

DIAGRAMAS DE ESTABILIDAD DE ZEOLITAS. I. ZEOLITAS EN AMBIENTES CONFINADOS ALCALINOS

A. La Iglesia*

RESUMEN

Se estudia la estabilidad de las zeolitas que aparecen en ambientes confinados salinos. Los cálculos de equilibrio se realizan usando valores de energía libre de Gibbs estimados teóricamente. En este artículo se presentan los siguientes diagramas de estabilidad:

- Diagrama clinoptilolita-erionita-phillipsita.
- Diagrama analcima-clinoptilolita-chabazita-erionita-mordenita-phillipsita.
- Diagrama feldespato potásico-zeolitas depósitos salinos.

Los diagramas calculados ponen de manifiesto la influencia de las actividades de los iones alcalinos, alcalinotérreos, agua y sílice en el equilibrio entre las distintas zeolitas y entre estas y el feldespato potásico.

Se estudia también la influencia del pH en la solubilidad de las zeolitas. Los resultados obtenidos demuestran que las zeolitas muy silíceas (clinoptilolita y mordenita) son las más estables a pH inferiores a 10. Por el contrario, las zeolitas de bajo contenido en sílice (analcima y chabazita) son las más estables a pH superiores a 10.

Palabras clave: zeolitas, equilibrio termodinámico, energía libre, campos de estabilidad, depósitos salinos, analcima, clinoptilolita, chabazita, erionita, mordenita y fillipsita.

ABSTRACT

The stability fields of zeolites in saline alkaline-lake deposits has been studied. Thermodynamical equilibriums were calculated by using a method of estimating the Gibbs free energies of formation of zeolites. We have studied the following stability fields:

- Diagram clinoptilolite-erionite-phillipsite.
- Diagram analcime-clinoptilolite-chabazite-erionite-mordenite-phillipsite.
- Diagram K-feldspar-zeolites in saline alkaline-lake deposits.

The obtained stability diagrams show the influence of silica activity, water activity and alkaline ions activity on equilibrium relationship between analcime and alkalic silicic zeolites, and or feldspar and zeolites.

pH influence on the solubility zeolites has been also studied. These results show, at pH below 10, that the most silicic zeolites (clinoptilolite and mordenite) are more stable than low silicic ones (analcime and chabazite). However, at pH above 10, the low silicic zeolites are the most stable phases.

Key words: zeolites, thermodynamical equilibrium, standard free energies, stability fields, saline alkaline-lake deposits, analcime, clinoptilolite, chabazite, erionite, mordenite, phillipsite.

Introducción

En 1986, La Iglesia y Aznar publican un método de cálculo de energías libres estándar de formación de zeolitas basado en el cómputo de la contribución intracristalina de los grupos fórmula constituyentes a

la energía libre estándar molal del silicato. Con este método puede calcularse la ΔG_f° de cualquier zeolita con una desviación menor de 1%. Posteriormente, La Iglesia y Aznar (1989) mejoran el método consiguiendo una desviación media entre los valores ΔG_f° calculado y ΔG_f° experimental del 0,16% (con una

* Instituto de Geología Económica. C.S.I.C.-U.C.M. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid.

desviación estándar de $2,24 \cdot 10^{-3}$) en las 31 zeolitas estudiadas. La bondad del método de cálculo nos ha inducido a utilizar los valores ΔG_f° (zeolita) calculados en la construcción de diagramas de estabilidad de zeolitas naturales. En la actualidad, la bibliografía recoge muy pocos diagramas de equilibrio de zeolitas ya que, debido a las grandes dificultades de medida de energías libres de Gibbs en tales minerales, no se han conseguido hasta ahora valores de ΔG_f° de muchas zeolitas.

El problema de la construcción de diagramas de estabilidad de zeolitas ya fue abordado por nosotros anteriormente (Aznar y La Iglesia, 1985), cubriendo objetivos más próximos a la síntesis que a la génesis de tales minerales. En este artículo, primero de una serie, estudiaremos los diagramas de estabilidad de algunas zeolitas sedimentarias, concretamente, las que se forman en ambientes confinados salinos.

Desde 1966, se han presentado varias clasificaciones de depósitos sedimentarios de zeolitas y aunque estos difieren en el detalle, todos los autores coinciden en un tipo de depósito; el de cuenca cerrada o depósito en lago salino alcalino (Hay, 1966; Sheppard, 1978 y Surdam, 1981). Este tipo de depósito resulta de la reacción entre el vidrio volcánico y el agua de elevada salinidad de la cuenca cerrada.

De las 46 especies de zeolitas naturales descritas hasta 1985, solamente 6 aparecen asociadas a los depósitos de lagos salinos alcalinos, estas especies son: analcima, clinoptilolita, chabazita, erionita, mordenita y phillipsita. Estas seis especies zeolíticas presentan amplios intervalos en la relación Si : Al y en los contenidos de agua y cationes cambiables. En la tabla 1 aparecen las fórmulas químicas de las 6 fases, recogidas por Surdam y Sheppard (1978). Siguiendo a Sheppard y Gude (1969), las fórmulas han sido estandarizadas en términos del miembro exclusivamente sódico con un solo átomo de aluminio ($\text{NaAlSi}_y\text{O}_{(2y+2)}z\text{H}_2\text{O}$). En este artículo usaremos profusamente esta fórmula estandarizada en lugar de la basada en la celdilla unidad.

La mayoría de los lagos salinos aparecen en zonas geológicas caracterizadas por fractura de bloques o fracturación en régimen extensional. Estos eventos geológicos llevan aparejados dos importantes conse-

cuencias regionales: Volcanismo y formación de cuencas cerradas. El volcanismo produce abundante material piroclástico vítreo y las cuencas cerradas, especialmente en aquellas donde la evaporación es mayor que la precipitación, desarrollan fluidos salinos alcalinos. La combinación de materiales volcánicos, altamente reactivos, y soluciones salinas alcalinas, es ideal para la formación de zeolitas. En la figura 1 se presenta el esquema de un depósito de zeolitas en un sistema de fractura en régimen extensional y el de un depósito formado en una cuenca cerrada.

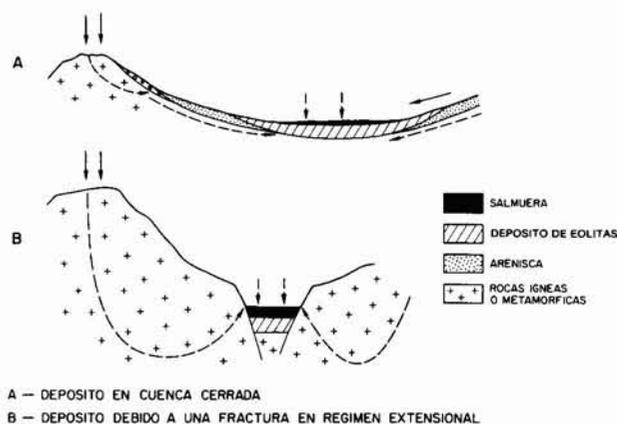


Fig. 1.—Esquemas de depósitos zeolíticos en lagos salinos alcalinos.

