equivale a ~1.180 km. Isto determina que a inclusão foi trapeada no diamante nesta profundidade, reportando aqui o diamante mais profundo já encontrado na Terra. Ainda, com o mapeamento de XRD foi possível enxergar que a

inclusão possuía as três fases descritas, indicando então a transição da fase de alta pressão ϵ -FeOOH, que ao se desidratar, forma uma fase complexa composta por Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . Ainda, com a espectroscopia XANES, observou-se que além da FeOOH, a hematita de alta pressão também é hidratada, já que os diferentes pontos de XANES na borda-K do Ni não mostram variações, sendo todos os espectros de NiOH_2 .

Juntando todas as partes do quebra-cabeça, podemos afirmar que a goethita (α -FeOOH), mineral onipresente na crosta terrestre e comum como produto de alteração dos sedimentos e demais rochas da litosfera oceânica, é transportado para o manto através de zonas de subducção. Quando ela atinge cerca de 200 km, sofre uma transição de fase para seu polimorfo de alta pressão, a ϵ -FeOOH, a qual permanece estável até o manto inferior. Em torno de 1.180 km, a ϵ -FeOOH sofre o processo de desidratação formando Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , liberando H_2O e O_2 para o manto inferior profundo. Isto possui implicações diretas no estado de oxidação do manto inferior, assim como no ciclo da água no manto e suas implicações com a dinâmica terrestre.

Portanto, propomos alguns cenários possíveis relativos às implicações de nossa descoberta: a) A H_2O liberada pela transição de fase descrita acima poderia ser incorporada à estrutura de outros óxidos complexos no manto inferior e depois ascender através de plumas mantélicas. Nas partes mais rasas do manto inferior, próximas à zona de transição, esta H_2O poderia ser liberada, induzindo fusão parcial ou se estruturando nos minerais nominalmente anidros (NAMS). Por outro lado, o O_2 liberado durante a transição poderia interagir com o manto inferior profundo, formando regiões altamente oxidadas com $f\text{O}_2$ elevada. b) Outra possibilidade é a interação da H_2O e do O_2 com a mineralogia do manto inferior profundo, formando fases complexas de alta pressão (por exemplo, equação 4). Essas fases poderiam então afundar até a fronteira manto-núcleo e

potencialmente contribuírem para a formação da camada D', explicando a existência das grandes províncias de baixa (LLSVP) e ultrabaixa velocidade (ULVZ).

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS DA DISSERTAÇÃO

8 REFERÊNCIAS DA DISSERTAÇÃO

Alp, E.E., Mini, S.M., Ramanathan, M., 1990. X-ray absorption spectroscopy: EXAFS and XANES - A versatile tool to study the atomic and electronic structure of materials
Synchrotron x-ray sources and new opportunities in the soil and environmental sciences.
Workshop report, 21, 25-36

Anzolini, C., Prencipe, M., Alvaro, M., Romano, C., Vona, A., Lorenzon, S., Smith, E.M., Brenker, F.E., and Nestola, F., 2018. Depth of formation of super-deep diamonds: Raman barometry of CaSiO₃-walstromite inclusions. *Am. Mineral.*, 103, 69–74

Anzolini, C., Nestola, F., Mazzucchelli, M.L., Alvaro, M., Nimis, P., Gaianese, A., Morganti, S., Marone, F., Campione, M., Hutchison, M.T., Harris, J.W., 2019. Depth of diamond formation obtained from single periclase inclusions. *Geol. Soc. Am.*, v. 47, n.3.

Archilha, N.L., Costa, G.S.R., Ferreira, G.R.B., Moreno, G.B.Z.L., Rocha, A.S., Meyer, B.C., Pinto, A.C., Miqueles, E.X.S., Cardoso, M.B., Westfahl Jr, H. 2023. MOGNO, the nano and microtomography beamline at Sirius, the Brazilian synchrotron light source. *J. of Physics: Conf. Series- 14th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI 2021)*, 2380, 01, 21-23.

