

I meccanismi alla scala atomica aiutano a capire la geofisica

Roberta Oberti

CNR – Istituto di Geoscienze e Georisorse, sede di Pavia



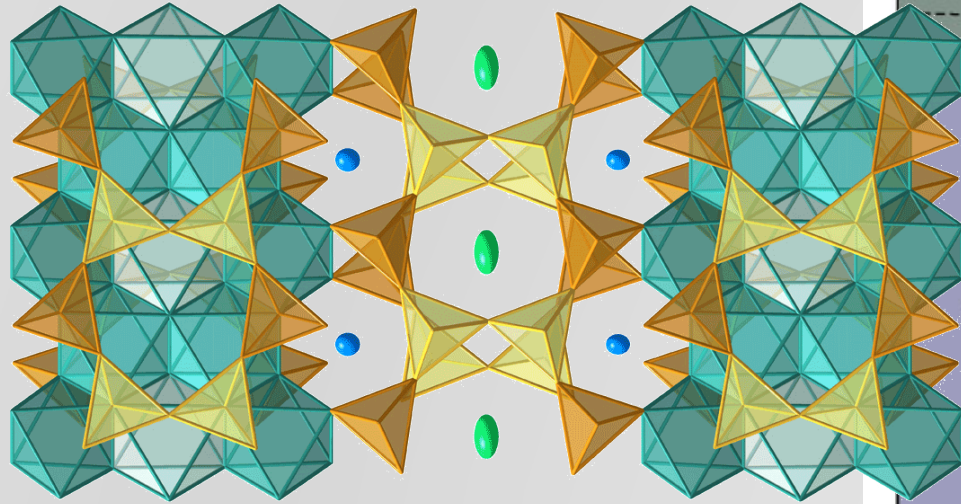
12 febbraio 2021



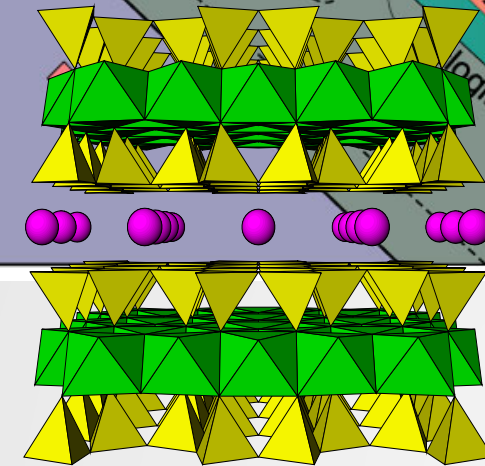
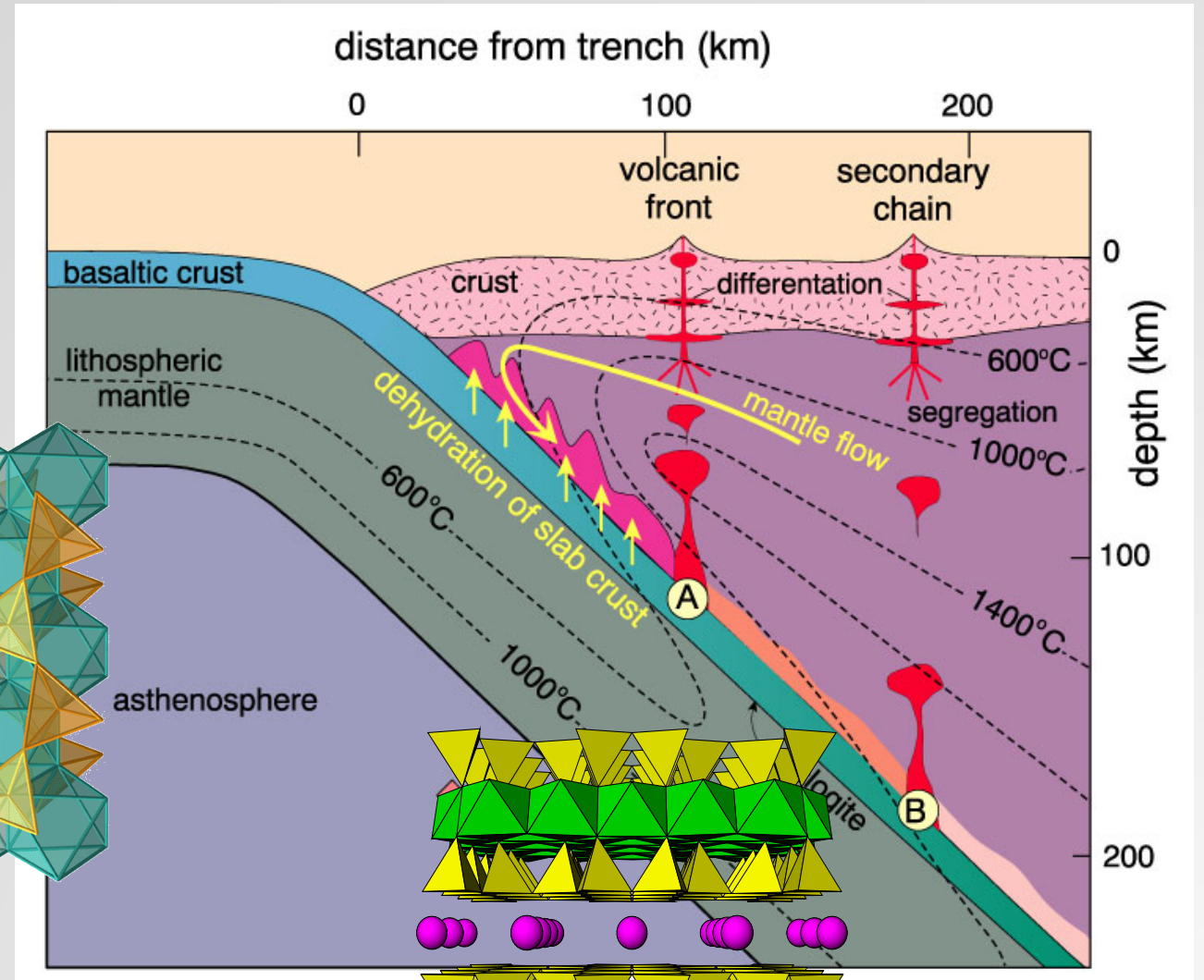
- Conoscere la struttura dei **composti chimici** ha rivoluzionato la nostra comprensione delle reazioni chimiche e la nostra capacità di progettare materiali e farmaci
- Conoscere la struttura delle **molecole biologiche** (proteine, virus...) ha rivoluzionato la nostra comprensione della biochimica e dei processi fisiologici e patologici
- Per quanto riguarda le scienze della Terra, il cambiamento di paradigma non dipende tanto dalla conoscenza della struttura ma da quella della «reattività» di ogni **minerale** alle variazioni delle condizioni chimico-fisiche (transizioni di fase, scambi cationici, compressibilità ed espansività - cioè elasticità - condizioni di liberazione di fluidi, conducibilità elettrica)
- **I minerali non hanno composizione fissa** come le molecole chimiche o biologiche. In ogni sito strutturale possono trovarsi (all'interno dello stesso cristallo) diversi cationi o anioni, le cui dimensioni relative modificano struttura e reattività. **Enorme complessità del sistema.**

Lavorare alla scala atomica per interpretare i dati geofisici e costruire modelli geodinamici sempre più adeguati

Anfibolo



ad esempio: studiare i minerali idrati ad alta T per verificare i meccanismi di rilascio dei fluidi e la conducibilità misurata



Mica
flogopite

A causa della complessità cristallochimica, sono lavori lunghi e sistematici, fatti su diverse composizioni dello stesso minerale, in diverse condizioni di P, T e redox, usando diverse tecniche in simultanea. Condizione necessaria: modelli cristallochimici creati su database.

In (pochi) laboratori molto attrezzati o al sincrotrone

Necessario un team multidisciplinare

Qui ringrazio da subito:

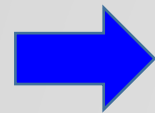
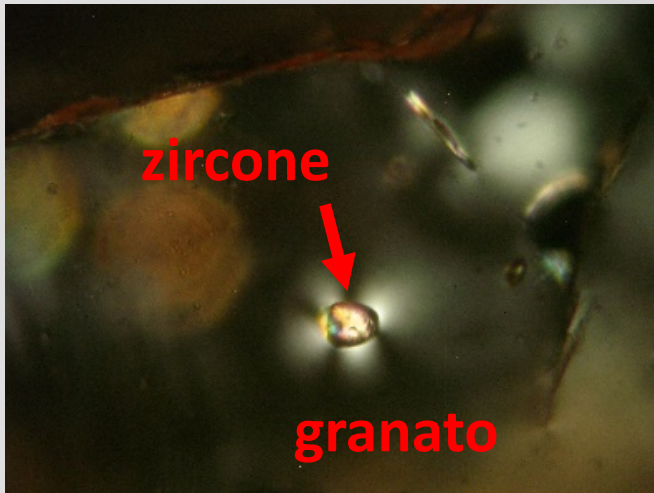
Giancarlo Della Ventura (FTIR, XAS, Uni RomaTre e INFN Frascati)

Boriana Mihailova (Raman, Uni Amburgo)

Günter Redhammer (Mössbauer, Uni Salisburgo)

Federico Galdenzi (dottorando, Uni RomaTre) molto dalla sua tesi

Ma prima una citazione del lavoro di altri cristallografi, spettroscopisti e modellizzatori, che si sono focalizzati sulle situazioni di alta pressione. Prima per determinare la equazione di stato (elasticità) di minerali a diverse P, poi per misurare lo stress locale (sovrappressione) dalle microinclusioni di minerali in granati o nei diamanti.



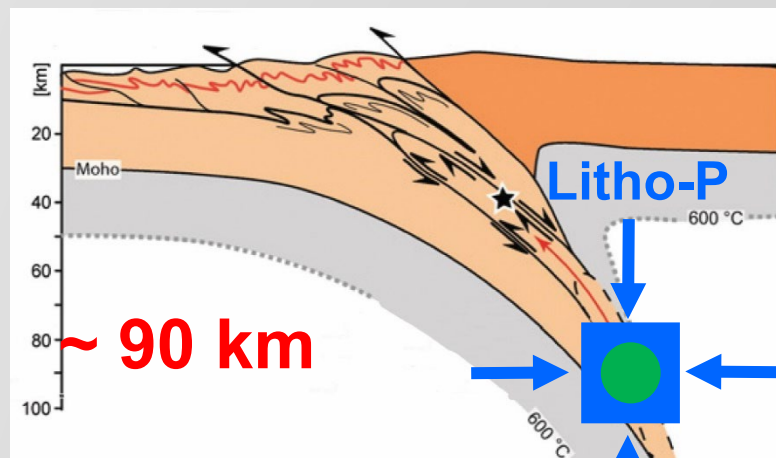
Geotermobarometria elastica



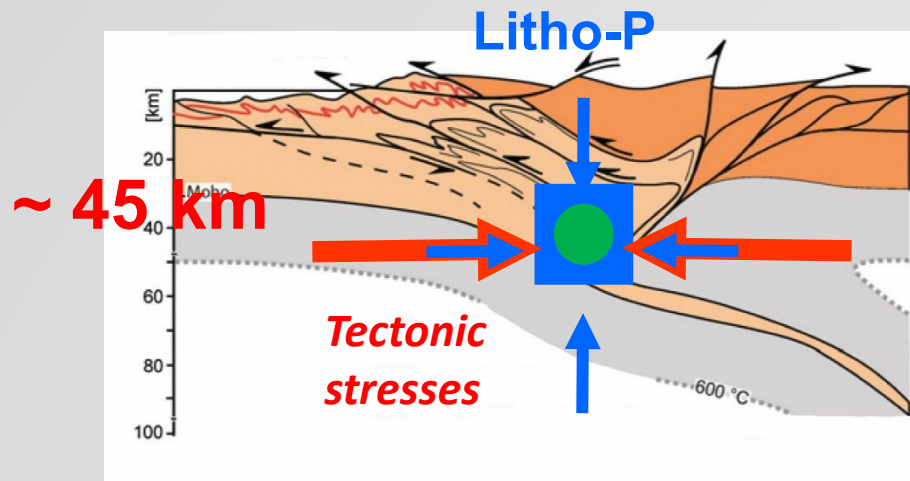
Autori italiani chiave : Matteo Alvaro (Uni Pv)
Ross Angel (IGG Pd)
Paola Comodi (Uni Pg)

**Fabrizio Nestola (Uni Pd)
Mauro Prencipe (Uni To)**

Un esempio recente: rocce UHP, Western Alps



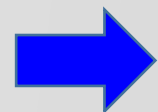
Only lithostatic pressure
Deep subduction



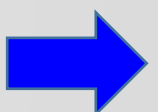
Litho-P + tectonic stresses
Shallow subduction

Tajčmanová et al.
JME (2021)

I due modelli (limite) sono compatibili con la stessa pressione ma con
differenti profondità



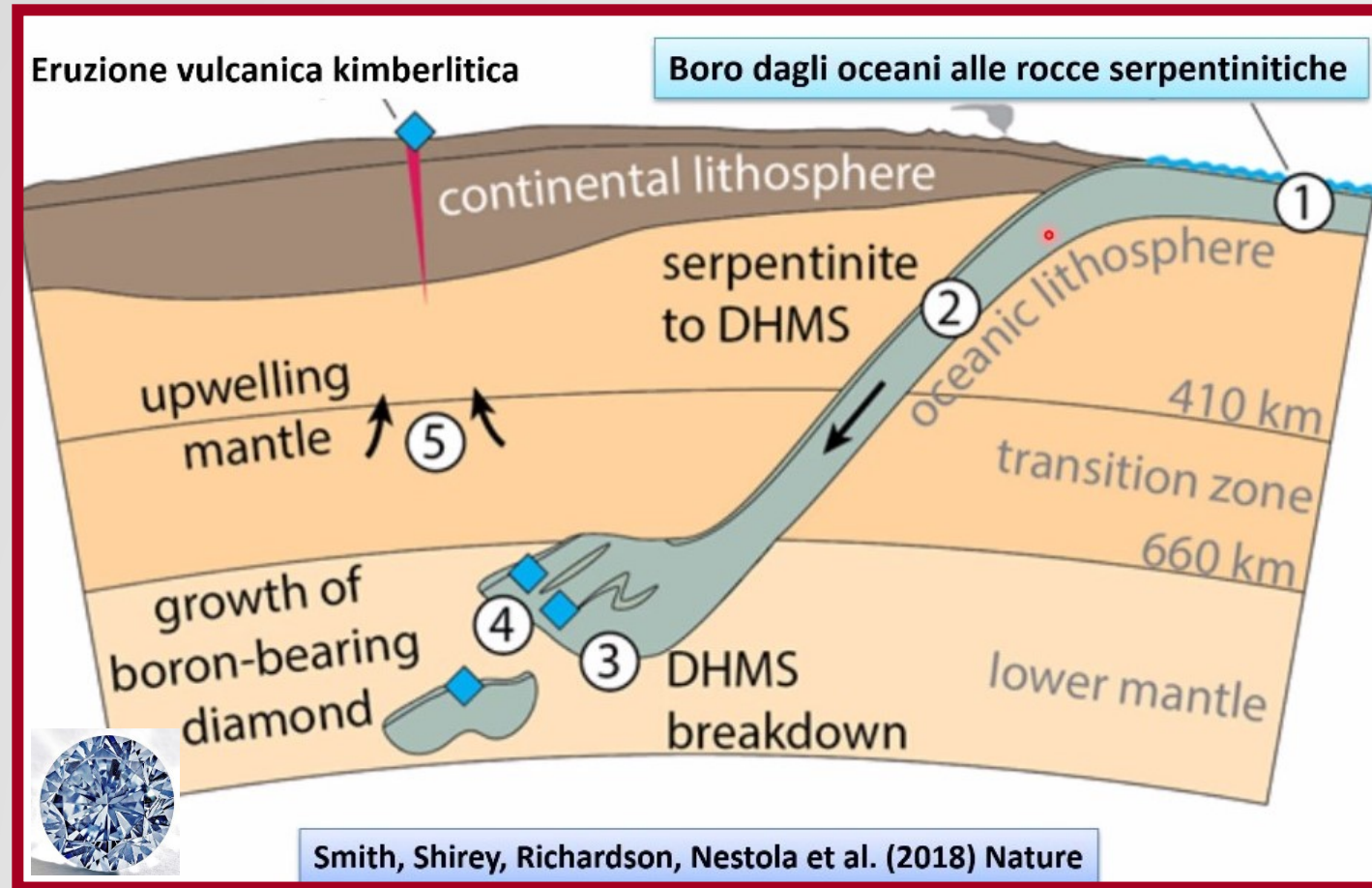
Non vale la relazione lineare tra P e profondità



Quanto in basso son arrivate le rocce?