Los depósitos de lagos salinos alcalinos se caracterizan por la zonación lateral de facies minerales diagenéticas. Los estudios de la distribución de minerales autigénicos en rocas továceas de cuencas cerradas muestran siempre la misma zonación lateral: vidrio fresco, zeolitas silíceas, analcima y feldespato potásico. Según Surdam y Sheppard (1978), las reacciones químicas que producen esta zonación son las siguientes:

- 1) Vidrio volcánico \rightarrow zeolitas silíceas alcalinas.
- 2) Zeolitas silíceas alcalinas \rightarrow analcima.
- 3) Analcima \rightarrow feldespato potásico.
- 4) Zeolitas silíceas alcalinas \rightarrow feldespato potásico.

Los factores químicos que controlan estas reacciones son: relación molar Si : Al, actividad de la sílice,

Tabla 1.—Fórmulas de las zeolitas mayoritarias en depósitos de lagos salinos alcalinos

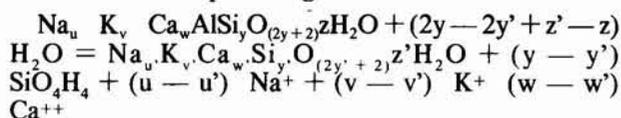
Nombre	Cationes dominantes	Fórmula
Analcima	Na	$\text{Na Al Si}_{2,0-2,8} \text{O}_{6,0-7,6} 1,0-1,3 \text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	Na, K, Ca	$\text{Na Al Si}_{4,2-5,0} \text{O}_{10,4-1,2} 3,5-4,0 \text{H}_2\text{O}$
Chabazita	Na, Ca	$\text{Na Al Si}_{1,7-3,8} \text{O}_{5,4-9,6} 2,7-4,1 \text{H}_2\text{O}$
Erionita	Na, K	$\text{Na Al Si}_{3-3,7} \text{O}_{8,0-9,4} 3,0-3,4 \text{H}_2\text{O}$
Mordenita	Na, Ca, K	$\text{Na Al Si}_{4,5-5,0} \text{O}_{11,0-1,2} 3,2-3,5 \text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	Na, K	$\text{Na Al Si}_{1,3-3,4} \text{O}_{4,6-8,8} 1,7-3,3 \text{H}_2\text{O}$

Fórmulas estandarizadas en el término sódico, en base a un átomo de aluminio.

relación molar entre cationes, salinidad, pH y actividad del agua, como se ha comprobado en los estudios realizados en los lagos Deep Spring en California, Teeds Marsh y Tekopa en Nevada y Magadi en Kenya, entre otros.

Equilibrio termodinámico en zeolitas

Se puede calcular el equilibrio termodinámico entre dos zeolitas de distinta composición química: $Na_u K_v Ca_w AlSi_y O_{(2y+2)} z H_2 O$ y $Na_{u'} K_{v'} Ca_{w'} AlSi_{y'} O_{(2y'+2)} z' H_2 O$ estableciendo el equilibrio genérico:



Si representamos por ΔG^* , la contribución intracrystalina de los grupos fórmula constituyentes a la energía libre estándar de la zeolita, podemos escribir para ΔG_r^* :

$$\Delta G_r^* = (y - y') [\Delta G_r^* (SiO_2) - 2\Delta G_r^* (H_2O)] - \Delta G^* (SiO_2) + (z - z') [\Delta G_r^* (H_2O) - \Delta G^* (H_2O)] + (u - u') [\Delta G_r^* (Na^+) - \frac{1}{2} \Delta G^* (Na_2OAl_2O_3)] + (v - v') [\Delta G_r^* (K^+) - \frac{1}{2} \Delta G^* (K_2OAl_2O_3)] + (w - w') [\Delta G_r^* (Ca^{++}) - \Delta G^* (CaOAl_2O_3)] \quad (2)$$

usando los valores de ΔG_r^* y ΔG^* , que aparecen en la tabla 2, la ecuación (2) se reduce a:

$$\Delta G_r^* = 24.212 (y - y') - 3.021 (z - z') + 874.381 (u - u') + 886.450 (v - v') + 176.249 (w - w') \quad (3)$$

Tabla 2.—Energías libres de los grupos fórmula (ΔG^*) y energías libres estándar de formación de diferentes especies iónicas y moleculares utilizadas en los cálculos

Especie	ΔG^* ó ΔG_r^* (KJ/mol)	
Si O ₂	-857,93	*
H ₂ O	-234,12	*
Na ₂ OAl ₂ O ₃	-2272,56	*
K ₂ OAl ₂ O ₃	-2337,88	*
Ca OAl ₂ O ₃	-2314,79	*
Al ³⁺ (aq)	-489,40	**
Al (OH) ₂ ⁺ (aq)	-899,98	***
Al (OH) ₄ ⁻ (aq)	-1304,15	****
H ₄ SiO ₄ (aq)	-1308,00	**
H ₃ SiO ₄ (aq)	-1252,69	**
Si O ₂ (aq)	-842,24	*****
H ₂ O (l.)	-237,15	**
Na ⁺ (aq)	-261,92	**
K ⁺ (aq)	-282,50	**
Ca ⁺⁺ (aq)	-553,54	**
K Al Si O ₃ O ₈ (microclina)	-3742,33	**

* La Iglesia y Aznar (1989).
 ** Robie et al., (1979).
 *** Raupach (1963).
 **** Hem y Roberson (1976).
 ***** Robie y Waldbaum (1968).

Aplicando la ley de acción de masas a la ecuación (1) y considerando la actividad de las zeolitas como unidad:

$$\log K = (u - u') \log a Na^+ + (v - v') \log a K^+ + (w - w') \log a Ca^{++} + (y - y') \log a H_4SiO_4 - (2y - 2y' + z' - z) \log a H_2O \quad (4)$$

teniendo en cuenta que $\log K = -\Delta G_r^*/2.303RT$, combinando (4) con (3):

$$(u - u') \log a Na^+ + (v - v') \log a K^+ + (w - w') \log a Ca^{++} + (y - y') \log a H_4SiO_4 - (2y - 2y' + z' - z) \log a H_2O = 4.242 (y - y') + 0.529 (z - z') - 153.188 (u - u') - 155.302 (v - v') - 308.563 (w - w') \quad (5)$$

conociendo los valores de $(u - u') \dots (z - z')$, la ecuación (5) queda de la forma: $A \log a Na^+ + B \log a K^+ + C \log a Ca^{++} + D \log a H_4SiO_4 + E \log a H_2O = F$; que en un sistema de coordenadas de cinco ejes, representaría la superficie de equilibrio entre las dos zeolitas.

Surdan y Eugster (1978), utilizan la especie SiO₂ (aq) en disolución en lugar de la especie H₄SiO₄. Usando el procedimiento anterior calculamos para el equilibrio entre dos zeolitas:

$$(u - u') \log a Na^+ + (v - v') \log a K^+ + (w - w') \log a Ca^{++} + (y - y') \log a SiO_2 + (z - z') \log a H_2O = -2.749 (y - y') + 0.529 (z - z') - 153.188 (u - u') - 155.302 (v - v') - 308.563 (w - w') \quad (6)$$

Ecuación semejante a la (5), que en un sistema de coordenadas de 5 ejes representaría la superficie de equilibrio entre las dos zeolitas.

