Esmectita como Agente Transportador de Nitrogênio para o Manto Sublitosférico

Daniel Grings Cedeño[1], Rommulo Vieira Conceição[2]

[1] Graduando em Geologia IGEO/UFRGS e Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/ CNPq (dani_grings@hotmail.com)
[2] Professor da UFRGS e Orientador (rommulo.conceicao@ufrgs.br)

INTRODUÇÃO

O nitrogênio é um elemento extremamente importante e está presente nos ciclos biológicos e atmosféricos. Cerca de 78% da atmosfera terrestre é composta por esse elemento (Watenphul, 2010) e existe uma relação direta dele com os organismos vivos. É um dos nutrientes mais importantes no solo para o crescimento e desenvolvimento de vegetais, além de estar presente em grande quantidade em todos os organismos vivos (um dos principais constituintes do código genético é o nitrogênio).

Em termos geológicos, porém, não se conhece o ciclo planetário do nitrogênio para processos atuais (fusões mantélicas e zonas de subducção) e passados (acresção planetária). O nitrogênio não constitui um componente importante em minerais de regiões rasas da Terra, ao contrário do que ocorre com outros voláteis como o argônio, o cloro e o flúor. Sabe-se que existe nitrogênio em quantidades apreciáveis no manto terrestre, sendo que esse reservatório poderia ser maior do que o atmosférico (Bebout *et al.*, 2013). Porém, pode ser encontrado em quantidades apreciáveis (até ~500 ppm, segundo Sadofsky & Bebout, 2004) em sedimentos pelágicos (esmectitas e outros argilominerais).

Como foi comprovado por Carniel *et al.* (2013) as esmectitas possuem potencial para selar o potássio (e outros elementos como lantânio (Stefani, 2012)) em altas pressões e temperaturas. Esse argilomineral evolui para para um mineral com estrutura similar a da muscovita, que sela o íon trocável em sua estrutura cristalina. Então, mesmo íons móveis como o K^+ (ou o NH_4^+), poderiam ser aprisionados e carregados para porções profundas do manto. Para simular as condições de pressão e temperatura necessárias para as transformações do argilomineral foi utilizada uma prensa hidráulica de 1000 tonf, equipamento existente no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS.

UTILIZAÇÃO DA PRENSA

Os experimentos são realizados em uma prensa hidráulica de 1000 tonf, com câmaras de perfil toroidal. Esse equipamento (Fig. 1) consegue atingir pressões de até 7,7 GPa (equivalente a ~250 km de profundidade) e temperaturas de até 1400ºC. A amostra é envolvida por uma célula de reação (Fig. 2) composta de um cilíndro oco e tampas de grafite (responsável pelo aquecimento), tampas de pirofilita (isolamento), cilíndro oco e tampas de hBN (distribuição hidrstática da pressão) e cápsula de grafite (isolamento da amostra).

Fig. 1: Prensa de 1000 tonf utilizada. Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados IF/UFRGS.

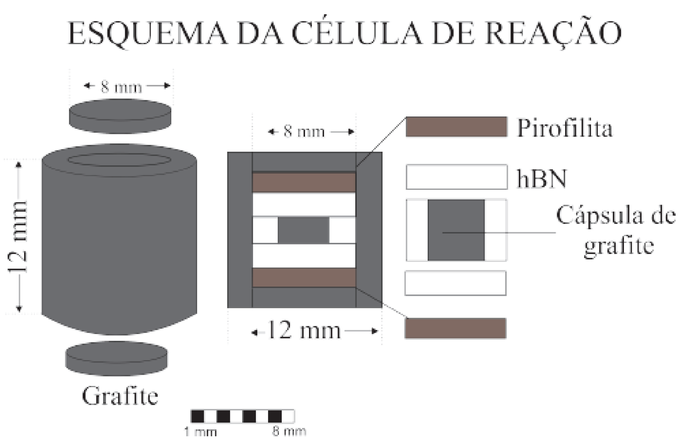

Fig. 2: Modelo esquemático da célula de reação utilizada nos experimentos.

