

## EQUILÍBRIO FÍSICO-QUÍMICO ENTRE MINERAIS E ÁGUA DO SUBSOLO

Egydio Menegotto

Departamento de Geociências. Centro de Ciências Naturais e Exatas. UFSM. Santa Maria, RS.

## RESUMO

A estabilidade dos diferentes minerais que constituem alguns maciços ultrabásicos do Rio Grande do Sul, submetidos à intemperização sob clima subtropical, é analisada em função da composição das águas do subsolo. Para essa análise, são feitos cálculos de equilíbrio físico-químico entre minerais e as suas soluções de hidrólise, bem como entre minerais primários e os produzidos pelo intemperismo. Esses cálculos possibilitam traçar retas correspondentes às equações de cada reação e delimitar campos de estabilidade, em gráficos cujas coordenadas são as concentrações de  $Mg^{++}$  e de  $H_4SiO_4$ . Nesses gráficos, são lançadas as composições médias das águas do subsolo, por estação do ano, as quais indicam a escala de estabilidades relativas dos diferentes minerais e as fases mineralógicas que estão em equilíbrio com as condições ambientais.

## SUMMARY

MENEGOTTO, E., 1990. Physico-Chemical equilibrium among Minerals and Groundwater. *Ciência e Natura*, 11: 37-54, 1989

Rock-forming mineral stability is compared with groundwater composition of certain ultrabasic massifs of Rio Grande do Sul, Brazil, under subtropical weather conditions. In this study physico-chemical equilibrium calculations are made, relating minerals to their hydrolysis solutions as well as relating primary to secondary minerals. These calculations permit one to draw straight line graphics that correspond to each chemical reaction and to limit stability areas whose coordinates are Mg and  $H_4SiO_4$  concentrations. Plotted in these graphics are the mean compositions of the groundwater for each season of the year which indicate the relative stability scale of the different minerals and the mineralogical compounds that are in equilibrium with the environmental conditions.

## INTRODUÇÃO

A composição química das águas que drenam o manto de intemperismo é determinada pela hidrólise dos minerais das rochas. A concentração dessas águas é uma função da relação existente entre a velocidade de hidrólise e a velocidade de lixiviação dos elementos solúveis. Essa mesma relação, em última análise, determina a natureza dos minerais neoformados na fase residual: argilominerais quando a velocidade de lixiviação é mais baixa que a velocidade de hidrólise;

óxidos e hidróxidos de elementos residuais (Fe, Mn e Al) no caso oposto.

Como consequência dessas relações, pode-se afirmar que as águas do subsolo tendem ao equilíbrio com os minerais produzidos pelo intemperismo.

Tal equilíbrio pode ser estudado à luz de critérios físico-químicos, que permitem determinar o sentido das reações de hidrólise e neoformação de minerais, assim como suas relações com a composição das soluções.

Para a discussão do equilíbrio entre minerais e soluções de hidrólise, neste trabalho, são utilizados estudos anteriormente desenvolvidos, relativos à composição dos produtos sólidos de intemperização dos maciços ultrabásicos de Pedras Pretas, Passo do Ivo e Cerro Mantiqueiras, no Rio Grande do Sul, sob clima subtropical (MENEGOTTO, 1982 e 1983; MENEGOTTO & FORMOSO, 1983) e respectiva composição das águas do subsolo (MENEGOTTO, 1982 e 1987).

#### FUNDAMENTAÇÃO

O enfoque físico-químico, das relações entre minerais e as respectivas soluções que os cercam, é alcançado através do cálculo da constante de equilíbrio K das reações de hidrólise, representativas da intemperização dos principais minerais das rochas e seus produtos supérgenos, sejam residuais ou soluções.

O cálculo da constante de equilíbrio (K) pode ser obtido pela determinação da *energia livre de reação*, simbolizada por  $\Delta F_r^0$  (GARRELS & CHRIST, 1965), através da aplicação da seguinte fórmula:

$$\Delta F_r^0 = - 1,364 \log K \quad (\text{a } 25^\circ\text{C e uma atmosfera})$$

A *energia livre de reação* representa a diferença entre o somatório das energias livres de formação dos produtos e o somatório das energias livres de formação dos reagentes:

$$\Delta F_r^0 = \Delta F_f^0 \text{ produtos} - \Delta F_f^0 \text{ reagentes}$$

Os valores da energia livre de formação, utilizados nas reações de hidrólise e neoformação que serão equacionadas, constam na Tabela I, com a respectiva fonte.

Sempre que disponíveis na bibliografia, os valores de  $\Delta F_f^0$  de íons, moléculas, gases, substâncias sólidas amorfas ou cristalinas, foram apenas transcritos. Entretanto, para alguns minerais, em vista de sua composição particular, a energia livre de formação ( $\Delta F_f^0$ ) teve que ser calculada, para o que foram utilizados dois diferentes métodos.

O cálculo da energia livre de formação dos *filossilicatos* foi efetuado através do método indicado por TARDY et alii (1974). Este método estabelece o valor de  $\Delta F_f^0$  de um filossilicato como o somatório das energias livres dos óxidos constituintes, obtidas pela resolução

de um sistema de minerais cujas energias livres de formação são conhecidas. Dessa forma TARDY et alii (1974) obtiveram os seguintes valores para as energias livres de formação dos óxidos que constituem os filossilicatos, os quais foram adotados no presente trabalho (dados em Kcal/mol): MgO trocável = -159,2; MgO estrutural = -149,2; SiO<sub>2</sub> = -204,6; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = -382,4; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = -171,0; FeO = -54,5; NiO = -54,5; H<sub>2</sub>O (estruturas dioctaédricas) = -59,2; H<sub>2</sub>O (estruturas trioctaédricas) = -54,1. Com a aplicação deste método, foram obtidos os valores  $\Delta F_f^0$  da nontronita aluminosa (-1120 Kcal) e da serpentina (-953 Kcal), que constam na Tabela I, calculados a partir das fórmulas estruturais da Tabela II.

