

Key words: weathering of rocks, thermodynamica properties, stability fields minerals

SISTEME MINERALE IN ECHILIBRU DIN METAMORFITELE VĂII BISTRIȚEI (Des systemes minéraux d'équilibre dans les roches cristallines de la Vallée de Bistrița)

Maria Bucureșteanu

Pentru a calcula transferul de masă într-un sistem geochimic, se iau în considerație ecuațiile de conservare a masei și toate ecuațiile de echilibru a reacțiilor posibile în sistem.

Sistemele minerale sînt caracterizate, din punct de vedere termodinamic, prin energia liberă Gibbs, care include entalpia liberă și entropia fiecărui mineral componenț:

$$G = H - TS$$

și care raportată la un mol de substanță devine potențial chimic:

$$\mu = G^{\circ}_i + RT \cdot \ln X_i \quad \text{pentru solutii ideale}$$

sau prin înlocuirea concentrației molare X cu activitatea speciei ionice, devine :

$$\mu = G^{\circ}_i + RT \cdot \ln a_i \quad - \text{pentru solutii neideale}$$

Se ajunge astfel, la calcularea energiei libere de reacție, prin însumarea energiilor libere standard, care la repartiția de echilibru între două faze minerale, poate fi scrisă:

$$(G^{\circ}_i)^I + RT \cdot \ln a^I_i = (G^{\circ}_i)^{II} + RT \cdot \ln a^{II}_i = K \quad (\text{constanta de echilibru})$$

de unde:

$$K = e^{-\Delta \cdot G^{\circ}_i / RT} \quad \text{sau} \quad \lg K = -\frac{\Delta \cdot G^{\circ}_i}{2,303 \cdot RT}$$

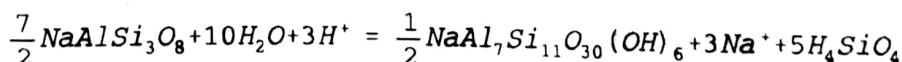
formulă ce oferă posibilitatea calculării constantei de echilibru pentru fiecare reacție de neformare.

Constantele de echilibru

Intrucît, în literatura de specialitate sînt date valori sporadice, calculate cu energiile libere standard, publicate pînă la nivelul anilor '70, am folosit pe cele publicate după 1985 și am calculat constantele de echilibru a reacțiilor de hidroliză, ce se produc în asociațiile minerale din cristalinul văii Bistriței.

Pentru **Bisialitizare**, am luat în considerație reacțiile de alterare a mineralelor primare, cu formare de montmorillonite:

albit-montmorillonit-Na



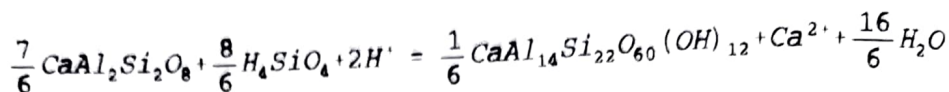
conform legii acțiunii maselor, putem scrie:

$$K = \frac{(\text{montmm.} - \text{Na})^{1/2} \cdot (\text{Na}^+)^3 \cdot (\text{H}_4\text{SiO}_4)^5}{(\text{albit})^{7/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})^{10} \cdot (\text{H}^+)^3} = \frac{\Delta G^0_r}{2,3 \cdot RT} = 10^{-1,12}$$

o reacție care decurge cu eliberare de sodiu și silice, fiind dependentă de concentrația acestora în apele de alterare și de pH. Soluția fiind neideală, folosim activitățile ionice:

$$\log K = 5 \log (\text{H}_4\text{SiO}_4) + 3 \log (\text{Na}^+) + 3 \text{pH} = -1,12 \quad (20^\circ\text{C}) \text{ sau } -1,10 \quad (25^\circ\text{C})$$

anortit-montmorillonit-Ca

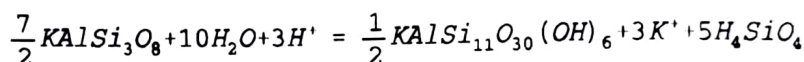


$$K = \frac{(\text{montmorillonit-Ca})^{1/6} \cdot (\text{Ca})^{2+} \cdot (\text{H}_2\text{O})^{16/6}}{(\text{anortit})^{7/6} \cdot (\text{H}_4\text{SiO}_4)^{8/6} \cdot (\text{H}^+)^2} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,3 \cdot RT} = 10^{19,9}$$

reacție ce se desfășoară cu consum de silice din mediu depinzând de hidroliza celorlalte minerale, care eliberează siliciul din structurile primare. Scrisă pe baza activităților ionice, ecuația devine:

$$\log K = -1,33 \log (\text{H}_4\text{SiO}_4) + \log \text{Ca}^{2+} + 2 \text{pH} = 19,90 \quad (20^\circ\text{C}) \text{ sau } 19,58 \quad (25^\circ\text{C})$$

microclin-montmorillonit-K



conform legii acțiunii maselor, scriem constanta de echilibru:

$$K = \frac{(\text{montmorillonit-K})^{1/2} \cdot (\text{K}^+)^3 \cdot (\text{H}_4\text{SiO}_4)^5}{(\text{microclin})^{7/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})^{10} \cdot (\text{H}^+)^3} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,3 \cdot RT} = 10^{-6,91}$$

