

ESTIMACION DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE SILICATOS. CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS DE ACTIVIDAD DE ZEOLITAS

A. La Iglesia *

RESUMEN

En este artículo se pasa revista a los métodos actuales de estimación de propiedades termodinámicas de silicatos, haciendo especial énfasis a los dedicados a la estimación de la energía libre de formación y de la entalpía de zeolitas, datos poco disponibles en la bibliografía debido a la complejidad química de estas fases.

Los valores obtenidos han permitido construir los 10 diagramas de equilibrio termodinámico siguientes: diagramas de solubilidad de laumontita, chabazita, analcima, vidrio volcánico, zeolita A y zeolita X y los de estabilidad de chabazita-analcima-phillipsita-vidrio volcánico, clinoptilolita-phillipsita-erionita, prehnita-laumontita-heulandita y caolinita-metacaolinita-hidrosodalita-zeolita A. Estos diagramas pueden explicar la génesis de los minerales o los procesos que dan lugar a su síntesis en el laboratorio.

ABSTRACT

In this paper we analyze the present methods of estimation of the thermodynamic properties of silicates with special emphasis on the free energy and enthalpy of zeolites. These data are not available in the literature, as these phases are chemically complex.

The obtained values allow us to build the 10 following thermodynamic equilibrium diagrams: solubility of laumontite, chabazite, analcime, volcanic glass, zeolite A and zeolite X, and stability diagrams of chabazite-analcime-phillipsite-volcanic glass, clinoptilolite-phillipsite-erionite, prehnite-laumontite-heulandite, and kaolinite-metakaolinite-hydrosodalite-zeolite A. These diagrams can be useful to understand the genesis of these minerals and the processes that allow their formation in the laboratory.

Introducción

El concepto de equilibrio químico es el principal soporte de la Química cuantitativa. La mayoría de los experimentos fisicoquímicos no son más que estudios de las propiedades del estado de equilibrio, o de las velocidades de aproximación del sistema hacia él. Por tanto, el conocimiento de las propiedades termodinámicas de las fases constituyentes de un sistema es esencial para predecir su comportamiento.

Se puede decir, sin grandes triunfalismos, que los espectaculares avances de los últimos años en la síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos, así como los avances en el conocimiento de la génesis y estabilidad relativa de los minerales naturales, se deben, en gran parte, a los avances en el conoci-

miento de sus propiedades termodinámicas que a su vez, se han logrado apoyándose en mejoras de las técnicas, de los instrumentos de medida y de los métodos de cálculo. Como resultado de estos avances hoy podemos medir propiedades termodinámicas con niveles de precisión y exactitud inalcanzables 20 ó 30 años atrás.

En aquellos sistemas donde se dispone de valores precisos de las propiedades termodinámicas de las fases, se pueden diseñar nuevos métodos de síntesis de interés tecnológico o llegar a un mejor conocimiento de algunos procesos naturales complejos. Así por ejemplo, la tecnología actual de síntesis y crecimiento cristalino por métodos hidrotermales, o los estudios sobre movilización a alta temperatura de elementos metálicos por formación de complejos, están basados en el exacto conocimiento de las

* Instituto de Geología Económica. CSIC. Facultad de Ciencias Geológicas, UCM. 28040 Madrid.

constantes de equilibrio de las reacciones que los producen.

Una medida exacta y precisa de cualquier propiedad es siempre preferible a una estimación pero a menudo, nos encontramos con el problema de que una cierta propiedad no se ha medido nunca o es de difícil medida. En esta situación es necesario recurrir a la estimación del valor a través de correlaciones con compuestos análogos. En general, las estimaciones tienen una base en las propiedades moleculares de las sustancias (no en balde estas técnicas se iniciaron en el ámbito de la Química Orgánica) y una metodología semiempírica-semiteórica; la bondad de la estimación viene avalada por la exactitud con que se pueda predecir la propiedad termodinámica en cuestión. En la actualidad, debido a la enorme capacidad de los métodos de cálculo, la exactitud ha mejorado considerablemente pudiendo estimarse cualquier propiedad termodinámica con un error similar o incluso inferior al de la determinación experimental, de aquí la importancia de los métodos de estimación.

Se dispone de escasos valores experimentales de la energía libre de formación y de la entalpía de las zeolitas naturales debido a la complejidad química y a la variedad de composición de estas sustancias. Tampoco se han realizado muchas medidas en zeolitas artificiales debido a la falta de homogeneidad y a la tendencia de formar fases metastables. Por estas razones las zeolitas eran excelentes candidatos a emplear los métodos de estimación allá en 1985, cuando comienzan estos estudios.

En este artículo se pasa revista a los métodos

actuales de estimación de propiedades termodinámicas de silicatos (capacidad calorífica, entropía, energía libre y entalpía) haciendo especial énfasis en la estimación de las dos últimas propiedades en zeolitas. Los datos obtenidos permiten la construcción de diagramas de estabilidad en los que intervienen estas fases minerales. Los diagramas que aquí se presentan han servido para explicar problemas de génesis y de síntesis de zeolitas. Algunos de ellos han sido publicados anteriormente y otros aparecen por primera vez. Bowers *et al.* (1984) y Bowers y Burns (1990), han publicado un buen número de diagramas de estabilidad en los que intervienen zeolitas naturales; a ellos remitimos al lector para mayor información.

Estimación de la capacidad calorífica y entropía de silicatos

Quizás la primera estimación de una propiedad termodinámica se deba a Dulong y Petit en 1819 con su ley del calor específico de los elementos sólidos ($26 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente). Más tarde, en 1861, Kopp propone la hipótesis de que la capacidad calorífica molar de un compuesto es la suma de la de sus elementos constituyentes, es decir, $C_p = \sum n_i C_{p_i}$. De la misma forma, Latimer (1952) llega a similar expresión para la entropía de un compuesto $S^0 = \sum n_i S_i^0$. Ambas expresiones han permitido calcular valores de capacidad calorífica y entropía de silicatos con diferencias respecto de los experimentales de un 5 %. En un intento de mejorar

Tabla 1.—Coeficientes de Robinson y Haas que permiten estimar capacidad calorífica y entropía de silicatos (J/molK)