A célula de reção é inserida em uma gaxeta, um envoltório de carbonato de cálcio, alumina e PVA, responsável por encaixar a configuração que contém a amostra nas câmaras. Essas últimas, por sua vez, são discos constituidos de aços de diferentes densidades com um núcleo de carbeto de tungstênio (vídia). São as câmaras (mais especificamente as vídias) que recebem a força aplicada pelos pistões da prensa.

Para garantir que as condições dos experimentos estejam dentro dos parâmetros desejados, faz-se regularmente calibrações de pressão e temperatura do equipamento. A calibração de pressão (Fig. 3A) consiste em observar o comportamento elétrico de uma metal calibrante (Bi para 2,5 e 7,7 GPa e Yb para 4,0 GPa). Nessas pressões específicas, o respectivo metal sofre uma mudança de fase importante, e isso se reflete na sua resistividade.

As calibrações de temperatura são feitas utilizando um termopar de $Pt\text{-}Pt_{87}Rh_{13}$. A junta quente do termopar (ponto de solda entre os dois fios) é posicionada no centro da célula de reação (Fig. 3B) e também são observadas variações no valor de corrente lida conforme se aumenta a potência da corrente aplicada. Para cada pressão, existe um valor de temperatura proporcional à potência aplicada.

EXPERIMENTOS E RESULTADOS

A amostra utilizada consiste de esmectita dioctaédrica extraída de um depósito de bentonitas em Melo, Uruguai. Sua composição foi definida por Calarge (2001) através de FRX e constatou-se que o principal cátion ocupando o sítio M (interlamelar) é o Ca^{+2}. Para que o nitrogênio fosse colocado na estrutura da argila, foi necessário trocar o cátion Ca^{+2} por NH_4^+ utilizando a metodologia* apresentada na Fig. 4. Todos os experimentos realizados até o momento foram conduzidos a 4 GPa (~130 km de profundidade) e para que seja possível que as reações aconteçam, os experimentos tem duração de 8 horas.

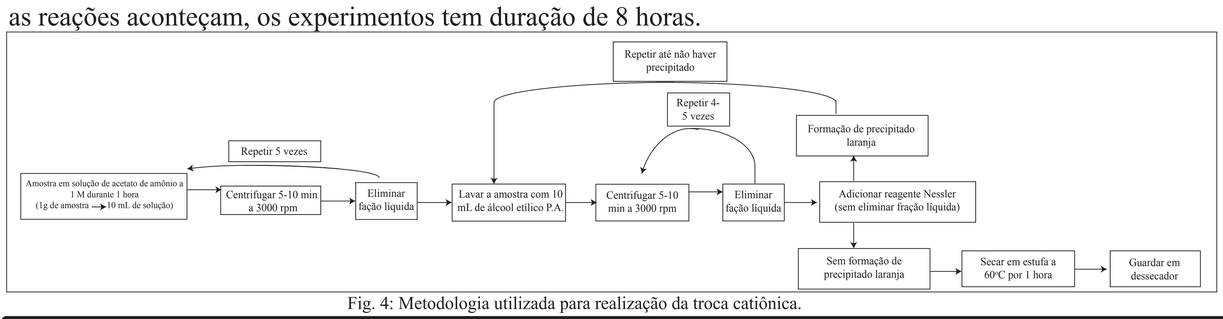

Fig. 4: Metodologia utilizada para realização da troca catiônica.

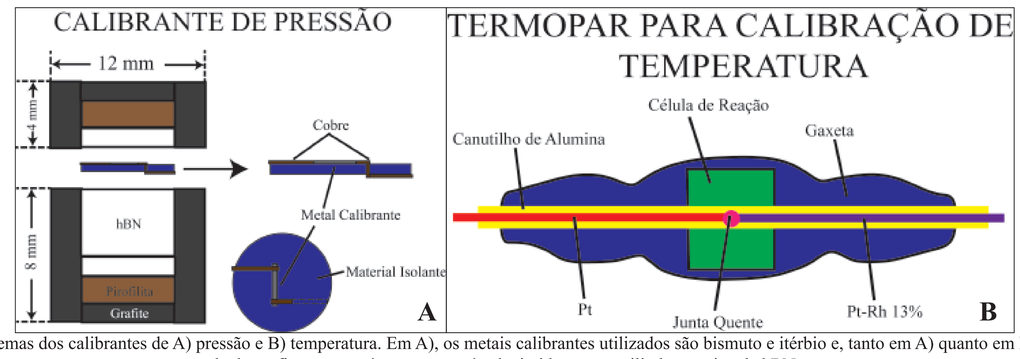

Fig. 3: Esquemas dos calibrantes de A) pressão e B) temperatura. Em A), os metais calibrantes utilizados são bismuto e itérbio e, tanto em A) quanto em B), a cápsula de grafite que contém a amostra é substituida por um cilindro maciço de hBN.