Quanta crosta è stata riciclata durante la subduzione?

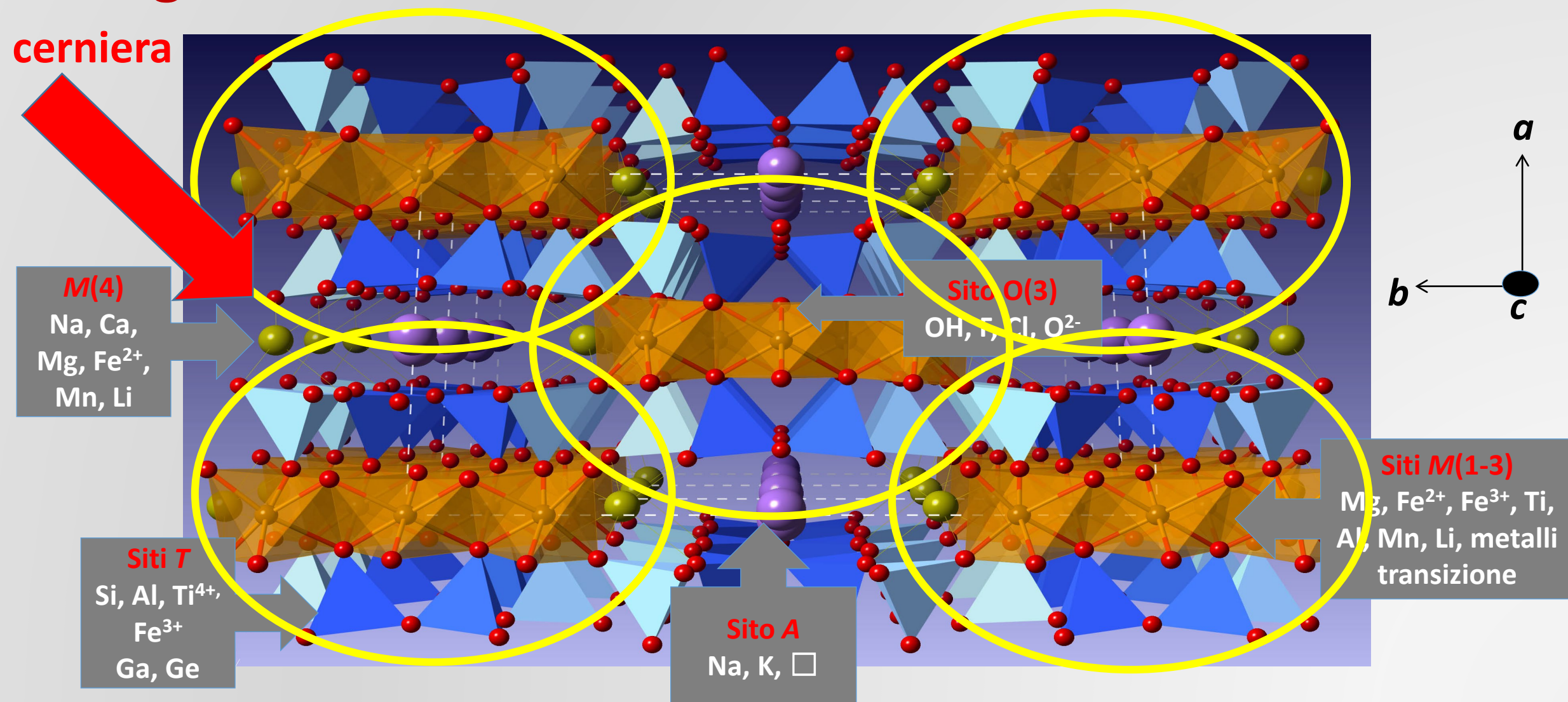
O il lavoro di un grosso gruppo di ricerca internazionale (in Italia guidato da **Fabrizio Nestola, UniPd**) che studia le inclusioni in diamanti: dal ritrovamento nel 2014 (per mezzo di XRD e spettroscopia Raman) della prima ringwoodite (Mg_2SiO_4 *Fd-3m*) terrestre in diamanti UHP (>500 km di profondità) che conteneva per di più 1.4% wt in acqua, ha postulato – e poi riconfermato – la presenza di un “oceano” di acqua nella zona di transizione (500-600 km) mentre dal contenuto di B e di bridgmanite (MgSiO_3 *Pnma*) nei diamanti blu ha ipotizzato nel 2018 la loro formazione nel mantello profondo a partire da B oceanico. NB: inclusioni di CH_4 e H_2



Gli anfiboli: grande complessità chimica e strutturale

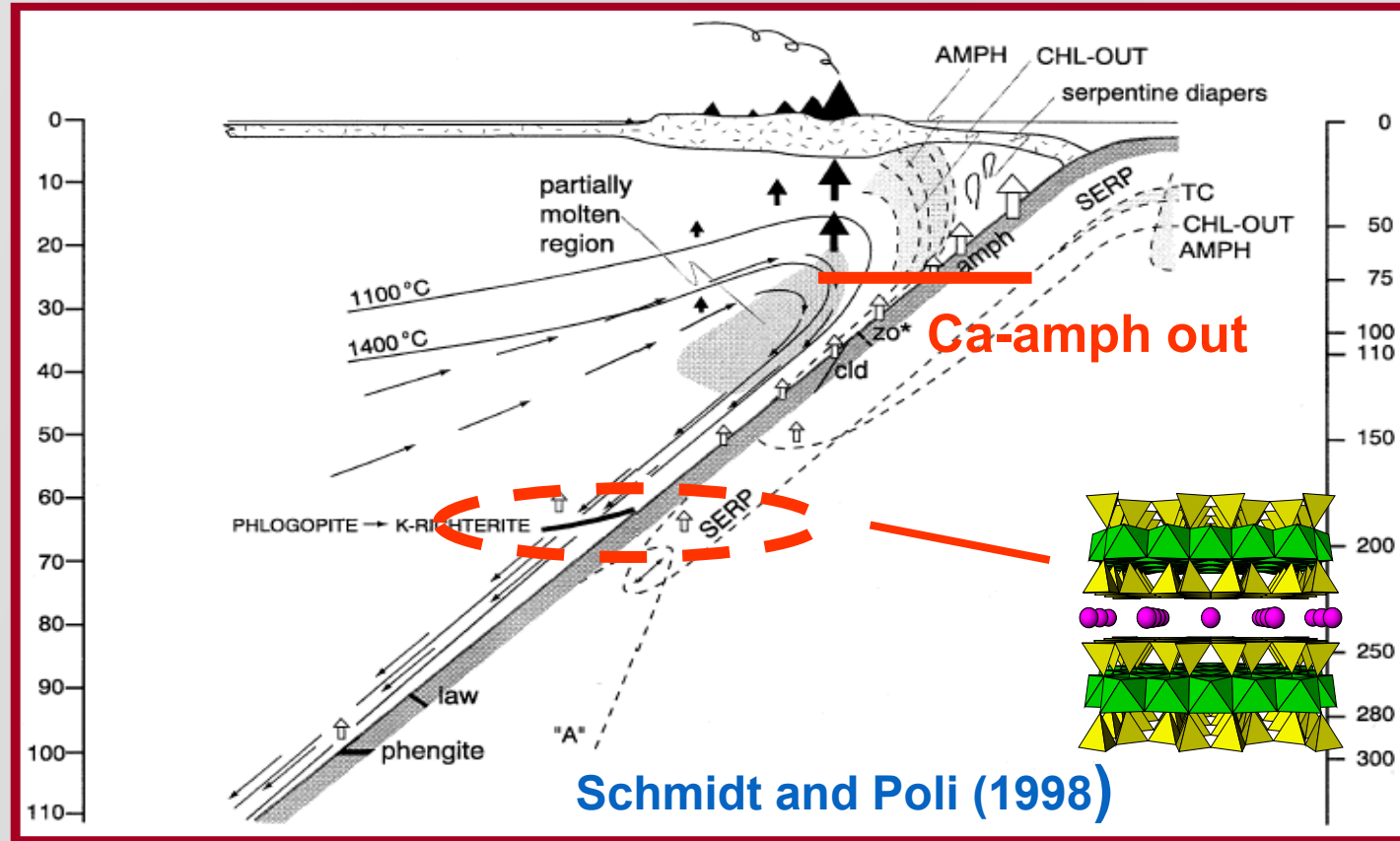
➡ grande adattabilità ai cambiamenti chimico-fisici

cerniera



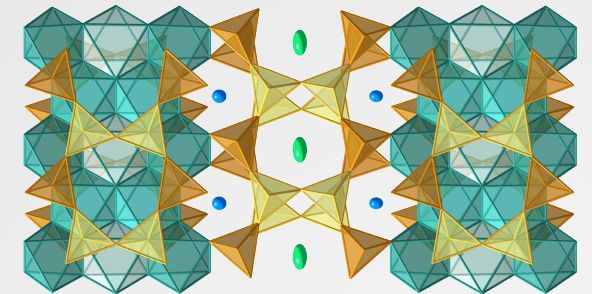
Perché gli anfiboli?

Pressure (kbar)



Depth (km)

costituiscono dal
35 al 50% della
crosta
continentale e
delle zone di
subduzione

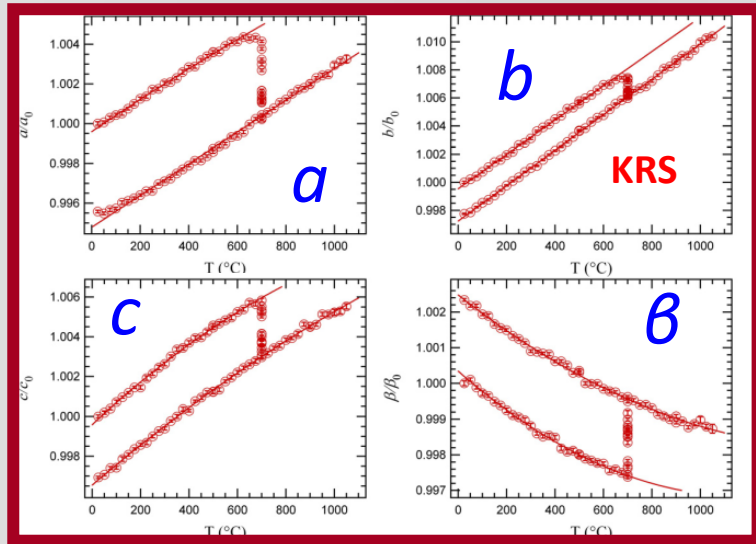
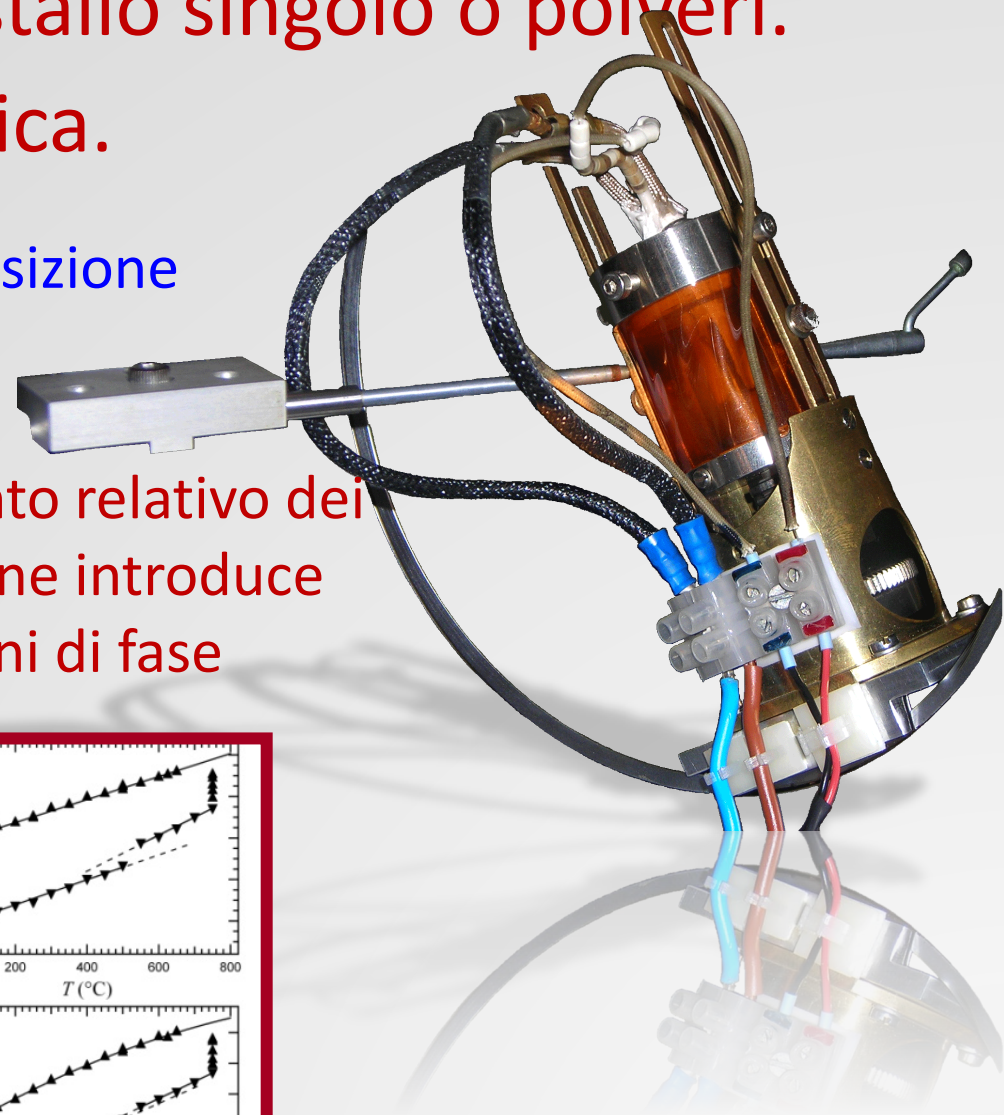


Gli anfiboli calcici contribuiscono per il 5-20% al budget di acqua a pressioni relativamente profonde (65–90 km). A profondità e pressioni maggiori, il breakdown della flogopite per formare potassio-richterite nel mantello può causare la genesi di fluidi ricchi in potassio.

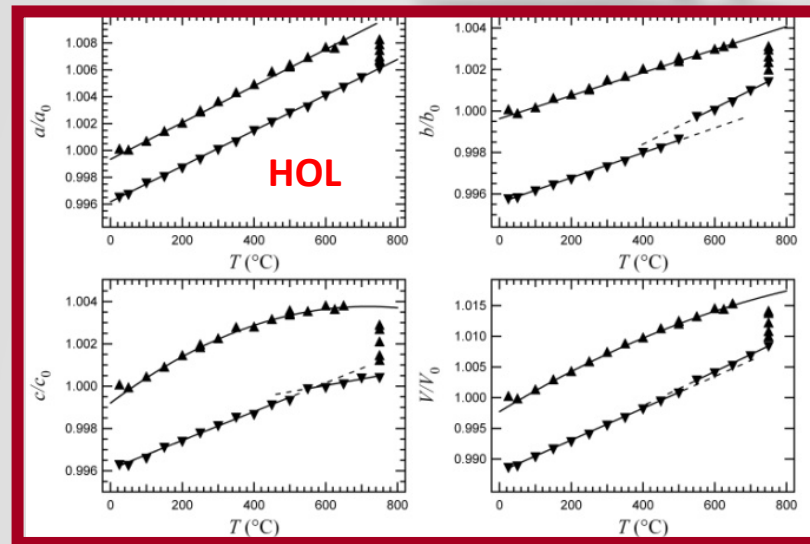
Comportamento HT (XRD e SREF) su cristallo singolo o polveri.