Componente	a	b	c	e	f	g
Al ₂ O ₃ -4 *	1,56985E2	6,34774E-3	0	-9,92000E2	0	-1,37221E3
Al ₂ O ₃ -5	2,05756E2	-7,82311E-3	0	-1,34963E3	0	-2,08406E3
Al ₂ O ₃ -6	2,22740E2	-8,20451E-3	0	-1,50724E3	0	-2,46456E3
CaO-6	7,88255E1	-1,91875E-3	0	-4,80538E2	0	-6,22865E2
CaO-7	7,88255E1	-1,91875E-3	0	-4,71709E2	0	-6,22865E2
CaO-8	8,36079E1	-2,97891E-3	1,96615E4	-5,15167E2	0	-7,16401E2
Fe ₂ O ₃ -4/6	3,18412E2	-4,89380E-2	4,17088E5	—	2,57115E-5	-3,30795E3
FeO-6	8,11612E1	0	0	-4,85209E2	0	-6,51941E2
Fluorine	1,39627E1	1,28265E-2	0	-5,22387E1	0	0
H ₂ O	5,69125E1	0	0	-3,00702E2	0	-2,63847E2
OH ⁻	1,29124E2	-6,01221E-3	6,32070E5	-8,86693E2	0	-1,64532E3
K ₂ O-8	7,71711	5,27163E-3	0	1,08368E2	0	6,56875E2
K ₂ O-6	4,24609E1	1,70942E-2	0	-1,25937E2	0	1,71435E2
MgO-4	4,30846E1	7,44796E-4	0	-2,06902E2	0	0
MgO-6	8,99331E1	-3,19331E-3	0	-5,88796E2	0	-8,72529E2
MgO-8	4,78300E1	0	-8,10599E5	-2,45321E2	0	0
Na ₂ O-6	5,80738E1	1,24598E-2	0	-2,26355E2	0	-4,58234E1
Na ₂ O-7	5,80738E1	1,24598E-2	0	-2,51172E2	0	-4,58234E1
Na ₂ O-8	5,80738E1	1,24598E-2	0	-2,59204E2	0	-4,58234E1
SiO ₂ -4	1,09383E2	-2,77591E-3	0	-7,04147E2	0	-1,08305E3

* Número de coordinación del catión.

la estimación Fyfe *et al.* (1958) proponen para la entropía de los silicatos la relación:

$$S_i = \sum n_i S_i(\text{óxidos}) + K \Delta V_r \quad (1)$$

donde $\sum n_i S_i(\text{óxidos})$ es la suma de la entropía de los óxidos constituyentes, ΔV_r el cambio de volumen de la reacción $\sum \text{óxidos} \rightarrow \text{silicato}$ y K una constante que vale 2.5, si la entropía se da en $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ y el cambio de volumen en cm^3 . Helgeson *et al.* (1978) recomiendan un algoritmo similar:

$$S_i^0 = S_{s,i}^0 (V_{s,i}^0 + V_i^0)/2V_{s,i}^0 \quad (2)$$

donde $S_{s,i}^0$ y $V_{s,i}^0$ son las entropías y volúmenes molares de los óxidos constituyentes y V_i^0 el volumen molar del silicato. Este último algoritmo da buenos resultados con desviaciones medias, respecto al valor experimental, próximas al 3 %.

Mejores resultados obtienen Robinson y Haas (1983) considerando la capacidad calorífica y la entropía de los silicatos como suma, de las capacidades caloríficas y entropías de óxidos componentes ficticios de diferente estructura y número de coordinación. Así, consideran tres tipos de óxidos de magnesio con coordinación 4, 6 y 8. Por regresión de mínimos cuadrados calculan los coeficientes de la tabla 1, los cuales permiten estimar C_p y S_T de un silicato, en el intervalo de temperaturas de 298 a 1.500K con desviaciones menores de 2 y 3 % respectivamente, usando las ecuaciones:

$$C_p(\text{silicato}) = \sum n_i C_p' \quad (3)$$

$$C_p' = a_i + 2b_i T + c_i/T^2 + f_i T^2 + g_i/T^2 \quad (4)$$

$$(S_T - S_0)\text{Silicato} = \sum n_i S' \quad (5)$$

$$S' = a_i \ln T + 2b_i T + c_i/T^2 + e_i + f_i T^2/2 - 2g_i/T^{1/2} \quad (6)$$

Nuevos valores que permiten también calcular $C_p(\text{silicato})$, en función de la temperatura, fueron publicados por Berman y Brown en 1985 aunque en la actualidad se siguen usando los de Robinson y Haas (1983).

Métodos de estimación de energía libre de formación y entalpía de silicatos

En los últimos años se han publicado una serie de artículos de estimación de la energía libre de Gibbs de silicatos. Slaughter (1966) fue el primero en calcular la energía libre de varias fases utilizando principios electrostáticos y modelos semiempíricos. El método es poco práctico y apenas se ha utilizado. Posteriormente, Karpov y Kashik (1968) desarrollan un nuevo método basado en la hipótesis de que la energía libre de un compuesto puede ser relacionada con la suma de la energía libre de sus óxidos

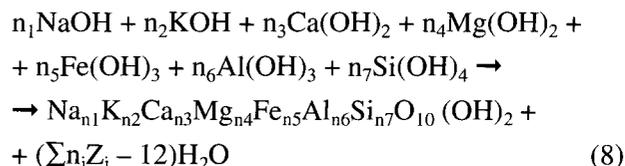
componentes y con la estructura cristalina del material. Este método será el antecedente del de Tardy y Garrels (1974), que emplea de forma sistemática la similitud de estructura cristalina como simplificación en la predicción de energías libres y se basa en considerar que la energía libre de formación de un mineral de la arcilla se puede descomponer en la suma de energías libres de silicificación de especies simples (ΔG_{sil}^0). Así por ejemplo, en el caso del crisotilo:

$$\Delta G_f^0(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4) = 2\Delta G_{\text{sil}}^0\text{Mg}(\text{OH})_2 + \Delta G_{\text{sil}}^0\text{MgO} + 2\Delta G_{\text{sil}}^0\text{SiO}_2 \quad (7)$$

Aplicando el mismo procedimiento para el talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y la sepiolita ($\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_4$), Tardy y Garrels (1974), plantean un sistema de tres ecuaciones independientes, con tres incógnitas, que les permite calcular $\Delta G_{\text{sil}}^0\text{SiO}_2$, $\Delta G_{\text{sil}}^0\text{MgO}$ y $\Delta G_{\text{sil}}^0\text{Mg}(\text{OH})_2$. Empleando fases cristalinas que contenga otros elementos, se pueden calcular las ΔG_{sil}^0 necesarias para determinar las ΔG_f^0 de cualquier arcilla. Los valores de ΔG_f^0 (arcilla) calculados por este método difieren de los experimentales en menos del 0,73 %, lo que confirma la extraordinaria exactitud del método.

En años sucesivos, Tardy y colaboradores han perfeccionado su método extendiéndolo fundamentalmente hacia los filosilicatos, véase, por ejemplo, Tardy (1979), Vieillard y Tardy (1988), Tardy y Duplay (1992), Vieillard (1994).

El método de Nriagu (1975) parte de premisas similares al anterior. Considera que los minerales de la arcilla se forman por polimerización de hidróxidos metálicos con $\text{Si}(\text{OH})_4$. La energía libre standard de reacción de la polimerización de los hidróxidos, que es normalmente pequeña, se ajusta mediante un término de corrección. El mecanismo de este procedimiento se ilustra considerando la reacción de formación de la montmorillonita.



La energía libre standard de formación se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(\text{mont.}) &= \sum n_i \Delta G_f^0(r_i) - \\ &- (\sum n_i Z_i - 12)\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) - Q \end{aligned} \quad (9)$$

siendo $\Delta G_f^0(r_i)$ la energía libre estándar de formación del i -ésimo hidróxido y Q un factor empírico de corrección definido como $Q = 0,39(\sum n_i Z_i - 12)$.

