

ILLITIZACIÓN HIDROTHERMAL DE ESMECTITA EN EL SISTEMA $(\text{NH}_4)\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$: INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE AMONIO.

BENTABOL, M.¹, LAMARCA-IRISARRI, D.², HERNÁNDEZ LAGUNA, A.², HUERTAS, F.J.²

¹ Dpto. Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga. Campus de Teatinos, s/n, Málaga, 29071, bentabol@uma.es

² Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), CSIC-Universidad de Granada. Avda. de la Palmeras, 4, Armilla, Granada, 18100.

Durante la diagénesis se producen reacciones que afectan tanto a los filosilicatos como a la materia orgánica, ligadas ambas en determinadas condiciones a la generación de hidrocarburos, esto lleva a la fijación de amonio en las illitas y en las micas (Williams y Ferrell, 1991) y a la disolución por ácidos orgánicos (Ramos et al., 2011, 2014). Además, los minerales del grupo de las esmectitas sufren reorganizaciones estructurales que implican el aumento de carga tetraédrica, la adsorción y fijación de K^+ (NH_4^+), que lleva a la formación de capas de illita en interestratificados illita/esmectita (I/S) e illita. Los mecanismos de reacción propuestos se basan en dos procesos: i) disolución/precipitación y ii) transformación en estado sólido. La disolución de un mineral inducida por la acidez del medio, se produce por la interacción de los protones con la estructura del mineral. El amonio es un ácido débil en solución. En condiciones neutras, donde la concentración de hidronio es muy baja ($< 10^{-7}$ M), el amonio contribuye a la disolución de la esmectita. El efecto de los ácidos orgánicos en la disolución de silicatos es parcialmente conocido, pero el papel del amonio, como dador de protones, es completamente novedoso.

Con objeto de estudiar la posible influencia de NH_4^+ en la reacción de transformación de illitización de la esmectita, se ha llevado a cabo la caracterización de una serie de filosilicatos obtenidos bajo condiciones hidrotermales, a partir de sistemas con contenido variable en amonio.

Este trabajo forma parte de una investigación más extensa que tiene cuya finalidad es profundizar en el estudio sobre el mecanismo de disolución y las reacciones de transformación de filosilicatos en contacto con fluidos ricos en materia orgánica y amonio.

Como material de partida se ha utilizado una bentonita natural del yacimiento de La Serrata-Cortijo de Archidona (Cabo de Gata, Almería). Los experimentos se han realizado en el sistema químico $(\text{NH}_4)\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, en reactores de teflón de 50 cm³ (Parr 4744), a distintas temperaturas (100, 150 y 200 °C \pm 3°C), la presión equivalente a la del vapor de agua a esas temperaturas (0.101, 0.476 y 1.554 MPa), tiempo de reacción entre 15 y 90 días y tomando dos concentraciones de amonio diferentes (0.1 y 0.2 M). Una vez terminadas las reacciones los sólidos se caracterizaron por DRX, FTIR y TEM/AEM.

El estudio mediante DRX de los productos sólidos de las reacciones revela que bajo nuestras condiciones experimentales:

- la esmectita incorpora amonio en la estructura, este hecho es corroborado también por FTIR.
- algunas láminas de esmectita se transforman en láminas de illita, esto se hace presente porque tras el tratamiento de las muestras con etilenglicol, el espaciado basal de la esmectita no hincha hasta 17 Å.
- La presencia de un pequeño pico a aproximadamente 10 Å, sugiere la formación de illita (capas no hinchables), esto sólo es observado en las reacciones llevadas a cabo a 200, 150°C y a temperaturas bajas solo aparece a tiempos largos y con la concentración más alta de amonio.
- Como productos de la disolución de la esmectita, se forma, también, clinoptilolita (pH básico) y buddingtonita y cuarzo (pH neutro).

El estudio mediante TEM/AEM de los productos sólidos de las reacciones muestra características estructurales y morfológicas diferentes. Se observaron partículas delgadas con bajo contenido en Si y alto en Al^{IV}, que presentaron análisis químicos correspondientes a fases illíticas, paquetes de partículas con composiciones similares a la esmectita de partida, pero con amonio en la interlámina y partículas poligonales, que corresponden a feldespatos y ceolitas amónicas.

El progreso de la illitization mediante la transformación de las capas de esmectita en capas de illita, necesita protones para que tenga lugar, en nuestro caso estos H⁺ provienen del NH₄, por lo que este hecho apoya la capacidad de hidrólisis de amonio. El aumento de la carga tetraédrica medido por TEM/AEM en pequeños cristales se interpreta como la disolución de la esmectita y la transformación a beidellita y posteriormente a illita (Rozalen, 2006). Nuestros resultados indican que el amonio puede actuar como un catalizador de la disolución y de la transformación de esmectita en condiciones de diagénesis.

AGRADECIMIENTOS: Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (CGL2011-22567, CGL2014-55108P), con la contribución de los fondos FEDER.

REFERENCIAS

- Ramos M.E., Cappelli C., Rozalén M., Fiore S., Huertas F.J. 2011. Effect of lactate, glycine, and citrate on the kinetics of montmorillonite dissolution. *American Mineralogist* 96, 768-780.
- Ramos E., García-Palma S., Rozalen M., Johnston C.T., Huertas F.J. 2014. Kinetics of montmorillonite dissolution. An experimental study of the effect of oxalate. *Chemical Geology* 363, 283-292.
- Rozalen, M.L. 2006. Mecanismo y velocidad de disolución de la montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Efecto del pH y de la temperatura. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Williams L.B., Ferrell R.E. 1991. Ammonium substitutions in illite during maturation of organic matter. *Clays and Clay Minerals* 39, 400-408.