

G. OTTONELLO (\*), G. TADDEUCCI (\*\*)

MOBILITÀ DEI COMPONENTI IN TRACCE DEI SILICATI  
IN AMBIENTE IDRATO: 1) ENERGIE DEI COMPOSTI SOLIDI  
E FORMULAZIONE DELLE REAZIONI DI DISSOLUZIONE

**Riassunto** — Vengono proposte stime dei valori di entalpia di formazione dagli elementi allo stato standard (298 °K, 1 bar;  $H_f^\circ$ ), entropia ( $S^\circ$ ), volume molare ( $V^\circ$ ) e dei coefficienti delle funzioni di Mayer-Kelley del calore specifico ( $C_p$ ) per componenti fittizi (orto e metasilicati) di elementi in tracce. Vengono formulate le reazioni di dissoluzione dei componenti stessi in fase acquosa e viene definito in modo quantitativo il concetto di mobilità in ambiente idrato per gli stessi elementi.

**Summary** — *Mobility of trace components in hydrous environment: 1) free energy of solid compounds and dissolution reactions.* Estimates of standard state (298.15°K, 1 bar) enthalpy of formation from the elements, entropy, molar volume and  $C_p$  coefficients for fictive ortho and metasilicate trace components are given.

Dissolution reactions of the same components in aqueous phase are discussed with particular emphasis on the concept of mobility in hydrous environment.

**Key words** — Enthalpy, entropy, free energy, trace elements, orthosilicates, metasilicates.

INTRODUZIONE

La mobilità degli elementi in tracce in ambiente idrato è stata oggetto di attenti studi sperimentali nell'ultimo decennio, con particolare riferimento a processi metamorfici di basso grado e di interazione acqua-roccia in zone di dorsale mediooceanica. Gli studi

---

(\*) Dipartimento di Scienze della Terra. Università degli Studi di Cagliari, Via Trentino 51, 09100 Cagliari e Istituto di Geocronologia e Geochimica Isotopica del CNR, Via Cardinale Maffi 36, 56100 Pisa.

(\*\*) Dipartimento di Scienze della Terra. Università degli Studi di Pisa, Via S. Maria 53, 56100 Pisa.

sperimentali si sono focalizzati su elementi di particolare interesse geognostico quali alcali, alcalino-terrosi, gruppo delle terre rare ed i cosiddetti LIL (large ion lithophile: U, Th, Ta, Zr, Hf, etc...) con risultati spesso contrastanti per un singolo elemento. Mentre vi è accordo, ad esempio, tra i vari autori occidentali sulla relativa «immobilità» dei componenti LIL dei silicati, gli autori di scuola russa definiscono gli stessi elementi «elementi idrolizzati» per la loro capacità di formare complessi in fase acquosa e quindi di mobilizzarsi negli orizzonti di alterazione dei corpi granitici (cf. ad es. RONOV e MIGDISOV, 1965). Il comportamento delle terre rare è ancora oggetto di dibattito. Opinioni correnti (HART, 1969; FREY, 1969; FREY *et al.*, 1974; MENZIES, 1976; FLOYD, 1977), basate principalmente sull'analisi di basalti eruttati in ambiente marino ed alterati per interazione con acqua di mare, suggeriscono mobilità delle terre rare con abbassamenti proporzionali dei vari elementi della serie (HELLMANN e HENDERSON, 1977; HELLMANN *et al.*, 1977) o anche con frazionamenti cospicui dei vari termini (WOOD *et al.*, 1979).

Per ciò che concerne la mobilità degli alcali HART (1969) riportava arricchimenti progressivi in K, Rb e Cs in basalti sottomarini alterati per contatto con acqua di mare. A tale proposito è stato recentemente mostrato da PETRINI *et al.* (1988) che le reazioni di scambio di alcali tra acqua di mare e basalti oceanici sono dominate dagli effetti della legge di azione di massa e pertanto largamente dipendenti dai valori di concentrazione nelle varie fasi del sistema.

Una valutazione quantitativa della mobilità delle tracce in ambiente idrato presuppone una conoscenza dei parametri termochimici dei composti in tracce nelle fasi solide e della loro speciazione in fase acquosa. Nel presente lavoro vengono valutati alcuni parametri termodinamici importanti nella formulazione degli equilibri di dissoluzione quali entalpia, entropia, volume molare e funzioni del calore specifico per componenti solidi. Vengono inoltre formulate le reazioni di dissoluzione e le considerazioni che portano ad una valutazione quantitativa del concetto di «mobilità in ambiente idrato». Il calcolo di speciazione e gli esempi di applicazione del modello verranno proposti in un successivo contributo. I componenti in esame nel presente lavoro vengono denominati «componenti fittizi» in quanto formulati ai fini del calcolo termodinamico e non necessariamente presenti allo stato stabile in natura (cf. SAXENA, 1981).

## RAGGI TERMOCHIMICI, ENERGIA RETICOLARE, E ENTALPIA DI COMPOSTI MULTIPLI

Le entalpie molari standard di composti semplici del tipo  $\text{MX}_n$  ( $H_{f_{\text{MX}_n}}^\circ$ ) possono essere ottenute applicando la legge di Hess al ciclo di Born-Haber-Fayans:

$$H_{f_{\text{MX}_n}}^\circ = E_s + \frac{n}{2} D + \sum_{1 \rightarrow n} I_M - nE_x - U_L - (n+1) RT \quad (1)$$

dove:

$E_s$  = energia di sublimazione del metallo

$D$  = energia di dissociazione delle molecole anioniche  $X_2$

$E_x$  = affinità elettronica dell'anione

$\sum I_M$  = sommatoria degli  $n$  potenziali di ionizzazione del metallo

$U_L$  = energia reticolare

$R$  = costante universale dei gas

$T$  = temperatura assoluta.

Una formulazione semplificata dell'energia reticolare  $U_L$  per i cristalli ionici (contributo coulombico e repulsivo) è data da:

$$U_L = \frac{N_o A z_1 z_2 e^2}{r_o} \left(1 - \frac{\rho}{r_o}\right) \quad (2)$$

dove:

$N$  = numero di Avogadro

$A$  = costante di Madelung

$z_1, z_2$  = carica del catione e dell'anione

$\rho$  = esponente di repulsione di Born

$r_o$  = distanza di equilibrio tra i nuclei di cariche opposte.

Il calcolo dettagliato dell'energia reticolare di composti multipli richiede una stima precisa della costante di Madelung che, nella maggior parte dei casi, non è prontamente ottenibile. Infatti, anche quando la struttura è conosciuta, può contenere ioni non sferici o essere così complessa da rendere impossibile un calcolo preciso della costante di Madelung (cf. GREENWOOD, 1970).

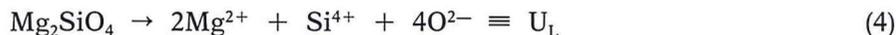
In questi casi  $U_L$  può essere ottenuta dalla relazione semiempirica di Kaputstinskii:

$$U'_L = \frac{287.2 \nu^1 z_1 z_2}{r_c + r_a} \left(1 - \frac{0.345}{r_c + r_a}\right) \quad (3)$$

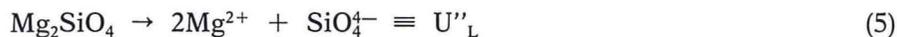
dove  $\nu^1$  è il numero di ioni nella formula e  $r_c$ ,  $r_a$  il raggio del catione e dell'anione rispettivamente. La proprietà principale della relazione di Kaputstinskii è la mutua relazione tra la distanza reale tra le cariche ( $r_0$ ) e quella stimata ( $r_c + r_a$ ) e l'energia reticolare reale ( $U_L$ ) e quella stimata ( $U'_L$ ). Introducendo nell'equazione (3) le stime precise dell'energia reticolare di composti del tipo  $MX_n$  ottenute dall'entalpia calorimetrica e dal ciclo di Born-Haber-Fayans e fissando il valore di  $r_a$ , si possono ottenere sets di «raggi termochimici»  $r'$  internamente consistenti (cf. SAXENA, 1977). La proprietà di tali raggi può essere facilmente visualizzata in fig. 1 dove sono riportate le energie reticolari di complessi di diversi elementi di terza transizione vs il numero di elettroni  $d$ .

Gli elementi di terza transizione con livello  $d$  incompleto, hanno una simmetria non sferica che influenza la costante di Madelung, a prescindere dal tipo di legante anionico (cf. fig. 1 e l'equazione 2). L'effetto energetico della mancanza di simmetria è perciò evidentemente inglobato nel raggio termochimico.

Consideriamo ora composti ortosilicati del tipo  $M_2SiO_4$  come ad esempio la forsterite  $Mg_2SiO_4$ ; due diverse quantità di energia reticolare possono essere considerate, corrispondenti rispettivamente alla formazione della molecola  $Mg_2SiO_4$  da ioni:



ed alla formazione della molecola  $Mg_2SiO_4$  dal gruppo radicale ortosilicato  $SiO_4^{4-}$  e dal catione  $Mg^{2+}$ :



la differenza tra queste due energie reticolari ( $a_{ortosil}$ ) ha un valore costante indipendentemente dal tipo di composto formato:

$$(U_L - U''_L)_{ortosil} = a_{ortosil} \approx 2973 \text{ Kcal/mole} \quad (6)$$

e corrisponde all'energia reticolare necessaria per formare il gruppo  $SiO_4^{4-}$  da ioni  $O^{2-}$  e  $Si^{4+}$ :



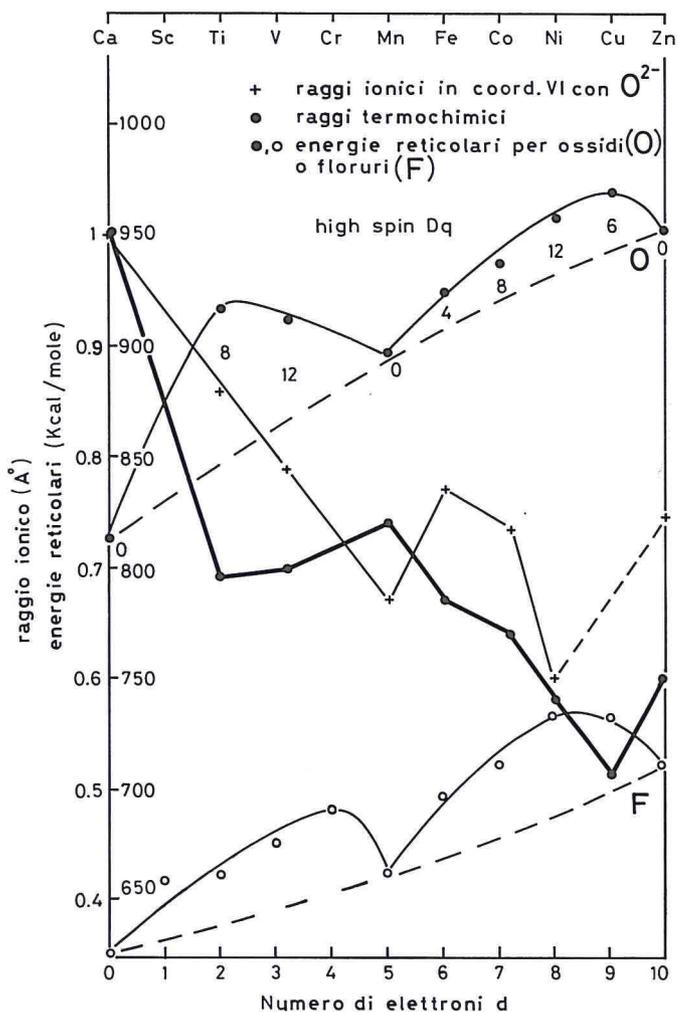


Fig. 1 - Valori di energia reticolare per composti ossidi e fluoruri di elementi di transizione ad orbitali d incompleti. Sulla stessa figura è visibile il confronto tra raggi ionici in coordinazione VI con  $O^{2-}$  e raggi termochimici.