TABELA I - VALORES DA ENERGIA LIVRE DE FORMAÇÃO (Kcal/mol)

	$\Delta F_f^0$	FONTE
Olivina (forsterita)	- 491,9	TRESCASES (1975)
Olivina (faialita)	- 329,7	TRESCASES (1975)
Olivina (Tabela II)	- 471,6	Calculada**
Piroxênio (enstatita)	- 349,4	TRESCASES (1975)
Serpentina	- 964,7	TRESCASES (1975)
Serpentina (Tabela II)	- 953,0	Calculada*
Anfibólio (antofilita)	-2724,3	Calculada**
Sepiolita	-1105,6	TRESCASES (1975)
Talco	-1320,0	TRESCASES (1975)
Clorita	-1975,56	LINDSAY (1979)
Magnesita (MgCO <sub>3</sub> )	- 245,37	LINDSAY (1979)
Nontronita aluminosa (TAB. II)	-1120,0	Calculada*
Al(OH) <sub>3</sub> amorfo	- 274,1	LINDSAY (1979)
Fe(OH) <sub>3</sub> amorfo	- 169,25	LINDSAY (1979)
Cr(OH) <sub>3</sub> amorfo	- 215,5	GARRELS & CHRIST (1965)
Mn(OH) <sub>3</sub> amorfo	- 181,0	GARRELS & CHRIST (1965)
Ni(OH) <sub>2</sub> amorfo	- 108,3	GARRELS & CHRIST (1965)
Mg <sup>++</sup> (aquoso)	- 109,1	LINDSAY (1979)
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (aquoso)	- 312,8	LINDSAY (1979)
H <sup>+</sup> (aquoso)	0,0	LINDSAY (1979)
H <sub>2</sub> O (líquido)	- 56,69	GARRELS & CHRIST (1965)
CO <sub>2</sub> (gás)	94,26	LINDSAY (1979)
O <sub>2</sub> (gás)	0,0	LINDSAY (1979)

\* Calculada pelo método de TARDY et alii (1974)

\*\*Calculada pelo método de TARDY & GARRELS (1976 e 1977)

A energia livre de formação dos outros silicatos foi calculada com uso do método desenvolvido por TARDY & GARRELS (1976 e 1977). Segundo esse método, a energia livre de formação de um silicato é dada pela fórmula:

$$\Delta F_f^0 \text{ silicato} = \Delta \text{silicato} + \Delta F_f^0 \text{ \u00f3xidos}$$

Nessa f\u00f3rmula,  $\Delta F_f^0$  \u00f3xidos \u00e9 o somat\u00f3rio das energias livres de forma\u00e7\u00e3o dos diversos \u00f3xidos que constituem o silicato, em quanto o valor de  $\Delta$ silicato representa a seguinte express\u00e3o.

$$\Delta \text{silicato} = -1,01 \left[ \frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2} \right] \left[ \Delta 0^{2-} \text{ c\u00e2tions} - \Delta 0^{2-} \text{ Si} \right]$$

Os termos empregados na f\u00f3rmula do c\u00e1lculo de  $\Delta$ silicato s\u00e3o:

$n_1$  = n\u00famero de oxig\u00eanios necess\u00e1rios para compensar os c\u00e2tions (inclusive  $H^+$ ), exceto Si;

$n_2$  = n\u00famero de oxig\u00eanios necess\u00e1rios para compensar o Si;

$\Delta 0^{2-}$ ; ( $\Delta 0^{2-}$  c\u00e2tions,  $\Delta 0^{2-}$  Si) = \u00e9 um par\u00e2metro que representa a diferen\u00e7a entre a energia livre do elemento ionizado (solu\u00e7\u00e3o aquosa) e do respectivo \u00f3xido, sendo calculado por  $\Delta 0^{2-} M = \Delta F_f^0 M O_x - \Delta F_f^{OM} 2x^+$  (Kcal/mol).

TABELA II - F\u00f3RMULAS ESTRUTURAIS DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS MINERAIS ENVOLVIDOS NAS REA\u00c7\u00d5ES DE HIDR\u00d3LISE, CALCULADAS SEGUNDO OS CRIT\u00c9RIOS DE DEER et alii (1967) por MENEGOTTO (1982).

POSI\u00c7\u00c3O ESTRUTURAL	ELEMENTOS	NONTRONITA-A1	SERPENTINA	OLIVINA
Troc\u00e1vel	Ca	0,05		
	Na	0,02		
	K	0,01		
	Mg	0,16		
Octa\u00e9drica	Mg	0,22	2,91	1,75
	Fe <sup>+2</sup>	-	0,02	0,20
	Mn	-	-	0,01
	Ni	-	0,02	0,01
	Cr	0,01	-	0,01
	Fe <sup>+3</sup>	1,37	-	0,06
	Al	0,40	0,01	-
Tetra\u00e9drica	Al	0,39	-	-
	Si	3,61	1,95	0,97
	O	11,00	4,71	4,00
	OH	n\u00e3o utilizado	4,29	-

O m\u00e9todo de TARDY & GARRRELS (1976 e 1977) foi utilizado para calcular a energia livre de forma\u00e7\u00e3o da olivina (-471,6 Kcal), correspondente \u00e0 f\u00f3rmula estrutural da Tabela II. Foi tamb\u00e9m calculado

o valor de  $\Delta F_f^0$  do anfibólito puramente magnésiano com fórmula  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$ , que corresponde à antofilita (e também ao termo magnésiano da cummingtonita), tendo sido obtido o valor de  $\Delta F_f^0 = -2742,3$  Kcal.