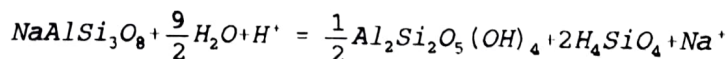
sau:

$$\log K = 5 \log (\text{H}_4\text{SiO}_4) + 3 \log (\text{K}^+) + 3 \text{pH} = -6,91 \quad (20^\circ\text{C}) \text{ sau } -6,79 \quad (25^\circ\text{C})$$

Reacția atinge echilibrul în funcție de cantitatea de silice, de potasiu și de reacția mediului.

Pentru monosialitizare s-a urmărit hidroliza mineralelor primare și secundare la caolinit.

albit-caolinit

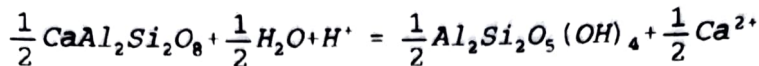


$$K = \frac{(\text{caolinit})^{1/2} \cdot (\text{H}_4\text{SiO}_4)^2 \cdot (\text{Na}^+)}{(\text{albit}) \cdot (\text{H}_2\text{O})^{9/2} \cdot (\text{H}^+)} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{-0,965}$$

sau:

$$\log K = 2 \log (H_2SiO_4) + \log (Na^+) + pH = -0,965 \quad (20^\circ C) \text{ sau } -0,949 \quad (25^\circ C)$$

anortit-caolinit



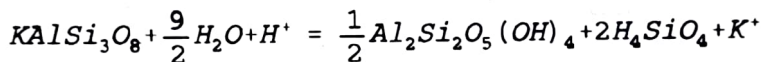
spre deosebire de celelalte procese monosialitice, în acest caz silicea este reutilizată integral, reacția depinzând de concentrația ionilor de Ca^{2+} și de pH. Putem deci scrie:

$$K = \frac{(caolinit)^{1/2} \cdot (Ca^{2+})^{1/2}}{(anortit)^{1/2} \cdot (H^+) \cdot (H_2O)^{1/2}} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{9,32}$$

sau:

$$\log K = 0,5 \log (Ca^{2+}) + pH = +9,32 \quad (20^\circ C) \text{ sau } +9,17 \quad (25^\circ C)$$

microclin-caolinit



Neoformarea se produce cu eliberarea de silice și potasiu în prezența ionilor de H^+ . Constanta de echilibru, conform legii acțiunii maselor, respectiv repartițiile de fază a energiilor libere, poate fi scrisă:

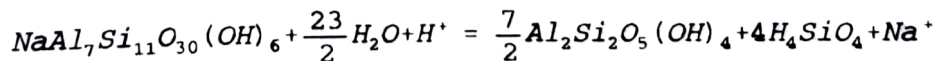
$$K = \frac{(caolinit)^{\frac{1}{2}} \cdot (H_4SiO_4)^2 \cdot (K^+)}{(microclin) \cdot (H_2O)^{9/2} \cdot (H^+)} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{-2,67}$$

sau:

$$\log K = 2 \log (H_4SiO_4) + \log (K^+) + pH = -2,67 \quad (20^\circ C) \text{ sau } -2,63 \quad (25^\circ C)$$

cînd se folosesc activitățile speciilor în echilibru.

montmorillonit de Na-caolinit



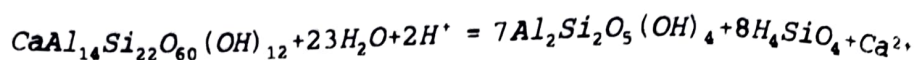
reacția depinde de cantitatea de silice și de Na eliberată, precum și de pH:

$$K = \frac{(caolinit)^{7/2} \cdot (H_2SiO_4)^4 \cdot (Na^+)}{(montmorillonit-Na) \cdot (H_2O)^{23/2} \cdot (H^+)} = \frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{-2,89}$$

sau:

$$\log K = 4 \log (H_4SiO_4) + \log (Na) + pH = -2,89 \quad (20^\circ C) \text{ sau } -2,84 \quad (25^\circ C)$$

montmorillonit de Ca-caolin



reacție în care se eliberează masiv H_4SiO_4 (8:1 în raport cu Ca).