Tale quantità di energia è implicata nella definizione di raggio termochimico per il radicale  $SiO_4^{4-}$ :

$$r_{\text{ortosil}} = 2.4 \text{ \AA} \quad (\text{cf. GREENWOOD, 1970}) \quad (8)$$

La conoscenza dei raggi termochimici dei cationi e del gruppo

ortosilicato  $\text{SiO}_4^{4-}$  ci permetterebbe una stima diretta dell'entalpia allo stato standard degli ortosilicati mediante le equazioni (1, 3), ammesso che conoscessimo l'affinità elettronica del gruppo  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $E_{\text{SiO}_4^{4-}}$ , e la sua energia di dissociazione  $D_{\text{SiO}_4^{4-}}$ .

In pratica, tuttavia, è più conveniente tener conto di questi termini energetici in maniera implicita, con una tecnica di regressione multipla che metta in relazione le stime precise dell'energia reticolare degli ortosilicati (attraverso l'entalpia calorimetrica ed il ciclo di Born-Haber-Fayans) con le stime semiempiriche basate su un compromesso tra l'equazione (3) e la forma estesa di questa equazione elaborata da Ladd e Lee (cf. SAXENA, 1977):

$$U_{\text{Lortosil}} = a'_{\text{ortosil}} + U''_{\text{L}} = a'_{\text{ortosil}} + \frac{b v^1 z_1 z_2}{r_c + r'_{\text{SiO}_4^{4-}}} \left(1 - \frac{0.345}{r'_c + r'_{\text{SiO}_4^{4-}}}\right) + \frac{c}{(r'_c + r'_{\text{SiO}_4^{4-}})^6} \left(1 - \frac{6 \times 0.345}{r'_c + r'_{\text{SiO}_4^{4-}}}\right) + \frac{d}{(r'_c + r'_{\text{SiO}_4^{4-}})^8} \left(1 - \frac{8 \times 0.345}{r'_c + r'_{\text{SiO}_4^{4-}}}\right) \quad (9)$$

Il primo termine a destra nell'equazione (9) è in relazione con il valore  $a'_{\text{ortosil}}$  discusso in precedenza (notare che  $a'_{\text{ortosil}} \neq a_{\text{ortosil}}$ ); il secondo termine è simile alla parte destra dell'equazione (3), mentre il terzo ed il quarto termine tengono conto rispettivamente dell'energia di attrazione di London e delle interazioni di quadrupolo.

Sulla base di una regressione multipla operata su ortosilicati di cationi bivalenti sono stati ottenuti i seguenti valori:

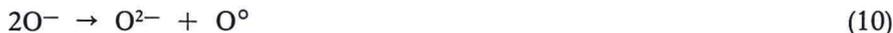
$$a'_{\text{ortosil}} = -567.848 \pm 2.461; \quad b = 325.324 \pm 0.183; \\ c = 0; \quad d = -1.68673 \times 10^6 \pm 1.83 \times 10^4$$

Sebbene sia ovvio che le costanti  $b$ ,  $c$  e  $d$  possono non avere un preciso significato fisico, è interessante notare come il termine  $c$ , che tiene conto degli effetti della simmetria non sferica, sia uguale a zero; ciò è consistente con il fatto che gli effetti di simmetria sono già compresi nella definizione di raggio termochimico.

Le stime di entalpia ottenute mediante l'equazione (9) ed il ciclo di Born-Haber-Fayans hanno una precisione media di  $\pm 2$  Kcal/mole rispetto ai valori sperimentali e possono essere estese a qualsiasi composto ortosilicato a prescindere dalla carica reale del catione considerato.

Lo stesso approccio descritto sopra per la determinazione dell'energia reticolare degli ortosilicati può essere esteso ai metasilica-

ti, tuttavia i due sets di dati devono essere internamente consistenti. In pratica ciò si ottiene derivando un raggio termochimico per il gruppo radicale  $\text{SiO}_3^{2-}$  che sia consistente con il raggio termochimico del gruppo  $\text{SiO}_4^{4-}$ . A questo scopo è sufficiente considerare che negli ortosilicati come l'olivina il silicio forma tetraedri isolati con quattro atomi di ossigeno legati singolarmente. Nei metasilicati, come  $\text{MgSiO}_3$ , due degli ossigeni in ciascun tetraedro sono legati ad altri atomi di silicio in una struttura a ponte. L'effetto contropolarizzante delle cariche opposte modifica perciò l'energia di due dei quattro legami Si-O. Nel quarzo tutti gli atomi di ossigeno sono legati e sono presenti ulteriori modificazioni energetiche dei legami. L'evoluzione ortosilicato-metasilicato-quarzo può essere considerata come una sequenza di successive reazioni di polimerizzazione che può essere ridotta ad una relazione di base considerando tre diverse forme di ossigeno: ioni ossigeno legati singolarmente ( $\text{O}^-$ ), con legame doppio ( $\text{O}^\circ$ ), e liberi ( $\text{O}^{2-}$ ) (cf. TOOP e SAMIS, 1962 a, b):



Due successive polimerizzazioni, tipo quelle indicate nella (10), sono necessarie per passare da un tipo di struttura a tetraedri isolati a una struttura tipo quarzo dove tutti gli ossigeni presentano legame doppio. Questo semplice ragionamento dovrebbe consentire di fare valutazioni empiriche sulla diminuzione dell'energia reticolare che accompagna la transizione ortosilicato-metasilicato (conosciamo l'energia reticolare di  $\text{SiO}_2$  dalla reazione:  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}^{4+} + 2\text{O}^{2-}$ ). L'energia di tale transizione è tuttavia già disponibile nella forma di energia di sito degli ioni ossigeno nelle diverse strutture silicatiche (cf. OHASHI, 1976). Sulla base di tali valori si può dedurre che la transizione di legame ortosilicato-metasilicato necessita:

$$\Delta a_{\text{metasil-ortosil}} = 2 \times (1420 - 1260) + 2 \times (1220 - 1280) = 200 \text{ Kcal/ mole} \quad (11)$$

e la transizione dal legame tipo ortosilicato a quello tipo quarzo:

$$\Delta a_{\text{SiO}_2\text{-ortosil}} = 4 \times 1420 - 2 \times 1260 - 2 \times 1280 = 600 \text{ Kcal/ mole} \quad (12)$$

TABELLA 1 - *Ortosilicati*

Composto	-Hf	S°	V°	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>-5</sup>	D	E	trans. °K
Li4	556.9°°	29°°	50.071°	32.82°°	16.33°°	-2.35°°			
	552.5!!	30.0!!							
Na4	497.8+	46.8+	38.96+	38.96+	17.74+	-3.978+		73.43	
K4	480		16.548	16.548	14.528			-491.8*	1300
LiAl-α	507.5*	24.81*	53.63*	59.03*		-3.08198*			1600
LiAl-β				21.50*	18.93*	-7.328***			
NaAl	500.241***	29.72***	54.16***	35.908***	6.458***	-5.32***			
KAl	509.408***	31.85***	59.89***	29.48***	17.36***				
Mg2	520***	22.75***	43.79***	35.81***	6.54***				
	518.73**	22.49**		20.879**	20.834**	-8.52***		201.625**	
Ca2	553.68*	28.80*	59.11*	31.68*	12.5*	-4.55*			
Sr2	556.050!	40	59.339°	31.248	9.758	-7.641		112.82	
	542.5!!								
Ba2	546.1+	43.5+	109.52	36.7+	10.28+	6.67+			
Mn2	412.28+	39.0+	48.61*	33.44+	12.08+	4.46+			
	413.96**	37.26**		62.447**	-3.293**	-6.70**		-530.043**	
Fe2	354.1***	35.45***	46.39***	36.51***	9.36***				
	353.7+	34.7+							
Eu2	536	45	59.37°	27.164	10.446	-6.5		185.105	
Co2	336.2°°	37.9°°	44.59°	37.62°°	5.27°°	-6.38°°			
	337.38**	34.08**		82.194**	-24.044**	9.1 10exp-6**	-758.843**		

Segue: TABELLA I

Composto	-Hf	S°	V°	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>-5</sup>	D	E	trans. °K
Ni2	335.8°	26.3°	42.56	39.0°	4.72°		2.1 E-6		
Zn2	391.14*	31.4*	52.42*	-1.893	26.539	-16.772	-4.2 E-6	742.897	
Cd2	357	34	47.15	23.938	11.307	-6.312		185.105	
Hg2	272	45	63.27	39.804	8.598	-6.312		-65.899	
Pb2-α	326.54+	45.4+	79.74	26.63+	20.7+				893
Pb2-β				34.12+	10.9+				1016
Sc4/3□2/3	465	24	44.18	35.637	5.201	-5.632			
La4/3□2/3	481	36	67.02	25.515	8.832	-8.105		147.791	
Ce4/3□2/3	476	40	64.5	25.457	10.383	-9.029		185.105	
Pr4/3□2/3	478	41	62.63	26.699	10.471	-6.417		120.389	
Nd4/3□2/3	476	41	61.08	23.08	11.892	-8.206		185.105	
Sm4/3□2/3	475	39	58.55	25.099	10.42	-9.312		185.105	
Eu4/3□2/3	450	38	57.64	28.064	7.147	-10.749		185.105	
Gd4/3□2/3	474	39	56.55	23.639	9.311	-7.085		162.239	
Tb4/3□2/3	475	38	55.45	18.762	12.298	-9.563		297.599	
Dy4/3□2/3	479	37	54.38	10.731	13.075	-13.981		505.755	
Ho4/3□2/3	479	38	53.41	16.452	10.806	-12.271		372.039	
Er4/3□2/3	478	38	52.54	30.695	7.158	-3.764		10.519	
Tm4/3□2/3	476	35	51.76	25.452	7.596	-8.946		185.105	
Yb4/3□2/3	464	34	51.06	26.33	6.825	-9.488		185.105	
Lu4/3□2/3	469	30	50.44	28.069	7.147	-9.108		100.03	
Y4/3□2/3	486	29	53.28	23.928	8.517	-9.257		185.105	
Ti4/3□2/3	385	24	41.68	28.317	7.67	-13.782		180.799	
V4/3□2/3	333	28	40.58	13.878	13.712	-12.482		400.369	
Cr4/3□2/3	310	25	39.75	23.602	8.66	-8.61		184.563	

