

Riassunto dissoluzione rocce (lettura articoli)

1) Computer simulation of granite-water interactions using EQ3NR/EQ6 [Falk and Savage]

Condizioni idrotermali: granite-water experiment a 80 °C

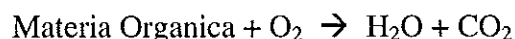
Le simulazioni sperimentali e tramite il computer hanno dimostrato che lo steady-state tra l'acqua e il granito è raggiunto dopo da dieci a cento giorni dopo l'inizio della reazione. Lo steady-state è raggiunto per la maggior parte degli elementi maggiori e in traccia (tabella 1). L'attività della silice in soluzione durante l'esperimento raggiunge quella della solubilità del quarzo dopo trenta giorni.

Tabella 1: Analytical data (mg/l) for the granite-water experiment at 80°C

| Time (hours) | 0.0 | 2.5 | 5.0 | 26.4 | 98.4 | 240.1 | 722.4 | 2882.4 | 4850.4 |
|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Vol left (ml) | 200.0 | 188.5 | 175.5 | 162.8 | 151.0 | 139.3 | 125.9 | 111.6 | 97.6 |
| pH 25 -80 °C | 7.3-7.2 | 7.7-7.5 | 7.8-7.6 | 7.9-7.6 | 7.8-7.6 | 8.3-7.8 | 8.0-7.7 | 8.5-8.0 | 8.2-7.8 |
| Na | 19.4 | 21.9 | 22.2 | 23.3 | 25.5 | 26.3 | 29.2 | 33.0 | 30.9 |
| K | 3.4 | 5.6 | 6.3 | 7.8 | 9.6 | 10.3 | 11.0 | 13.4 | 11.6 |
| Ca | 9.6 | 13.6 | 13.8 | 14.0 | 14.9 | 15.3 | 16.4 | 17.8 | 16.2 |
| Mg | 3.2 | 2.8 | 2.8 | 2.6 | 2.2 | 1.8 | 1.5 | 1.1 | 0.7 |
| Al | 0.1 | <0.1 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 0.5 | 0.4 |
| SiO ₂ | 0.2 | 6.0 | 8.6 | 17.8 | 31.7 | 38.9 | 48.8 | 63.7 | 64.8 |
| Cl | 31.7 | 33.8 | 33.2 | 32.8 | 33.8 | 32.4 | 34.3 | 33.1 | 37.0 |
| SO ₄ | 19.7 | 21.2 | 20.7 | 21.0 | 20.9 | 21.1 | 21.4 | 22.1 | 21.6 |
| HCO ₃ | 20.5 | 45.6 | 65.3 | 58.5 | 67.8 | 165.4 | 109.7 | 92.9 | 95.7 |
| B | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.08 | 0.11 | 0.05 |
| F | 0.8 | 2.34 | 2.49 | 2.78 | 3.02 | 3.04 | 3.29 | 3.57 | 5.14 |
| Br | 0.155 | 0.23 | 0.150 | 0.165 | 0.2 | 0.27 | 0.25 | 0.184 | 0.172 |
| Fe | 0.013 | 0.180 | <0.008 | 0.014 | <0.008 | <0.008 | <0.008 | 0.051 | <0.008 |
| Sr | 0.001 | 0.044 | 0.044 | 0.043 | 0.042 | 0.039 | 0.039 | 0.039 | 0.037 |
| Ba | 0.011 | 0.039 | 0.018 | 0.013 | 0.007 | 0.012 | 0.009 | 0.02 | 0.034 |
| Li | 0.01 | 0.05 | 0.06 | 0.08 | 0.1 | 0.11 | 0.13 | 0.15 | 0.13 |

2) Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales [FRITZ]

Si tratta della dissoluzione simulata di un granito. L'acqua di percolazione ha una composizione conosciuta (cationi e anioni). Il pH iniziale è fissato a 4.5, la P_{CO_2} è fissata a 0.00316 atm [$\log P_{CO_2} = -2.5$] e la neutralità elettrica è realizzata dalla concentrazione di Cl. La scelta del pH, della P_{CO_2} e delle condizioni REDOX iniziali simulano l'ossidazione della materia organica con l'ossigeno dell'atmosfera:



