

ACTA GEOLOGICA HISPANICA

INSTITUTO NACIONAL DE GEOLOGIA
(CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)

Año X - N.º 2

Marzo-Abril de 1975

Depósito legal: B. 6861-1966

Hidrólisis del olivino a 100° C. de temperatura

por A. J. POLVORINOS, M. A. HOYOS, R. COY-YLL

RESUMEN

Se estudia la hidrólisis de olivino de composición: $\text{SiO}_4\text{Mg}_{1,8}\text{Fe}_{0,19}$ a 100 °C en función de soluciones a distintos pH: 1,6, 3,18, 3,55, 3,65 y 7,9. Los resultados obtenidos permiten un ajuste según funciones exponenciales (cte. t^w) donde w se aproxima a 1/2. Se establece un modelo para explicar el proceso de disolución de cationes Mg^{2+} en la superficie del olivino.

SUMMARY

Hidrolisis of olivine ($\text{SiO}_4\text{Mg}_{1,8}\text{Fe}_{0,19}$) at 100 °C and 1,6, 3,18, 3,55, 3,65, 7,9 pH is considered. An exponential functions (cte. t^w) with near 1/2 has seen used to fet the observed data. This suggests a diffusion model to be acount for disolution of Mg^{2+} cations from olivine surface.

INTRODUCCIÓN

Los estudios sobre la hidrólisis de un mineral se preocupan fundamentalmente por los siguientes procesos, LOUGHMAN (1969), LAGACHE (1965), WOLLAST (1967):

- Puesta en disolución de los iones constituyentes del mineral.
- Químico-física de los iones liberados.
- Formación de productos secundarios.

En el presente trabajo se estudia la hidrólisis a 100 °C de un olivino ($\text{Si O}_4 \text{Mg}_{1,8} \text{Fe}_{0,19}$) inmerso en soluciones acuosas de ácido clorhídrico, ácido nítrico y $\text{Na}(\text{OH})$, correspondiente a los pH 1,6, 3,18, 3,55, 3,65 y 7,9.

LUCE, BARTLETT y PARKS (1972), han estudiado la disolución a 25 °C de forsterita, serpentina y enstatita en disoluciones de pH 1,6, 3,18, 4,9, 7,0 y 9,6. Los datos obtenidos por estos investigadores son ajustados a ecuaciones parabólicas (cte. $t^{1/2}$) siendo "t" el tiempo de tratamiento.

En nuestro trabajo se definen las ecuaciones experimentales (cte. t^w), y se consideran los factores temperatura y superficie del ataque hidrolítico que los afectan. Asimismo los resultados obtenidos se comparan con los de LUCE, BARTLETT y PARKS (1972).

De una muestra de bomba volcánica procedente de las islas Canarias se han separado una cantidad de granos de olivino cuyo diámetro está comprendido entre 0,75-1 mm. Su identificación por difracción de rayos X (método de polvo), se ajusta a un olivino magnésico, próximo al extremo de la forsterita. El microanálisis químico por sonda electrónica, correspondiente a un promedio de 20 granos del olivino seleccionado se indica en la tabla I.

TABLA I.— *Análisis químico con microsonda electrónica del olivino*

	OLIVINO (Forsterita)
Si O ₂	40,7
Mg O	49,3
Fe O	9,4
Ca O	—
Al ₂ O ₃	—
Total	99,4
Ni	2.000 ppm

* Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.

N.º de iones sobre 4 oxígenos
totales

Si	1
Mg	1,8
Fe	0,19

Las condiciones de trabajo fueron 15 Kv y 100 A; los resultados experimentales se corrigieron de acuerdo con el método descrito por COY-YLL (1972); el rango de variabilidad encontrado no es superior al 3 por ciento de error relativo inherente al análisis del olivino por microsonda electrónica en las condiciones de excitación utilizadas (COY-YLL, 1972).

Las disoluciones de tratamiento se han preparado a partir de agua bidestilada, añadiendo ClH , NO_3H y $\text{Na}(\text{OH})$ para ajustar el pH al valor deseado. Se han utilizado cinco disoluciones y en todos los casos se han preparado 1.000 cm^3 de cada una de ellas. Los experimentos se han realizado en matraces de 1.000 y 250 cm^3 conectados a condensadores refrigerados por agua. Durante el tratamiento las disoluciones se han mantenido a 100 °C con la ayuda de calentadores eléctricos regulados. Con el fin de precisar los errores introducidos por el tratamiento experimental en los resultados de la hidrólisis del olivino, se han efectuado dos tipos de tratamiento:

Tipo 1. — Se ha sometido una cantidad de mineral a la acción de 500 cm^3 de disolución, de la que posteriormente son recogidas muestras a distintos tiempos del tratamiento.