Los valores obtenidos por este método se desvían de los experimentales en menos del 0,2 % de media, consiguiendo mayor exactitud que el método de Tardy y Garrels.

El método de Chen (1975), se basa en calcular la expresión de $\sum \Delta G_{fi}^0$, que es la suma de las energías libres standard de formación de los óxidos que constituyen el silicato, de forma que coincida con el valor experimental. Para este cálculo emplea la ecuación:

$$\Delta G_{fi}^0 = a e^{bx} + c \quad (10)$$

donde a y b son constantes determinadas por análisis de regresión y dependen de la composición química; c es el valor extrapolado para la energía libre standard de formación del mineral considerado, y x es una variable independiente que toma valores enteros y positivos. Los valores ΔG_f^0 calculados por este método difieren de los experimentales en un 0,1 %, siendo del mismo orden que los obtenidos por Nriagu (1975). A pesar de la extraordinaria ventaja de incluir la variación de la estructura de los minerales en el cálculo de ΔG_f^0 , el método de Chen (1975) es poco operativo dada la dificultad de determinación de los parámetros a, b y c.

En 1986, La Iglesia y Aznar desarrollaron un método de estimación de energías libres standard de formación de zeolitas, similar al de Tardy y Garrels (1974). Para ello, se basan en la suposición de que la energía libre de formación de una zeolita corresponde a la suma de las energías libres de los óxidos ficticios componentes (ΔG_{zeol}^0), de acuerdo con la ecuación:

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0 (M_{x/n} Al_x Si_y O_{2(x+y)} z H_2O) = \\ = x/2 \Delta G_{zeol}^0 M_{2/n} O + x/2 \Delta G_{zeol}^0 Al_2O_3 + \\ + y \Delta G_{zeol}^0 SiO_2 + z \Delta G_{zeol}^0 H_2O \end{aligned} \quad (11)$$

donde n es la carga del catión de cambio.

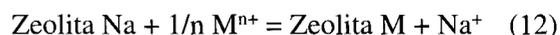
Resolviendo el sistema de n ecuaciones y n incógnitas pueden calcular los valores de ΔG_{zeol}^0 correspondientes. Sin embargo, como la suma de las cargas de los cationes cambiables es igual al número de iones Al presentes en la fórmula, los coeficientes de $\Delta G_{zeol}^0 (Al_2O_3)$ son idénticos a la suma de los coeficientes $\Delta G_{zeol}^0 M_{2/n} O$ y el sistema no tiene solución. Para resolver esta dificultad es necesario asociar los valores $\Delta G_{zeol}^0 M_{2/n} O$ y $\Delta G_{zeol}^0 Al_2O_3$ en el término $\Delta G_{zeol}^0 M_{x/n} O \cdot Al_2O_3$. Utilizando un método de regresión lineal en 23 valores de energía libre de distintas zeolitas, estos autores calculan los valores de ΔG_{zeol}^0 de las unidades componentes que aparecen en la tabla 2.

Teniendo en cuenta que en la bibliografía no se recogen valores de energía libre de zeolitas que

Tabla 2.—Valores de ΔG_{zeol}^0 de las unidades componentes de La Iglesia y Aznar (1990)

Unidades componentes	ΔG_{zeol}^0 (kJ/mol)
H ₂ O.....	-237,64
SiO ₂	-855,86
Na ₂ O.Al ₂ O ₃	-2.269,06
K ₂ O.Al ₂ O ₃	-2.330,38
CaO.Al ₂ O ₃	-2.319,95
Li ₂ O.Al ₂ O ₃	-2.316,76
Rb ₂ O.Al ₂ O ₃	-2.336,34
Cs ₂ O.Al ₂ O ₃	-2.325,02
(NH ₄) ₂ O.Al ₂ O ₃	-1.911,28
Ag ₂ O.Al ₂ O ₃	-1.912,64
SrO.Al ₂ O ₃	-2.301,30
BaO.Al ₂ O ₃	-2.308,86

contengan otros cationes de cambio distintos a Na, Ca y K, La Iglesia y Aznar (1990) extienden el método a cualquier zeolita al utilizar valores de energía libre de cambio según las ecuaciones:



cuya energía libre de cambio (ΔG_{camb}^0) será:

$$\begin{aligned} \Delta G_{camb}^0 = \Delta G_f^0 \text{ Zeolita M} + \Delta G_f^0 Na^+ - \\ - \Delta G_f^0 \text{ Zeolita Na} + 1/n \Delta G_f^0 M^{n+} \end{aligned} \quad (13)$$

considerando la ecuación (11) es fácil obtener:

$$\begin{aligned} \Delta G_{zeol}^0 M_{2/n} O \cdot Al_2O_3 = 2\Delta G_{camb}^0 + \\ + \Delta G_{zeol}^0 Na_2O \cdot Al_2O_3 - 2 \Delta G_f^0 Na^+ - \\ - 2/n \Delta G_f^0 \text{ Zeolita Na} \end{aligned} \quad (14)$$

Los valores calculados de ΔG_{zeol}^0 para los distintos cationes de cambio se incluyen también en la tabla 2. Con estos datos se puede calcular la energía libre standard de cualquier zeolita, compatible con esa composición, con una desviación inferior al 0,5 %. Así por ejemplo, para calcular la energía libre de la mesolita de Johnson *et al.* (1983) de fórmula $Na_{0,676}Ca_{0,657}Al_{1,99}Si_{3,01}O_{10}2,647H_2O$, operáramos: $0,338 \Delta G_{zeol}^0 Na_2O \cdot Al_2O_3 + 0,657 \Delta G_{zeol}^0 CaO \cdot Al_2O_3 + 3,01 \Delta G_{zeol}^0 SiO_2 + 2,647 \Delta G_{zeol}^0 H_2O = -5526,14 \pm 13,82 \text{ kJmol}^{-1}$, en excelente acuerdo con el valor experimental de $-5513,2 \text{ kJmol}^{-1}$.

En 1989 Chermak y Rimstidt publican un importante trabajo sobre estimación de propiedades termodinámicas de silicatos. En esencia continúan el esquema diseñado por Karpov y Kashik (1968) introduciendo el concepto de unidad poliédrica de Hazen (1988) (unidad ficticia que considera el número de coordinación del catión y el tipo de ligando), según estos autores, $\Delta G_f^0 = \sum n_i g_i$ y $\Delta H_f^0 = \sum n_i h_i$, donde g_i y h_i son la energía libre y entalpía de la unidad poliédrica. En la tabla 3 se presentan los valores de g_i y h_i obtenidos por regresión múltiple

Tabla 3.—Valores h_i y g_i de Chermak y Rimstidt (1989)

Unidad poliédrica	g_i (kJ/mol)	h_i (kJ/mol)
(4) * Al ₂ O ₃	-1.631,32	-1.716,24
(6) Al ₂ O ₃	-1.594,52	-1.690,18
(6) Al(OH) ₃	-1.181,62	-1.319,55
(4) SiO ₂	-853,95	-910,97
(6) MgO	-628,86	-660,06
(6) Mg(OH) ₂	-851,86	-941,62
(6) CaO	-669,13	-696,65
(8-7) CaO	-710,08	-736,04
(6-8) Na ₂ O	-672,50	-683,00
(8-12) K ₂ O	-722,94	-735,24
H ₂ O	-239,91	-292,37
(6) FeO	-266,29	-290,55
(6) Fe(OH) ₂	-542,04	-596,07
(6) Fe ₂ O ₃	-776,07	-939,18

* Número de coordinación del catión.

para las distintas unidades poliédricas. Con estos valores se puede estimar ΔG_f^0 y ΔH_f^0 de cualquier silicato con una desviación inferior al 0,5 %.

