

PRIMI RISULTATI DELLE ESPERIENZE SULL'INTERAZIONE ACQUA-VETRO TRACHITICO A 200° C

DAMIANO STANZIONE, ENRICO FRANCO, MAURIZIO DE' GENNARO
Istituto di Mineralogia dell'Università, via Mezzocannone 8, 80134 Napoli

RIASSUNTO. — Vengono riportati i primi risultati di esperienze condotte sull'interazione acqua-vetro trachitico realizzate al fine di meglio conoscere i processi geochimici naturali che hanno portato alla neoformazione dei minerali zeolitici presenti in estesi giacimenti di rocce piroclastiche della Campania.

Le esperienze di laboratorio, in un sistema chiuso, alla temperatura di 200° C, ed alla pressione di vapore autigena, hanno messo in evidenza l'importanza del ruolo svolto dalla natura del materiale di partenza nei processi di interazione in cui la soluzione di contatto è acqua deionizzata. Per rapporti liquido/solido anche molto diversi, l'idrolisi del vetro porta, in tempi ristretti ad un rapido incremento degli ioni alcalini in soluzione con conseguente aumento del pH; tale fenomeno crea le condizioni favorevoli alla cristallizzazione della phillipsite.

Utilizzando acqua di mare come soluzione di contatto, nelle condizioni indicate, si riscontra una brusca diminuzione dei contenuti di Mg in soluzione cui si accompagna un abbassamento del pH ed un limitato incremento del contenuto di Na, K e Ca in soluzione. In tali condizioni si ha la neoformazione di un fillosilicato di tipo smectitico.

ABSTRACT. — The preliminary results of a study on the interaction between deionized or sea waters and trachytic glass are reported. These researches aim to a better knowledge of the natural geochemical processes leading to the *neo*-formation of zeolitic minerals, present in large deposits of Campanian pyroclastic rocks.

The laboratory experiments in a closed system at 200° C and autogenous pressure emphasized the primary role of the starting material in the interaction process with deionized water. The hydrolysis of the glass in a wide range of liquid to solid ratios leads to a rapid increase of alkaline ions in solutions with consequent increase of pH; such phenomenon determines favourable conditions to the phillipsite crystallization. When using sea water as contact solution, in the same experimental conditions, a sharp decrease of magnesium in solution is recorded, together with a pH decrease, a limited increase of sodium, potassium and calcium and the *neo*-formation of a smectite, a layer silicate.

Premessa

La presenza in Campania di estesi giacimenti di tufi, derivanti dalla trasformazione di prodotti vulcanici a composizione trachitica, nei quali i minerali di neoformazione sono principalmente phillipsite e cabasite (SCHERILLO, 1955; FRANCO, 1974; DE' GENNARO e FRANCO, 1976; SERSALE, 1978; DE' GENNARO et al., 1983), ha indotto ad una verifica sperimentale delle ipotesi più volte avanzate sulla genesi di questi minerali (FRANCO, 1974; DE' GENNARO et al., 1980; DE' GENNARO et al., 1982). D'altronde la complessa problematica dei fenomeni di interazione acqua-roccia in natura sembra principalmente legata ai seguenti fattori: temperatura, composizione chimica e struttura del materiale di partenza, composizione chimica e pH della soluzione ed infine il realizzarsi, durante l'alterazione, di un sistema aperto o chiuso. Non si hanno ancora dati sufficientemente chiari circa l'evoluzione dei sistemi e il fattore che di volta in volta diventa determinante ai fini della minerogenesi.

Per conoscere le cause che regolano la composizione chimica dei fluidi e le associazioni dei minerali di neoformazione, nel corso degli ultimi anni sono state condotte numerose ricerche che hanno utilizzato in prevalenza soluzioni monosaline, o a composizione variabile, e in molti casi acqua di mare poste a reagire, a temperature comprese tra i 50° ed i 300° C, con rocce e vetri di tipo riolitico o basaltico (POTTER e DICKSON, 1980; SEYFRIED e BISCHOFF, 1979, 1981),

peridotitico (SEYFRIED e DIBBLE, 1980; JANECKY e SEYFRIED, 1980), andesitico (GUILLEMITE et al., 1980) e granodioritico (CHARLES, 1980; BLATZ e HOLLEY, 1980).