Tipo 2. — Cada muestra se obtiene por tratamiento individual de 0,1 g de mineral con 50 cm^3 de disolución durante un tiempo determinado.

En la Tabla II se indican para cada uno de estos tratamientos la cantidad de mineral expuesto, volumen de la disolución y volumen de muestra recogido.

Tabla II. — Cantidad de mineral sometido a tratamiento, volumen de la disolución y volumen de muestras recogidas

Tratamiento tipo I (100 °C)

pH inicial	Composición	Volumen de muestra (cc)	Peso de olivino (g)
1,6	ClH	26,5	0,301
3,55	ClH	26,5	0,301
7,9	NaOH	12,5	0,502

Tratamiento tipo II (100 °C)

pH inicial	Composición	Volumen de tratamiento y muestra (cc)	Peso de olivino por muestra (g)
3,18	NO_3H	50	0,100
3,65	ClH	50	0,100

En cada volumen de disolución recogido se ha medido el pH y las concentraciones de Mg, Fe y Si. La medida de pH se ha obtenido ajustando el pH-metro (Radiometer pH-meter 26) con disoluciones tampón de pH próximo al de las muestras. Las concentraciones de magnesio, hierro y silicio se han obtenido por absorción atómica con un aparato Perkin-Elmer 403.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 1 se representan las concentraciones de Mg, Fe y Si frente a tiempo en horas de tratamiento. El pH inicial de la disolución es 1,61. Nótese la intensa liberación de Mg y Fe que conduce a una casi completa disolución de los granos de olivino. Los valores

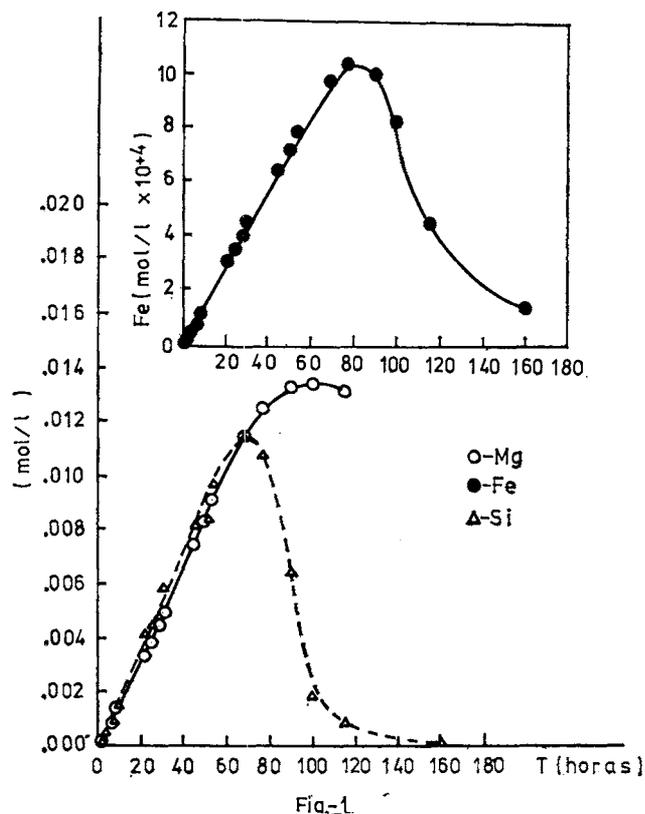


Fig. 1. — Concentraciones de Mg, Si y Fe frente a tiempo de tratamiento en horas pH = 1,61.

relativamente altos de Si liberado no corresponden únicamente a la hidrólisis del olivino, sino que incluyen valores de Si liberados por el matraz en el transcurso del tratamiento de acuerdo con ensayos en blanco efectuados. A partir de las 69 horas de tratamiento se observa la formación de coloides de sílice y óxidos o hidróxidos de Fe; estos productos provocan, por un

arrastré de iones, el descenso de la concentración de Mg, Fe y Si en la disolución.

En la fig. 2 se presentan las variaciones de Mg frente al tiempo de tratamiento en una disolución de pH inicial 3,55.

En comparación con la figura 1, se observa que la puesta en disolución de Mg a pH 3,55 es menos intensa además de presentar un crecimiento rápido que se completa en las primeras 50 horas para permanecer luego constante. Este tipo de comportamiento es el mismo que sigue el Mg para soluciones de pH 3,18; 3,65 y 7,9.