Segue: TABELLA 1

Composto	-Hf	S°	V°	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>-5</sup>	D	E	trans. °K
LiSc	250	24	44.43	60.605	0.601	0.762		578.924	
LiLa	322	30	53.88	53.013	3.324	-1.092		-397.457	
LiCe	307	32	52.96	52.97	4.488	-1.785		-369.472	
LiPr	308	33	52.27	53.901	4.553	0.174		418.009	
LiNd	305	33	51.69	51.178	5.619	-1.168		-369.472	
LiSm	296	32	50.71	52.701	4.515	-1.197		-369.472	
LiEu	284	32	50.28	54.925	2.06	-3.075		-369.472	
LiGd	295	32	49.92	51.607	3.683	-0.327		-386.622	
LiTb	285	32	49.47	47.949	5.923	-2.186		-285.102	
LiDy	297	32	49.04	41.926	6.507	-5.499		-128.984	
LiHo	292	33	48.64	46.216	4.804	-4.217		-229.271	
LiEr	284	33	48.27	56.898	2.068	2.164		-500.411	
LiTm	281	30	47.94	52.967	2.397	-1.723		-369.472	
LiYb	272	30	47.64	53.625	1.819	-2.129		-369.472	
LiLu	268	27	47.37	54.929	2.06	-1.845		-433.278	
LiY	303	26	48.58	51.823	3.088	-1.956		-369.472	
LiTi	159	24	43.11	55.115	2.453	-5.35		-372.701	
LiV	111	26	42.49	44.286	6.983	-4.374		-208.023	
LiCr	77	24	41.99	51.579	3.195	-1.471		-369.879	
Ce□1	371	25	47.67	23.829	8.509	-8.056		134.938	
Th□1	425	25	61.51	21.698	8.953	-8.829		185.105	
Zr□1	346	22	43.74	26.316	7.147	-8.256		80.237	
Hf□1	381	24	43.3	27.483	7.647	-7.37		57.247	
U□1	454	32	59.03	18.609	10.985	-10.775		273.272	
Li4/3Ce2/3	93	25	45.62	-0.974		48.444		821.259	
Li4/3Th2/3	168	26	49.19	-1.684		47.366		837.982	

Segue: TABELLA 1

Composto	-Hf <sub>f</sub>	S°	V°	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>-5</sup>	D	E	trans. °K
Li4/3Zr2/3	290	24	44.35	-0.145		48.165		803.026	
Li4/3Hf2/3	96	25	44.2	0.244		49.401		795.362	
Li4/3U2/3	351	28	48.62	-2.714	44.652			867.371	
Ce		24	44.97	54.145	5.635	0.558		596.718	
Th		25	48.40 <sup>+++</sup>	52.014	6.079	-0.215		646.886	
Zr	483.7 <sup>+</sup>	20.083 <sup>+</sup>	39.26 <sup>*</sup>	28.353 <sup>+</sup>	11.45 <sup>+</sup>	-7.115 <sup>+</sup>			
Hf		22	38.97	57.8	4.774	1.124		519.027	
U		28	46.12 <sup>+++</sup>	48.925	8.11	-2.161		735.052	

+ - Barin and Knacke (1973)

++ - Speer (1980)

\* - Robie et al. (1978)

\*\* - Robie et al. (1982)

\*\*\* - Helgeson et al. (1978)

! - Naumov et al. (1970)

!! - Karapet'yants and Karapet'yants (1970)

o - cartelle ASTM

oo - Barin, Knacke and Kubaschewski (1977)

I valori privi di simboli sono stati calcolati nel presente lavoro.

Sebbene questi valori siano fortemente approssimati sono consistenti con altri tipi di considerazioni: si può, per esempio, considerare la struttura tipo quarzo come un caso limite di ortosilicato in cui il catione legato al tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  ha raggio zero. Sostituendo zero a  $r_c$  nell'equazione (3) si ottiene:

$$\Delta a_{\text{ortosil-SiO}_2} = 678 \text{ Kcal/mole}$$

questo valore è abbastanza consistente con il valore trovato in precedenza.

La conoscenza del valore di  $\Delta a_{\text{metasil-ortosil}}$  ci permette di derivare il raggio termochimico del gruppo radicale  $\text{SiO}_3^{2-}$  ( $r'_{\text{SiO}_3^{2-}}$ ) attraverso la considerazione:

$$U'_{L \text{ metasil}} = U_{L \text{ metasil}} - (a_{\text{ortosil}} + \Delta a_{\text{metasil-ortosil}}) \quad (13)$$

Il valore risultante è  $r'_{\text{SiO}_3^{2-}} = 1.57 \text{ \AA}$ .

La stessa tecnica di regressione multipla adottata per gli ortosilicati può essere applicata ai metasilicati per derivare una relazione generale per l'energia reticolare  $U_L$  metasil:

$$U_{L \text{ metasil}} = a'_{\text{metasil}} + \frac{b v^1 z_1 z_2}{r'_c + r'_{\text{SiO}_3^{2-}}} \left(1 - \frac{0.345}{r'_c + r'_{\text{SiO}_3^{2-}}}\right) + \dots \quad (14)$$

I valori ottenuti delle costanti  $a'_{\text{metasil}}$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  sono i seguenti:

$$\begin{aligned} a'_{\text{metasil}} &= 35.767 \pm 1.573; & b &= 303.565 \pm 6.642; \\ c &= 0 & d &= 3.1932 \times 10^4 \pm 6.323 \times 10^2. \end{aligned}$$

Di nuovo la costante  $c$  ha valore zero, consistente con la definizione di raggio termochimico del catione.

Valori di entalpia di componenti fittizi ortosilicati e metasilicati ottenuti con il metodo sopra descritto sono visibili in tabella 1 e 2. Nelle figure 2 e 3 è visualizzato il confronto tra i valori  $H_f^\circ$  calcolati e i dati sperimentali esistenti.

#### ENTROPIA DI COMPONENTI FITTIZI

Come discusso da HELGESON *et al.* (1978) le stime migliori dell'entropia molare si ottengono scrivendo reazioni reversibili del tipo:



dove  $M_vX$  e  $M_v^iX$  sono solidi inostrutturali o quasi inostrutturali e le entropie molari di  $M_vO$ ,  $M^iO$  ed  $MO$  sono note. Sono valide le seguenti relazioni:

$$S_s^\circ = \Delta S^\circ_{\text{reazione}} + S^\circ_{M_vX} = S^\circ_{M_v^iX} + vS^\circ_{MO} - vS^\circ_{M^iO} \quad (16)$$

$$V_s^\circ = \Delta V_{\text{reazione}} + V^\circ_{M_vX} = V^\circ_{M_v^iX} + vV^\circ_{MO} - vV^\circ_{M^iO} \quad (17)$$

dove  $X$  indica il radicale anionico comune,  $v$  il numero di moli di ossido nel composto  $M_vX$ ,  $M_v^iX$  il composto del quale si vuole stimare l'entropia molare standard  $S^\circ$  a 25°C e 1 bar e  $V^\circ$  i volumi molari standard alle stesse condizioni  $P$  e  $T$ . Indicando con  $S_s^\circ$  e  $V_s^\circ$  i termini a sinistra rispettivamente nell'equazione (16) e (17) si può calcolare l'entropia molare standard  $S^\circ_{M_v^iX}$  del composto  $M_v^iX$  dalla relazione:

$$S^\circ_{M_v^iX} = \frac{S_s^\circ (V_s^\circ + V^\circ_{M_v^iX})}{2 V_s^\circ} \quad (18)$$

(cf. HELGESON *et al.*, 1978, equazione 62).

Per solidi non inostrutturali si può ottenere una stima meno accurata con il metodo proposto da FYFE *et al.* (1958):

$$S^\circ_{M_v^iX} = S^\circ_\Sigma + K(V^\circ_{M_v^iX} - V^\circ_\Sigma) \quad (19)$$

dove  $K$  è una costante (0.6 per la maggior parte dei silicati) e:

$$S^\circ_\Sigma = \sum_j v_{j,i} S^\circ_{M^iO} \quad (20)$$

$$V^\circ_\Sigma = \sum_j v_{j,i} V^\circ_{M^iO} \quad (21)$$

con  $v_i$  uguale al numero di moli per unità di formula dell'ossido  $j$ -esimo in una mole del minerale  $i$ -esimo,  $V^\circ_j$  uguale al volume molare standard dell'ossido  $j$ -esimo puro e  $S^\circ_j$  l'entropia molare standard dell'ossido  $j$ -esimo puro.

TABELLA 2 - *Metasilicati*

Composto	-H <sub>f</sub>	S°	V°	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>-5</sup>	D	E	trans. °K
Li <sub>2</sub>	394.24 <sup>+</sup>	19.19 <sup>+</sup>		30.237 <sup>+</sup>	6.746 <sup>+</sup>	-7.299 <sup>+</sup>			
Na <sub>2</sub>	373.19 <sup>+</sup>	27.19 <sup>+</sup>		31.14 <sup>+</sup>	9.6 <sup>+</sup>	-6.47 <sup>+</sup>			
K <sub>2</sub>	357 <sup>+</sup>	33 <sup>+</sup>		35.23 <sup>+</sup>	6.62 <sup>+</sup>				
Rb <sub>2</sub>	365.1 <sup>oo</sup>	38.5 <sup>oo</sup>		29.56 <sup>oo</sup>	17.76 <sup>oo</sup>	-4.44 <sup>oo</sup>			
Cs <sub>2</sub>	365.6!!								
Li1/2Al1/2	364.9*	15.45*	29.185*	50.3*	2.87*	2.28*		57*	
Na1/2Al1/2	357.339***	20.95***	44.55***	21.045***	12.07***	-4.44***			
K1/2Al1/2-α	363.125*	23.925*	44.195*	17.735*	16.045*	-2.585*			955
K1/2Al1/2-β				23.475*	3.305*	14.66*			1800
Rb1/2Al1/2		12	48.065°	21.656	1.275	1.102		319.786	
Cs1/2Al1/2		18	51.12	21.656	1.275	1.102		319.786	
Mg-α	369.686***	16.2***	31.276***	24.55***	4.74***	-6.28***			903
Mg-β				28.765***					1258
Mg-γ				29.26***					1800
Ca	389.81***	19.60***	39.93***	26.64***	3.60***	-6.52***			
Sr	382	24	45.024	27.365	3.863	7.769		-19.908	
Ba	387.3 <sup>+</sup>	26.8 <sup>+</sup>	50.695 <sup>+</sup>	23.96 <sup>+</sup>	9.24 <sup>+</sup>	-4.684 <sup>+</sup>			
Mn	303.3 <sup>+</sup>	21.3 <sup>+</sup>	35.16 <sup>+</sup>	26.42 <sup>+</sup>	3.88 <sup>+</sup>	-6.16 <sup>+</sup>			
Fe-α	285.625***	22.6***	32.952***	26.49***	5.07***	-5.55***			413
Fe-β				21.0***	9.0***				1400
Eu	382	23	45.4	25.32	4.207	8.34		16.234	
Co	268!!	22	34.34	6.778	9.598	-1.523		477.921	
Ni	268	19	33.84	24.857	4.855	8.433		16.234	
Cu	245!!								
V	326	19	35.22	27.428	5.245	8.001		-32.506	
Zn	294.6 <sup>+</sup>	21.4 <sup>+</sup>	34.49	16.8 <sup>+</sup>	11.6 <sup>+</sup>				
Cd	290	27	38.57	23.71	4.637	8.433		16.234	