Bolfan-Casanova, N., 2000. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO–SiO₂–H₂O system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 182 (3–4), 209–221.

Bulanova, G.P., Walter, M.J., Smith, C.B., Kohn, S.C., Armstrong, L.S., Blundy, J., Gobbo, L., 2010. Mineral inclusions in sublithospheric diamonds from Collier 4

kimberlite pipe, Juina, Brazil: subducted protoliths, carbonated melts and primary kimberlite magmatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 160, 489–510

Bykova, E., Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Bykov, M., McCammon, C., Ovsyannikov, S. V., Liermann, H. P., Kuppenko, I., Chumakov, A. I., Rüffer, R., Hanfland, M., & Prakapenka, V., 2016. Structural complexity of simple Fe₂O₃ at high pressures and temperatures. *Nature Commu.*, 7.

Dos Reis, R.D., Kaneko, U.F., Francisco, B.A., Fonseca Jr., J., Eleoterio, M.A.S, Souza-Neto, N.M. Preliminary Overview of the Extreme Condition Beamline (EMA) at the new Brazilian Synchrotron Source (Sirius), 2020. *J. of Physics: Conf. Series - 27th AIRAPT Int. Conf. on High Pressure Sci. and Technology*, 9p.

Frost, D.J. & McCammon, C.A., 2008. The redox state of Earth's mantle. *Annual Rev Earth Planet Sci.*, 36, 389-420

Gan, B., Zhang, Y., Huang, Y., Li X., Wang, J. Li, Zhuang, Y., Liu, Y., Jiang, G., 2021. Partial Deoxygenation and Dehydration of Ferric Oxyhydroxide in Earth's Subducting Slabs. *Geophys Res Lett* 48

Geraldes, R., Bueno, C.S.N.C., Capovilla, L.G., Galante, D., Guedes, L.C., Kofukuda, L.M., Kontogiorgos, G.N., Lena, F.R., Luiz, S.A.L., Moreno, G.B.Z.L., Neckel, I.T., Perez, C.A., Piccino Neto, A.C., Pinto, A.C., Sato, C., Sotero, A.P.S., Teixeira, V.C., Tolentino, H.C.N., Wilendorf, W.H., da Silva, J.L., 2021. Design and commissioning of the TARUMÃ Station at the CARNAÚBA beamline at Sirius/LNLS, *Joint Accelerator Conf.*(WEPB13), 292-295.

Geraldes, R.R., Moreno, G.B.Z.L., Lena, F.R., Pereira, E.O., da Silva, M.H.S., Basílio, G.G., Proença, P.P.R., Gomes, R.C., Bueno, C.S.N.C., Luiz, S.A.L., Pinto, A.C., Meyer, B.C., Galante, D., Pérez, C.A., Teixeira, V.C., Kofukuda, L.M., Sotero, A.P.S., Ruijl, T.A.M., Aarden, W., Peters, P., Wijnhoven, M., Tolentino, H.C.N., 2023. The High-Dynamic Cryogenic Sample Stage for SAPOTI/CARNAÚBA at Sirius/LNLS, *AIP-Conf.*, 2990, 16p.

Gonçalves De Souza, V.C & Silveira, F.V. Projeto Noroeste do Mato Grosso Geologia e Recursos Minerais da Folha Juína. Cap. 6

Grützner, T., Klemme, S., Rohrbach, A., Gervasoni, F., & Berndt, J., 2017. The role of F-clinohumite in volatile recycling processes in subduction zones. *Geol.*, 45(5), 443–446.

Grützner, T., Klemme, S., Rohrbach, A., Gervasoni, F., & Berndt, J., 2018. The effect of fluorine on the stability of wadsleyite: Implications for the nature and depths of the transition zone in the Earth's mantle. *Earth and Plan. Sci. Lett.*, 482, 236–244.