Chermak y Rimstidt publican en 1990 una ampliación del método que permite predecir la energía libre de formación de un silicato a alta temperatura. Para ello consideran la simplificación $\partial \Delta C_p / \partial T = 0$, obteniendo para la energía libre de la unidad poliédrica en función de la temperatura:

$$g_{i,T} = h_{i,298} - T (h_{i,298} - g_{i,298}/298) \quad (15)$$

que permiten calcular las funciones de temperatura $g_{i,T}$ de las distintas unidades poliédricas que aparecen en la tabla 4. Empleando estos valores, se puede calcular la energía libre de cualquier silicato con una diferencia respecto al experimental inferior al 0,3 % en el intervalo 298-600K y próxima al 0,5 % en el intervalo 700-900K. Sin lugar a dudas, el método de Chermak y Rimstidt es el más usado en la actualidad para la estimación de propiedades termodinámicas de silicatos.

Construcción de diagramas de actividad

Los diagramas de actividad representan el equilibrio entre las soluciones generadoras y las distintas fases cristalizadas, y también el equilibrio entre distintas fases cristalinas. Estos diagramas facilitan considerablemente la descripción e interpretación de las diversas reacciones que se pueden producir en sistemas químicos tan complejos como lo son el de la síntesis o el de la génesis natural de zeolitas. Para su estudio distinguiremos dos tipos de diagramas: a) diagramas de solubilidad; b) diagramas de estabilidad.

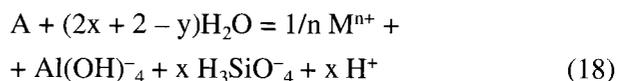
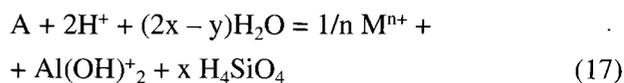
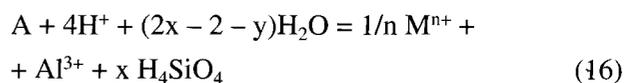
Tabla 4.—Valores de la función de temperatura $g_{i,T}$ (kJ/mol) para las distintas unidades poliédricas de Chermak y Rimstidt (1990)

Unidad poliédrica	Función de temperatura $g_{i,T}$
(4) * Al ₂ O ₃	-1.716,2 + 0,2848T
(6) Al ₂ O ₃	-1.690,2 + 0,3209T
(6) Al(OH) ₃	-1.319,6 + 0,4626T
(4) SiO ₂	-911,0 + 0,1913T
(6) MgO	-660,1 + 0,1047T
(6) Mg(OH) ₂	-941,6 + 0,3011T
(6) CaO	-696,7 + 0,0923T
(8-7) CaO	-736,0 + 0,0871T
(6-8) Na ₂ O	-683,0 + 0,0352T
(8-12) K ₂ O	-735,2 + 0,0413T
(6) FeO	-290,6 + 0,0184T
(6) Fe(OH) ₂	-596,1 + 0,1812T
(6) Fe ₂ O ₃	-939,2 + 0,5471T
H ₂ O (Na)	-283,2 + 0,1760T
H ₂ O Ca	-293,0 + 0,1760T

* Número de coordinación del catión.
Temperatura en K.

Diagramas de solubilidad de zeolitas

Consideremos una zeolita genérica A, de fórmula: $M_{1/n}AlSi_xO_{2(1+x)}$ y H₂O, que se disuelve congruentemente en disoluciones de distinto pH según las ecuaciones:



aplicando la ley de acción de masas en forma logarítmica y denominando a la suma de las actividades del catión M^{n+} y de las especies aluminicas como $(M + \sum Al)$, a las especies silícicas $\sum Si$ y considerando la actividad de agua unidad, podemos escribir:

$$\log K (16) = \log (M + \sum Al) + x \log \sum Si + 4pH \quad (19)$$

$$\log K (17) = \log (M + \sum Al) + x \log \sum Si + 2pH \quad (20)$$

$$\log K (18) = \log (M + \sum Al) + x \log \sum Si - xpH \quad (21)$$

Se pueden calcular fácilmente los valores $\log K(16)$, $\log K(17)$ y $\log K(18)$ considerando la ecuación termodinámica:

$$\ln K = -\Delta G^0_r / RT \quad (22)$$

donde ΔG^0_r es la energía libre de la reacción ($\Delta G^0_r = \sum \Delta G^0_f$ productos - $\sum \Delta G^0_f$ reactivos). Utilizando los

valores ΔG_{zeol} de la tabla 3, los de ΔG_f^0 de la bibliografía y considerando, para simplificar, $N = 1/n \Delta G_f^0 M^{n+} - 1/2 \Delta G_{\text{zeol}} M_{n/2} OAl_2O_3$, podemos escribir las ecuaciones (19), (20) y (21) según:

$$\log (M + \Sigma Al) + x \log \Sigma Si + 4pH = (963,70 - N - 22,24x - 0,02y)/5,708 \quad (23)$$

$$\log (M + \Sigma Al) + x \log \Sigma Si + 2pH = (899,98 - N - 22,24x - 0,02y)/5,708 \quad (24)$$

$$\log (M + \Sigma Al) + x \log \Sigma Si - xpH = (819,0 - N - 77,55x - 0,02y)/5,708 \quad (25)$$

Al representar las ecuaciones (23), (24) y (25) en un sistema de ejes ortonormales pH, $\log \Sigma Si$ y $\log (M + \Sigma Al)$ se genera una superficie para cada zeolita concreta, que representa las condiciones de equilibrio zeolita-iones en disolución. Dicha superficie divide el espacio en dos subespacios, de tal manera que para las condiciones determinadas por el subespacio inferior son estables los iones en disolución y para las condiciones del subespacio superior, la fase estable es la zeolita. En la figura 1 se presenta el diagrama de solubilidad calculado para faujasita sódica (zeolita A). El corte entre los planos (23) y