Segue: TABELLA 2

Composto	-H <sub>f</sub>	S°	V°	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>-5</sup>	D	E	trans. °K
Hg	225!	14	40.44	31.643	3.283	8.433		109.268	
Pb	274.17 <sup>+</sup>	26.52 <sup>+</sup>	67.29	18.5 <sup>+</sup> 14.4 <sup>+</sup>					
Be	284	15	31.09	35.382	-0.119	7.792	7.3 E-7	-221.335	
Sn	302	12	46.26	23.61	6.057	8.433		16.234	
Sc2/3□1/3	382	18	34.18	29.56	1.584	8.773		-123.401	
La2/3□1/3	383	22	58.14	24.498	3.4	7.537		-2.422	
Ce2/3□1/3	382	23	55.95	24.47	4.176	7.075		16.234	
Pr2/3□1/3	383	24	53.48	25.09	4.219	8.381		-16.124	
Nd2/3□1/3	383	21	51.85	23.28	4.93	7.487		16.234	
Sm2/3□1/3	383	21	49.17	24.29	4.194	6.933		16.234	
Eu2/3□1/3	370	25	48.02	25.773	2.557	6.215		16.234	
Gd2/3□1/3	382	25	47.05	23.561	3.639	8.047		4.801	
Tb2/3□1/3	384	25	45.88	21.122	5.133	6.808		72.481	
Dy2/3□1/3	386	26	44.75	17.107	5.522	4.599		176.559	
Ho2/3□1/3	386	26	43.73	19.967	4.387	5.454		109.701	
Er2/3□1/3	386	24	42.8	27.088	2.563	9.707		-71.059	
Tm2/3□1/3	385	21	41.98	24.467	2.782	7.117		16.234	
Yb2/3□1/3	379	20	41.24	24.906	2.396	6.846		16.234	
Lu2/3□1/3	383	19	40.58	25.775	2.557	7.035		-26.303	
Sb2/3□1/3	288	20	35.45	14.06	2.557	8.433		16.234	
Y2/3□1/3	389	20	43.58	23.705	3.242	6.961		16.234	
Ti2/3□1/3	342	19	31.3	25.9	2.819	4.698		14.081	
V2/3□1/3	314	21	30.14	18.68	5.84	5.349		123.866	
Cr2/3□1/3	300	30	29.26	23.142	3.314	7.285		15.963	
Li1/2Sc1/2	278	18	34.18	52.554	-3.641	3.671		-616.459	
Li1/2La1/2	315	23	44.2	48.758	-2.28	2.744		-525.725	
Li1/2Ce1/2	308	24	43.4	48.737	-1.698	2.397		-511.733	

Segue: TABELLA 2

Composto	-Hf	S°	V°	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>-5</sup>	D	E	trans. °K
LiI/2Pr1/2	308	24	42.49	49.202	-1.665	3.377		-536.001	
LiI/2Nd1/2	307	24	41.87	47.845	-1.132	2.706		-511.733	
LiI/2Sm1/2	302	24	40.84	48.602	-1.684	2.291		-511.733	
LiI/2Eu1/2	296	23	40.39	49.714	2.912	1.752		-511.733	
LiI/2Gd1/2	302	23	40	48.055	-2.1	3.126		-520.308	
LiI/2Tb1/2	296	23	39.53	46.226	-0.98	2.197		-469.548	
LiI/2Dy1/2	302	23	39.07	43.215	-0.688	0.54		-391.489	
LiI/2Ho1/2	300	23	38.65	45.36	-1.539	1.181		-441.632	
LiI/2Er1/2	296	23	38.26	50.701	-2.907	4.371		-577.202	
LiI/2Tm1/2	294	22	37.91	48.735	-2.743	2.428		-511.733	
LiI/2Yb1/2	289	22	37.59	49.064	-3.032	2.225		-511.733	
LiI/2Lu1/2	287	20	37.3	49.716	-2.912	2.367		-543.636	
LiI/2Sb1/2	212	20	34.94	40.93	-2.912	3.416		-511.733	
LiI/2Y1/2	305	20	38.59	48.163	-2.398	2.312		-511.733	
LiI/2Ti1/2	230	18	32.79	49.809	-2.715	0.615		-513.348	
LiI/2V1/2	205	19	32.14	44.395	-0.45	1.102		-431.009	
LiI/2Cr1/2	187	18	31.61	48.041	-2.344	2.554		-511.937	
NaI/2Sc1/2	238	18	35.3	26.302	4.937	-4.547		-45.689	
NaI/2La1/2	279	22	42.41	22.506	6.299	-5.474		45.044	
NaI/2Ce1/2	271	24	41.81	22.485	6.881	-5.82		59.037	
NaI/2Pr1/2	271	24	41.12	22.95	6.914	-4.841		34.768	
NaI/2Nd1/2	269	24	40.65	21.593	7.446	-5.512		59.037	
NaI/2Sm1/2	265	23	39.86	22.35	6.895	-5.926		59.037	
NaI/2Eu1/2	259	23	39.51	23.462	5.667	-6.465		59.037	
NaI/2Gd1/2	264	23	39.21	21.803	6.479	-5.091		50.462	
NaI/2As1/2	112	19	31.98	14.678	5.667	-4.802		59.037	
NaI/2Ga1/2	134	18	32.65	24.583	5.52	-5.11		-10.209	
NaI/2Y1/2	268	20	38.12	21.911	6.181	-5.906		59.037	
NaI/2V1/2	166	19	33	18.142	8.129	-7.115		139.761	

Segue: TABELLA 2

Composto	-Hf	S°	V°	A	B × 10 <sup>3</sup>	C × 10 <sup>-5</sup>	D	E	trans. °K
Na1/2Cr1/2	147	18	32.46	21.789	6.234	-5.663		58.833	
Ce1/2□1/2	365	19	37.64	23.665	3.238	7.562		-8.849	
Wol/2□1/2	293		30.52	47.009	-12.155	11.375		-426.38	
Th1/2□1/2	386	19	52.3	22.59	3.46	7.175		16.234	
Zr1/2□1/2	359	17	33.48	24.899	2.557	7.461		-36.2	
Hf1/2□1/2	371	18	33.02	25.483	2.807	7.905		-47.695	
U1/2□1/2	381	20	49.68	21.046	4.476	6.202		60.318	
V1/2□1/2	274	17	28.44	21.54	2.557	8.433		16.234	
Ge1/2□1/2	245	19	27	29.198	1.343	9.202		-146.337	
Mo1/2□1/2	257	18	30.52	17.304	6.53	5.959		103.17	
Li2/3Ce1/3	186	21	35.45	32.774	6.652	-5.231		-72.358	
Li2/3Wol/3	94	20	33.02	48.343	-3.61	-2.689		-350.713	
Li2/3Th1/2	224	22	39.23	32.063	6.78	-5.489		-55.636	
Li2/3Zr1/2	153	20	34.11	33.603	6.198	5.298		-90.592	
Li2/3Hf1/3	187	20	33.95	33.992	6.365	-5.003		-98.256	
Li2/3U1/3	316	23	38.63	31.034	7.477	-6.138		-26.247	
Li2/3V1/3	349	20	32.13	31.364	6.198	-4.65		-55.636	
Li2/3Ge1/3	98	19	31.44	36.468	5.389	-4.138		-164.017	
Li2/3Mo1/3	222	20	33.02	28.539	8.847	-6.3		2.321	
Na2/3Ce1/3	135	24	37.69	58.676	4.025	2.847		532.086	
Na2/3Wol/3	42?	22	35.53	74.246	-6.237	5.389		253.732	
Na2/3Th1/3	174	25	40.95	57.966	4.173	2.589		548.808	
Na2/3Zr1/3	101	23	36.51	59.505	3.571	2.78		513.852	
Na2/3Hf1/3	136	23	36.36	59.894	3.738	3.075		506.189	
Na2/3U1/3	274	26	40.43	56.936	4.85	1.94		578.197	
Na2/3V1/3	18?	23	34.73	57.266	3.571	3.428		548.808	
Na2/3Ge1/3	43?	22	34.09	62.371	2.762	3.94		440.427	
Na2/3Mo1/3	31?	22	35.53	54.442	6.22	1.768		606.766	

radicale anionico comune SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; ? = valori dubbi

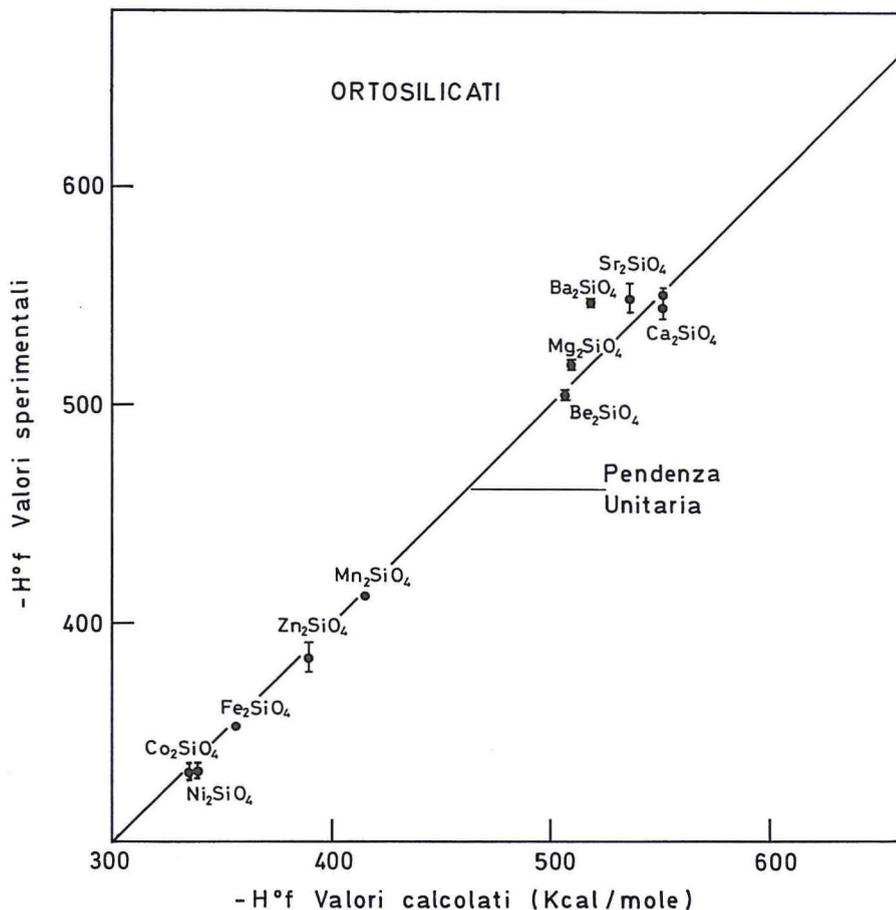


Fig. 2 - Confronto tra valori calcolati di entalpia di formazione dagli elementi a 298.15°K, 1 bar e valori ottenuti dal calcolo di energia reticolare in base alla relazione (9) ed al ciclo termochimico Born-Haber-Fayans.

L'equazione (18) permette di ottenere delle stime con una incertezza di  $\sim 1\%$  dell'entropia molare standard calorimetrica della maggior parte dei silicati (cf. tab. 1 in HELGSON *et al.*, 1978) ammesso che non sia applicata a composti contenenti ferro ferroso; mentre stime meno precise sono generalmente ottenute attraverso la (19).