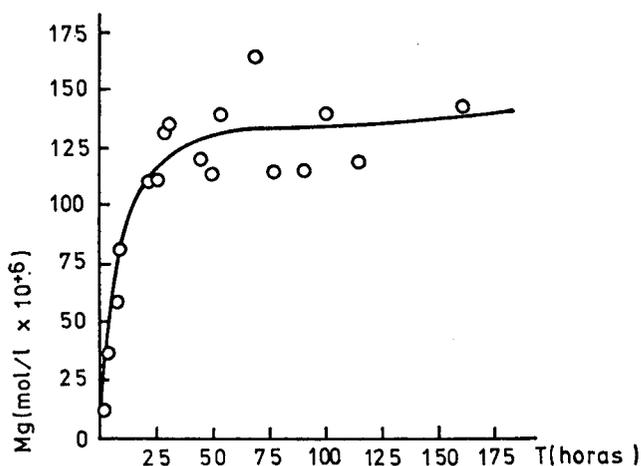


Fig. 2. — Concentración de Mg frente a tiempo de tratamiento en horas pH = 3,55.

En cuanto a la puesta en disolución del Fe, se observa que las concentraciones liberadas a pH 3,55 y 3,18 son menores que las obtenidas a pH 1,61; que el comportamiento de la puesta en disolución es análoga a la expresada en la fig. 1 y que, finalmente, no se observa presencia de Fe en las soluciones de pH más básico. La disolución de forsterita se presenta como un proceso lineal e intenso a pH muy ácido (1,61), pero para valores de pH menos ácidos, la hidrólisis resulta más débil. Los resultados correspondientes al Mg son los más significativos, ya que el Fe y Si vienen afectados por fenómenos de disolución y precipitación que interfieren su significación como indicadores del proceso.

Durante el tratamiento con la disolución de pH 1,61, se han formado productos sólidos en el matraz en el que se realizaba la experiencia. Estos productos se han estudiado por difracción de rayos X apareciendo unos picos que coinciden aparentemente con los más intensos de Mg(OH)₂, hematitas y goetita (fichas ASTM 7-239, 18-639 y 13-534 respectivamente). Observaciones al microscopio electrónico indican la presencia de óxidos complejos de hierro y agregados de sílice amorfa.

CÁLCULO DE ECUACIONES

De acuerdo con HELGESON (1972), la cinética de hidrólisis sigue una ley general del tipo

$$Q_i = K t^\omega \quad [1]$$

en la que Q_i corresponde a la concentración de constituyente "i" liberado en el tiempo de tratamiento "t"; K y ω son constantes que dependen del sistema mineral-disolución y condiciones experimentales.

En la Tabla III se indican los valores de ω_{Mg} , K_{Mg} y Q_{0Mg} correspondientes a las disoluciones de pH 1,61, 3,55; 3,18; 3,65 y 7,9. Q_{0Mg} indica el valor de Q_{Mg} en el tiempo de tratamiento $t = 15$ minutos. Después de elaborar los datos obtenidos por LUCE, BARTLETT y PARKS (1972) éstos se han incluido en la tabla III.

TABLA III. — Resultados obtenidos y su ajuste a una fracción parabólica. Comparación con los resultados obtenidos a partir de los datos de LUCE, BARTLETT y PARKS (1972)

TABLA 3						
Resultados experimentales				Ajuste a la función parabólica		
pH	Q_{0Mg}	K_{Mg}	ω_{Mg}	Q_{0Mg}	K_{Mg}	ω_{Mg}
1.6 (I)	$10^{-4.5}$	$10^{-3.97}$	1.09	—	—	—
3.55 (I)	$10^{-5.25}$	$10^{-4.89}$	0.71	$10^{-4.9}$	$10^{-4.5}$	1/2
7.9 (I)	$10^{-5.1}$	$10^{-4.96}$	0.29	$10^{-4.1}$	$10^{-5.4}$	1/2
3.18 (II)	$10^{-4.2}$	$10^{-4.01}$	0.40	$10^{-4.5}$	$10^{-5.3}$	1/2
3.65 (II)	$10^{-4.8}$	$10^{-4.58}$	0.42	$10^{-4.1}$	$10^{-4.3}$	1/2
(*) 1.61	$10^{-3.95}$	$10^{-3.74}$	0.42	—	—	—
(*) 3.18	$10^{-4.4}$	$10^{-4.2}$	0.36	$10^{-5.05}$	$10^{-4.31}$	1/2
(*) 4.9	$10^{-4.95}$	$10^{-4.73}$	0.45	$10^{-5.39}$	$10^{-4.78}$	1/2
(*) 7	$10^{-4.75}$	$10^{-4.51}$	0.48	$10^{-6.05}$	$10^{-4.49}$	1/2
(*) 9.6	$10^{-5.05}$	$10^{-4.76}$	0.52	$10^{-5.75}$	$10^{-4.74}$	1/2

(*) Resultados obtenidos a partir de los datos de LUCE, BARTLETT y PARKS (1972)

De las ecuaciones experimentales obtenidas se deduce que a 100 °C y pH 1,61 la extracción de Mg sigue una función lineal que se hace parabólica para el resto de los tratamientos, pasando por un estado intermedio a pH 3,55 en el que $\omega = 0,71$. A pesar de las diferencias experimentales los valores de K_{Mg} y Q_{0Mg} correspondientes a las ecuaciones no son contradictorios con los obtenidos por LUCE, BARTLETT y PARKS (1972).

