

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

CONTROLE DE MUDANÇAS ESTRUTURAIS SOB ALTAS PRESSÕES E
ALTAS TEMPERATURAS DA ESMECTITA SATURADA EM POTÁSSIO

LARISSA COLOMBO CARNIEL

ORIENTADOR – Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

Porto Alegre – 2013



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

**CONTROLE DE MUDANÇAS ESTRUTURAIS SOB ALTAS PRESSÕES E
ALTAS TEMPERATURAS DA ESMECTITA SATURADA EM POTÁSSIO**

LARISSA COLOMBO CARNIEL

ORIENTADOR – Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Flávia Schenato - Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN

Prof. Dr. Lauro Valentim Stoll Nardi – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Marcia Elisa Boscato Gomes – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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

Porto Alegre – 2013

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela vida.

Agradeço aos meus pais, à Marília e ao Felipe, pelo amor e compreensão porque, sem eles, eu não chegaria até aqui.

Agradeço ao Prof. Rommulo, Prof. Dani e Prof. Naira pela ajuda e colaboração neste trabalho.

Agradeço aos meus amigos, por fazerem parte da minha vida.

Agradeço em especial aos amigos Vicente, Fernanda, Léo, Anelise, Susan, Tamara e Isa pelo apoio e companhia nos dias de trabalho.

RESUMO

O manto litosférico é depletado em elementos incompatíveis como potássio, rubídio e estrôncio, confinado sob altas condições de pressão e caracterizado por uma composição e mineralogia específicas: espinélios anidros e/ou granada lherzolitos e harzburgitos. Esta região pode ser hidratada e enriquecida em elementos incompatíveis (ex. potássio) através de processos de subducção, onde a placa oceânica subductada leva consigo material pelágico composto de argilominerais e filossilicatos. A transferência de massa entre a placa subductada com os sedimentos e a cunha mantélica ocorre primeiramente através da liberação de fluidos aquosos gerados pela devolatilização de minerais hidratados. Neste contexto, a esmectita destaca-se como um dos mais importantes minerais responsáveis pelo enriquecimento do manto litosférico em água e elementos incompatíveis, quando sua estrutura é desestabilizada. Com o aumento da pressão e temperatura, esmectitas perdem sua água interlamelar, ao mesmo tempo em que se transformam em camadas mistas esmectita-ilita. Nestas condições de desidratação, e com o aumento da pressão, mudanças estruturais ocorrem e, havendo potássio disponível no sistema, o argilomineral evolui para uma mica muscovita. Considerando este contexto, o presente trabalho tem como objetivo verificar o comportamento estrutural da esmectita saturada em potássio modificando as variáveis pressão e temperatura: (1) sob pressão atmosférica em diferentes temperaturas (100° a 700°C); (2) sob pressão de até 11.5 GPa sem temperatura - Diamond Anvil Cell (DAC); (3) sob diferentes pressões com aplicação de temperatura: 2.5GPa (400° a 700°C) e 4.0GPa (200° a 700°C). Os resultados das técnicas de análise de Difração de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Infravermelho (FTIR) sugerem que, sob uma pressão de 2.5 GPa, que é cerca de 75km de profundidade no manto, e a aproximadamente 500°C, a esmectita transforma-se em muscovita, enquanto sob a pressão de 4.0 Gpa, equivalente a cerca de 120 km de profundidade, a mesma transformação ocorre a 400°C. Estes resultados contribuem significativamente para o entendimento de como a desidratação do sedimento pelágico ocorre em um processo de subducção,

bem como o comportamento da esmectita sob a influência do aumento de pressão e temperatura.

Palavras-chave: manto litosférico, esmectita, desidratação, subducção, altas pressões.

ABSTRACT

The lithospheric mantle is depleted regarding to incompatible elements as potassium, rubidium and strontium, confined under pressure conditions and characterized by a specific mineralogy and composition, basically as anhydrous spinel and/or garnet lherzolite and harzburgite. This region can be hydrated and enriched in incompatible elements (e.g. potassium) through subduction processes that bring pelagic material, composed of clay minerals and other phyllosilicates, together with the hydrated subducted oceanic slab. A mass transfer from the subducted slab plus sediments into the mantle wedge occurs primarily through the release of aqueous fluids produced by devolatilization of hydrated minerals. In this context, smectite stands out as one of the most important minerals responsible for enriching the lithospheric mantle with water and incompatible elements when its structure is destabilized. By pressure and temperature increasing smectite lose its interlayer water, at the same time that it transforms into a mixed-layer illite-smectite. In this condition of dehydration and with increasing pressure, structural changes occur and, having potassium available on the system, the clay mineral evolves into a muscovite mica. Considering this context, we verified the structural behavior of potassium saturated smectite modifying variables pressure and temperature: (1) under atmospheric pressure at different temperatures (100° to 700° C); (2) under pressure up 11.5 GPa without temperature - Diamond Anvil Cell (DAC); (3) under different pressures with temperature application: 2.5 GPa (400° to 700° C) and 4.0 GPa (200° to 700° C). The results of the analysis techniques of X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Infrared Spectroscopy (FTIR), suggest that under the pressure of 2.5 GPa, which is about 75km depth in the mantle, and at around 500°C smectite transforms into muscovite, while under the pressure of 4.0 GPa, equivalent to around 120km depth, the same transformation occurs at 400°C. These results contribute significantly to understanding how pelagic sediment dehydration occurs in a subduction process, as well as the behavior of smectite under the influence of increasing pressure and temperature.

Keywords: lithospheric mantle, smectite, dehydration, subduction, high pressure

SUMÁRIO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO	11
1.1. Caracterização do problema	11
1.2. Objetivos	12
1.3. Revisão Bibliográfica	13
1.3.1 Estrutura da esmectita.....	13
1.3.2 Íons Trocáveis	15
1.3.3 Transformação esmectita-ilita-muscovita	16
1.3.4 Condições de formação e estabilidade da esmectita.....	17
1.3.5 Esmectita sob altas pressões e altas temperaturas.....	18
Capítulo 2 - TÉCNICAS METODOLÓGICAS	20
2.1. Preparação das Amostras	20
2.2. Processo de troca de cátions	21
2.3. Técnicas de altas pressões	22
2.3.1 Diamond Anvil Cell (DAC)	22
2.3.2 Prensa hidráulica.....	23
2.3.2.1 Preparação dos experimentos	26
2.3.2.2 Calibrações	27
2.3.2.2.1 Calibração de Pressão.....	28
2.3.2.2.2 Calibração de Temperatura	29
2.4. Técnicas de análises	31
2.5.1 Análise de Difração de Raios X	31
2.5.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	34
2.5.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	36
2.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	37
Capítulo 3 – ARTIGO CIENTÍFICO INTERNACIONAL	39
Capítulo 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1: Composição da montmorilonita: duas folhas tetraédricas de sílica, uma folha octaédrica de alumínio no centro e um espaço interfoliar ocupado por um cátion trocável. 14
- Fig. 2: Transformação de fase da esmectita (A), para uma fase mista de esmectita/ilita (B), até a transformação completa para a ilita ou muscovita (C). Adaptado de Hunnur, 2006. 17
- Fig. 3: Ilustração do método de separação granulométrica para fração < 2 μ m. 21
- Fig. 4: Representação do funcionamento da câmara de bigorna de diamante. Adaptado de Jayaraman, 1983. 23
- Fig. 5: Gráfico exemplificando equipamentos que simulam condições de altas pressões e temperaturas, típicas da profundidade da Terra. 24
- Fig. 6: Prensa de 1000tonf, onde são realizados os experimentos. 25
- Fig. 7: Câmaras de perfil toroidal com cintamento de cobre, núcleo de carbetto de tungstênio e a configuração no centro. 25
- Fig. 8: Perfil toroidal das câmaras que permite uma distribuição homogênea da pressão no experimento. 26
- Fig. 9: Desenho em corte da configuração para o processamento. 27
- Fig. 10.1: Desenho esquemático do calibrante com ytérbio e bismuto para a realização da calibração de pressão. 28
- Fig. 10.2: Gráfico mostrando a variação da resistividade em relação à variação de pressão do material calibrante Bi. 29
- Fig.11.1: Modelo em perfil do calibrante usado na calibração de temperatura. 30
- Fig. 11.2: Foto de um calibrante de temperatura, montado em uma gaxeta, para a realização da calibração. 31
- Fig. 12: Representação dos planos cristalinos e das ondas de raios X incidentes. As distâncias interplanares entre os planos AB e BC são igual a d, e a diferença de caminho óptico dos raios 1 e 2 é o segmento de reta MLN. 32
- Fig. 13: Foto do microscópio utilizado para obtenção das imagens, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. 37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Capacidade de troca de cátions de algumas argilas em meq/100g.	16
Tabela 2: Conversão de unidades de pressão. Alcance do homem: 12km, em torno de 0,5 GPa.	24
Tabela 3: Pontos fixos representantes das transições de fase do bismuto e do yttérbio, usados na calibração à temperatura ambiente.	28
Tabela 4: Valores das distâncias interplanares de alguns argilominerais, a partir da análise de difração com lâmina orientada (N = natural; G = glicolada; C = calcinada).	33

SOBRE A ESTRUTURA DESTA DISSERTAÇÃO:

O presente trabalho possui como objetivo verificar a estabilidade do argilomineral esmectita e suas transformações durante o processo de subducção. A dissertação de mestrado possui a seguinte estrutura:

Capítulo 1. INTRODUÇÃO: apresenta os objetivos da dissertação e a caracterização do problema. Apresenta também uma síntese sobre o argilomineral esmectita e seu comportamento e transformação na natureza.

Capítulo 2. METODOLOGIA: apresenta uma síntese sobre os métodos experimentais empregados e as principais técnicas analíticas utilizadas para obtenção dos dados.

Capítulo 3. ARTIGO CIENTÍFICO INTERNACIONAL: intitulado como “Structural Changing Control of Potassium Saturated Smectite at High Pressures and High Temperatures: Application for Subduction Zones”. O artigo foi submetido para a revista Applied Clay Sciences. Possui formatação da revista em que foi submetido, entretanto foi repaginado conforme a sequência da dissertação.

Capítulo 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS: apresenta as considerações finais do trabalho baseadas no artigo científico submetido.

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1.1. Caracterização do problema

A litosfera é uma espessa camada rochosa da Terra, que compreende a Crosta e o Manto Superior até uma profundidade média de cerca de 100 km. O manto litosférico está compreendido por limites de pressão que variam de ~ 2,0 a ~ 4,0 GPa, podendo ser mais profundo em regiões continentais. Esta porção do manto é empobrecida em elementos incompatíveis e anidra, podendo ser re-enriquecida através de desidratação da placa subductante em ambientes compressivos. Com o aumento da profundidade na Terra, a pressão e a temperatura aumentam proporcionalmente, em alguns casos, e de forma irregular, quando há significativas transformações de fases. Como não é possível ter acesso direto às partes mais profundas da Terra, devido às limitações tecnológicas para enfrentar as altas pressões e altas temperaturas, buscamos simular em laboratório as condições de pressão e temperatura correspondentes ao ambiente mantélico. O manto litosférico pode ser hidratado através de processos de subducção, que fazem com que minerais hidratados, como filossilicatos, sejam conduzidos a altas pressões e altas temperaturas. A esmectita, argilomineral de estrutura 2:1 presente nos sedimentos pelágicos depositados sobre a litosfera oceânica, poderia ser um mineral responsável pelo transporte de água e potássio para regiões profundas da Terra. Nestas condições, a esmectita sofre aumento de temperatura e pressão em sua estrutura, desidratando e graduando, aos poucos, para um mineral de camadas mistas esmectita/ilita e, em seguida, para o argilomineral ilita ou para a mica muscovita, dependendo da entrada do elemento potássio na estrutura e do grau de organização da mesma. O início desta transformação pode ocorrer na diagênese, quando o argilomineral esmectita é submetido a temperaturas moderadas, durante certo tempo, e transforma-se primeiramente em um mineral de camada mista, seguido da transformação completa deste mineral para ilita. Considerando que, em um ambiente representativo de altas pressões, como uma zona de subducção, o comportamento do argilomineral esmectita pode ser completamente diferente do já conhecido, este trabalho é

constituído de simulações em laboratório das condições de pressão e temperatura deste ambiente, aplicando-as a amostras contendo esmectitas previamente saturadas com potássio. Os resultados do presente estudo buscam verificar a estabilidade deste mineral e suas transformações durante o processo de subducção.

1.2. Objetivos

O presente trabalho possui como objetivo verificar a estabilidade do argilomineral esmectita e suas transformações estruturais em um ambiente de altas pressões e temperaturas, como o de uma zona de subducção. O estudo do comportamento deste mineral é muito importante para o entendimento do papel da água em processos como metassomatismo e geração de magmas no manto superior.

Os objetivos específicos do trabalho são: realizar a troca de cátions em um argilomineral do grupo da esmectita (montmorilonita cálcica) pelo cátion K^+ ; verificar a estabilidade desta estrutura sob altas pressões e temperaturas; caracterizar a nova fase resultante destes experimentos; e, por fim, repetir o procedimento de troca de cátions (do cátion Ca^{2+} para K^+) verificando assim a estabilidade da nova fase encontrada.

A amostra inicial e as amostras resultantes dos testes foram submetidas às técnicas de análise de Difração de raios X, para análise do arranjo cristalino da estrutura, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para obter imagens em alta resolução, e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), para análise vibracional das amostras.

1.3. Revisão Bibliográfica

1.3.1 Estrutura da esmectita

Segundo Grim (1962), duas unidades fazem parte da estrutura atômica da maioria das argilas. A primeira consiste em duas folhas com pacotes de oxigênio ou hidroxilas em cada átomo de alumínio, ferro ou magnésio, encaixados em uma coordenação octaédrica, tendo uma distância equidistante em relação a seis oxigênios ou hidroxilas. Quando o alumínio está presente, apenas dois terços dessas possíveis posições são preenchidas para o balanço da estrutura, que é a estrutura da gibsita, representada pela fórmula $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Quando o magnésio está presente, todas as posições são preenchidas para o balanço de cargas, formando a estrutura da brucita, representada pela fórmula $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. A segunda unidade é construída por tetraedros de sílica. Em cada tetraedro, um átomo de sílica é proporcionalmente equidistante a quatro oxigênios, ou hidroxilas, se necessário, para balanço da estrutura, arranjado na forma de um tetraedro com o átomo de sílica no centro. Os grupos de tetraedros de sílica são arranjados para formar uma rede hexagonal, que é repetida indefinidamente para formar uma folha de composição $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$. Os tetraedros são arranjados na mesma direção e com as bases no mesmo plano.

A família do argilomineral esmectita divide-se em montmorilonita, bedeleíta, saponita e hectorita.

A montmorilonita é composta por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha octaédrica de alumínio no centro, combinadas de forma que a extremidade dos tetraedros da folha de sílica e uma das camadas de hidroxila da folha octaédrica formem uma camada comum (Fig.1). Os átomos comuns de ambas as camadas tornam-se oxigênios em vez de hidroxilas. As camadas são contínuas nas direções *a* e *b* e empilham-se na direção *c*. No empilhamento das unidades sílica-alumínio-sílica, camadas de oxigênio de cada unidade são adjacentes a oxigênios de unidades vizinhas, tendo como consequência uma ligação muito fraca e excelente clivagem entre elas. Uma característica da esmectita é que a água e outras moléculas polares, como moléculas orgânicas, podem ser absorvidas entre as camadas, causando

expansão da estrutura na direção *c*. Esta expansão também depende do tamanho do cátion interlamelar. A espessura da camada de água entre as unidades silicáticas também depende da natureza do cátion trocável. A expansão é reversível, a menos que a estrutura seja completamente colapsada com remoção de todas as moléculas polares da intercamada. A fórmula teórica, que pode mudar com as diferentes substituições, para a estrutura da montmorilonita é $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20n}(\text{intercamada})\text{H}_2\text{O}$. O íon interlamelar pode ser o cálcio, sódio, potássio, magnésio ou lítio, e a expansão da esmectita depende do tipo de cátion trocável. Na estrutura da saponita, por exemplo, o magnésio completa todas as posições octaédricas; já na estrutura da nontronita, o alumínio é completamente substituído por ferro. Quando todas as possíveis posições octaédricas forem preenchidas, a camada é trioctaédrica. Quando apenas dois terços das possíveis posições estiverem preenchidas, a camada é dioctaédrica (GRIM, 1962).