Equilibrio entre zeolitas de depósitos de lagos salinos alcalinos

No es posible estudiar las condiciones de formación de las zeolitas silícicas alcalinas a partir del vidrio volcánico porque no se dispone de valores de energías libres de Gibbs de la fase vítrea. De todas formas, el proceso de formación debe ser relativamente rápido, más influido por los factores que activan la solubilidad del vidrio (pH, actividad del agua, salinidad, actividad de la sílice), que por los factores que actúan sobre la cristalización (concentración iónica, nucleación, velocidad de aporte de iones). De acuerdo con las ideas actuales sobre síntesis de zeolitas, Breck (1974), Barrer (1982), se puede esperar que en los primeros estadios de la cristalización aparezcan fases de elevada entropía, amorfas o criptocristalinas de elevada energía libre, que por estar en equilibrio metaestable respecto a otras zeolitas, evolucionan en el tiempo hacia estas últimas. Por tanto, es posible que durante la alteración de los vidrios volcánicos aparezcan diversas zeolitas y que posteriormente se

transforman en las especies más estables analcima, clinoptilolita, chabazita, erionita, mordenita y phillipsita. Las actividades de los iones alcalinos, alcalinotereos, aluminio, sílice y agua determinarán la presencia o ausencia en el depósito de una determinada zeolita o la evolución de las zeolitas hacia analcima o feldespatos potásico, como muestran las ecuaciones de Surdam y Sheppard (1978).

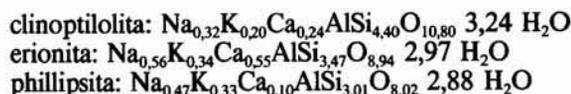
Al no ser posible estudiar el equilibrio entre el vidrio volcánico y las zeolitas debido a la falta de datos termodinámicos, en este artículo nos limitaremos a estudiar los siguientes equilibrios:

- Equilibrio entre zeolitas silíceas alcalinas.
- Equilibrio entre zeolitas silíceas alcalinas-analcima.
- Equilibrio entre zeolitas silíceas alcalinas-feldespatos potásico.
- Equilibrio analcima-feldespatos potásico.

Equilibrio entre zeolitas silíceas alcalinas

Para comenzar este estudio hemos escogido datos de Surdam y Eugster (1976). Estos autores construyen el diagrama de fracciones molares clinoptilolita-erionita-phillipsita de la fig. 2, representando las relaciones molares $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ frente a $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ de 5 muestras de clinoptilolita, 4 de erionita y 4 de phillipsita de distinta procedencia. A partir de este diagrama, usando la técnica de Korzhinskii (1959), construyen el diagrama de equilibrio erionita-clinoptilolita-phillipsita de la figura 2.

Se puede calcular directamente este diagrama de equilibrio usando la ecuación (6). Para ello, se ha calculado la fórmula de hipotéticas fases clinoptilolita, erionita y phillipsita cuyas composiciones sean promedio de las utilizadas por Surdam y Eugster (1976) en la construcción de su diagrama. Las fórmulas promedio calculadas son:



Al no disponer de los valores ΔG^* (MgO) y ΔG^* (Fe_2O_3), se han simplificado las fórmulas de estas fases, cambiando la pequeña proporción de MgO por CaO y el Fe_2O_3 por Al_2O_3 , la influencia en el valor calculado para ΔG^* , debe ser inferior al 0,1%. A partir de las fórmulas anteriormente calculadas, se establecen los siguientes equilibrios:

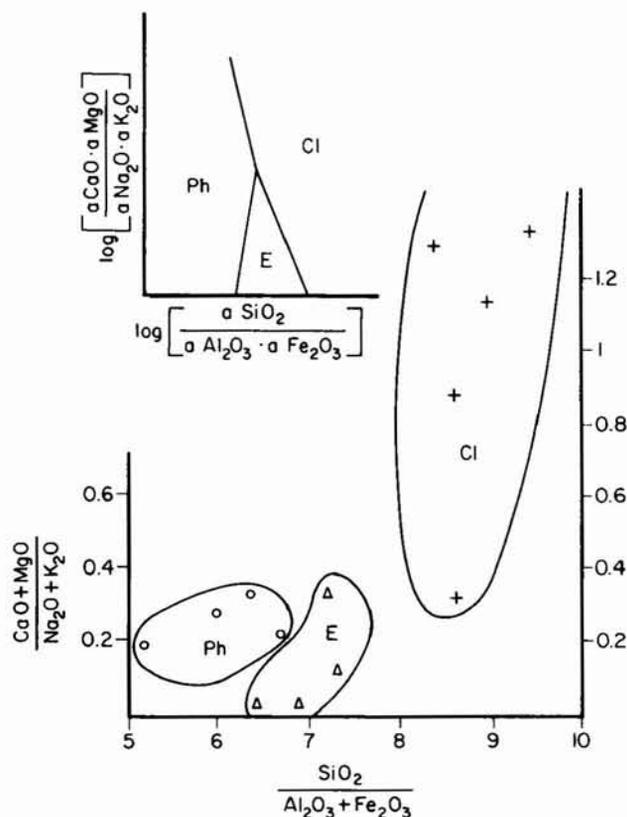
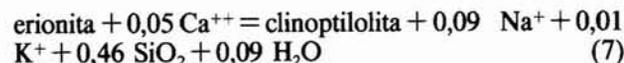
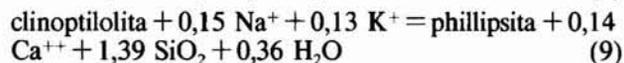
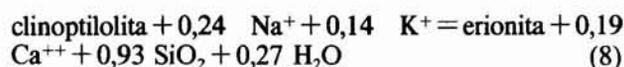
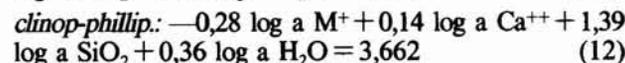
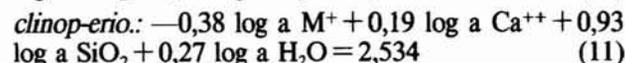
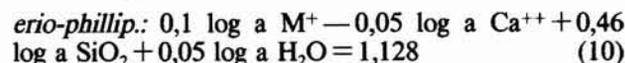


Fig. 2.—Diagrama de Surdam y Eugster de fracciones molares $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ y $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ para diversas muestras de clinoptilolita, phillipsita y erionita de distinta procedencia. En la parte superior izquierda de la figura se presenta el diagrama de equilibrio estimado por estos autores para estas zeolitas.



aplicando la ecuación (6) y considerando $\log a \text{Na}^+ + \log a \text{K}^+ = 2 \log a \text{M}^+$ podemos escribir para los distintos equilibrios:



En la figura 3 se representan los valores $\log a \text{Ca}^{++} / a \text{Na}^+ \cdot a \text{K}^+$ frente a $\log a \text{SiO}_2$, obteniendo un diagrama idéntico al de Surdam y Eugster. Para la construcción del diagrama se ha usado el valor a $\text{H}_2\text{O} = 1$.

