

Fraccionamiento Isotópico de Oxígeno en el Sistema Caolinita-Agua durante el proceso de Síntesis

/EMILIA CABALLERO(*), CONCEPCIÓN JIMENEZ DE CISNEROS

Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR). Avda. de las Palmeras 4, 18100, Armilla, Granada (España)

INTRODUCCIÓN

Se estudia el fraccionamiento isotópico de oxígeno durante la síntesis de caolinita en condiciones controladas de temperatura y tiempo, que han permitido establecer las condiciones de equilibrio isotópico y su relación con la temperatura. Para la obtención de una ecuación geotermométrica es condición imprescindible que el sólido y la solución de partida se encuentren en equilibrio isotópico. La síntesis mineral es la manera más fiable de obtener esta premisa. Con este trabajo pretendemos obtener nuevos datos sobre este fraccionamiento, puesto que existen muy pocos obtenidos de manera experimental (Kulla y Anderson, 1978).

La caolinita se ha sintetizado hidrotermalmente, a partir de un gel (aluminosilicato amorfo) previamente preparado de acuerdo con el método descrito por Huertas et al. (1993). Los geles junto KOH 0,1M, han sido introducidos en reactores de teflón herméticamente cerrados y calentados a temperaturas de 150, 175, 200, 225 y 250°C. El tiempo de reacción ha sido de 24, 48, 96, 191, 361 y 720 horas.

Para el estudio del fraccionamiento isotópico se han utilizado 10 de las muestras sintetizadas obtenidas a las temperaturas indicadas y a 720 horas, procedentes de dos geles diferentes: MK-7 y MK-10 (Tabla 1). El estudio de la cinética de precipitación en equilibrio-desequilibrio isotópico se ha realizado determinando el factor de fraccionamiento en función del tiempo, en la serie de muestras obtenidas a 200°C procedentes del gel MK10 (Tabla 2).

El análisis isotópico $\delta^{18}\text{O}$ en los sólidos, se ha realizado sobre la muestra total obtenida después de la síntesis, así como en los geles de partida. El método utilizado ha sido el de fluorinización con F_3Cl (Bortwith y Harmon, 1982). El análisis isotópico $\delta^{18}\text{O}$ del agua de partida se ha realizado de acuerdo con el método descrito por Epstein y Mayeda

(1958). La medida se ha realizado frente a SMOW como patrón de referencia.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

El análisis mineralógico de los sólidos obtenidos muestra la formación de caolinita como única fase cristalina, junto con el aluminosilicato amorfo que va transformándose progresivamente en caolinita al aumentar la temperatura, siendo las últimas fases más cristalinas que las formadas a menores temperaturas (Huertas et al., 1999). Dado que los experimentos se llevaron a cabo en sistemas cerrados, la producción de caolinita disminuye conforme el gel se va consumiendo de manera que al final de cada experiencia la cantidad de caolinita obtenida tiende

C), el valor de fraccionamiento isotópico ($\alpha_{\text{caolinita}}$) tiende a aumentar en función del tiempo, saliendo la muestra a 24 horas de esta tendencia, debido a que la cantidad de sólido sintetizado a este tiempo, ha sido tan pequeña que el valor isotópico obtenido, es muy similar al del gel de partida, si observamos el valor de éste (1,0121) solo se diferencia con el de la muestra en $6,7 \times 10^{-4}$.

La determinación del % de intercambio isotópico se ha realizado de acuerdo con O'Neil (1986): % de intercambio = $((\Delta i - \Delta f) / \Delta i) \times 100$,

$$\text{siendo } \Delta i = \delta^{18}\text{O}_{\text{Ogi}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Owi}} = 1000 \ln \alpha_i,$$
$$\Delta f = \delta^{18}\text{O}_{\text{Ocf}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Owf}} = 1000 \ln \alpha_f.$$

El valor del fraccionamiento isotópico del agua al final de cada experimento se ha estimado por balance de masas.

Gel partida	M.	Temp. (°C)	$\alpha_{\text{caolinita}}$	α_{gel}	α'_{agua}	α''_{agua}	% interc. isotópico	1000ln α
MK10								
	K52	150	1.0146	1.0121	0.9918	0.9892	25.0	25.43
	K53	175	1.0082	1.0121	0.9918	0.9956	38.2	12.64
	K54	200	1.0056	1.0121	0.9918	0.9982	63.3	7.52
	K55	225	1.0041	1.0121	0.9918	0.9997	78.2	4.51
	K154	250	1.0013	1.0121	0.9918	1.0025	106.0	1.14
MK7								
	K40	150	1.0167	1.0213	0.9918	0.9964	31.2	20.27
	K41	175	1.0128	1.0213	0.9918	1.0003	57.6	12.52
	K42	200	1.0092	1.0213	0.9918	1.0039	82.0	5.37
	K43	225	1.0066	1.0213	0.9918	1.0065	99.7	0.198
	K148	250	1.0057	1.0213	0.9918	1.0074	105.0	1.59

Tabla 1. Tiempo = 720 horas

a alcanzar un límite y a permanecer prácticamente constante, por lo que en todos los casos el gel coexiste con la caolinita.