Gu, T., Pamato, M. G., Novella, D., Alvaro, M., Fournelle, J., Brenker, F. E., Wang, W., & Nestola, F., 2022. Hydrous peridotitic fragments of Earth's mantle 660 km discontinuity sampled by a diamond. *Nature Geosc.*, 15(11), 950–954.
<https://doi.org/10.1038/s41561-022-01024-y>

Gurney, J.J., Helmstaedt, H.H., Richardson, S.H., Shirey, S.B., 2010. Diamonds through time. *Econ. Geol.* 105, 689-712

Haggerty S. E., 1999. A diamond trilogy; superplumes, supercontinents, and supernovae. *Science*, 285, 851-860

- Haggerty, S.E., 1994. Superkimberlites: A geodynamic diamond window to the Earth's core. *Earth & Plan. Sci. Lett.*, 122, 57-69
- Harte, B., Harris, J.W., Hutchison, M.T., Watt, G.R., Wilding, M.C., 1999. Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. In: Fei, Y., Bertka, C.M., Mysen, B.O. (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd: Geoch. Soc. Special Publication No. 6*, pp. 125–153.
- Harte, B. 2010. Diamond formation in the deep mantle: the record of mineral inclusions and their distribution in relation to the mantle dehydration zones. *Min. Magazine*, Vol. 74(2), 189–215
- Hayman, P.C., Kopylova, M.G., Kaminsky, F.V., 2005. Lower mantle diamonds from Rio Soriso (Juina, Brazil). *Contrib. Mineral. Petrol.* 149 (4), 430–445
- Hirschmann, M. M., 2006. Water, melting, and the deep Earth H₂O cycle. *Annual Review Earth & Plan. Sci.*, 34, 629–653.
- Hu, Q., Kim, D. Y., Liu, J., Meng, Y., Yang, L., Zhang, D., Mao, W. L., & Mao, H. K., 2017a. Dehydrogenation of goethite in Earth's deep lower mantle. *Proceedings of the Nat. Acad. Sci.s of the USA*, 114(7), 1498–1501.
- Hu, Q., Kim, D. Y., Yang, W., Yang, L., Meng, Y., Zhang, L., & Mao, H. K., 2016. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles. *Nature*, 534(7606), 241–244.
- Kaminsky, F., 2012. Mineralogy of the lower mantle: a review of 'super-deep' mineral inclusions in diamond. *Earth-Sci. Rev.* 110 (1), 127–147.

Kaminsky, F.V., Zakharchenko, O.D., Davies, R., Griffin, W.L., Khachatryan-Blinova, G.K., Shiryaev, A.A., 2001. Superdeep diamonds from the Juina area, Mato Grosso State, Brazil. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140 (6), 734–753.

Klein, C. & Dutrow, B. Manual de Ciência dos Minerais, 23 ed. Bookman, 2012. Cap. 12

Klemme, S. & Stalder, R., 2018. Halogens in the Earth's Mantle: What We Know and What We Don't, chapter in book: The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes.

Koemets, E., Fedotenko, T., Khandarkhaeva, S., Bykov, M., Bykova, E., Thielmann, M., Chariton, S., Aprilis, G., Koemets, I., Glazyrin, K., Liermann, H. P., Hanfland, M., Ohtani, E., Dubrovinskaia, N., McCammon, C., & Dubrovinsky, L. (2021). Chemical Stability of FeOOH at High Pressure and Temperature, and Oxygen Recycling in Early Earth History. *European J. of Inorganic Chemistry*, 2021(30), 3048–3053.

Kohlstedt, D., Keppler, H., Rubie, D.C., 1996. Solubility of water in the α , β and γ phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 345–357.

Lacerda Filho, J.V; Oliveira, C.C. 2007. Projeto Noroeste do Mato Grosso Geologia e Recursos Minerais da Folha Juína. Cap. 2.