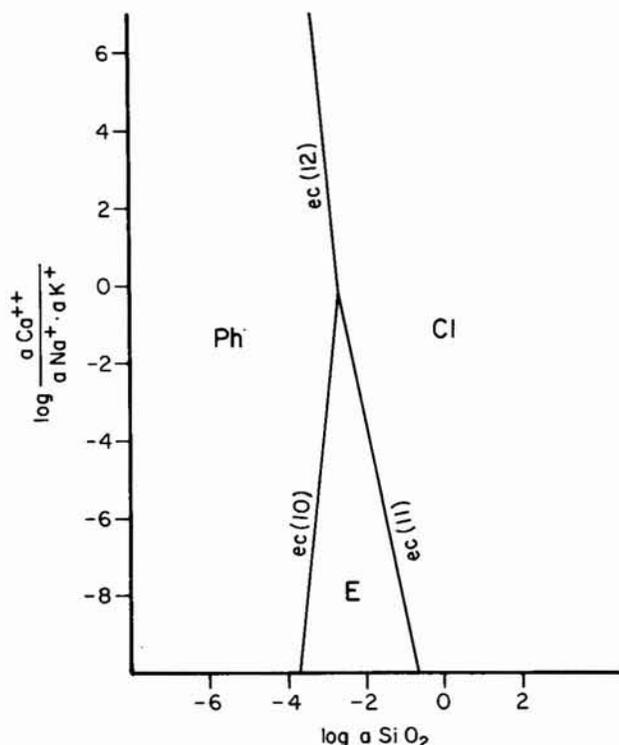


Fig. 3.—Diagrama de equilibrio clinoptilolita-phillipsita-erionita a 25°C y una atmósfera, obtenido por cálculo.

Las ecuaciones (7), (8) y (9) permiten también estimar la estabilidad relativa clinoptilolita-erionita-phillipsita. Las energías libres de reacción (ΔG°) son todas positivas, lo que indica que en presencia de una disolución de sílice y los iones Na^+ , K^+ y Ca^{++} la clinoptilolita es más estable que la erionita y ésta, a su vez, más que la phillipsita.

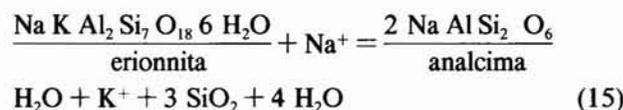
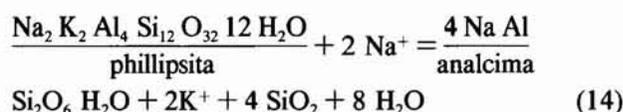
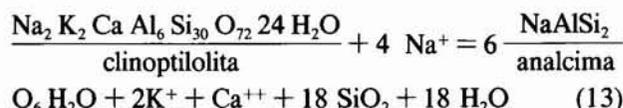
De la misma forma que se ha calculado un diagrama de equilibrio para tres zeolitas, conociendo las fórmulas químicas de las restantes y aplicando la ecuación (6), se puede obtener fácilmente un diagrama de equilibrio en el que intervengan las 5 zeolitas silíceas alcalinas.

Equilibrio zeolitas silíceas alcalinas-analcima

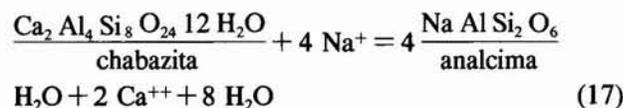
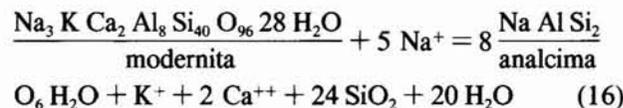
La transformación zeolita silícea alcalina a analcima ha sido ampliamente observada en la naturaleza. Así, Sheppard y Gude (1969) y Seppard (1973) describen evidencias petrográficas de la alteración de clinoptilolita y phillipsita a analcima, Surdam y Eugster (1976), describen la transformación erionita a analcima. Ambos autores sugieren una correlación entre la composición de la zeolita precursora y la razón Si/Al de la analcima neoformada, Surdam y Eugster observan en muestras de analcima derivadas de clinoptilolita o

erionita un mayor número de átomos de silicio por celdilla unidad (34,5 a 35,3), mientras en muestras analcima derivadas de phillipsita un menor número de átomos de silicio (33,1 a 34,4). De la misma forma, Boles (1971) estudia en el laboratorio las transformaciones clinoptilolita y heulandita a analcima, demostrando que la relación molar Si/Al de la analcima obtenida es próxima a la de la zeolita primaria.

Para explicar las transformaciones que ocurren en el medio natural, Surdan y Sheppard proponen las siguientes ecuaciones:



Empleando las fórmulas químicas propuestas por Gottardi y Galli (1985) para mordenita y chabazita se pueden formular las siguientes ecuaciones de equilibrio:



A partir de los valores de ΔG^* y ΔG° de la tabla 2 calculamos los valores de log K para las ecuaciones (13) a (17), que se presentan a continuación: log K (13) = -46,369, log K (14) = -10,990, log K (15) = -8,242, log K (16) = -61,877 y log K (17) = -0,142. Considerando unidad la actividad del agua, representando log K de las ecuaciones (13) a (17) en función de log a $\text{K}^+/\text{a Na}^+$, log a $\text{Ca}^{++}/\text{a}^2 \text{Na}^+$ y log a SiO_2 , obtenemos el diagrama de equilibrio analcima-clinoptilolita-chabazita-erionita-phillipsita de la figura 4, en el cual, el campo de estabilidad de la analcima está limitado por el plano 13 (equilibrio clinoptilolita-analcima) y el plano 17 (chabazita-analcima). No se ha representado el plano 16 (mordenita-analcima) por estar muy próximo al plano 13.

En los 5 equilibrios propuestos, la reacción zeolita silícea a analcima no es espontánea, como indican los valores negativos de log K de las ecuaciones (13)

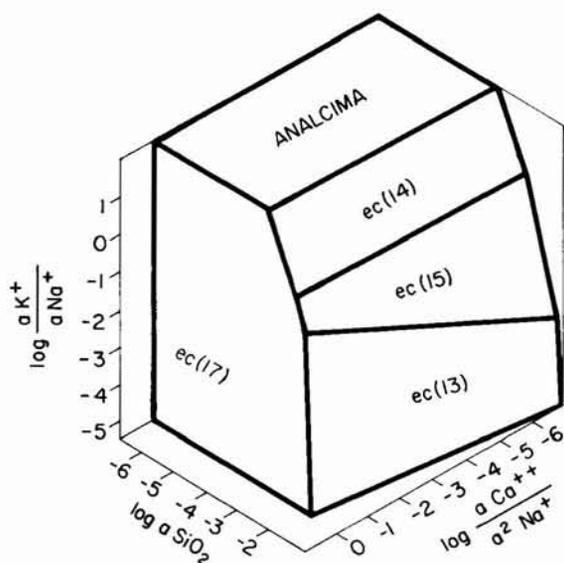


Fig. 4.—Diagrama de equilibrio analcima-clinoptolita (ec.13)-chabazita (ec.17)-erionita (ec.15)-phillipsita (ec.14) a 25°C, 1 atmósfera y actividad de agua 1.

a (18). Para desplazar el equilibrio hacia la formación de analcima es necesario que aumente la actividad del ion sodio o que disminuyan las actividades de agua, sílice o iones K^+ y Ca^{++} , según indica una cualquiera de las constantes de equilibrio de las ecuaciones (13) a (17).

La actividad del ion Na^+ está relacionada con la salinidad del medio. De acuerdo con Jones (1965) y Eugster (1970), se consiguen altas actividades de este ion en las salmueras intersticiales que se encuentran al borde del lago salino, es precisamente en esta zona donde comienza a aparecer analcima.