Nel presente lavoro vengono illustrati i primi risultati di una ricerca condotta sui fenomeni di interazione impiegando un vetro trachitico e come soluzione di contatto acqua deionizzata e/o acqua marina.

Procedimento

Reagenti

Il vetro vulcanico impiegato proviene dal vulcano di Astroni e presenta la composizione chimica riportata in tabella 1. Il campione è stato accuratamente selezionato in modo da avere il vetro più fresco possibile e con contenuti di fasi cristalline non rilevabili all'analisi diffrattometrica. Le pomice utilizzate sono state ridotte in polvere passante al setaccio da 200 meshes; un grammo

TABELLA 1

Analisi chimica delle pomice di Astroni

SiO ₂	56.51	MgO	1.88
Al ₂ O ₃	17.98	CaO	4.37
TiO ₂	0.60	K ₂ O	7.23
Fe ₂ O ₃	1.83	Na ₂ O	4.03
FeO	2.82	H ₂ O [*]	2.52
MnO	0.10		99.87

* perdita alla calcinazione.

di polvere è stato messo a contatto con 70 grammi di acqua in un contenitore di bronzo, rivestito in teflon, posto in stufa termostata munita di portacampioni ruotanti. Per una sola prova si è utilizzato un rapporto liquido/solido eguale ad 1 in contenitore, come quelli descritti, senza agitazione.

La temperatura impiegata per tutte le prove è stata di 200° C con tempi di trattamento compresi tra 24 e 1200 ore e pressione autogena.

Sulle soluzioni di contatto sono stati determinati: pH (Orion 901), Na, K, Ca e Mg in spettrofotometria di A.A. (Perkin Elmer

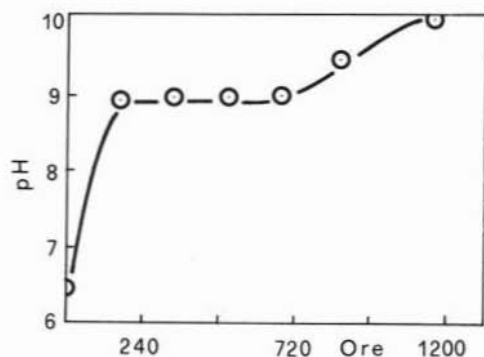


Fig. 1 a. — Esperienze con acqua deionizzata. Variazione del pH nelle soluzioni di contatto in funzione del tempo.

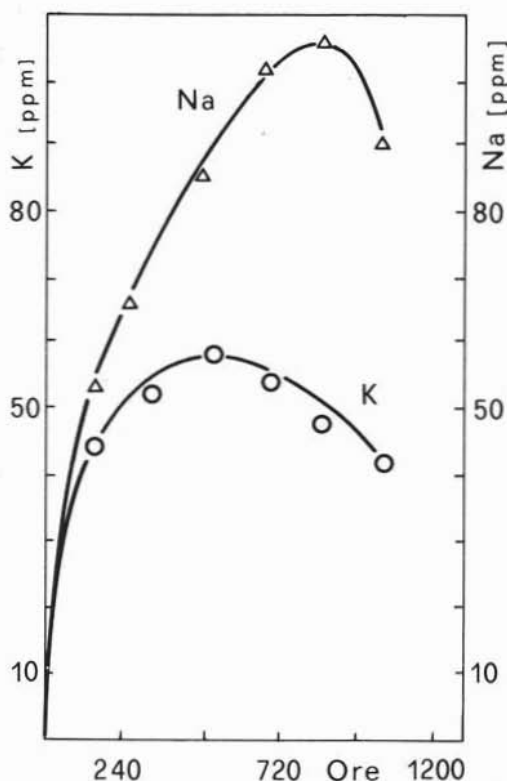


Fig. 1 b. — Variazione del contenuto degli ioni alcalini in funzione del tempo e della cristallizzazione di zeoliti di neoformazione.

mod. 370; errore analitico < 6 %) e SiO₂ in colorimetria come complesso giallo molibdenico.