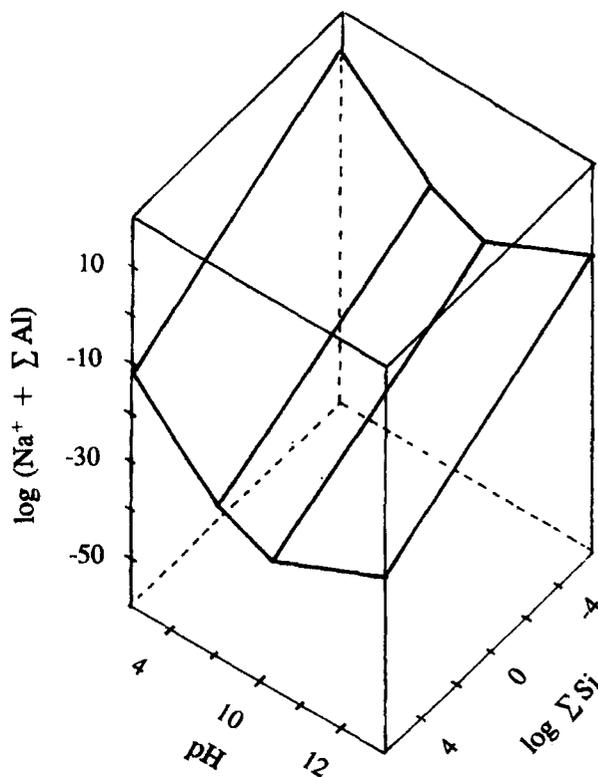


Fig. 1.—Diagrama de solubilidad de faujasita sódica en función del pH del medio.

(24) se efectúa a un pH constante de 6.09, correspondiente al equilibrio:



y es independiente de la composición de la zeolita. El corte de los planos (24) y (25) depende de la proporción de SiO_2 presente en la zeolita y varía entre los límites $pH = 8.02$ (para $x = 1$) y $pH = 9,94$ (para $x = 10$). Si consideramos, de acuerdo con Barrer (1982), que la cristalización de la zeolita se produce en un medio donde abundan los iones $Al(OH)_4^-$, de coordinación 4, tenemos que admitir que el límite inferior de pH donde cristalizan las zeolitas muy aluminicas es 8.02 y el de las muy silícicas, próximo a 10, importante conclusión con aplicación inmediata a la síntesis en el laboratorio.

Las zeolitas sintéticas X e Y presentan una notable capacidad de variación de la relación SiO_2/Al_2O_3 , según Barrer (1982) este parámetro puede variar en el intervalo 2-3 en la zeolita X. Los diagramas de solubilidad pueden dar nuevas ideas sobre la síntesis de estos materiales. Considerando una fase rica en aluminio de fórmula $NaAlSi_4O_3 \cdot 3H_2O$ y otra rica en sílice de fórmula $NaAlSi_{1,5}O_5 \cdot 3H_2O$ y utilizando las ecuaciones (23), (24) y (25) hemos dibujado el diagrama de la figura 2, donde aparecen los límites de solubilidad de ambas fases. El diagrama muestra cómo en un medio con alta actividad de sílice, la zeolita rica en sílice es más insoluble que la rica en aluminio. Sin embargo, esta situación se invierte al disminuir la actividad de sílice en el medio, pasando a ser más

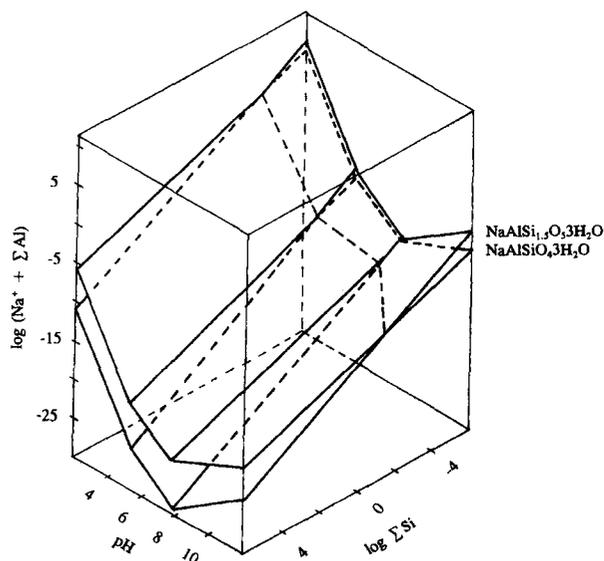


Fig. 2.—Influencia de la actividad de la sílice del medio en la solubilidad de dos fases de zeolita X. Puede observarse cómo la zeolita rica en sílice ($NaAlSi_{1,5}O_5 \cdot 3H_2O$) es más insoluble que la rica en aluminio ($NaAlSi_4O_3 \cdot 3H_2O$) en un medio de alta actividad de sílice. La situación se invierte para $\log \Sigma Si \approx -2$.

insoluble la de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$. Este hecho justifica la variación de la composición química de las zeolitas durante el crecimiento cristalino, problema puesto de manifiesto por primera vez por Guth *et al.* (1976), y aconseja mantener vigorosa agitación durante la síntesis para impedir que la actividad de la sílice disminuya peligrosamente en la capa de disolución que rodea al cristal en crecimiento.

Hasta aquí hemos estudiado el problema de la solubilidad de zeolitas a temperatura ambiente, para altas temperaturas se pueden emplear los valores de $\Delta G^0_{f,T}$ zeolita calculados usando las funciones de temperatura $g_{i,T}$ de Chermak y Rimstidt (1990) y los valores $\Delta G^0_{f,T}$ del agua y los restantes iones Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^+_2$, SiO_4H_4 , etc., de la bibliografía. Para no repetir cálculos tan tediosos, se acostumbra a utilizar la ecuación integrada de Vant'Hoff que permite calcular la constante de equilibrio a cualquier temperatura K_T , en función de la entalpía de reacción ΔH^0_r y de la constante de equilibrio a 25°C , K_{298} según:

$$\ln K_T = \ln K_{298} - \Delta H^0_r/R (1/T - 1/298) \quad (27)$$

empleando esta ecuación se han calculado los diagramas de solubilidad de prehnita, laumontita y heulandita a las temperaturas de 25, 100, 200 y

300°C de la figura 3 (La Iglesia *et al.*, 1995). Estos diagramas demuestran la importancia de la temperatura y el pH del medio en la estabilidad relativa de las tres fases minerales. Así por ejemplo, a pH bajo heulandita es menos soluble —y por tanto más estable— que laumontita y prehnita mientras que a pH alto sucede lo contrario, siendo la prehnita la fase más estable. A pH intermedio es la laumontita la fase más estable. De la misma forma, el aumento de la temperatura del medio favorece la estabilidad de prehnita en perjuicio de la de laumontita y prehnita. De todas formas, a pH intermedio la fase más estable a cualquier temperatura es siempre laumontita, justificando así la presencia casi universal de esta fase en los depósitos de zeolitas, tanto de origen sedimentario como hidrotermal.