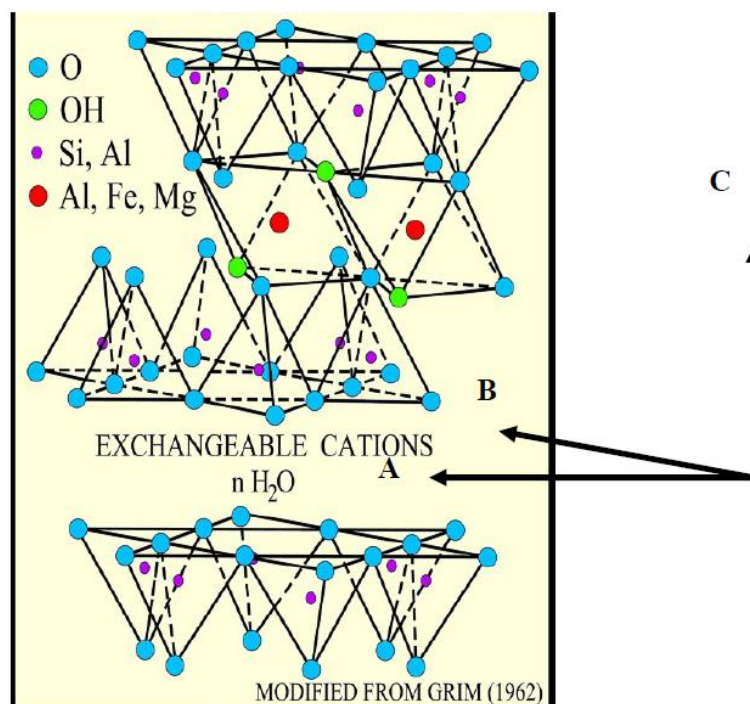


Fig. 1: Composição da montmorilonita: duas folhas tetraédricas de sílica, uma folha octaédrica de alumínio no centro e um espaço interfoliar ocupado por um cátion trocável.

Abaixo, pode-se verificar a fórmula química da amostra usada nos experimentos deste trabalho (Calarge, 2001): uma montmorilonita dioctaédrica, que é proveniente de um depósito de bentonitas de Melo, no Uruguai.



1.3.2 Íons Trocáveis

Os argilominerais têm a propriedade de sorver certos ânions e cátions, retendo-os em um estado trocável. Esta troca é feita por outros ânions ou cátions, através de tratamentos com estes íons em solução aquosa. A reação de troca é estequiométrica. Os íons trocáveis estão em unidades estruturais de argilominerais alumino-silicáticos, e a reação de troca geralmente não afeta a estrutura (GRIM, 1962).

Cátions trocáveis - cálcio, magnésio, hidrogênio, potássio, amônio e sódio.

Ânions trocáveis - sulfato, cloreto, fosfato e nitrato.

Nas esmectitas, a troca de cátions ocorre devido a substituições como a de Al^{3+} por Si^{4+} na folha tetraédrica, bem como a de íons de baixa valência, como o magnésio por Al^{3+} na folha octaédrica, que provocam o desbalanceamento de cargas. Em vermiculitas e montmorilonitas, este tipo de substituição causa 80% das trocas catiônicas. Outra razão para a ocorrência da troca é a quebra de ligações nos limites de unidades alumino-silicáticas, causando aumento de deficiência de cargas que poderão ser balanceadas por cátions absorvidos.

De acordo com Grim (1962), os argilominerais apresentam diferente capacidade de troca de cátions, medida em miliequivalente por 100 gramas (meq/100g) (Tabela 1).

CAULINITA	3-15
HALOISITA 2H ₂ O	5-10
HALOISITA 4H ₂ O	10-40
MONTMORILONITA	80-150
ILITA	10-40
VERMICULITA	100-150
CLORITA	10-40
SEPIOLITA-ATALPUGITA	20-30

Tabela 1: Capacidade de troca de cátions de algumas argilas em meq/100g.

1.3.3 Transformação esmectita-ilita-muscovita

A transição esmectita – ilita, que acontece em profundidades maiores que 10 km, induz a um forte aumento na resistência mecânica de sedimentos que rompem aos efeitos da sísmica. No primeiro estágio desta transformação, a ilita forma camadas mistas, ordenadas ao acaso, com a esmectita. Com o avanço da reação, o empilhamento destas sequências, reconhecidas em bacias sedimentares utilizadas para exploração de óleo, torna-se ordenado e o conteúdo de ilita aumenta. A reação consome potássio, o que implica na entrada de um elemento que é insuficiente na composição original esmectítica. Este elemento pode ser derivado da dissolução de algum mineral detrítico, que ficou inerte durante o estágio de formação da esmectita (micas e k-feldspato), ou de soluções salinas externas (MEUNIER, 2005).

Meunier (2005) ainda descreve a transformação da ilita, um importante mineral na diagênese de muito baixo grau metamórfico, em muscovita ou fengita. Esta transformação da mica hidratada ilita em mica potássica dioctaédrica ocorre a partir da substituição do Al por Mg²⁺ (ou Fe²⁺), no sítio octaédrico, seguida da compensação por Si⁴⁺ no sítio tetraédrico.

A figura 2 ilustra a transformação que ocorre com a esmectita, onde “A” é a estrutura da esmectita com o cátion na interlamela, “B” é o início do processo de transformação que pode ocorrer de forma parcial, havendo, portanto, camadas mistas de ilita e esmectita, e por fim “C” representando a

transformação total, com o cátion, em pontilhado na figura, “preso” na interlamela.

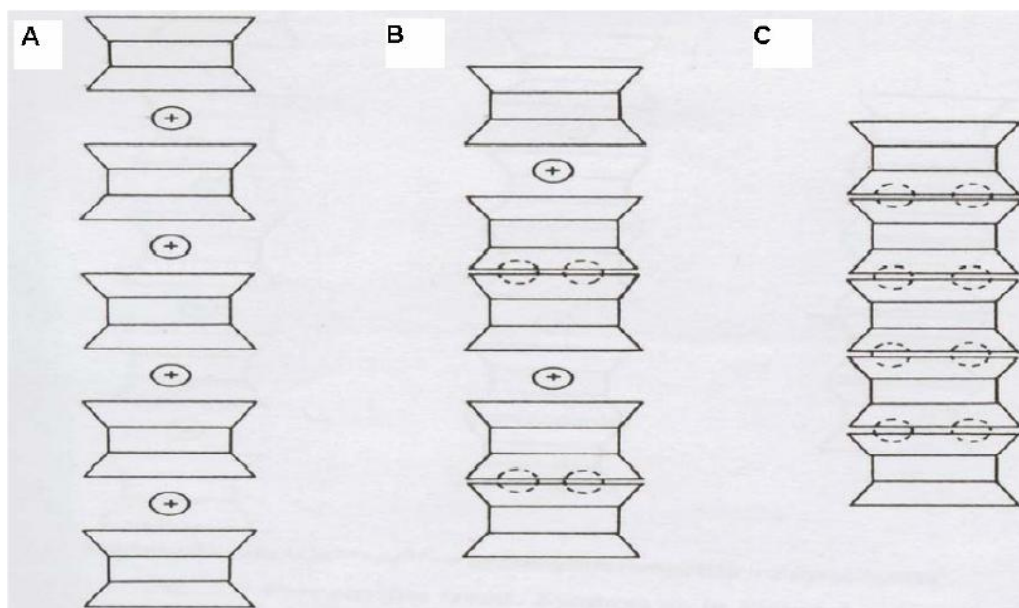


Fig. 2: Transformação de fase da esmectita (A), para uma fase mista de esmectita/ilita (B), até a transformação completa para a illita ou muscovita (C). Adaptado de Hunnur, 2006.

1.3.4 Condições de formação e estabilidade da esmectita

Argilominerais são considerados minerais formados em condições superficiais (baixa pressão e temperatura), no entanto podem se formar em condições muito mais extremas: meio interestelar, zonas de subducção, fluxo de lavas, etc.

Segundo Meunier (2005), entre as diferentes espécies de argilominerais, as esmectitas são as de maior representatividade, considerando as condições de baixa pressão e baixa temperatura. A resistência mecânica de sedimentos esmectíticos, sob uma pressão de confinamento superior a 0,1 GPa, é duas vezes mais baixa do que dos sedimentos ílíticos. Isto ocorre devido à fraca ligação entre as moléculas de água que saturam os espaços interlamelares. Em mais altas pressões, a temperatura necessária para expelir a água dos espaços interlamelares aumenta. Isto explica porque as esmectitas sobrevivem a soterramentos profundos em zonas de subducção. A abundância de esmectitas, nestes ambientes, ocorre devido às atividades vulcânicas que

espalham cinzas na atmosfera. O vidro altera-se rapidamente na água e forma bentonitas, as quais podem constituir contínuas camadas ou serem espalhadas em turbiditos. Os sedimentos ricos em esmectita comportam-se como lubrificantes em zonas de falha. Os soterramentos, por sua vez, geram uma diagênese direcionada para a transformação de esmectita em illita. No caso de zonas de subducção, a transição ocorre em lugares mais profundos do que em bacias tectônicas extensionais, pelas seguintes razões:

- o grau de soterramento é muito alto e o gradiente geotermal é muito baixo;
- sedimentos são recentes e a duração da diagênese é curta;
- a desidratação é retardada por rápido aumento na pressão.

Em zonas de subducção, sedimentos ricos em fluidos na entrada da placa oceânica são soterrados para formar uma cunha acrescionária com a placa subductada (BRAY e KARIG, 1985).

1.3.5 Esmectita sob altas pressões e altas temperaturas

O mineral esmectita, quando submetido às altas pressões e altas temperaturas, em condições experimentais diferentes daquelas em que ele é formado, sofre transformações caracterizadas por mudanças na sua própria estrutura. Durante a subsidência crustal, as rochas sedimentares são gradualmente soterradas e sofrem um lento aquecimento, à medida que entram em equilíbrio com a temperatura da crosta. Neste processo, a mineralogia e a textura das rochas são alteradas pela diagênese, que gradua para o metamorfismo de baixo grau ou de soterramento, causado pelo aumento progressivo da pressão exercida pela pilha crescente de sedimentos e rochas sedimentares sobrepostas, bem como pelo aumento de calor associado à crescente profundidade de soterramento. Dependendo do gradiente geotérmico local, o metamorfismo de baixo grau inicia-se tipicamente em profundidades de 6 a 10 km, quando ocorre a transformação da esmectita em illita, cujas temperaturas variam entre 100°C e 200°C, e as pressões são menores que 3 kbar. Em seguida, acima de 210°C e a 8 – 10 kbar de pressão, ocorre a transformação do mineral illita para mica muscovita (MEUNIER, 2005).

Alguns cristais de esmectita foram obtidos por resfriamento rápido de um produto hidrotermal à alta pressão e temperatura (5.5 GPa e 1600°C). O material inicial foi um gelo com a composição da montmorilonita hidratada. As fases coexistentes com a esmectita foram coesita, jadeíta, cianita e, ocasionalmente, uma pequena quantidade de uma fase não identificada. Cristais de esmectita foram formados com alto ordenamento estrutural e largas dimensões, em uma magnitude de pressão e temperatura comparável à do manto da terra e à de sínteses de diamante artificial (NAKAZAWA et al., 1992).

Alabarse (2009) verificou a estabilidade da rocha bentonita, com o objetivo de analisar o comportamento da esmectita sob as elevadas temperaturas dos rejeitos radioativos, em condições de pressão extrema, em um cenário de impacto ambiental ecologicamente negativo. Assim, a temperatura de 250°C (que ultrapassa a temperatura dos rejeitos radioativos de alto nível de radiação) sob 7,7 GPa, durante 3,5 h não foi alta o suficiente para desidratar a água interlamelar e modificar a estrutura da esmectita. O resultado apresentado no experimento anterior reforçou a literatura: quanto maior a pressão, maior a temperatura necessária para expelir água do espaço interlamelar. Alabarse (2009) verificou que a esmectita é estável nessas condições e que, em um cenário de impacto ambiental envolvendo pressões extremas e nas temperaturas dos rejeitos radioativos, a esmectita manterá suas propriedades estruturais.

Outro experimento realizado por Alabarse (2009) foi sob condições de 1000°C e 7,7 GPa, durante 3,5 h, para observar quais seriam os minerais que se formariam a partir da esmectita. Após este experimento, foi possível identificar que, a partir da bentonita em estudo, houve a formação de quatro minerais: coesita, cianita, quartzo e piropo, bem como a formação de vidro, significando que parte do mineral fundiu. Assim, no que se trata da viabilidade da esmectita como barreira de engenharia em depósitos para rejeitos radioativos, o resultado dos minerais encontrados neste experimento foi positivo, pois o coeficiente de partição dos actínídeos pesados é alto para o piropo. Isto significa que, em uma situação envolvendo alguma concentração de elementos radioativos (actínídeos) nas esmectitas sob altas pressões e temperaturas, estes elementos se concentrariam no mineral piropo, onde ficariam confinados com difícil mobilidade.

Capítulo 2 - TÉCNICAS METODOLÓGICAS

2.1. Preparação das Amostras

A partir do fornecimento de um testemunho de furo de sondagem da rocha bentonita, oriundo da Formação Rio do Rastro, na cidade de Melo – Uruguai, a preparação das amostras foi realizada, separando-se o argilomineral esmectita da rocha, através do método de separação granulométrica para fração $< 2\mu\text{m}$ (Fig.3).

Inicialmente, a amostra foi desagregada para evitar que os argilominerais fossem danificados, e dividida em frascos plásticos de 500ml, numa proporção de 50g de amostra para 300ml de água destilada. Os frascos foram colocados em aparelho agitador, durante aproximadamente 24 horas, para propiciar uma desagregação natural dos argilominerais que estavam em torno dos grãos de quartzo ou de outros constituintes. Após a agitação, o material foi transferido para uma proveta de 2000 ml, que teve seu volume completado por água destilada e, em seguida, novamente agitado até que as partículas ficassem uniformemente distribuídas para a realização da etapa de decantação por processos de sedimentação, segundo a Lei de Stokes. Este método de decantação implica na medida direta da distribuição de frações, em função do tempo necessário para essas partículas se sedimentarem em uma célula vertical (proveta), com um líquido conveniente (água destilada). A velocidade de cada partícula é proporcional à diferença de densidade em relação ao meio e ao quadrado de seu diâmetro. O método é baseado nas mudanças de concentração de partículas em uma suspensão originalmente uniforme, e a quantidade de material da classe granulométrica $< 2\mu\text{m}$ é obtida a partir das mudanças na concentração do material em suspensão (BONA, 2004).

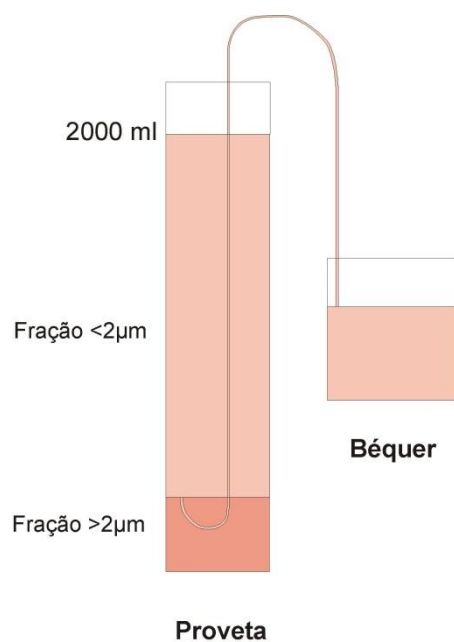


Fig. 3: Ilustração do método de separação granulométrica para fração $< 2\mu\text{m}$.

Lei de Stokes: “Supondo uma esfera caindo através de uma massa líquida de extensão infinita, após os primeiros instantes da queda, a esfera atinge uma velocidade constante, que é função do quadrado do diâmetro da esfera.”

Segundo a Lei de Stokes, em uma decantação normal, o tempo para sedimentar partículas suspensas em água, maiores que $2\mu\text{m}$, em temperatura constante de 18°C , considerando um intervalo de queda de 60cm , é de 24 horas e 30 min. Depois de transcorrido o tempo de decantação, retira-se a fração líquida em suspensão, através do método de sifonagem. Para obter uma maior quantidade de fração $< 2\mu\text{m}$, pode-se repetir o processo com o material que restou na proveta.

2.2. Processo de troca de cátions

O processo de saturação catiônica tem como objetivo a substituição dos cátions cálcicos interfoliares por potássicos, buscando uma homogeneização das camadas interfoliares para posterior análise do comportamento da argila através de difratometria de raios X.

O raio iônico do cálcio é 0.99\AA , enquanto do potássio é 1.33\AA .

O método consiste nas etapas citadas a seguir:

- Amostra: alíquota de 10ml.
- Saturação com 3ml (KCl 1M), sem agitar, e deixar em contato durante 1h.
- Retirada do material sobrenadante (centrifugação: 5min, 2000rpm).
- Saturação com 10ml (KCl 1M), homogeneizar e deixar em contato durante 24h.
- Retirada do material sobrenadante (centrifugação: 5min, 2000rpm).
- Remoção de cloretos (lavagem com H₂O deionizada).
- Teste com AgNO₃.
- Confecção de lâmina orientada para difratometria de raios X.

