

Estabilidad de los minerales de la arcilla en las relaciones de interacción arcosas-agua subterránea en el acuífero de Campo Arañuelo

Clay minerals stability in the arkoses-groundwater interaction of Campo Arañuelo aquifer

I. Muñóz (*), A. De Andres (**) y R. Vicente (*)

(*) Dpto. de Geología, Univ. de Alcalá. Nal. II, Km. 33,600 Alcalá de Henares-28871 (Madrid).

(**) Inst. C. de Materiales, C.S.I.C. Camino de Valdelatas s/n, Cantoblanco-28049 (Madrid).

ABSTRACT

The equilibrium state of silicate minerals with groundwater in an aquifer can be known from the saturation state obtained by speciation codes, like WATEQ4F, or from stability mineral diagrams. In the study of the groundwater-rock interaction in an hydrogeological profile of Campo Arañuelo aquifer, the code WATEQ4F shows that kaolinite seems to be the unique clay mineral involved in dissolution reactions, while stability diagrams indicate smectites as the stable clay minerals in the solution. Nevertheless, after pH values, mineralization of water samples and H_4SiO_4 activity, smectites seems to be the clay mineral that most probably will be formed by the arkoses-groundwater interaction in this aquifer.

Key words: arkoses-groundwater interaction, speciation code, stability diagrams.

Geogaceta, 20 (6) (1996), 1307-1310
ISSN:0213683X

Introducción

En el acuífero detrítico de Campo Arañuelo, situado en el extremo occidental de la Fosa del Tajo, continuación hacia el oeste de la Cuenca de Madrid, se está realizando el estudio de las interacciones agua-roca. El substrato está formado por arcosas, depositadas en un ambiente continental en régimen de abanicos aluviales, siendo los principales minerales existentes cuarzo, feldespatos, plagioclasas, caolinita, illita y montmorillonita (MUÑOZ *et al.*, 1992). Las aguas subterráneas que circulan por dicho substrato son de composición predominante bicarbonatada sódica, si bien localmente aparecen aguas de composición clorurada sódica y mineralización alta, 3.000-10.000 $\mu S/cm$, en puntos no relacionados entre sí, distribuidos por el acuífero y siempre en relación con las rocas del zócalo hercínico (VICENTE, 1986).

Para el estudio de las interacciones agua-roca se simulan las reacciones que tienen lugar entre dos puntos situados en una misma línea de flujo (agua inicial y final de la reacción) y el substrato por el que circula, utilizando el código informático denominado NETPATH (PLUMMER *et al.*, 1992). Se trata de un código

esteoquímico que utiliza como datos de partida la composición del agua subterránea, los elementos que deben ser ajustados en la reacción y las fases minerales con las que reacciona el agua o bien los productos (fases que precipitan) como resultado de dicha interacción. La composición del agua se obtiene de los análisis químicos de las mismas y las fases minerales a partir de los datos mineralógicos de las arcosas. El modelo NETPATH no considera datos termodinámicos de las distintas fases minerales, por lo que es necesario aplicar, previamente, a las muestras de agua un código que informe sobre la capacidad, o incapacidad, de disolución de las distintas fases minerales consideradas. En este caso se utiliza el modelo WATEQ4F (BALL & NORDSTROM, 1991), un código de especiación que calcula la actividad iónica de las especies en disolución y el índice de saturación de las fases minerales en disolución.

La dificultad en el cálculo experimental de las constantes de disociación de las arcillas (en el caso estudiado), llevó a la construcción de los diagramas de estabilidad de estos minerales, a fin de comprobar los datos obtenidos por el WATEQ4F. En el caso de aplicación del modelo de especiación, la caolinita parece ser el úni-

co mineral de la arcilla presente en la disolución en cantidades significativas, mientras que los diagramas de estabilidad construidos con los datos de actividad proporcionados por el mismo programa WATEQ4F para los cationes implicados (fundamentalmente Ca^{2+} y Na^+), indican que son las montmorillonitas los minerales estables en la solución.

