

Alteración de la montmorillonita en condiciones de diagénesis incipiente. Efecto del amonio

/ DANIEL LAMARCA (1*), A.E.S. VAN DRIESSE (2), F. JAVIER HUERTAS (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Univ. Granada), Avda. Las Palmeras 4. 18100, Armilla, Granada (España)

(2) Department of Applied Biological Sciences, Vrije Universiteit Brussel. Pleinlaan 2, 1050 Brussel (Bélgica)

INTRODUCCIÓN

Las esmectitas experimentan una transformación progresiva a ilitas en condiciones de diagénesis y metamorfismo de bajo grado, por acción de la presión, temperatura y fluidos. En condiciones superficiales de baja presión y temperatura, la interacción con los fluidos intersticiales conduce principalmente a la disolución del mineral y sólo en algunas condiciones se ha podido observar cambios en la naturaleza de la fase sólida, como el aumento de la carga tetraédrica (Rozalén, 2006).

El mecanismo de disolución de la esmectita ha sido estudiado durante las últimas décadas (e.g., Zysset y Schindler, 1996; Bauer y Berger, 1998; Cama et al., 2000; Huertas et al., 2001; Rozalén et al., 2009), analizando el efecto del pH, de la temperatura y de aceleradores e inhibidores de la reacción (e.g., ligandos orgánicos, fosfatos, etc.). Así el efecto del pH en la disolución está ligado a la adsorción de protones en los hidroxilos de los grupos superficiales reactivos (Rozalén et al., 2008). La transferencia de protones de la solución a la superficie tiene lugar a través de iones hidronio (H_3O^+) como forma hidratada del protón. En condiciones próximas a la neutralidad otras sustancias como el amonio (NH_4^+) podrían inducir a la disolución a través de reacciones de transferencia de protones a los grupos superficiales, ya que el amonio es un catión isoestructural con el hidronio (H_3O^+), aunque menos ácido.

La transformación de la materia orgánica (MO) en moléculas más simples durante la diagénesis produce una liberación de N, mayoritariamente en forma de ion amonio, al ser los ambientes de maduración de MO y generación de hidrocarburos

normalmente reductores (Williams et al., 1992). Se han medido concentraciones de amonio en el agua de cuencas productoras de carbón (0.543 mM, Bates et al., 2011) y en campos petrolíferos (< 150 mM, Collins, 1975). En otros contextos geológicos más superficiales como cuencas oceánicas, también existen datos sobre la concentración de amonio en sondeos oceánicos en sedimentos pelágicos en zonas de moderada a alta productividad (0.001 a 0.03 mM, Froelich et al., 1979) o en aguas intersticiales en sedimentos oceánicos del mar Báltico (1.2 mM, Carman y Rahm, 1997).

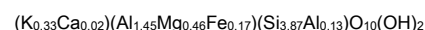
Existe un solapamiento de las condiciones de formación de amonio, maduración de la MO e ilitización de la esmectita, pudiendo estar relacionados todos estos factores. Algunos estudios apuntan a que durante la catagénesis (80-120°C), gran cantidad de N es movilizado de la MO como amonio, sustituye al K^+ en la interlámina de los filosilicatos mediante adsorción, intercambio y finalmente produce el colapso estructural por alta carga de capa (Williams et al., 1992). Estos autores proponen usar el NH_4^+ fijado como huella digital del paso de fluidos de maduración de la MO.

Teniendo en cuenta las condiciones de ilitización y la presencia de amonio en las soluciones se ha realizado un estudio para determinar la influencia de la concentración de amonio en 1) la velocidad de disolución de esmectitas y su implicación en el desarrollo de porosidad secundaria, y 2) en la posible transformación de esmectita en ilita. Esta comunicación se centra en el análisis de los datos geoquímicos derivados del análisis de las soluciones.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Se han realizado experimentos de

alteración de esmectita procedente de La Serrata-Cortijo de Archidona (Cabo de Gata, Almería), en concreto la fracción <4 μm y saturada en K^+ , en soluciones con amonio. La composición química de la esmectita se ha determinado a partir del análisis químico de partículas mediante TEM-AEM (200 kV, en modo STEM sobre muestras en rejilla de Cu) obteniendo la siguiente fórmula estructural:



Los experimentos de disolución fueron llevados a cabo usando celdas de flujo continuo de 46 mL (Rozalén et al., 2008). Aproximadamente 0.09 g de esmectita se alteraron a temperatura constante (25 y 50°C \pm 1°C), en una solución a pH 7 de KNO_3 (0.1 M) y acetato de amonio (0.1, 0.01 y 0.001 M), con un flujo de 0.022 mL/min (\pm 0.005). Las soluciones se recogieron periódicamente (48 y 72 h), se midió pH y posteriormente se acidificaron para analizar la concentración de Si (azul de molibdato, Grasshoff et al., 1983), Al (lumogallion, Hydes y Liss, 1976) y NH_4^+ (cromatografía iónica) más tarde. Los experimentos se prolongaron hasta alcanzar condiciones de estado estacionario, que corresponden a una variación de la concentración de Si inferior al 6% en tres muestras consecutivas.

En condiciones de estado estacionario, la velocidad de disolución (mol/m^2s) viene dada por la ecuación:

$$Rate_j = -\frac{1}{v_j} \frac{q}{SM} (C_{j,out} - C_{j,in}) \quad (1)$$

En la cual v_j es el coeficiente estequiométrico del componente j en la reacción de disolución, q representa el flujo de volumen de fluido a través del sistema, M representa la masa de esmectita, S representa el área

palabras clave: Esmectita, Disolución, Amonio.

key words: Smectite, Dissolution, Ammonium.

