

UNA REVISION DE LOS PROCESOS GEOQUIMICOS DE BAJA TEMPERATURA EN LA INTERACCION AGUA-ROCA

P. Gómez * y M. J. Turrero *

RESUMEN

Los procesos de alteración mineral superficial dan lugar a la adquisición de las características físico-químicas de las aguas naturales mediante procesos de interacción con la fase sólida con la que se pone en contacto a través del ciclo hidrogeológico. Las aguas de lluvia comienzan a adquirir los principales componentes químicos al percolar a través de la zona insaturada por medio de intercambios iónicos con el complejo de intercambio catiónico de los suelos. La alteración hipergénica de las rocas primarias provoca la aparición de los minerales secundarios y se refleja en la incorporación de nuevos solutos a las aguas. El origen de la composición del agua subterránea de las rocas ígneas podría conocerse mediante modelos químicos cuantitativos relativamente sencillos si se conocieran determinadas incógnitas sobre las constantes termodinámicas de algunos productos de alteración mineral. La oxidación de sulfuros y la reducción de sulfatos son dos de los principales procesos hidrogeoquímicos redox que confieren a las aguas características relacionadas con aumentos y descensos de los potenciales de oxidación-reducción. En ambos procesos las bacterias actúan como catalizadores esenciales que regulan la cinética de las reacciones. La formación de dolomita y su proceso de ruptura es propio de formaciones carbonatadas y confieren a las aguas características químicas distintas debido a la presencia de estos nuevos solutos. Los procesos de dolomitización presentan problemas en relación con la cinética de las reacciones.

Palabras clave: *Hidrogeoquímica, alteración, hidrólisis, precipitación, intercambio iónico, lateritización, procesos diagenéticos.*

ABSTRACT

Mineral alteration processes give raise to the physico-chemical characteristics of natural waters by means of water-rock interactions during the hydrogeological cycle. Rainwaters acquire their main components by exchange ions with the cation exchange complex of the insaturated zone. The superficial alteration of the primary rocks origins the secondary minerals and remain reflected in the solutes incorporation in the waters. The origin of groundwaters composition from igneous rocks would be predicted with chemical quantitative models if thermodynamic constants of some alteration products would be known. The sulfide oxidation and the sulphate reduction are two important redox hydrogeochemical processes involved in the changes of the redox potential and the bacteria are present as catalytic of the reactions. The dolomite formation and the dedolomitization are present in the limestones and several problems appear with the kinetic in the reaction of the dolomite formation.

Key words: *Hydrogeochemistry, alteration, hydrolisis, precipitation, ion exchange, dolomitization, lateritization, diagenetic process.*

Introducción

Las aguas naturales adquieren sus características químicas por reacciones con los sólidos, gases y

líquidos con los que se ponen en contacto durante el ciclo hidrogeológico. Las variaciones en la composición química del agua vendrán dadas por una serie de procesos físicos y químicos que pasaremos a

* Geología. Instituto de Medio Ambiente. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnología. Avenida Complutense, 22. 28040 Madrid.

revisar, para dar una visión general de cómo el agua va adquiriendo una concentración en solutos. En los últimos años, algunos autores han puesto de manifiesto los mecanismos fundamentales por los cuales un mineral se disuelve cediendo sus constituyentes a las aguas naturales (Blum y Lasaga, 1988, 1991, Hering y Stumm, 1990 y otros). Así, los procesos de disolución, las reacciones redox, los mecanismos de adsorción, la formación de suelos y otros muchos son ejemplos de los avances más recientes e importantes en lo que se refiere a los procesos de interacción agua-roca.

Las reacciones de alteración superficial tienen lugar debido a que los componentes de la gran mayoría de las rocas son inestables en presencia de agua y otros agentes de la atmósfera. Durante el ciclo de interacción agua-roca, los agentes atmosféricos actúan sobre los distintos tipos de rocas y suelos produciéndose procesos de alteración mineral: fenómenos de hidrólisis, disolución, carbonatación, oxidación-reducción, alteración bioquímica, intercambios iónicos, etc., que junto con los procesos de transporte, dan origen a la aparición de los solutos en las aguas. Este ciclo se podría resumir diciendo que el resultado de todo un conjunto de mecanismos actuando sobre una roca origina su fraccionamiento y el de sus componentes dando lugar a fases minerales y soluciones más estables en estas nuevas condiciones hidroquímicas ambientales.

Cuando se habla de agentes atmosféricos se hace referencia a aquellos que son capaces de interactuar con los minerales de la roca o con los suelos de una manera directa y que provienen de la atmósfera. El principal de todos ellos es el agua. Se le puede considerar el más efectivo y esencial. El agua de lluvia provoca las primeras reacciones de alteración en el suelo y es el vehículo de transporte de todos los solutos. El agua en contacto con la atmósfera es capaz de acelerar los procesos de oxidación que provocarían otros agentes atmosféricos como el O_2 libre. El oxígeno del aire contribuye a la meteorización de las rocas y provoca procesos de oxidación en aquellas que contengan sustancias oxidables como son el Fe y los sulfuros. A temperatura ambiente las reacciones en las que interviene el O_2 son muy lentas. Muchos materiales sensibles a la oxidación como son: madera, metales, carbones, etc., pueden permanecer en contacto con el O_2 de la atmósfera durante mucho tiempo sin producirse fenómenos de alteración, siempre que no esté presente el agua y que la temperatura permanezca baja. El agua, como se ha indicado anteriormente, acelera estos procesos ya que disuelve pequeñas cantidades de los minerales o materiales para que la actuación del O_2 sea mucho más rápida que sin su presencia.

Otro de los agentes atmosféricos que se han de tener en cuenta es el CO_2 , posiblemente el más agresivo en relación a los procesos de alteración mineral, debido a que al disolverse en agua produce H_2CO_3 lo que le confiere un carácter ácido y por tanto una mayor capacidad de disolución frente a los carbonatos.

La materia orgánica actuará en el suelo, principalmente como un agente reductor para todos aquellos minerales oxidables. La descomposición de la materia orgánica provoca un aumento de la acidez del suelo debido a la formación de ácidos orgánicos que poseen una alta capacidad de retención y de movilización sobre iones metálicos debido a su gran capacidad de intercambio iónico y superficie específica.

Los microorganismos juegan un papel importante también en relación a los procesos de alteración. Actúan como catalizadores en innumerables reacciones ya sean redox, de solubilización o de precipitación de minerales y colaboran ampliamente en los procesos de sedimentación de materia orgánica.

