

Problema 4 – Influencia de la fuerza iónica en la solubilidad de minerales

Modelización hidrogeoquímica

Javier Pont Castillo
Natàlia Esteve Domingo
Nuria Boluda Botella

- a) Calcular la solubilidad de la fluorita en una disolución de NaCl de 100 mmol/L (considerar que para el cálculo de la fuerza iónica sólo intervienen Na⁺ y Cl⁻).
- b) Realizar el cálculo también con PHREEQC.
- c) Comparar ambos resultados.
- d) Calcular la solubilidad de la fluorita en agua con PHREEQC.
- e) Comparar los resultados obtenidos con PHREEQC.

a) Calcular la solubilidad de la fluorita en una disolución de NaCl de 100 mmol/L (considerar que para el cálculo de la fuerza iónica sólo intervienen Na⁺ y Cl⁻).

La solubilidad de la fluorita a 25 °C se calcula a partir del producto de solubilidad (K_s), de la siguiente forma:



$$K_S = [\text{F}^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{+2}]$$

$$K_{S_{\text{fluorita}}} = \gamma_F^2 \cdot m_F^2 \cdot \gamma_{Ca} \cdot m_{Ca} = \gamma_F^2 \cdot \gamma_{Ca} \cdot (2S)^2 \cdot S = \gamma_F^2 \cdot \gamma_{Ca} \cdot 4S^3$$

$$K_{S_{\text{fluorita}}} = \gamma_F^2 \cdot \gamma_{Ca} \cdot 4S^3 = 10^{-10.60}$$

Para calcular la solubilidad se deben obtener los coeficientes de actividad del fluoruro y el calcio en la disolución de cloruro sódico.

Primero se calcula la fuerza iónica de la disolución, considerando sólo los moles de los iones sodio y cloruro. Según la reacción descrita a continuación, para 100 mmol/L de cloruro sódico hay 100 mmol/L de los iones cloruro y sodio. Por lo tanto hay 0.1 mol/L de cada ion en la disolución.



$$I_{\text{NaCl}} = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 = \frac{1}{2} (0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot (-1)^2) = \frac{1}{2} \cdot (0,1 + 0,1) = \frac{0,2}{2} = 0,1$$

La ecuación que debe utilizarse en caso de fuerzas iónicas iguales o superiores a 0.1 es la llamada “ecuación de Debye-Hückel extendida” o de “Truesdell y Jones” (ec. 4-12, Appelo and Postma, 2005).

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\alpha_0 \sqrt{I}} + bI$$

A y B dependen de la temperatura.

Para 25°C: $A=0.5085$ $B = 0.3281 \cdot 10^8$

Debe calcularse el coeficiente de actividad para el fluoruro y para el calcio. Los parámetros a utilizar serían:

$$\alpha_0(Ca) = 5.0 \cdot 10^{-8} \qquad b(Ca) = 0.165$$

$$\alpha_0(F) = 3.5 \cdot 10^{-8} \qquad b(F) = 0.015$$

1. Para el ión fluoruro.

$$\log \gamma_i = \frac{-0.5085 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0.1}}{1 + 0.3281 \cdot 3.5 \cdot \sqrt{0.1}} + 0.015 \cdot 0.1 = -0.1165$$

$$\gamma_{F^-} = 10^{-0.1165} = 0.7648$$

2. Para el ión calcio.

$$\log \gamma_i = \frac{-0.5085 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0.1}}{1 + 0.3281 \cdot 5.0 \cdot \sqrt{0.1}} + 0.165 \cdot 0.1 = -0.407$$

$$\gamma_{Ca} = 10^{-0.409} = 0.3917$$

$$K_S = \gamma_F^2 \cdot m_F^2 \cdot \gamma_{Ca} \cdot m_{Ca} = \gamma_F^2 \cdot \gamma_{Ca} \cdot (2S)^2 \cdot S = \gamma_F^2 \cdot \gamma_{Ca} \cdot 4S^3$$

$$K_S = \gamma_F^2 \cdot \gamma_{Ca} \cdot 4S^3$$

$$K_{S_{fluorita}} = 0.7648^2 \cdot 0.3917 \cdot 4S^3 = 10^{-10.60} = 2.51 \cdot 10^{-11}$$

$$s = \sqrt{\frac{2.51 \cdot 10^{-11}}{0.7648^2 - 0.3917 \cdot 4}} = 3.014 \cdot 10^{-4}$$

Como resultado obtenemos que la solubilidad de la fluorita en la disolución de cloruro sódico es $3.014 \cdot 10^{-4}$ moles/L

b) Realizar el cálculo también con PHREEQC.