Le analisi ai RX sono state eseguite con

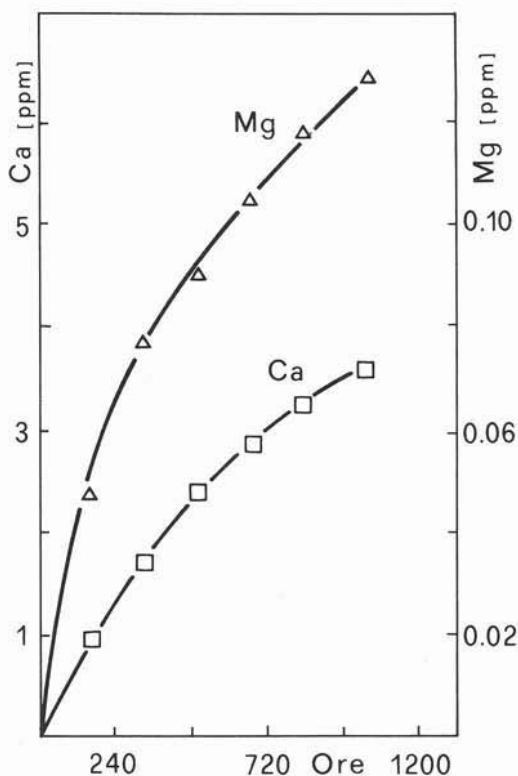


Fig. 1c. — Calcio e magnesio in soluzione in funzione del tempo.

diffrattometro Philips PW 1730 radiazione $\text{CuK}\alpha$, su tutte le polveri residue e, in casi particolari, sulle frazioni minori di 2μ sia tal quale che dopo glicolazione e su aggregati orientati.

Risultati

In figura 1 vengono riportate le variazioni dei parametri principali degli eluati, ottenuti per interazione tra vetro ed acqua distillata, in funzione del tempo. I diagrammi riportati evidenziano un aumento del pH (fig. 1a) da 6,5 a 9 già dopo le prime 168 ore; questo valore resta pressochè immutato fino a 840 ore dopo di che si registra un ulteriore aumento a 10. Gli ioni alcalini (fig. 1b) sono ceduti dalla roccia molto rapidamente fino a raggiungere un massimo, a 480 ore per il K ed a 840 ore per il Na, oltre il quale si registra una brusca diminuzione dei contenuti di tali ioni in soluzione. Il Ca ed il Mg (fig. 1c), al contrario, aumentano gradual-

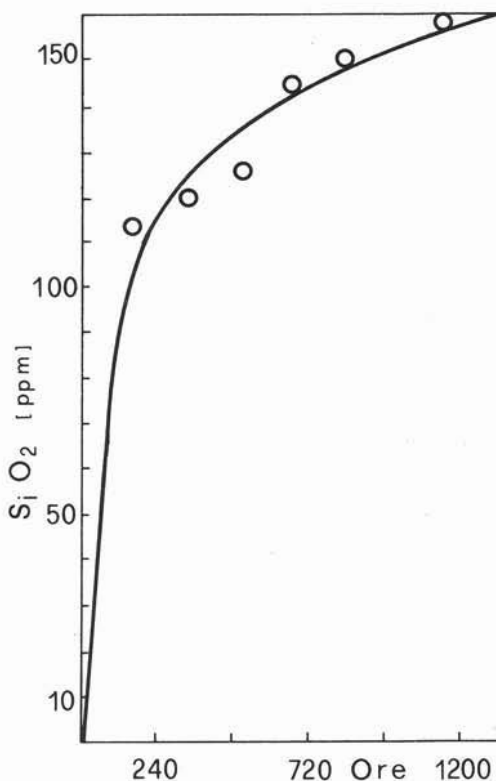


Fig. 1d. — SiO_2 in soluzione in funzione del tempo.

mente e costantemente nel tempo senza che si registrino diminuzioni per trattamenti prolungati; ciò nonostante le concentrazioni di questi due ioni restano sempre di gran lunga inferiori a quelle di Na e K in accordo con la composizione chimica della roccia impiegata. La concentrazione della silice e dell'alumina (figg. 1d e 1e) aumenta rapidamente nelle prime 336 ore e più gradualmente col progredire del trattamento.