In tabella 3 sono mostrate alcune reazioni di riferimento utilizzate per il calcolo dell'entropia molare standard di componenti fittizi. I componenti di riferimento sono scelti sulla base di caratteri isostrutturali e la preferenza è stata data a quelli che costituiscono una parte preponderante della soluzione solida (i.e.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  è sta-

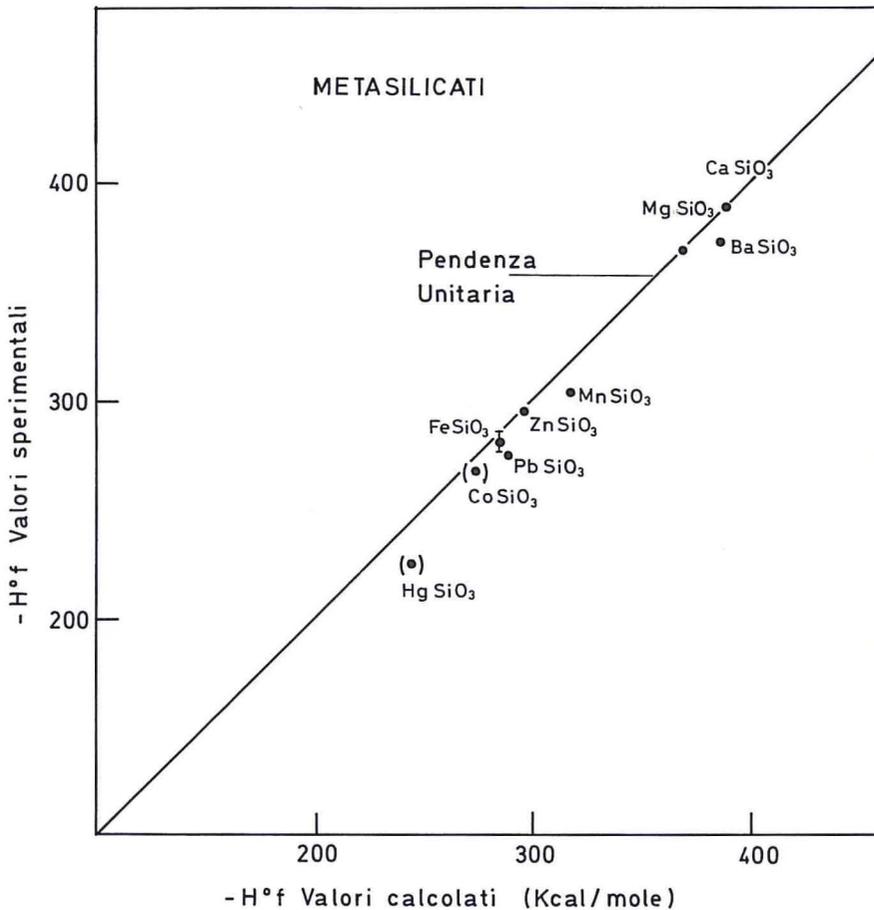


Fig. 3 - Confronto tra valori calcolati di entalpia di formazione dagli elementi a 298.15°K, 1 bar e valori ottenuti dal calcolo di energia reticolare in base alla relazione (14) ed al ciclo termochimico Born-Haber-Fayans.

to scelto come componente di riferimento per componenti fittizi isostrutturali dell'olivina).

Come si può vedere in tabella 3 si possono considerare diverse reazioni reversibili per componenti che presentano un bilancio di carica con difetti reticolari. Per esempio il componente fittizio  $Sc_{4/3}\square_{2/3}SiO_4$ , isostrutturale nei confronti dell'olivina, presenta una vacanza ( $\square$ ) di 2/3 per unità di formula e la sua entropia molare standard può, essere calcolata utilizzando due diverse reazioni reversibili:

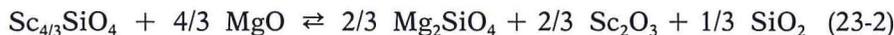
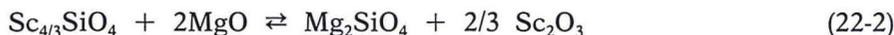


TABELLA 3 - Reazioni di riferimento per la stima di  $S_i^0$  e dei coefficienti della funzione di Mayer-Kelley

Struttura	Reazione
Olivina	$\text{Co}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CoO}$
»	$\text{Sc}_{4/3}\square_{2/3}\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2/3\text{Sc}_2\text{O}_3$
»	$\text{Sc}_{4/3}\square_{2/3}\text{SiO}_4 + 4/3\text{MgO} \rightleftharpoons 2/3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 1/3\text{SiO}_2 + 2/3\text{Sc}_2\text{O}_3$
»	$\text{LiScSiO}_4 + 2\text{MgO} \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 1/2\text{Li}_2\text{O} + 1/2\text{Sc}_2\text{O}_3$
»	$\text{NaScSiO}_4 + 2\text{MgO} \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 1/2\text{Na}_2\text{O} + 1/2\text{Sc}_2\text{O}_3$
»	$\text{Li}_{4/3}\text{Th}_{2/3}\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2/3\text{Li}_2\text{O} + 2/3\text{ThO}_2$
»	$\text{Na}_{4/3}\text{Th}_{2/3}\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2/3\text{Na}_2\text{O} + 2/3\text{ThO}_2$
Zircone	$\text{ThSiO}_4 + \text{ZrO}_2 \rightleftharpoons \text{ZrSiO}_4 + \text{ThO}_2$
$\text{Na}_4\text{SiO}_4$	$\text{Cs}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Na}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Cs}_2\text{O}$
Nefelina	$\text{CsAlSiO}_4 + 1/2\text{Na}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaAlSiO}_4 + 1/2\text{Cs}_2\text{O}$
Clinopirosseno	$\text{CoSiO}_3 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3 + \text{CaO}$
	$\text{Li}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{SiO}_3 + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Li}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{SiO}_3 + \frac{1}{2}\text{Sc}_2\text{O}_3$
	$\text{Na}_{1/2}\text{Sc}_{1/2}\text{SiO}_3 + \frac{1}{4}\text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{4}\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Li}_{1/2}\text{Al}_{1/2}\text{SiO}_3 + \frac{1}{4}\text{Sc}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{Na}_2\text{O}$

La (22-1) e la (23-1) indicano come, in prima approssimazione, consideriamo l'entropia molare del componente  $\text{Sc}_{4/3}\square_{2/3}\text{SiO}_4$ , che comprende le vacanze in forma esplicita, uguale a quella di  $\text{Sc}_{4/3}\text{SiO}_4$  (notare che, come stabilito in precedenza, il volume molare di  $\text{Sc}_{4/3}\text{SiO}_4$  è stato calcolato per analogia con la struttura dell'olivina e quindi include già il volume occupato dai difetti stechiometrici). Dal punto di vista del bilancio di massa le relazioni (22-2) e (23-2) sono identiche, tuttavia la (23-2) implica uno spostamento di silice più strettamente somigliante al processo di «incorporamento sottrattivo» che opera in realtà nelle soluzioni solide tipo olivina durante l'incorporamento di ortosilicati trivalenti (vedi oltre). La scelta tra la (22-2) e la (23-2) è una questione puramente di gusto.

Si considera la (23-2) più appropriata anche se le energie connesse con il processo di creazione del difetto non sono contenute nella definizione dell'energia di interazione della soluzione solida; mentre la (22-2) è più appropriata se intendiamo incorporare parte di queste energie nei valori di entropia e entalpia molare allo stato standard.

L'esistenza di vacanze già definite su base stechiometrica nel componente fittizio condiziona i valori di entropia configurazionale. Ciò è vero anche per i componenti dove il bilancio di carica è mantenuto dall'accoppiamento di ioni ad alta carica con ioni a bassa carica, come nel caso di  $\text{LiScSiO}_4$  o  $\text{Na}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{SiO}_3$ . In questi casi le stime dell'aumento di entropia possono essere fatte attraverso la relazione di Boltzmann tra l'entropia e la probabilità (P):

$$\Delta S = K \ln P \quad (24)$$

Se abbiamo  $n$  difetti in una mole di composto con  $N$  siti, allora:

$$\Delta S = K \ln \frac{N!}{(N-n)! n!} \quad (25)$$

con l'approssimazione di Stirling:

$$\ln x! \approx x \ln x - x + 1/2 \ln(2\pi x) \quad (26)$$

e l'ulteriore semplificazione:

$$\ln x! \approx x \ln x \quad (27)$$

l'equazione (24) diventa:

$$\Delta S = K [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n] \quad (28)$$

Consideriamo il componente fittizio  $\text{Sc}_{4/3}\square_{2/3}\text{SiO}_4$ . Per una mole di composto avremo  $n = \square = 2/3 N_0$  difetti reticolari e  $N = 2N_0$  siti; allora la relazione (28) diventa:

$$\begin{aligned} \Delta S &= K [2N_0 \ln(2N_0) - 4/3 N_0 \ln(4/3 N_0) - 2/3 N_0 \ln(2/3 N_0)] = \\ &= 2.53 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K} \end{aligned} \quad (29)$$

Per un composto del tipo  $\text{Ti}\square\text{SiO}_4$ :

$$\Delta S = K [2N_o \ln(2N_o) - N_o \ln N_o - N_o \ln N_o] = 2.65 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K} \quad (30)$$

La relazione (28) può essere generalizzata per qualsiasi elemento di carica  $z_1$  in un composto in cui il radicale polianionico ha carica  $z_2$  e il reticolo ha due siti cationici nel caso di riferimento:

$$\Delta S = R [2 \ln (2N_o) - z_1/z_2 \ln (z_1/z_2 N_o) - (2 - z_2/z_1) \ln (2N_o - z_2/z_1 N_o)] \quad (31)$$

dove  $R$  è la costante universale dei gas e  $N_o$  il numero di Avogadro ( $6.023 \times 10^{23}$ ).

Stime relative a composti ferrosi mediante la (18) o anche la (19) forniscono valori che sono di diverse calorie più alti di quelli calorimetrici. Secondo HELGESON *et al.* (1978) la differenza è di circa 2 calorie per mole di FeO nel composto. La diminuzione dell'entropia molare di tale quantità è dovuta, secondo BURNS e FYFE (1967) e BURNS (1970), alla simmetria non sferica degli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  in FeO e negli altri composti. Più precisamente le differenze di entropia sono dovute alle differenti configurazioni elettroniche degli orbitali  $d$  nelle diverse simmetrie di sito (cf. equazioni 4, 5, 6 e 7 in WOOD, 1980). Per tener conto di tali contributi sono stati introdotti nell'equazione (18), applicata a ioni con simmetria non sferica, dei fattori di correzione. Questi fattori di correzione sono espressi come differenze volumetriche tra i volumi molari sperimentali e i «volumi termochimici» ottenuti introducendo nell'equazione (40) i raggi termochimici  $r'$ . Il valore ottenuto  $\Delta V^*$  è poi introdotto nell'equazione (18) nel seguente modo:

$$S_o^{M_i^X} = \frac{S_s^\circ (V_s^\circ + V_{M_i^X}^\circ + v\Delta V^*)}{2 (V_s^\circ + v\Delta V^*)} \quad (32)$$

La stima dell'entropia molare allo stato standard della fayalite attraverso la (32) fornisce un valore di 35.98 cal/mole  $^\circ\text{K}$  che è molto più vicino al valore calorimetrico (35.45 cal/mole  $^\circ\text{K}$ , cf. ROBIE e WALBAUM, 1968) rispetto a 39.4 ottenuto attraverso l'equazione (18). Il valore calcolato per  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  è 32.95 cal/mole  $^\circ\text{K}$  (quello sperimentale  $S^\circ = 37.9$  cal/mole  $^\circ\text{K}$ , cf. BARIN *et al.*, 1977) e quello per  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  (valore sperimentale 26.3 cal/mole  $^\circ\text{K}$ , BARIN *et al.*, 1977) è

abbassato a 25.74 cal/mole °K rispetto a 27.94 ottenuto attraverso la normale relazione (18). La mancanza di dati sperimentali su composti ortosilicati di altri elementi con simmetria non sferica non consente una utilizzazione estensiva dell'equazione (32).