Para a remoção de cloretos e teste com AgNO₃, coloca-se água deionizada na amostra, dispersando e centrifugando por 5 a 10 minutos a 2000rpm. Após isto, retira-se uma amostra do sobrenadante e pinga-se o nitrato de prata (AgNO₃). Se não houver precipitação, a amostra está livre de cloretos. Realiza-se esta lavagem quantas vezes forem necessárias. Colocar a amostra para secar.

2.3. Técnicas de altas pressões

2.3.1 Diamond Anvil Cell (DAC)

A utilização da câmara de bigorna de diamante é de grande importância para atingir pressões mais elevadas, podendo chegar, em alguns casos, a 400 GPa. Essa técnica utiliza duas bigornas de diamante, por ser o material mais duro conhecido, que são pressionadas uma contra a outra. Entre as duas bigornas, coloca-se uma lâmina metálica que possui um furo circular com diâmetro de 250µm, onde é colocada a amostra. Essa lâmina metálica serve como uma gaxeta, com a função de selo mecânico, além de fornecer sustentação lateral para os diamantes. Ainda dentro deste pequeno furo, é

colocado junto à amostra um pequeno cristal de rubi, que tem a função de ser um medidor da pressão, pois seu espectro fluorescente varia de acordo com a pressão por uma razão conhecida (Jayaraman, 1983). A quantidade de amostra para um processamento é, portanto, extremamente pequena, na ordem de poucas dezenas de microgramas.

Essa técnica possui a vantagem de possibilitar medidas *in-situ*, pois os diamantes fornecem acesso ótico à amostra, conforme é esquematizado na figura 4.

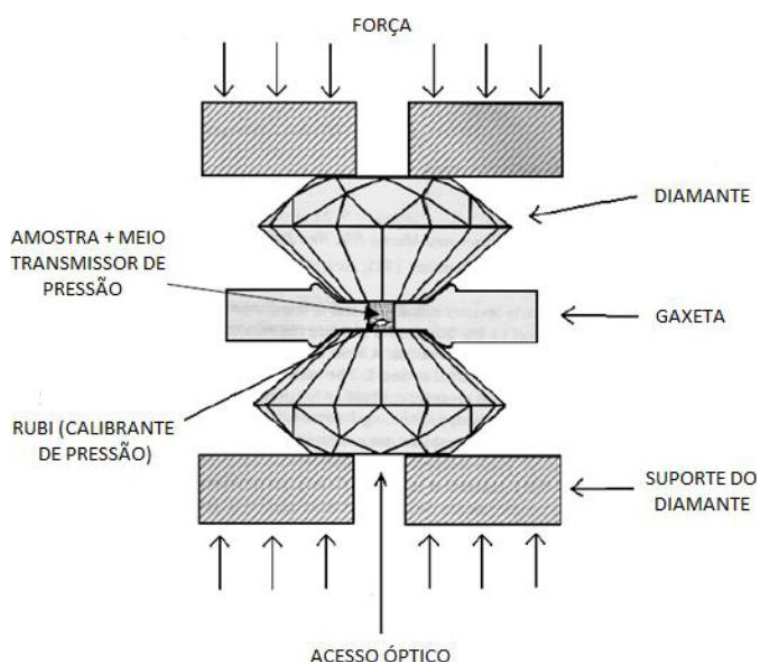


Fig. 4: Representação do funcionamento da câmara de bigorna de diamante. Adaptado de Jayaraman, 1983.

Os processamentos foram realizados com uma DAC tipo Piermarini-Block no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS.

2.3.2 Prensa hidráulica

Para a realização deste trabalho, esmectitas foram processadas em uma prensa hidráulica de perfil toroidal com alcance de até 7.7 GPa (Fig.5). Os

experimentos foram realizados nas pressões 2.5 GPa e 4.0 GPa, sob diferentes temperaturas (Tabela 2).

Conversão de Unidades de Pressão							
Giga Pascal (N/m ²)	Lbf/in ²	atm	Kbar (N/m ² ×10 ⁵)	cm de Hg	m de H ₂ O	Kgf/cm ²	Profundidade (km)
1	145000	9869	10	750000	102100	10.194,677	30
2	290000	19738	20	1500000	204200	20.389,354	60
3	435000	29607	30	2250000	306300	30.584,031	90
4	580000	39476	40	3000000	408400	40.778,708	120
5	725000	49345	50	3750000	510500	50.973,385	150
6	870000	59214	60	4500000	612600	61.168,062	180
7,7	1116500	75991,3	77	5775000	786170	78.499,013	270

Tabela 2: Conversão de unidades de pressão. Alcance do homem: 12km, em torno de 0,5 GPa.

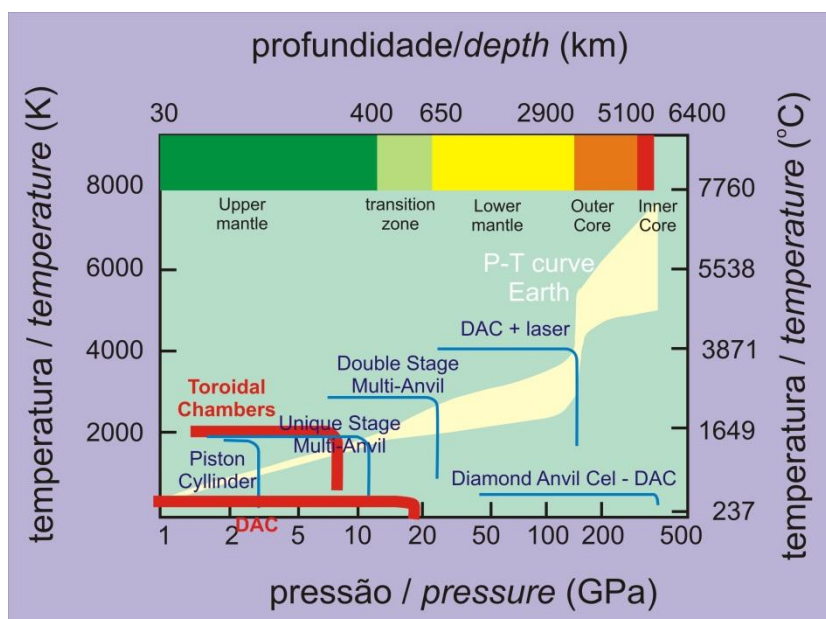


Fig. 5: Gráfico exemplificando equipamentos que simulam condições de altas pressões e temperaturas, típicas da profundidade da Terra.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), pertencente ao Instituto de Física (IF) da UFRGS. Para a realização destes, utilizou-se uma prensa hidráulica de 1000 tonf (Fig.6), com capacidade para alcançar uma pressão de até 9.0 GPa, e com

núcleo de vídia (carbeto de tungstênio) no centro; duas câmaras de perfil toroidal (Fig.7), com resistência térmica de até 2000°C, que possuem cintamento de anéis de cobre e núcleo de carbeto de tungstênio, e ainda uma gaxeta de material carbonáceo (CaCO_3 misturado com 15% de Al_2O_3 e 20% da massa total de PVA, que é um composto a base de água com concentração de 10%). As câmaras de perfil toroidal utilizadas permitem uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara (Fig.8).



Fig. 6: Prensa de 1000tonf, onde são realizados os experimentos.



Fig. 7: Câmaras de perfil toroidal com cintamento de cobre, núcleo de carbeto de tungstênio e a configuração no centro.

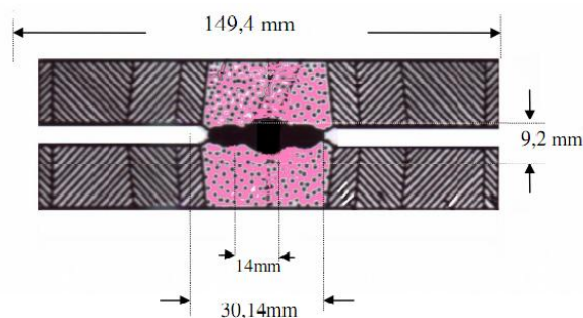


Fig. 8: Perfil toroidal das câmaras que permite uma distribuição homogênea da pressão no experimento.

2.3.2.1 Preparação dos experimentos

Na fabricação da célula de reação ou gaxeta (Fig.9), usam-se cápsulas de cobre para confinar a amostra com o objetivo de não contaminar a mesma. Estas cápsulas foram escolhidas por terem seu ponto de fusão acima de 1000°C , podendo assim serem realizados experimentos até esta temperatura. As cápsulas são colocadas em copos de hBN (nitreto de boro hexagonal), que são fechados com discos também de hBN, funcionando como um meio transmissor de pressão. Este sistema é ainda isolado, nas duas extremidades, com discos de pirofilita, cuja função é diminuir a variação do volume do conjunto, melhorando as condições de hidrostaticidade e aumentando a eficiência das altas pressões. Todo este conjunto é introduzido num cilindro de grafite, que funciona como um pequeno forno, por onde é passada uma corrente alta, permitindo o aquecimento da amostra. Este cilindro de grafite é colocado em uma gaxeta de material cerâmico, que funciona também como um meio transmissor de pressão, mantendo a amostra confinada em câmaras do tipo toroidal, que podem alcançar pressões de até 8.0 GPa. Esta configuração é ideal para estabelecer uma pressão hidrostática e aplicar a temperatura almejada.

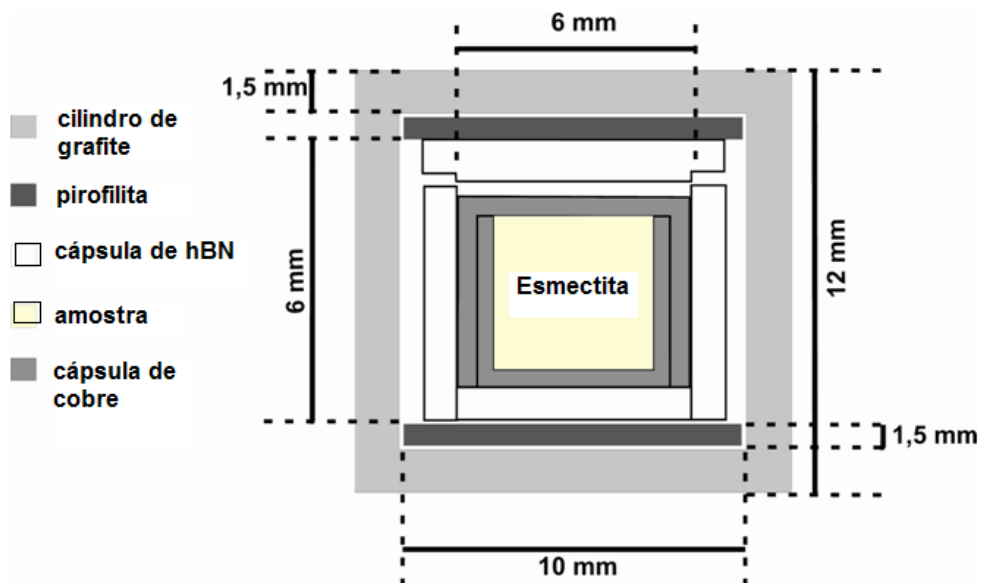


Fig. 9: Desenho em corte da configuração para o processamento.

A aplicação de pressão na gaxeta é dada progressivamente até o alcance da pressão desejada. Posteriormente, ocorre a aplicação da temperatura através da emissão da corrente elétrica. O experimento acontece durante um tempo ideal para que haja a fusão da esmectita e ocorram determinadas reações de equilíbrio da mesma. Após a passagem do tempo determinado, desliga-se o aparelho que emite a corrente elétrica, aplicando-se na amostra um rápido resfriamento (*quench*), para que as condições do experimento mantenham-se preservadas.

2.3.2.2 Calibrações

Calibrações de pressão e temperatura são realizadas com materiais apropriados, que fazem parte da configuração para o processamento.

O material empregado como calibrante deve ter a característica de apresentar transição de fases, como consequência de mudanças bruscas na resistividade elétrica pelo efeito da pressão. O objetivo da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, com a finalidade de ser usada em processamentos posteriores.

2.3.2.2.1 Calibração de Pressão

A calibração de pressão é baseada na mudança brusca da resistividade elétrica dos materiais itérbio (Yb) e bismuto (Bi), em pressões definidas (Tabela 3). O Bi apresenta duas transições de fase nas pressões ~2.5 GPa e 7.7 GPa, e o Yb contém apenas uma transição de fase na pressão ~4.0GPa. Desta forma, o calibrante (Fig.10.1) é montado com os dois metais em paralelo e transversais a dois fios de cobre, os quais conduzem a corrente elétrica emitida. Armazena-se o calibrante sobre uma gaxeta, com a configuração em seu interior e, em seguida, coloca-se este conjunto nas câmaras toroidais. Aplica-se pressão até ~7.7 GPa para calibrar as configurações nas pressões definidas pelos metais calibrantes. A curva de calibração gerada (Fig.10.2) serve como base para a realização de experimentos com pressões variadas.

ELEMENTO	PRESSÃO (Gpa)
Bismuto (I-II)	2,55 ± 0,01
Itérbio	4,0
Bismuto (V-VII)	7,7 ± 0,3

Tabela 3: Pontos fixos representantes das transições de fase do bismuto e do yttérbio, usados na calibração à temperatura ambiente.

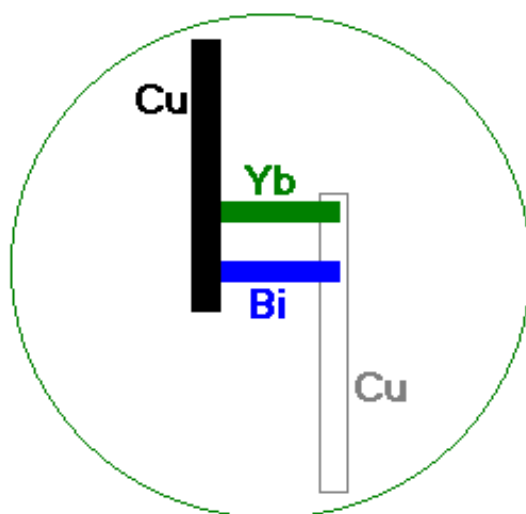


Fig. 10.1: Desenho esquemático do calibrante com yttérbio e bismuto para a realização da calibração de pressão.

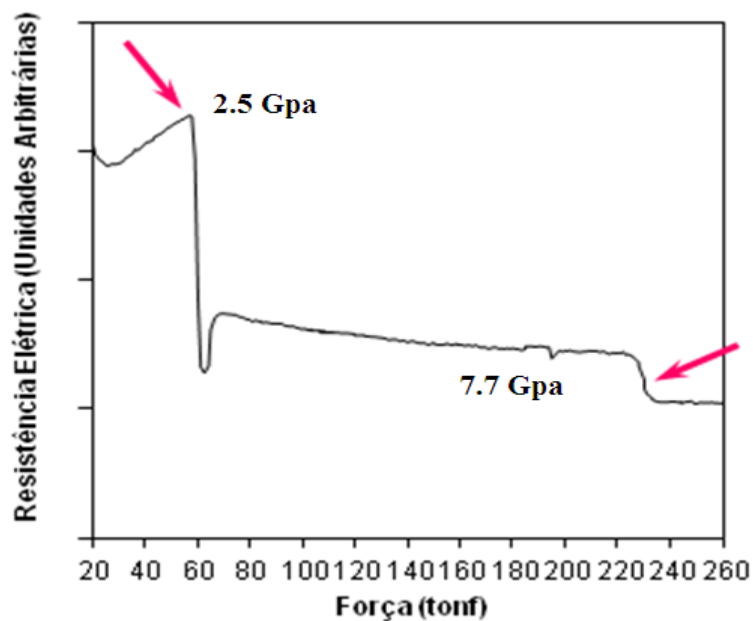


Fig. 10.2: Gráfico mostrando a variação da resistividade em relação à variação de pressão do material calibrante Bi.