Liu L., Neuenschwander R.T., Rodrigues A.R.D. Synchrotron radiation sources in Brazil. *Phil. Trans. R. Soc. A* 377: 20180235. 2019

Martins, E.G & Abdallah, S., 2007. Projeto Noroeste do Mato Grosso Geologia e Recursos Minerais da Folha Juína. Cap. 3 e 7.

- Miqueles, E.X. & de Pierro, A.R., 2011. Iterative reconstruction in X-ray fluorescence tomography based on radon inversion. *IEEE Trans Med Imaging*. 30(2):438-50.
- Mobilio, S., Boscherini, F., Meneghini, C. Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications. Springer. 2015
- Nannini, F., Cabral Neto, I., Silveira, F.V., Cunha, L.M., Oliveira, R.G., 2017. Área kimberlíticas e diamantíferas do Estado da Bahia. Programa Geologia do Brasil, Projeto Diamante Brasil, série pedras preciosas. Versão preliminar. CPRM, Brasília, 13, 33p.
- Nestola, F., Regier, M. E., Luth, R. W., Pearson, D. G., Stachel, T., McCammon, C., Wenz, M. D., Jacobsen, S. D., Anzolini, C., Bindi, L., & Harris, J. W. 2023. Extreme redox variations in a superdeep diamond from a subducted slab. *Nature*, 613(7942), 85–89.
- Nishi, M., Kuwayama, Y., Tsuchiya, J., & Tsuchiya, T., 2017. The pyrite-Type high-pressure form of FeOOH. *Nature*, 547(7662), 205–208.
- Ohtani, E., Mizobata, H., Yurimoto, H., 2000. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems $Mg_2SiO_4-H_2O$ and $MgSiO_3-H_2O$ at pressures up to 27 GPa. *Phys. Chem. Miner.* 27, 533–544.
- Pearson, D. G., Brenker, F. E., Nestola, F., McNeill, J., Nasdala, L., Hutchison, M.T., Matveev, S., Mather, K., Silversmit, G., Schmitz, S., Vekemans, B., Vincze, L., 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within Diamond. *Nature*, 507, 221-224.
- Pedreira, A.J. & Bahia, R.B.C. Estratigrafia e evolução da Bacia dos Parecis. Região Amazonica, Brasil. Integração e síntese de dados dos projetos Alto Guaporé, Serra Azul,

Serra do Roncador, Centro Oeste de Mato Grosso e Sudeste de Rondônia. Brasília: CPRM, 2004.

Rizzotto, G.J; Alves, C.L; Rios, F.S; Gonçalves, G.F; Lopes, L.L. Evolução Geológica da Porção Oriental da Província Rondônia-Juruena. XV Simpósio de Geologia do Centro-Oeste.

Rohrbach, A., Ballhaus, C., Golla-Schindler, U., Ulmer, P., Kamenetsky, V.S., Kuzmin, D.V., 2007. Metal saturation in the upper mantle. *Nature*, 449, 456-458

Rohrbach, A., Ballhaus, C., Ulmer, P., Golla-Schindler, U., Schoenbohm, D., 2011. Experimental evidence for a reduced metal-saturated upper mantle. *J. of Petro.*, 52, 717-731

Rohrbach, A. & Schmidt, M.W., 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*. 14;472(7342):209-12.

Rohrbach, A., Ghosh, S., Schmidt, M.W., Wijbrans, C.H., Klemme, S. 2014. The stability of Fe–Ni carbides in the Earth's mantle: evidence for a low Fe–Ni–C melt fraction in the deep mantle. *Earth & planet. Sci. Lett.*, 388, 211-221.

Santos, J.O.S.; Hartmann L.A.; Gauoette, H.E.; Groves, O.L.; McNaughton, N.J.; Fletcher I.R., 2000. A new understanding of the provinces of the Amazon Craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondw. Res.*, v.3 n.4, p.453-488.

Santos, J.O.S., 2007. Geotectônica dos Escudos das Guianas e Brasil-Central. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, Cap IV, p.169-197.