I valori di entropia di componenti fittizi ortosilicati e metasilicati ottenuti con il metodo sopra descritto sono elencati in tabella 1 e 2 rispettivamente.

#### I COEFFICIENTI DELLA FUNZIONE DI MAYER-KELLEY

Le stime della capacità termica possono essere affrontate con gli stessi metodi della additività precedentemente descritti per l'entropia. Come per l'entropia le migliori stime si ottengono scrivendo reazioni reversibili tra composti isostrutturali (tab. 3) e assumendo  $\Delta C_{p \text{ reazione}} = 0$  a tutte le temperature.  $C_{pM_i^jX}$  per il composto sconosciuto  $M_i^jO$  è poi ottenuto attraverso l'algoritmo della sommatoria (cf. HELGESON *et al.*, 1978, eq. 85):

$$C_{pM_i^jX} = \sum_i n_{i,r} (A_i + B_i T + C_i T^{-2} + \dots) \quad (33)$$

dove  $n_i$  sono i coefficienti stechiometrici delle  $i$  fasi nella reazione oltre al composto sconosciuto  $M_i^jX$  ( $n_i$  è positivo per i prodotti e negativo per i reattanti) e  $n_{M_i^jX} = 1$ . Per ottenere dati internamente consistenti, quando possibile, sono state utilizzate le stesse reazioni per la derivazione di  $S^\circ_{M_i^jX}$  e di  $C_{pM_i^jX}$ . Nel caso in cui le condizioni di isostrutturalità non fossero rispettate allora  $C_{pM_i^jX}$  è ottenuto da una semplice sommatoria dei  $C_p$  degli ossidi costituenti. Questo metodo implica una maggiore incertezza e non tiene conto della dipendenza dalla temperatura delle energie di legame in un composto sconosciuto (cf. HELGESON *et al.*, 1978 per una spiegazione più estensiva). In ogni caso si assume che la sommatoria è valida senza considerare il tipo di espansione polinomiale adottata dagli autori per tener conto della dipendenza sperimentale di  $C_p$  dalla temperatura.

Le tavole di ROBIE *et al.* (1978) seguono l'espansione polinomiale:

$$C_p = A + BT + CT^{-2} + DT^2 + ET^{-1/2} \quad (34)$$

HELGESON *et al.* (1978) adottano i primi tre termini cambiando segno a C:

$$C_p = A + BT - CT^{-2} \quad (35)$$

BARIN e KNACKE (1973) usano una espansione fino al quarto termine:

$$C_p = A + BT + CT^{-2} + DT^2 \quad (36)$$

Sommando alla (33) i polinomi (34) e (35) si ha coincidenza con l'assunzione che i coefficienti D ed E nella (35) siano uguali a zero o, al contrario, che D ed E abbiano effetti trascurabili sulla funzione (34). Questa assunzione potrebbe avere qualche conseguenza non desiderata se si tentasse di spingere la stima di  $C_{p_{M_i^x}}$  oltre la temperatura limite di validità dei polinomi.

I coefficienti della funzione di Mayer-Kelley relativi a componenti fittizi ortosilicati e metasilicati ottenuti con il metodo sopra descritto sono osservabili in tabella 1 e 2.

#### VOLUME DI COMPONENTI FITTIZI

##### — Generalità

Il calcolo del volume molare dei componenti fittizi non è strettamente necessario se non si intendono valutare reazioni di dissoluzione a  $P \neq P_{\text{standard}}$ , in quanto tale grandezza non entra nel calcolo diretto dell'energia libera del componente fittizio (cf. equazione 56). Come abbiamo visto in precedenza per il calcolo di  $S^\circ$ , una stima del volume del componente è peraltro necessaria per ottenere valori di  $S^\circ$  ben approssimati.

Il volume molare di componenti fittizi allo stato standard può essere ottenuto attraverso una applicazione dell'espressione per i coefficienti di espansione composizionale  $\gamma_v$  al caso limite dove  $x$  (frazione molare del catione più grande nella soluzione solida binaria) ha valore 1 o 0 (cf HAZEN e FINGER, 1982; eq. 8-2):

$$\gamma_v = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial_v}{\partial_x} \right)_{P,T} \quad (37)$$

Le unità di  $\gamma_v$  sono frazioni di cambiamento del volume per mole. Come discusso da HAZEN e FINGER (1982) la relazione (37) è più cor-

retta della semplice proporzionalità della legge di Vegard:

$$V \propto r^3 \quad (38)$$

dove il volume molare  $V$  di composti isomorfi è semplicemente proporzionale al cubo del raggio del catione sostituyente  $r$ .

Per derivare i volumi molari dall'equazione (37) per tutti i composti di interesse di questo studio si dovrebbero avere informazioni sperimentali sulle composizioni binarie che, nella maggior parte dei casi, non sono attualmente disponibili. Tuttavia, come discusso da HAZEN e FINGER (1982), i volumi di composti isostrutturali possono essere ottenuti attraverso una interpolazione lineare dei volumi determinati sperimentalmente ed il cubo del raggio del catione nell'appropriata coordinazione con l'ossigeno.

#### — *Ortosilicati*

BROWN (1980) calcolò la seguente espressione valida per i volumi di cella dei composti isostrutturali dell'olivina:

$$V_A^\circ = 188.32 r^3 + 220.17 \quad (39)$$

Questa relazione è basata su 13 valori, ha un coefficiente di correlazione  $R^2 \approx 0.99$  e non include il volume di cella di  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  che è apparentemente affetto da errore nei parametri di cella. In quanto tratteremo di volumi molari espressi in  $\text{cm}^3/\text{mole}$  trasformeremo l'equazione (39) nella forma più utilizzabile:

$$V^\circ = (188.32 r^3 + 220.17) \frac{N_0 10^{-24}}{z} \quad (40)$$

dove  $N_0$  è il numero di Avogadro e  $z$  il numero di unità di formula dell'unità cella. Si assume che l'equazione (40) sia valida per composti multipli senza considerare la loro carica e la loro proporzione molare (questo è implicito nella derivazione della relazione 39; cf. tab. 4 in BROWN, 1980). In questo caso  $r$  rappresenta il raggio medio pesato dei cationi nella soluzione solida. Componenti fittizi con siti di cationi vacanti nel reticolo come  $\text{Sc}_{4/3}\square_{2/3}\text{SiO}_4$  sono stati calcolati assumendo che la vacanza ( $\square$ ) occupi lo stesso volume del catione

(Sc), non considerando gli effetti del contributo di deformazione sul volume molare. La regressione è stata eseguita utilizzando i raggi cationici di SHANNON e PREWITT (1969) che consentono una precisa stima degli effetti di coordinazione. Sono stati calcolati i volumi molari di componenti ortosilicati di cationi bivalenti, trivalenti e tetravalenti bilanciando gli eccessi di carica sia con vacanze cationiche nella quantità stechiometrica sia con l'accoppiamento dello ione monovalente  $\text{Li}^+$  (cf. GANGULI, 1977).

I cationi tetravalenti sono stati assunti formare ortosilicati tetragonali isostrutturali con gli ortosilicati di zircono, hafnio e attinidi. Come dimostrato da SPEER (1980) c'è una cospicua correlazione tra il volume di cella e il raggio ionico per questo gruppo di composti isostrutturali. La regressione dei volumi molari sui raggi cationici in coordinazione VIII con l'ossigeno, basata su 7 valori (cf. SPEER, 1980), ha la forma seguente:

$$V^{\circ} = 3.4036 + 42.8485 \times r \quad (41)$$

Questa relazione ha un parametro di correlazione  $R^2 = 0.988$  e l'errore standard influenza la seconda cifra decimale dei volumi molari in  $\text{cm}^3/\text{mole}$ . Si può dimostrare che si ottiene una migliore statistica con una regressione operata utilizzando i raggi ionici di WHITTAKER e MUNTUS (1970),  $R^2 = 0.994$ , mentre statistiche peggiori si ottengono con i raggi al cubo,  $R^2 = 0.94$ . Per una consistenza interna del modello sono stati utilizzati i raggi di Shannon e Prewitt anche per questo gruppo di composti. Oltre ai composti isostrutturali dell'olivina e dei composti degli attinidi, altri due gruppi di ortosilicati potrebbero essere interessanti. Questi contengono ioni alcalini  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{Cs}^+$  sia in semplice combinazione con il gruppo ortosilicato  $\text{SiO}_4^{4-}$  che in combinazione doppia con  $\text{SiO}_4^{4-}$  e  $\text{Al}^{3+}$ . Composti del tipo  $\text{RbAlSiO}_4$  e  $\text{CsAlSiO}_4$  hanno una struttura cubica (cf. cartelle ASTM 10-13 e 10-14), perciò non possono essere considerati isostrutturali con il gruppo della nefelina (la nefelina e la kalsilite sono esagonali) ma piuttosto con la carnegieite di alta temperatura (cf. DEER *et al.*, 1968). Dai parametri reticolari possono essere calcolati i loro volumi molari, risultati rispettivamente  $58.09 \text{ cm}^3/\text{mole}$  e  $60.39 \text{ cm}^3/\text{mole}$  assumendo  $z = 24$ . Nessuna regressione affidabile può essere tentata per determinare i volumi dai raggi ionici per questi composti in un singolo gruppo isostrutturale in quanto il numero di coordinazione dei cationi nel gruppo varia con

il loro raggio ionico. I dati termodinamici per  $\text{LiAlSiO}_4$  (eucryptite) e nefelina e kalsilite sono riportati rispettivamente in *ROBIE et al.* (1978) e *HELGESON et al.* (1978). Il volume molare di  $\text{LiAlSiO}_4$ -eucryptite è  $53.63 \text{ cm}^3/\text{mole}$ , vicino a quelli dei termini di Na e K ( $54.16 \text{ cm}^3/\text{mole}$  e  $59.89 \text{ cm}^3/\text{mole}$  rispettivamente). I dati termodinamici dei composti  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sono riportati da *KARAPET'ANTS* e *KARAPET'ANTS* (1970) e *BARIN et al.* (1977). Le loro tabelle, tuttavia, non riportano i volumi molari.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (cartella 20-637 ASTM) è monoclino ed ha un volume molare di  $50.071 \text{ cm}^3/\text{mole}$ .

### — Metasilicati

Per analogia con i composti ortosilicati considereremo metasilicati del tipo:

$\text{M}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{M}^+\text{AlSi}_2\text{O}_6$ ;  $\text{M}^{2+}\text{SiO}_3$ ;  $\text{M}_{2/3}^{3+}\square_{1/3}\text{SiO}_3$ ;  $\text{LiM}^{3+}\text{SiO}_3$ ;  $\text{Li}_{2/3}\text{M}_{1/3}^{4+}\text{SiO}_3$ ;  $\text{M}_{1/2}^{4+}\square_{1/2}\text{SiO}_3$  nonché  $\text{Na}_{1/2}\text{M}_{1/2}^{3+}\text{SiO}_3$  e  $\text{Na}_{2/3}\text{M}_{1/3}^{4+}\text{SiO}_3$ .