La disminución de la actividad del agua viene aparejada con el aumento de la salinidad del medio. De manera general, la disminución de la actividad de agua por disolución de un electrolito puede calcularse empleando la fórmula de Helgeson *et al.*, (1970): $\ln a_{H_2O} = 0,0018 \nu \pm m \phi$, donde $\nu \pm$ representa a los iones constituyentes del electrolito en cuestión, m la molalidad y ϕ el coeficiente osmótico del electrolito, que depende de la fuerza iónica de la disolución. La

disminución de la actividad del agua actúa sobre la transformación zeolita silícica alcalina a analcima de manera más importante. Usando los valores de salinidad medidos por Jones (1965) y Eugster (1970) en las cuencas de recarga y en las salmueras de los lagos Magadi y Deep Sping Valley, se ha calculado la variación de la actividad del agua en función de la salinidad para un lago salino medio. Estos datos aparecen a continuación:

	Salinidad	a_{H_2O} 25°C
área de descarga (zona vidrio volcánico)	300 ppm	1,0
» » » (zona zeolitas silícicas)	1000 ppm	0,99
» » » (zona analcima)	50000 ppm	0,95
» » » (zona feldespato K)	200000 ppm	0,74

Se ha calculado también la influencia de la variación de la actividad del agua en las reacciones de equilibrio zeolitas silícicas alcalinas-analcima. Para ello, se han usado las ecuaciones de equilibrio, dando valores a H_2O entre 0,7 y 0,9. En la tabla 3 aparecen los resultados obtenidos para los 5 equilibrios considerados. En el caso de ecuaciones en las que el valor de $\log K$ sea próximo a 0 (equilibrio chabazita-analcima) la variación que introduce el término $\log a_{H_2O}$ puede ser suficiente para cambiar el sentido de la reacción.

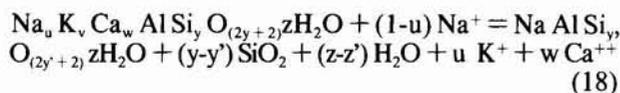
En medios porosos la actividad del agua puede disminuir debido a procesos de interfase-menisco. Tardy y Nahon (1985) calculan la siguiente ecuación que permite estimar las variaciones de actividad del agua con el diámetro de poro: $\log a_{H_2O} = 0,0921 \cdot 10^{-8}/d$ (diámetro d en m). La disminución de la actividad del agua con la porosidad puede tener una singular importancia en el momento de nuclear una nueva fase. Cualquiera de los equilibrios representados por las ecuaciones (13) a (17) se puede desplazar hacia la derecha, si la reacción se produce dentro de un poro lo suficientemente pequeño para disminuir consecuentemente la actividad del agua. En este momento, se puede generar un núcleo de analcima dentro del poro, que servirá de base a un crecimiento posterior si las condiciones externas son idóneas. A pesar de la importancia de este proceso, hasta la fecha no se ha estudiado en relación con las zeolitas sedimentarias y por tanto, no lo consideramos en este artículo.

La actividad de la sílice en el medio es otro de los

Tabla 3.—Variación del $\log K$ de las ecuaciones (13) a (17) en función de la actividad del agua

Ecuación de equilibrio	$\log K$			
	$a_{H_2O}=1$	$a_{H_2O}=0,9$	$a_{H_2O}=0,8$	$a_{H_2O}=0,7$
(Ec.13) $18 \log a_{SiO_2} + 2 \log a_{K^+/a_{Na^+}} + \log a_{Ca^{++}/a^2_{Na^+}}$	-46,37	-45,54	-44,62	-43,58
(Ec.14) $4 \log a_{SiO_2} + 2 \log a_{K^+/a_{Na^+}}$	-10,99	-10,62	-10,21	9,75
(Ec.15) $3 \log a_{SiO_2} + \log a_{K^+/a_{Na^+}}$	-8,24	-8,05	-7,85	-7,62
(Ec.16) $24 \log SiO_2 + \log a_{K^+/a_{Na^+}} + 2 \log a_{Ca^{++}/a^2_{Na^+}}$	-61,88	60,96	-59,94	-58,78
(Ec.17) $2 \log a_{Ca^{++}/a^2_{Na^+}}$	-0,14	0,22	0,63	1,10

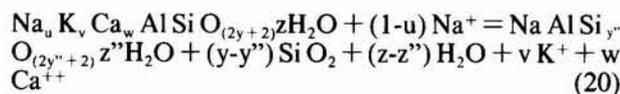
factores importantes que afectan al equilibrio entre zeolitas, la disminución de la actividad de la sílice favorece la transformación zeolita silícica a analcima. Una de las formas de disminuir la actividad de la sílice es aumentando el contenido de silicio de la analcima resultante. La influencia de la variación del contenido en Si de la analcima ($\text{Na Al Si}_y \text{O}_{(2y+2)} z \text{H}_2\text{O}$) en equilibrio con otra zeolita ($\text{Na}_u \text{K}_v \text{Ca}_w \text{Al Si}_y \text{O}_{(2y+2)} z \text{H}_2\text{O}$) puede estudiarse mediante el procedimiento habitual; consideremos el equilibrio:



cuya variación de energía libre será:

$$\Delta G_r^\circ = (y-y') [\Delta G_f^\circ(\text{SiO}_2) - \Delta G^*(\text{SiO}_2)] + (z-z') [\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^*(\text{H}_2\text{O})] + v \Delta G_f^\circ(\text{K}^+) + w \Delta G_f^\circ(\text{Ca}^{++}) - (1-u) \Delta G_f^\circ(\text{Na}^+) \quad (19)$$

Si consideramos otra analcima ($\text{Na Al Si}_y \text{O}_{(2y'+2)} z' \text{H}_2\text{O}$), en la que $y'' > y'$, $z'' > z'$, escribiremos para el nuevo equilibrio:



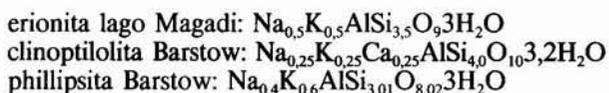
cuya variación de energía libre de reacción será:

$$\Delta G_r^{\circ''} = (y-y'') [\Delta G_f^\circ(\text{SiO}_2) - \Delta G^*(\text{SiO}_2)] + (z-z'') [\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G^*(\text{H}_2\text{O})] + v \Delta G_f^\circ(\text{K}^+) + w \Delta G_f^\circ(\text{Ca}^{++}) - (1-u) \Delta G_f^\circ(\text{Na}^+) \quad (21)$$

Para calcular la variación de energía que introduce el aumento del contenido en sílice en la analcima restamos (20) de (21) y usando los valores de la tabla 2.

$$\Delta G_r^{\circ''} = \Delta G_r^{\circ'} - 7,350 (y''-y') + 3,021 (z''-z') \text{ (KJ/mol)} \quad (22)$$

Surdan y Sheppard (1976) correlacionan gráficamente el contenido de Si de la analcima con el de la zeolita precursora, sus resultados se presentan en la figura 5. Las fórmulas químicas de las zeolitas estudiadas por estos autores son:



Con estas fórmulas se han establecido los equilibrios zeolita silícica a analcima, calculando ΔG_r° para cada reacción. Aplicando la ecuación (22) y recalculando $\log K$ para $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8$, obtenemos las líneas $\log K$ en función del contenido en sílice de la analcima, que se presentan en la figura 5. Cuando estas líneas cortan al eje $\log K = 0$, se alcanza el equilibrio zeolita a