Schmidt, M. W., & Poli, S. 2014. Devolatilization During Subduction. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 4, pp. 669–701). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00321-1>

Shirey, S.B., Cartigny, P., Frost, D.J., Keshav, S., Nestola, F., Paolo N., Pearson, G.D., Sobolev, N. V., Walter, M.J., 2013. Diamonds and the Geology of Mantle Carbon., *Reviews in Mineral. & Geoch.*, 75, 355-421.

Smit, K.V & Shirey, S.B., 2018. How do diamonds form in the deep Earth?. *Gems & Gemology*, 440-445.

Souza, J.O.; Frasca, A.A.S.; Oliveira, C.C. 2005. Projeto Província Mineral de Alta Floresta (PROMIN – Alta Floresta). *Geologia e Recursos Minerais da Folha Alta Floresta (Relatório integrado)*. PLGB, CPRM. Pp. 159.

Stachel, T., Brey, G.P., Harris, J.W., 2005. Inclusions in sub-lithospheric diamonds; glimpses of deep earth. *Elements*, 1, 73-87.

Stachel, T., Harris, J.W., Brey, G., Joswig, W., 2000. Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion paragenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140, 16–27

Stachel, T. & Harris, J.W., 2009. Formation of diamond in the Earth's mantle. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 10p.

Tassinari, C.C.G. & Macambira, M.J.B., 1999. Geological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, v. 22, pp. 173.182.

Tolentino, H.C.N., Geraldés, R.R., da Silva, F.M.C, Guaita, M.G.D, Camarda, C.M., Szostak, R., Neckel, I.T., Teixeira, V.C, Hesterberg, D, Pérez, C.A, Galante, D., Callefo, F., Neto, A.C.P., Kofukuda, L.M, Sotero, A.P.S, Moreno, G.B.Z.L, Luiz, S.A.L, Bueno,

C.S.N.C, Lena, F.R, Westfahl, H., 2023. The CARNAÚBA X-ray nanospectroscopy beamline at the Sirius-LNLS synchrotron light source: Developments, commissioning, and first science at the TARUMÃ station, *J Electron Spectros Relat Phenomena*, **v. 266**.

Westfahl Jr., H., Tolentino, H.C.N., Meneau, F., Archilha, N., Souza, N.M., Lin, L., Sanfelici, L., Meyer, B.C., Polli, J.M., Miqueles, E. 2018. X-Ray Microscopy at Sirius, the New Brazilian Synchrotron Light Source. *Microsc. Microanal.* 24 (Suppl 2).

Zhu, F., Li, J., Liu, J., Lai, X., Chen, B., Meng, Y., 2019. Kinetic control on the depth distribution of superdeep diamonds. *Geoph. Res. Lett.*, 46, 1984-1992