Regressioni della legge di Vegard sono state ottenute sulla base dei volumi molari riportati da *CAMERON* e *PAPIKE* (1980, 1981). I metasilicati di litio sulla base di tre valori hanno dato la seguente regressione:

$$V^\circ = 1/2 \left[ 44.543 + 60.055 \times \left( \frac{r_c + r_{\text{Li}}}{2} \right)^3 \right] \quad (42)$$

che ha un parametro di correlazione  $R^2 = 0.9997$ .

Apparentemente i metasilicati di Ca e Na possono essere regressi con un'unica espressione; basata su 10 valori e con una correlazione  $R^2 = 0.987$ :

$$V^\circ = 1/2 \left[ 46.586 + 33.939 \times \left( \frac{r_c + r_{\text{Ca, Na}}}{2} \right)^3 \right] \quad (43)$$

I metasilicati di cationi bivalenti hanno bisogno di una regressione separata. Per ottenere dei buoni coefficienti di correlazione si deve escludere la clinoenstatite o alternativamente considerare il raggio ionico di  $\text{Mg}^{2+}$  in coordinazione VI con l'ossigeno. Sulla base di 3 valori (Ca, Fe, Zn) si è ottenuta la seguente regressione con  $R^2 = 0.997$ :

$$V^{\circ} = 30.697 + 9.1785 \times r^3 \quad (44)$$

Tutte le espressioni precedenti sono relative a pirosseni con simmetria C2/c. Assumeremo che la transizione clino-orto determini dei cambiamenti volumetrici entro gli errori impliciti nelle regressioni. Inoltre la regressione (44) sarà ritenuta valida per componenti che contengono difetti. Tra i componenti del tipo  $M^+AlSi_2O_6$  è necessario calcolare solo  $CsAlSi_2O_6$ . La regressione per gli altri 4 alcali è la seguente:

$$V^{\circ} = 79.337 + 4.664 \times r^3 \quad (45)$$

con un parametro di correlazione basso ( $R2 = 0.728$ ). Il volume molare ottenuto per  $CsAlSi_2O_6$  è  $102.25 \pm 1.7 \text{ cm}^3/\text{mole}$ .

I volumi molari di componenti fittizi ortosilicati e metasilicati ottenuti con il metodo sopra descritto sono riportati in tabella 1 e 2 rispettivamente.

#### REAZIONI DI DISSOLUZIONE

Vi sono ovviamente diversi modi di descrivere una reazione di dissoluzione di un composto silicatico in acqua. TARDY e GARRELS (1974, 1977) hanno proposto che la dissoluzione di un generico ossido cristallino  $MO_c$  in acqua sia esprimibile come:



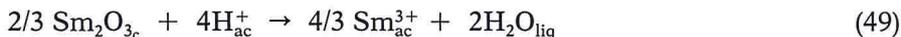
L'energia di dissoluzione  $\Delta G^{\circ}_{(46)}$  per la reazione (46) è:

$$\Delta G^{\circ}_{(46)} = -\Delta O_{cat}^{2-} + \Delta G^{\circ}_{fH_2O_{liq}} \quad (47)$$

dove  $\Delta O_{cat}^{2-}$  è la differenza tra l'energia libera di formazione dell'ossido cristallino ed il suo catione acquoso  $M_{ac}^{2+}$  e  $\Delta G^{\circ}_{fH_2O_{liq}}$  è l'energia libera di formazione di  $H_2O_{liq}$  allo stato di riferimento.

La dissoluzione di un generico silicato (o alluminato) di terra rara, ad esempio  $Sm_{4/3}SiO_4$  può essere descritta dal seguente set di reazioni:



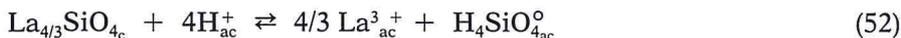


Come mostrato da OTTONELLO *et al.* (1979) la variazione di energia libera connessa con la reazione (48) è assimilabile al parametro « $-\Delta\text{compound}$ » come definito da TARDY e GARRELS (1977), i.e.:

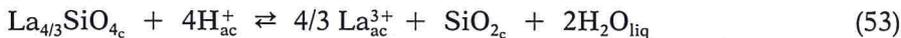
$$\Delta G_{(48)} = -\Delta\text{compound} = K_c (\Delta O_{cat}^{2-} - \Delta O_{cat. rif.}^{2-}) \quad (51)$$

Sulla base di questa relazione, OTTONELLO *et al.* (1979) hanno proposto valori di energie di dissoluzione per vari componenti in traccia (cf. OTTONELLO *et al.*, 1979; TARDY e GARRELS, 1974, 1977 per una più dettagliata discussione sul metodo).

La sequenza di reazioni (48, 49, 50) può essere semplificata nella forma:



o anche riformulata come:



in cui compare il composto cristallino  $\text{SiO}_{2c}$  come prodotto di dissoluzione.

Noti i valori  $H_f^{\circ}$ ,  $S^{\circ}$ ,  $V^{\circ}$  e la funzione del calore specifico  $C_p$  per il composto  $\text{La}_{4/3}\text{SiO}_4$  e per gli ioni e le molecole acquose (nonché  $\text{SiO}_{2c}$ ) la costante di reazione per la (52) o la (53) è facilmente derivabile alle varie condizioni Pr e T attraverso il calcolo della  $\Delta G$  di reazione, i.e.:

$$K_{53} = \exp \frac{-\Delta G_{53}}{RT} \quad (54)$$

$$\Delta G_{(53)} = 4/3 G_{Pr, T \text{La}_{3+ac}} + G_{Pr, T \text{SiO}_{2c}} + 2 G_{Pr, T \text{H}_2\text{O}_{liq}} - G_{Pr, T \text{La}_{4/3}\text{SiO}_{4c}} - 4G_{Pr, T \text{H}_{ac}^+} \quad (55)$$

con:

$$G_{Pr, T \text{La}_{4/3}\text{SiO}_{4c}} = H_{f \text{La}_{4/3}\text{SiO}_{4c}}^{\circ} + \int_{T_r}^T C_{p dT} - T (S_{\text{La}_{4/3}\text{SiO}_4}^{\circ} + \int_{T_r}^T C_{p dT}) \quad (56)$$

## GRADO DI DISEQUILIBRIO E «MOBILITÀ»

Il grado di disequilibrio di un dato composto cristallino  $c$  con le specie costituenti disciolte ( $ac$ ) può essere rappresentato dal valore  $\log(Q_c/K_c)$ , dove  $K_c$  è la costante di reazione (i.e.  $K_{52}$  o  $K_{53}$ ) e  $Q_c$  è generalizzabile come:

$$Q_c = \prod_i m_i^{v_i, c} \gamma_i^{v_i, c} / a_c \quad (57)$$

con  $m_i$ ,  $\gamma_i$  = molalità e coefficiente di attività della specie  $i$ -esima che concorre alla formazione della fase condensata  $c$  con stechiometria  $v_{i,c}$ ,  $a_c$  = attività dei componenti cristallini in reazione nelle fasi condensate  $c$ .

Il metodo è analogo alle procedure comunemente usate per definire il grado di saturazione di una fase condensata in equilibrio con un fluido (cf. REED, 1982; REED e SPYCHER, 1984). La tendenza alla dissoluzione si ha per valori  $\log(Q_c/K_c) < 0$ . Va notato che il metodo prende espressamente in considerazione lo stato di soluto del componente in traccia nella fase solida attraverso il valore di attività termodinamica  $a_c$  nonché la speciazione del fluido in interazione attraverso i valori di molalità  $m_i$  e il coefficiente di attività ionica individuale  $\gamma_i$  degli ioni acquosi. L'attività del componente cristallino in tracce nella fase condensata è derivabile dal valore di concentrazione molare in soluzione solida ( $X_c$ ) attraverso:

$$a_c = X_c \cdot \gamma_c \quad (58)$$

dove  $\gamma_c$  è il coefficiente di attività del componente in soluzione solida. Nel caso più semplice di soluzione solida ideale,  $\gamma_c = 1$  e la (58) si riduce a:

$$a_{c\text{ideale}} = X_{c\text{ideale}} \quad (59)$$

Vi è inoltre in geochimica la tendenza a considerare che il coefficiente di attività tenda ad 1 all'aumentare della diluizione del componente cristallino in soluzione solida. Questo è sempre vero qualora si trattino i composti condensati come *soluzioni* solide nel senso canonico del termine e si adotti per il componente in traccia lo stato standard di diluizione infinita. Non è peraltro necessariamente vero qualora si trattino i composti solidi come *misture* e si adotti

come stato standard per il componente in traccia quello di componente puro a P e T di interesse (questo è il caso quasi sempre ricorrente; cf. I.U.P.A.C., 1979, per la definizione canonica di «soluzione» e «mistura»). Recenti misure sperimentali (MORLOTTI e OTTONELLO, 1984; OTTONELLO e MORLOTTI, 1987) e calcoli basati su modelli di struttura-energia (OTTONELLO, 1987) mostrano che i coefficienti di attività per componenti in traccia tendono progressivamente ad aumentare al diminuire della concentrazione molare dei componenti in traccia, qualora questi coinvolgano eccessi di cariche e l'instaurarsi di equilibri difettuali.

#### CONSIDERAZIONI AGGIUNTIVE SULLE ENERGIE DEI COMPONENTI FITTIZI CONTENENTI DIFETTI RETICOLARI

Le soluzioni solide di componenti del tipo  $M_{4/3}SiO_4$  o  $M(SiO_4)_{1.5}$  all'interno della struttura dell'olivina implicano la capacità da parte di quest'ultima di incorporare un eccesso di silice in posizione interstiziale e di mantenere la neutralità elettrica attraverso la creazione di vacanze nel sottoreticolo cationico. Questa non è semplicemente una condizione tipo difetto Frenkel in quanto le vacanze di cationi che accompagnano gli interstizi sono due volte quelle canoniche. Come mostrato da MORLOTTI e OTTONELLO (1984) la solubilità dell'ortosilicato di Sm trivalente all'interno dell'olivina forsteritica è dominata da energie di produzione di difetti puntuali, che costituiscono la totalità dell'energia libera di eccesso della soluzione solida. Il processo di soluzione solida può essere idealizzato nel seguente modo (cf. MORLOTTI e OTTONELLO, 1984, eq. 11, I; 13):



dove sono utilizzate le notazioni di chimica difettuale di Kröger.