#### ESTABILIDADES RELATIVAS DOS PRINCIPAIS SILICATOS MAGNESIANOS

A estabilidade dos diferentes silicatos magnésianos (considerados como puramente sílico-magnésianos) pode ser analisada pelo estudo das respectivas equações de hidrólise, através do cálculo da constante de equilíbrio (K) com uma solução de  $Mg^{++}$  e  $H_4SiO_4$  (TRES CASES, 1975).

As retas determinadas por essas equações sobre um gráfico, cujas coordenadas variáveis são  $\log |Mg^{++}| + 2pH$  e  $\log |H_4SiO_4|$  (Figura 1), quando comparadas com a posição dos pontos correspondentes à composição das águas do subsolo, indicam o sentido do deslocamento do equilíbrio: hidrólise ou neoformação dos minerais.

A construção do gráfico (Figura 1) foi feita com base nas reações abaixo especificadas, com o respectivo cálculo das equações das retas, em função de suas constantes de equilíbrio:

*Olivina (forsterita):*  $Mg_2SiO_4$



$$\Delta F_r^0 = -38,50 \text{ Kcal} \quad \log K = +28,22$$

$$\log |H_4SiO_4| + 2 \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 = +28,22$$

$$\log |Mg^{++}| + 2 pH = 14,11 - 0,5 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (1)}$$

*Piroxênio (enstatita):*  $MgSiO_3$



$$\Delta F_r^0 = -15,81 \text{ Kcal} \quad \log K = +11,59$$

$$\log |H_4SiO_4| + \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 = +11,59$$

$$\log |Mg^{++}| + 2 pH = 11,59 - \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (2)}$$

*Serpentina:*  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$



$$\Delta F_r^0 = -44,89 \text{ Kcal} \quad \log K = +32,91$$

$$2 \log |H_4SiO_4| + 3 \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 = +32,91$$

$$\log |Mg^{++}| + 2 \text{pH} = 10,97 - 0,66 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (3)}$$



$$\Delta F_r^O = -22,66 \text{ Kcal} \quad \log K = +16,61$$

$$3 \log |H_4SiO_4| + 2 \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 = +16,61$$

$$\log |Mg^{++}| + 2 \text{pH} = 8,30 - 1,5 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (4)}$$



$$\Delta F_r^O = -88,28 \text{ Kcal} \quad \log K = +64,72$$

$$8 \log |H_4SiO_4| + 7 \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 = +64,72$$

$$\log |Mg^{++}| + 2 \text{pH} = 9,24 - 1,14 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (5)}$$



$$\Delta F_r^O = -31,74 \text{ Kcal} \quad \log K = +23,27$$

$$4 \log |H_4SiO_4| + 3 \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 = +23,27$$

$$\log |Mg^{++}| + 2 \text{pH} = 7,76 - 1,3 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (6)}$$



$$\Delta F_r^O = -56,76 \text{ Kcal} \quad \log K = +41,61$$

$$3 \log |H_4SiO_4| + 5 \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 = +41,61$$

$$\log |Mg^{++}| + 2 \text{pH} = 8,32 - 0,6 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (7)}$$