CAPÍTULO 9

MATERIAL SUPLEMENTAR

9 MATERIAL SUPLEMENTAR

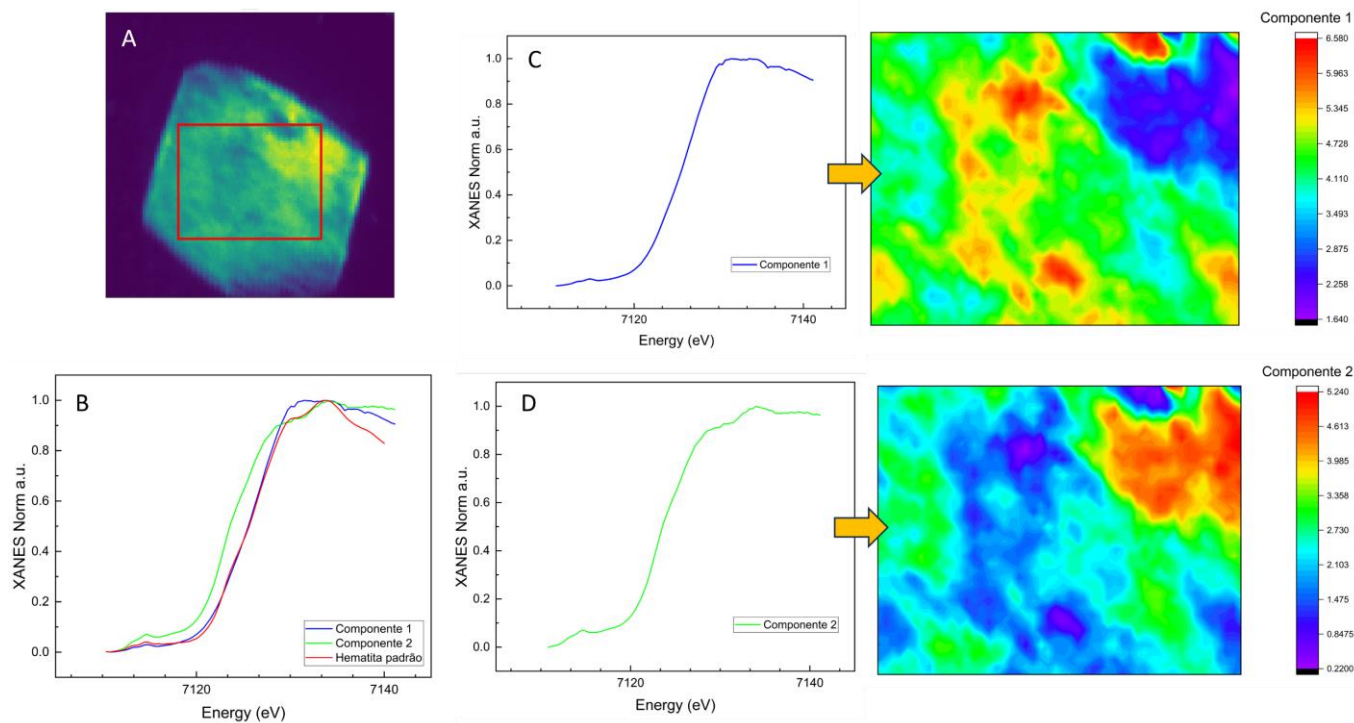


Figura 9.1 Análise de XANES na borda-K do Fe, utilizando o método *flyscan* (*hyperspectral image*), no qual permite visualizar espacialmente dentro da inclusão a distribuição das componentes geradas pelo método MCR-ALS. Em (A) é mostrado a imagem de transmissão da inclusão estudada, demarcando (retângulo vermelho) a área da qual foi aplicada uma máscara para gerar a decomposição de espectros XANES, (B) mostra a decomposição em duas componentes comparadas com o padrão de hematita Fe_2O_3 , em (C) e (D) é mostrado, separadamente, a distribuição das duas componentes, as quais possuem maior concentração nas regiões avermelhadas, e menor em regiões azuladas. A componente 1 se relaciona com a distribuição de $\epsilon\text{-FeOOH}$ enquanto a componente 2, com a distribuição de Fe_2O_3 .