De los muchos procesos hidroquímicos que ocurren en la naturaleza, este trabajo se centrará en los que se han considerado más importantes dentro de los que se producen a bajas temperaturas y próximos a la superficie, debido a que serán los que más contribuyan a la aparición de solutos en el agua e imprimirán el diferente carácter químico de las aguas subterráneas. De todos los tipos de rocas existentes también se centrará el tema en la composición química de las aguas de las rocas cristalinas, aunque se tratará de una manera más rápida sobre los procesos que ocurren en otros tipos de rocas.

La estimación de las tasas de disolución y precipitación de rocas y minerales a escala local o global es sumamente importante para entender los efectos a corto y a largo plazo de la influencia natural y antropogénica en el sistema terrestre (Brantley, 1992). Un estudio e interpretación cuantitativa de los procesos de interacción agua-roca requiere un conocimiento profundo de todas las constantes termodinámicas que permiten describir los fenómenos de solubilidad/precipitación de las especies minerales. La definición cuantitativa de estos fenómenos se hace mediante un estudio de modelización que determine las reacciones que están controlando la química del agua en el acuífero seleccionado. Entre las herramientas que se utilizan para la modelización están los códigos de especiación/solubilidad, en los cuales se han incorporado bases de datos con todo lo referente a estabilidad termodinámica de especies minerales [por ejemplo, WATEQ4F (Ball y Nordstrom, 1991) y PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1990)]. En la última década se han desarrollado además códigos que permiten estimar las transferencias

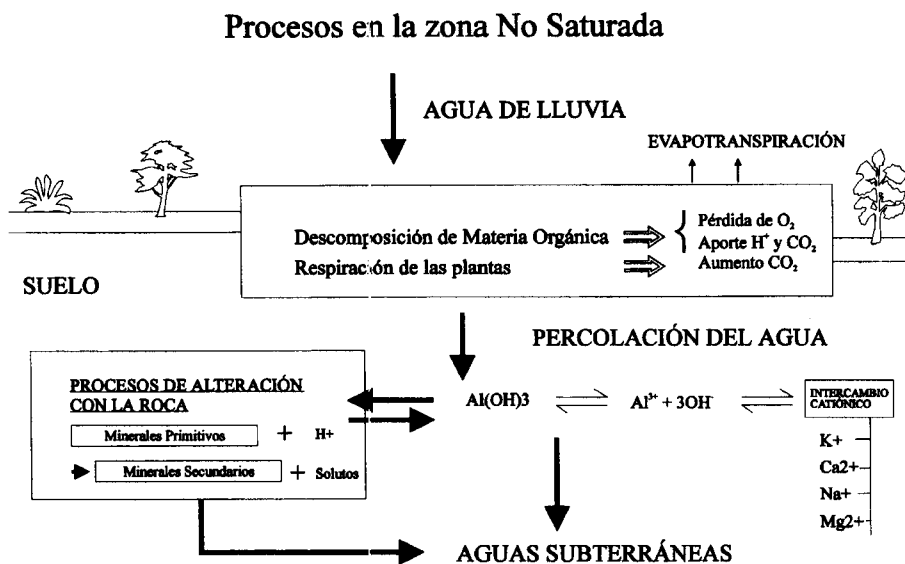


Fig. 1.—Esquema de incorporación de solutos a las aguas de lluvia producidos en la zona no saturada.

de masa en un proceso cualquiera de interacción agua-roca [NETPATH (Plummer *et al.*, 1991)].

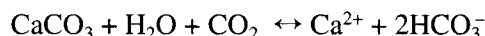
Procesos en la zona no saturada

La química de la mayoría de las aguas superficiales y subterráneas es el resultado de la interacción entre el agua de lluvia y/o deshielos con la roca cercana a la superficie terrestre. Muchas de estas interacciones tienen lugar en la zona no saturada. El estudio de la química de las aguas y de los procesos hidrogeoquímicos que tienen lugar en los suelos es de sumo interés, ya que éstos son una fuente importante de CO₂, de ácidos orgánicos y de contaminantes procedentes de residuos urbanos o industriales.

El agua de lluvia se encuentra en equilibrio con el CO₂ atmosférico el cual se encuentra a una P_{CO₂} de 10^{-3.5} atmósferas. La concentración de CO₂ en los poros del suelo puede llegar a ser de 10 a 100 veces mayor que el del aire, por lo que un agua moviéndose a través del suelo disuelve parte de este CO₂ aumentando su presión parcial hasta 10⁻² atmósferas. Este aumento de CO₂ se convierte en un posible agente que regula la disolución de calcita y por lo tanto el pH del agua (Krauskopf, 1982). Asimismo, se facilita el ataque a casi todos los minerales del suelo.

La cantidad de calcita disuelta por litro de agua de percolación depende directamente de la concentración de CO₂ inicial que contenga el agua y de la

cantidad de CO₂ aportada por intercambio con alguna otra fase gaseosa (Freeze y Cherry, 1979). Si el sistema es cerrado al intercambio de CO₂, la cantidad de calcita que el agua puede disolver está determinada por la concentración inicial de CO₂ y sigue la siguiente reacción:



Si el sistema está abierto al intercambio de CO₂ la presión parcial del agua permanecerá constante y el CO₂ será transferido de la fase gaseosa para reemplazar el consumido por la disolución de la calcita. La concentración de calcita disuelta en sistemas abiertos es mayor que en sistemas cerrados.

Cuando el agua de lluvia percola a través del suelo, los iones procedentes de la atmósfera interactúan con los cationes intercambiables de las arcillas, óxidos y materia orgánica del suelo (fig. 1). Así los cationes que existen en la solución del suelo reflejan la composición de los cationes intercambiables más que los procedentes de la lluvia (Nahon, 1975).