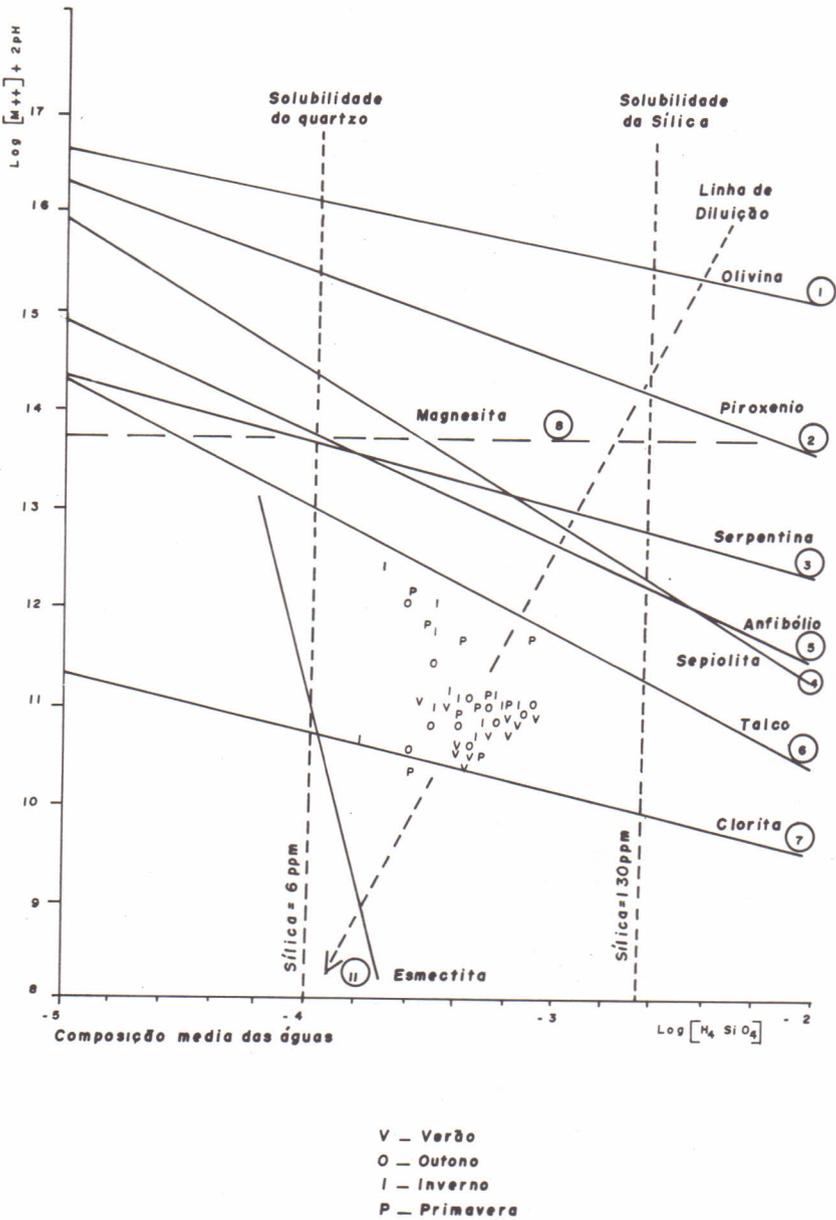


Figura 1 - Hidrólise dos silicatos magnesianos. Relações com a com posição das águas do subsolo, dada em moles/litro.

A reta 11 representa a reação de equilíbrio entre nontrona aluminosa e os hidróxidos amorfos de Fe e Al (calculada adiante). Sua colocação na figura tem o sentido de ilustrar a posição dos pontos, que representam a composição das águas do subsolo, com esses dois campos (esmectita-hidróxidos amorfos).

A linha horizontal tracejada 8 representa a solubilização do carbonato (magnesita), à pressão parcial de  $\text{CO}_2$  de  $10^{-3,0}$ . Foi selecionada essa pressão parcial de  $\text{CO}_2$  porque, segundo TRESCASES (1975), seu valor no manto de alteração é um pouco maior que na atmosfera ( $10^{-3,5}$ ). A reação representativa da solubilização da magnesita é:



$$\Delta F_r^\circ = -14,68 \text{ Kcal} \quad \log K = 10,76$$

$$\log |\text{Mg}^{++}| / |\text{H}^+|^2 + \log (p\text{CO}_2) = 10,76$$

$$\log |\text{Mg}^{++}| + 2 \text{ pH} = 13,76$$

RETA (8)

A composição das águas do subsolo, representada na Figura 1, indica que a maior parte dos silicatos magnesianos são hidrolisados. Nesse sentido, verifica-se que olivina, piroxênio (representado pela composição da enstatita) e serpentina são, pela ordem, os de maior tendência à hidrólise e, portanto, de menor estabilidade. Este fato caracteriza a natureza essencialmente endógena da serpentinização (TRESCASES, 1975).

O anfibólito também mostra nítida tendência à hidrólise, apesar de ser constatado parcialmente como residual no estudo mineralógico. Como a reta de equilíbrio, na hidrólise do anfibólito, foi calculada para a composição puramente magnesiana, representativa da antofilita, é possível que a posição real dessa reta possa ser um pouco mais próxima à composição das águas do subsolo. Efetivamente, no estudo mineralógico foi verificado que a alteração da antofilita é mais intensa e precoce em relação aos demais anfibólitos (MENEGOTTO, 1983).

A reta de hidrólise da sepiolita foi incluída na Figura 1, apesar deste mineral não ocorrer nas rochas, para demonstrar que não pode ser esperado como produto supérgeno, confirmando, assim, sua não constatação no manto de intemperismo.

O talco tem uma reta de equilíbrio, com a solução de hidrólise, situada muito próxima à composição das águas do subsolo. Isso indica que a hidrólise deste mineral é bastante difícil, sendo, portanto, muito estável nas condições locais. Apesar dessa pequena tendência à hidrólise, sua neoformação não pode ser esperada. Tais características concordam com a observação microscópica desse mineral

que se mantém inalterado na fase residual, pelo menos em grande parte (MENEGOTTO, 1983).

A clorita ilustra um caso bastante especial. Através de estudos mineralógicos (MENEGOTTO, 1982 e 1983; MENEGOTTO e FORMOSO, 1983), foi verificado tratar-se de clinocloro metamórfico. Nesses mesmos estudos, foi detectada uma variedade de clorita originada pela própria intemperização da clorita metamórfica e dos demais silicatos máficos. Segundo MENEGOTTO (1982), a clorita metamórfica, de natureza magnesiana, através da intemperização, passa para uma variedade de clorita mais férrico-aluminosa, pela perda seletiva de Mg e oxidação do Fe.

Pela posição da reta de equilíbrio da clorita com a solução de sua hidrólise, em relação à composição das águas do subsolo, verifica-se que é um mineral com tendência à neoformação, apesar do valor negativo  $\Delta F_r^0$ .

Entretanto, não fica invalidada a observação de que há uma pequena alteração de clorita (tendência essa sugerida pelo próprio valor negativo da energia livre de reação). As soluções intercrystalinas não têm necessariamente a composição das águas do subsolo, que representam o somatório das hidrólises. A concentração de Mg e Si, a nível de cristal de clorita, deve ser inferior ao existente junto a cristais de olivina ou serpentina (cuja velocidade de hidrólise é maior). Assim, enquanto a composição geral das águas do subsolo permite a neoformação de clorita, a nível de soluções intercrystalinas poderão ocorrer condições de hidrólise.

A reta correspondente à hidrólise da esmectita (nontronita aluminosa), situada bem abaixo da posição referente à composição das águas do subsolo, explica a ocorrência deste mineral como principal produto supérgeno.