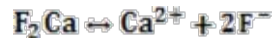
Introducimos los parámetros en PHREEQC

```
SOLUTION 1
    temp      25
    pH        7
    pe        4
    redox     pe
    units     mmol/l
    density   1
    Na        100
    Cl        100
    -water    1 # kg
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fluorite  0 10
```

En el archivo de salida de datos, se puede observar que la solubilidad de la fluorita es $3.104 \cdot 10^{-4}$ moles/L (se ha disuelto, por eso aparece con signo negativo). Esta cantidad es similar a la calculada en el apartado anterior.

```
-----Phase assemblage-----
                                     Moles in assemblage
Phase      SI    log IAP  log KT  Initial  Final    Delta
Fluorite   0.00  -10.60  -10.60  1.000e+001  1.000e+001  -3.104e-004
```

Se comprueba que los moles disueltos de calcio y flúor corresponden al equilibrio presente en la reacción de la fluorita.



$$[\text{Ca}^{2+}] = 3.104 \cdot 10^{-4} \quad [\text{F}^-] = 2 \cdot 3.104 \cdot 10^{-4} = 6.208 \cdot 10^{-4}$$

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ca	3.104e-004	3.104e-004
Cl	1.006e-001	1.006e-001
F	6.208e-004	6.208e-004
Na	1.006e-001	1.006e-001

PHREEQC considera además la cantidad de Ca^{2+} y F^- que se disuelve, para el cálculo de la fuerza iónica. Su valor es casi igual al calculado en la primera etapa, como puede verse a continuación, donde sólo considera la concentración de cloruro y sodio (0.1015 frente a 0.1). Por tanto, la aproximación propuesta en el enunciado (despreciar la cantidad de mineral disuelto para el cálculo de la fuerza iónica) es válida. La actividad del agua es algo inferior a 1 (0.997) debido a las sales disueltas.

-----Description of solution-----

pH = 7.090 Charge balance
 pe = -1.359 Adjusted to redox equilibrium
Activity of water = 0.997
Ionic strength = 1.015e-001
 Mass of water (kg) = 1.000e+000
 Total alkalinity (eq/kg) = 1.493e-008
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
 Temperature (deg C) = 25.000

Electrical balance (eq) = -1.493e-008

Percent error, $100 * (\text{Cat} - |\text{An}|) / (\text{Cat} + |\text{An}|)$ = -0.00

Iterations = 15

Total H = 1.110124e+002

Total O = 5.550622e+001

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	1.614e-007	1.228e-007	-6.792	-6.911	-0.119
H+	9.852e-008	8.127e-008	-7.006	-7.090	-0.084
H2O	5.551e+001	9.966e-001	1.744	-0.001	0.000
Ca	3.104e-004				
Ca+2	3.098e-004	1.207e-004	-3.509	-3.918	-0.409
CaF+	6.145e-007	4.797e-007	-6.211	-6.319	-0.108
CaOH+	3.146e-010	2.456e-010	-9.502	-9.610	-0.108
Cl	1.006e-001				
Cl-	1.006e-001	7.679e-002	-0.997	-1.115	-0.117
F	6.208e-004				
F-	6.000e-004	4.564e-004	-3.222	-3.341	-0.119
NaF	2.018e-005	2.065e-005	-4.695	-4.685	0.010
CaF+	6.145e-007	4.797e-007	-6.211	-6.319	-0.108
HF	5.434e-008	5.563e-008	-7.265	-7.255	0.010
HF2-	1.248e-010	9.741e-011	-9.904	-10.011	-0.108
H(0)	4.772e-015				
H2	2.386e-015	2.442e-015	-14.622	-14.612	0.010
Na	1.006e-001				
Na+	1.006e-001	7.865e-002	-0.998	-1.104	-0.107
NaF	2.018e-005	2.065e-005	-4.695	-4.685	0.010
NaOH	6.224e-009	6.372e-009	-8.206	-8.196	0.010
O(0)	0.000e+000				

O2 0.000e+000 0.000e+000 -63.169 -63.159 0.010

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Fluorite	0.00	-10.60	-10.60	CaF2
H2 (g)	-11.46	-11.46	0.00	H2
H2O (g)	-1.51	-0.00	1.51	H2O
Halite	-3.80	-2.22	1.58	NaCl
O2 (g)	-60.20	22.92	83.12	O2

c) Comparar ambos resultados.

	Método analítico	PHREEQC
Solubilidad	$3.014 \cdot 10^{-4}$	$3.104 \cdot 10^{-4}$
Log $\gamma_{Ca^{2+}}$	-0.407	-0.409
Log γ_{F^-}	-0.1165	-0.119

Tabla 1: Resultados del apartado a y b.

En esta tabla se resumen los cálculos realizados en el apartado a (método analítico) y apartado b (PHREEQC). El valor ligeramente mayor de la solubilidad se debe a considerar los iones provenientes del mineral disuelto en el cálculo de la fuerza iónica. Las diferencias son de un 0.1% y por tanto se concluye que no se comete mucho error con la aproximación propuesta en el enunciado: “considerar que para el cálculo de la fuerza iónica sólo intervienen Na^+ y Cl^- ”.

d) Calcular la solubilidad de la fluorita en agua con PHREEQC.