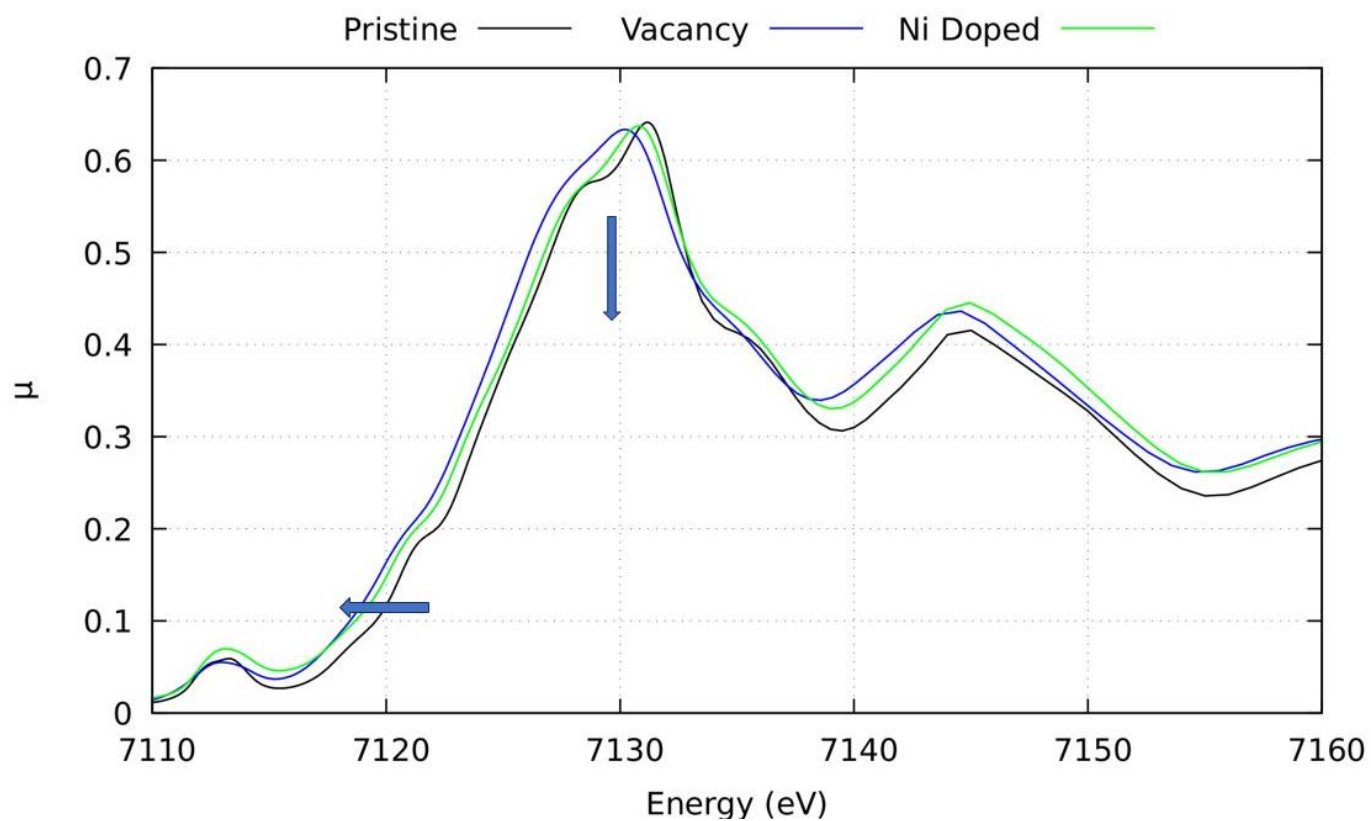


Figura 9.2 Simulação feita com o FDMNES para entender melhor a distribuição dos espectros XANES (borda-K do Fe) e as causas de suas variações. Nesta simulação foi feita a dopagem de Ni substituindo o átomo absorvedor Fe, na curva em verde, e na curva em azul, foi simulado vacâncias. Uma vez que as curvas seguem a tendência de deslocamento para a esquerda e um leve achatamento, pode se assumir que o mesmo ocorre com a inclusão estudada, já que a tendência é a mesma, (ver figura 6.4 para comparação).