A continuación se exponen los datos obtenidos y se discute que, en opinión de los autores, la montmorillonita es el mineral de arcilla que con más probabilidad se formará en las interacciones arcosa-agua subterránea en el acuífero que nos ocupa.

La especiación termodinámica

Los modelos termodinámicos de cálculos de especiación tienen como objetivo calcular las concentraciones y actividades de las especies disueltas a partir de los datos de un análisis químico y evaluar el estado de equilibrio del agua respecto a un conjunto de minerales. Uno de los modelos más utilizados es el programa WATEQF (PLUMMER *et al.*, 1976) y sus diferentes modificaciones, siendo el WATEQ4F la versión más actualizada.

El código (WATEQ4F) realiza un cál-

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Albíta	2,66	2,41	-2,66	-1,99	-0,75	-0,81	-0,66	-0,63	-1,82	-1,76	-2,22
Calcita	0,97	0,80	0,76	-1,31	-0,06	-0,76	-0,35	0,46	-1,27	-1,28	-1,28
Caolínita	-2,79	-1,69	-2,15	2,93	2,55	3,56	2,60	0,93	3,08	2,75	2,27
Cuarzo	0,40	0,46	0,37	0,73	1,09	1,10	0,99	0,69	0,92	0,94	0,68
Dolomita	1,82	1,05	1,15	-3,81	-1,34	-2,55	-1,61	0,28	-2,99	-2,83	-2,78
Gibbsite	-2,18	-1,69	-1,84	-0,34	-0,19	0,28	-0,06	-0,61	0,22	0,03	0,08
pH	9,25	8,79	9,15	8,93	7,82	6,87	7,32	8,19	6,72	6,69	7,13
TSD (ppm)	465	489	424	324	376	530	517	2801	300	246	238

Tabla I.-Resultados de la especiación termodinámica (IS según el código WATEQ4F) de las muestras de agua subterránea del perfil Tiétar-Tajo de Campo Arañuelo.

Table I.-Thermodynamic speciation (Saturation Index after code WATEQ4F) results of groundwater samples of Tiétar-Tajo profile of Campo Arañuelo aquifer.

culo de especiación iónica en la disolución, es decir, halla la concentración efectiva de todas las especies en disolución. Obtiene los valores de molalidad, actividad y coeficientes de actividad iónica, mediante una expresión corregida de la ecuación de Debye-Hückel, o de Davies, en función de si el valor de la fuerza iónica es menor o mayor de 0,05. Se basa en la Teoría de Asociación Iónica (TAI), que intenta explicar la no idealidad de las soluciones acuosas teniendo en cuenta la formación de complejos a partir de iones individuales hidratados en la solución. Se fundamenta en la ley de acción de masas y en las ecuaciones de balance de masas de las posibles especies en solución.

Teniendo en cuenta los coeficientes de actividad y la fuerza iónica de la solución, el programa calcula los estados de saturación del agua con respecto a las fases minerales y gases con los que está en contacto, en términos de índice de saturación (IS), siendo $IS = \log PAI/KT$, donde PAI es el producto de actividad iónica y KT la constante de equilibrio termodinámico en función de la temperatura. Si el índice de saturación es igual a cero, la especie se encuentra en el equilibrio termodinámico, ya que el producto de actividad iónica es igual al producto de solubilidad; si el índice de saturación es positivo, termodinámicamente, la especie tenderá a precipitar; por el contrario, si el índice de saturación es negativo, el agua tenderá a disolver la especie.

Se han tomado muestras de agua subterránea de pozos y manantiales ubicados a lo largo de la línea de flujo de un perfil hidrogeológico que recorre el acuífero de Campo Arañuelo desde el aluvial del Tiétar (NNW) a las terrazas del río Tajo (SE), con la finalidad de modelizar las interrelaciones entre los minerales y las aguas subterráneas, en función de los equili-

brios termodinámicos y las actividades iónicas.