En este caso no hay sales en disolución que contribuyan al incremento de la fuerza iónica, se puede considerar $[a_i] = m_i$, por tanto $\gamma = 1$



$$K_s = [\text{F}^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{+2}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^2 \cdot S = 4S^3$$

$$S^3 = \frac{K_s}{4}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

$$S = 1.95 \cdot 10^{-4} \text{ moles/L}$$

Este valor es la solubilidad de la fluorita en agua, calculado de forma analítica

Introducimos los datos en PHREEQC para analizarlos.

SOLUTION 1

```
temp      25
pH        7
pe        4
redox     pe
units     mmol/l
density   1
-water    1 # kg
```

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Fluorite 0 10

Reaction step 1.

Using solution 1.

Using pure phase assemblage 1.

La solubilidad de la fluorita en el agua pura es $1.953 \cdot 10^{-4}$ moles/L, idéntico al valor calculado analíticamente.

```
-----Phase assemblage-----
                                     Moles in assemblage
Phase      SI    log IAP  log KT  Initial  Final    Delta
Fluorite   0.00  -10.60  -10.60  1.000e+001  1.000e+001  -1.953e-004
```


Los moles disueltos de calcio y flúor corresponden al equilibrio presente en la reacción de la fluorita.



$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.953 \cdot 10^{-4} \quad [\text{F}^-] = 2 \cdot 1.953 \cdot 10^{-4} = 3.906 \cdot 10^{-4}$$

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ca	1.953e-004	1.953e-004
F	3.906e-004	3.906e-004

Como se trata de agua pura, la actividad del agua es 1 y la fuerza iónica mucho menor que en el apartado anterior.

-----Description of solution-----

pH = 7.095 Charge balance
 pe = 10.650 Adjusted to redox equilibrium
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 5.849e-004
 Mass of water (kg) = 1.000e+000
 Total alkalinity (eq/kg) = 1.082e-010
 Total carbón (mol/kg) = 0.000e+000
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
 Temperature (deg C) = 25.000
 Electrical balance (eq) = -1.082e-010
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
 Iterations = 13
 Total H = 1.110124e+002
 Total O = 5.550622e+001

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log	Log	Log
			Molality	Activity	Gamma
OH-	1.280e-007	1.246e-007	-6.893	-6.905	-0.012
H+	8.252e-008	8.037e-008	-7.083	-7.095	-0.011
H2O	5.551e+001	1.000e+000	1.744	-0.000	0.000
Ca	1.953e-004				
Ca+2	1.947e-004	1.746e-004	-3.711	-3.758	-0.047
CaF+	5.932e-007	5.771e-007	-6.227	-6.239	-0.012
CaOH+	3.707e-010	3.606e-010	-9.431	-9.443	-0.012
F	3.906e-004				
F-	3.900e-004	3.794e-004	-3.409	-3.421	-0.012
CaF+	5.932e-007	5.771e-007	-6.227	-6.239	-0.012
HF	4.572e-008	4.573e-008	-7.340	-7.340	0.000
HF2-	6.842e-011	6.657e-011	-10.165	-10.177	-0.012
H(0)	4.588e-039				
H2	2.294e-039	2.294e-039	-38.639	-38.639	0.000
O(0)	1.584e-015				
O2	7.918e-016	7.919e-016	-15.101	-15.101	0.000

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Fluorite	0.00	-10.60	-10.60	CaF2
H2(g)	-35.49	-35.49	0.00	H2
H2O(g)	-1.51	-0.00	1.51	H2O
O2(g)	-12.14	70.98	83.12	O2

e) Comparar los resultados obtenidos con PHREEQC.

En la tabla siguiente se muestran los valores calculados con PHREEQC para ambos casos. Se observa que la solubilidad de la fluorita es mayor en la disolución de cloruro sódico que en la de agua pura. La presencia de iones, que aumentan la fuerza iónica de la disolución, produce un incremento de la solubilidad de un mineral. Los coeficientes de actividad de los iones en la disolución de cloruro sódico son mucho menores que 1 (valor al que se aproximan para disoluciones en agua pura).

	Disolución NaCl 100mmol/L	Agua pura
Solubilidad fluorita	$3.104 \cdot 10^{-4}$	$1.953 \cdot 10^{-4}$
Log $\gamma_{Ca^{2+}}$	-0.409	-0.047
$\gamma_{Ca^{2+}}$	0.390	0.897
Log γ_{F^-}	-0.119	-0.012
γ_{F^-}	0.760	0.972
Actividad del agua	0.997	1.000

Tabla 2: Resultados del apartado b y d.

Cuando una disolución se encuentra saturada en una determinada fase sólida (como fluorita), debe cumplirse el producto de solubilidad (IS fluorita = 0). Se ha comprobado en ambas simulaciones que ese valor se cumplía.

En el caso de la disolución de fluorita en NaCl, como la fuerza iónica es mayor, los valores de los coeficientes de actividad disminuyen, y por tanto, para que se cumpla el producto de solubilidad, las concentraciones de los iones en disolución tienen que aumentar.

En este problema se demuestra la importancia de la fuerza iónica en la solubilidad de minerales, además de la consideración de actividades en los cálculos de los equilibrios de precipitación/disolución de fases sólidas.