L'andamento del pH per le prove con acqua marina (fig. 2a) è risultato completamente diverso da quello descritto in precedenza, infatti, dopo 168 ore si passa da 7,3 a circa 5,5, valore questo, che resta invariato fino al termine della prova. Le variazioni più significative sono state registrate per il Mg (fig. 2b), i cui tenori negli eluati passano da 1245 ppm a 300 ppm; a questa variazione fa riscontro un aumento del K e della SiO_2 in soluzione (figg. 2c e 2d). Al contrario il Na non subisce sensibili variazioni ed il Ca resta più o meno costante

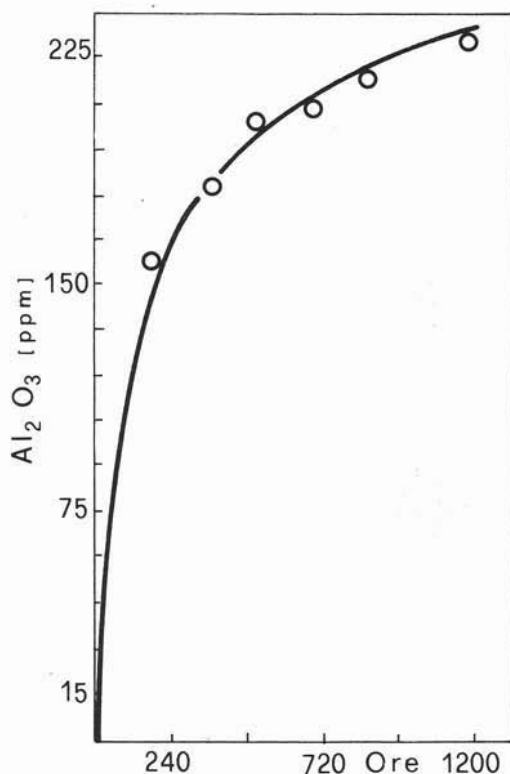


Fig. 1 e. — Al_2O_3 in soluzione in funzione del tempo.

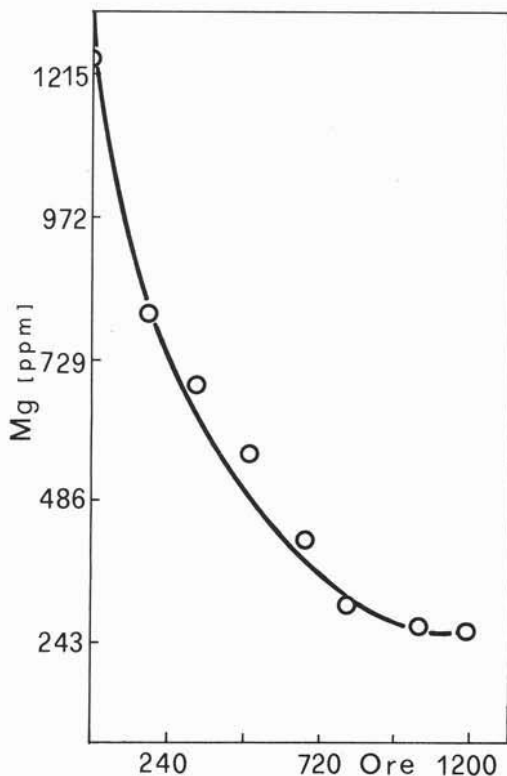


Fig. 2 b. — Diminuzione del magnesio in soluzione in funzione del tempo e della neoformazione di Mg-smectite.