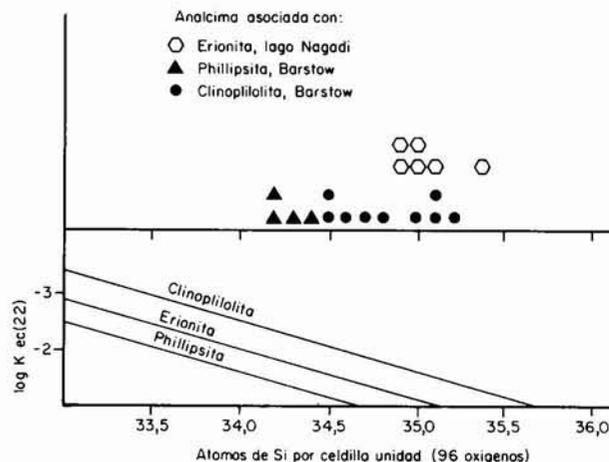
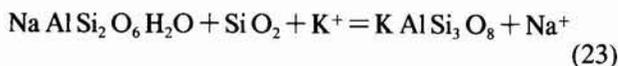


Fig. 5.—Correlación de Surdan y Sheppard entre el contenido de silicio de la analcima y el de la zeolita precursora. Se han superpuesto las líneas teóricas de equilibrio analcima zeolita precursora, los cortes de estas líneas con el eje $\log K = 0$, marcan el contenido teórico en sílice de las zeolitas.

analcima. En el caso de phillipsita el equilibrio se alcanza cuando se forma una analcima con 34,7 átomos de Si por celdilla unidad de 96 oxígenos. El equilibrio erionita a analcima se consigue para una analcima con 35,1 átomos de silicio. Por último, el equilibrio clinoptilolita-analcima, para una analcima con 35,7 átomos de Si. Los valores medidos experimentalmente por Surdan y Sheppard son: equilibrio erionita-analcima y clinoptilolita-analcima, una analcima con 35,0 a 35,5 átomos de Si, equilibrio phillipsita-analcima, una analcima con 34,0 a 34,5 átomos de Si. La concordancia entre los valores experimentales y los calculados por nosotros es buena y confirma que el aumento del contenido de Si en la analcima es un proceso que favorece la energética de la reacción al disminuir la actividad de la sílice en el medio.

Equilibrio analcima-feldespató potásico

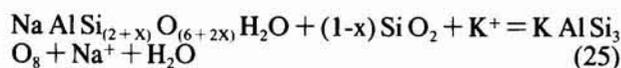
La transformación analcima a feldespató potásico ha sido estudiada por Sheppard y Gude (1963) e Iijima y Hay (1968). Incluso Garrels y Mckenzie (1977) construyen un diagrama de estabilidad analcima-feldespató potásico que es utilizado por Eugster (1976) para justificar la formación de esta última fase en el lago Magadi. El equilibrio de la transformación puede representarse mediante la ecuación:



cuya constante de equilibrio es:

$$\log K = \frac{\log a_{\text{H}_2\text{O}} + \log a_{\text{Na}^+}}{\log a_{\text{SiO}_2} + \log a_{\text{K}^+}} = 2,551 \quad (24)$$

De estas ecuaciones puede deducirse que el equilibrio se desplazará hacia la formación de feldespato potásico al disminuir la actividad del agua y del ion sodio o al aumentar las actividades de la sílice y del ion potasio. Por tanto, el aumento de la salinidad (por su influencia sobre la actividad del agua) y el aumento de la actividad de la sílice tendrán un marcado efecto en la formación del feldespato potásico a partir de analcima. Usando los valores de ΔG^* y ΔG_r^* de la tabla 2, se puede analizar la influencia de la composición química de la analcima en la formación de feldespato potásico. Se ha elegido como ΔG_r^* feldespato potásico el valor $-3742,33$ KJ/mol, correspondiente a microclina. Si consideramos el equilibrio:

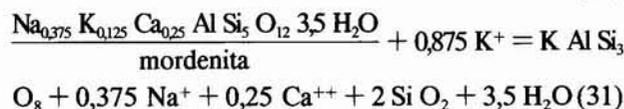
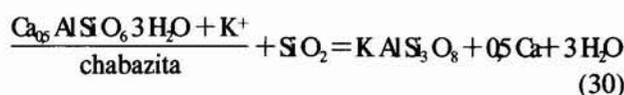
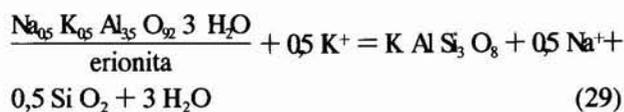
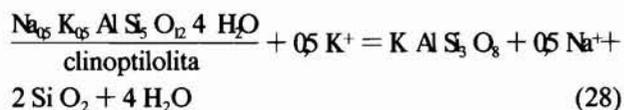
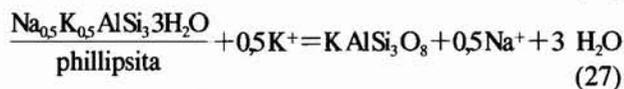
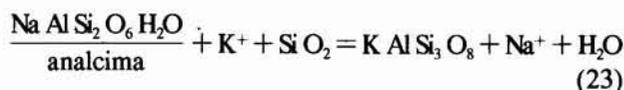


cuya energía libre de reacción viene dada por:
 $\Delta G_r^* = -31,380 + 15,692 x$ (KJ/mol.) (26)

Esta ecuación indica que la transformación analcima-feldespato potásico en medio acuoso, en presencia de iones K^+ y sílice disuelta, es un proceso espontáneo. En analcimas de alto contenido en sílice la ΔG_r^* se hace menos negativa, siendo por tanto más estable que las de bajo contenido en sílice.

Equilibrio entre zeolitas silíceas alcalinas-feldespato potásico

Los equilibrios que hemos considerado para este estudio son:



cuyas ΔG_r^* son respectivamente: $-30,381$, $-14,698$, $13,661$, $-6,853$, $-30,168$ y $13,768$ KJ/mol. Considerando una actividad de agua de 0,7, obtenemos las siguientes ecuaciones para los equilibrios zeolita-feldespato potásico:

$$\log a \text{Na}^+ / a \text{K}^+ - \log a \text{Si O}_2 = 5,478 \quad (32)$$

$$0,5 \log a \text{Na}^+ / a \text{K}^+ = 3,040 \quad (33)$$

$$0,5 \log a \text{Na}^+ / a \text{K}^+ + 2 \log a \text{Si O}_2 = 1,774 \quad (34)$$

$$0,5 \log a \text{Na}^+ / a \text{K}^+ + 0,5 \log a \text{Si O}_2 = 1,665 \quad (35)$$

$$0,5 \log a \text{Ca}^{++} / a \text{K}^{++} - 2 \log a \text{Si O}_2 = 5,752 \quad (36)$$

$$0,375 \log a \text{Na}^+ / a \text{K}^+ + 0,25 \log a \text{Ca}^{++} / a \text{K}^{++} = 1,870 \quad (37)$$

Estas ecuaciones se han representado en un diagrama tridimensional de ejes $\log a \text{Na}^+ / a \text{K}^+$, $\log a \text{Ca}^{++} / a \text{K}^{++}$ y $\log a \text{Si O}_2$ en la figura 6. El volumen delimitado por los planos 32, 33, 34 y 35 corresponde al

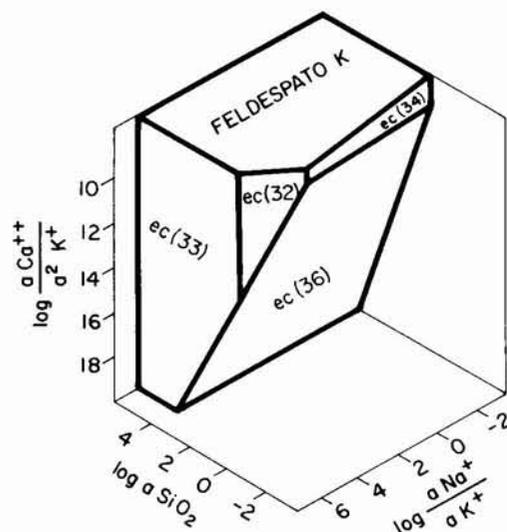


Fig. 6.—Diagrama de equilibrio feldespato potásico-analcima (ec.32)-phillipsita (ec.33)-clinoptilolita (ec.34)-chabazita (ec.36) a 25°C, 1 atmósfera y actividad de agua 0,7.

campo de estabilidad del feldespato potásico en medio acuoso en equilibrio con las distintas zeolitas. Los equilibrios erionita-feldespato y mordenita-feldespato no aparecen en el diagrama porque su campo de estabilidad cae dentro del de la clinoptilolita.