Usando-se como referência a linha de diluição (Figura 1), que corresponde ao lugar geométrico dos pontos que têm a mesma proporção de  $\log |H_4SiO_4|$  e  $\log |Mg^{++}| + 2 \text{ pH}$  encontrada nas águas do subsolo (valor médio), verifica-se que a ordem de estabilidade dos silicatos magnesianos é a que segue:

*olivina < piroxênio < serpentina < anfibólio < talco < clorita*

Essa escala de estabilidade dos silicatos magnesianos, obtida pelas relações entre a composição dos minerais e das águas do subsolo, corresponde plenamente à observada através de estudos mineralógicos (MENEGOTTO, 1982).

#### EQUILÍBRIO ENTRE SILICATOS ENDÓGENOS E FASES SÓLIDAS SUPÉRGENAS

Esta análise tem a finalidade de avaliar as fases mineralógicas que se encontram em equilíbrio com as águas do subsolo. Para isso, são elaborados gráficos que delimitam campos de estabilidade de um silicato endógeno e seus produtos supérgenos. O raciocínio

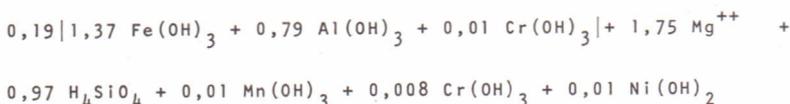
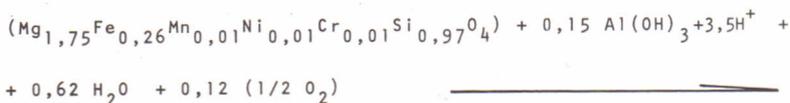
será inicialmente aplicado à alteração de dois principais silicatos magnesianos (olivina e serpentina), estendido a seguir ao silicato aluminó-cálcico (plagioclásio).

1. *Alteração da olivina*: a olivina, aqui considerada, é efetivamente analisada, cuja fórmula estrutural consta na Tabela II. A energia livre de formação dessa olivina é de -471,6 Kcal/mol (Tabela I).

A esmectita é a nontronita aluminosa correspondente à fórmula estrutural da Tabela II, com saturação da camada trocável exclusivamente por  $Mg^{++}$ . Sua energia livre de formação é de -1120 Kcal/mol (Tabela I).

Para a construção do gráfico (Figura 2), foram estabelecidas três reações: olivina  $\longrightarrow$  géis amorfos (Fe, Al); olivina  $\longrightarrow$  nontronita aluminosa; géis amorfos (Fe, Al)  $\longrightarrow$  nontronita aluminosa.

-Reação olivina  $\longrightarrow$  géis amorfos:



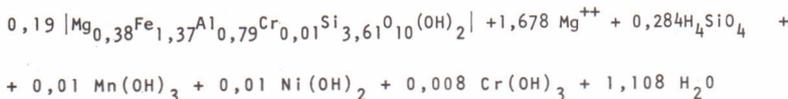
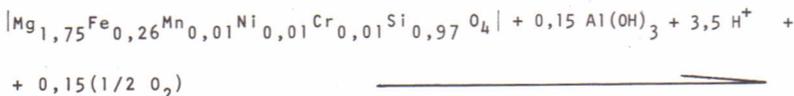
$$\Delta F_r^0 = -36,70 \text{ Kcal} \quad \log K = +26,91$$

$$1,75 \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 + 0,97 \log |H_4SiO_4| - 0,12 \log |pO_2| = 26,91$$

Considerando-se  $pO_2 = 2 \cdot 10^{-1} = 0,2$ , tem-se:

$$\log |Mg^{++}| + 2 \text{ pH} = 15,34 - 0,55 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (9)}$$

-Reação olivina  $\longrightarrow$  nontronita aluminosa:



$$\Delta F_r^0 = -39,40 \text{ Kcal} \quad \log K = +28,88$$

$$1,678 \log |Mg^{++}| / |H^+|^2 + 0,284 \log |H_4SiO_4| + 0,15 \log |pO_2| = 28,88$$

$$\log |Mg^{++}| + 2 \text{ pH} = 17,15 - 0,169 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (10)}$$