La conseguenza di questa mineralizzazione è che le P_{CO_2} misurate nel suolo e nelle falde sono da 10 a 100 volte superiore a quelle misurate nell'atmosfera ($P_{CO_2} = 10^{-3.5}$). Le condizioni REDOX più correnti nelle falde sono tali che le P_{CO_2} in equilibrio con le soluzioni sono molto inferiori a quelle dell'atmosfera ($PO_2 = 10^{-4.5}$ per $Eh = 300mV$ con pH 4.5, mentre $PO_2 = 0.21$ nell'atmosfera).

I parametri che influenzano la dissoluzione sono la temperatura, le condizioni REDOX e la Pressione parziale del CO_2 (se P_{CO_2} aumenta, l'alterazione della roccia aumenta).

3) Etude experimentale de l'interaction entre des solutions naturelles et des roches poreuses: contrôle géochimique et pétrophysique [Kosaka]

4) Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments [Colberg/Drever]:

Le prove sono state fatte su un medesimo suolo sul terreno e in laboratorio. Per le prove in laboratorio hanno preso una frazione granulometrica da 75 a 150 μ m.

Risultati: In laboratorio, dopo 5-30 giorni le concentrazioni si sono stabilizzate. La velocità d'alterazione per alcuni minerali (plagioclasio, feldspato potassico, clorite, muscovite, biotite, orneblenda) è stata calcolata.

Sul terreno, lo steady state è raggiunto dopo 2-3 mesi.

Confronto tra i dati di laboratorio e quelli ottenuti sul terreno: la velocità di dissoluzione è di 200 a 500 volte più elevata in laboratorio (tabella 3 e 4). La differenza può essere spiegata da:

- * il contatto imperfetto tra il suolo e la soluzione di percolazione
- * la formazione di microambienti, vicini al minerale, il cui pH è più elevato rispetto a quello della soluzione
- * l'inibizione dovuta alla presenza di concentrazioni elevate di Al vicino alla superficie dei minerali.

Per le prove di laboratorio si sono presi in considerazione:

- * la superficie attiva dei grani (la velocità di dissoluzione è espressa in $\mu\text{mol mineral/m}^2\text{s}$).
- * la temperatura: la differenza di temperatura tra gli esperimenti in laboratorio e sul terreno cambia la velocità di dissoluzione di un fattore 5.
- * grain size effect: Speyer (1985/1987) ha misurato la velocità di dissoluzione per delle grandezze di grani diverse. L'effetto della grandezza di grani potrebbe spiegare un fattore 25 e non uno di 200-400. Secondo Speyer, i siti di reazione specifici non aumentano indefinitamente quando la grandezza di grani diminuisce.

Tabella 3: comparison of laboratory and field dissolution rates for individual minerals and for total silica flux

| | pH 4 | | | pH 4.5 | | |
|-------------|---|-------|------------------|---|-------|------------------|
| | Dissolution rate ($\mu\text{mol mineral/m}^2\text{s}$) | | ratio | Dissolution rate ($\mu\text{mol mineral/m}^2\text{s}$) | | ratio |
| Mineral | laboratory | field | laboratory/field | laboratory | field | laboratory/field |
| plagioclase | 23.8 | 0.146 | 163 | 13.6 | 0.052 | 260 |
| K-feldspar | 20.8 | 0.146 | 142 | 16.7 | 0.052 | 321 |
| Muscovite | 7.8 | 0.058 | 134 | 6.3 | 0.021 | 300 |
| Biotite | | 0.026 | | 3.8 | 0.009 | 422 |
| Chlorite | 6.7 | 0.029 | 231 | 3.3 | 0.01 | 330 |
| Hornblende | 1.8 | 0.009 | 200 | 1.4 | 0.003 | 467 |