1. Espansione termica.

I comportamenti variano molto in funzione della **composizione**. Alcuni sono **lineari**, altri **no**. Alcuni **complessi**. In alcuni casi la composizione o la migrazione di cationi come Fe dal sito cerniera (**M4**) cambia le possibilità di adattamento relativo dei moduli e quindi la reattività. In alcuni casi la composizione introduce **rigidità strutturali** che provocano breakdown o transizioni di fase.



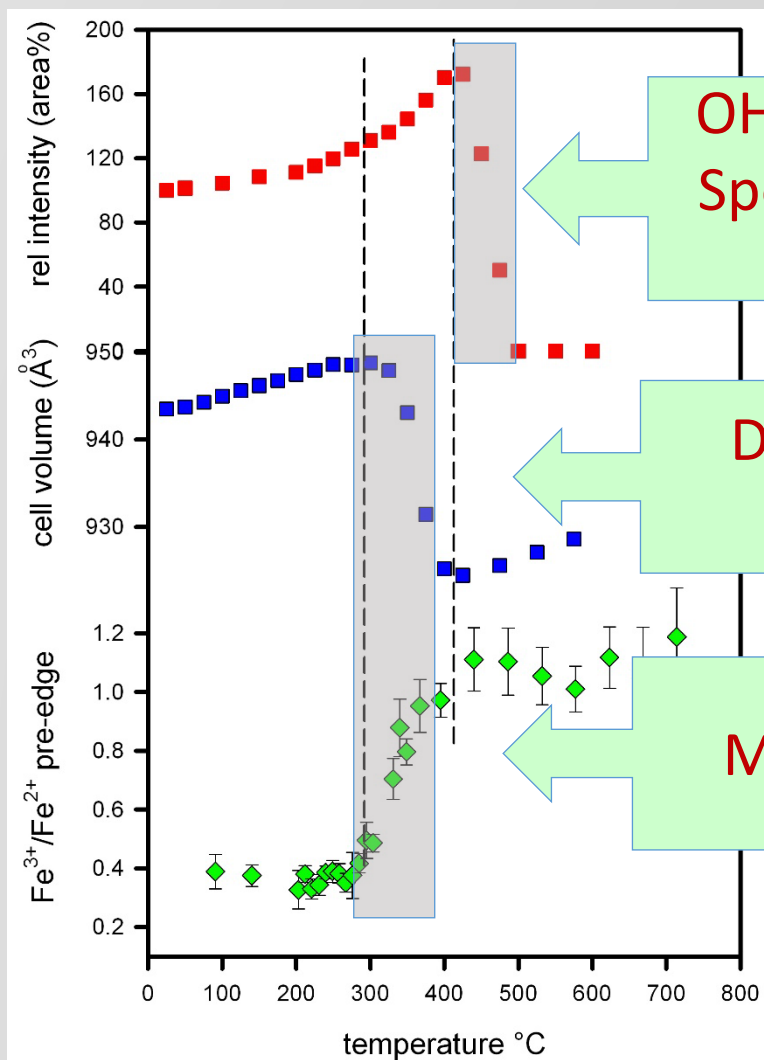
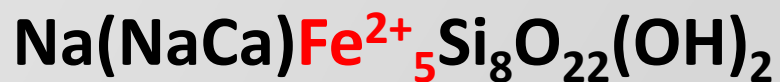
Ca in **M(4)**



Li in **M(4)**

2. Una visione alla scala atomica della deprotonazione

Potassio-ferro-richterite

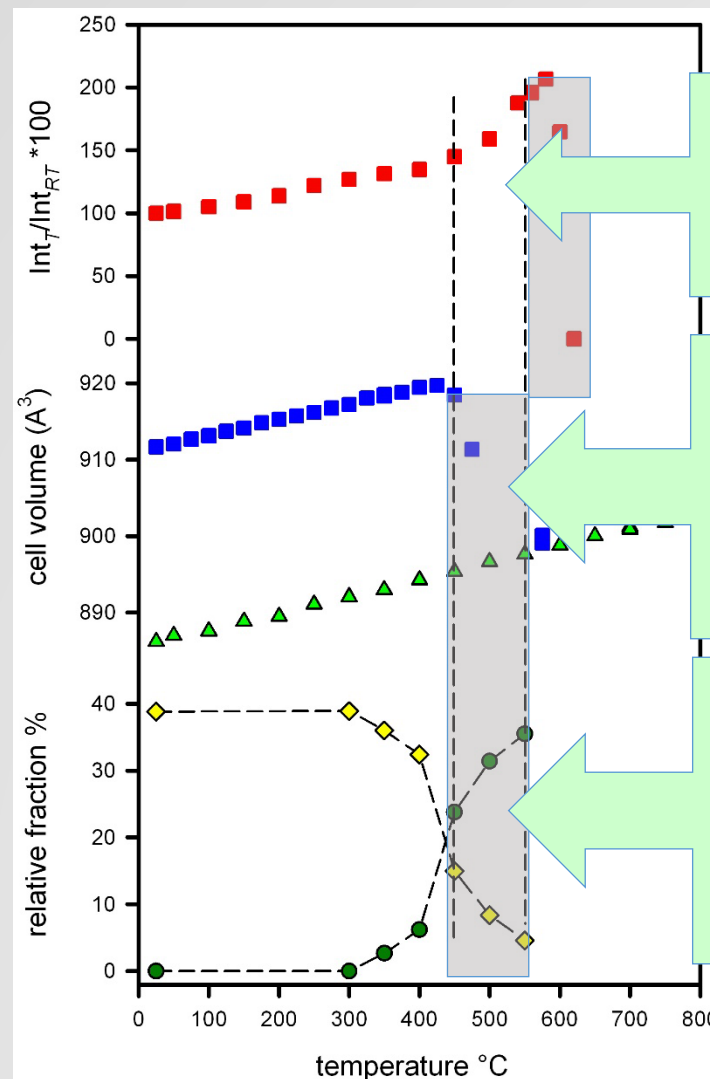
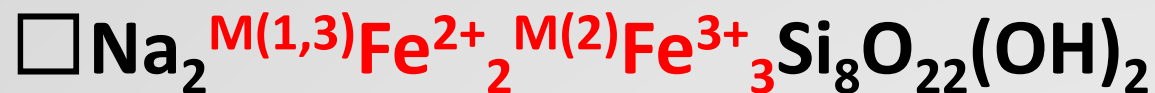


OH-stretching
Spettroscopia
FTIR

Diffrazione
raggi X

Mössbauer

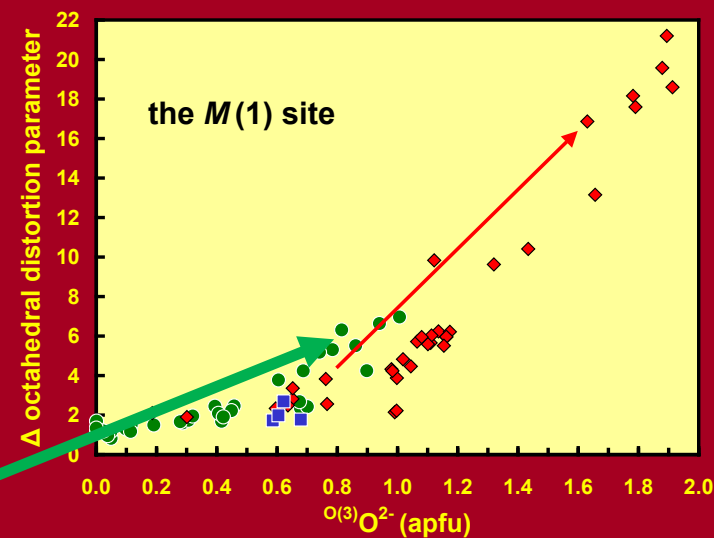
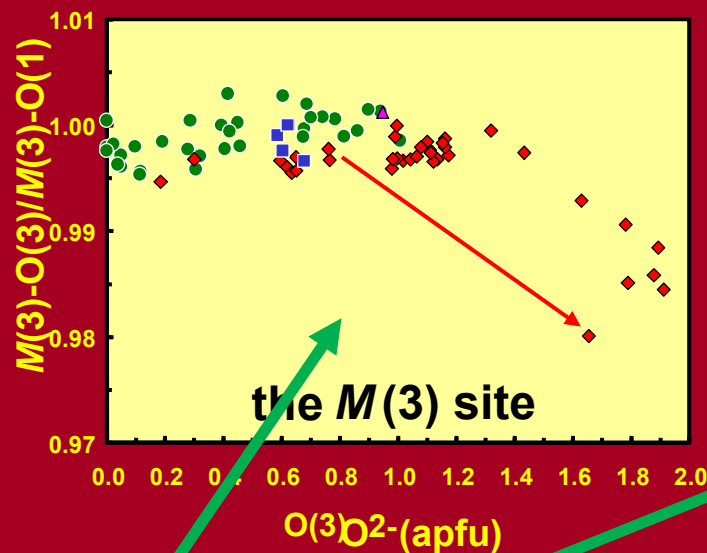
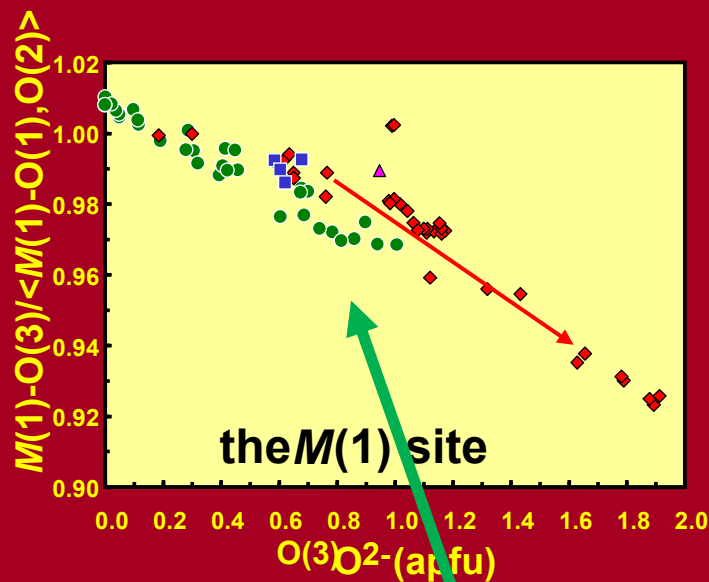
riebeckite



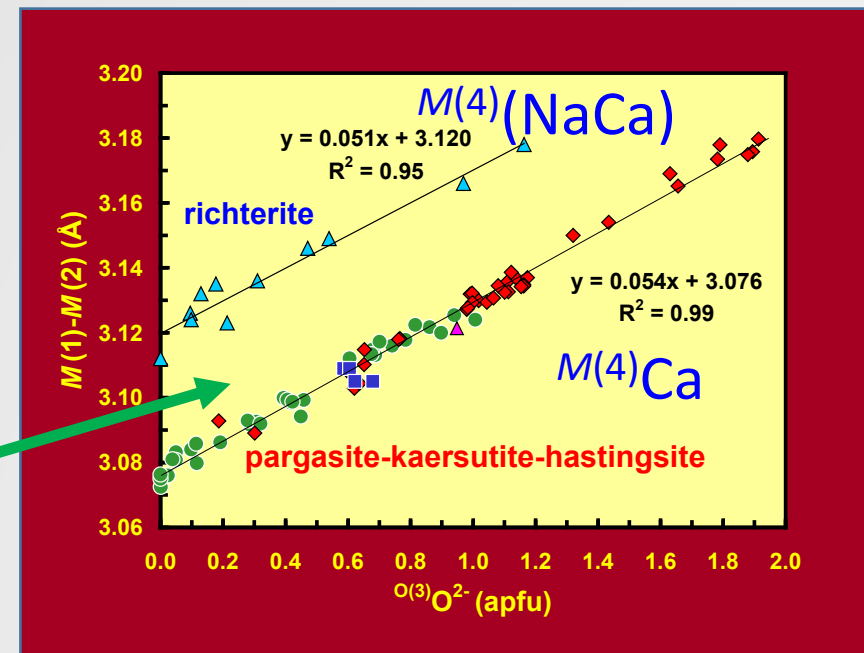
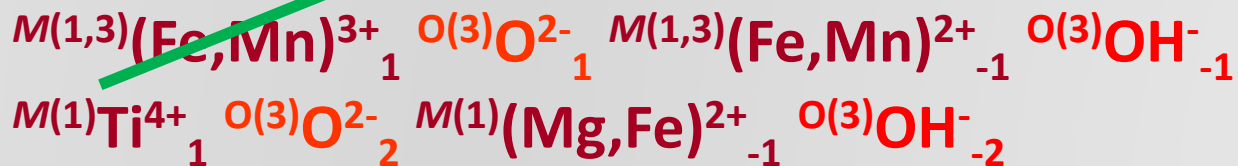
Perdita di H⁺ a T 50-
100°C più elevate

Collasso della cella
insieme o **poco dopo** la
ossidazione del ferro

Il processo avviene a T
100-150 °C maggiori
che nella K-Fe-richterite

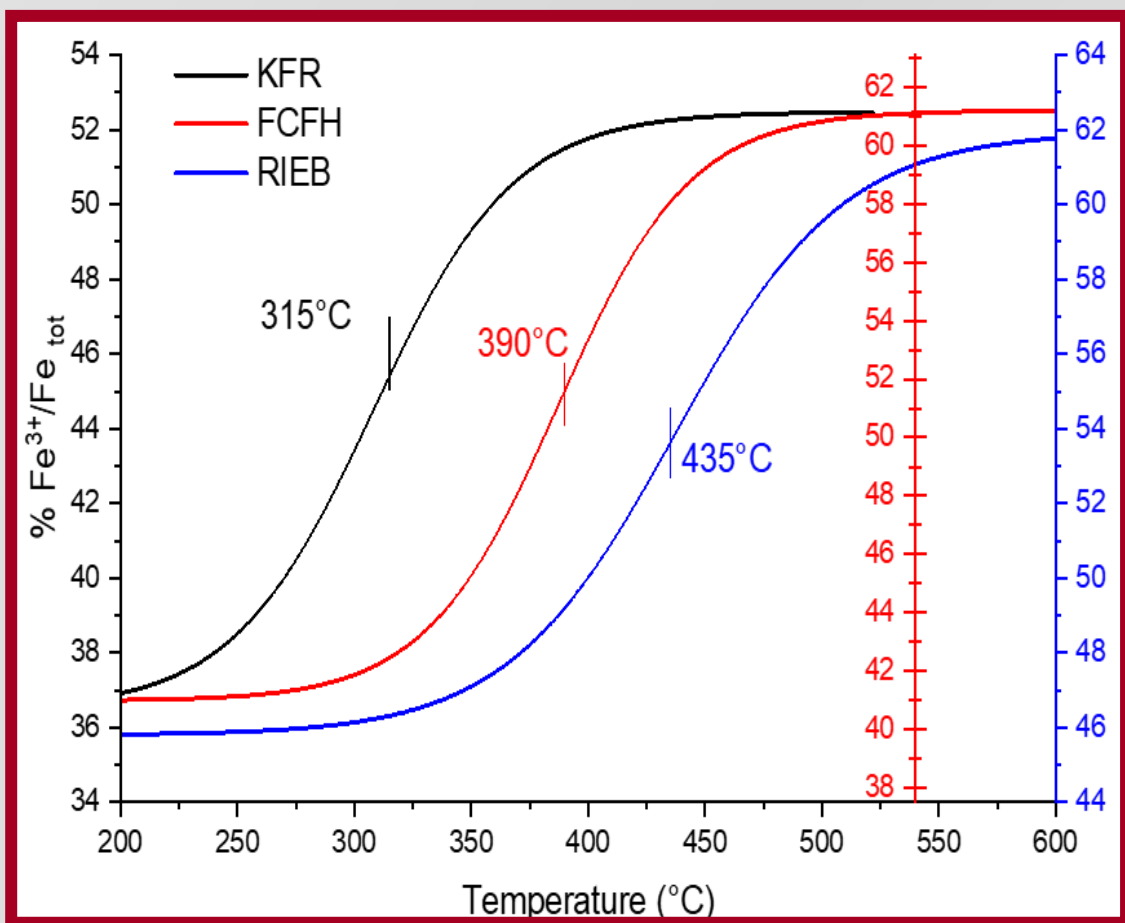


Ma dal raffinamento strutturale possiamo capire cosa succede in ogni sito (dove e quando avviene preferenzialmente l'ossidazione del ferro) e se è o no coinvolto il titanio.