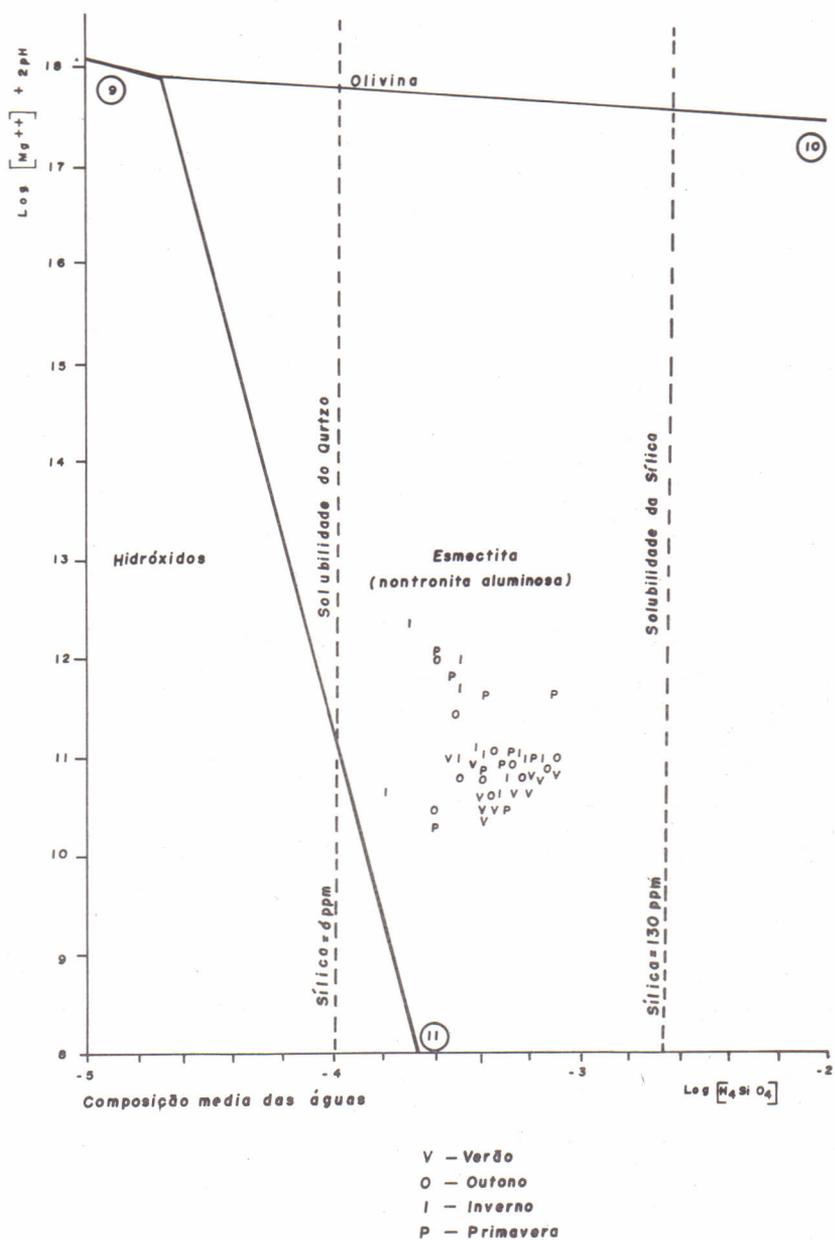
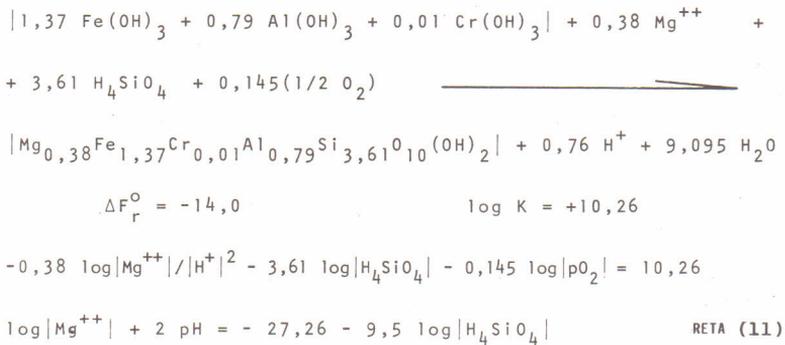


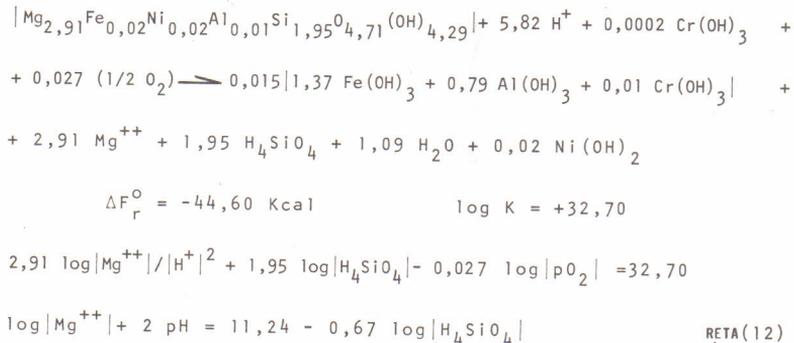
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio: olivina-nontronita aluminosa-hidróxidos. Relações com a composição das águas do subsolo, dada em moles/litro.

-Reação géis amorfos  $\longrightarrow$  nontronita aluminosa:

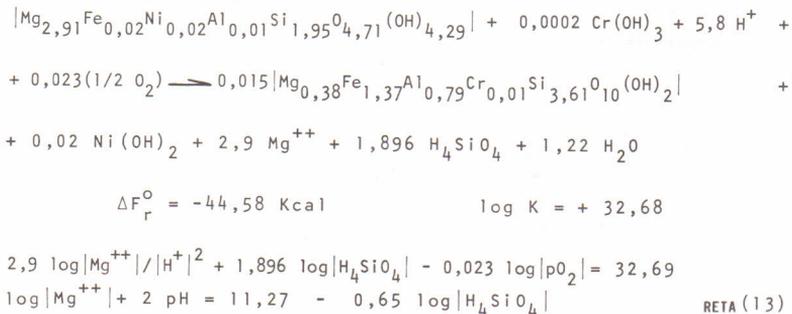


2. Alteração da serpentina: a serpentina selecionada para este estudo é a correspondente à fórmula estrutural da Tabela II, cuja energia livre de formação é  $\Delta F_f^{\text{O}} = -953 \text{ Kcal/mol}$  (Tabela I). A esmectita é a mesma utilizada no estudo do equilíbrio da alteração da olivina. A partir da reação 11, entre nontronita aluminosa e os géis amorfos e das reações da serpentina com os mesmos géis amorfos e com a nontronita, foi construído o gráfico representado na Figura 3.