Tabella 4: Solute release rates from laboratory fluidized bed reactors

| Solute release rate ($\mu\text{mol/m}^2\text{s}$) | | | | | | |
|---|------|------|------|-------|-------|-------|
| | Si | Al | Na | K | Mg | Ca |
| <i>Light-mineral fraction (specific gravity ≤ 2.8):</i> | | | | | | |
| pH 4 | 0.5 | 1.75 | 0.07 | 0.075 | 0.025 | 0.175 |
| pH 4.5 | 0.24 | 0.6 | 0.04 | 0.06 | 0.014 | 0.045 |
| <i>Heavy-mineral fraction (specific gravity ≥ 2.8):</i> | | | | | | |
| pH 4 | 1.5 | 0.7 | 0.04 | 0.2 | 0.6 | 0.13 |
| pH 4.5 | 0.6 | 0.35 | 0.03 | 0.02 | 0.3 | 0.4 |

5) Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the Southern Swiss [Drever, Zobrist]

La quota altimetrica della campionatura varia tra 220 e 2400 m.s.m. Il pH delle acque campionate diminuisce sistematicamente da 7.5 circa per le quote basse a 5.0 per quelle più elevate.

La velocità d'alterazione diminuisce con l'aumento dell'altitudine considerato che le acque sono meno mineralizzate ad alta quota: 500 [meq/m²a] a 300 m.s.m e 20 [meq/m²a] a 2400 m.s.m. Un fattore 3 può essere spiegato dalla temperatura. Il parametro più importante è lo spessore del suolo. La superficie del minerale esposta all'alterazione è più grande nel caso di un suolo spesso (bassa quota). Il tempo di permanenza è più elevato in un suolo spesso (alta quota).

6) Low Temperature chemical reactions in granitic and mafic aquifers: a laboratory study [K. Moulton]

Batch method: la roccia totale (granito) è macinata per ottenere una granulometria da 124 a 250 µm.

Column method: Si tratta di una circolazione in roccia. La roccia totale è macinata per ottenere una granulometria di 1.18-2 mm.

Tabella 5: Granite whole rock batch experiment data. Anions Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻ were below analytical detection limits. weight (g): 20.00099

| hours | 0 | 0.2 | 0.63 | 1.17 | 2 | 5 | 9.77 | 20 | 50.0 | 94.7 | 142. | 199.3 | 500 | 1005 | 2013 | 5168 |
|------------------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|
| T °C | 16.5 | 17.6 | 17.8 | 18.1 | 18.5 | 18.6 | 17.7 | 18.4 | 20.1 | 20.8 | 18.5 | 22.1 | 23.5 | 17.3 | 19.5 | 22.7 |
| Cond | 1.94 | 3.78 | 4.73 | 5.51 | 6.98 | 10.4 | 12.8 | 14.4 | 21.6 | 26.0 | 28.8 | 32.28 | 52.8 | 61.77 | 69.8 | 77.1 |
| pH | 6.24 | 6.45 | 6.34 | 6.4 | 6.55 | 7.08 | 7.55 | 7.79 | 8.3 | 8.52 | 8.59 | 8.35 | 7.64 | 7.67 | 7.7 | 7.64 |
| Alk meq/l | | 0.04 | | 0.05 | | 0.078 | | 0.12 | | 0.18 | | 0.237 | | 0.553 | | 0.73 |
| Na mg/l | 0 | 0.23 | 0.24 | 0.23 | 0.19 | 0.19 | 0.33 | 0.31 | 0.30 | 0.32 | 0.36 | 0.38 | 0.48 | 0.44 | 0.42 | 0.60 |
| K | 0 | 0.24 | 0.31 | 0.35 | 0.36 | 0.36 | 0.53 | 0.57 | 0.56 | 0.63 | 0.68 | 0.77 | 1.04 | 0.77 | 0.76 | 1.09 |
| Mg | 0 | 0.03 | 0.04 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.11 | 0.09 | 0.13 | 0.14 | 0.14 | 0.15 | 0.21 | 0.36 | 0.36 | 0.37 |
| Ca | 0 | 0.22 | 0.3 | 0.41 | 0.55 | 0.89 | 1.55 | 1.74 | 2.65 | 3.45 | 4.15 | 4.77 | 8.39 | 9.56 | 10.6 | 11.9 |
| SiO ₂ | 0 | | 0.25 | | 0.17 | | 0.25 | | 0.77 | | 1.11 | | 1.79 | | 2.74 | 3.76 |