2.3.2.2.2 Calibração de Temperatura

A calibração de temperatura é realizada para cada pressão definida na calibração de pressão (2.5 GPa; 4.0 GPa; 7.7 GPa). Esta calibração é baseada na diferença de potencial gerada com o aquecimento da junção de um termopar (um fio de Ródio e um de Platina-Ródio, representando o sistema Pt-PtRh 13%), que é inserido em contato com a amostra, através de um furo produzido exatamente no centro da gaxeta, na horizontal (Fig.11.1 e 11.2). O termopar é confinado em um tubo de alumina, que garante seu isolamento elétrico. A diferença de potencial na junção varia em função da temperatura desta, que é a mesma temperatura da amostra. O aquecimento da amostra é dado através da aplicação de corrente elétrica, medida em ampéres (A), que passa de uma câmara para a outra através do cilindro de grafite. Com as pastilhas de pirofilita, que detêm o calor gerado pela corrente elétrica, garante-

se o aquecimento homogêneo da amostra. A temperatura, associada à tensão no termopar, é plotada em função da potência necessária para gerar a corrente que aquece a amostra, produzindo uma função linear (curva de calibração de temperatura). Com essa configuração, a prensa pode atingir temperaturas calibradas de até 2000°C.

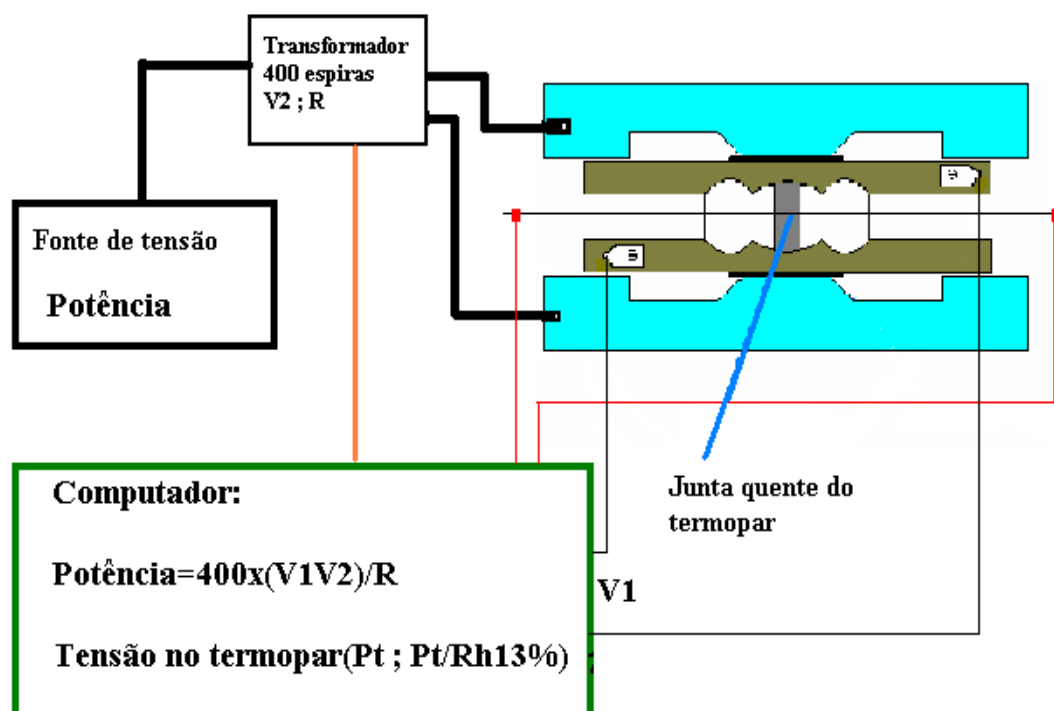


Fig.11.1: Modelo em perfil do calibrante usado na calibração de temperatura.

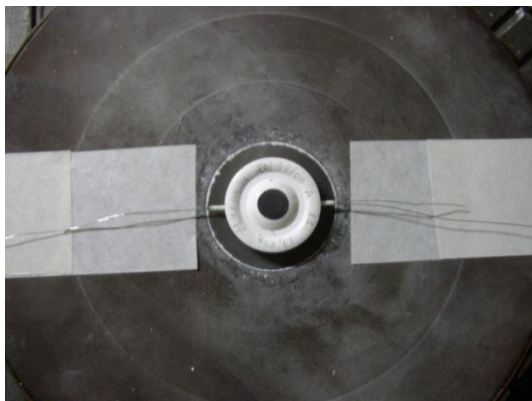


Fig. 11.2: Foto de um calibrante de temperatura, montado em uma gaxeta, para a realização da calibração.

2.4. Técnicas de análises

2.5.1 Análise de Difração de Raios X

A formação de interferência construtiva de raios X em átomos localizados em planos cristalinos dá-se apenas quando as ondas circulares, geradas nos planos atômicos em diferentes profundidades do material, se encontram em determinados ângulos. Esse fenômeno é denominado de difração e é descrito pela lei de Bragg, onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência de raios X, n é a ordem de difração (usualmente 1) e λ é o comprimento de onda do raio X (monocromático):

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

A difração ocorre apenas quando a diferença entre o caminho óptico do raio 2 difere do caminho óptico do raio 1, em um número inteiro de comprimentos de onda, de modo que as ondas, ao se “recombinarem” na saída, estejam perfeitamente em fase e sofram apenas interferência construtiva (Fig.12).

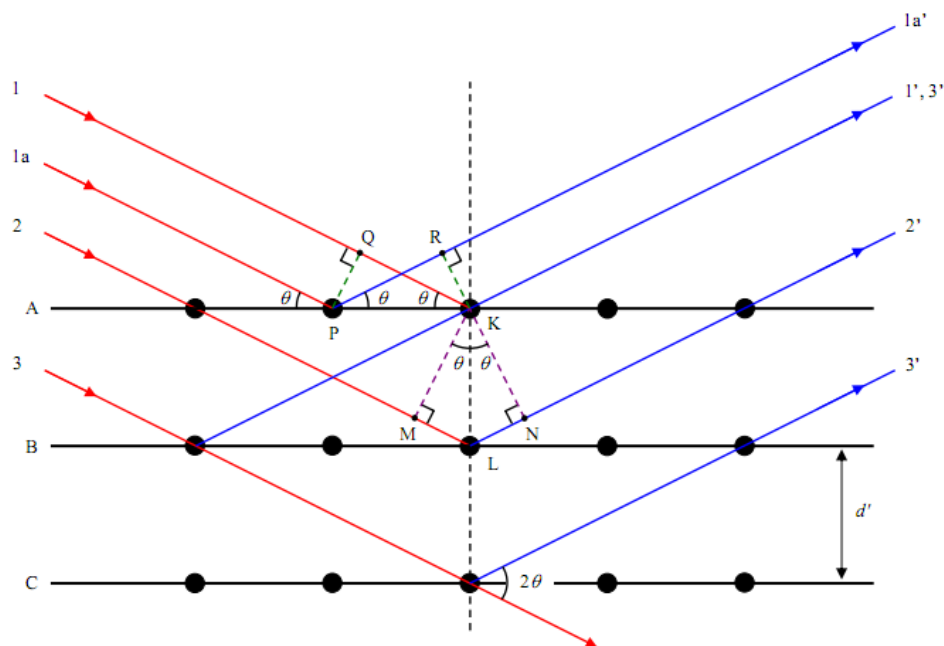


Fig. 12: Representação dos planos cristalinos e das ondas de raios X incidentes. As distâncias interplanares entre os planos AB e BC são igual a d , e a diferença de caminho óptico dos raios 1 e 2 é o segmento de reta MLN.

A técnica de difração de raios X é um procedimento de análise não-destrutivo, que fornece informações sobre o arranjo dos átomos do material analisado. No caso de materiais cristalinos, o padrão de difração pode permitir a identificação qualitativa da estrutura cristalina. As amostras iniciais e processadas serão analisadas no difratômetro de raios X, após o processo de separação de argilas, como também após o processamento nos experimentos com altas pressões e temperaturas.

A partir da separação da fração $< 2\mu\text{m}$, são preparadas duas lâminas orientadas para a análise natural (N), calcinada (C) e glicolada (G), que são deixadas para secar ao natural. A análise glicolada é feita para identificar grupos de minerais que exibem propriedades expansivas. A adição de água ou outros líquidos polares, como etilenoglicol e glicerina, causam expansão por sua entrada nos espaços interlamelares. Assim, por exemplo, com a adição de glicol, as esmectitas têm seu tamanho aumentado de 12\AA ou 14\AA para 17\AA (Tabela 4). Já a análise calcinada permite a eliminação da água dos argilominerais, através de aquecimento a temperaturas adequadas, caracterizando-os pela presença de H_2O ou OH em sua estrutura (nas camadas interfoliares). A análise através de lâminas orientadas permite que os

argilominerais, assim como as micas com as quais estão estruturalmente relacionados, quando depositados a partir de suspensões, disponham-se paralelamente aos planos de sua orientação preferencial, reforçando as reflexões basais.

Quando as lâminas estão secas, procede-se à análise por difração de raios X em difratômetro D5000 Siemens Kristalloflex, do Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências (UFRGS).

Argilominerais	Distância interplanar (Å)										
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Caulinita	NG										
Ilita				NGC							
Clorita								NGC			
Vermiculita				C				NG			
Esmectita				C		N	N	N	N		G
Sepiolita						NGC					

Fonte: Formoso (1980)

Tabela 4: Valores das distâncias interplanares de alguns argilominerais, a partir da análise de difração com lâmina orientada (N = natural; G = glicolada; C = calcinada).

Após cada processamento de altas pressões e altas temperaturas, metade da amostra processada é pulverizada para fazer a análise de difratometria de pó, enquanto a outra metade é utilizada para a análise de microscopia eletrônica de varredura.

A difratometria de pó é utilizada para obter, simultaneamente, difração de todos os planos cristalinos do material; porém só contribuem para a difração de raios X os planos cristalográficos paralelos ao plano de foco do difratômetro, normalmente coincidente com a superfície da amostra. Em amostras monocristalinas aparece, portanto, um único pico de difração ou mais picos correspondentes a ordens superiores, onde o n da equação de Bragg corresponde a números superiores a um (1). A amostra deve ser cominuída e os grãos, dispostos no plano de foco do difratômetro. Em amostras com granulometria suficientemente fina, existe um número necessário de grãos orientados em todas as direções, de modo que todas as orientações cristalinas

fiquem representadas e disponíveis para difração. Desta forma, cada família de planos do cristal vai ter alguns grãos com orientação paralela ao plano de foco, aparecendo o pico de difração no difratograma.

Os difratogramas gerados consistem em gráficos, em cuja abscissa está o ângulo de difração; já na ordenada tem-se o registro da intensidade de raios X detectada.

A largura dos picos no difratograma está relacionada com o grau de cristalinidade da amostra. Apenas materiais cristalinos têm distâncias interplanares bem definidas e, portanto, apresentam picos de difração bem estreitos. Quanto maior o número de defeitos do cristal, maior será o alargamento dos picos.

2.5.2 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

Os produtos dos experimentos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive System – EDS*), no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CME-UFRGS). O objetivo é determinar, previamente, as reações ocorridas nas amostras que são submetidas a altas pressões e temperaturas. Para tanto, um feixe de elétrons é emitido sobre a seção polida que contém a amostra, enviando um sinal para o detector situado em um vídeo. Com a imagem em retroespalhado (*backscattering*), os contrastes morfológicos e composicionais gerados referem-se ao número atômico principal de cada elemento. Utiliza-se o *EDS* neste estudo, pois fornece a composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras. A principal limitação do *EDS* consiste em não detectar elementos químicos com número atômico inferior a quatro. Para a realização das análises, a seção polida deve ser metalizada com ouro (Au) ou carbono e condicionada em uma pré-câmara a vácuo. O CME da UFRGS conta com um Microscópio Eletrônico de Varredura tipo JEOL – JSM 5800, que possui as seguintes características: voltagem de aceleração do aparelho de 0,3 a 30 kV; resolução para imagem de ponto de 3,5nm; faixa de magnificação de 18x a 300000x e estágio goniométrico motorizado de 5 eixos. Os resultados das análises químicas são obtidos graficamente, indicando os principais elementos químicos

presentes no mineral analisado, na forma de picos específicos para elementos específicos.

Na coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo (de 0.3kV a 30kV). O feixe gerado passa por lentes condensadoras, que reduzem o seu diâmetro, e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva, existem dois estágios de bobina eletromagnética, que são responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1\mu\text{m}$ a $\sim 6\mu\text{m}$, dependendo da sua natureza. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para a microanálise.

A imagem gerada a partir de elétrons secundários (SE - *secondary electrons*) fornece detalhes da superfície ionizada do mineral em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do mineral orientadas para o detector, bem como os defeitos da metalização e as bordas do mineral. A resolução obtida em imagens de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente, que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tais como a intensidade da corrente e condições de vácuo. A imagem de *BSE* (*backscattering electrons*) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do mineral. Esta região possui formato de “pera” e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do mineral. O volume da região ionizada depende do número atômico (Z) médio da zona de interação do mineral com o feixe de elétrons. Por exemplo, a presença de Fe^{3+} (Z=26) na goethita desenvolve regiões de *backscattering* maiores que o Si^{4+} (Z=14) no quartzo. As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de *backscattering* abrangem uma área

maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada.

2.5.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão foi utilizado para obter imagens com alta magnificação, em torno de 600.000x, e alta resolução.

O microscópio funciona com um feixe de elétrons, que é gerado por um filamento de tungstênio aquecido e é acelerado por uma diferença de potencial de até 200kV. O feixe passa, então, por um campo eletromagnético que o concentra sobre a amostra analisada, imitando a lente de um aparelho óptico. Todo o sistema deve estar em vácuo, para evitar que o feixe de elétrons não sofra desvios, além de preservar a fonte. Os elétrons atravessam então a amostra e passam por outros campos eletromagnéticos que ampliam e projetam a imagem contrastada sobre uma tela fluorescente. O contraste ocorre porque as áreas mais densas da amostra retêm mais elétrons e aparecem mais escuras na tela do computador (Williams, D. B. 2009).

Alguns dos problemas encontrados para a realização da análise é que a amostra deve ser fina o bastante para ser transparente aos elétrons, assim como a estrutura da amostra pode sofrer alterações durante o processo. Além disso, o campo de visão também é relativamente pequeno, fazendo com que a região analisada possa não ser característica de toda a amostra.

O equipamento utilizado foi o Microscópio de Transmissão JEOL JEM 2010, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (Fig.13).



Fig. 13: Foto do microscópio utilizado para obtenção das imagens, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

2.5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Em um espectroscópio de análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), uma fonte luminosa emite radiação em diferentes frequências, através de uma amostra, que são especificamente absorvidas, dependendo tanto dos átomos que compõem a ligação, quanto do seu movimento vibracional. O espectro de absorbância *versus* frequência da radiação mostra as bandas de absorção características de cada agrupamento químico presente na molécula analisada, permitindo fazer predições acerca de sua estrutura.

Espectros de infravermelho por transmissão e por reflectância são obtidos em um espectrômetro Bomem FTIR model MB 100, numa faixa espectral de 350cm^{-1} a 4000cm^{-1} .

As amostras medidas por transmissão são preparadas, separando-se 1,5mg de esmectita com 100mg de KBr (brometo de potássio), previamente seco em uma estufa à 120°C , por 3 horas. Posteriormente, essa mistura é triturada e prensada, formando uma pastilha translúcida de ~ 1mm de espessura. Para materiais argilosos a relação pressão *versus* tempo, usualmente utilizada, é a seguinte:

- 15 kgf durante 4 min;
- 20 kgf durante 3 min;
- 30 kgf durante 3 min.

Como o brometo de potássio não absorve radiação infravermelha, as únicas linhas espectrais esperadas são as da amostra a ser estudada, no caso, a esmectita.