As análises dos experimentos foram feitas utilizado DRX e FTIR e, para fins de comparação, submeteu-se a esmectita cálcica às mesmas condições de pressão e temperatura a que foi submetida a esmectita com amônio. Essas técnicas também foram empregadas para comprovar a eficiência da troca catiônica. Na DRX (Fig. 5A), percebeu-se que o pico referente ao plano [001] da estrutura cristalina da NH_4-esmectita mudou de posição (o espaçamento interlamelar diminuiu) e no FTIR (Fig. 5B) percebeu-se o aparecimento das bandas espectrais do NH_4^+ (segundo Petit *et al.*, 2006).

Com a realização dos experimentos, percebeu-se que a estrtura da NH_4-esmectita é muito mais sensível à temperatura do que a da Ca-esmectita. A 200ºC já se percebe um leve alargamento do pico [001] na DRX (Fig. 5C), indicando o início da transição para um interestratificado ilita-esmectita (I/S). A 300ºC ocorre um deslocamento significativo desse pico, indicando que a distância interlamelar dessa plano passou para 12,05 Å. No FTIR não foram percebidas grandes mudanças, mas constatou-se que o amônio permaneceu na estrutura (Fig. 5D).

Conforme já mencionado, a Ca-esmectita mostrou-se mais resistente ao efeito da temperatura, uma vez que não ocorreram grandes mudanças estruturais observadas na DRX (Fig. 5E), a não ser um leve alargamento do pico [001], indicando o início da transição para um I/S, a 300ºC. No FTIR (Fig. 5F) ocorreu o aparecimento de uma nova banda em 1440 cm^{-1} possivelmente devido ao leve colapso da estrutura da argila, modificando as relações entre as ligações atômicas.