El papel que juega el carbono orgánico en las aguas es especialmente importante en los procesos de lixiviación, diagénesis y transporte de elementos traza (Drever, 1988). La descomposición de la materia orgánica produce ácidos orgánicos, particularmente ácidos húmicos y fúlvicos. Estos ácidos proporcionan H⁺ al suelo afectando a su balance acidez-alcalinidad. Este descenso de pH es debido

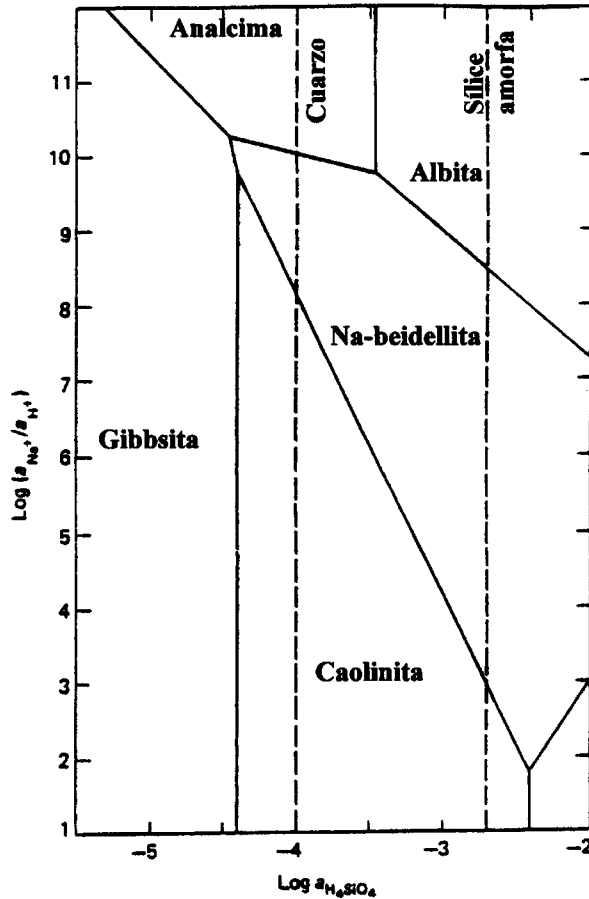


Fig. 2.—Diagrama de estabilidad de minerales en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C.

por lo tanto, a la formación del humus y al lixiviado de algunos minerales de los horizontes más superficiales. Se produce al mismo tiempo un aumento en la producción de CO_2 debido a la actividad microbiana. A partir de estos primeros procesos provocados por la percolación del agua de lluvia se producen los procesos de alteración de minerales primarios de la roca que se detallarán a continuación.

Procesos de meteorización

Los procesos de meteorización se pueden ver como una aproximación al equilibrio de un sistema en el que intervienen las rocas, el aire y el agua. Las reacciones que tienen lugar en este proceso son las que definirán en cada momento la composición de una roca y la del agua con la que está interaccionando, ya sea superficial o subterránea.

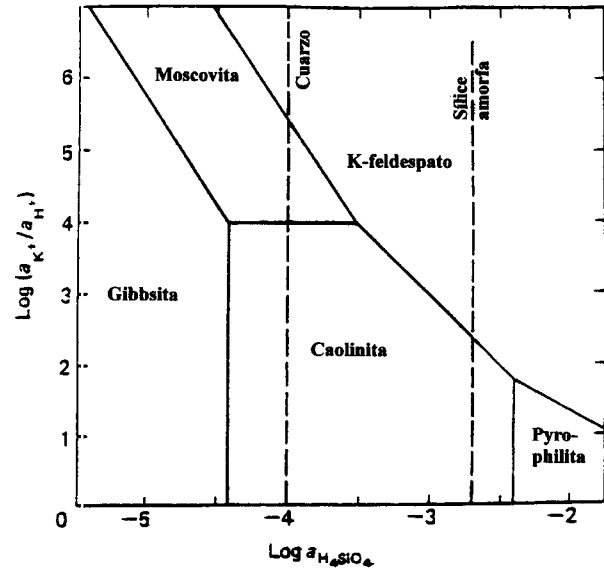


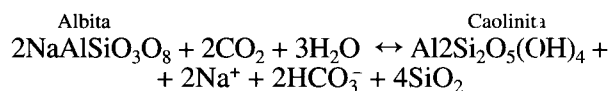
Fig. 3.—Diagrama de estabilidad de minerales en el sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C.

La forma más sencilla de definir los cambios en la composición de la roca y, a partir de ellos, deducir los aportes y pérdidas de elementos en el agua, es considerar todos los cambios composicionales que han tenido lugar desde la roca sana, pasando por sus distintas etapas de alteración, de forma que las pérdidas o ganancias de elementos sufridas durante la alteración han de quedar reflejadas en la composición química del agua en contacto con la formación.

Dentro de los procesos de meteorización, la hidrólisis de feldespatos es el más común. Es un proceso lento y complicado en el cual el resultado global es la formación de minerales de la arcilla y la disminución de cationes y de sílice de la solución. Los minerales de la arcilla que se forman en contacto con las aguas naturales son el reflejo de las condiciones físico-químicas del medio en el que se encuentran y a su vez pueden modificarlo (Stumm y Morgan, 1981; Merino y Ramson, 1982; Jones y Weir, 1983). Por ejemplo, la formación de caolinita es común en zonas donde las aguas son ácidas y hay un buen drenaje, la montmorillonita se da a partir de aguas alcalinas con Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{2+} , y la illita donde hay K^+ abundante. En las figuras 2 y 3 se pueden observar los diagramas de estabilidad de diferentes minerales, de forma que cada campo representado en el diagrama indica el rango en el cual cada uno de los minerales es estable. Así, la

gibbsite es estable en aguas con baja concentración de sílice, la moscovita y los feldespatos en agua con alta concentración de K⁺, y la caolinita en aguas con relativa acidez.

Como ejemplo, se han seleccionado las composiciones químicas de un número de aguas procedentes de rocas ígneas (fig. 4). Los histogramas representan la relación molar de cada ión normalizado al HCO₃⁻. En general las aguas son del tipo bicarbonatadas sódico-cálcicas y ricas en sílice. Algunos de los contenidos de las aguas pueden ser explicados por: a) Alteración de la zona no saturada con el agua enriquecida en CO₂ y alteración de los minerales primarios de los silicatos. Las plagioclasas son los minerales que más rápidamente sufren la alteración. A continuación se alterarían los feldespatos potásicos y por último el cuarzo. b) El alto porcentaje de Na⁺ y Ca²⁺ en las aguas proviene de la alteración de las plagioclasas. c) La concentración de sílice se origina casi totalmente por la alteración de las plagioclasas y algo de los feldespatos potásicos. d) El Mg²⁺ y K⁺ probablemente procedan de la alteración de la biotita o de la hornblenda. e) El HCO₃⁻ es el anión dominante en estas aguas. f) El producto principal de la alteración y el que aparece siempre en primer término es la caolinita según la reacción:



El resultado de esta reacción mantiene una relación constante 1:1:2 de HCO₃⁻/Na/SiO₂. De la misma manera se puede representar el equilibrio químico que se establece entre una serie de minerales como feldespatos hasta su alteración a caolinita. En todas las reacciones se mantendrán constantes las relaciones molares de los productos de reacción. En la figura 5 se han representado estas relaciones molares desde la albita y algunos feldespatos hasta su alteración a caolinita. Esta reconstrucción es comparable al cálculo de la composición mineralógica normativa en función de la composición química de la roca total (Garrels, 1967). La plagioclasa es el mineral que aporta el Na y el Ca al agua de las rocas ígneas y por lo tanto cabe esperar que la relación Na/Ca del agua sea muy próxima a la de la roca (salvo cuando haya otros aportes debidos a altas concentraciones de Cl⁻ o SO₄²⁻). La relación HCO₃⁻/SiO₂ puede también relacionarse con la composición y alteración de los feldespatos. En la figura 6 se han representado las aguas de varias rocas ígneas frente a dichos parámetros. Las

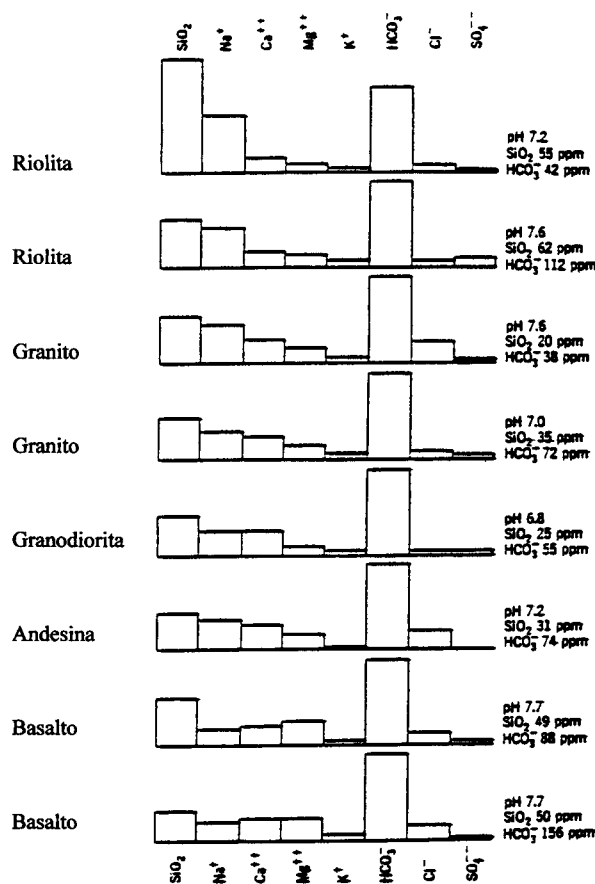
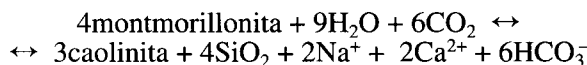


Fig. 4.—Composiciones químicas de las aguas procedentes de rocas ígneas. Los histogramas son proporcionales a la relación molar de cada ión normalizado al HCO₃⁻ (Garrels, 1967).

curvas teóricas de evolución de la composición química del agua al alterarse las plagioclasas a caolinitas o montmorillonita han sido calculadas mediante reacciones del tipo:

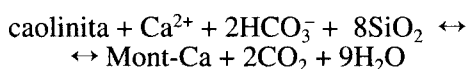


Un cierto número de los análisis químicos de las aguas se sitúan en la curva de alteración plagioclasa-caolinita y el 85 % de las aguas representan aparentemente una alteración hacia un producto de composición entre la caolinita y la montmorillonita, lo que significa, probablemente, un estado intermedio de las dos minerales.

Otros componentes que pueden informar sobre los caminos de reacción de silicatos es la que compara la relación HCO₃⁻/SiO₂ frente a HCO₃⁻ disuelto.

Como la relación bicarbonato/sílice está fijada por una reacción de alteración de un determinado silicato que ha dado lugar a un determinado producto de alteración, podría calcularse el valor de esta relación en función de la contribución de los distintos minerales de la roca (fig. 7). En general las alteraciones a caolinita producen relaciones menores de 3 mientras que en la montmorillonitización la relación es siempre mayor de 3. Asimismo, los datos analíticos muestran cómo los procesos de caolinitización están favorecidos con las bajas concentraciones de HCO_3^- , mientras que altos contenidos de bicarbonato indicarían procesos de montmorillonitización. Estas conclusiones son consistentes con el concepto mantenido generalmente del ataque progresivo de los minerales con la roca por aguas procedentes de los suelos ricos en CO_2 . Las disoluciones iniciales cargadas en CO_2 favorecerían la alteración a caolinita y seguidamente a montmorillonita a medida que el CO_2 se vaya consumiendo y el pH, SiO_2 , HCO_3^- y la concentración catiónica vaya aumentando. Como se puede comprobar la concentración de HCO_3^- en las aguas de las rocas ígneas oscila entre 10 y 300 ppm (fig. 7) y esto se debe a dos factores: la concentración inicial de CO_2 y la cantidad de CO_2 que se ha transformado en HCO_3^- .

Si el concepto de equilibrio entre caolinita y montmorillonita es correcto y si se conociera bien la composición de las fases, se podrían predecir las características de la solución requerida. Desgraciadamente lo anterior no es posible sólo se puede hacer una aproximación cualitativa del equilibrio entre ambas fases. La reacción para formar una montmorillonita cálcica podría ser:



En el equilibrio y considerando 1 la actividad del agua y de las fases sólidas:

$$K_{\text{caol-mont}} = \frac{a^2_{\text{CO}_2}}{a_{\text{Ca}} a^2_{\text{HCO}_3^-} a^8_{\text{SiO}_2}}$$

Haciendo las transformaciones y sustituciones oportunas llegamos a:

$$K_{\text{caol-mont}} K^2_{\text{CO}_2} = \frac{a^2_{\text{H}}}{a_{\text{Ca}} a^8_{\text{SiO}_2}}$$

$$\log a_{\text{Ca}} + 8 \log a_{\text{SiO}_2} - 2 \log a_{\text{H}} = \text{cte}$$

Consecuentemente el equilibrio entre caolinita y montmorillonita indicados puede comprobarse por

el valor constante del término de la izquierda de la ecuación.

En la figura 8a se ha representado el valor de la constante de equilibrio entre la caolinita y la montmorillonita frente a la concentración de HCO_3^- y se observa que para contenidos del orden de los 100 ppm de HCO_3^- se alcanza un valor constante de la ordenada lo que sugiere el equilibrio entre caolinita y montmorillonita en aguas de distintas rocas ígneas.