Capítulo 3 – ARTIGO CIENTÍFICO INTERNACIONAL

Artigo submetido para a revista Applied Clay Sciences

From: Applied Clay Sciences <clay-eo@elsevier.com>
Date: 2013/2/4
Subject: Acknowledgement of receipt of your submitted article
To: larissageo@gmail.com, larissa.colombo@ufrgs.br

Dear Ms. Colombo Carniel,

Your submission entitled "Structural Changing of Potassium Saturated Smectite at High Pressures and High Temperatures: Application for Subduction Zones" has been received by Applied Clay Science.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

We will contact you shortly to inform you of the manuscript number, and later to inform you of the Editor's decision.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Office Staff
Applied Clay Science

Structural Changing of Potassium Saturated Smectite at High Pressures and High Temperatures: Application for Subduction Zones

Larissa Colombo Carniel ^{a, *}, Rommulo Vieira Conceição ^{a,b}, Norberto Dani ^a, Vicente Fiorini Stefani ^b, Naira Maria Balzaretto ^b

^a Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Laboratório de Geologia Isotópica (LGI-IG), Caixa Postal: 15.001, CEP: 91501-970. Porto Alegre – Rio Grande do Sul, Brazil.

larissa.colombo@ufrgs.br; rommulo.conceicao@ufrgs.br; norberto.dani@ufrgs.br

^b Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, PGCIMAT, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Caixa Postal: 15.051, CEP: 91501-970. Porto Alegre – Rio Grande do Sul, Brazil.

vicente.stefani@ufrgs.br; naira@if.ufrgs.br

* Corresponding author. Tel.: +55 51 33087270

ABSTRACT

In a subduction zone, water-rich pelagic sediments overlying the subducting oceanic plate are accumulated, forming an accretionary wedge. Part of these sediments, mostly smectites, can subduct, lose the water present on their pores, but the mechanism of clay structural transformation and composition is not well constrained. Smectite clay mineral could remain stable carrying water at pressures corresponding to the upper mantle and thus contribute to the occurrence of melting and metasomatic processes in the mantle. In

this work we performed several high pressure and high temperature experiments in order to verified the structural behavior of potassium saturated smectite under different pressure and temperature conditions: (1) atmospheric pressure at different temperatures (100° to 700° C); (2) environmental temperature and pressure up to 11.5GPa - Diamond Anvil Cell (DAC) experiments; (3) under pressures of 2.5 GPa and 4.0 GPa and temperatures from 200° to 700°C. Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (DRX), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis in all run products, suggest that under the pressure of 2.5 GPa, which is about 75km depth, and at around 500°C smectite transforms into muscovite, while under the pressure of 4.0 GPa, equivalent to around 120km depth, the same transformation occurs at 400°C. At environmental temperature, smectite is stable under nearly 12 GPa. These results contribute significantly to understanding how pelagic sediment dehydration and transformation occurs in a subduction process, as well as the behavior of smectite under the influence of increasing pressure and temperature.

Keywords: lithospheric mantle, smectite, dehydration, subduction, high pressure

1. Introduction

The lithospheric mantle is depleted regarding to incompatible elements as potassium, rubidium and strontium, confined under pressure conditions and characterized by a specific mineralogy and composition, basically as anhydrous spinel and/or garnet lherzolite and harzburgite. This region can be re-hydrated and re-enriched in incompatible elements (e.g. potassium) through subduction processes that bring pelagic material, composed of clay minerals and other phyllosilicates, together with the hydrated subducted oceanic slab, into the mantle. A mass transfer from the subducted slab plus sediments into the mantle wedge occurs primarily through the release of

aqueous fluids produced by devolatilization of hydrated minerals. In this context, smectite stands out as one of the most important minerals responsible for enriching the lithospheric mantle with water and incompatible elements when its structure is destabilized (Meunier, 2005). By pressure and temperature increasing smectite lose its interlayer water, at the same time that it transforms into a mixed-layer illite-smectite. In the first stage of this transformation, illite forms randomly ordered mixed layers with the smectite, but with the progress of the reaction, the stacking of these sequences becomes ordered and the illite content increases. The reaction consumes potassium, which implies an input of this element that is insufficient in the original smectite composition. This element may be derived from the dissolution of a detrital mineral (K-feldspar or mica) or from surrounding saline solutions. With continuous increasing of pressure and temperature (above 210°C and 8-10 kbar of pressure) ordered illite clay mineral transforms into muscovite mica (Meunier, 2005). Further increase of pressure and temperature could allow melting of these rocks and sediments, and increasing of the incompatible (e.g. Sr, K, Rb, Ba and Th) element content in the mantle wedge related to the subduction environment. Although all these reaction are known in the subduction related zone, the mechanism of clay structural transformation and composition is not well established.

In this work, we studied the stability of potassic smectite clay mineral, obtained by cation exchange from a primary calcium smectite, through high pressure and high temperature experiments at 1 atm, 2.5 GPa and 4.0 GPa pressure at different temperatures. We also studied the stability of the same smectite under environmental temperature and pressures up to nearly 12 GPa. We will show that pressure decreases the temperature boundary between smectite-muscovite transformation. This boundary is difficult to detect due to the presence of possible illite-smectite structures. Our

experiments show that under environmental pressure conditions (1 atm) smectite loses its interlayer water between 600-700°C. Under 2.5 GPa pressure, this dehydration occurred earlier in temperature, at around 400-500°C, in which muscovite mica increase its cristallinity with increasing temperature. Under 4.0 GPa, smectite destabilized at a lower temperature than 400°C, resulting in a well crystallized muscovite mica. At environmental temperature, however, smectite remain stable up to pressures nearly 12 GPa.

The stability of this clay mineral and its transformation generating muscovite mica under high pressure and high temperature in a subduction related zone is very important for understanding the role of water in processes such as metasomatism and/or partial melting events within the upper mantle. Thus, at pressures corresponding to the upper mantle, the smectite clay mineral can remain stable carrying water to an average temperature between 400-500° C. We conclude that until this temperature range, the mantle can be hydrated and undergo melting and metasomatism processes due to the presence of hydrated smectite clay mineral.

2. Experimental Methods

2.1. Starting Material

The smectite samples were obtained by gravimetric separation of bentonite rocks from Rio do Rasto Formation in the city of Melo - Uruguay. The bentonite rocks are composed predominantly of calcium dioctahedral smectite together with traces of quartz and feldspar (Albarnaz, 2009). The smectite was separated from bentonite in size fraction mineral <2µm, by method of centrifugation and sedimentation. This sedimentation method involves the direct measurement of distribution of fractions as a

function of time for these particles decant in a vertical cell (beaker) with a convenient liquid (distilled water). The same procedure was made by Calarge (2001), who determined also the chemical formula of the smectite as: $[\text{Si}_{3,87}\text{Al}_{0,13}] \text{O}_{10} (\text{Al}_{1,43}\text{Fe}^{3+}_{0,08}\text{Mg}_{0,53}\text{Ti}_{0,01}) (\text{OH})_2 \text{K}^{+}_{0,01}\text{Ca}^{2+}_{0,23}$

After the separation of the smectite we performed a cation exchange process in which the calcium cations (Ca^{2+}) was exchanged to potassium cations (K^{+}), using a solution of KCl. This cation saturation process aims to seek a homogenization of interfoliar layers for further analysis of the behavior of clay by X-ray diffraction. The sample was rinsed as many times as necessary with deionized water in order to remove chlorides. To warrant the absence of chlorine, test with AgNO_3 was made. All experiments in this work were performed in the potassic smectite that will be referred in this paper as K-smectite.

2.2. High Pressure Experiments

2.2.1. *Diamond Anvil Cell Experiments*

High pressure experiments under environmental conditions was performed using a Piermarini-Block Diamond Anvil Cell (DAC), which is a technique that uses two diamond as two anvils, which are pressed against each other generating very high pressures in between them. Between these two anvils, it is placed a metallic gasket that has a circular hole with a diameter of $250\mu\text{m}$, where the sample is placed in together with a small ruby crystal. The ruby crystal is used to measure the applied pressure as its fluorescent spectrum changes with pressure in a linear proportion (Jayaraman, A. 1983). This technique has the advantage of allow *in-situ* measurements, such as FTIR, as

diamonds provide optical access to the sample. However, in our laboratory, high pressure conditions cannot be applied together with temperature, and all experiments were performed under environmental temperature.

2.2.2. Toroidal Chambers Experiments

High pressure experiments together with high temperature conditions were performed in a hydraulic press of 1000 tonf coupled to toroidal profile chambers that allow a more homogeneous distribution of pressure inside the chamber and reach pressures up to 7.7 GPa. The experiments were performed at 2.5 and 4.0 GPa of pressures at different temperatures (up to 700°C). The pressure calibration was performed with Yb (4.0 GPa) and Bi (2.5 GPa and 4.0 GPa), as there are phase transitions in these materials under those pressure conditions. The pressure was considered accurate to ± 0.5 GPa. Temperature calibration was performed with Pt-Rh13% thermocouples.

The reaction cell consists of a graphite cylinder and two graphite discs, two calcined pyrophyllite discs and a capsule of hexagonal boron nitride (hBN), where the sample is placed in. The hBN capsule is placed inside the graphite cylinder and between the pyrophyllite discs. Two graphite discs are placed in the extreme of the graphite cylinder. This entire configuration is placed in a gasket of ceramic material with a toroid profile.

The application of pressure on the sample is given gradually to reach the desired pressure. Subsequently, temperature was applied through the electric current emission. Test of run time were performed previously and all experiments were conducted during an ideal time of 8 hours to ensue smectite equilibrium reactions. After this time, the electric current emission is turned off, which causes a quench in the sample, in order to preserve the conditions of the experiment. All experiments in the toroidal chamber were

performed twice in order to provide enough sample material to be analyzed and also to ensure the results.

2.3. Analytical Techniques

X-ray diffraction analyses (XRD) were performed on the starting material before and after cation exchange, as well as in all run products. The mineral phases of the samples were examined in powder form using a Siemens D-500 Diffractometer. Data were collected with a $\text{CuK}\alpha$ radiation, angular rate of 2° to 80° (2θ), step of 0.05° and counting time of 2s per step for all samples. Infrared spectra by transmission and reflectance were performed in the samples and were obtained on a FTIR spectrometer model MB Bomem 100 in a spectral range of 350 cm^{-1} to 4000 cm^{-1} .

Back-scattered electron images and EDS analysis were provided by a Scanning Electron Microscopy (SEM) type JEOL - JSM 5800 with Energy Dispersive System - EDS, which acceleration voltage from 0.3 to 30 kV; image point resolution of 3.5 nm; magnification range of 18x to 300000x and 5-axis goniometric motorized stage. The structure of the run products were also observed with by High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) performed in a Transmission Electron Microscope JEOL type JEM-2010.

The natural sample and the sample after the procedures of cation exchange were submitted to Differential Thermal Analysis (DTA). The reference material was the empty capsule.

3. Results and Discussions

3.1. Starting material characterization

3.1.1. X-Ray Diffraction analysis

X-ray diffraction analyzes in natural (oriented method) starting material before the cation exchange indicate dioctahedral calcic montmorillonite with minor amount of quartz. The montmorillonite characteristic peak with basal spacing is about 15 Å ($d_{001} = 15.20$), which changes to 16.83 Å when the sample is glycol-saturated. The high intensity and symmetry of the d_{001} indicate a high degree of crystallinity. The other basal harmonic reflections of the glycol-saturated sample occur at 8.42 Å (d_{002}) and 5.59 Å (d_{003}), showing a series of positions very close to those expected for these reflections, characterizing a pure smectite with no evidence of interstratified type Illite/Smectite (Albarnaz, 2009).

X-ray diffraction analyzes performed in the sample after cation exchange (potassic smectite – K-Sm), indicate that the basal spacing of smectite decreases to 12 Å, which is proper for smectite whose interlayer cation is potassium connected to only one layer of water (Fig.1). Such result suggests that cation exchange occurred efficiently in the whole starting material and ensure that all experiments were performed in the potassic smectite (K-Sm).

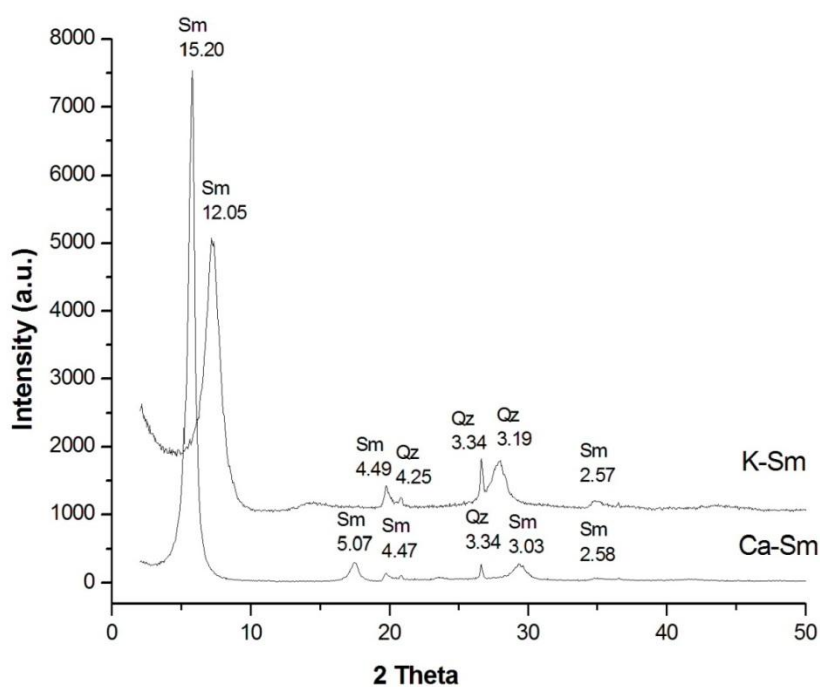


Figure 1: X-ray diffraction pattern of natural smectite (Ca-Sm) and after the cations exchange (K-Sm).

3.1.2. HRTEM analysis

Images of High Resolution Transmission Electron Microscopy - HRTEM were obtained in powder samples of natural (Fig.2a) and potassium saturated samples (Fig.2c) in vacuum conditions. In these images, we can observe a ripple effect of the planes, typical of the smectite clay mineral that apparently suffered no visible changes after the substitution of their cations. The Fourier Transforms are calculated from the image obtained and indicate that the distance between the planes corresponds to 3.75 Å (Fig. 2b and 2d), which is corresponding to the d_{004} peak of X-ray diffraction pattern. Thus, the planes observed in the HRTEM images are understood as tetrahedral and octahedral planes of the structure, beyond the interlayer cation.

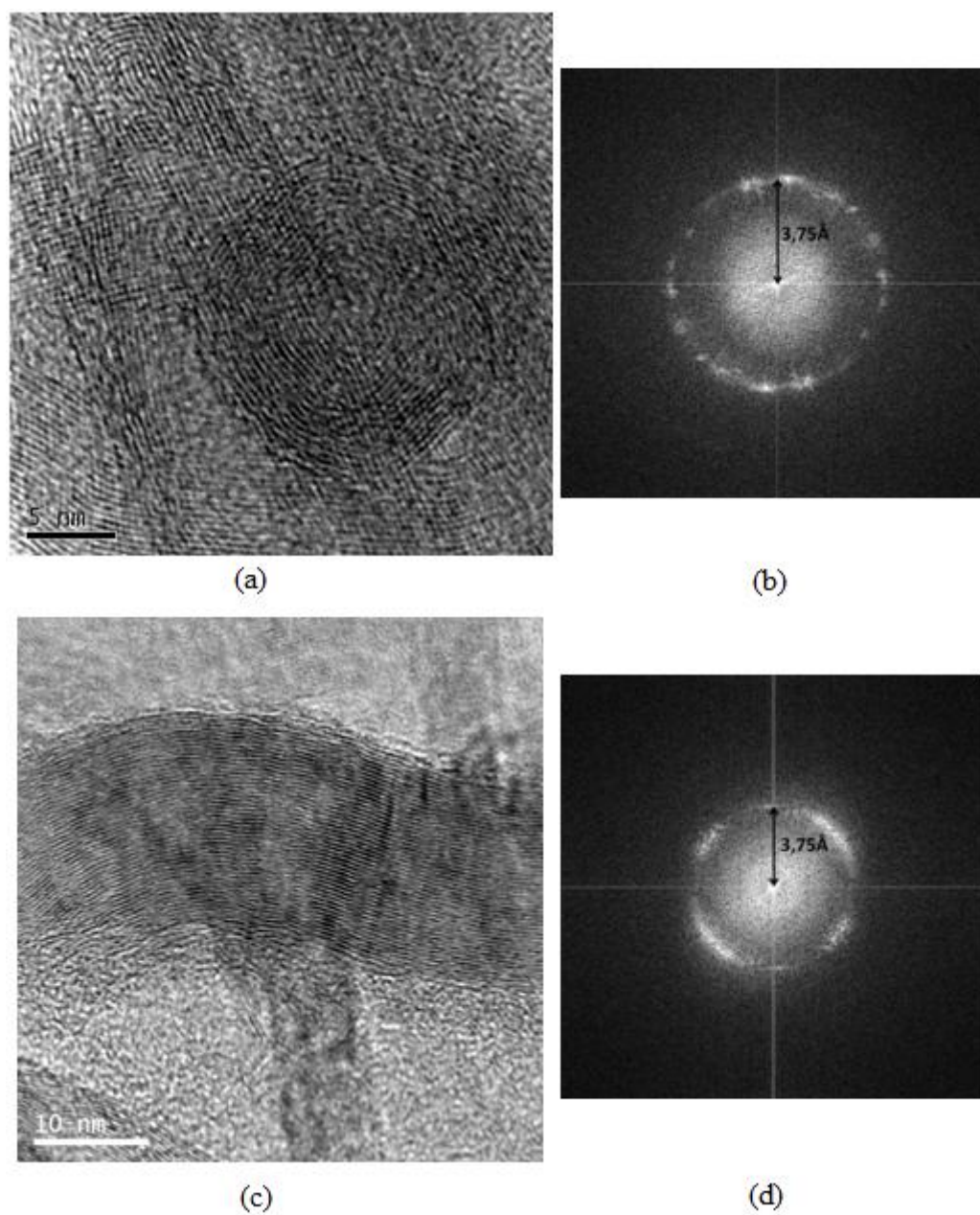


Figure 2: (a) HRTEM image of natural sample (Ca-Sm); (b) Average distance between planes of 3.75 Å, calculated by Fourier Transform of the image 2a; (c) HRTEM image of potassium saturated sample (K-Sm); (d) Average distance between planes of 3.75 Å, calculated by Fourier Transform of the image 3a.