Se han construido también diagramas de solubilidad, entre 298 y 373K, de las fases vidrio, chabazita y analcima, de composición química promedio de las que aparecen en los depósitos piroclásticos del sur de Italia (La Iglesia *et al.*, 1993). Para ello, hubo que proponer previamente un método de estimación de la energía libre y entalpía de vidrios. Como indica la figura 4, las fases zeolíticas son más estables que la vítrea y entre las primeras, analcima es más

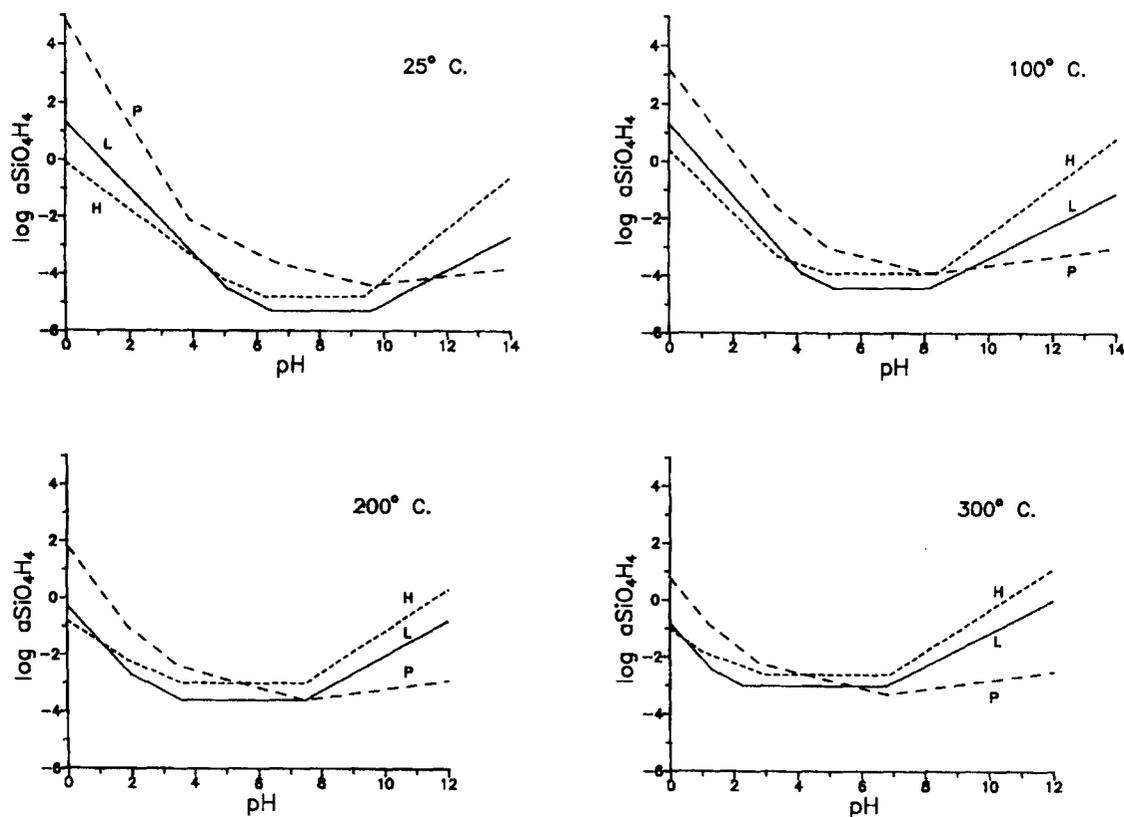


Fig. 3.—Diagramas de solubilidad a 25, 100, 200 y 300°C de heulandita, laumontita y prehnita.

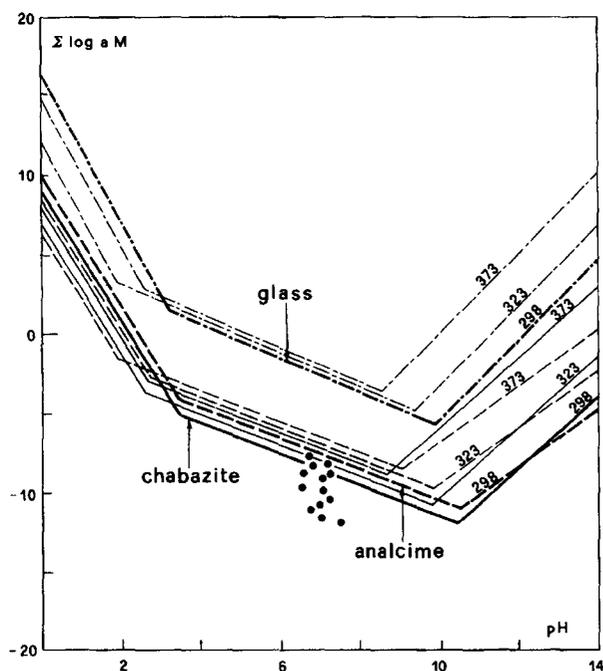
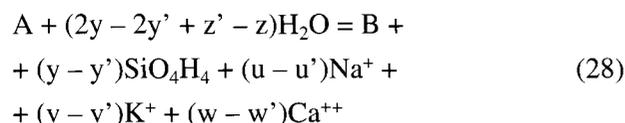


Fig. 4.—Diagrama de solubilidad, calculado para las temperaturas de 298, 323 y 373 K de vidrio, chabazita y analcima. Los puntos marcan las actividades iónicas calculadas a partir de 13 análisis de aguas subterráneas procedentes de los Campos Flegreos, en equilibrio con los depósitos zeolíticos.

inestable que chabazita, justificando así la presencia casi exclusiva de este último mineral en estos depósitos. Es de hacer notar la coincidencia entre los valores calculados para la actividad iónica de la disolución en equilibrio con chabazita y analcima y los resultados de 13 análisis de aguas subterráneas procedentes de los Campos Flegreos, en equilibrio con los depósitos zeolíticos, como se indica en la citada figura 4.

Diagramas de estabilidad de zeolitas

Se puede calcular el equilibrio termodinámico entre dos zeolitas A y B de distinta composición química: $A = Na_u K_v Ca_w AlSi_y O_{(2y+2)} z H_2O$ y $B = Na_u K_v Ca_w AlSi_y O_{(2y'+2)} z' H_2O$, estableciendo el equilibrio genérico:



Usando el método de La Iglesia y Aznar (1986), podemos calcular para $\log K$ de la ecuación (32): $\log K (32) = -4,242(y - y') + 0,529(z - z') - 153,188(u - u') - 155,302(v - v') - 308,563(w - w')$ (kJmol^{-1}).