Se ha constatado la influencia de la superficie expuesta de mineral (tratamientos I o II) en el valor de Q_{0Mg} y K_{Mg} .

Los valores de Q_{0Mg} frente al pH de las disoluciones

utilizadas en el tratamiento tipo I definen la siguiente ecuación.

$$\log. [\text{Mg}^{+2}] = \log. [\text{H}^+]^{0,37} - 3,8 \quad [2]$$

Esta ecuación es muy próxima a la siguiente:

$$\log. [\text{Mg}^{+2}] = \log. [\text{H}^+]^{0,31} - 3,3 \quad [3]$$

obtenida a partir de los datos de LUCE, BARTLETT y PARKS (1972). Comparada la variación de K_{Mg} y Q_{OMg} obtenidos por ajuste experimental [1] o de acuerdo con una ecuación parabólica ($Kt^{1/2}$) se obtiene una información idéntica respecto a la evolución de los procesos de disolución de la forsterita tanto a 25 °C como a 100 °C.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio cinético de la hidrólisis de forsterita $\text{SiO}_4\text{Mg}_{1,8}\text{Fe}_{0,19}$ a 100 °C indica que en tratamientos a pH muy ácido ($\text{pH} = 1,61$) la cinética se rige por un comportamiento lineal, mientras que a pH menos ácidos y básicos la cinética sigue una ley parabólica. El tratamiento a $\text{pH} = 3,55$ correspondería al paso del comportamiento lineal al parabólico (Tabla III). Dichas observaciones están de acuerdo con los datos de LUCE, BARTLETT y PARKS (1972), referentes a la hidrólisis de forsterita a 25 °C. Comparando ambos tratamientos se constata que la hidrólisis de la forsterita depende fuertemente del tamaño del grano del mineral y de la cantidad del mismo.

Tanto las ecuaciones experimentales (Kt) como las de ajuste a una cinética parabólica ($Kt^{1/2}$) correspondientes a la puesta en disolución de los iones Mg^{+2} informan de la evolución del proceso de interacción de la forsterita con disoluciones de distinto pH.

El control cinético de extracción de Mg^{+2} depende de la actividad de H^+ en disolución. Así, para una

alta actividad de H^+ ($\text{pH} = 1,61$) se produce una disolución superficial muy intensa del mineral durante todo el tiempo de experimentación ($t = 160$ horas); la hidrólisis se manifiesta entonces por una función lineal. Para pH mayores de 1,61, las ecuaciones correspondientes a la puesta en disolución de los iones Mg^{+2} se rigen por una ley exponencial (cte. t^ω) con valores de ω próximos a 0,5. Esto justifica que dicha ley exponencial se ajuste en realidad a una ley parabólica acorde con lo propuesto en el caso de la hidrólisis de la forsterita a 25 °C. De ahí que sea factible suponer que la hidrólisis de la forsterita a 100 °C se rige por un mecanismo basado en la difusión de iones Mg^{+2} cerca de la superficie y en función de la capacidad de intercambio de estos iones con los H^+ de la disolución. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que el valor de los parámetros de proporción de dicha ley (Q_{OMg} , K_{Mg}) dependen fuertemente de las condiciones experimentales.

BIBLIOGRAFÍA

- COY-YLL, R. (1972): Evaluation of accuracy and precision ranges in quantitative electron probe microanalysis. Proceedings of the Sixth International conference on X-ray optics and microanalysis. University of Tokyo.
- HELGESON, H. C. (1972): Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. Correction and classification. *Geochim. and Cosmochim. Acta*, Vol. 36, pp. 1.067-1.070.
- LAGACHE, M. (1965): Contribution à l'étude de l'alteration des feldspates dans l'eau, entre 100 et 200 °C sous diverses pressions de CO_2 et application à la synthèse des minéraux argileux. *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.* Vol. LXXXVIII, pp. 223-253.
- LOUGHNAN, F. C. (1969): Chemical weathering of the silicate minerals. American Elsevier publishing Co. Inc. (Nueva York).
- LUCE, R. W., BARTLETT, R. W. & PARKS, G. A. (1972): Disolutions Kinetics of magnesium silicates. *Geochim. and Cosmochim. Acta*. Vol. 36, pp. 35-50.
- WOLLAST, R. (1967): Kinetics of the alteration of K. feldspar in aqueous solutions at low temperature. *Geochim. and Cosmochim. Acta*. Vol. 31, pp. 635-648.

Recibido para su publicación: enero 1975.