In both images, the smectite structure is related to the curved lines characteristic of the variable crystallographic orientation of this clay mineral.

3.2. Experiments of smectite in environmental pressure and high temperatures conditions

Differential Thermal Analysis (DTA) was performed on the Ca-smectite starting material (Fig. 3a) and on the K-smectite after the cation exchange (Fig. 3b).

The weight loss below 200° C corresponds to dehydration relative to water that is between layers of silicate, added to water adsorbed on the surface of the material. The peaks relating to the first weight loss exhibit maximum of 105°C and 165°C for Ca-sm and 60°C for K-sm, showing a premature dehydration of the latter.

The second major weight loss is the isomorphous substitution. This heating effect is caused by removal of the hydroxyl groups and may present dehydroxylation temperatures between 400°C and 900°C. The loss of hydroxyl in smectite studied was observed as a peak at 650°C for Ca-sm (Fig. 3a) and at 640° C for K-sm (Fig. 3b).

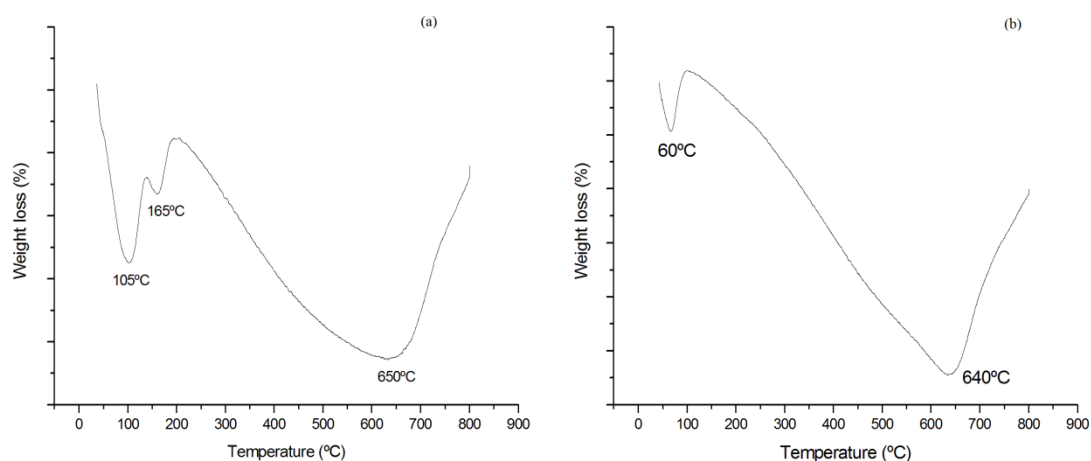


Figure 3: (a) Differential Thermal Analysis of natural sample (Ca-Sm); (b) Differential Thermal Analysis of sample after cation exchange process (K-Sm).

The potassic smectite (K-sm) was exposed to different temperatures of 100 °C, 200 °C, 300 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C, under environmental pressure, for 24 hours.

X-ray diffraction analyses were performed immediately after the runs and show an increasing water loss from the mineral interlayer position (Fig. 4). The interplanar distance of the basal peak of smectite decreased from 12.21 Å (100 °C) to 10.39 Å (700 °C), but at temperatures of 300 °C and 500 °C, the spacing remained around 12Å, keeping interlayer water. At 700°C, the dehydration is responsible for decreasing smectite peak to 10.39 Å. Beyond this peak, it can be observed its harmonic to 5.13 Å. This X-ray diffraction pattern, at 700°C, is a X-ray diffraction pattern of muscovite mica. These results are reinforced by results of DTA showing the dehydroxylation with a peak at 640°C.

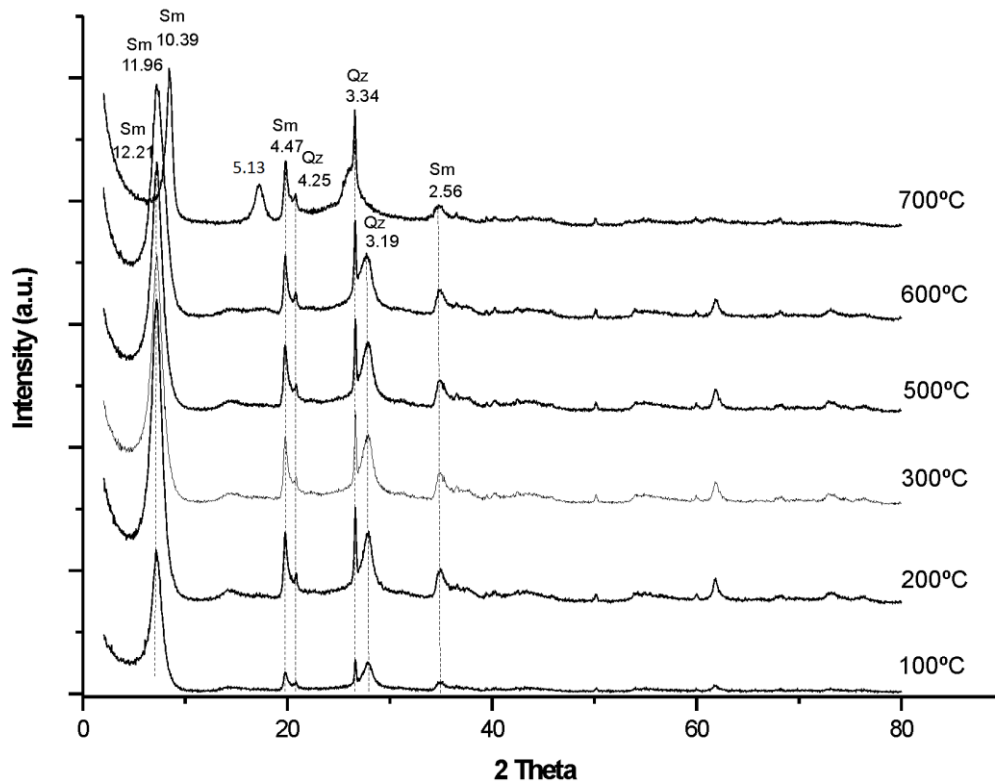


Figure 4: X-ray diffraction patterns representing the behavior of potassic smectite at different temperatures (100°C, 200°C, 300°C, 500°C, 600°C and 700°C) during 24hrs at environmental pressure.

3.3. Experiments of smectite at high pressures (up to 11.5 GPa) and environmental temperature

In-situ FTIR measurements of the K-smectite under pressures from atmospheric pressure up to 11.5GPa are shown in figure 5. The experiments were performed in a diamond anvil cell (DAC). Spectra were obtained from 400 to 4000 cm^{-1} , as a function of pressure.

The results show that the smectite structure has no significant change during pressure increasing and decreasing. Only the 1050cm^{-1} band, associated to the Si-O bond, shifted appreciably under pressure in a reversible way, probably due to the pressure induced approximation of the tetrahedral sheets. After pressure release, this band shifted back to the original value. The shift of the Si-O peak could also be related to the stress induced during the phase transformation of water into ice inside the interlayer spacing. Under these conditions, water is expected to be in the ice form (Wagner et al., 1994). Thus, the Si-O bond is deformed, decreasing the spacing of this bond.

This behavior was already observed for bentonite samples (Alabarse et al., 2011) and smectite saturated with lanthanum (Stefani, 2012).

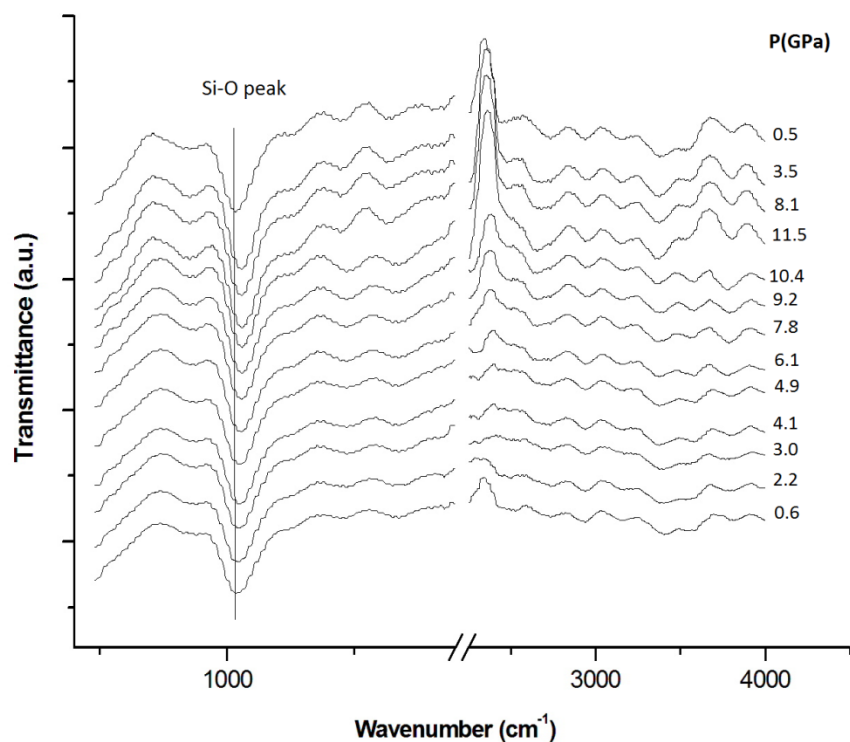


Figure 5: *In-situ* FTIR measurements of K-smectite in the DAC up to 11.5 GPa at room temperature (increasing and decreasing pressure). The vertical line indicates the shift of Si-O peak.

3.4. Experiments of smectite at high pressures and temperatures

High pressure and high temperature experiments were performed on potassic smectite in two different pressures (2.5 GPa and 4.0 GPa) and temperatures from 200°C to 700°C. X-ray diffraction analyses were performed in all samples after the experiments and are shown in figures 8 and 9. The results and conditions of these experiments are shown in table 1. Under 2.5 GPa at 400°C and 500°C the basal peak of smectite moved from 12.05 Å to 11.08 Å and assumed a band shape, which indicates that there is still some water in the system and dehydration occurred partially (Fig. 6a).

However, in experiments at higher temperatures, around 600°C and 700°C, smectite transform into a muscovite mica, which is explained by the presence of the peak at 10.18 Å in the X-ray diffraction (Fig. 6a). We also observed an increase in the intensity of the peaks with increase of temperature, which is an evidence of a higher degree of crystallinity of the sample with increasing temperature.

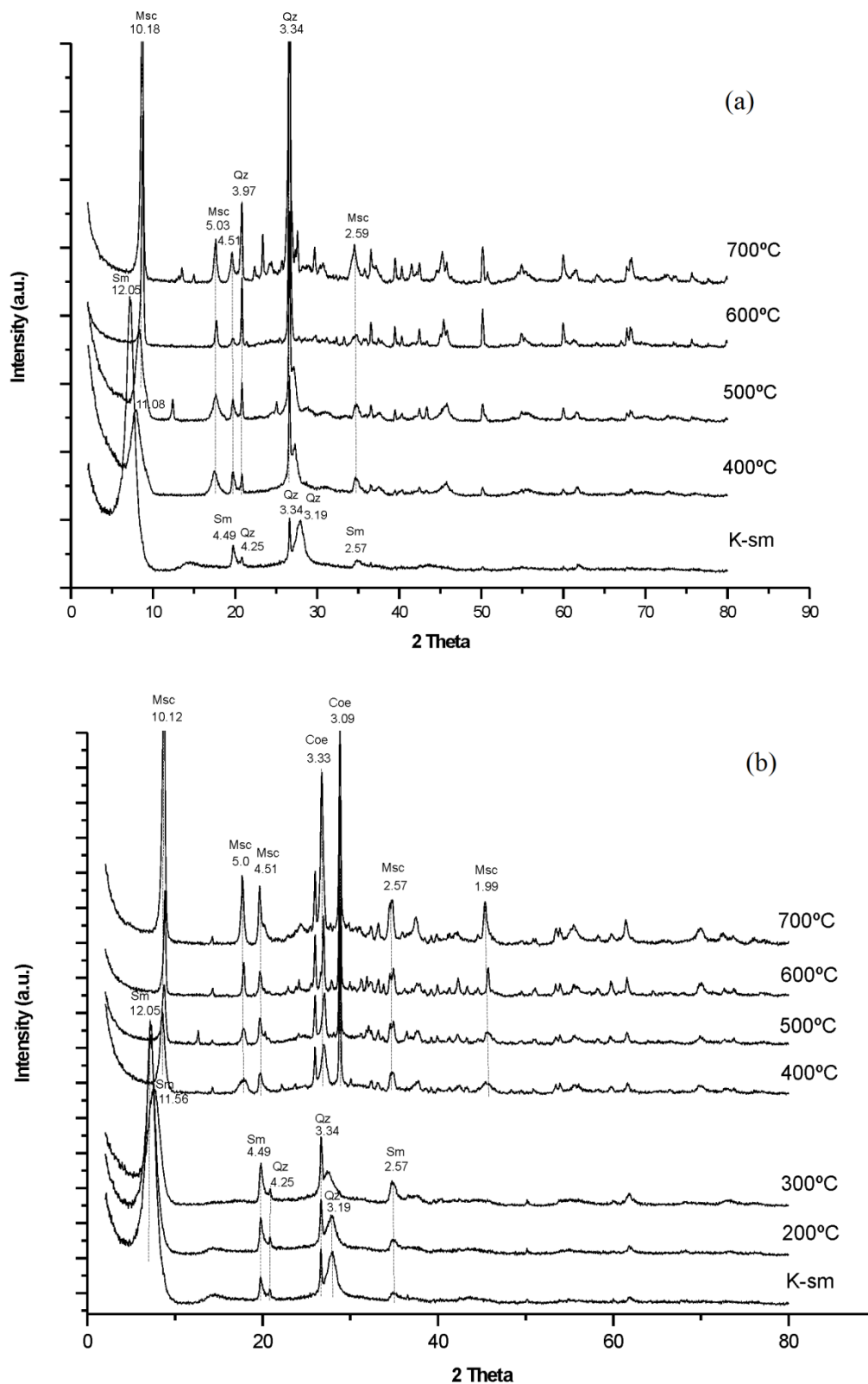


Figure 6: (a) comparison of XRD patterns of 2.5 GPa experiments at different temperatures (400°C, 500°C, 600°C and 700 °C) during 8 hours. (b) comparison of

XRD patterns of the experiments to 4.0 GPa at different temperatures (200°C, 400°C, 500°C, 600°C and 700°C) for 8 hours.

The X-ray diffraction on samples run under 4.0 GPa reveals that at 200°C and 300°C the first peak of smectite moved from 12.05 Å to 11.56 Å, which indicates that dehydration occurred partially (Fig. 6b). The transformation of smectite into muscovite mica occurred at 400°C, due to the presence of the first peak at 10.18 Å (Fig. 6b). At this pressure, quartz transform into coesite, which is characterized by the peaks 3.33 Å and 3.39 Å. In these experiments we observed once more an increasing intensity of the peaks with temperature increase, showing the better crystallinity of the sample at higher temperatures.

Sample	Capsule	Temp. (°C)	Pres. (GPa)	Assembly	Phase
1	h-BN	400	2.5	K-Sm + Qz	Dehydrated Sm
2	h-BN	500	2.5	Musc + Qz	Musc
3	h-BN	600	2.5	Musc + Qz	Musc
4	h-BN	700	2.5	Musc + Qz	Musc
5	h-BN	200	4.0	K-Sm + Qz	Dehydrated Sm
6	h-BN	300	4.0	K-Sm + Qz	Dehydrated Sm
7	h-BN	400	4.0	Musc + Coe	Musc
8	h-BN	500	4.0	Musc + Coe	Musc
9	h-BN	600	4.0	Musc + Coe	Musc
10	h-BN	700	4.0	Musc + Coe	Musc

Table 1: Experimental run conditions and phases produced.

BSE-SEM images (backscattered electrons) were collected in some high pressure and high temperature experiments. We observed that under 2.5 GPa the muscovite grains are smaller (Fig.7a) than those crystallized under 4.0 GPa (Fig.7b).