Aplicando la ley de acción de masas a la ecuación (32) y considerando la actividad de las fases sólidas unidad, tendremos:

$$\begin{aligned} (u - u') \log aNa^+ + (v - v') \log aK^+ + \\ + (w - w') \log aCa^{++} + (y - y') \log aH_4SiO_4 - \\ - (2y - y' + z' - z) \log aH_2O = \\ = -4,242(y - y') + 0,529(z - z') - \\ - 153,188(u - u') - 155,302(v - v') - \\ - 308,563(w - w') \end{aligned} \quad (29)$$

Ecuación que en un sistema de coordenadas de 5 ejes representaría la superficie de equilibrio entre las dos zeolitas. Normalmente, se toma la actividad del agua como unidad y se suelen incluir varios términos en el mismo eje. Por ejemplo, diagramas de tipo $\log[aCa^{++}/(aNa^+ + aK^+)^2]$ frente a $\log aSiO_4H_4$ como el que se presenta en la figura 5, calculado para los depósitos zeolíticos del sur de Italia de analcima-philipsita-chabazita-vidrio por La Iglesia *et al.* (1993). En la figura 6 se presenta el también calculado por La Iglesia (1989) para el equilibrio clinoptilolita-philipsita-erionita, utilizando datos de Surdam y Eugster (1976). Como indica este diagrama, la actividad de la sílice en el medio juega un papel decisivo en la estabilidad relativa de philipsita y clinoptilolita, para valores de $\log aSiO_2$ superiores a -2 , este último mineral es estable. De la misma forma, el campo de estabilidad de erionita está marcado por un estrecho margen del parámetro $\log aSiO_2$ y altos valores de $\log aCa^{++}/aNa^+aK^+$.

Uno de los problemas más frecuentes en la síntesis de zeolita A a partir de caolín o metacaolín es el de cristalización conjunta de otras fases cristalinas

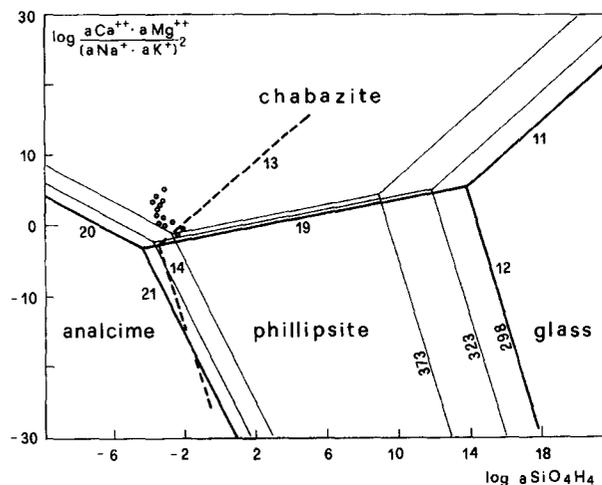


Fig. 5.—Campos de estabilidad de analcima, philipsita, chabazita y vidrio de los depósitos zeolíticos del sur de Italia calculados a las temperaturas de 298, 323 y 373 K.

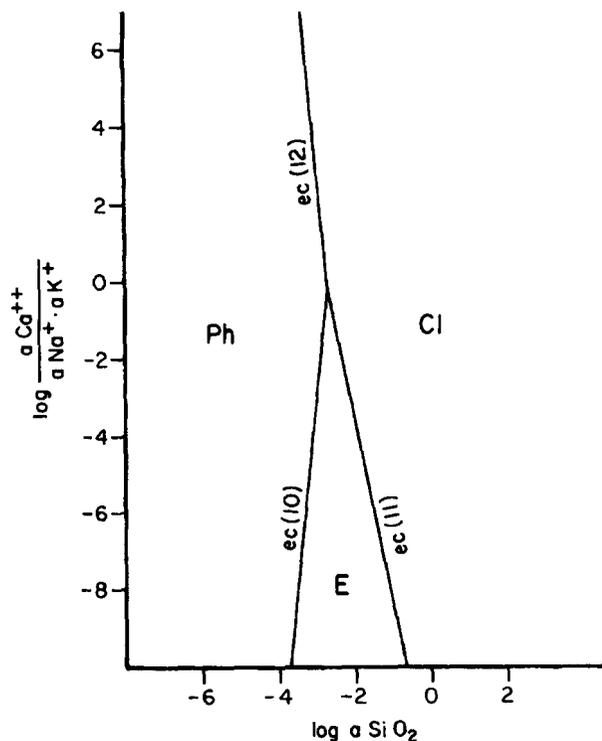
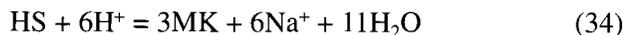
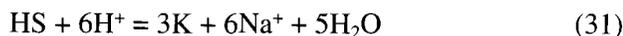
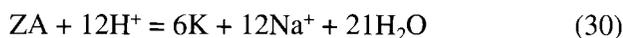


Fig. 6.—Diagrama de equilibrio de clinoptilolita, Cl, philipsita, Ph, y erionita, E, construido utilizando datos de Eugster (1976).

extrañas como pueden ser zeolita X, zeolita P y/o hidrosodalita. Los diagramas de actividad pueden dar respuesta a este problema. Para simplificar las ecuaciones usaremos los siguientes términos: zeolita A ($Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27H_2O$) = ZA, hidrosodalita ($Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 8H_2O$) = HS, caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) = K y metacaolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) = MK, con los cuales se pueden plantear los equilibrios:



procediendo de la forma usual, construimos el diagrama de ejes $\log(a_{Na^+}/a_{H^+})$ y $\log a_{H_2O}$ de la figura 7. Como indica este diagrama, cristalizará zeolita A a partir de caolinita o metacaolín si el parámetro $\log a_{H_2O}$ de la disolución es superior a $-0,48$ y, por el contrario, podrá cristalizar hidrosodalita a más bajos valores de $\log a_{H_2O}$. De la misma forma, zeolita A puede transformarse en hidrosodalita si la actividad del agua del medio disminuye por debajo de $0,33$. Por tanto, factores que tiendan a disminuir el valor $\log a_{H_2O}$ (salinidad de la disolución y temperatura, por ejemplo) serán deletéreos en la síntesis de zeolita A.

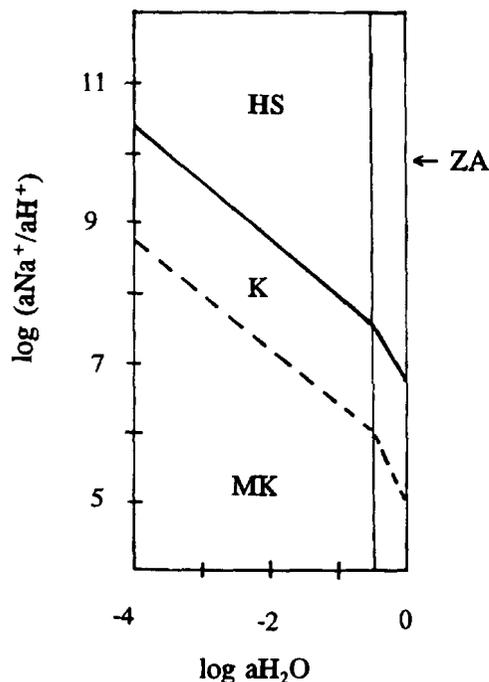


Fig. 7.—Diagrama de equilibrio caolinita (K), hidrosodalita (HS), zeolita A (ZA) y metacaolín (MK) en función de la actividad del agua y de la relación a_{Na^+}/a_{H^+} del medio.

Los diagramas de estabilidad de zeolitas se pueden realizar también a alta temperatura empleando la ecuación (27), de esta forma se ha realizado el diagrama de estabilidad laumontita-prehnita-heulandita entre 25 y $300^\circ C$ de La Iglesia *et al.* (1995), que aparece en la figura 8.