-Reação serpentina  $\longrightarrow$  géis amorfos:



-Reação serpentina  $\longrightarrow$  nontronita aluminosa:





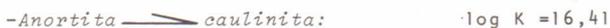
3. *Alteração do plagioclásio*: no sentido de evitar a necessidade de construção de um diagrama tridimensional, que dificulta a visualização dos campos de estabilidade, o sódio é abstraído nesta discussão, sendo o plagioclásio considerado como puramente cálcico (anortita), a exemplo do utilizado por TARDY (1969). Considerando que os produtos de alteração do plagioclásio não puderam ter sua composição química analisada, serão utilizadas composições teóricas ideais.

As reações de equilíbrio entre anortita, montmorilonita, caulinita e gibbsita são conhecidas na bibliografia. Por este motivo, não serão calculadas, mas apenas selecionadas e transcritas a partir de TARDY (1969), com subsequente determinação das equações das respectivas retas, para a construção do gráfico (Figura 4).



$$-4 \log |H_4SiO_4| + 3 \log |Ca^{++}| / |H^+|^2 = 65,37$$

$$\log |Ca^{++}| + 2 \text{ pH} = 21,79 + 1,33 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (14)}$$



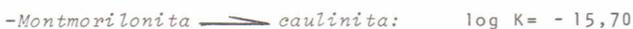
$$\log |Ca^{++}| / |H^+|^2 = 16,41$$

$$\log |Ca^{++}| + 2 \text{ pH} = 16,41 \quad \text{RETA (15)}$$



$$2 \log |H_4SiO_4| + \log |Ca^{++}| / |H^+|^2 = 6,78$$

$$\log |Ca^{++}| + 2 \text{ pH} = 6,78 - 2 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (16)}$$



$$8 \log |H_4SiO_4| + \log |Ca^{++}| / |H^+|^2 = -15,70$$

$$\log |Ca^{++}| + 2 \text{ pH} = -15,70 - 8 \log |H_4SiO_4| \quad \text{RETA (17)}$$



$$\log |H_4SiO_4| = -4,82 \quad \text{RETA (18)}$$

As Figuras 2 e 3 mostram que as águas do subsolo estão em equilíbrio com a nontronita aluminosa, pois os pontos representativos de sua composição média situam-se no campo de estabilidade desse mineral. Este fato está em concordância com as observações mineralógicas (MENEGOTTO, 1983), confirmando a nontronita como o principal produto de

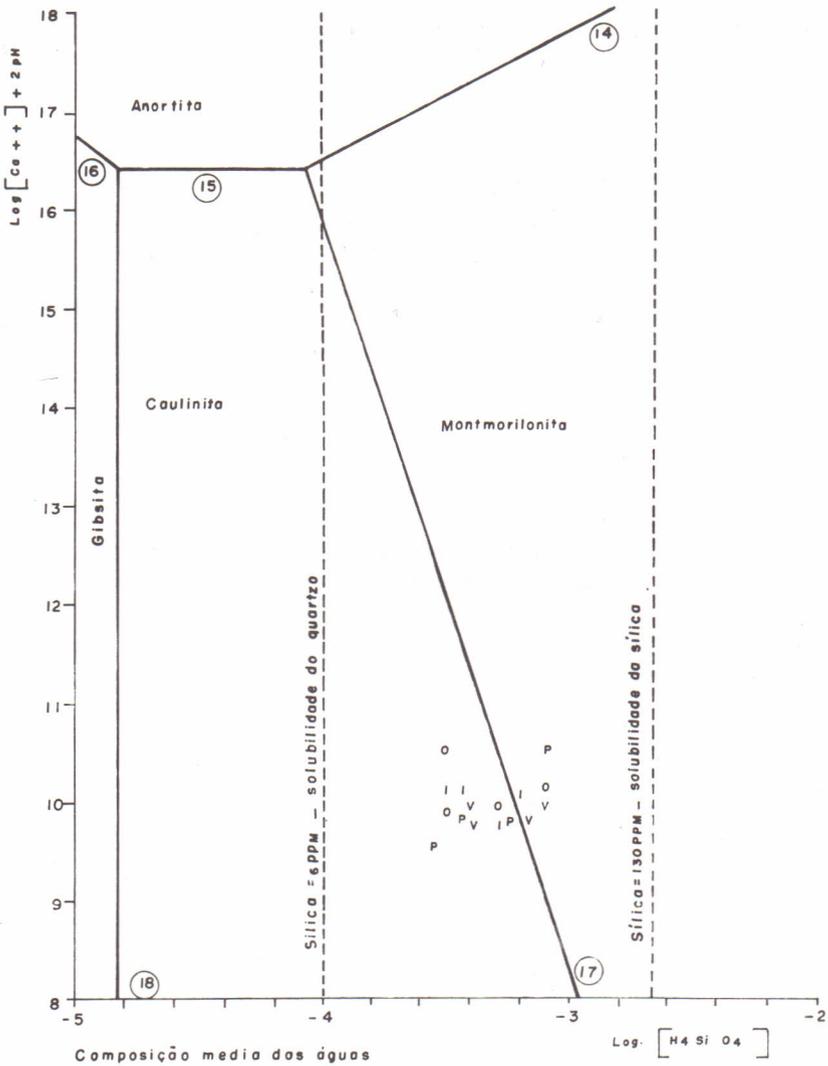


Figura 4 - Diagrama de equilíbrio: anortita-montmorilonita-caulinita-gibbsita. Relações com a composição das águas do subsolo, dada em moles/litro.

alteração supérgena dos silicatos magnesianos, nas áreas estudadas.