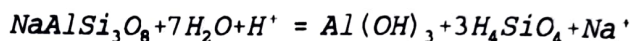
$$K = \frac{(\text{caolinit})^7 \cdot (\text{H}_4\text{SiO}_4)^8 \cdot (\text{Ca}^{2+})}{(\text{montmorillonit-Ca}) \cdot (\text{H}_2\text{O})^{23} \cdot (\text{H}^+)^2} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{-10,3}$$

sau:

$$\log K = 8 \log (\text{H}_4\text{SiO}_4) + \log (\text{Ca}^{2+}) + 2\text{pH} = -10,30 \quad (20^\circ\text{C}) \text{ sau } -10,13 \quad (25^\circ\text{C})$$

Pentru allitizare s-a urmărit hidroliza mineralelor primare și secundare la gipsit.

Albit-gipsit



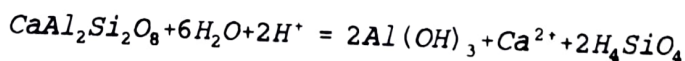
reacția decurge cu eliminarea totală a bazelor și a siliciului.

$$K = \frac{(\text{gipsit}) \cdot (\text{H}_4\text{SiO}_4)^3 \cdot (\text{Na}^+)}{(\text{albit}) \cdot (\text{H}_2\text{O})^7 \cdot (\text{H}^+)} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{-5,35}$$

sau prin folosirea activităților ionice:

$$\log K = 3 \log (\text{H}_4\text{SiO}_4) + \log (\text{Na}^+) + \text{pH} = -5,35 \quad (20^\circ\text{C}) \text{ sau } -5,24 \quad (25^\circ\text{C})$$

Anortit-gipsit



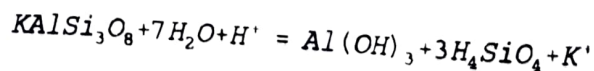
echilibrul se atinge după eliminarea completă a Ca și a siliciului și conform legii acțiunii maselor, avem:

$$K = \frac{(\text{gibbsit})^2 \cdot (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{H}_4\text{SiO}_4)^2}{(\text{anortit}) \cdot (\text{H}_2\text{O})^6 \cdot (\text{H}^+)} = 10^{4,95}$$

sau:

$$\log K = \log (\text{H}_4\text{SiO}_4) + 0,5 \log (\text{Ca}^{2+}) + \text{pH} = +4,95 \quad (20^\circ\text{C}) \text{ sau } +4,87 \quad (25^\circ\text{C})$$

Microclin-gibbsit



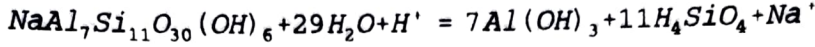
constanta de echilibru a reacției:

$$K = \frac{(\text{gibbsit}) \cdot (\text{H}_4\text{SiO}_4)^3 \cdot (\text{K}^+)}{(\text{microclin}) \cdot (\text{H}_2\text{O})^7 \cdot (\text{H}^+)} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{-7,04}$$

sau:

$$\log K = 3 \log (H_4SiO_4) + \log (K^+) + pH = -7,04 \quad (20^\circ C) \text{ sau } -6,92 \quad (25^\circ C)$$

Montmorillonit de Na-gibbsit



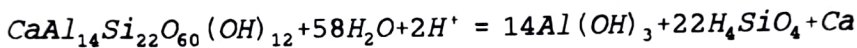
reacția decurge în mediu puternic hidratat și se produce cu eliberare masivă de silice

$$K = \frac{(gibbsit)^7 \cdot (H_4SiO_4)^{11} \cdot (Na^+)}{(montmorillonit-Na) \cdot (H_2O)^{29} \cdot (H^+)} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,3 \cdot RT} = 10^{-35,08}$$

sau:

$$\log K = 11 \log (H_4SiO_4) + \log (Na^+) + pH = -35,08 \quad (20^\circ C) \text{ sau } -34,49 \quad (25^\circ C)$$

Montmorillonit de Ca-gibbsit

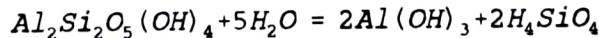


$$K = \frac{(gibbsit)^{14} \cdot (H_4SiO_4)^{22} \cdot (Ca^{2+})}{(montm.-Ca) \cdot (H_2O)^{58} \cdot (H^+)^2} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{-71,5}$$

sau dacă lucrăm cu activitățile speciilor ionice (activitatea mineralelor a fost considerată în toate cazurile ca fiind egală cu 1), avem:

$$\log K = 22 \log (H_4SiO_4) + \log (Ca^{2+}) + 2pH = -71,48 \quad (20^\circ C) \text{ sau } -70,20 \quad (25^\circ C)$$

Caolinit-gibbsit



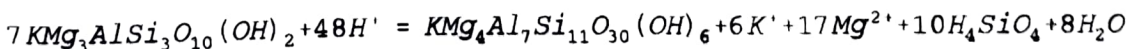
$$K = \frac{(gibbsit) \cdot (H_4SiO_4)}{(caolinit)^{1/2} \cdot (H_2O)^{5/2}} = -\frac{\Delta G^0_r}{2,303 \cdot RT} = 10^{-4,37}$$

sau:

$$\log K = \log (H_4SiO_4) = -4,37 \quad (20^\circ C) \text{ sau } -4,29 \quad (25^\circ C)$$

Dintre mineralele care își ating cu greu condițiile de echilibru, în afară de anortit am calculat constantele de echilibru pentru biotit și tremolit.