Los resultados de la modelización con el WATEQ4F (Tabla I) muestran que el agua subterránea está sobresaturada con respecto al cuarzo. Se mantiene la sobresaturación porque el cuarzo es cinéticamente no reactivo a bajas temperaturas (DREVER, 1982). En general, se observa una tendencia general de las aguas más diluidas, menos mineralizadas, a presentar valores más bajos de índice de saturación en calcita y dolomita (muestras nº 4, 9, 10 y 11), mientras conforme están más concentradas, alcanzan antes la saturación (nº 5) e incluso llegan a estar sobresaturadas en estos minerales (muestras nº 1, 2, 3 y 8). Las muestras nº 7 (pH= 7,32 y

TSD= 517 ppm) y nº 6 (pH= 7,32 y TSD= 530 ppm), son las únicas que se alejan de la norma, presentando un índice de saturación para calcita y dolomita inferior a cero. Respecto a los filosilicatos, solo parece reaccionar termodinámicamente la caolinita y no las esmectitas en las muestras de agua subterránea del perfil, bien tendiendo a precipitar (prácticamente todas las muestras), bien a disolverse (muestras nº 1, 2 y 3).

Diagramas de estabilidad mineral

Para representar los diagramas de actividad-estabilidad de las fases silicatadas presentes en el medio (caolinita, ilita, montmorillonita, albíta y feldepató potásico), hay que considerar la actividad del ácido ortosilícico (H_4SiO_4) y las actividades de los cationes presentes en las fases silicatadas; el Al^{3+} puede obviarse, ya que se considera inerte, es decir, la cantidad existente antes de la disolución es la misma que la existente en las fases precipitadas. Asimismo, hay que considerar el pH, ya que la disolución de los silicatos implica consumo de H^+ . Se emplea esta técnica para determinar las reacciones agua/sedimento que resultan de la evolución química del agua subterránea a lo largo del flujo en el perfil. Los diagramas de actividad reflejan la importancia de los fenómenos de disolución y las relaciones entre minerales primarios y los minerales de la arcilla en un medio químicamente acuoso.

La representación gráfica del $\log [Na^+]/[H^+]$

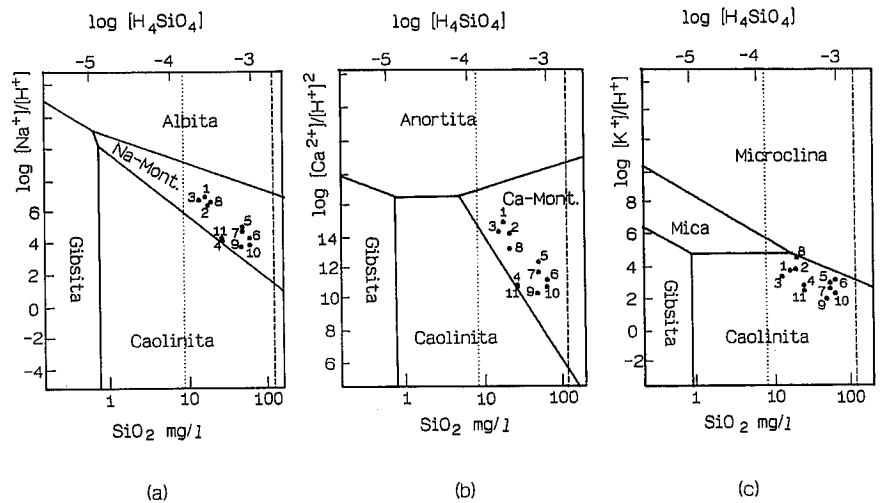


Fig. 1.-Diagramas de estabilidad a 25 °C y 1 bar para gibbsite, caolinita, montmorillonita sódica y albíta (a); gibbsite, caolinita, montmorillonita cálcica y anortita (b); gibbsite, caolinita, mica moscovita y microclina (TARDY, 1971). (La línea punteada representa el límite de saturación del cuarzo; la línea discontinua, la solubilidad de la sílice amorfa).

Fig. 1.-Stability diagrams at 25 °C and 1 bar for gibbsite, kaolinite, Na-montmorillonite and albite (a); gibbsite, kaolinite, Ca-montmorillonite and anorthite (b); gibbsite, kaolinite, mica muscovite and microcline (c) (after TARDY, 1971). (Pointed line shows quartz solubility; dashed line, amorphous silica solubility).