Observa-se, também, que a composição das águas não permite o desenvolvimento de silicificações, pois a concentração de sílica é sempre inferior à sua solubilidade, que é de 130 mg/l (MILLOT, 1964).

A Figura 4 indica que a alteração do plagioclásio leva à formação de montmorilonita e caulinita, pois os pontos referentes à composição média das águas do subsolo distribuem-se em torno da reta de equilíbrio desses dois minerais. Este fato vem confirmar a determinação de caulinita associada a esmectita como produtos de alteração do plagioclásio que ocorre nas rochas ultrabásicas Pedras Pretas (MENEGOTTO & FORMOSO, 1983).

Pela posição dos pontos que representam a composição média das águas do subsolo, em relação ao campo de estabilidade da anortita, situados bem abaixo das retas de equilíbrio desse mineral com seus produtos de alteração, verifica-se que a hidrólise do plagioclásio é fácil, tendo, portanto, baixa estabilidade.

Confrontando-se a Figura 4 com as Figuras 2 e 3, observa-se que o campo de estabilidade da montmorilonita está restrito a uma faixa de concentração mais elevada de sílica, quando comparada com a nontronita aluminosa. Enquanto a separação entre os campos da nontronita e dos hidróxidos de Fe é apenas uma linha (Figuras 2 e 3), entre a montmorilonita e o hidróxido de Al há toda uma faixa que corresponde ao campo de estabilidade da caulinita (Figura 4). Assim, em uma mesma rocha, a alteração pode levar os silicatos máficos a originarem esmectita (estrutura 2:1), enquanto os silicatos alumino-cálcicos formam caulinita (estrutura 1:1). Este fato relaciona-se à necessidade de maior concentração de sílica para formar montmorilonita que para dar origem a nontronita: a substituição tetraédrica de Si por Al é maior na nontronita que na montmorilonita, na qual é quase inexistente (DEER *et alii* 1967).

## CONCLUSÕES

A aplicação do raciocínio físico-químico, no estudo das relações entre as fases mineralógicas e a composição das águas do subsolo, indica uma ordem de estabilidades relativas dos minerais que está em concordância com a verificada em outros trabalhos, através de observações microscópicas. Mostra, também, que todos os silicatos das rochas, exceto a clorita, tendem à hidrólise. A clorita, pelo contrário, pode ser formada nas condições ambientais estudadas, junto com os argilominerais. Como nas rochas existe clorita metamórfica (clinocloro), verifica-se que esta pode gerar clorita secundária através de sua transformação, por perda de Mg e oxidação do Fe.

A análise físico-química indica a nontronita como o principal produto de intemperização dos silicatos máficos, ao mesmo tempo

que o plagioclásio origina caulinita associada a montmorilonita. Este fato ilustra uma alteração intempérica diferencial no contexto de uma mesma rocha e está em consonância com estudos mineralógicos anteriores. A causa da diferença de tipo de alteração apresentada pelo plagioclásio, em relação aos silicatos máficos, está na possibilidade de formação de nontronita com menores proporções de sílica do que as necessárias para dar origem à montmorilonita.

#### BIBLIOGRAFIA

- DEE, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMANN, J. - *Rock-forming minerals*. 7ª. impressão, 5 volumes. Longmans Green Co., London, 1967.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. - *Solutions, minerals and equilibria*. Harper Int. Student, 1965.
- LINDSAY, W.L. - *Chemical equilibria in soils*. John Willey and sons, New York, 1979.
- MENEGOTTO, E. - Alteração intempérica de rochas ultrabásicas em clima subtropical - evolução mineralógica e geoquímica em alguns maciços ultrabásicos do Rio Grande do Sul, Brasil. *Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, UFRGS*, 356 p., Porto Alegre, 1982.
- MENEGOTTO, E. - Intemperização de rochas ultrabásicas no Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 13(3):178-189; 1983.
- MENEGOTTO, E. - Estudo da intemperização de rochas ultrabásicas através da composição da água do subsolo. *Geochimica Brasiliensis*, 1(2): 261-271; 1987.
- MENEGOTTO, E. & FORMOSO, M.L.L. - Geochemical study of the weathering of the ultrabasic Pedras Pretas Massif, São Sepê (RS), Brazil. In: Melfi, A.J. & Carvalho, A. (eds.) - *Lateritisation Processes*. Proceedings of the II International Seminar on Lateritisation Processes, São Paulo, p. 317-329; 1983.
- MILLOT, G. - *Géologie des argiles*. Masson et Cie., Paris; 1964.
- TARDY, Y. - Géochimie des altérations - étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. *Memoire du Service de la Carte Géologique d'Alsace et Lorraine*, 31:1-199; 1969.
- TARDY, Y & GARRELS, R.M. - Prediction of Gibbs energies of formation; I: relationships among Gibbs energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions. *Geoch. and Cosmoch. Acta*, 40:1051-1056; 1976.
- TARDY, Y. GARRELS, R.M. - Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from elements. II: monovalent and divalent metal silicates. *Geoch. and Cosmoch. Acta*, 41: 87-92; 1977.
- TARDY, Y.; TRESCASES, J.J. & FRITZ, B. - Géochimie de la surface; évaluation de l'enthalpie libre de formation de montmorillonites ferrifères. *Compte rendu Acad. Sci. de Paris, série D*, 278:1665-

1668, 1974.

TRESCASES, J.J. - L'évolution géochimique supergène des roches ultra basiques en zone tropicale; formation des gisements nickélicifères de Nouvelle-Calédonie. *Mémoires d'ORSTOM*, Paris, 78: 1-260, 1975.

Recebido em agosto, 1990; aceito em agosto, 1990.