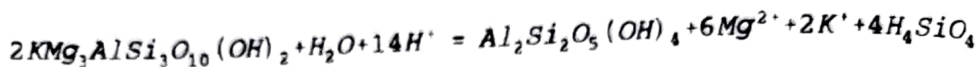
Biotit-montmorillonit (beidelit)



$$\log K = 0,2083 \log (H_4SiO_4) + 0,3541 \log (Mg^{2+}) + 0,125 \log (K') + pH =$$

$$= -1,82 \text{ (20}^\circ\text{C)} \text{ sau } -1,79 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

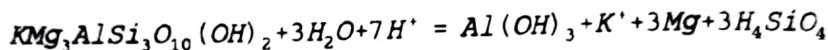
Blott-caolinit



$$\log K = 2 \log (H_4SiO_4) + 3 \log (Mg^{2+}) + \log (K') + 7pH =$$

$$= 34,88 \text{ (20}^\circ\text{C)} \text{ sau } 34,29 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

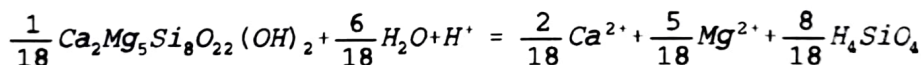
Blott-gibbsit



$$\log K = 3 \log (H_4SiO_4) + 3 \log (Mg^{2+}) + \log (K') + 7pH =$$

$$= 30,36 \text{ (20}^\circ\text{C)} \text{ sau } 29,85 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Tremolit-dizolvare



$$\log K = 0,44 \log (H_4SiO_4) + 0,11 \log (Ca^{2+}) + 0,277 \log (Mg^{2+}) + pH =$$

$$= 7,14 \text{ (20}^\circ\text{C)} \text{ sau } 7,02 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Dreptele de echilibru

Prin transcrierea ecuațiilor de conservare a maselor și a aplicării legii acțiunii maselor pentru obținerea constantelor de echilibru, din capitolul anterior, s-a creat posibilitatea calculării transferului de masă în procesele de alterare.

Astfel, s-au calculat ecuațiile dreptelor de echilibru pentru alterarea bisialitică (fig.1) și monosialitică (fig.2), cele pentru alitizare fiind calculate de Tardy (1969).

Din figura 1 se remarcă păstrarea ordinii stabilite de Goldich (1938); Tardy (1969, 1971); Fritz (1975), referitoare la alterarea a trei feldspați: anortit > albit > microclin. Hidroliza anortitului se desfășoară cu consum de silice din mediu și poate fi frânată doar de concentrația ionilor de Ca^{2+} în jurul cristalelor plagioclazice. Hidroliza albitului și anortitului și a ortozei depinde de bazele trecute în soluție, de pH și de cantitatea de H_4SiO_4 eliberată. În fig. 2, transformările monosialitice sînt limitate mai strict în câmpurile de stabilitate, păstrîndu-se și în acest caz ordinea solubilității. Trecerea anortitului în caolinit nu depinde decît de ionii de Ca^{2+} și H^+ , acesta fiind urmat de albit și microclin în funcție de ionii de Na^+ , K^+ , H^+ și silicea eliberată.

Montmorillonitele trec în caolinit cu mare eliberare de H_4SiO_4 , la valori ce se încadrează peste pragul de solubilitate a cuarțului și care precipită sub formă de caolinit sau silice amorfă la pH-uri sub 7 iar la pH-uri peste 8 este reutilizat în bisialitizare.

Nu au fost incluse în aceste grafice dreptele de echilibru pentru hidroliza tremolitului, care își

realizează concentrația de saturație la molarități a H_4SiO_4 între $10^{1.1}$ și $10^{1.8}$ precum și cele ale biotitului, care își atinge echilibrul în reacțiile de mono și allitizare la concentrații în H_4SiO_4 între $10^{-1.88}$ și $10^{-1.44}$ moli/l. În condiții naturale aceste concentrații nu se ating niciodată, ceea ce și explică vulnerabilitatea acestor minerale la contactul cu apele de alterare.