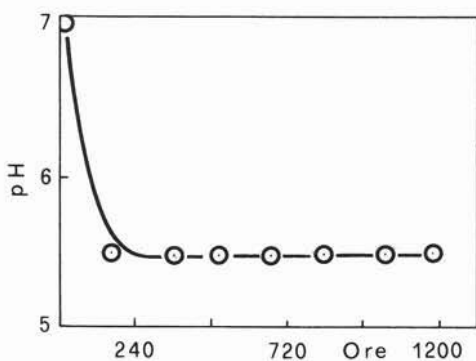


Fig. 2 a. — Esperienze con acqua marina. Variazione del pH in funzione del tempo.

con andamento generale verso una lieve diminuzione almeno nelle fasi iniziali (prime 168 ore).

I prodotti di neoformazione

Tutte le prove eseguite impiegando acqua deionizzata hanno dato come minerale di neo-

formazione la phillipsite. Questa zeolite inizia a cristallizzare già dopo 168 ore di reazione e aumenta con il progredire della interazione. Il grado di cristallinità è relativamente alto già dalle prime fasi della neoformazione. L'inizio della cristallizzazione di phillipsite corrisponde con la variazione della pendenza della curva di figura 1 b ed è favorito dall'innalzamento del pH (~ 9) che si determina in seguito alla lisciviazione del vetro vulcanico.

Le analisi diffrattometriche delle polveri trattate per 360 ore con acqua di mare hanno mostrato le interferenze caratteristiche di una smectite in quantità crescente con il prolungarsi del trattamento. Contemporaneamente alla cristallizzazione di tale fillosilicato la soluzione di contatto si impoverisce di Mg arricchendosi in K e relativamente in Na. Il pH decresce sensibilmente raggiungendo valori di 5,5.

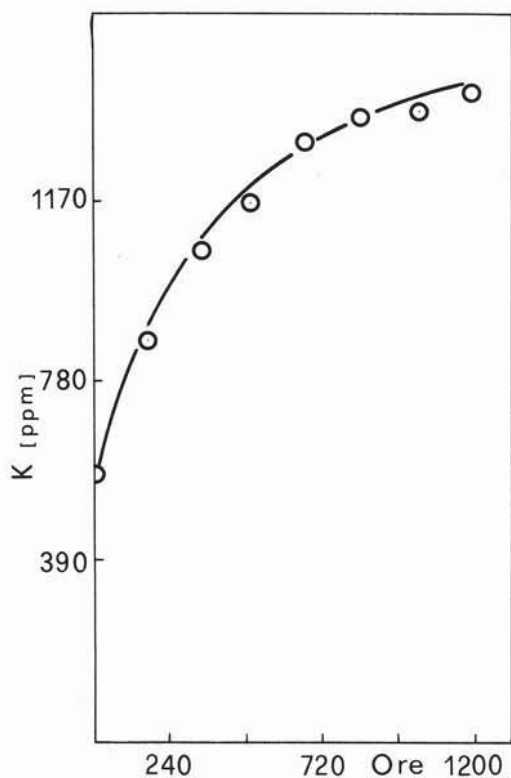


Fig. 2c. — Aumento del potassio in soluzione in funzione del tempo.

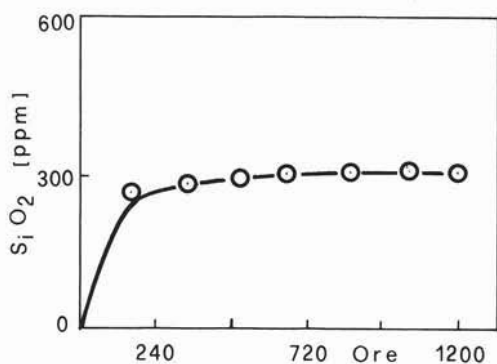


Fig. 2d. — SiO₂ in soluzione in funzione del tempo.

Discussione

Le prove sperimentali di interazione tra acqua deionizzata e vetro trachitico hanno portato alla formazione di eluati a pH alcalino e contemporanea cristallizzazione di zeoliti. D'altronde questi minerali in natura

sono caratteristici di ambienti sia idrotermali che diagenetici, in condizioni di basso drenaggio, come prodotti dell'alterazione del vetro vulcanico (SEKI et al., 1969; SHEPPARD e GUDE, 1969; COOMBS, 1971; BOLES, 1977).