Los valores de fraccionamiento isotópico para las muestras sintetizadas a partir del gel MK10, así como el % de intercambio isotópico, los tiempos de reacción y la temperatura del proceso, se muestran en la Tabla 2. Se observa que para una misma temperatura (200°

La velocidad de intercambio isotópico de oxígeno en procesos experimentales de intercambio es prácticamente nula a temperaturas inferiores a los 300°C, a menos que se produzcan cambios químicos o mineralógicos (O'Neil y Kharaka, 1976). Durante el proceso de síntesis, aún a tiempo de reacción lento y temperatura poco elevada, el fraccionamiento isotópico es esperable al producirse cambios químicos y mineralógicos. Esto no implica que al

palabras clave: Fraccionamiento isotópico, caolinita, isotopos estables, síntesis mineral.

key words: Isotopic fractionation, kaolinite, stable isotope, mineral synthesis

final de cada experiencia el sólido caolinítico obtenido (gel + caolinita) esté en equilibrio con la solución, aunque podría alcanzarse lo que O'Neil (1986) denomina estado de "quasi-equilibrio". De acuerdo con esto en la Tabla 2 se constata que a partir de la muestra sintetizada a 48 horas el valor de % de intercambio isotópico es superior al 75%, presentando el resto de las muestras sintetizadas a tiempos mayores un % de intercambio con un

partir de las ecuaciones:

Para el gel MK10:

$$1000\ln\alpha^{18}_{\text{caolinit-agua}} = 12,03 \times 10^6 T^{-2} - 44,42$$

(R² = 0,941)

Para el gel MK7:

$$1000\ln\alpha^{18}_{\text{caolinit-agua}} = 10,55 \times 10^6 T^{-2} - 39,96$$

(R² = 0,9303)

Ambas ecuaciones presentan unos coeficientes de correlación con una elevada significación estadística.

En la Figura 1 se muestran ambas

isotópico obtenido no sea el real sino que estará influenciado por la diferente composición química de los distintos sólidos de acuerdo con O'Neil, (1986); Caballero, (1989).

REFERENCIAS.

Bortwith, J. & Harmon, R. (1982): A note regarding CIF₃ as an alternative to BrF₅ for oxygen isotope analysis. *Geochim Cosmochim. Acta.* **46**, 1665-1668.

Caballero, E. (1989): Fraccionamiento isotópico: Efecto de la Composición química. *Estudios geológicos*, **45**, 299-314.

Epstein, E. & Mayeda, T.K. (1958): Variation of the ¹⁸O/¹⁶O ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **4**, 213-224.

Huertas, F.J., Fiore, S., Huertas, F., Linares J. (1999): Experimental study of the hydrothermal formation of kaolinite. *Chem. Geol.*, **156**, 171-190.

Huertas, F.J., Huertas, F., Linares, J. (1993): Hydrothermal synthesis of kaolinite: method and characterization of synthetic materials. *Appl. Clay Sci.*, **7**, 345-356.

Kulla, J.B., & Anderson, T.F. (1978): Experimental oxygen isotope fractionation between kaolinite and water. in: "Short papers of the 4th Int. Con., Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology", Zartman, ed., USGS, U.S. Geol. Sur. Open File Rep. **78-70**, 234-235.

Land, L.S. & Dutton, S.P. (1978): Cementation of a Pennsylvanian deltaic sandstone: isotopic data. *J. Sed. Petrol.*, **48**, 1167-1176.

O'Neil, J.R. & Kharaka, Y.K. (1976): Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 241-246.

O'Neil, J.R. (1986): Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In: "Stable isotopes in High temperature processes" Valley, et. Al. ed., *Reviews in Mineralogy*, **16**, 1-40.