Referencia	T. (°C)	pH final	Si (μM)	Al (μM)	Mg (μM)	NH ₄ (mM)	Al/Si	Mg/Si
SmN25_7_1	25	7.16	1.47	0.16	0.45	105	0.11	0.31
SmN25_7_2	25	7.25	0.68	0.07	0.18	9.86	0.11	0.27
SmN25_7_3	25	7.30	0.50	0.11	0.2	0.95	0.21	0.41
SmN50_7_1	50	6.73	4.52	0.24	0.37	101.65	0.05	0.08
SmN50_7_2	50	7.1	1.95	0.42	0.24	9.52	0.21	0.12
SmN50_7_3	50	7.19	1.1	0.41	0.47	0.80	0.37	0.42

tabla 1. Valores de pH y concentraciones de Si, Al, Mg y NH₄ en las soluciones de alteración una vez alcanzado el estado estacionario.

superficial de los bordes (ESA=6.5 m²g⁻¹, Rozalén et al., 2009) y C_{j,out} y C_{j,in} corresponden a las concentraciones del componente j en las soluciones de salida y entrada respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos del análisis de las soluciones en estado estacionario se presentan en la tabla 1, junto con las relaciones estequiométricas de Al/Si y Mg/Si. Si estas se comparan con las existentes en la esmectita (Al/Si = 0.40, Mg/Si = 0.11) se puede observar que la disolución no es congruente. En estas condiciones de pH es característico que el Al liberado por la reacción de disolución experimente procesos de precipitación y/o adsorción lo que da lugar a una concentración inferior a la estequiométrica. En el caso del Mg se observa un incremento, que se justifica como consecuencia de la disolución preferente de la capa octaédrica.

Las velocidades de disolución se han calculado de acuerdo con la Ec. 1. Las velocidades de disolución derivadas de la concentración de Si se presentan en la Figura 1. Puesto que las concentraciones de Al y de Mg están afectadas de procesos adicionales a la reacción de disolución, no se pueden emplear para calcular valores de velocidad.

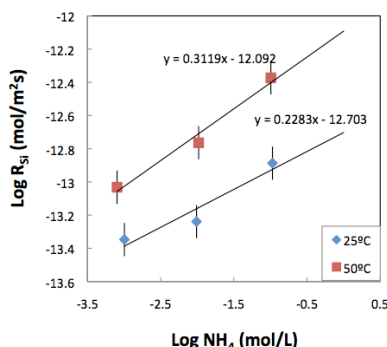


Fig 1. Variación de la velocidad de disolución de esmectita con la concentración de amonio. Las velocidades están normalizadas al área superficial de los bordes.

Los resultados preliminares presentados en la Figura 1 muestran que la velocidad de disolución se ve incrementada conforme aumenta la concentración de NH₄⁺. Esta tendencia se ve confirmada para ambas temperaturas si bien, como muestra la pendiente de ajuste de las rectas, el efecto es más intenso en la serie de mayor temperatura (50°C) generando así una dependencia que es proporcional a C(NH₄)^{0.23} y C(NH₄)^{0.31}, respectivamente a 25 y 50°C.

CONCLUSIONES

Estos resultados muestran por primera vez la capacidad del amonio como catalizador de la disolución de la esmectita en condiciones de pH próximas a la neutralidad, en las que puede actuar como un dador de protones. En condiciones más ácidas, la mayor concentración de iones hidronio y la baja acidez del catión amonio (pK=9.21) enmascaran este efecto. Estos resultados requieren ampliar el estudio a otras condiciones de pH ligeramente más ácidas y básicas y a esmectita natural (Na, Ca). Además es necesario realizar una detallada caracterización de la fase sólida, que incluya determinar la adsorción de amonio interlamina, los posibles cambios cristalquímicos y el colapso de la estructura.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto CGL2011-22567. D.L. se ha beneficiado de una beca FPI asociada al proyecto. Los resultados analíticos se han realizado con la colaboración de E. Flores-Ruiz.

REFERENCIAS

Bates, B.L., McIntosh, J.C., Lohse, K.A., Brooks, P.D. (2011): Influence of groundwater flowpaths, residence times and nutrients on the extent of microbial

methanogenesis in coal beds: Powder River Basin, USA. *Chem. Geol.*, **284**, 45-61.

Bauer, A. & Berger, G. (1998): Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35° and 80° C. *Appl. Geochem.*, **13**, 905-916.

Cama, J., Ganor, J., Ayora, C., Lasaga, C.A. (2000): Smectite dissolution kinetics at 80° C and pH 8.8. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2701-2717.

Carman, R., & Rahm, L. (1997): Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic proper. *J. Sea Res.*, **37**, 25-47.

Collins, A. G. (1975): Chapter 7. Origin of Oilfield Waters. *Developments in Petroleum Science*. A. G. Collins, Elsevier. Volume **1**: 193-252.

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M. L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1075-1090.

Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K. (eds) (1983): *Methods of seawater analysis* Weinheim: Verlag Chemie.

Huertas, F.J., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F., Linares, J. (2001): Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Appl. Geochem.*, **16**, 397-407.

Hydes, D.J., Liss, P.S. (1976): Fluorimetric method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters. *Analyst*, **101**, 922-931.

Rozalén, M.L. (2006): Mecanismo y velocidad de disolución de montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Influencia del pH y la temperatura. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, Granada.

Rozalén, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., García-Palma, S., Linares, J. (2008): Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25 degrees C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**, 4224-4253.

Rozalén, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V. (2009): Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 3752-3766.

Williams, L.B., Wilcoxon, B.R., Ferrell, R.E., Sassen, R. (1992): Diagenesis of ammonium during hydrocarbon maturation and migration, Wilcox Group, Louisiana, U.S.A. *Appl. Geochem.*, **7**, 123-134.

Zysset, M., & Schindler, P.W. (1996): The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 921-931.