Como muestran los valores de ΔG_r^* , todas las reacciones de transformación zeolita-feldespato potásico son espontáneas, excepto las que intervienen clinoptilolita y erionita, precisamente, las más silíceas.

Solubilidad de las zeolitas procedentes de ambientes confinados alcalinos

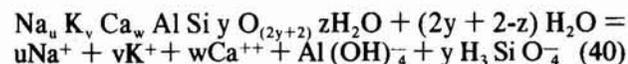
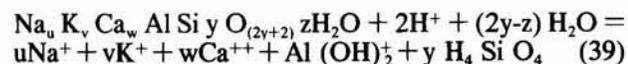
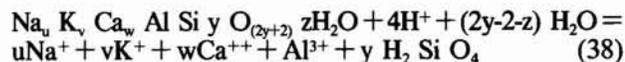
En todos los equilibrios de zeolitas propuestos en este artículo, no se ha tenido en cuenta el pH de las

disoluciones a pesar de ser éste un factor importante en los procesos de génesis-transformación de las zeolitas sedimentarias. El pH del medio influye en dos aspectos fundamentales: a) varía la coordinación del aluminio y b) altera la solubilidad de las zeolitas al variar las especies iónicas implicadas en la disolución.

Los clásicos trabajos de Gastuche *et al.*, (1962) pusieron de manifiesto que el aluminio presente en geles sílico-alumínicos puede adoptar la coordinación 4 ó 6, dependiendo del pH del medio entre otros factores. Si éste es inferior a 8, el aluminio adopta mayoritariamente la coordinación 6 y, por tanto, a pH inferiores a 8 sólo puede esperarse la formación de minerales de la arcilla. Por el contrario si el pH es superior a 8, el aluminio adopta la coordinación 4, necesaria para la formación de la zeolita.

A pesar de que el pH actúa sobre la solubilidad de la zeolita, no lo hace sobre los equilibrios de transformación, es decir, a alto pH una zeolita es más soluble y podrá transformarse más rápidamente en analcima que a un pH inferior, pero la energética de la reacción viene dada por la ΔG° de las ecuaciones (13), (14), (15), (16) y (17). Incluso, puede ocurrir que si la velocidad de disolución es muy alta y la velocidad de aporte de los iones al medio sea superior a la velocidad de ordenación en el cristal, aparecerá una fase intermedia amorfa que evolucionará en el tiempo hacia la analcima según marca la ΔG° .

En relación a la cuantificación de la influencia del pH en la solubilidad de las zeolitas, las siguientes ecuaciones dan idea de la variación de las especies iónicas al variar el pH:



Usando las fórmulas químicas propuestas por Surdan y Sheppard (1976) para clinoptilolita, phillipsita, erionita y analcima que aparecen en las ecuaciones (13), (14) y (15), las de Gottardi y Galli (1985) para mordenita y chabazita en las ecuaciones (16) y (17) y los valores de ΔG° de las distintas especies iónicas y moleculares recopiladas en la tabla 2, se han calculado ΔG° y $\log K$ de las ecuaciones (38), (39) y (40). Las ecuaciones logarítmicas de equilibrio resultantes pueden representarse conjuntamente en un diagrama tridimensional, tomando uno de los ejes como: $\Sigma \log a M = u \log a \text{Na}^+ + v \log a \text{K}^+ + w \log a \text{Ca}^{++} + \log a \text{Al}^{3+} + \log a \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \log a \text{Al}(\text{OH})_4^-$, otro eje el pH y el tercero $\Sigma \log a \text{Sílice} = \log a \text{H}_4\text{SiO}_4 + \log a \text{H}_3\text{SiO}_4^-$. Para evitar una representación tridimensional conjunta de las 6 zeolitas,

en la figura 7 se presenta un corte a $\Sigma \log a \text{Sílice} = -3,20$ (40ppm SiO_2) y actividad de agua unidad. En la figura 8 se presenta otro corte a $\Sigma \log a M$

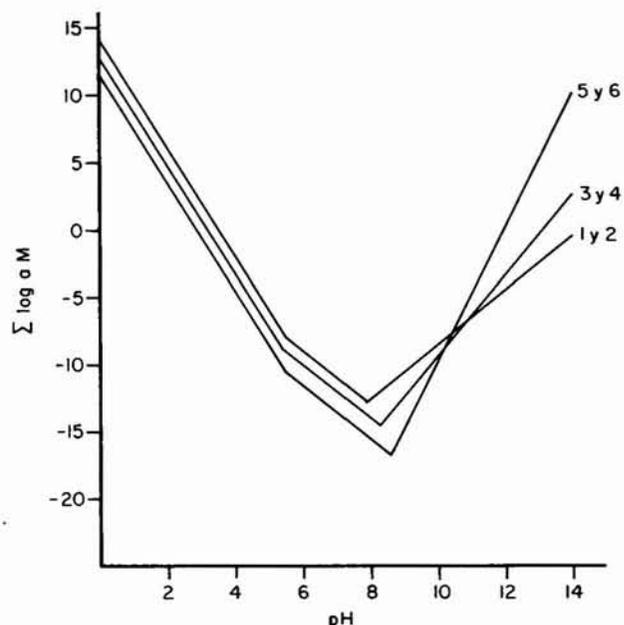


Fig. 7.—Curvas teóricas de solubilidad de zeolitas en función del pH, a actividad de SiO_2 40ppm, actividad de agua 1, a 25°C y 1 atmósfera. Línea 1, solubilidad de analcima; 2, chabazita; 3, phillipsita; 4, erionita; 5, clinoptilolita y 6, mordenita.