M.	Tiempo (horas)	α _{caolinita}	α _{gel}	α _{agua}	α _f agua	Δi	Δf	% int. Isotóp.
29	24	1.0114	1.0121	0.9918	0.9924	20.46	18.92	6.6
K123	48	1.0044	1.0121	0.9918	0.9994	20.46	4.91	76.0
K71	96	1.0048	1.0121	0.9918	0.9990	20.46	5.79	71.7
K72	191	1.0050	1.0121	0.9918	0.9989	20.46	6.09	70.2
K73	361	1.0053	1.0121	0.9918	0.9985	20.46	6.85	66.5
K54	720	1.0056	1.0121	0.9918	0.9982	20.46	7.42	63.7

Tabla 2. Gel de partida MK10; Temperatura 200°C

valor medio de 67,7%. Esto nos indica que el sistema no ha alcanzado el equilibrio pero son valores suficientemente elevados como para considerarlos de quasi-equilibrio.

La relativa disminución en el % de intercambio al aumentar el tiempo de síntesis estaría de acuerdo con O'Neil (1986) que observa que las velocidades de intercambio isotópico son relativamente altas al principio del proceso, mientras que al aumentar el tiempo el intercambio tiende a ser más lento.

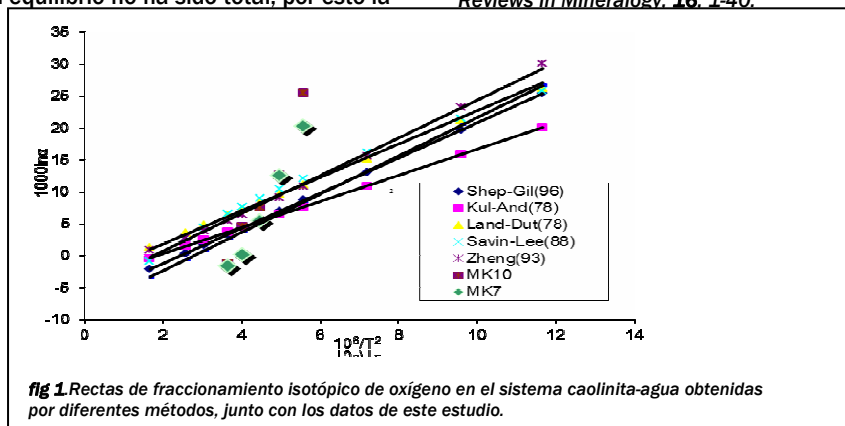
Relación entre fraccionamiento isotópico y temperatura

Aunque los valores determinados de fraccionamiento isotópico muestran sistemas fuera del equilibrio isotópico, los valores superiores al 60% de intercambio los hemos considerado de quasiequilibrio, para intentar establecer con los valores de las muestras obtenidas a 720 horas, la relación entre el fraccionamiento isotópico y la temperatura.

En la Tabla 1 se observa que en todos los casos que el % de intercambio es cercano al 100% a partir de los 200°C. También se puede apreciar como el valor del fraccionamiento isotópico de las muestras sintetizadas disminuye con la temperatura, de acuerdo con lo establecido en los principios de la geoquímica isotópica.

El fraccionamiento isotópico de oxígeno entre el sólido caolinítico y el agua (1000lnα¹⁸_{caolinit-agua}) en función de la temperatura de síntesis para las muestras de los dos geles de partida considerados, se pueden expresar a

ecuaciones junto a las dadas por diferentes autores para el fraccionamiento isotópico de oxígeno en el sistema caolinita agua, en función de la temperatura, obtenidas por diferentes métodos. Así las ecuaciones de Zeng (1993) y Savin y Lee (1988) son teóricas, la obtenida por Land y Dutton (1978) utiliza el método empírico, y semiempírico la de Sheppard y Gilg (1996). Únicamente Kulla y Anderson (1978) utilizan un método experimental. Todas estas ecuaciones están determinadas partiendo de la base de la existencia de equilibrio isotópico en el sistema caolinita-agua. En nuestro caso, el equilibrio no ha sido total, por esto la



pendiente de la recta obtenida en nuestro caso es diferente a las obtenidas por el resto de los autores. Solo los valores determinados a temperaturas de 175°C y 200°C se asemejan a las ecuaciones en equilibrio.

Por otra parte, tener en cuenta que el sólido obtenido no es 100% caolinita sino que contiene diferentes contenidos del gel de partida, lo que puede hacer que el valor del fraccionamiento

Savin, S.M. & Lee, M. (1988): Isotopic studies of phyllosilicates. in: "Hydrous phyllosilicates" Bailey ed., *Reviews in Mineralogy*, **19**, 189-223.

Sheppard, S.M.F. & Gilg, H.A. (1996): Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, **31**, 1-24.

Zeng, Y.F. (1993): Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth Plant. Sci. Lett.* **120**, 247-263.