Con un buon database valuto con una buona precisione ($\pm 2\%$) la quantità di H^+ che se ne è andato

La temperatura di innesco della deprotonazione varia con la composizione (XAS, Mössbauer, XRD)

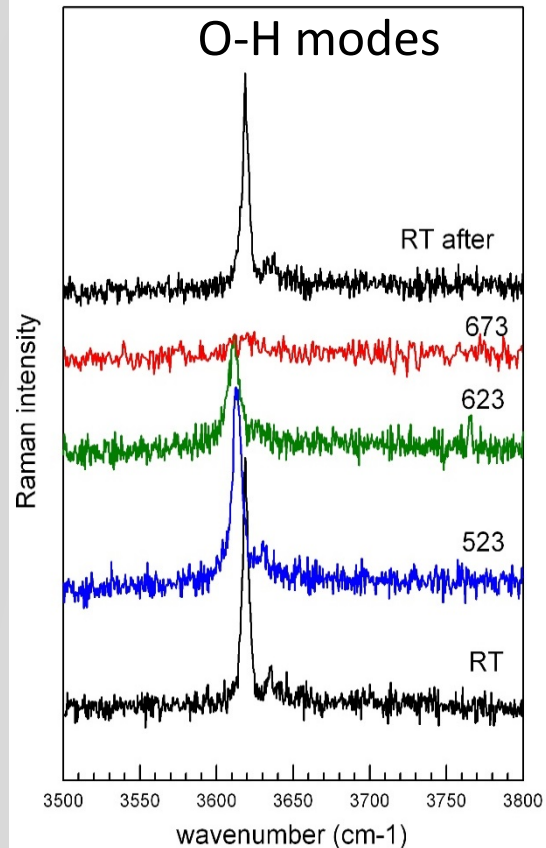
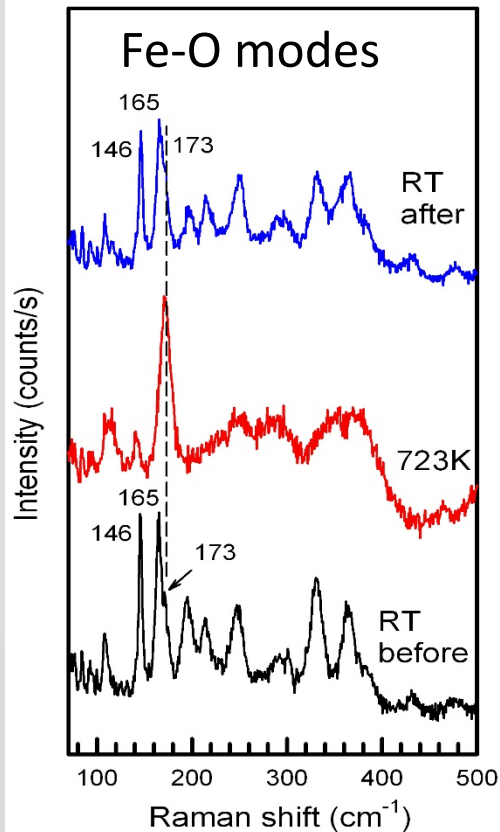


	XAS					
	KFR		FCFH		RIEB	
	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$	σ	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$	σ	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$	σ
190°C	0,36	$\pm 0,03$	0,41	$\pm 0,02$	0,44	$\pm 0,02$
520°C	0,52	$\pm 0,02$	0,61	$\pm 0,1$	0,62	$\pm 0,06$
Ox. Temp ($^{\circ}\text{C}$)	315		390		437	
	Mössbauer					
190°C	0,29	$\pm 0,01$	0,4	$\pm 0,02$	0,37	$\pm 0,02$
520°C	0,51	$\pm 0,02$	N/A		0,78	$\pm 0,04$

KFR: sito A pieno la T più bassa
CFFH, RIEB: stessa composizione negli
ottaedri ($\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2$) ma differenti
composizioni di $M(4)$: Li_2 vs. Na_2 $\Delta = 45^{\circ}\text{C}$

Sicuro ruolo dei cationi in A e in $M(4)$
[quelli fuori dal modulo T-O-T]

3. Reversibilità dell'ossidazione (RAMAN, FTIR)



- Step 1: $250 < T < 450^{\circ} \text{ C}$
ossidazione reversibile del Fe^{2+} ,
 H^{+} e e^{-} sono delocalizzati
- Step 2: $450 < T < 550^{\circ} \text{ C}$
l'ossidazione diventa irreversibile,
 H^{+} estratto dalla struttura
- Step 3: $T > 550^{\circ} \text{ C}$
completa perdita di H^{+}
oxo-anfibolo

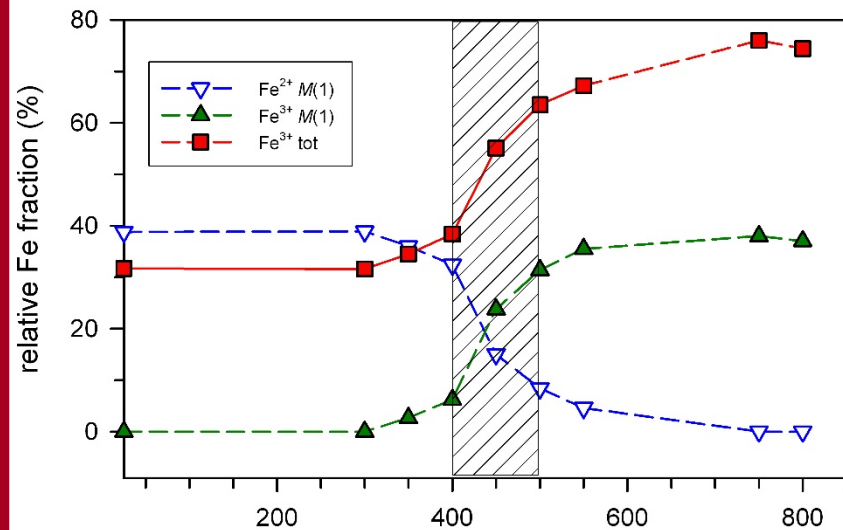
Analisi XRD su polveri durante il riscaldamento in aria

T (°C)	OH-amph	oxo-amph	aegirine	cristobalite	hematite
300	100		--	--	
400	50	50	--	--	
425	35	65	--	--	
450	--	100	--	--	
500	--	100	--	--	
600	--	100	--	--	
700	--	100	--	--	
800	--	49(2)	39(2)	9(1)	3(1)
900	--	--	58(2)	24(1)	18(1)

**Coesistenza di due
anfibioli diversi nel range
400-450°C**

breakdown

4. Due percorsi diversi (in aria e non) - Mössbauer

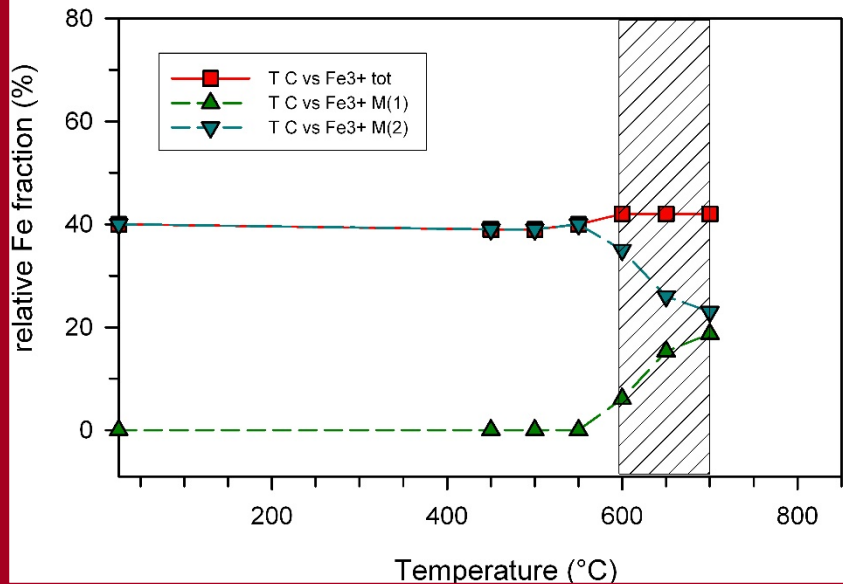


In aria (O_2)
 $M(1)\text{Fe}^{2+}$ si
ossida

riebeckite



oxo-riebeckite



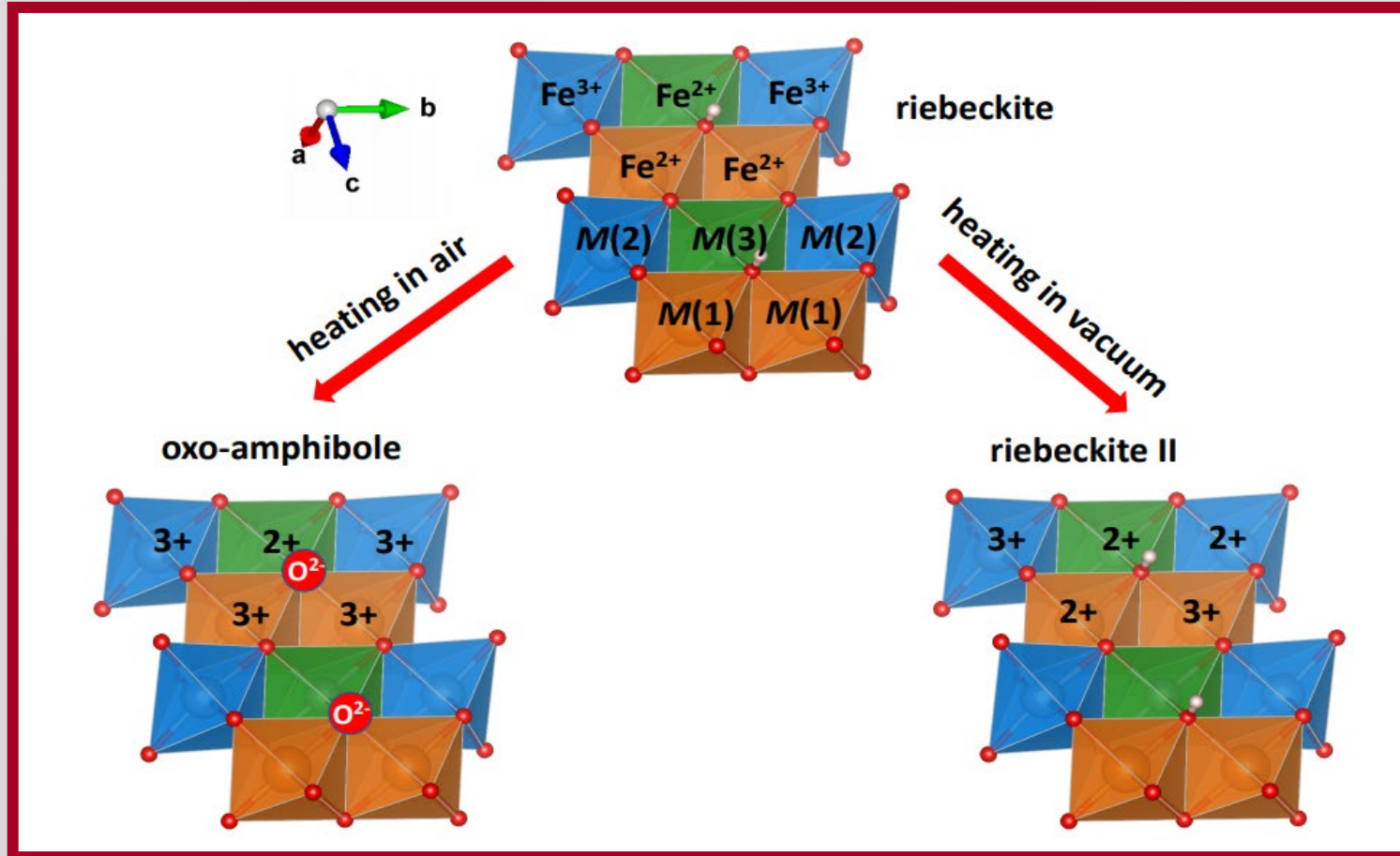
Nel vuoto
No ossidazione
Fe si ridistribuisce

riebeckite



riebeckite II

In pratica, la riebeckite (ma anche gli altri anfiboli) seguono due percorsi diversi se è presente o no ossigeno nel sistema



Ma nelle zone di subduzione siamo in condizioni ossidanti (Mc Cammon et al: 2004). Vale il meccanismo «in air»

Break-down **oltre 900°C** trasformandosi in
egirina + cristobalite + hematite

Break-down **oltre 700°C** trasformandosi in
egirina + Fe-olivina+ cristobalite + H₂O

Le analisi magnetotelluriche e sismiche rivelano la presenza di forti anomalie nella conducibilità sia nelle crosta continentale che nelle zone di back arc o di fore arc delle zone di subduzione (Hu et al. 2018). Spiegazioni possibili:

- Fluidi acquosi rilasciati da minerali idrati (anfibioli 2-2.2%)
- Presenza di minerali altamente conduttivi
- Fusione parziale della crosta e del mantello