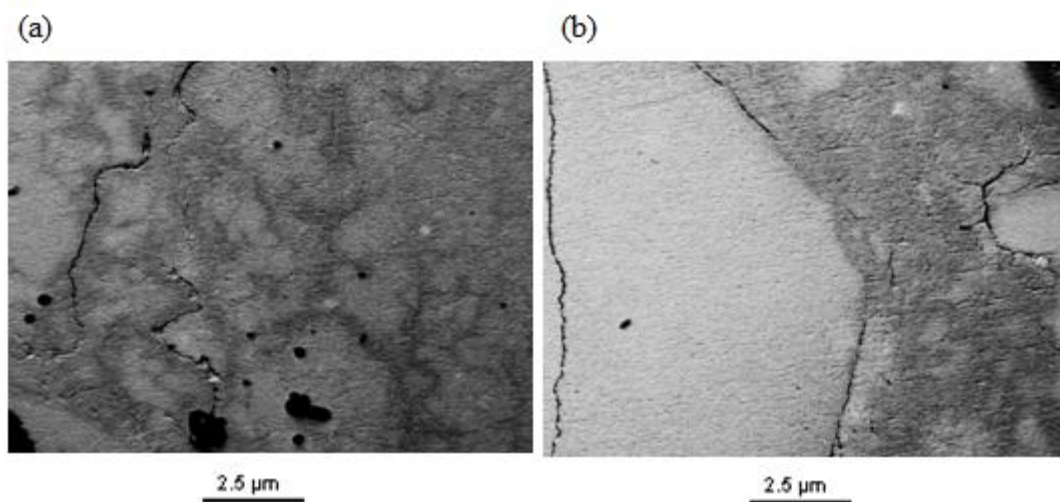


Figure 7: (a) SEM-BSE image of the experiment at 2.5 GPa - 700° C - 8hrs, represented by smaller grains, (b) SEM-BSE image of the experiment at 4.0 GPa - 700° C - 8hrs. There are grains of larger size.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analyzes was performed in all run products (Fig. 8a and b). The K-smectite starting material is placed in the figure for comparison. According to the results, the presence of the band at 620 cm^{-1} characterizes a montmorillonite very rich in aluminum. In experiments under 2.5 GPa (up to 400°C) and in experiments under 4.0 GPa (up to 300°C) the band at 620 cm^{-1} suggest that dioctahedral montmorillonite is stable up to such conditions. In experiments at higher temperatures, smectite changes into muscovite and we noted the appearance of a strong absorption band at 420 cm^{-1} that is also diagnostic for the presence of a structure of muscovite (KLOPROGGE, J.T., 2005).

It is also important to note that the peaks corresponding to water (H-O-H), 1645 cm^{-1} (2.5 GPa) and 1612 cm^{-1} (4.0 GPa) remains visible until the conditions of 300°C and 400°C , respectively. However, at higher temperatures, the peak of water disappears, which shows that the interlayer water is actually eliminated when the phase transformation to muscovite occurs. The band corresponding to OH vibration mode, $3000 - 3600\text{ cm}^{-1}$, also becomes practically invisible in all experiments in those conditions.

The peaks at 908 cm^{-1} and 3622 cm^{-1} corresponding to the bond Al-OH-Al are characteristic of a dioctahedral smectite. In the region of high frequencies, the Al-OH-Al band changes from 3622 cm^{-1} in the K- smectite to 3614 cm^{-1} (under 2.5 GPa) and 3608 cm^{-1} (under 4.0 GPa). Other peaks are observed at 1005 cm^{-1} , which corresponds to the bond Si-O basal, and 1090 cm^{-1} , which corresponds to Si-O apical. The Si-O bonds is easily observed in all processing and maintain the same position independent of pressure or temperature. Other peaks as in 798 cm^{-1} , corresponding to bond Fe-OH-Mg of octahedral sheet, and 670 cm^{-1} , corresponding to bond Si-O-Mg between tetrahedron and octahedron, are visible in all processings. The FTIR spectra also show the phase transformation of quartz to coesite at 4.0 GPa and from 400°C , which is characterized by the band 679 cm^{-1} .

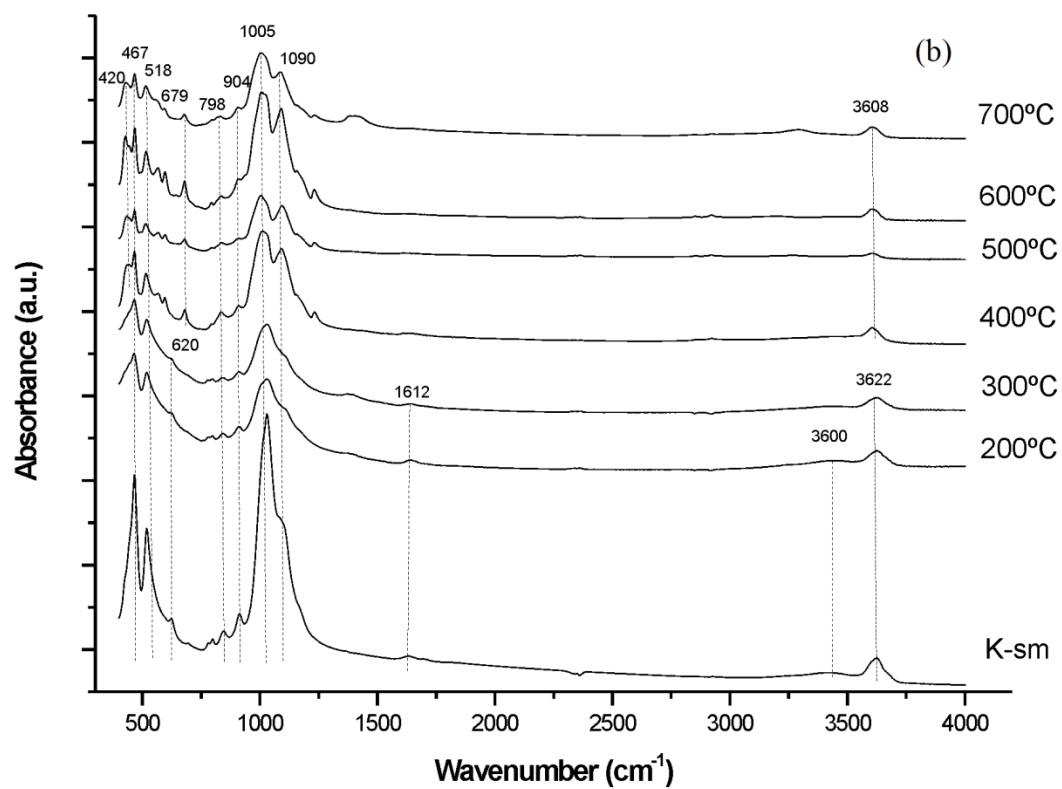
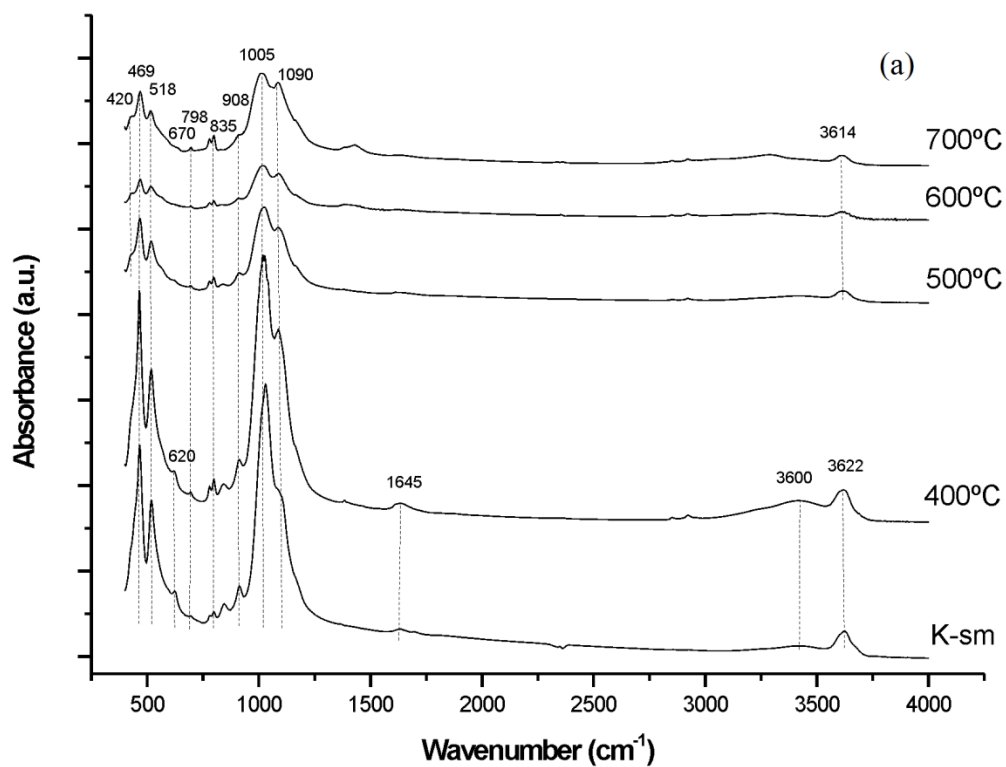


Figure 8: (a) Infrared spectra of the experiments under 2.5GPa at temperatures: 400°C, 500°C, 600°C and 700°C. We can observe the presence of bands of smectite, muscovite and quartz. (b) Infrared spectra of the experiments under 4.0GPa temperatures: 400°C, 500°C, 600°C and 700°C. We observed the presence of bands of muscovite and coesite.

3.5. Phase stability of K-smectite

In order to verify the replacement capability of K^+ by Ca^{2+} , a saturation were made with $CaCl_2$ with the better crystallized sample (4.0 GPa and 700°C). The results confirmed that there was not exchange, and the resulting mineral is truly a mica (Fig.9).

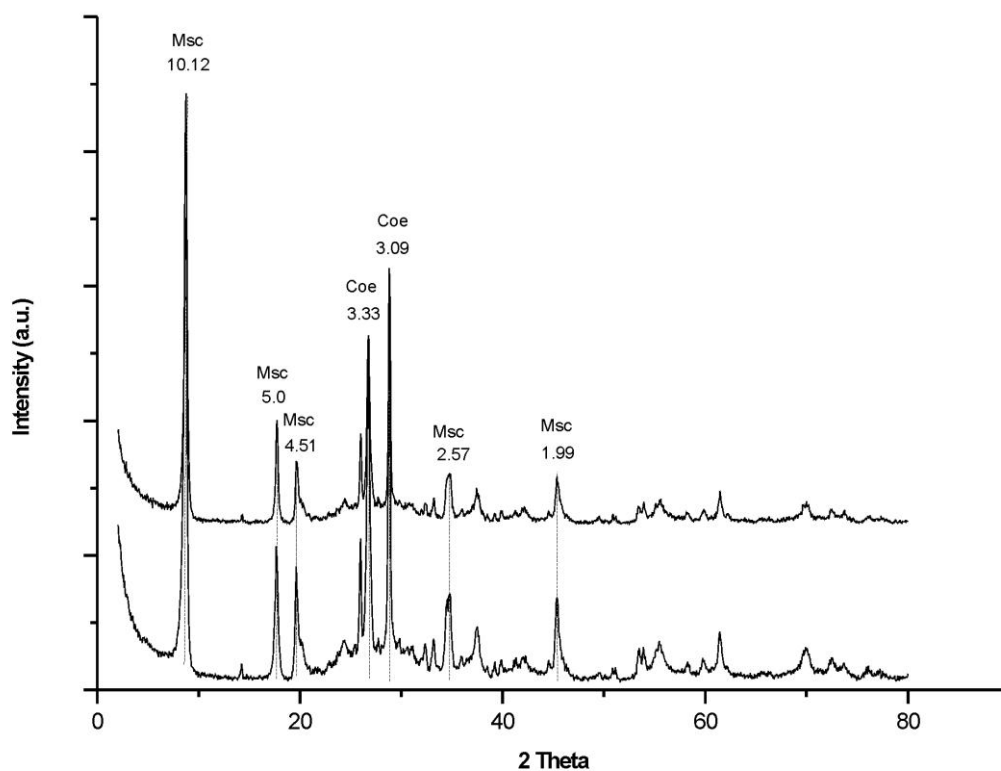


Figure 9: Comparison of both XRD patterns of the sample processed at 4.0GPa, 700°C, before and after cation exchange: no change was observed.

According to the diagram of Fig.10, we can verify the behavior of K-smectite under high pressure and temperature. Smectite partially loses water at 600°C under environmental pressure, at 300°C and 400°C under 2.5 GPa (nearly 75 km depth) and at 300°C under 4.0 GPa (nearly 120 km depth). At temperatures around 500°C under 2.5 GPa, and 400°C under 4.0 GPa, K-smectite loose completely the interlayered water and changes its structure gradually into a muscovite, probably passing through an illite-smectite structure while still not totally deprived of water.

The conditions of temperature and pressure at which the transformation of smectite occurs, vary from one subduction zone to another. In a subduction zone like Barbados accretionary prism, for example, the transformation of smectite into illite will occur between 7 and 18 km depth (Vrolijk, 1990). In contrast, in Ashizuri transect, the I-S diagenesis does not start until the underthrust sediments are transported *ca* 10-20 km landward of the trench (Saffer et al., 2008). Smectite-illite transformation is very important and is the stage before the phase change to muscovite mica. The conditions of our experiments could exist in a subduction zone, but it depends on variables such as the plate convergence rate, the wedge outbuilding rate or thermal history.

In a previous study using the Ca-smectite under high pressure and temperature, Alabarse (2010) noted that Ca-smectite remains stable under 7.7 GPa at 250° C.

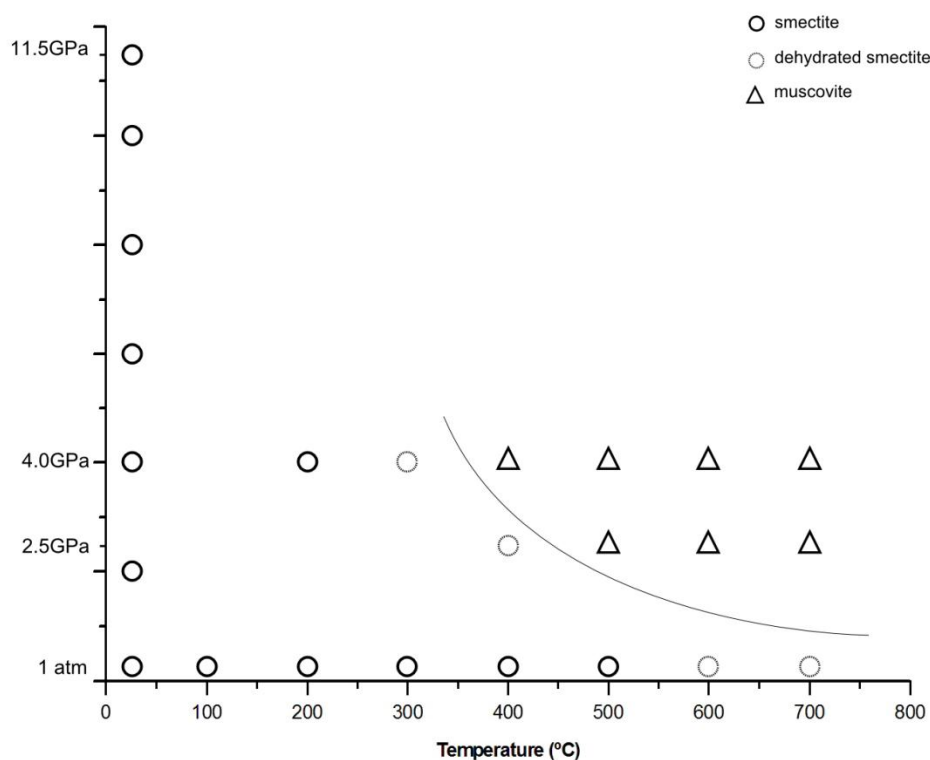


Figure 10: Pressure and temperature diagram of the results obtained in this work, showing the conditions of stability and phase transformation of smectite.

4. Conclusions

From the results obtained, we can conclude that the cation exchange of smectite was executed successfully. The analyses of the interplanar distances of both diffraction patterns before and after cation exchange, showed a change from 15.20 Å to 12.05 Å, characteristic of the difference in the interplanar distance of Ca^{2+} cation, able to absorb two layers of water, compared to the K^+ cation, able to absorb only a water layer.

High temperature experiments indicate that smectite partially loses water at 640°C under environmental pressure.