Es importante tener en cuenta la composición de la roca porque algunas rocas con altos contenidos de plagioclasas-cálcicas pueden provocar la saturación con respecto a la calcita incluso teniendo bajas concentraciones de HCO_3^- . En la figura 8b), se ha representado la concentración de HCO_3^- frente al logaritmo del producto de las concentraciones de Ca^{2+} y CO_3^{2-} . La concentración de CO_3^{2-} se calcula en función del pH, de la concentración de HCO_3^- y de la segunda constante de disociación del H_2CO_3 . En esta figura se observa que el producto $\log(m\text{Ca} + m\text{CO}_3^{2-})$ alcanza un valor prácticamente constante alrededor de los 200 ppm de HCO_3^- lo que sugiere que se alcanza la saturación respecto a la calcita. El valor alcanzado por el producto iónico es aproximadamente de 10^{-8} estando muy próximo a la constante de equilibrio de la calcita que a 15°C es de $10^{-8,82}$.

El origen de la composición del agua subterránea de rocas ígneas puede considerarse como un problema que debe tratarse de forma cuantitativa basado en los modelos químicos relativamente simples. Quedan muchos problemas por resolver relativos a la composición de algunos de los minerales de productos de alteración y relativos a las constantes termodinámicas de estos componentes, pero en general las aguas ígneas tienen composiciones que se ajustan bastante a las que podría deducirse simulando la reacción de agua rica en CO_2 con los minerales mayoritarios de la roca y permitiendo que la reacción tuviera lugar en un sistema cerrado.

Para ilustrar este tipo de procesos se ha seleccionado un ejemplo, tomado de Gómez *et al.* (1994), que corresponde a un estudio de aguas subterráneas realizado en un plutón granítico (El Berrocal) en la Sierra de Gredos (España).

En esta zona de estudio, la albíta es la plagioclasa más abundante en el granito y en los rellenos fisurales (Pérez del Villar *et al.*, 1992), y se ha considerado que esta plagioclasa podría ser el punto de partida de la transformación hacia las esmectitas, que según el código de especiación WATEQ4F, se encuentran siempre saturadas en las aguas.

La ecuación del equilibrio químico teórico entre la albíta y la esmectita-Na es:

ALTERACIÓN DE FELDESPATOS.

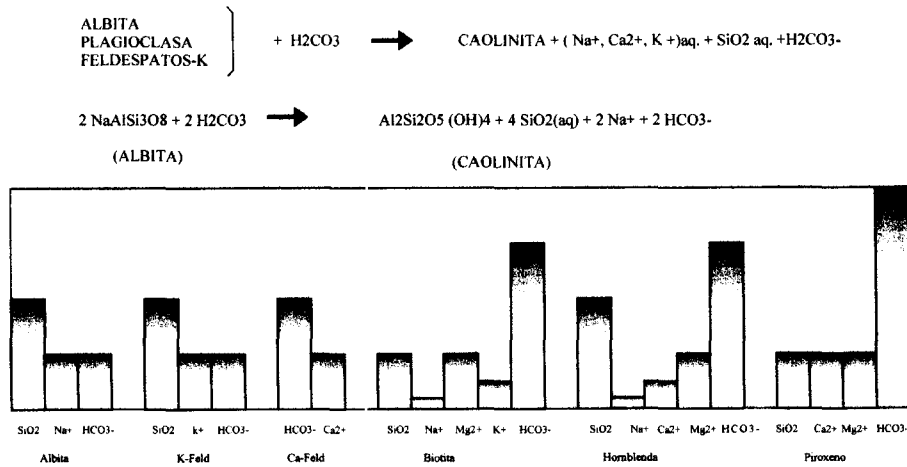
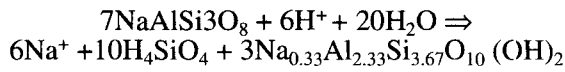


Fig. 5.—Composiciones calculadas de aguas resultantes de la alteración de varios silicatos hasta caolinita siguiendo una reacción de alteración tipo como la indicada. Las fórmulas estructurales utilizadas para la biotita, hornblenda y piroxeno han sido las típicas de rocas ígneas (Garrels, 1967).



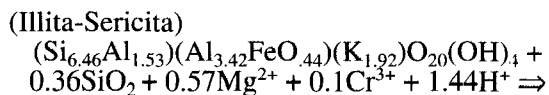
por lo tanto la constante de equilibrio de dicha reacción es:

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{Na}^+}^6 * a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{10}}{a_{\text{H}^+}^6}$$

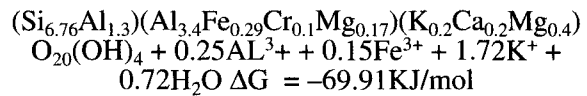
La constante de equilibrio en función de las concentraciones molares se expresa:

$$\log K_{eq} = 6 \log m_{\text{Na}^+} + 10 \log m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + 6 \text{pH}$$

El equilibrio entre la albita y la esmectita-Na se establece cuando la suma de las concentraciones de los iones representados en la ecuación anterior se hace constante. Si aplicamos dicha ecuación a las aguas de *El Berrocal* se aprecia que a partir de una concentración de aproximadamente 50 ppm de HCO₃⁻, las aguas se encuentran en equilibrio entre la fase mineral albita y esmectita-Na. Pero la esmectita sódica no es un producto de alteración típico de la fase sólida de esta zona y sin embargo sí lo son sericitas e illitas. Por tanto, se establecieron las reacciones de equilibrio entre las illitas-sericitas y esmectitas típicas de algunos rellenos fisurales:



(Esmectita)



$$\log K_{eq} = 0.15\log m_{\text{Fe}^{3+}} + 1.72\log m_{\text{K}^+} + 0.25\log m_{\text{Al}^{3+}} - 0.36\log m_{\text{SiO}_2} - 0.1\log m_{\text{Cr}^{3+}} - 0.2\log m_{\text{Ca}^{2+}} - 0.57\log m_{\text{Mg}^{2+}} + 1.44 \text{pH}$$

Se puede observar en la figura 9, en la que se han representado los valores de esta ecuación para las aguas de *El Berrocal*, que se alcanza un cierto equilibrio cuando la ordenada tiene un valor cercano a 6, es decir, que para estas aguas la constante de equilibrio de la ecuación anterior estaría cercana a este valor. Esto corresponde a una concentración de bicarbonatos cercana a las 100 ppm, lo que indica que las aguas superficiales de *El Berrocal*, cuyos contenidos en sulfatos dominan la composición analítica, no alcanzarán dicho equilibrio, mientras que en las aguas cuyo contenido en bicarbonato supere la concentración observada se podrá establecer la hipótesis de si bien el equilibrio se puede dar entre las fases albita esmectita, también y como acabamos de comprobar, puede producirse el equilibrio entre una illita-sericita y esmectita. De cualquiera de los dos procesos que ocurran en condiciones naturales, la fase termodinámicamente más estable en las aguas no superficiales será la esmectita.