Nella definizione di componenti fittizi ortosilicati l'energia necessaria per creare i difetti potrebbe essere contenuta nei valori di entropia ed entalpia allo stato standard del componente stesso. Ciò può essere fatto considerando composti del tipo  $(M_{2/3}, \square_{1/3})_2SiO_4$  come dovuti a processi di «incorporamento sottrattivo», dove il componente in eccesso ( $SiO_4^{4-}$ ) ha un reticolo completo, mentre il reti-

colo cationico presenta siti vacanti. Il difetto è analogo a quello di Shottky ad eccezione del fatto che non ci sono un ugual numero di siti vacanti nel subreticolo cationico ed anionico. Per una maggiore semplicità immagineremo che la creazione di vacanze nei siti cationici non modifichi il volume molare del componente (ciò è consistente con il calcolo dei volumi molari fittizi effettuato in precedenza, ma non è completamente vero). Il cambiamento nell'energia libera che accompagna la formazione del difetto è semplicemente in relazione all'aumento dell'energia interna  $\Delta U$  e all'aumento concomitante dell'entropia  $\Delta S$ . Se  $w_s$  è l'energia necessaria per creare un difetto cationico e  $n_s$  sono i difetti in una mole di composto, allora:

$$\Delta U = n_s w_s \quad (62)$$

(notare che  $w_s$  è il lavoro richiesto per rimuovere il catione dall'interno del cristallo alla superficie e non all'infinito, così  $w_s$  è minore del contributo all'energia reticolare del catione  $U_c$ ). Il calcolo di  $w_s$  in cristalli ionici si basa su:

1) applicabilità del calcolo del potenziale interionico tra due corpi a corta distanza;

2) regole di additività che consentono la definizione di parametri come la carica ionica, la polarizzabilità e la derivazione di una funzione esponenziale esprime la dipendenza dei potenziali interionici a corto raggio dalla distanza tra gli ioni (BOSWARA e FRANKLYN, 1968).

Sfortunatamente i calcoli di questo tipo non forniscono buoni risultati per gli ossidi semplici e la loro applicabilità a composti più complessi deve essere dimostrata.

L'aumento di entropia configurazionale a seguito della creazione di difetti reticolari è descritto dalla relazione di Boltzmann tra entropia e probabilità (P) (cf. eq. 24, 25, 26, 27 e 28). La variazione di energia libera molare del componente sarà:

$$\Delta G = n_s w_s - TK [N \ln N - (N - n_s) \ln(N - n_s) - n_s \ln n_s] \quad (63)$$

Questa relazione può essere risolta in diversi modi. Il primo, quello comunemente usato, consiste nel considerare la derivata parziale di  $\Delta G$  rispetto a  $n_s$  uguale a zero all'equilibrio:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n_s} \right)_T = 0 \Rightarrow w_s = KT \ln \frac{(N - n_s)}{n_s} \quad (64)$$

Poiché nei nostri componenti  $N$  e  $n_s$  sono mutualmente correlati e costanti (ci sono infatti  $2N_o$  siti cationici e  $N_o = n_s$  siti vacanti per ogni mole di componente)  $w_s$  è inequivocabilmente determinata e  $\Delta G$  ha un valore costante ad una data temperatura indipendentemente dal tipo di cationi nella matrice cationica. Alternativamente si potrebbe sostituire nella (63) il valore reale di  $w_s$  dipendente dal tipo di catione estratto dal reticolo. Un valore variabile di  $w_s$  è peraltro in contrasto con la relazione (64). Un'altra possibilità è considerare che nelle soluzioni solide binarie con un componente in quantità maggiore (esempio  $Mg^{2+}$  nell'olivina forsteritica) il processo di creazione del difetto è sempre fatto a spese del catione maggiore. Questo, quando i componenti fittizi sono a livello di tracce, giustifica un valore costante per  $w_s$  ma deve ancora essere in accordo con la relazione (64). Un modo alternativo per tener conto delle energie dei meccanismi di creazione dei difetti nelle soluzioni solide è considerarle come termini di energia libera di eccesso che accompagnano il processo di soluzione solida. Ciò può essere fatto attraverso la seguente relazione:

$$N \equiv X_A N_o + X_B N_o \quad (63)$$

dove  $X_A$  è la frazione molare del componente maggiore e  $X_B$  la frazione molare del componente fittizio nella soluzione solida, e:

$$n_s \equiv 1/3 X_B N_o \quad (64)$$

L'energia associata con il meccanismo di creazione del difetto diventa perciò dipendente dalla concentrazione e non se ne deve tener conto nei valori di entalpia ed entropia allo stato standard ma solamente nella determinazione dei parametri di interazione delle soluzioni solide e conseguentemente nel valore di  $\gamma_c$ .

#### BIBLIOGRAFIA

- BARIN I., KNACKE O. (1973) - Thermochemical properties of inorganic substances. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- BARIN I., KNACKE O., KUBASCHEWSKI O. (1977) - Thermochemical properties of inorganic substances. Supplement. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- BOSWARA I.M., FRANKLYN A.D. (1968) - Theory of the energetics of simple defects in oxides. In Mass Transport in Oxides: J.B. Wachtman and A.D. Franklyn (eds.) *Natl. Bur. Stand (US), Spec. Publ.*, **296**, 25-32.

- BURNS R.G. (1970) - Mineralogical application of crystal field theory. Cambridge University Press, Cambridge, England.
- BURNS R.G., FYFE W.S. (1967) - Crystal field theory and the geochemistry of transition elements. In: Abelson P.H. (ed.). *Researches in Geochemistry*, **2**, John Wiley & Sons, New York, 259-285.
- BROWN GG.E. (1980) - Olivines and silicate spinels. In: Orthosilicates. *Review Mineral.*, **5**, Ribbe P.H. ed., Mineral. Soc. of America.
- CAMERON M., PAPIKE J.J. (1980) - Crystal chemistry of silicate pyroxenes. In: Pyroxenes. *Review Mineral.*, **7**, Ribbe P.H. ed., Mineral. Soc. of America.
- CAMERON M., PAPIKE J.J. (1981) - Structural and Chemical variations in pyroxenes. *Am. Mineral.*, **66**, 1-50.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMANN J. (1968) - Rock forming Minerals (6th ed.). London: Longmans, Green and Co., Ltd.
- FLOYD P.A. (1977) - Rare earth elements mobility and geochemical characterization of spilitic rocks. *Nature*, **269**, 134-137.
- FREY F.A. (1969) - Rare earth abundances in a high temperature peridotite intrusion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1429-1447.
- FREY F.A., BRYAN W.B., THOMPSON G. (1974) - Atlantic ocean floor: geochemistry and petrology from legs 2 and 3 of the Deep Sea Drilling Project. *J. Geophys. Res.*, **79**, 5507-5527.
- FYFE W.S., TURNER F.J., VERHOOGEN J. (1958) - Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geol. Soc. Amer. Mem.*, **75**, 253 pp.
- GANGULI D. (1977) - Crystal-chemical aspects of olivine structures. *N. Jahrb. Mineral. Abh.*, **130**, 303-318.
- GREENWOOD N.N. (1970) - Ionic Crystals, lattice defects and nonstoichiometry. Chemical Pub. Co., New York.
- HART S.R. (1969) - K, Rb, Cs contents and K/Rb, K/Cs ratios of fresh and altered submarine basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **6**, 295-303.
- HAZEN R.M., FINGER Z.W. (1982) - Comparative Crystal Chemistry. J. Wiley and Son. Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore.
- HELGESON H.C., DELANY J., BIRD D.K. (1978) - Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals. *Am. J. Sci.*, **278A**, 229 pp.
- HELLMAN P.L., HENDERSON P. (1977) - Are rare earth elements mobile during spilitization? *Nature*, **267**, 38-40.
- HELLMAN P.L., SMITH R., HENDERSON P. (1977) - Rare earth element investigation of the Cliefden outcrop. N.S.W. Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **65**, 155-164.
- KARAPET'YANTS M.KH., KARAPET'YANTS M.L. (1970) - The main thermodynamic constants of inorganic and organic substances. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers. Ann Arbor, London.
- I.U.P.A.C. (1979) - Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. *Pure & Appl. Chem.*, **51**, 1-41.
- MENZIES M. (1976) - Rare earth geochemistry of fused ophiolitic and alpine lherzolites. I - Othrys, Lanze and Trodos. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 645-656.

- MORLOTTI R., OTTONELLO G. (1984) - The solution of trace amounts of Sm in forsteritic olivine: an experimental study by emf galvanic cell measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1173-1181.
- NAUMOV G.B., RYZHENKO B., KHODAKOVSKY I.L. (1971) - Handbook of thermodynamic data, Moscow Atomizdat, 239 pp.
- OHASHI Y (1976) - Lattice energy of some silicates minerals and the effect of oxygen bridging in relation to crystallization sequence. *Carnegie Inst. Wash. Yb.*, **75**, 644-648.
- OTTONELLO G. (1987) - Energies and interactions in binary (Pbnm) orthosilicates: a Born parametrization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 3119-3136.
- OTTONELLO G., PICCARDO G.B., ERNST W.G. (1979) - Petrogenesis of some Ligurian peridotites - II. Rare earth element chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1273-1274.
- OTTONELLO G., MORLOTTI R. (1987) - Thermodynamics of the (nickel + magnesium) olivine solid solution. *J. Chem. Thermodynamics*, **19**, 809-818.
- PETRINI R., JORON J.L., OTTONELLO G., BONATTI E., SEYLER M. (1988) - Basaltic dykes from Zabargad Island, Red Sea: Petrology and Geochemistry. *Tectonophysics (Spec. Pub.)*, in stampa.
- REED M.H. (1982) - Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in system involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 513-528.
- REED M.H., SPYCHER N. (1984) - Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1479-1492.
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S., TAKEI H. (1982) - Heat capacities and entropies of  $Mg_2SiO_4$ ,  $Mn_2SiO_4$  and  $Co_2SiO_4$  between 5 and 380°K. *American Mineralogist*, **67**, 470-482.
- ROBIE R.A., WALBAUM D.R. (1968) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298°K (25°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1259**.
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S., FISHER J.R. (1978) - Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298.15°K and 1 bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1452**.
- RONOV A.B., MIGDISOV A.A. (1965) - Principal features of the geochemistry of hydrolyzate elements in weathering and sedimentation. *Geochem. Internat.*, **2**, 92-120.
- SAXENA S.K. (1977) - A new electronegativity scale for geochemists. In: Energetics of Geological Processes S.K. Saxena and S. Bhattacharsi eds. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin.
- SAXENA S.K. (1981) - Fictive component model of Pyroxenes and multicomponent phase equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **78**, 345-351.
- SHANNON R.D., PREWITT C.T. (1969) - Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr.*, **B25**, 925-946.
- SPEER J.A. (1980) - Zircon in Ortosilicates, *Review in mineralogy*, **5**, Ribbe P.H. ed., Mineral Soc. of America.

- TARDY Y., GARRELS R.M. (1974) - A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1101-1116.
- TARDY Y., GARRELS R.M. (1977) - Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements - II. Monovalent and divalent metal silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 87-92.
- TOOP e SAMIS (1962a) - Activities of ions in silicate melts. *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, **224**, 878-887.
- TOOP e SAMIS (1962b) - Some new ionic concepts of silicate slags. *Can. Met. Quart.*, **1**, 129-152.
- WITTAKER E.J.M., MUNTUS R. (1970) - Ionic radii for use in geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 945-956.
- WOOD B.J. (1980) - Crystal field electronic effects on the thermodynamic properties of Fe<sup>2+</sup> minerals. In: *Advances in Physical Geochemistry Vol. I. I: Saxena S.K. ed. Springer-Verlag, New York-Heidelberg-Berlin.*
- WOOD D.A., GIBSON I.L., THOMPSON R.H. (1979) - Elemental mobility during zeolite facies metamorphism of the Tertiary basalts of Eastern Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **55**, 241-254.

(ms. pres. il 15 ottobre 1987; ult. bozze il 31 dicembre 1987)