Tabella 6: Granite whole rock column experiment data. Anions Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ were below analytical detection limits. Weight (g) 303.0

| hours | 0.5 | 1.5 | 2.5 | 5 | 10 | 20 | 50 | 73.5 | 121 | 176 | 480 | 1012 | 2000 |
|------------------|-------|-------|------|------|------|------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| T °C | 24.5 | 25 | 25.5 | 26.5 | 25 | 24 | 25 | 25 | 23 | 26 | 25.5 | 25 | 25 |
| Cond | 14.19 | 27.19 | 37.8 | 57.0 | 75.7 | 83.2 | 123.66 | 137.48 | 148.69 | 169.49 | 186.5 | 180.2 | 131 |
| pH | 6.8 | 7.13 | 7.45 | 7.88 | 7.98 | 7.94 | 7.94 | 7.96 | 7.95 | 8.00 | 7.98 | 7.94 | 8.14 |
| Alk meq/l | 0.01 | 0.078 | 0.12 | 0.27 | 0.43 | 0.58 | 0.8 | 0.916 | 0.99 | 1.064 | 1.124 | 1.184 | 1.184 |
| Na mg/l | 1.05 | 1.57 | 1.73 | 1.64 | 2.05 | 1.99 | 1.93 | 2.19 | 2.09 | 2.09 | 2.4 | 2.44 | 2.53 |
| K | 0.54 | 1.15 | 1.41 | 1.61 | 2.02 | 1.82 | 2.1 | 2.3 | 2.22 | 2.29 | 2.6 | 2.69 | 3.03 |
| Mg | 0.06 | 0.13 | 0.22 | 0.35 | 0.51 | 0.73 | 0.77 | 1.02 | 1.04 | 1.03 | 1.09 | 1.05 | 0.97 |
| Ca | 0.3 | 0.95 | 1.83 | 3.31 | 5.76 | 6.5 | 10.03 | 12.26 | 13.66 | 14.00 | 16.16 | 16.25 | 17.26 |
| SiO ₂ | 0.26 | | 0.86 | | 1.71 | | 2.57 | | 3.42 | | 5.39 | | 7.13 |

7) Conclusione:

Le prove sperimentali in laboratorio non possono simulare la circolazione reale nella roccia (riassunti 3 e 4). Il confronto tra esperimenti in laboratorio e sul terreno mostra una differenza notevole (riassunto 4): fattore di differenza per la velocità di alterazione varia da 200 a 500. Un altro punto importante è la stabilizzazione delle concentrazioni durante le prove in laboratorio (riassunti 1, 3 e 4), questa è raggiunta dopo un certo periodo mentre sul terreno si pensa che non dovrebbe avvenire. Dalle considerazioni esposte si conclude che le prove in laboratorio sono poco paragonabili alla realtà. Di conseguenza sono poco chiarificatrici per lo studio della relazione tra il tempo di permanenza dell'acqua nella roccia e la mineralizzazione della stessa.

8) Bibliografia:

- ◆ Colberg G & Drever J (1993): Mineral dissolution rates in plot-scale field and laboratory experiments. *Chemical Geology*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam. 105 51-69
- ◆ Drever J & Zobrist J (1992): Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the Southern Swiss. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Pergamon Press Ltd, USA. 56, 3209-3216.
- ◆ Falk W E & Savage D (1988): Computer simulation of granite-water interactions using EQ3NR/EQ6. British Geological Survey. NERC, Nottingham.
- ◆ Fritz B (1975): Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Mémoire. ULP, institut de géologie, Strasbourg.
- ◆ Kosaka N (1995): Etude expérimentale de l'interaction entre des solutions naturelles et des roches poreuses: contrôle géochimique et pétrophysique. Thèse. Université de Strasbourg, institut de géologie.
- ◆ Moulton K (1993): Low Temperature chemical reactions in granitic and mafic aquifers: a laboratory study. Thesis. University of Rhode Island.