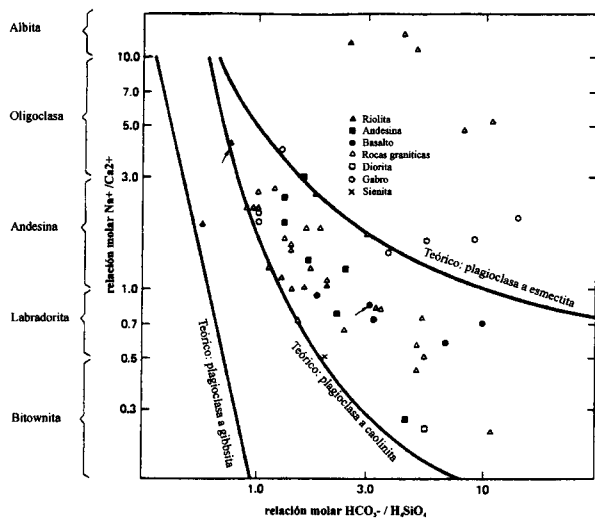


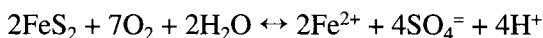
Fig. 6.—Relación molar Na/Ca frente a la relación molar $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$ de varias aguas de diferentes tipos de rocas ígneas (Garrels, 1967).

Oxidación de sulfuros

Dentro de los procesos hidrogeoquímicos redox a considerar, uno de los que presenta mayor interés es la oxidación de los sulfuros. El sulfuro es un elemento que aparece en rocas ígneas en venas y mineralizaciones. En contacto con la atmósfera el sulfuro se oxida hasta su mayor estado de oxidación pasando a sulfato. De los numerosos sulfuros metálicos que existen en la naturaleza nos dedicaremos al estudio de la oxidación de la piritita debido a su extendida presencia y a que el proceso en general dependerá de las características químicas de los iones metálicos que lo formen.

Las reacciones en presencia de O_2 a temperatura ambiente son muy lentas. La función del agua es proporcionar CO_3H_2 que disuelve pequeñas cantidades de sulfuros provocando una cierta acidez al medio debido a la hidrólisis del ión metálico disuelto. La acidez dependerá de la estabilidad del complejo hidróxido-metal formado. (Hem, 1985).

Así, la oxidación de la piritita provoca una acidez muy alta debido a la formación del óxido de Fe(III) que es muy insoluble y proporciona una altísima concentración de H^+ al medio.



Los resultados de esta reacción son evidentes en el campo cuando en afloramientos de venas piriticas se observan los óxidos rojizos y amarillentos de Fe^{3+} y el agua suele ser bastante ácida.

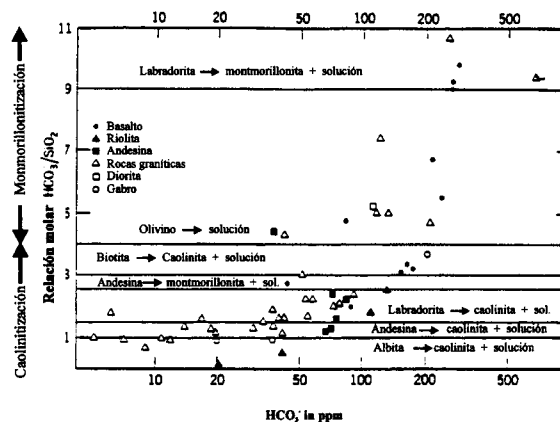


Fig. 7.—Relación molar $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$ frente a la concentración de HCO_3^- de varias aguas de diferentes tipos de rocas ígneas. Las líneas horizontales representan las relaciones molares $\text{HCO}_3^-/\text{SiO}_2$ esperadas si las aguas fueran el resultado de reacción de alteración de minerales primarios (Garrels, 1967).

En regiones áridas la oxidación de la piritita produce minerales sulfatados además de limonita o hematitas. Esto sugiere que la reacción tiene lugar en varios pasos:



La concentración de hierro que se transforma en Fe^{3+} o en FeOH^{2+} en formas solubles o la cantidad de óxido que precipita depende del pH de la solución.

Los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} disueltos pueden formar junto al SO_4^{2-} uno o varios minerales sulfatados que persisten en regiones áridas (yeso p.e.). En regiones húmedas el hierro se oxida completamente y precipita como óxido.

Los sulfuros de Fe y Mn son los más abundantes en las rocas para las cuales la oxidación es un importante proceso de alteración. Aquellos menos comunes como: Cu, U, As..., se oxidan cuando los minerales son expuestos a las condiciones atmosféricas. Los cambios de S^{2-} a SO_4^{2-} producen aumento del Eh en el medio.

En la oxidación de los sulfuros influyen las bacterias de una manera directa o indirecta. La biooxidación directa se produce por ataque directo de la bacteria al sulfuro lo que provoca su oxidación y formación de un compuesto más o menos insoluble. La biooxidación indirecta se produce cuando la bacteria genera un agente al medio que es capaz de provocar la solubilización de sulfuro metálico.

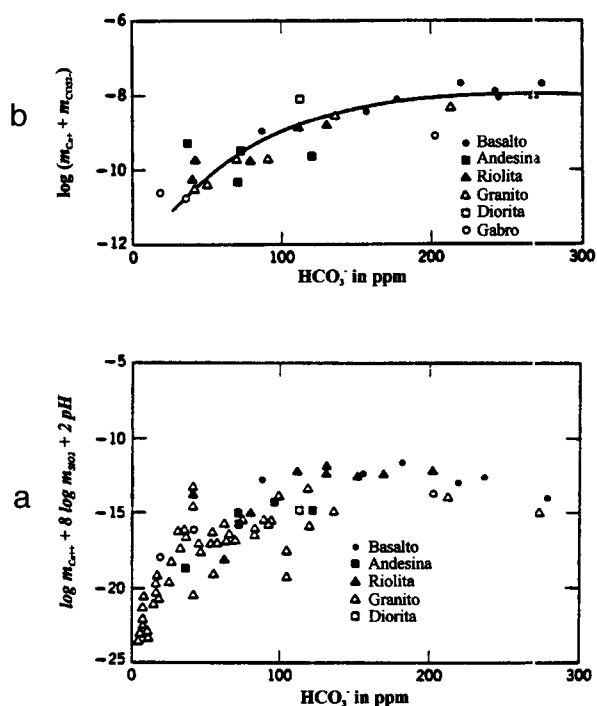


Fig. 8.—a) Representación de la constante de equilibrio entre la caolinita y montmorillonita frente a la concentración de HCO_3^- de aguas de diferentes tipos de rocas ígneas. b) Representación del $\log(m_{Ca} + m_{CO_3^-})$ frente a la concentración de HCO_3^- de aguas de diferentes tipos de rocas ígneas.