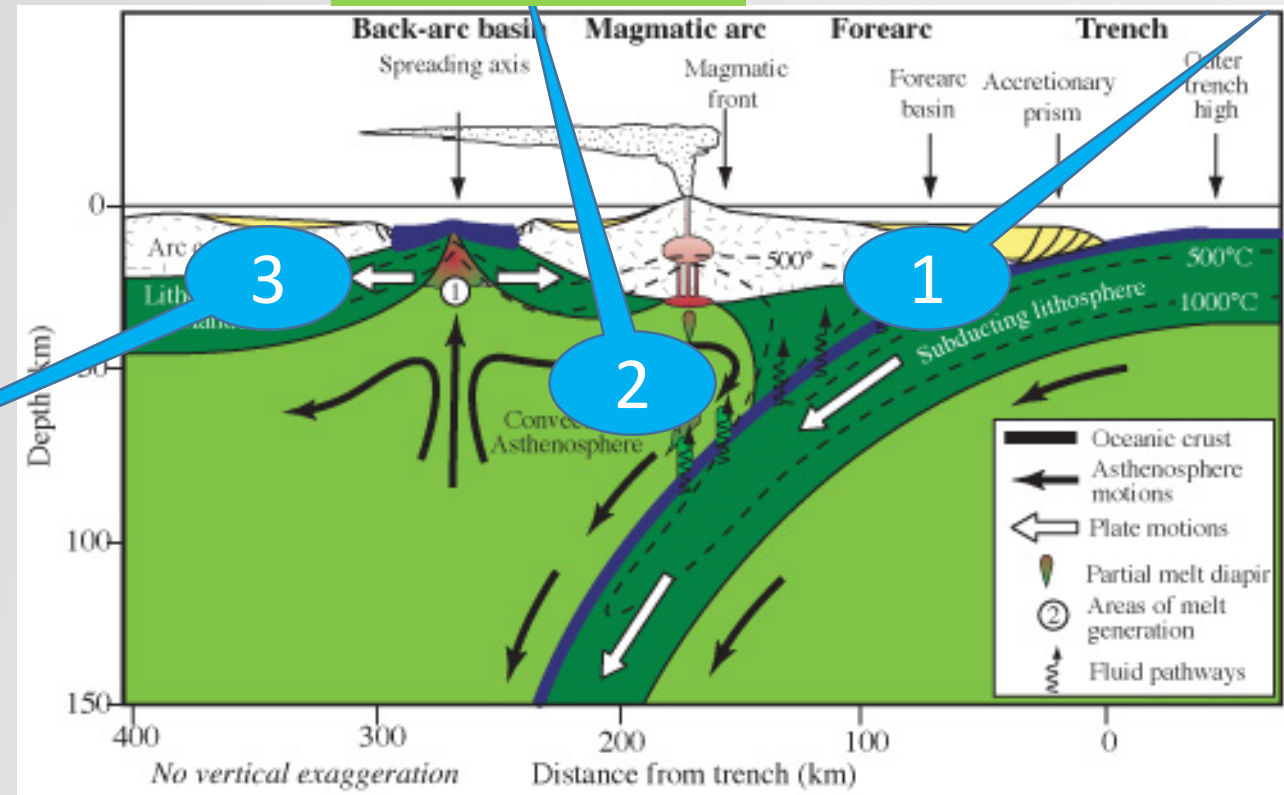
➡ Ruolo del Fe

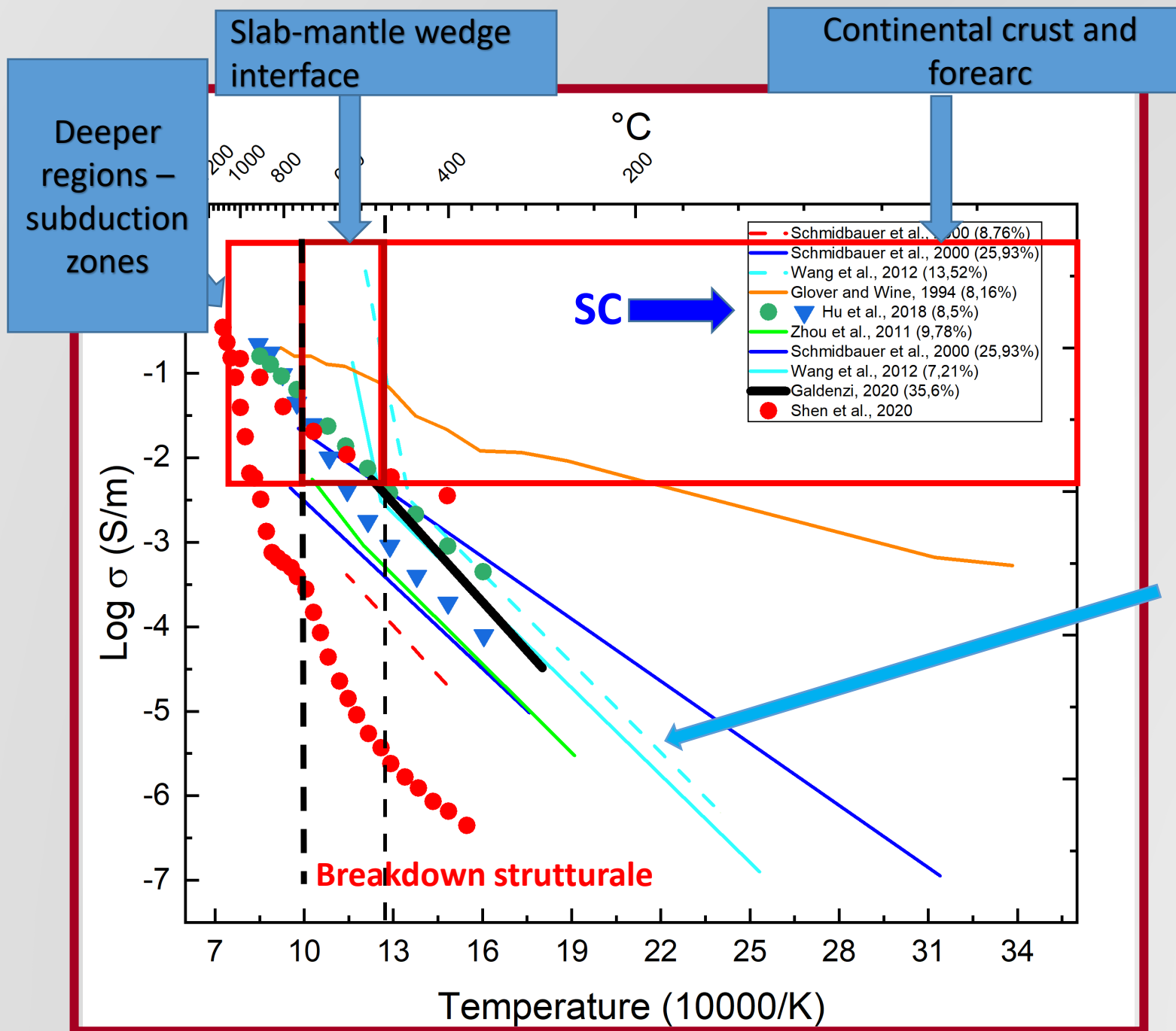
lower crust

20-30 km

Back arc

Fore arc





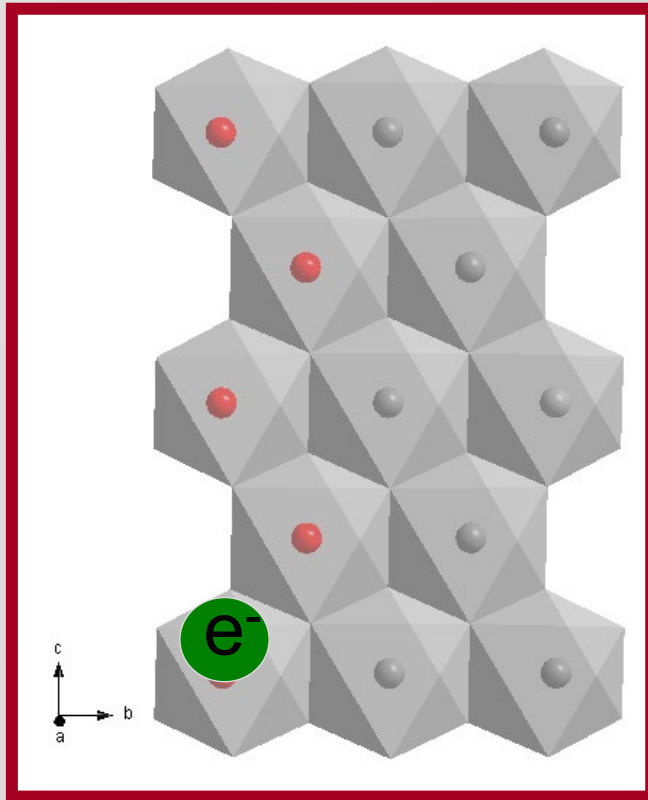
5. Conducibilità

Dati misurati su rocce o su minerali e con tecniche diverse
Dati difficili da comparare
Necessari studi in condizioni controllate

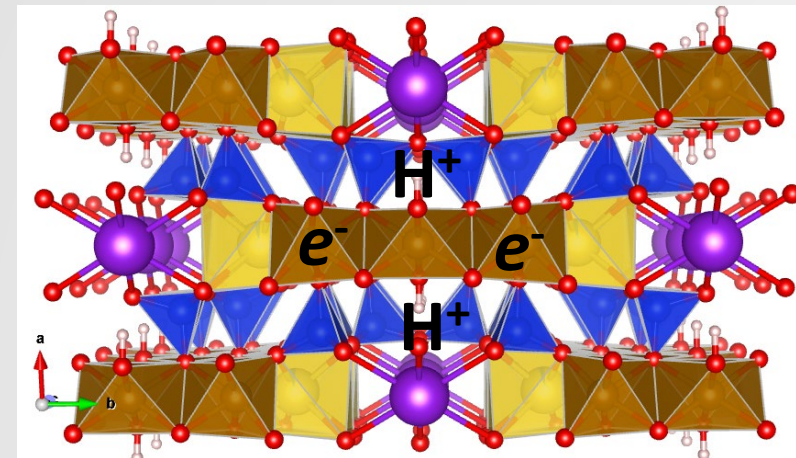
Effetto deidratazione (rocce, spettroscopia di impedenza)?

Le energie di attivazione sono < 1.0 eV, quindi compatibili con un meccanismo di diffusione di polaroni, come lo electron hopping

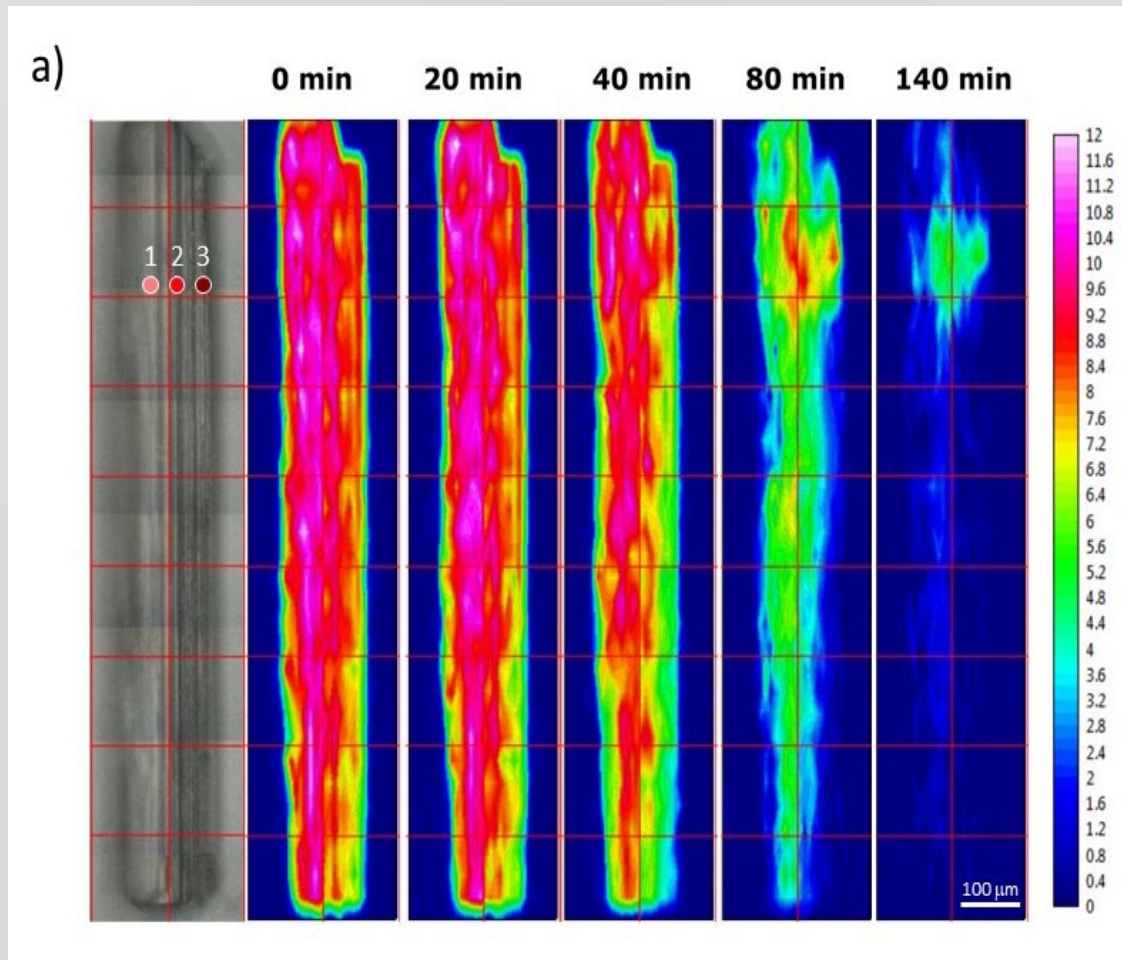
Verso un modello alla scala atomica della conducibilità negli anfiboli



Sappiamo che nel range di T dove la deprotonazione è reversibile si può sviluppare conducibilità a causa della presenza di **electron hopping** tra Fe^{2+} e Fe^{3+} (lungo l'asse c). Ma c'è anche la presenza di protoni delocalizzati tra differenti siti W .

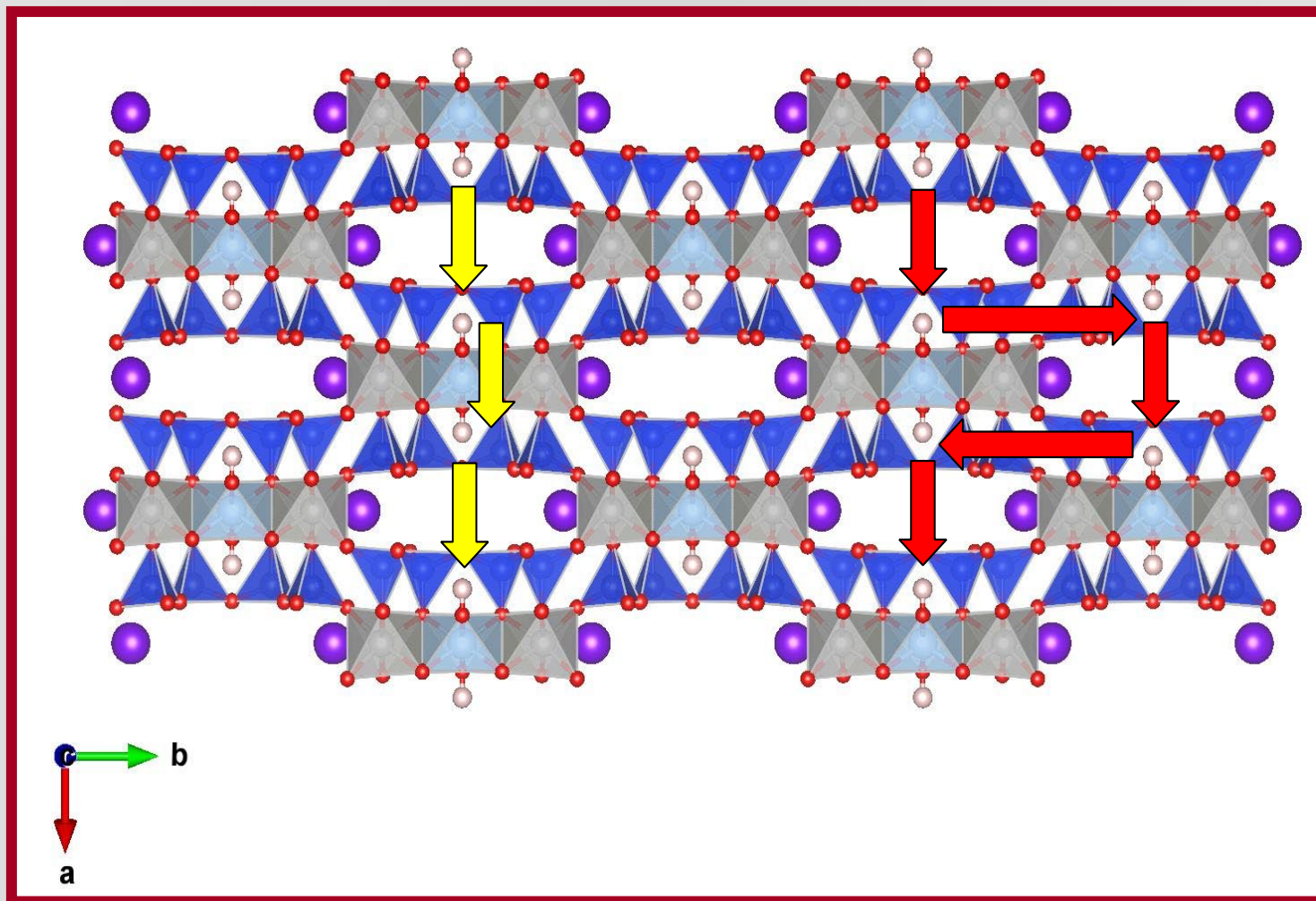


5a. Diffusione di H^+ . Misure FTIR con rivelatore FPA (sincrotrone)