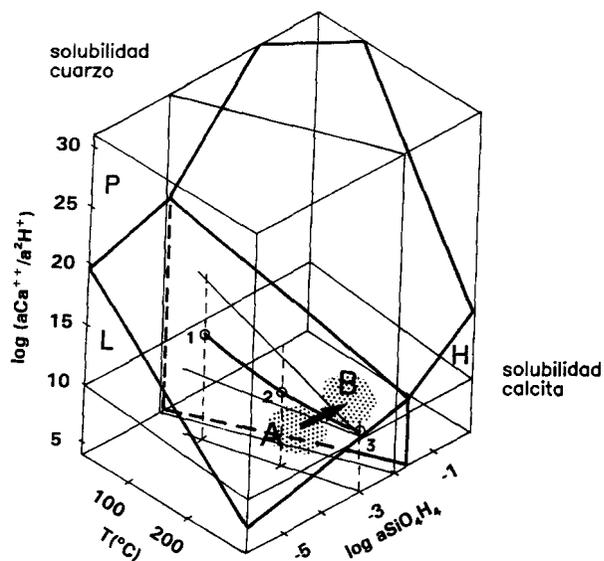


Fig. 8.—Diagrama de estabilidad prehnita (P), laumontita (L), heulandita (H) en función de la actividad de la sílice y de la relación $a_{Ca^{++}}/a_{2H^+}$ del medio.

Conclusiones

A la vista de toda la información manejada anteriormente podemos concluir:

— Debido a la enorme capacidad de los métodos de cálculo actuales se ha mejorado considerablemente la exactitud de los métodos de estimación de propiedades termodinámicas de silicatos. En este momento es posible cuantificar propiedades tales como la capacidad calorífica, la entropía, la energía libre de formación o la entalpía de cualquier silicato con un error similar o incluso inferior al asociado a su determinación experimental.

— Al disponer de pocos valores experimentales de las propiedades termodinámicas de las zeolitas naturales debido a su complejidad química o a la falta de homogeneidad y tendencia a la formación de fases metaestables en las artificiales, las zeolitas son excelentes candidatos a la aplicación de los métodos de estimación.

— La bondad de la estimación conseguida por los métodos actuales, permite emplear los resultados obtenidos en la construcción de diagramas de equilibrio, capaces de explicar los procesos naturales que dan lugar a la formación y transformación de los minerales o con inmediata aplicación a la tecnología de síntesis en el laboratorio.

Referencias

- Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, Londres.
- Berman, R. G. y Brown, T. H. (1985). Heat capacity of minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 89, 168-183.
- Bowers, T. S., Jackson, K. J. y Helgeson, H. C. (1984). *Equilibrium Activity Diagrams*, Springer-Verlag, Berlín.
- Bowers, T. S. y Burns, R. G. (1990). Activity diagrams for clinoptilolite: susceptibility of this zeolite to further diagenetic reactions. *Amer. Mineral.*, 75, 601-619.
- Chen, C. H. (1975). A method of estimation of standard free energies of formation of silicate minerals at 298.15 K. *Amer. J. Sci.*, 275, 801-817.
- Chermak, J. A. y Rimstidt, J. D. (1989). Estimating the thermodynamic properties (ΔG_f^0 and ΔH_f^0) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *Amer. Mineral.*, 74, 1023-1031.
- Chermak, J. A. y Rimstidt, J. D. (1990). Estimating the free energy of formation of silicate minerals at high temperatures from the sum of polyhedral contributions. *Amer. Mineral.*, 75, 1376-1380.
- Fyfe, W. S., Turner, F. J. y Verhoogen, J. (1958). Metamorphic reactions and metamorphic facies. *Geol. Soc. Amer. Mem.*, 75.
- Guth, J. L., Caultet, P. y Wey, R. (1976). Variation du paramètre cristallin d'une zeolite Y au cours de sa cristallization à partir d'un Gel. Mise en évidence d'une hétérogénéité de Composition. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristall.*, 99, 21-25.
- Hazen, R. M. (1988). A useful fiction: Polyhedral modeling of mineral properties. *Amer. J. Sci.*, 278A, 229 págs.
- Johnson, G. K., Flotow, H. E., O'Hare, P. A. G. y Wise, W. S. (1983). Thermodynamic studies of zeolites: natrolite, mesolite and scolecite. *Amer. Mineral.*, 68, 1134-1145.
- Karpov, I. K. y Kashik, S. A. (1968). Computer calculation of standard isobaric-isothermal potentials of silicates by multiple regression from a crystallochemical classification. *Geochem. Internat.*, 5, 706-713.
- La Iglesia, A. (1989). Diagramas de estabilidad de zeolitas. I. Zeolitas en ambientes confinados alcalinos. *Estudios Geol.*, 45, 267-277.
- La Iglesia, A. y Aznar, A. J. (1986). A method of estimating the Gibbs energies of formation of zeolites. *Zeolites*, 6, 26-29.
- La Iglesia, A. y Aznar, A. J. (1990). Estimation des énergies libres de Gibbs de formation de zéolithes, feldspaths et feldspathoïdes. *J. Chim. Phys.*, 87, 1681-1689.
- La Iglesia, A., Franco, E. y Pozzuoli, A. (1993). Stability Diagrams of Zeolites II. Phillipsite and Chabazite from Pyroclastic Rocks in southern Italy. *Neues. Jahrbuch Miner. Abh.*, 162, 261-280.
- La Iglesia, A., Fernández-Santín, S. y Hernández-Pacheco, A. (1996). A thermodynamic study of laumontite-prehnite paragenesis applied to an occurrence in La Palma, Canary Islands. *Indian Minerals* (en prensa).
- Latimer, W. M. (1952). *The oxidation states of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- Nriagu, J. O. (1975). Thermochemical Approximations for Clay Minerals. *Amer. Mineral.*, 60, 834-839.
- Robinson, G. R., Jr. y Haas, J. L., Jr. (1983). Heat capacity, relative enthalpy, and calorimetric entropy of silicate minerals: are empirical method of prediction. *Amer. Mineral.*, 68, 541-553.
- Slaughter, M. (1966). Chemical binding in silicate mineral. I. Model for determining crystal-chemical properties. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 299-313.
- Surdam, R. C. y Eugster, H. P. (1976). Mineral reactions in the sedimentary deposits of the Lake Magadi region, Kenya. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, 1739-1752.
- Tardy, Y. (1979). Relationships among Gibbs energies of formation of compound. *Amer. J. Sci.*, 279, 217-224.
- Tardy, Y. 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. y Duplay, J. (1992). A method of estimating the Gibbs free energies of formation of hydrated and dehydrated clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3007-3029.
- Vieillard, P. y Tardy, Y. (1988). Estimation of enthalpies of formation of minerals based on their refined crystal structures. *Amer. J. Sci.*, 288, 997-1040.
- Vieillard, P. (1994). Prediction of enthalpy of formation based on refined crystal structures of multisite compounds: Part 2. Application to minerals belonging to the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Results and discussion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4065-4073.