La oxidación química de la pirita a pH neutro se debe al O_2 atmosférico y la reacción es bastante rápida, pero a pH por debajo de 4.5 la autooxidación es una reacción extremadamente lenta. Por otro lado las reacciones catalizadas por las bacterias se pueden producir: entre un rango de pH de 4.5-3.5 estando la reacción catalizada por la bacteria *Metallogenium*. Si la reacción ocurre a pH menores de 3.5 es el *Thiobacillus* el que actúa activando la cinética de reacción hasta 100 veces más rápida que la autooxidación química. En ambos casos o reacciones (*Thiobacillus thiooxidans* y autooxidación) el primer paso de la reacción produce SO_4^- y H^+ . La oxidación posterior de Fe(II) a Fe(III) se produce a través de la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* (Ehrlich, 1990).

Reducción de sulfatos

El proceso de reducción de sulfatos tiene lugar cuando estos iones transportados en las aguas superficiales entran en contacto con la materia orgánica presente en los sedimentos. Hay evidencias que indican que la oxidación de materia orgánica a bajas temperaturas requiere la catálisis enzimática de las bacterias (Lovley, 1987 y Chapelle *et al.*, 1988). Por tanto, el grado de oxidación de la materia orgánica es una medida de la actividad bacteriana. La

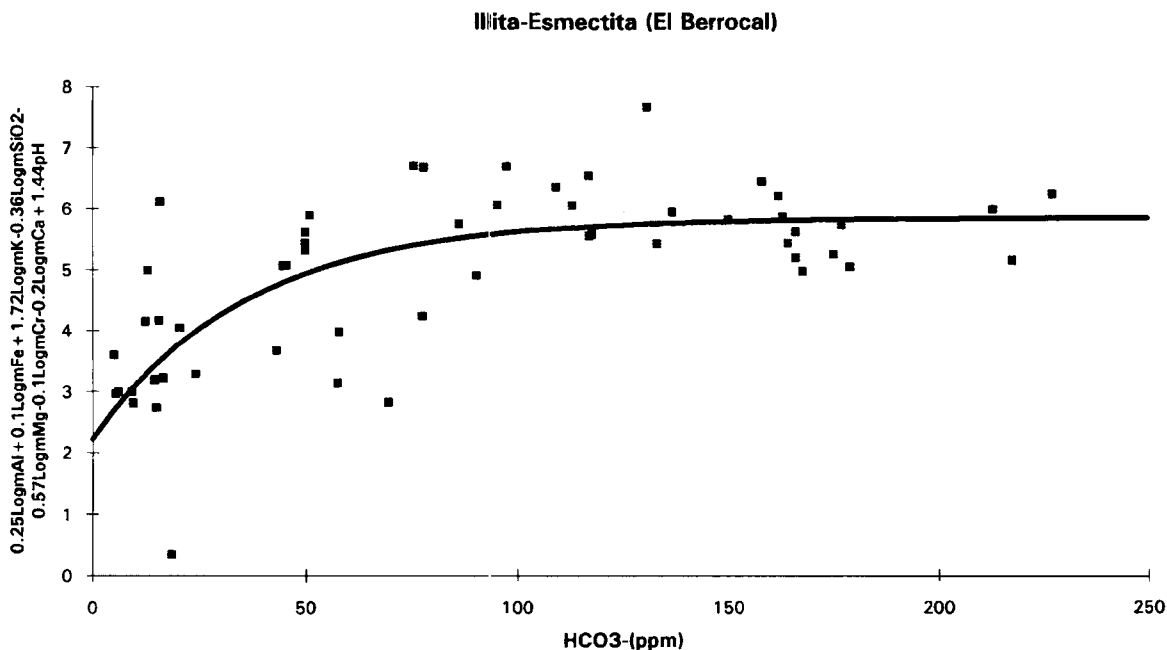
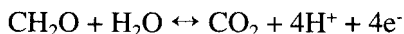


Fig. 9.—Representación de la constante de equilibrio entre la illita y esmectita, frente a la concentración de HCO_3^- de las aguas de El Berrocal (Gómez *et al.*, 1994).

reacción de oxidación de la materia orgánica se puede representar como



sin que en principio se pueda decir si el proceso de aceptación de electrones será un proceso de fermentación, de reducción de hierro, de reducción de sulfatos, de metanogénesis, o de una combinación de todos ellos. Para poder evaluar cuál de estos procesos están teniendo lugar se puede acudir al uso de isótopos estables (carbono y azufre) para reconocer las fuentes de los constituyentes disueltos en las aguas.

En la mayoría de los sedimentos el $\text{S}^=$ procede de la reducción de los SO_4^- debido a la actividad bacteriana. Generalmente siempre existe una buena correlación entre los $\text{S}^=$ de los sedimentos orgánicos y el aporte de SO_4^- por las aguas naturales.

El primer paso de la reducción bacteriana es la oxidación del carbono orgánico en condiciones anaeróbicas: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$.

La bacteria que reduce el sulfato a sulfuro es la *Desulfovibrio* que es heterótrofa y vive en ambientes anaeróbicos (Ehrlich, 1990). Las posibles fuentes de materia orgánica pueden ser: carbohidratos, ácidos grasos, aminoácidos, hidrocarburos, etc. Las bacterias se adaptan a un amplio rango de pH, presión y temperatura, ya que se han detectado en sedimentos de la Antártida y en aguas termales. Sin embargo, la reducción de SO_4^- en ausencia de bacterias es extremadamente lenta. La reducción de SO_4^- está inhibida en presencia de O_2 , nitratos y Fe^{3+} .

Intercambio iónico

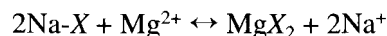
El proceso de intercambio iónico se puede considerar como la sustitución de iones, normalmente suelen ser cationes que se encuentran unidos a la superficie del agente que actúe como intercambiador y que puede ser una partícula, un cristal, un coloide, etc., y son reemplazados por otros iones añadidos a la solución. El concepto es muy similar al proceso de adsorción excepto que en este caso se ignoran los efectos electrostáticos.