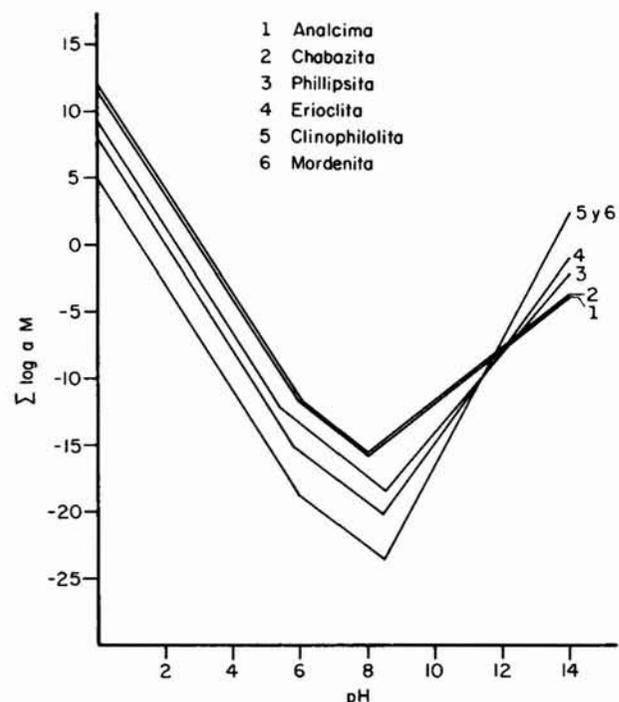


Fig. 8.—Curvas teóricas de solubilidad de zeolitas en función del pH, a actividad de sílice 600ppm, actividad de agua 0,8, a 25°C y 1 atmósfera.

a Sílice = -2 (600ppm SiO₂) y a H₂O = 0,8. Ambos diagramas son muy similares y dan una buena idea de la variación de la solubilidad de las zeolitas en función del pH del medio. Para valores de pH inferiores a 10,2 (para $\Sigma \log a \text{ Sílice} = -3,2$) e inferiores a 11,4 (para $\Sigma \log a \text{ Sílice} = -2$) las zeolitas silíceas son menos solubles que las de bajo contenido en silicio. Para valores superiores a 10,2 ó 11,4 la situación se invierte, siendo más estables las zeolitas analcima y chabazita a partir de estos pH. Este resultado es importante porque justifica la evolución de cualquier zeolita hacia analcima cuando en el medio se alcance un pH superior a 10, condición fácil de superar en las salmueras intesticiales de los lagos salinos alcalinos.

Conclusiones

Las conclusiones más importantes que se han obtenido en este trabajo se resumen a continuación:

1) La termodinámica del equilibrio es una herramienta eficaz para explicar los procesos naturales que dan lugar a la formación y transformación de las zeolitas sedimentarias. Para efectuar los cálculos de equilibrio no son necesarios los valores experimentales de la energía libre estándar de formación de cada zeolita, basta con aplicar el método de cálculo de energías libres de zeolitas. En este artículo se han calculado los siguientes diagramas de estabilidad:

- diagrama clinoptilolita-erionita-phillipsita.
- diagrama analcima-zeolitas silíceas (clinoptilolita, erionita, phillipsita, mordenita).
- diagrama feldespato potásico-zeolitas procedentes de lagos salinos.

En todos los casos los resultados obtenidos son perfectamente aplicables a las observaciones realizadas en el medio natural.

2) El estudio de equilibrio de transformación zeolitas silíceas a analcima pone de manifiesto la importancia del aumento de la actividad del ion sodio y la disminución consecuente de las actividades del agua y sílice del medio. En algunos casos, equilibrio chabazita-analcima por ejemplo, una pequeña disminución de la actividad del agua puede ser suficiente para cambiar el sentido de la reacción. En otros, la variación de la actividad de la sílice tiene un importante papel. Las ecuaciones de equilibrio calculadas demuestran que el aumento del contenido de sílice en la analcima neoformada tiene por objeto favorecer la reacción de transformación al disminuir la actividad de la sílice en el medio.

3) En medio acuoso, en presencia de iones potasio y sílice disuelta, la transformación zeolitas a feldespato potásico, son reacciones espontáneas excepto en las

que intervienen clinoptilolita y erionita, precisamente, las zeolitas más silíceas. Estas reacciones de transformación están favorecidas por el aumento de la actividad del ion potasio y por la disminución de la actividad del ion sodio y del agua. El aumento de la actividad de la sílice favorece la transformación en el caso de chabazita y analcima y la dificulta en las restantes zeolitas.

4) El estudio teórico realizado sobre la solubilidad de las zeolitas en función del pH pone de manifiesto que para pH inferiores a 10, las zeolitas menos silíceas (analcima y chabazita) son más solubles (menos estables) que las más silíceas. Para pH superiores a 10, esta relación se invierte siendo menos solubles (más estables) analcima y chabazita. Este hecho justifica la transformación de cualquier zeolita a analcima en zonas de la cuenca donde se supera el pH 10.

Referencias

- Aznar, J. A. y La Iglesia, A. (1985). Diagramas de estabilidad de zeolitas naturales y sintéticas. *Bol. Geol. y Min.*, 96, 197-202.
- Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal Chemistry of zeolites*. Academic Press. London New York, 360 pp.
- Breck, D. (1974). *Zeolites, Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*. Wiley and Sons. London 425 pp.
- Boles, J. R. (1971). Synthesis of analcime from natural heulandite and clinoptilolite. *Amer. Mineral*, 56, 1724-1734.
- Eugster, H. P. (1970). Chemistry and origin of the brines of lake Magadi, Kenya. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper*, 3, 215-235.
- Gastuche, M. C.; Fripiat, J. et de Kimpe (1962). La Genese des Mineriaux Argileux de la famille du Kaolin. *Collo. Intern. du C.N.R.S., Genese et Synthèse des Argiles*, 57-65.
- Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T. (1967). Origin of the Chemical composition of some spring and lakes: Advances in Chemistry Series: *Amer. Chem. Soc.* 222-242.
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985). *Natural zeolites*. Springer-Verlag. Berlín. 409 pp.
- Hay, R. L. (1966). Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, 85, 130 pp.
- Helgeson, H. C.; Brown, T. H.; Nigrini, A. and Jones, T. A. (1970). Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 569-592.
- Ijima, A. and Hay, R. L. (1968). Analcime composition in the Green River Formation of Wyoming. *Amer. Mineral*, 53, 184-200.
- Jones, B. F. (1965). The hydrology and mineralogy of Deep Springs Lake Inyo Conty, California U.S. *Geol. Survey Prof. Paper*, 402-A, 56 pp.
- Kossovskaya, A. G. (1975). Genetic types of zeolites in stratified rock Lithology. *Mineral. Res.*, 10, 56 pp.
- Korzhinskii, D. S. (1959). *Physical-chemical Basis of the Analisis of the Paragenesis of Minerals*. Consultants Bureau, New York, 142 pp.
- La Iglesia, A. and Aznar, J. A. (1986). A method of estimating the Gibbs energies of formation of zeolites. *Zeolites*, 6, 26-29.

- La Iglesia and Aznar, J. A. (1989). Estimation of standard free energies of formation of zeolites and feldspars. *Bull. Soc. Chimique de France* (en prensa).
- Sheppard, R. A. (1973). Zeolites in Sedimentary rocks. *U.S. Geol. Survey. Prof. Paper*, 820, 689-695.
- Sheppard, R. A. and Gude, A. J. (1969). Diagenesis of tuff in the Barstow Formation. Mud. Hill San Bernardino County, California. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, 634, 35 pp.
- Surdam, R. C. (1981). Zeolites in Closed hydrologic systems in Review in Mineralogy 4, *Miner. Soc. America*, 65-91.
- Surdam, R. C. and Sheppard, R. A. (1978). *Zeolites in saline, alkaline-lake deposits in Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use*. Pergamon Press, New York, 145-174.
- Surdam, R. C. and Eugster, H. P. (1976). Mineral reactions in the Sedimentary deposits of the Lake Magadi region, Kenya, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, 1739-1752.

Recibido el 13 de septiembre de 1989

Aceptado el 3 de octubre de 1989