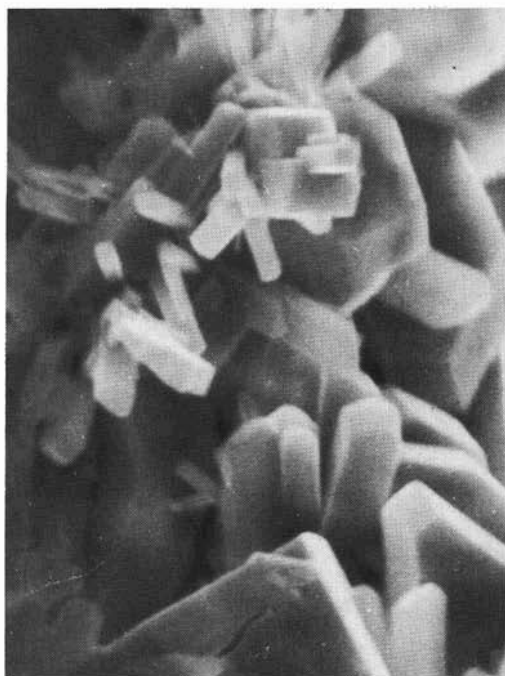
Nelle condizioni sperimentali usate, assimilabili ad un sistema chiuso, la zeolite che cristallizza è la phillipsite e ciò in accordo con la natura del materiale di partenza. Questa zeolite è, infatti, il minerale di neoformazione tipico dei tufi connessi all'attività vulcanica flegrea (tufo giallo napoletano); tali tufi a volte sono monozeolitici, a sola phillipsite, più di frequente a phillipsite e cabasite in quantità subordinata (COLELLA et al., 1982; DE' GENNARO et al., 1982; DE' GENNARO et al., 1983).

Il processo minerogenetico osservato è da mettere in relazione con la idrolisi del vetro vulcanico, con conseguente aumento del pH della soluzione, e passaggio in soluzione di silice ed allumina; col progredire della reazione, passando forse attraverso uno stadio di gel silico-alluminoso, si ottiene la cristallizzazione della phillipsite. L'inizio della cristallizzazione della phillipsite coincide con l'attenuazione della curva caratteristica dello andamento della lisciviazione degli elementi che entrano nella struttura del minerale stesso (fig. 1b). Ciò è in accordo anche con quanto osservato da HOLLER e WIRSCHING (1978) per interazione in sistemi chiusi.

Il trattamento della stessa roccia con acqua marina ha determinato un diverso meccanismo di scambio chimico e la formazione di filosilicati. Nei processi di interazione acqua di mare-roccia, come dimostrato ampiamente da BISCHOFF e DICKSON (1975), SEYFRIED e BISCHOFF (1977), SEYFRIED e MOTTI (1977), SEYFRIED e BISCHOFF (1979), si ha una riduzione del magnesio in soluzione cui corrisponde un incremento degli ioni H⁺ ed un conseguente spostamento del pH verso l'acidità. SEYFRIED e BISCHOFF (1979), per un rapporto acqua di mare-vetro basaltico pari a 10 riscontrano un impoverimento del Mg nella soluzione bilanciato da Ca, K e Na. Tale fenomeno è connesso alla formazione di un minerale di alterazione di tipo smectitico al quale si associano anidrite e wairakite. Gli stessi Autori, per rapporti più elevati (≥ 50), ottengono solo



a)



b)

Fig. 3. — a) Microfotografia elettronica di un prodotto litoide ottenuto artificialmente (x 5500).
b) Microfotografia elettronica del tufo giallo napoletano phillipsitico (x 7000).

dotto litoide ottenuto artificialmente (x 5500).
letano phillipsitico (x 7000).

fasi di alterazione ricche in Mg di tipo smectitico. Risultati confrontabili con questi ultimi sono stati ottenuti nel corso di questa ricerca impiegando vetro a composizione trachitica.