Il segnale diminuisce progressivamente dal centro al bordo del cristallo

Della Ventura et al. (2021)

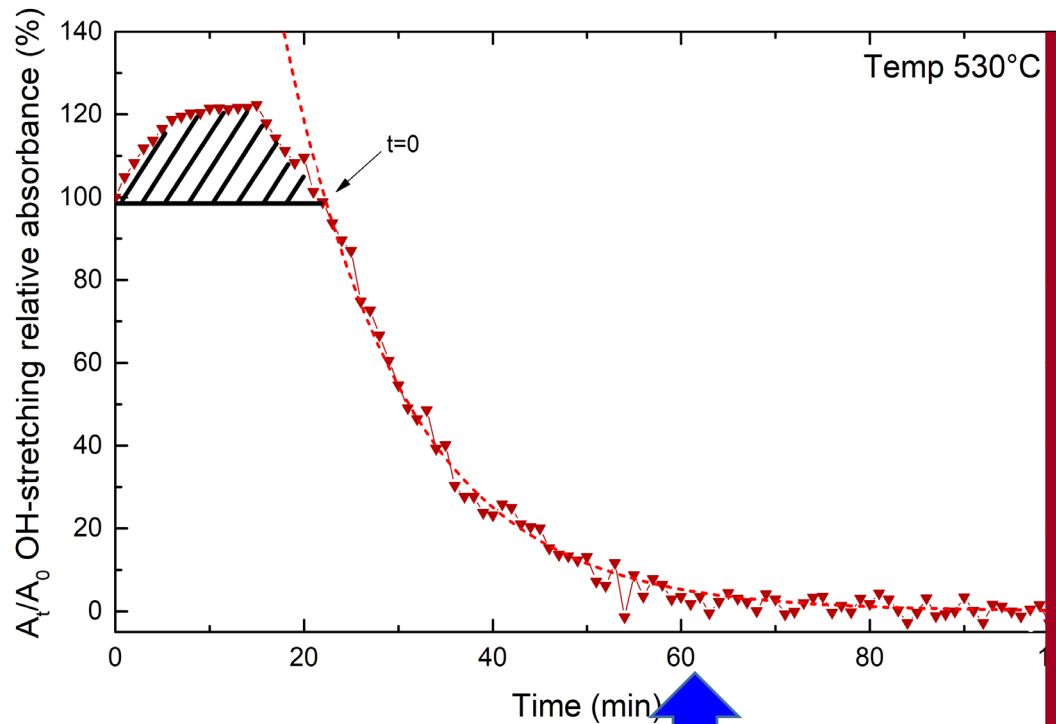


La diffusione di H^+ avviene attraverso i siti A e perpendicolarmente all'asse c.

➡ Quindi non è accoppiata al flusso di elettroni

Spettroscopia FTIR – mobilità dell'idrogeno

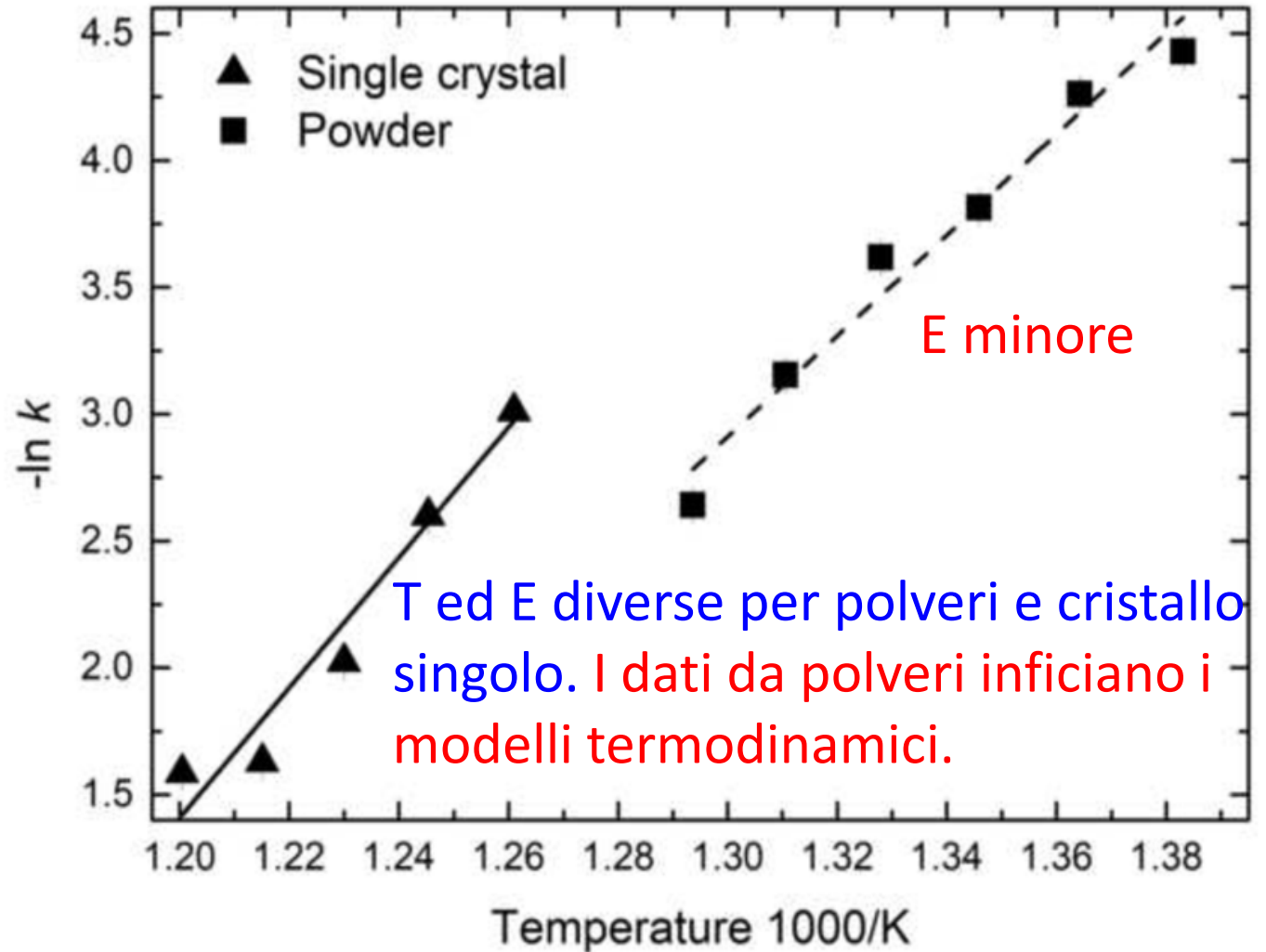
Energia di attivazione per generare il distacco di H^+



fit di un'equazione tipo Avrami

$$A_t = A_0 * \exp(-(Kt)^m)$$

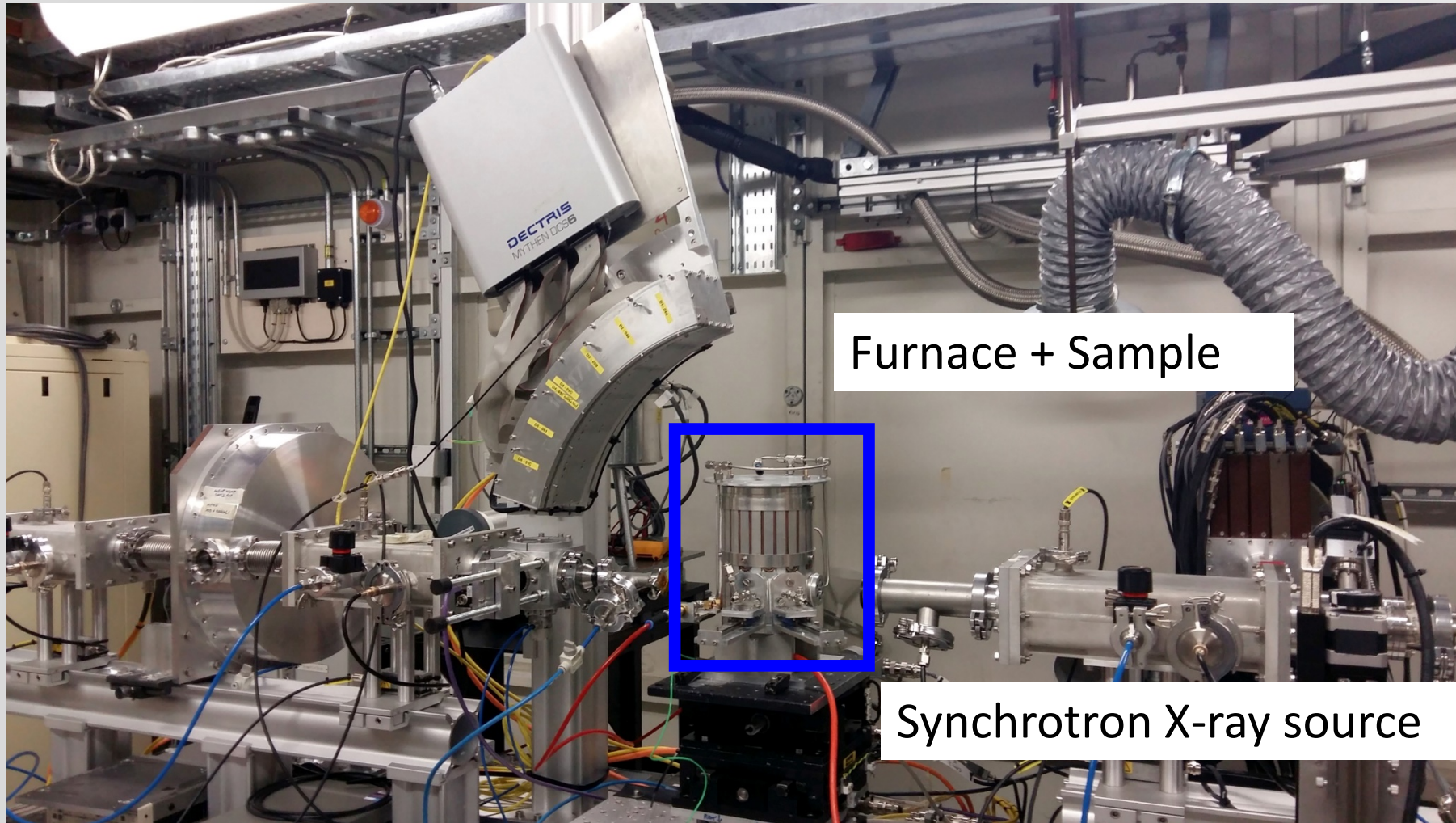
e un grafico tipo Arrhenius per valutare l'energia di attivazione

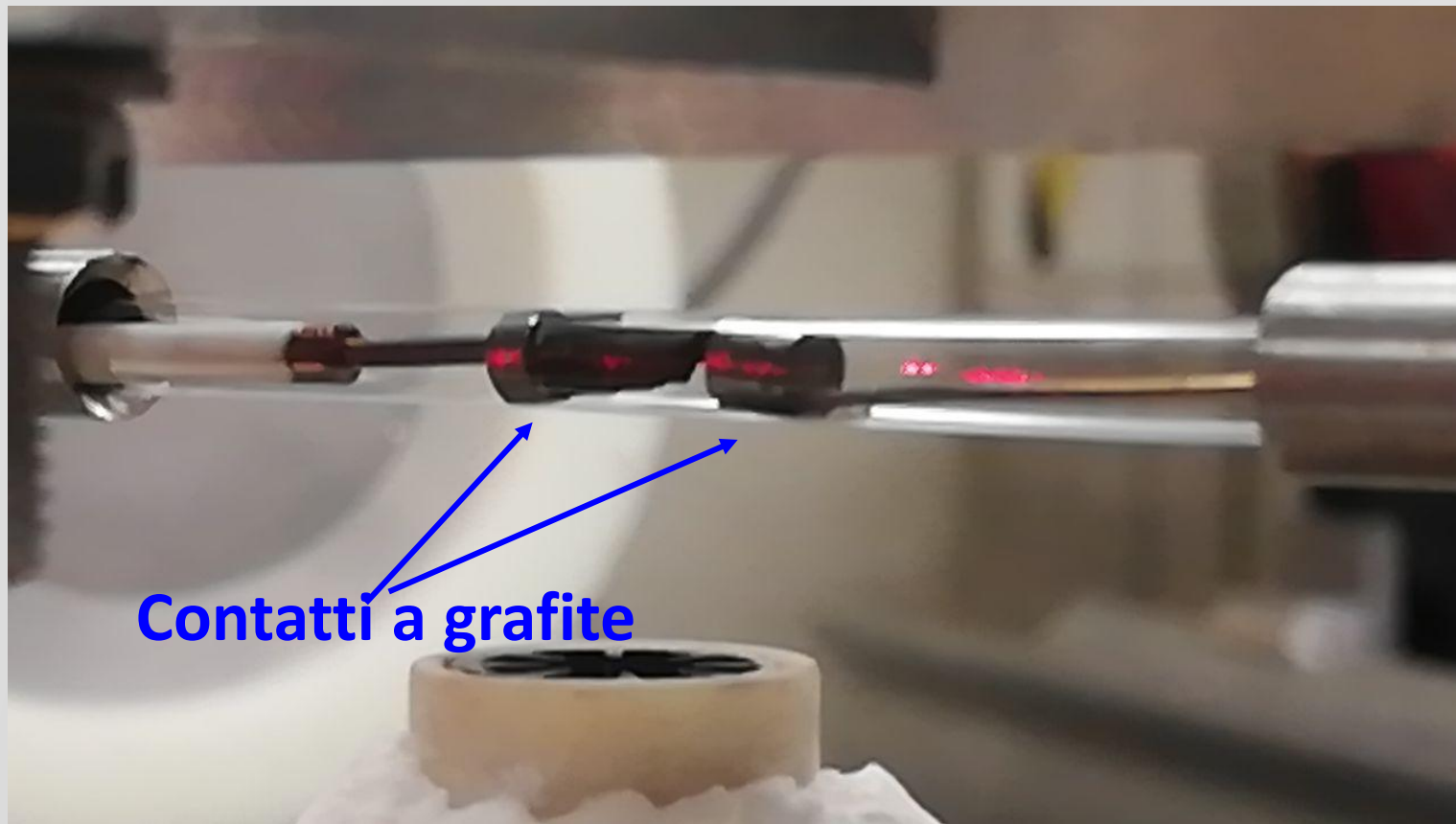


T ed E diverse per polveri e cristallo singolo. I dati da polveri inficiano i modelli termodinamici.

5b. Misure di conducibilità.