H^+] frente a $\log[H_4SiO_4]$ (Fig. 1a) y del $\log[Ca^{2+}/(H^+)^2]$ frente a $\log[H_4SiO_4]$ (Fig. 1b), reflejan que el equilibrio agua-mineral para los análisis de las muestras de agua del perfil, quedan representadas en el campo de la esmectita (para la generalidad de las muestras) o en el límite de estabilidad caolinita-esmectita (caso de las muestras n° 4 y 11, ambas de similar actividad de sílice (23,7 mg/l) y baja actividades de $Ca^{2+}/(H^+)^2$ y Na^+/H^+). El conjunto de muestras está por encima del equilibrio de saturación del cuarzo. Dentro del campo de estabilidad de las esmectitas, tanto cálcicas como sódicas, se observa que las muestras se agrupan en función del pH, las relaciones de actividades $Ca^{2+}/(H^+)^2$ (o Na^+/H^+) con H_4SiO_4 y el índice de saturación de la calcita:

* un grupo de muestras cuyo pH es menor de 7,8, presentan actividad de sílice alta y están subsaturadas en calcita o próximas a la saturación (n° 5, 6, 7, 9 y 10).

* y, otro grupo de muestras con pH básico, con actividad de la sílice baja y sobresaturadas en calcita (n° 1, 2, 3 y 8).

El diagrama de estabilidad $\log[K^+/H^+]$ frente a $\log[H_4SiO_4]$ (Fig. 1c), refleja que las muestras de aguas subterráneas se hallan en el campo de estabilidad de la caolinita, sugiriendo que este mineral es el más estable de los considerados, si bien hay que tener en cuenta que al no tener K^+ las esmectitas en su composición, no pueden aparecer como estables en este diagrama.

Estos diagramas de fases indican que los minerales más estables parecen ser las esmectitas, o esmectita y caolinita en el caso de las muestras n° 4 y 11, ya mencionadas, porque cuando la composición del agua coincide con un campo de estabilidad mineral, se asume que se dan equilibrios locales entre el agua y el mineral (HELGESON, 1968).

Se han utilizado diagramas de actividad $\log[Ca^{2+}/(H^+)^2]$ con $\log[Na^+/H^+]$ para diferenciar los campos de estabilidad de los tres minerales de la arcilla (caolinita, esmectita cálcica y esmectita sódica) para las distintas muestras de agua subterránea (Fig. 2). Se observa que, únicamente una muestra de agua (n° 9), cuya relación de actividad Ca^{2+}/Na^+ es baja (10,3/3,8) y pH ácido (pH= 6,7) cae en el campo de la caolinita; las muestras de agua subterránea menos mineralizadas, con una relación de actividad Ca^{2+}/Na^+ igualmente baja, y pH entre 6,9 y 7,1 (4, 10 y 11) quedan representadas en el límite de equilibrio entre montmorillonita cálcica y caolinita; y, conforme aumenta la relación de actividad Ca^{2+}/Na^+ y el pH (de 7,0 a 9,3), las muestras se van alejando de dicho límite, quedando representadas dentro del campo de estabilidad de la esmectita cálcica.