In conclusione le esperienze sull'interazione tra vetri vulcanici e soluzioni acquose confermano la facile alterabilità dei vetri naturali in minerali sia di tipo zeolitico che argilloso. La temperatura favorisce il processo di idrolisi del vetro vulcanico e la conseguente formazione di minerali epigenetici la cui natura dipende dalla composizione del liquido iniziale e del vetro. Il rapporto liquido/solido, quando la soluzione iniziale è acqua deionizzata, è relativamente poco influente sul tipo di minerali di neoformazione, infatti la phillipsite è stata ottenuta sia per rapporto pari a 70 che ad 1, avendosi in quest'ultimo caso la totale litificazione del prodotto, mentre è determinante quando la soluzione ha una composizione simile all'acqua di mare.

Conclusioni

Gli esperimenti con acqua distillata in un

sistema chiuso hanno dimostrato che gli elementi alcalini ceduti dal vetro alla soluzione sono determinanti per la formazione della phillipsite senza che vi sia apporto di tali elementi dall'esterno. Tale processo di neoformazione è valido per un ampio campo di rapporti liquido/solido, d'altronde il processo di lisciviazione degli ioni alcalini, molto rapido nelle prime fasi di interazione, determina le variazioni di pH occorrenti perchè l'alluminio possa mantenere la coordinazione tetraedrica caratteristica dell'impalcatura tridimensionale della phillipsite. Al contrario per soluzioni di contatto ad alta salinità (acqua di mare) l'abbassamento del pH, connesso alla sottrazione degli ioni Mg in soluzione (SEYFRIED e BISCHOFF, 1979), favorisce la formazione di silicati nei quali l'alluminio può assumere anche coordinazione ottaedrica.

Da questa prima serie di indagini sembra verosimile che la trasformazione dei vetri vulcanici in zeoliti e la conseguente litificazione avvenga per la sola lisciviazione del vetro ad opera dei fluidi interstiziali in un sistema praticamente chiuso, a temperatura

non molto elevata e in tempi relativamente brevi.

Le microfotografie elettroniche dei campioni litificati ottenuti artificialmente (fig. 3), confrontate con quelle di un tufo naturale,

evidenziano l'analogia di struttura dei due materiali e la natura zeolitica del cemento.

Lavoro eseguito con il contributo C.N.R., Progetto Finalizzato Energetica, Sottoprogetto Energia Geotermica.