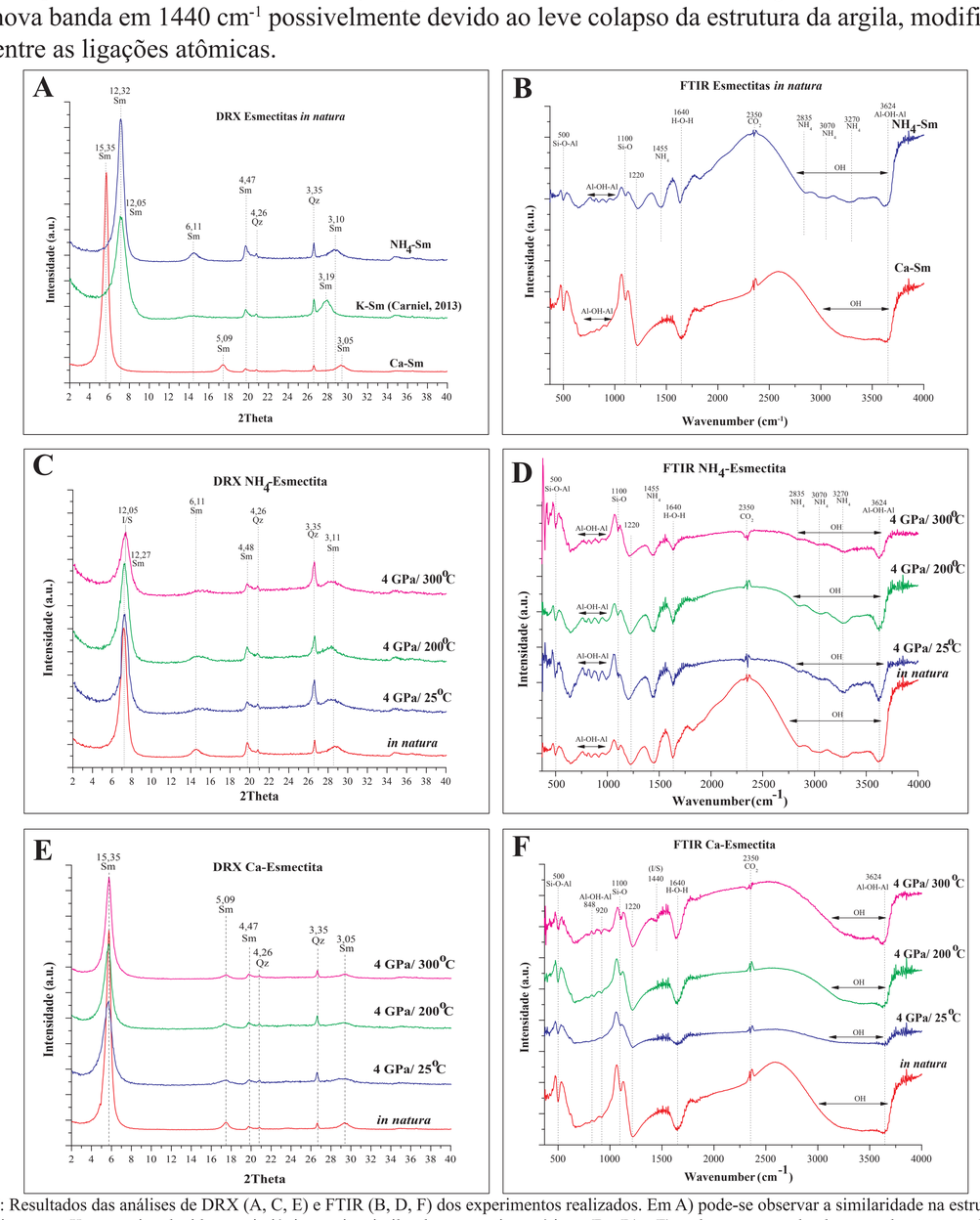

Fig. 5: Resultados das análises de DRX (A, C, E) e FTIR (B, D, F) dos experimentos realizados. Em A) pode-se observar a similaridade na estrura da NH_4-esmectita com a K-esmectita, devido ao raio iônico muito similar dos respectivos cátions. Em D) e F) pode-se notar o abaulamento da estrutura dômica do espectro, em torno de 2750 cm^{-1}, devido a aplicação de pressão. Sm - esmectita, Qz - quartzo.

REFERÊNCIAS

Bebout, G.E.; Fogel, M.L.; Cartigny, P. *Nitrogen: Highly Volatile yet Surprisingly Compatible*. 2013. Elements, v. 9, n. 5, p. 333-338.

Calarge, L.M. *Estudos mineralógicos e geoquímicos de bentonitas do sul da Bacia do Paraná (Aceguá, Brasil e Melo, Uruguai)*. 2001. Tese de Doutorado. UFRGS. Porto Alegre, Brasil.

Carniel, L.C.; Conceição, R.V.; Dani, N.; Stefani, V.F.; Balzaretti, N.M. *Structural Changing of Potassium Saturated Smectite at High Pressures and High Temperatures: Application for Subduction Zones*. 2013. Applied Clay Science. In Press.

Petit, S.; Righi, D.; Madejová, J. *Infrared spectroscopy of NH_4^+-bearing and saturated clay minerals: A review of the study of layer charge*. 2006. Applied Clay Science, v. 34, p. 22-30.

Sadofsky, S.J.; Bebout, G.E. *Nitrogen geochemistry of subducting sediements: New results from the Izu-Bonin-Mariana margin and insights regarding global nitrogen subduction*. 2004. Geochemistry Geophysics Geosystems, v. 5, n. 3.

Stefani, V.F. *Estabilidade estrutural da esmectita dopada com lantânio sob altas pressões e altas temperaturas*. 2012. Tese de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre, Brasil.

Watenphul, A. *Volatile transport into the Earth's mantle: Experimental studies on the deep nitrogen cycle and on the (F, OH)-site in topaz*. 2010. Tese de Doutorado. Technischen Universität Berlin. Berlim, Alemanha.

Norme AFNOR X 31.130, 1985.