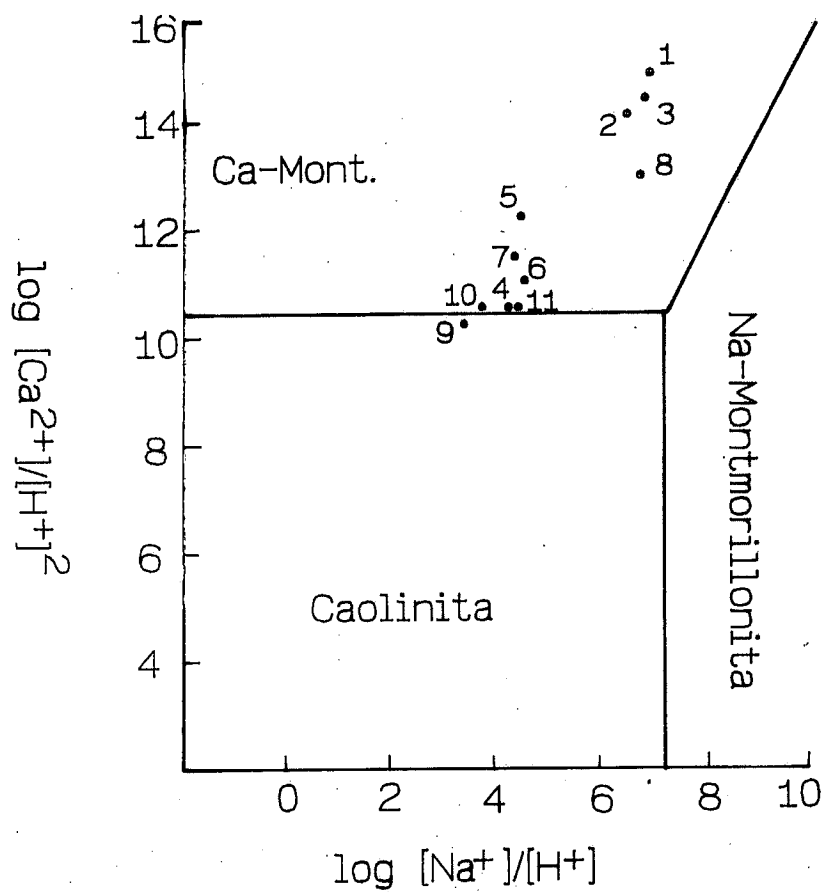


Fig. 2.- Diagrama de estabilidad para caolinita, montmorillonita cálcica y montmorillonita sódica a 25 °C y 1 bar (Tardy, 1971).

Fig. 2.- Stability diagram for kaolinita, Ca-montmorillonite and Na-montmorillonite at 25 °C and 1 bar (after Tardy, 1971).

Discusión

Debido al aumento general del pH y de la concentración de calcio, pocos análisis de agua quedan representados en el interior del campo de estabilidad de la caolinita. La caolinita tiende a reaccionar en áreas de recarga rápida y profundidad escasa o en áreas donde el pH no está equilibrado por la disolución de carbonatos. Las muestras subsaturadas en calcita se encuentran en el campo de estabilidad de la caolinita o en el límite caolinita-esmectita, mientras que las muestras que quedan representadas dentro del campo de actividad de la esmectita están sobresaturadas en calcita, señalando una posible relación entre el equilibrio en un mineral u otro y el equilibrio en calcita.

Sin embargo los cálculos de los índices de saturación realizados por el código de especiación WATEQ4F, aparentemente contradicen estos resultados, porque únicamente parece ser reactiva la caolinita y no la esmectita. La aparente disparidad de resultados entre los diagramas de esta-

bilidad y los índices de saturación parecen justificarse porque no hay suficiente información termodinámica para todos los minerales de la arcilla. Un problema añadido estriba en que la mayoría de los minerales de la arcilla, excepto la caolinita, tiene un amplio rango de composición que hace que la determinación del índice de saturación (en función de la constante termodinámica) no se corresponda con su representación en diagramas de estabilidad mineral (en función de las actividades de los iones que se encuentran en las muestras en solución y el pH).

Para aplicar el código NETPATH, hay que determinar cuál de los minerales de la arcilla se toma como fase para simular los minerales silicatados de neoformación en la reacción entre el substrato y el agua subterránea. Caben dos tipos de consideraciones, una de tipo experimental y otra teórica.

En lo que respecta a los datos experimentales, las constantes termodinámicas de los minerales de arcilla son muy difíciles de hallar debido a su disolución extre-

madamente lenta, que cuestiona si el equilibrio se ha alcanzado verdaderamente y de ahí un grado importante de indeterminación en sus valores. Así, May *et al.* (1986) en Appelo y Postma (1993) observaron que para que la caolinita se aproximase al equilibrio con el agua en el laboratorio, se necesitaban 1.237 días, mientras que el equilibrio con la montmorillonita nunca se alcanzó en experimentos incluso más largos. A esta indeterminación se une el hecho de que los códigos de especiación consideran todas las sustancias posibles a partir de los datos del análisis químico del agua, sin diferenciar entre las existentes o posibles en el sistema y las puramente teóricas.