BIBLIOGRAFIA

- BISCHOFF J.L. e DICKSON F.W. (1975) - *Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: implication for origin of seafloor heavy metal deposits and regulation of seawater chemistry*. Earth Planet. Sci. Lett., 25, 385-397.
- BLATZ L.A. e HOLLEY C.E. Jr. (1980) - *The interaction of water and biotite-granodiorite rock at 198°C, 235°C and 275°C*. Proc. of 3rd Int. Symp. on Water-Rock Interaction, Edmonton, Canada, 159-160.
- BOLES J.R. (1977) - *Zeolites in low grade metamorphic grades*, in «Mineralogy and geology of natural zeolites, MSA Short Cours Notes», 4, 103-135.
- CHARLES R.W. (1980) - *Rock alteration in an experimentally imposed temperature gradient*. Proc. of 3rd Int. Symp. on Water-Rock Interaction, Edmonton, Canada, 166-167.
- COLELLA C., DE' GENNARO M., FRANCO E. e AIELLO R. (1982) - *Estimation of zeolite content in Neapolitan yellow tuff. I. Phillipsite in nearly monozeolitic deposits*. Rend. SIMP, in stampa.
- COOMBS D.S. (1971) - *Present status of the zeolites facies*. In «Molecular Sieve - I. Advances in Chemistry Series», 101, 317-327.
- DE' GENNARO M., COLELLA C., FRANCO E. e AIELLO R. (1983) - *Italian Zeolites. I. Mineralogical and technical features of Neapolitan yellow tuff*. Industrial Minerals, 186, 47-53.
- DE' GENNARO M. e FRANCO E. (1976) - *La K-Cabasite di alcuni tufi del Vesuvio*. Acc. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sc. Fis. Mat. e Nat., 60, 490-497.
- DE' GENNARO M., FRANCO E., LANGELLA A., MIRRA P. e MORRA V. (1982) - *Le phillipsiti dei tufi gialli del napoletano*. Period. Mineral., 51, in stampa.
- DE' GENNARO M., FRANCO E., PARACUOLLO G. e PASSARELLI A. (1980) - *I tufi del Vesuvio con Cabasite potassica*. Period. Mineral., 49, 223-240.
- FRANCO E. (1974) - *La zeolitizzazione naturale*. In «Zeoliti e zeolitizzazione». Atti convegni Lincei, 33-60.
- GUILLEMITE R.N., LIU J.R. e DICKSON F.W. (1980) - *The effect of glassy versus crystalline starting materials on andesite-water interaction*. Proc. of 3rd Int. Symp. on Water-Rock Interaction, Edmonton, Canada, 168-169.
- HOLLER H. e WIRSCHING U. (1978) - *Experiments on the formation of zeolites by hydrothermal alteration of volcanic glasses*. In «Natural Zeolites, Occurrence properties, Uses». Eds. L.B. Sand and F.A. Mumpton, Pergamon Press, Oxford, 329-336.
- JANECKY D.R. e SEYFRIED W.E. Jr. (1980) - *Experimental peridotite-seawater interaction at 200°C and 300°C: chemical exchange and kinetics of serpentine mineral formation*. Proc. of 3rd Int. Symp. on Water-Rock Interaction, Edmonton, Canada, 173-174.
- POTTER J.M. e DICKSON F.W. (1980) - *Reaction of rhyolite glass and holocrystalline basalt with NaCl solutions at 300°C; effects of time and solution composition on alteration mineralogy*. Proc. of 3rd Int. Symp. on Water-Rock Interaction, Edmonton, Canada, 170-172.
- SCHERILLO A. (1955) - *Petrografia chimica dei tufi flegrei: tufo giallo, mappamonte pozzolana*. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat., 22, 345-370.
- SHEPPARD R.A. e GUDE A.J. (1969) - *Diagenesis of tuffs in the Barstow Formation Mud Hills, San Bernardino County, California*. United States Geological Survey Professional Paper, pp. 634.
- SEKI Y., ONUKI H., OKUMARA K. e TAKASHIMA I. (1969) - *Zeolite distribution in the Katayama geothermal area, Onikobe, Japan*. Japanese Journal of Geology and Geography, 40, 63-79.
- SERSALE R. (1978) - *Occurrences and uses of zeolites in Italy*. In «Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use». Eds. L.B. Sand e F.A. Mumpton, Pergamon Press, Oxford, 285-302.
- SEYFRIED W.E. Jr. e BISCHOFF J.L. (1977) - *Hydrothermal transport of heavy metals by seawater; the role of seawater basalt ratio*. Earth Planet. Sci. Lett., 34, 71-78.
- SEYFRIED W.E. Jr. e BISCHOFF J.L. (1979) - *Low temperature basalt alteration by seawater: an experimental study at 70° and 150° C*. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1937-1944.
- SEYFRIED W.E. Jr. e BISCHOFF J.L. (1981) - *Experimental seawater-basalts interaction at 300°C, 500 bars, chemical exchange, secondary mineral formation and implications for the transport of heavy metals*. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 135-147.
- SEYFRIED W.E. Jr. e DIBBLE W.E. Jr. (1980) - *Seawater interaction at 300°C and 500 bars: implications for the origin of oceanic serpentinites*. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 309-321.
- SEYFRIED W.E. Jr. e MOTTI M.J. (1977) - *Origin of submarine metal-rich hydrothermal solutions: experimental basalt-seawater interaction in a seawater dominated system at 300°C, 500 bars*. Proc. of the 2nd Int. Symp. on Water-Rock Interaction, Strasburgo, Francia, 4, 173-180.