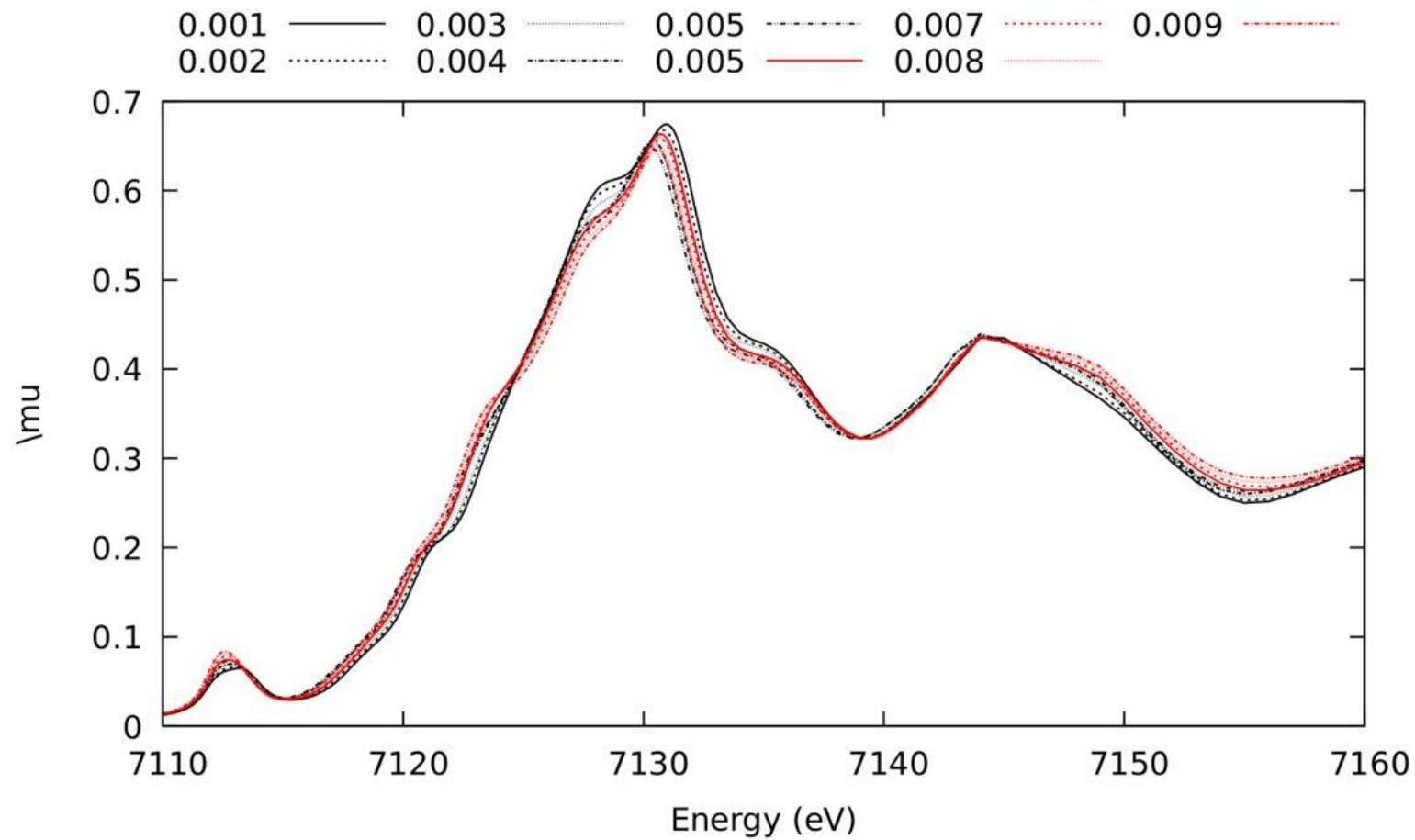


Figura 9.3 Nesta segunda simulação, é realizado o deslocamento do átomo absorvedor (Fe), a fim de distorcer a estrutura cristalina da pristina (hematita). As diferentes curvas mostram o aumento em Å do deslocamento, gerando um aumento de intensidade na região do pré-pico, levando a condição de que toda a estrutura cristalográfica da inclusão está distorcida, já que há uma variação nítida de intensidade dos pré-picos (ver figura 6.4 para comparação).