Desde el punto de vista teórico, la formación de caolinita corresponde a medios muy lixiviados, es decir ácidos y con una concentración pequeña o nula de cationes básicos, siendo las condiciones más favorables a su formación $\text{pH}=4$, relación $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:2$; mientras que para la formación de esmectitas las condiciones idóneas corresponden a medios poco lavados, por tanto con abundancia de cationes básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+), $\text{pH}>9$ y relación $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:4$ (MASON, 1960).

En el caso objeto de este estudio, el pH de las aguas oscila entre 6,7 y 9,3, todas las muestras están sobresaturadas en sílice, la cantidad de aluminio considerada es baja (10^{-4} mg/l), ya que no se detecta en disolución, por tanto la relación $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ es baja y en algunos casos las muestras están sobresaturadas en calcita, lo que indica un elevado contenido en iones Ca^{2+} en la solución. Todo lo anteriormente expuesto parece indicar que los

minerales de arcilla que se formarán a partir del agua subterránea serán las esmectitas y no la caolinita, mineral que indica los resultados del modelo WATEQ4F.

Por tanto, a fin de elegir las fases necesarias para la simulación de minerales de neoformación con los programas estequiométricos tipo NETPATH, los diagramas de estabilidad aportan datos más fiables, por lo que es preciso estudiar conjuntamente los datos obtenidos directamente por los códigos termodinámicos y los hallados por medio de las representaciones en diagramas de estabilidad.

Conclusión

Los procesos de interacción entre el agua subterránea y la roca pueden ser simulados por ecuaciones de balance de masas definidas por la composición de un agua inicial más las fases minerales reactivas para dar lugar la composición del agua final más unas fases producto (minerales de la arcilla) (código NETPATH). Estas reacciones químicas, se ha visto que se pueden representar gráficamente a partir de las actividades químicas de los iones en disolución y en función del pH, por tanto, en campos de estabilidad mineral. Se puede concluir que la composición química de la solución es la determinante de las reacciones de equilibrio entre el agua y la roca, resultando los diagramas de estabilidad imprescindibles a la hora de elegir las fases minerales que entran en juego en la modelización mediante el program NETPATH, aportando el cálculo termodinámico una información complementaria.

Referencias

- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1993). Ed. A.A. Balkema. Rotterdam.
- Ball, J.W. and Nordstrom, D.K. (1991). *U.S. Geological Survey*. Report 91-183. California.
- Drever, J.I. (1982). Ed. Prentice-Hall, New Jersey.
- Freeze, R.A. and Cherry J.A. (1982). Prentice-Hall, New Jersey.
- Helgeson, H.C. (1968). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, pp. 853-877.
- Mason, B. (1960). Ed. Omega. Barcelona.
- May, H.M., Kinniburgh, D.G., Helmke, P.A. and Jackson, M.L. (1986). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, pp 1.667-1.677.
- Muñoz, I.; De Andres, A. y Vicente, R. (1992). *Actas III Congreso Geológico de España y VIII Latinoamericano de Geología*. Tomo 3, pp. 218-223.
- Norton, D. (1974). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp, 267-277
- Plummer, L.N.; JONES, B.F. and Truesdell, A.H. (1976). *U.S. Geol. Survey Water Resources Invest.* 76-13, 61 pp.
- Plummer, L.N.; Prestemon, E.C. and Parkhurst, D.L. (1992). Ed. Kharaka, Y.K. & Maest, A.S., *U.S. Geological Survey, U.S.A. Proc. 7TH International Symposium on Water-Rock Interacion*. Vol. 1, pp. 1-93.
- Tardy, Y. (1971). *Chem. Geol.*, 7, pp. 253-271.
- Vicente, R. (1986). *Tesis Doctoral*, Univ. de Alcalá (Inédita).