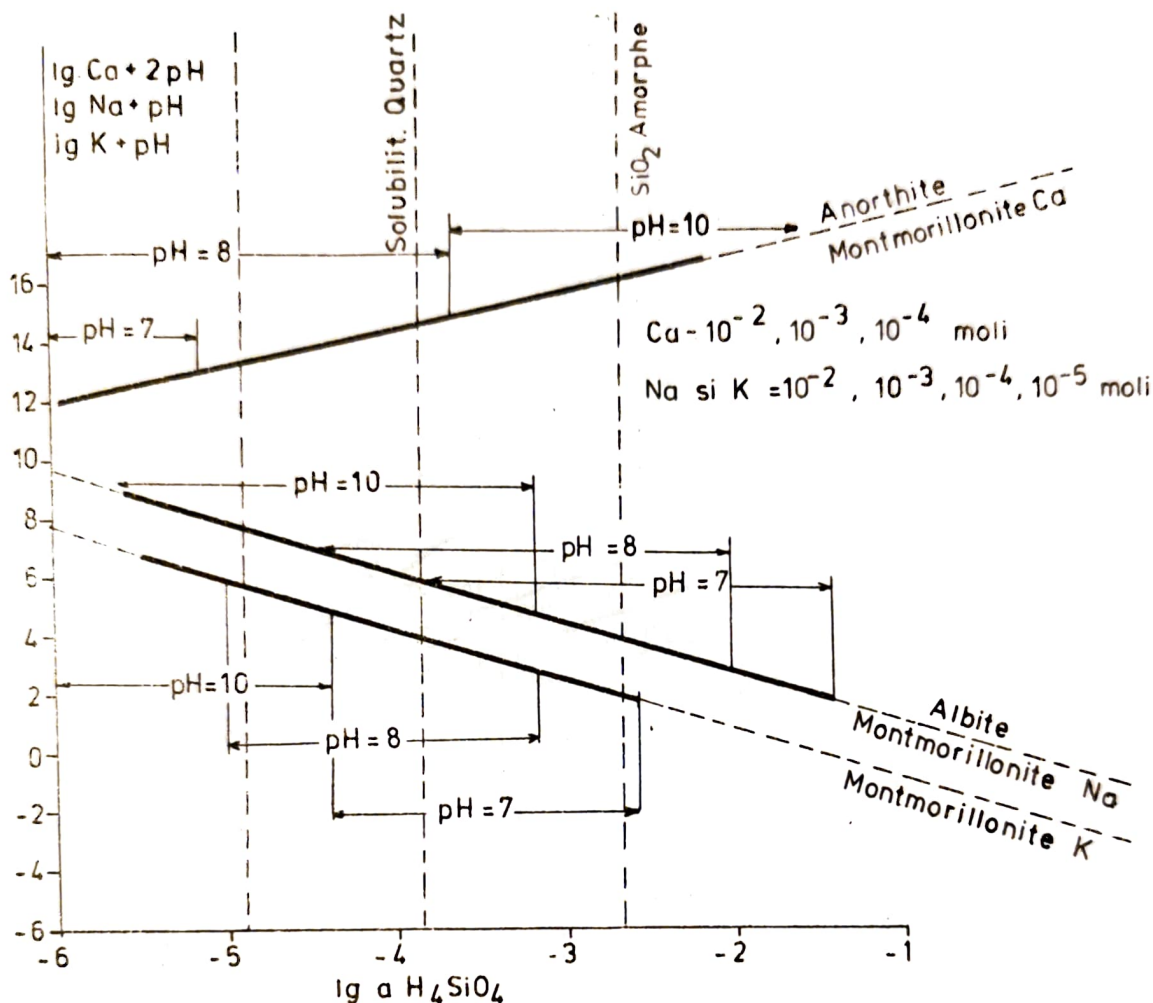


Fig.1 Drepte de echilibru în alterarea bisialitică

În afară de silice și cationi bazici, în procesele de alterare se eliberează și ioni de aluminiu, dar așa cum se poate observa din reacțiile de hidroliză, acesta este reutilizat în întregime în procesele de neoformare, în apele de alterare ajungând doar cantitățile rezultate din dizolvarea hidroxizilor de Al.

Valorile de saturație a SiO₂

Trecerea siliciului în soluție continuă pînă se ating valori de echilibru în raport cu mineralele primare și secundare.

Cantitățile de silice eliberate în fiecare proces de hidroliză au fost stabilite în moli/l utilizîndu-se constantele de echilibru la 20°C și activitățile speciilor apoase din apele de izvor, recoltate din metamorficul văii Bistriței.

În figura nr.3 sînt ilustrate valorile de saturație a SiO₂ pentru care începe formarea mineralelor secundare, precum și condițiile de stabilizare a mineralelor primare.

Primul mineral care atinge acest prag este cuarțul, care la o molaritate de $1,4 \cdot 10^{-4}$, încetează să se mai dizolve. Microclinul îi urmează, apoi albitul.

În cazul anortitului, limita de saturație se poate calcula numai în cazul allitizării, celelalte etape fiind parcurse cu consum de silice din mediu. De asemenea, tremolitul necesită un mediu supramolar în H_4SiO_4 .