In-situ FTIR measurements in the DAC showed that spectra remain similar, which shows that the structure has no significant change with increasing pressure. Only the 1050cm^{-1} band, associated to the Si-O bond, modified appreciably under pressure in a reversible way, probably due to the pressure induced approximation of the tetrahedral sheet. After pressure release, the frequency of this band shifted back to the original value. The shift of the Si-O band could also be related to the stress induced during the phase transformation of water into ice inside the interlayer spacing.

High pressure and high temperature experiments indicate that smectite partially loses water at 300°C and 400°C under 2.5 GPa (nearly 75 km depth) and at 300°C under 4.0 GPa (nearly 120 km depth). At temperatures around 500°C under 2.5 GPa, and 400°C under 4.0 GPa, K-smectite loose completely the interlayered water and changes its structure gradually into a muscovite, probably passing through an illite-smectite.

In addition, after a new process of cation exchange with CaCl_2 on the sample better crystallized (4.0 GPa at 700°C), we find that the exchange did not occur anymore and the mineral outcome of the experiments is truly a mica.

Analysis of the infrared spectra of all samples confirmed the possible transformation phase of smectite to muscovite, under more extreme conditions of pressure and temperature. Emphasizing the more extreme experiments, at 4.0 GPa and at all temperatures, is possible to demonstrate further the characteristic bands of the mineral muscovite, as well as the coesite bands.

In subduction zones, pelagic sediments are carried at high depths suffering different conditions of pressure and temperature that modify their structure and composition. Our results suggest that the smectite clay mineral present in this pelagic material would transform into muscovite with the input of potassium into the system, carrying water

and incompatible elements to high depths. The temperature of such transformation is around 400°C at 2.5 GPa and 300°C at 4.0 GPa. These conditions could exist in a subduction zone, but it depends on variables such as the plate convergence rate, the wedge outbuilding rate or thermal history.

5. References

Alabarse, F.G. 2009. *Análise da estabilidade estrutural da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas*. Tese (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

Alabarse, F.G.; Conceição, R.V.; Balzaretto, N.M.; Schenato, F.; Xavier, A.M. 2011. *In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure*. Applied Clay Science, 51, 202-208.

Albarnaz, L.D.T. 2009. *A Jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai: Geologia, mineralogia e aplicação industrial*. Dissertação de mestrado. Instituto de Geologia, UFRGS, Porto Alegre – Brasil.

Baronnet, A. 1974. *Étude en microscopie électronique des premiers stades de croissance d'un mica synthétique, la phlogopite hydroxylée. Phénomènes de coalescence et de murissement dans le système fermé conservatif: K₂O-6MgO-Al₂O₃-6SiO₂-excès H₂O*. High Temperature and High Pressure, 6, 675-685.

Baronnet, A. 1982. *Ostwald ripening in solution. The case of calcite and mica*. Estudios Geologicos, 38, 185-198.

Baronnet, A. 1984. *Growth kinetics of the silicates. A review of basic concepts*. Fortschritte der Mineralogie, 62, 187-232.

- Bona, J. D. 2004. *Caracterização dos argilominerais da Formação Sergi, Bacia do Recôncavo, Brasil*. 93 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- Bray, C.J.; Karig, D.E. 1985. *Porosity of sediments in accretionary prisms and some implications for dewatering process*. Journal of Geophysical Research, 90, 768-778.
- Calarge, L.M. 2001. *Estudos mineralógicos e geoquímicos de bentonitas do sul da Bacia do Paraná (Aceguá, Brasil e Melo Uruguai)*. Tese de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre – Brasil.
- Cullity, B. D. 1978. *Elements of X-ray diffraction*. Edison Wesley, London.
- Domanik, K.J.; Holloway, J.R. 1996. *The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11GPa: Implications for deeply subducted sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, V.60, No.21, 4133-4150.
- Domanik, K.J.; Holloway, J.R. 2000. *Experimental synthesis and phase relations of phengitic muscovite from 6.5 to 11GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China*. Lithos, 52, 51-77.
- Farmer, V.C. 1974. *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society. Monograph 4. Department of Spectrochemistry. The Macaulay Institute for Soil Research Aberdeen.
- Gervasoni, F. 2009. *Estudos geoquímicos e experimentais do manto litosférico subcontinental do maciço norte Patagônico, Argentina*. 100 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- Grim, R.E. 1962. *Applied Clay Mineralogy*. Mc-Graw-Hill Book Company.
- Harlow, G.E.; Davies R. 2004. *Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions*. Lithos, 77, 647-653.

Hong Zheng, B.S. 1988. *Effects of exchangeable cations on coagulation-flocculation and swelling behavior of smectites*. 143f. A thesis in Geoscience. Graduate Faculty of Texas Tech University.

Hower, J., Eslinger, E., Hower, M., Perry, E. 1976. *The mechanism of burial diagenetic reactions in argillaceous sediments: 1. Mineralogical and chemical evidence*. Geological Society of America Bulletin, 87, 725-737.

Hunnur, A.T. 2006. *Smectite to illite transformation: relevance to pore pressure in the subsurface*. 78f. A thesis approved for the Mewbourne School of Petroleum and Geological Engineering. University of Oklahoma, Norman.

Inoue A. 1986. *Morphological change in a continuous smectite-to-illite conversion series by scanning and transmission electron microscopies*. Journal of College of Arts and Sciences, Chiba University, B-19, 23-33.

Inoue A., Kohyama, N., Kitagawa R., Watanabe T. 1987. *Chemical and Morphological evidence for the conversion of smectite to illite*. Clays and Clay Minerals, 35, 111-120.

Inoue A., Velde B., Meunier, A., Touchard, G. 1988. *Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system*. American Mineralogist, 73, 1325-1334.

Introduction to TG/DTA/DSC - Illinois Institute of Technology USA.

Jayaraman, A. 1983. *Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations*. Rev. Mod. Phys, NY, v. 55, n.1, p. 65-108.

Kloprogge, J.T. 2005. *The Application of Vibrational Spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides*. Volume 13. CMS Workshop Lectures.

Meunier, A. 2005. *Clays*. Berlin: Springer. 472p.

Moore, J.C., Vrolijk, P. 1992. *Fluids in accretionary prisms*. Reviews of geophysics, 30,2, 113-135.

- Murray, H. 2000. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview*. Applied Clay Science, V.17, n.5-6, p.207-221.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J., Tait J.W. 1985. *The conversion of smectite to illite during diagenesis: Evidence from some ilitic clays from bentonites and sandstones*. Mineralogical Magazine, 49, 393-400.
- Nakazawa, H.; Yamada, H.; Yoshioka, K.; Adachi, M.; Fujita, T. 1991. *Montmorillonite crystallization from glass*. Clay Science, V.8, p.59-68.
- Nakazawa, H. Yamada H., Fujita, T. 1992. *Crystal synthesis of smectite applying very high pressure and temperature*. Applied Clay Science, V.6, p.395-401.
- Saffer, D.M., Underwood, M.B., McKiernan, A.W. 2008. *Evaluation of factors controlling smectite transformation and fluid production in subduction zones: Application to the Nankai Trough*. Island Arc, 17, 208-230.
- Skoog, D. A. 2002. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman.
- Stefani, Vicente Fiorini. 2012. *Estabilidade estrutural da esmectita dopada com lantânio sob altas pressões e altas temperaturas*. Tese de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS - Porto Alegre – Brasil.
- Yamada, H.; Nakazawa, H.; Hashizume, H. 1994. *Formation of smectite crystals at high pressures and temperatures*. Clays and Clay Minerals, V. 42, n. 6, p.674 – 678.
- Yamada, H.; Nakasawa, H.; Yoshioka, K.; Fujita, T. 1991. *Smectites in the montmorillonite-beideliite series*. Clays Miner, V.26, p.359-369.
- YARDLEY, B.W.D.,1989. *An Introduction to Metamorphic Petrology*. Longman Earth Science Series; Prentice Hall, Harlow,248pp.
- Villanueva, A.E.L. 2004. *Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões*. 78 f. Tese (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

Vrolijk, P. 1990. *On the mechanical role of smectite in subduction zone*. *Geology*, v.18, 703-707.

Wagner, W.; Saul, A.; Prub, A. 1994. *International Equations for the Pressure along the Melting and along the Sublimation Curve of Ordinary Water Substance*. American Institute of Physics and the American Chemical Society.

White, W. M. 2001. *Geochemistry*, Capítulo 7, Cornell University, Jhon-Hopkins University Press.

Capítulo 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a troca de cátions da esmectita foi efetivada com sucesso. As análises das distâncias interplanares da esmectita nos dois difratogramas, antes e depois da troca de cátions, mostraram uma variação de 15,20Å para 12,05Å, o que evidencia a diferença da distância interplanar do cátion cálcio, com capacidade de absorver duas camadas de água, em relação ao cátion potássio, com capacidade de absorção de apenas uma camada de água.

Submetendo a esmectita a pressões de aproximadamente 2.5 GPa e temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C e 700°C, observa-se que, até a temperatura de 500°C, a esmectita perde parcialmente sua água interlamelar, dando origem a esmectitas com diferentes teores de água nesta posição, que se reflete nos difratogramas por picos em formato de banda. Já a temperaturas mais elevadas, entre 500°C e 600°C, sob a mesma pressão de 2.5 GPa, a esmectita inicia um processo de transição de fase para a mica muscovita. A completa desidratação do argilomineral, formando uma nova fase, ocorre somente a partir dos 500°C.

Nos processamentos a 4.0 GPa, a esmectita perde totalmente sua água interlamelar a partir dos 400°C, passando a ter o pico basal em 10.12Å, característico da mica muscovita. Além da cristalização da muscovita, a coesita também é encontrada.

Com os resultados das medições de FTIR *in-situ* na DAC, observa-se que os espectros são semelhantes, o que mostra que a estrutura não tem qualquer mudança significativa com a pressão crescente. Apenas a banda 1050 cm⁻¹, associada à ligação Si-O, modificou-se sensivelmente sob pressão de uma maneira reversível, provavelmente devido à aproximação por pressão induzida da folha tetraédrica. Após a liberação da pressão, a frequência da banda voltou ao valor original. O deslocamento da banda de Si-O também pode estar relacionada com a tensão induzida durante a transição de fase da água em gelo no interior do espaço interlamelar.

Em regiões tais como zonas de subducção, o material pelágico é transportado para profundidades elevadas e sofre diferentes condições de temperatura e pressão, que modificam a sua estrutura e composição. O trabalho experimental apresentado demonstra que o argilomineral esmectita, presente neste material pelágico, transforma-se na mica muscovita com a entrada de potássio no sistema, transportando água e elementos incompatíveis para altas profundidades. A muscovita mantém a sua estrutura, mesmo em condições de grande profundidade em uma zona de subducção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alabarse, F.G. 2009. *Análise da estabilidade estrutural da esmectita sob altas pressões e altas temperaturas*. Tese (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

Alabarse, F.G.; Conceição, R.V.; Balzaretto, N.M.; Schenato, F.; Xavier, A.M. 2011. *In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure*. Applied Clay Science, 51, 202-208.

Albarnaz, L.D.T. 2009. *A Jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai: Geologia, mineralogia e aplicação industrial*. Dissertação de mestrado. Instituto de Geologia, UFRGS, Porto Alegre – Brasil.

Baronnet, A. 1974. *Étude en microscopie électronique des premiers stades de croissance d'un mica synthétique, la phlogopite hydroxylée. Phénomènes de coalescence et de murissement dans le système fermé conservatif: K₂O-6MgO-Al₂O₃-6SiO₂-excès H₂O*. High Temperature and High Pressure, 6, 675-685.

Baronnet, A. 1982. *Ostwald ripening in solution. The case of calcite and mica*. Estudios Geológicos, 38, 185-198.

Baronnet, A. 1984. *Growth kinetics of the silicates. A review of basic concepts*. Fortschritte der Mineralogie, 62, 187-232.

Bona, J. D. 2004. *Caracterização dos argilominerais da Formação Sergi, Bacia do Recôncavo, Brasil*. 93 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

Bray, C.J.; Karig, D.E. 1985. *Porosity of sediments in accretionary prisms and some implications for dewatering process*. Journal of Geophysical Research, 90, 768-778.

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

Cullity, B. D. 1978. *Elements of X-ray diffraction*. Edison Wesley, London.

Domanik, K.J.; Holloway, J.R. 1996. *The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11GPa: Implications for deeply subducted sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta, V.60, No.21, 4133-4150.

Domanik, K.J.; Holloway, J.R. 2000. *Experimental synthesis and phase relations of phengitic muscovite from 6.5 to 11GPa in a calcareous metapelite from the Dabie Mountains, China*. Lithos, 52, 51-77.

Farmer, V.C. 1974. *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society. Monograph 4. Department of Spectrochemistry. The Macaulay Institute for Soil Research Aberdeen.

Gervasoni, F. 2009. *Estudos geoquímicos e experimentais do manto litosférico sub-continental do maciço norte Patagônico, Argentina*. 100 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

Grim, R.E. 1962. *Applied Clay Mineralogy*. Mc-Graw-Hill Book Company.

Harlow, G.E.; Davies R. 2004. *Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions*. Lithos, 77, 647-653.

Hong Zheng, B.S. 1988. *Effects of exchangeable cations on coagulation-flocculation and swelling behavior of smectites*. 143f. A thesis in Geoscience. Graduate Faculty of Texas Tech University.

Hower, J., Eslinger, E., Hower, M., Perry, E. 1976. *The mechanism of burial diagenetic reactions in argillaceous sediments: 1. Mineralogical and chemical evidence*. Geological Society of America Bulletin, 87, 725-737.

Hunnur, A.T. 2006. *Smectite to illite transformation: relevance to pore pressure in the subsurface*. 78f. A thesis approved for the Mewbourne School of Petroleum and Geological Engineering. University of Oklahoma, Norman.

Inoue A. 1986. *Morphological change in a continuous smectite-to-illite conversion series by scanning and transmission electron microscopies*. Journal of College of Arts and Sciences, Chiba University, B-19, 23-33.

Inoue A., Kohyama, N., Kitagawa R., Watanabe T. 1987. *Chemical and Morphological evidence for the conversion of smectite to illite*. Clays and Clay Minerals, 35, 111-120.

Inoue A., Velde B., Meunier, A., Touchard, G. 1988. *Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system*. American Mineralogist, 73, 1325-1334.

Introduction to TG/DTA/DSC - Illinois Institute of Technology USA.

Jayaraman, A. 1983. *Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations*. Rev. Mod. Phys, NY, v. 55, n.1, p. 65-108.

Kloprogge, J.T. 2005. *The Application of Vibrational Spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides*. Volume 13. CMS Workshop Lectures.

Meunier, A. 2005. *Clays*. Berlim: Springer. 472p.

Moore, J.C., Vrolijk, P. 1992. *Fluids in accretionary prisms*. *Reviews of geophysics*, 30,2, 113-135.

Murray, H. 2000. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview*. *Applied Clay Science*, V.17, n.5-6, p.207-221.

Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J., Tait J.W. 1985. *The conversion of smectite to illite during diagenesis: Evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones*. *Mineralogical Magazine*, 49, 393-400.

Nakazawa, H.; Yamada, H.; Yoshioka, K.; Adachi, M.; Fujita, T. 1991. *Montmorillonite crystallization from glass*. *Clay Science*, V.8, p.59-68.

Nakazawa, H. Yamada H., Fujita, T. 1992. *Crystal synthesis of smectite applying very high pressure and temperature*. *Applied Clay Science*, V.6, p.395-401.

Saffer, D.M., Underwood, M.B., McKiernan, A.W. 2008. *Evaluation of factors controlling smectite transformation and fluid production in subduction zones: Application to the Nankai Trough*. *Island Arc*, 17, 208-230.

Skoog, D. A. 2002. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman.

Stefani, Vicente Fiorini. 2012. *Estabilidade estrutural da esmectita dopada com lantânio sob altas pressões e altas temperaturas*. Tese de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS - Porto Alegre – Brasil.

Yamada, H.; Nakazawa, H.; Hashizume, H. 1994. *Formation of smectite crystals at high pressures and temperatures*. Clays and Clay Minerals, V. 42, n. 6, p.674 – 678.

Yamada, H.; Nakasawa, H.; Yoshioka, K.; Fujita, T. 1991. *Smectites in the montmorillonite-beideliite series*. Clays Miner, V.26, p.359-369.

Yardley, B.W.D.,1989. *An Introduction to Metamorphic Petrology*. Longman Earth Science Series; Prentice Hall, Harlow,248p.

Villanueva, A.E.L. 2004. *Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões*. 78 f. Tese (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

Vrolijk, P. 1990. *On the mechanical role of smectite in subduction zone*. Geology, v.18, 703-707.

White, W. M. 2001. *Geochemistry*, Capítulo 7, Cornell University, Jhon-Hopkins University Press.

Williams,D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Material Science*.Springer, NY, USA, 2009.