Un nuovo setting sperimentale ai Diamond labs (UK)
XAS e conducibilità in simultanea





**Su un cristallo singolo
di riebeckite di
7 x 3 x 3 mm**

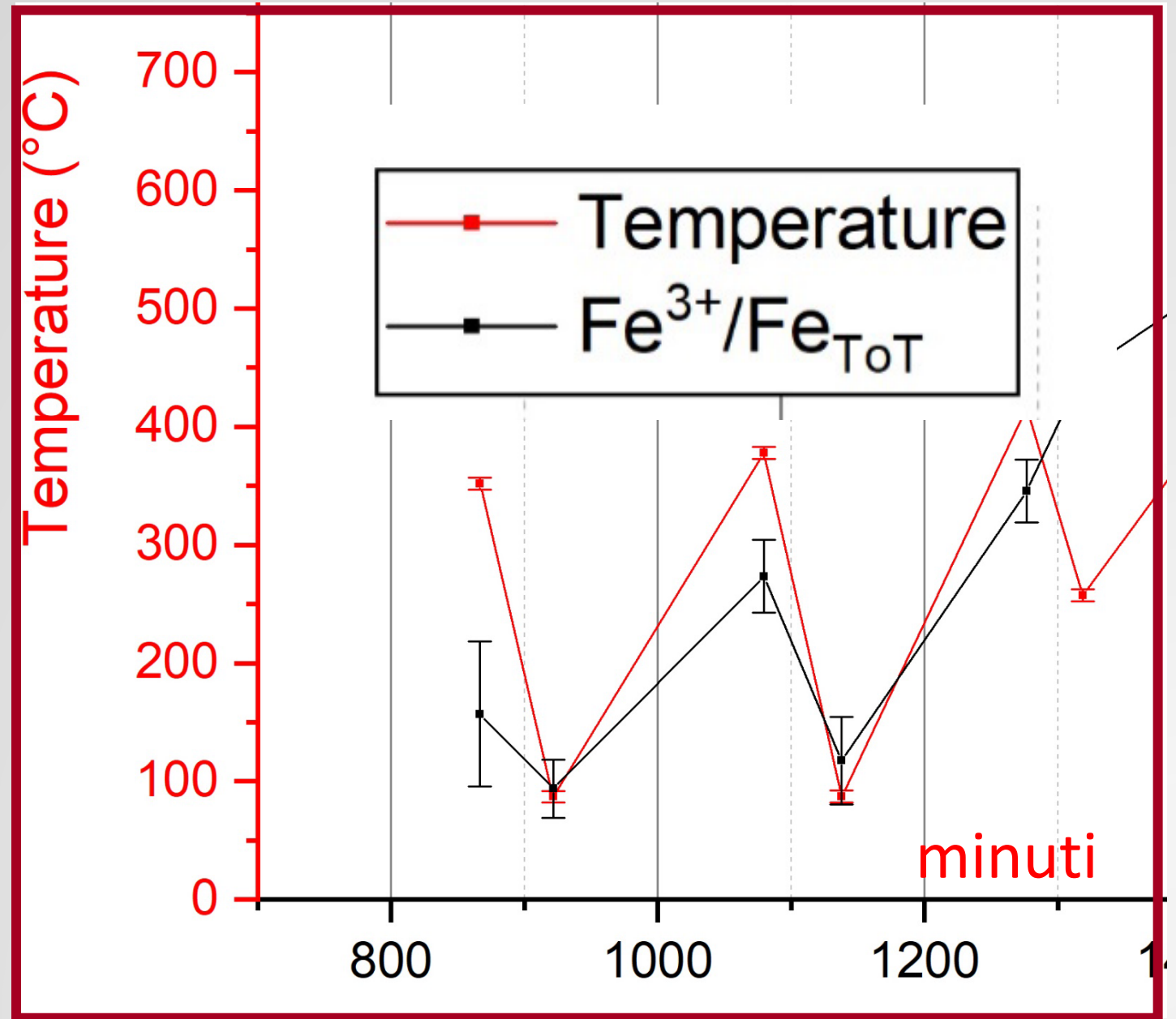
Contatti a grafite

Da 100 a 550°C, con velocità di riscaldamento di 3°C al minuto,
seguendo un ciclo non lineare. Spettri XAS raccolti ogni 2 minuti.
Misure XAS e di conducibilità effettuate in contemporanea

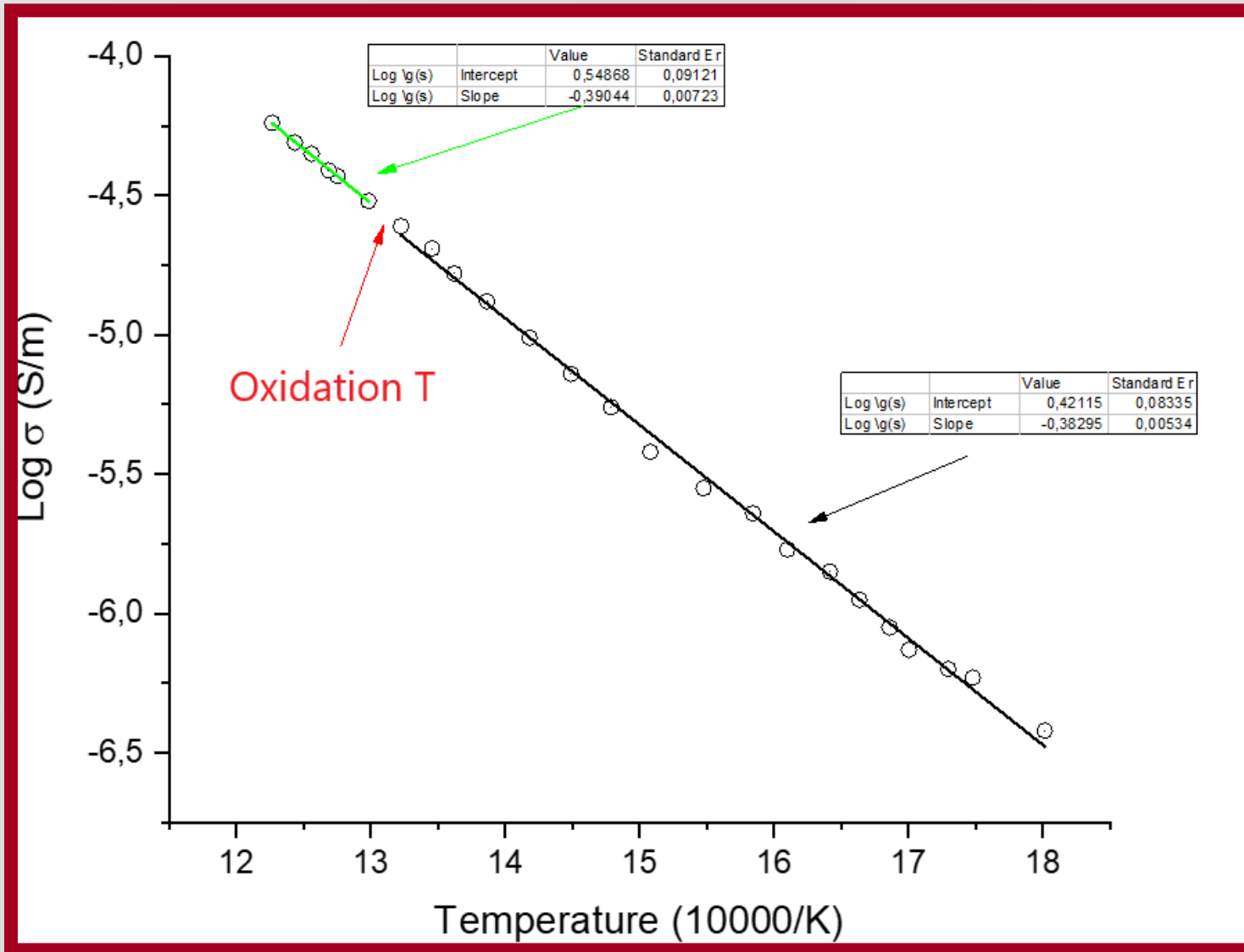
Conferma:

Fino a 400°C la ossidazione del Fe è reversibile, poi no (NB: misurata *in situ* per la prima volta).

La conducibilità è funzione della temperatura ma non dipende dalla perdita dei protoni (dalla deprotonazione)



Un modello termodinamico dell'aumento di conducibilità



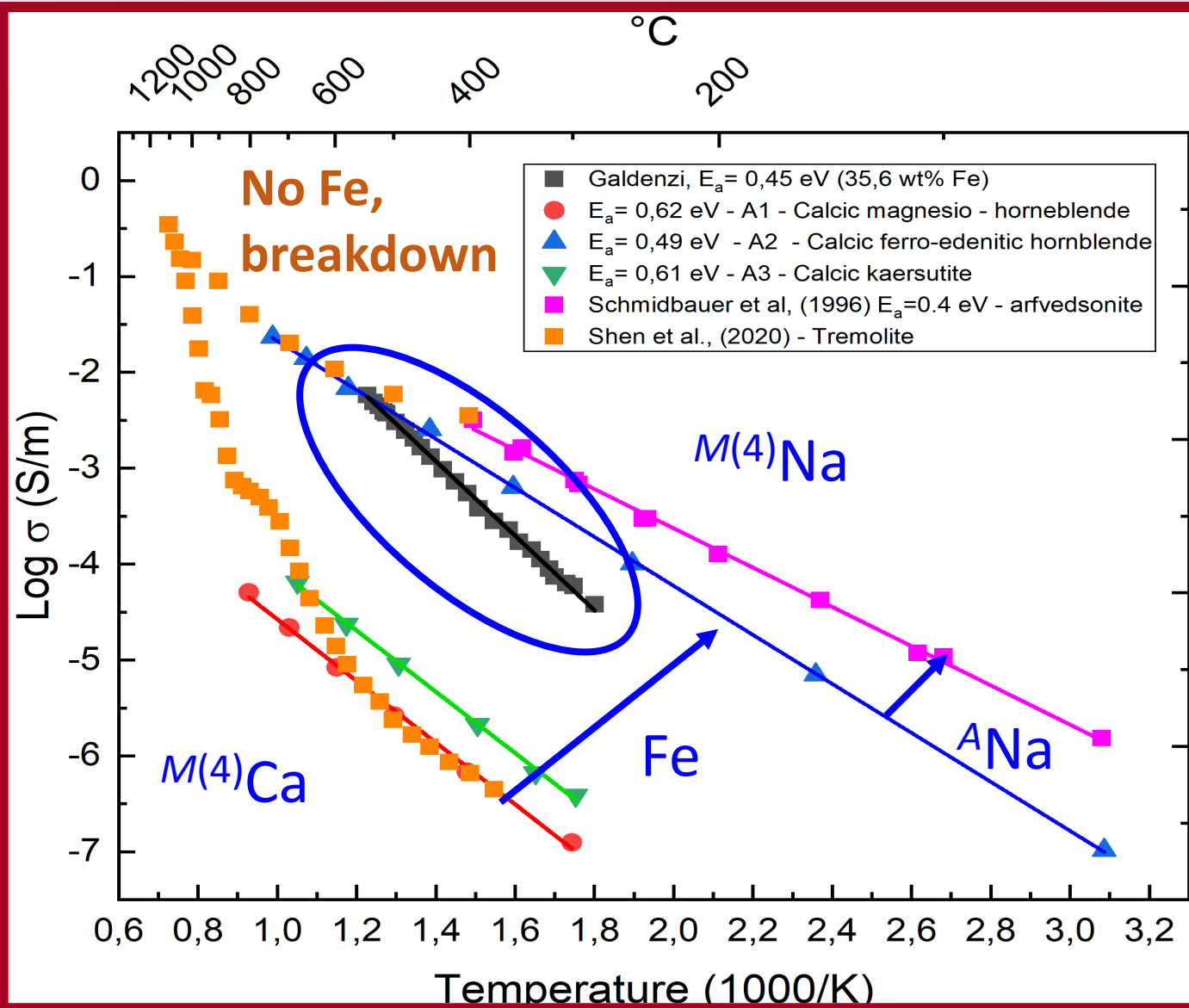
Equazione di Arrhenius per l'aumento di conducibilità:

$$\log(\sigma) = \log(\sigma_0) - (E_a) * \left(\frac{10000}{K_B T}\right)$$

Energie praticamente uguali
pre e post deprotonazione
➡ no effetto protone

31,7 kJ/mol (0,445 eV)

6. Implicazioni geologiche e geofisiche



Dai dati disponibili per gli anfiboli (cristalli singoli o polveri, ma tecniche diverse):

Il tenore di Fe è il fattore più importante per la conducibilità

A pari tenori di Fe, sono importanti la chimica dei siti A e $M(4)$

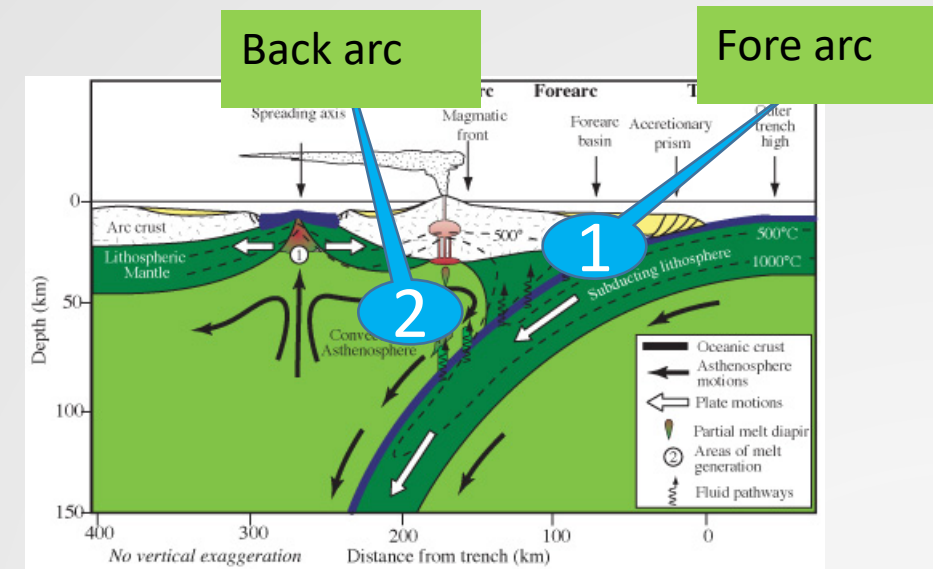
e naturalmente gli effetti strutturali (dimensione, difetti, inclusioni)

Di conseguenza:

Nelle fore arc region delle zone di subduzione (10-40 km, $T < 600^{\circ}\text{C}$), la conducibilità misurata è di tre ordini di grandezza superiore.

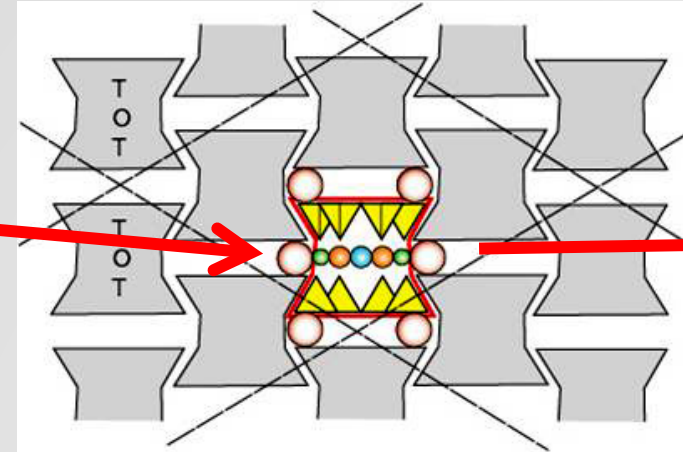
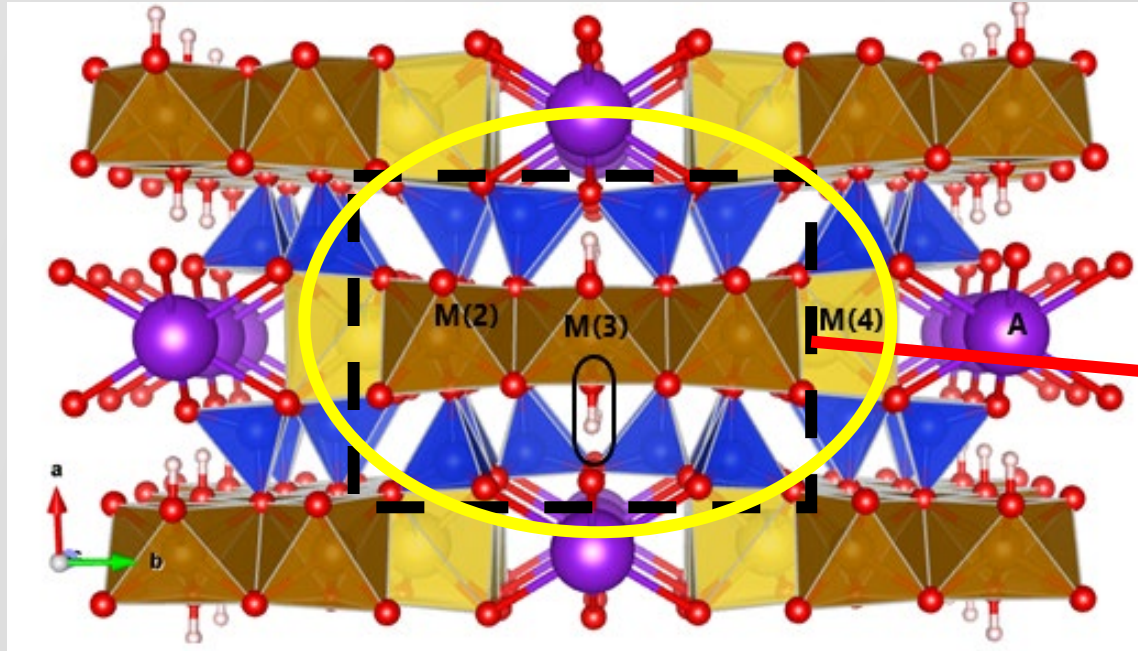
➡ l'anfibolo contribuisce poco.
Fluidi idrati? Ma potrebbe cambiare
il meccanismo di conducibilità (ionica?).....