Biotitul eliberează puțin siliciu în bisialitizare, echilibrul fiind nedependent de acesta, spre deosebire de allitizare și monosialitizare în care concentrațiile de echilibru nu pot fi atinse în domeniul de pH 7-8, oprirea

dizolvării acestuia fiind controlată de concentrații în K^+ și Mg^{2+} de peste 10^{-2} moli și la pH-uri peste 9

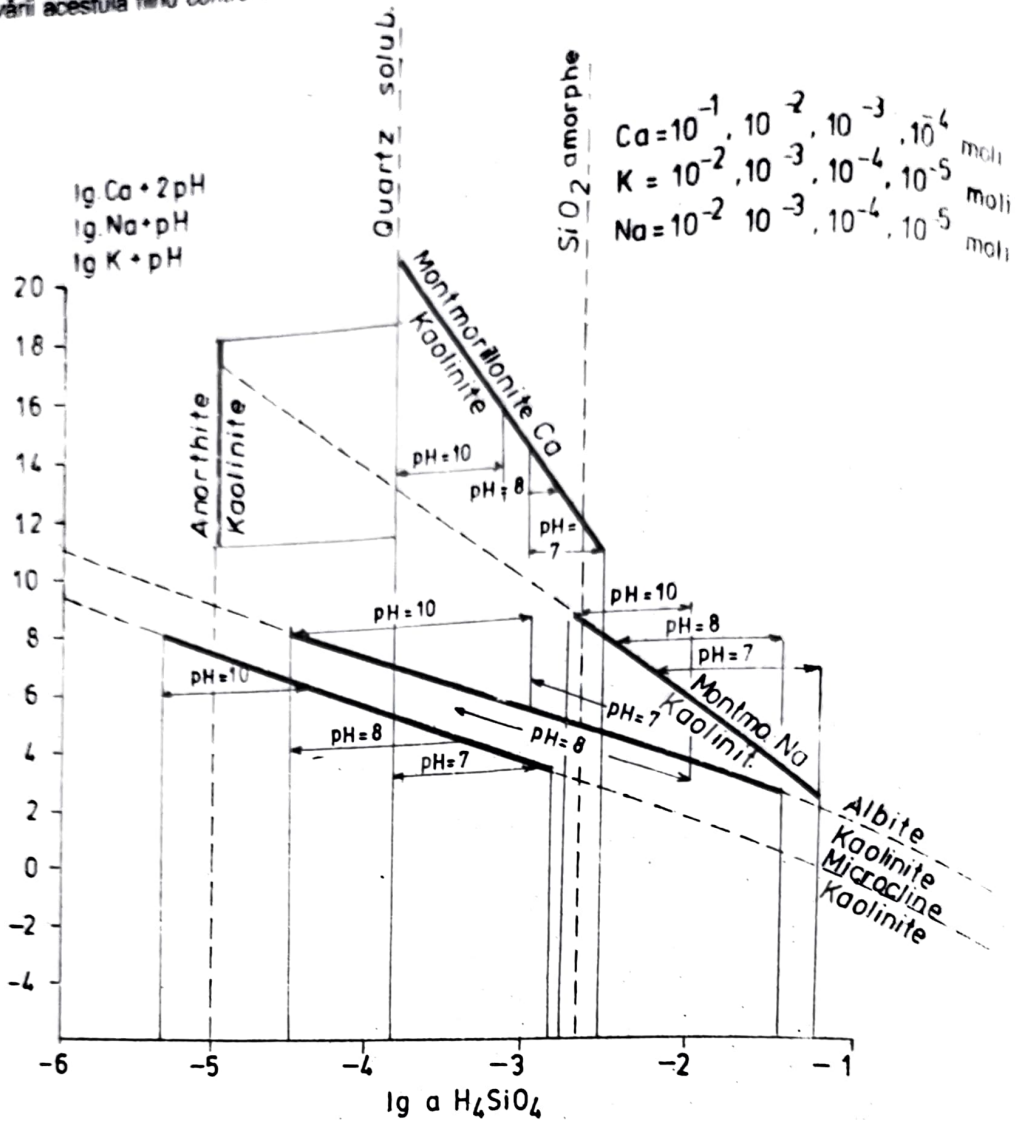


Fig.2 Drepte de echilibru în alterarea monosiallitică la valorile de saturație

Dacă urmărim datele proiectate în diagramele dreptelor de echilibru și a concentrațiilor de echilibru în silice, se remarcă atingerea valorilor de saturație pentru gibbsit, care se formează primul în toate cazurile. Formarea gibbsitului este limitată de valori mici de saturație și de eliberarea aluminiului în condițiile levigării complete a bazelor.

Caolinitul ia naștere atât prin precipitarea H_4SiO_4 din soluție cât și prin alterarea mineralelor secundare din grupele illitului, smectitelor, vermiculitului, cloritelor, uneori prin eliminarea completă a bazelor din cele primare. Pragul de saturație se atinge repede din cauza consumării ionilor de H^+ din soluție, pH-ul crește, activitatea ionilor de Al^{3+} diminuează și formarea caolinitului încetează.

Cantitățile de H_4SiO_4 eliberate continuu în procesele de hidroliză sînt fixate prioritar sub formă de montmoriloniți, a căror tip de mineral este definit de natura substituțiilor reticulare fapt dovedit practic prin studiile experimentale ale lui Fritz (1976), Matei (1986) etc.

Concluzii

- pentru aprecierea transferului de masă în procesele actuale de alterare a rocilor metamorfice din Valea Bistriței, au fost calculate constantele de echilibru a reacțiilor de hidroliză a mineralelor specifice faciesurilor și sisturilor verzi și almandin-amfibolice;
- cu ajutorul acestor constante s-au stabilit ecuațiile dreptelor de echilibru pentru cele trei căi de alterare mai importante: allitizarea, monosialitizarea, bisialitizarea;
- diagramele dreptelor de echilibru descriu dependența fiecărui proces și mineral de concentrația

speciilor apoase eliberate în hidroliză și stabilesc ordinea solubilității mineralelor primare ca fiind: anortit > albit > microclin.

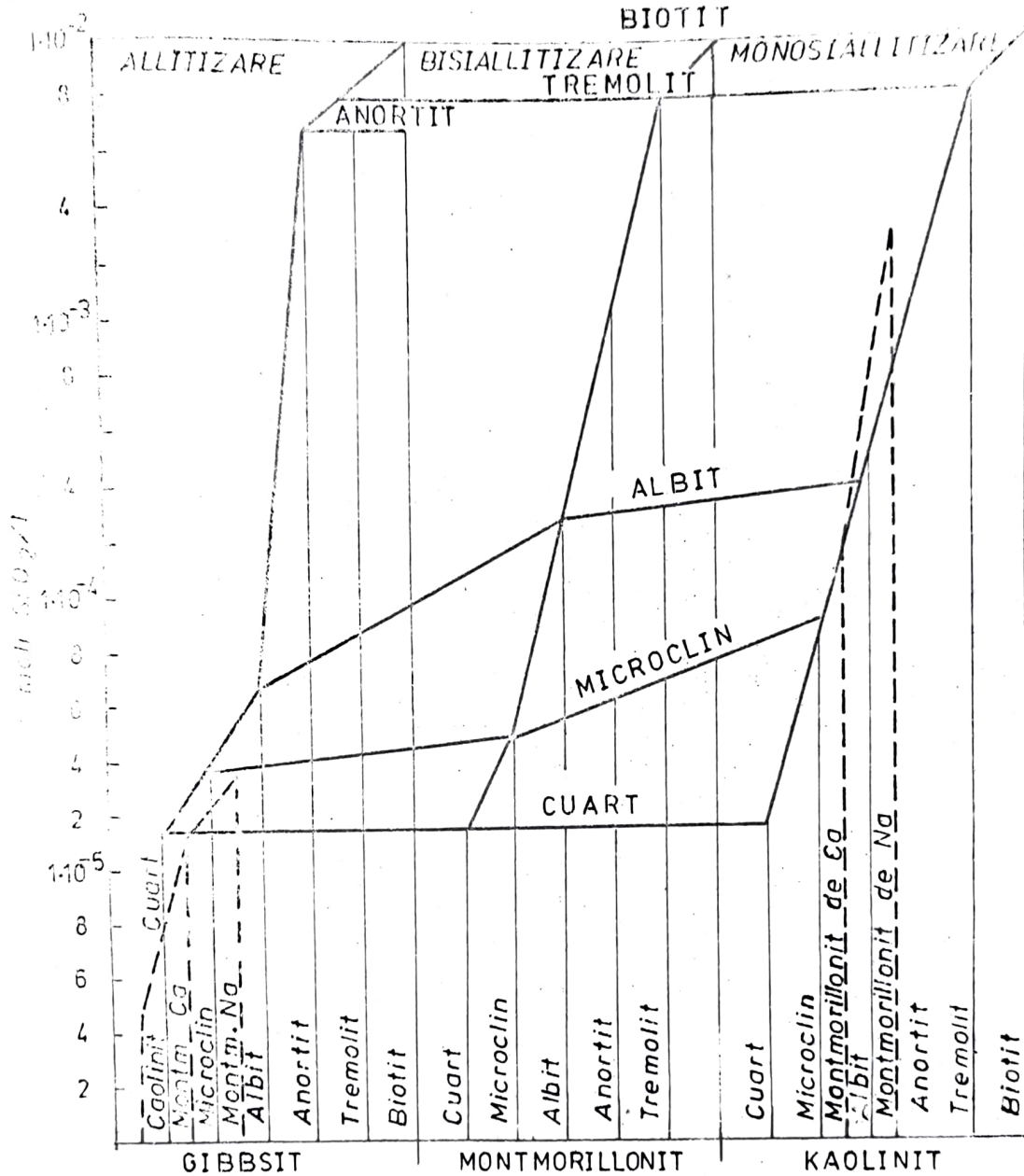


Fig.3 Valorile de saturație a SiO_2 eliberat în procesele de alterare a rocilor din Valea Bistriței