Slab/mantle wedge interface: valori compatibili
➡ dominante il ruolo dell'anfibolo



Poiché la deprotonazione non contribuisce, gli anfiboli sono conduttori efficaci fino al breakdown strutturale ($> 900^{\circ}\text{C}$)

6. E per quanto riguarda le scienze dei materiali?



T

Si = isolante

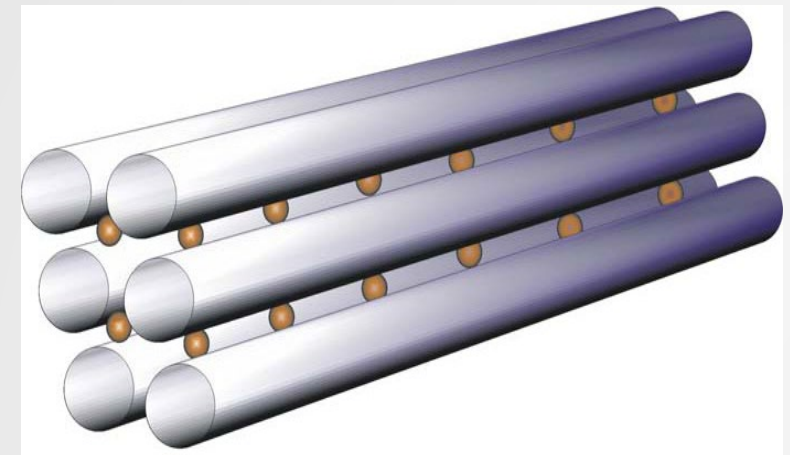
⊖

Fe = conduttore

T

Si = isolante

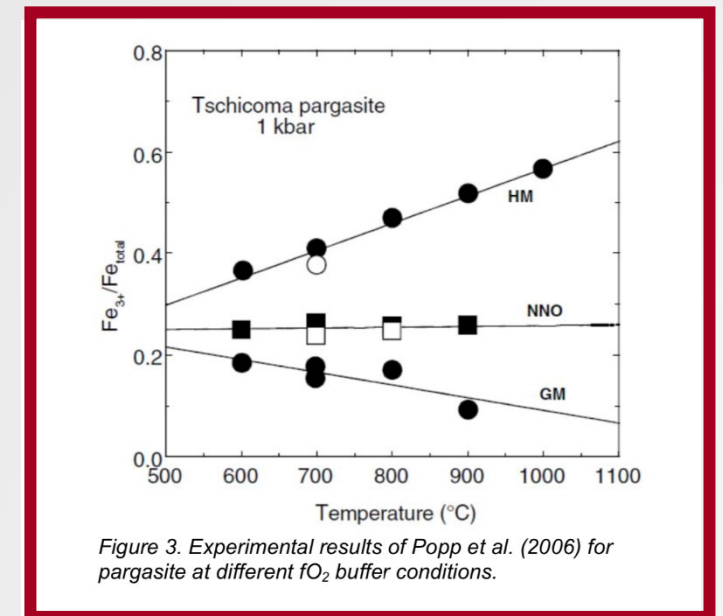
Possiamo vedere gli anfiboli come dei nano-rods naturali, potenzialmente molto utili per applicazioni tecnologiche



Senza contare che la capacità di espellere e rifissare H_2 in maniera reversibile e reiterabile entro un certo intervallo di temperatura è una proprietà poco comune nei materiali e quanto mai intrigante per le applicazioni legate all'immagazzinamento dell'idrogeno e all'uso di energie sostenibili.

... e non a caso ai laboratori INFN di Frascati ci stanno lavorando ...

Ispirati anche dal un lavoro cristallografico che mostrava come il Fe^{2+} aumenta nell'anfibolo in condizioni riducenti



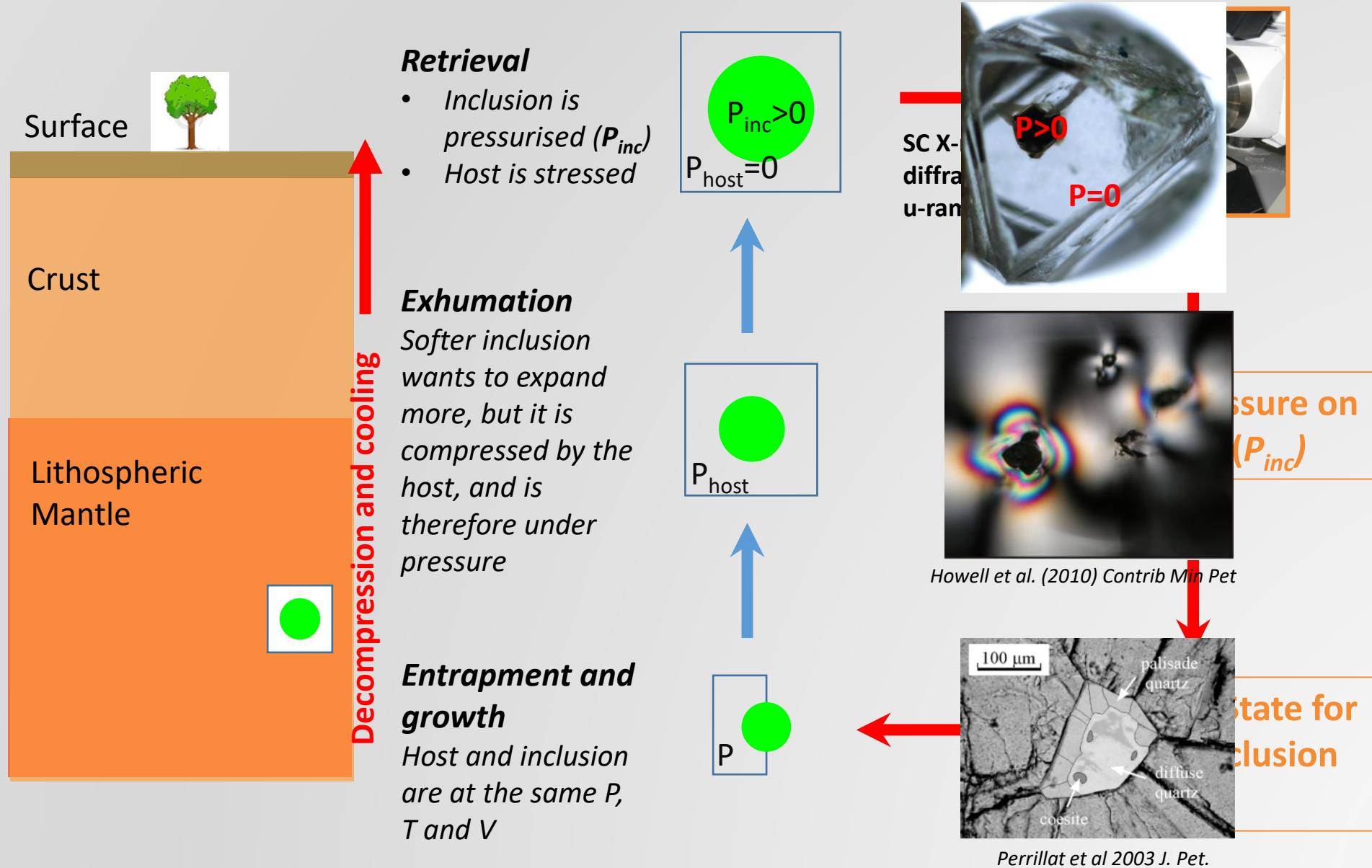
Riflessioni finali:

- Dell'importanza della visione alla scala atomica
- Della visione moderna della mineralogia come strumento per la comprensione puntuale della «fisiologia» dei minerali e delle rocce
- Dell'importanza della ricerca di base (senza il cui background questi esperimenti ci avrebbero potuto comunicare molte meno informazioni)

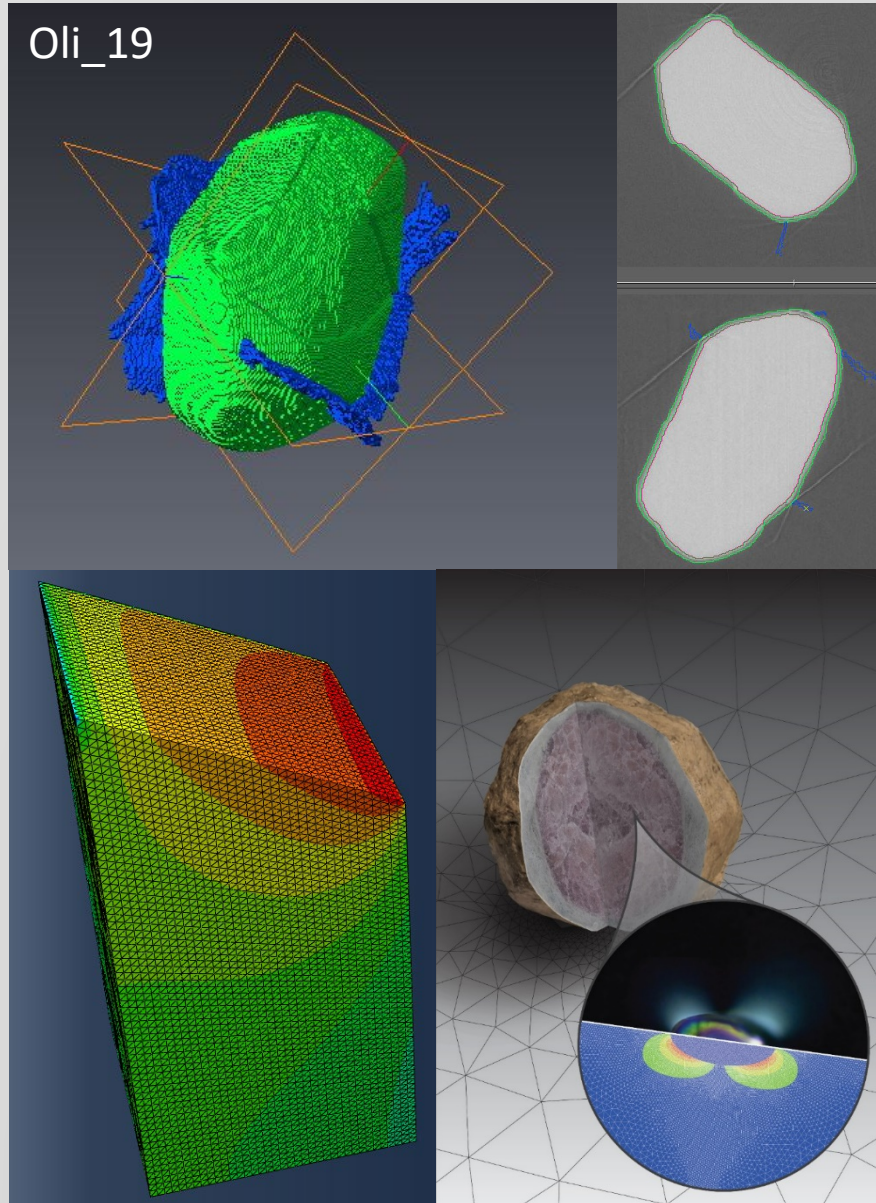
[illegible]

Elastic barometry on inclusions

Principles



What are the challenges?



Mazzucchelli et al. 2018, Geology

☐ Plastic deformation

- ☐ Cannot do much: Avoid samples clearly showing strong plasticity

☐ Brittle failure

- ☐ Tomography plus X-ray diffraction (Nestola et al. 2018)

☐ Complex shapes (e.g. edges, corners etc...)

- ☐ Numerical models (e.g. Mazzucchelli et al. 2018, Campomenosi et al in prep)

☐ Elastic anisotropy

- ☐ A bit of theory (Alvaro et al. 2018)
- ☐ Numerical models (Mazzucchelli et al 2018)
- ☐ Effects on raman bands (Murri et al. 2018)

La ringwoodite nei diamanti

Geoscienze Padova

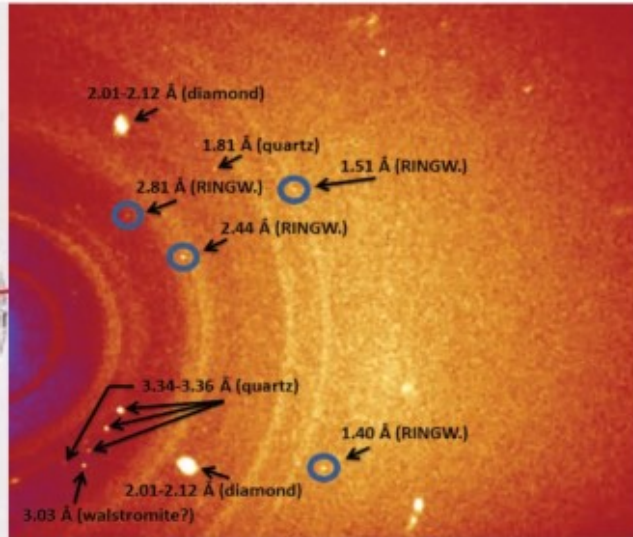
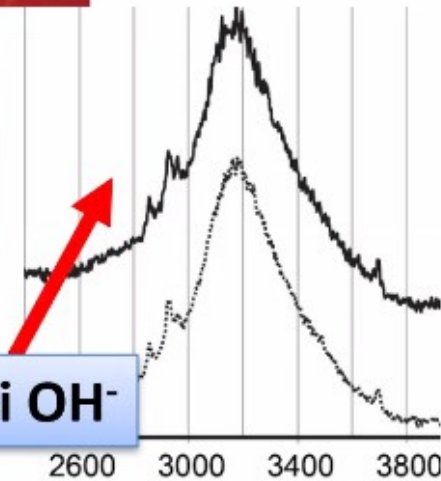


Immagine in
diffrazione a
raggi X che
dimostra
la presenza
della
ringwoodite

**Spettro infrarosso della ringwoodite
comprovante la presenza di gruppi OH⁻ !!!**

**La ringwoodite conteneva
1.4% di H₂O**

Gruppi OH⁻



Simultaneous X-ray Absorption + conductivity experiments

Each point is averaged on **5 consecutive isothermal spectra** with **3 min collection time** each

Reversibility Region

Irreversibility Region