- datele referitoare la concentrațiile de saturație în H_4SiO_4 proiectate în diagrama nr.3, indică atingerea echilibrului între soluție și mineralele primare, mai întâi de către cuarț, urmat de microclin, albit, anortit (allitizare), prag peste care își încetinesc sau opresc dizolvarea;
- în privința anortitului (mono și bisialitizare), procesele decurg cu consum de silice din mediu, echilibrul în raport cu mineralul obținându-se în raport cu silicea eliberată de alte minerale;
- tremolitul se dizolvă în mediu puternic hidratat și își atinge cu greu concentrația de saturație, valorile rezultate din ecuația de conservare a maselor fiind de molarități supraunitare în siliciu, fapt ce nu se realizează în mediile naturale;
- același lucru este valabil și pentru biotit, în cazul în care hidroliza urmează căile de allitizare sau monosialitizare;
- mineralele de neoformație se formează tot la atingerea concentrațiilor de echilibru a fazelor minerale din componența lor. Din acest punct de vedere se formează întâi gibbsitul, apoi caolinitul iar după atingerea concentrațiilor de saturație formarea lor încetinește sau se oprește;
- montmorillonitul, cu toate varietățile sale definite prin natura și locul substituției reticulare se formează

masiv, utilizând toată silicea eliberată din structurile primare și care nu a precipitat sub formă de silice amorfă sau de caolină;

- la condițiile de alterare din Valea Bistriței, ordinea vulnerabilității mineralelor primare este: biotit > tremolit > anortit > albit > microclin > cuarț;

- trecerea mineralelor secundare (dreptele de echilibru sînt calculate pentru smectite), se face cu mare eliberare de siliciu, atît în formarea caolinitului cît mai ales a gibbsitului, concentrațiile de echilibru încadrîndu-se peste pragul de solubilitate a cuarțului. Silicea precipită sub formă de caolină sau silice amorfă la pH-uri sub 7 iar la pH-uri peste 8 este reutilizată în bisialitizare;

- în solurile formate pe aceste asociații de roci, mineralele argiloase sînt reprezentate în principal prin montmorillonit de K și de Mg (beidelit); montmorillonit de Ca și subordonat din montmorillonit de Na, caolină, minerale amorfe. Gibsitul este mai frecvent în zonele umede continuu (depozite de mal, aluviuni).

BIBLIOGRAFIE

- Garrels R. M., Makenzie F. T. (1971), *Evolution of Sedimentary Rocks*, W. Norton Comp. New-York
- Izole M. (1974), *Géochimie des altérations dans les nappes d'alluvions du piémont occidental nord-pyrénéen*, Sciences Géologiques-Mémoires
- Fritz B. (1975), *Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions*, Sc. Geol. Strasbourg
- Matei L. (1986), *Minerale și roci argiloase*, Univ. București, Fac. Geologie-Geografie
- Pion J.C. (1979), *Altération des massifs cristallins basiques en zone tropicale sèche. Etude de quelques toposéquences en Haute-Volta*, Sc. Geol., Mémoires, Strasbourg
- Tardy Y. (1969), *Géochimie des altérations. Etude des Arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique*, Sciences Géologiques, Mémoires, Strasbourg

Résumé

Ont été calculées les constantes d'équilibre des réactions d'altération chimique; les transferts de matière intervenant au cours de l'altération des roches; les concentrations de saturation de solutions par rapport à minéraux des facies des schistes vertes et almandin-amphibolique.

L'ordre de stabilité des minéraux primaires, en conditions de température, de pression de CO₂ et l'humidité de la vallée de Bistrița, ont été établis par calcul des concentrations d'équilibre de silice et cations basiques de solution avec les minéraux et correspond à celui dans lequel ces minéraux parviennent à l'équilibre: quartz, microcline, albit, anorthite. Pour les minéraux: anorthite (l'altération mono et bisialitique consomme la silice) et la biotite (l'altération alitique et monosialitique) les conditions de stabilité ne sont pas réalisées dans les conditions naturelles.

L'ordre de formation des minéraux secondaires, établi par les diagrammes des droites d'équilibre et de saturation en silice, est: gibbsite, kaolinite, montmorillonite. La saturation vis-à-vis de gibbsite et kaolinite est rapidement atteinte, leur formation cesse, et les réactions continuent vers le montmorillonite.

Stațiunea de Cercetări "Stejarul" Piatra Neamț