Los cationes presentes en las aguas naturales de superficie son el resultado de la alteración de los minerales primarios más que de los cationes intercambiables. Esto es lógico pensarlo ya que en largos períodos de tiempo (mayores de 1 año), la concentración de cationes intercambiados se encuentra en equilibrio y no representan una fuente importante de iones en el agua. Sin embargo, en períodos de tiempo más cortos, los cationes intercambiables son un importante control de la composición de la solución del suelo.

Por ejemplo, en un acuífero con una capacidad de intercambio catiónico de 5 meq/100 g y una porosidad de un 20% (valor típico), la capacidad de intercambio de los sólidos es de aproximadamente 500 meq/l de agua subterránea. Este número es mucho mayor que la concentración de cationes disueltos en un agua diluida, de forma que los iones intercambiables ejercen una fuerte acción *buffer* sobre la composición de las aguas subterráneas (Drever, 1988).

Otra situación en la que la capacidad de intercambio catiónico es importante es cuando se produce un aporte de iones de la atmósfera y la situación no se encuentra estabilizada. Esto afecta principalmente a la ecuación de balance de masas (Bolt y Bruggenwert, 1978). En zonas donde puede ocurrir una precipitación ácida los H^+ de la atmósfera desplazan los cationes de las posiciones de cambio apareciendo un aumento de cationes en la solución del suelo. En este caso sí que la concentración de cationes depende del intercambio más que de la alteración de los minerales primarios.

Los cationes divalentes como el Mg^{2+} suelen estar más unidos al complejo de cambio que los monovalentes, pero si el material al cual esté unido el Mg^{2+} permanece tiempo suficiente como para que se alcance el equilibrio, entonces puede darse la reacción:



En aguas naturales esta reacción tiende a estar desplazada hacia la derecha debido a que los iones Mg^{2+} de la solución reemplazan a los Na^+ adsorbidos. Pero esta reacción irá hacia la izquierda si el material se encuentra en contacto con un material evaporítico en el que la concentración de sodio sea elevada.

Otro mecanismo de intercambio iónico se produciría si se activa la disolución de carbonatos, lo que provocaría un aumento de la concentración de Ca^{2+} . Esto podría provocar el aumento de Mg^{2+} intercambiable que sería desplazado de los minerales arcillosos por el Ca^{2+} .

Son muchos los ensayos de laboratorio que se han realizado para determinar cuáles son los factores que afectan de un modo directo al proceso de intercambio iónico y no se han podido alcanzar reglas generales de comportamiento ya que depende de: la naturaleza del intercambiador, el tipo y concentración de los iones que entren en el intercambio y, la temperatura a la que ocurra el proceso.

En cuanto al tipo de iones intercambiables existe el convencimiento de que los iones con mayor radio iónico que al mismo tiempo tienen menor radio de hidratación tienen mayor afinidad por ocupar los lugares intercambiables. Lo mismo ocurre con los

iones divalentes frente a los monovalentes. El tipo de enlace que une el ión a la superficie del complejo de cambio también influye a la hora de intercambiarse más o menos fácilmente, así los que presenten enlaces covalentes serán más fuertemente absorbidos a la superficie que los que presenten enlaces iónicos.

Dolomitización/Dedolomitización

En principio, el principal control para que la reacción de dolomitización tenga lugar es el aporte de Mg^{2+} . Sin embargo, no es fácil encontrar dolomita precipitada en zonas donde el aporte de Mg es alto, como el agua del mar, debido a lo que la mayoría de los autores describen en la bibliografía como un problema de la cinética de la reacción (Zenger y Mazzulo, 1982; Scoffin, 1987; Moore, 1989 y Tucker y Wright, 1990). Así, los principales obstáculos cinéticos son el tiempo de reacción, la hidratación del ión Mg^{2+} y la baja actividad del ión CO_3^{2-} . Por otro lado, la presencia de SO_4^{2-} puede actuar como inhibidor de la formación de dolomita. Sin embargo, Plummer *et al.* (1976) apuntaron la importancia de la PCO_2 en la precipitación de carbonatos y demostraron que con PCO_2 altas, la formación de dolomita podría tener lugar en mezclas de agua del mar-agua subterránea entre un 35 y un 74%.

Una reacción de dedolomitización podría tener las siguientes consecuencias en cuanto a variaciones en el quimismo de las aguas: si partimos, por ejemplo, de un agua de recarga que esté próxima a la saturación con calcita y dolomita, la disolución de la anhidrita añade Ca^{2+} al agua, causando la precipitación de la calcita. A su vez la calcita provoca un descenso del pH del agua debido a la eliminación de H^+ a partir de HCO_3^- durante la incorporación del CO_3^{2-} a la calcita. La disminución del pH hace que aumente la proporción de H_2CO_3 ($H_2CO_3^0 + CO_2^0$) en la solución y por tanto la PCO_2 aumenta. La disminución de la concentración de CO_3^{2-} con la disminución del pH provoca una subsaturación en el agua con respecto a la dolomita, lo que conduce a la disolución de la dolomita y a un aumento del Mg^{2+} . La cantidad final de anhidrita y de dolomita disuelta en este proceso de dedolomitización supera la cantidad de calcita precipitada, lo que tiene como resultado un aumento neto del Ca^{2+} . Las diferencias en la composición del agua de recarga en los diferentes caminos de flujo que siga, las variaciones de temperatura y la existencia de otras reacciones además de la de dedolomitización podrían cambiar las tendencias en las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} , pH y PCO_2 . Por ejemplo, se ha demostrado que con el aumento de la temperatura aumentan los aniones HCO_3^- y por tanto, la alcalinidad total del medio

(Surdam *et al.*, 1989). Talman y Gunter (1992) han demostrado que la disolución de dolomita por encima de 50 °C es progresivamente más limitada por procesos de difusión a medida que la temperatura aumenta. En el caso de que haya procesos de intercambio catiónico, puede haber consumo de Ca^{2+} y Mg^{2+} y donación de Na^+ de los sitios de intercambio en los minerales de la arcilla, lo que causaría la disolución de los minerales carbonatados. Esto significaría que el CO_3^{2-} eliminado de la disolución de los minerales reacciona con el H_2CO_3 disuelto, con lo que habría un exceso de HCO_3^- , cuyas cargas negativas quedan compensadas con el Na^+ que ha sido eliminado por el intercambio catiónico (Plummer *et al.*, 1990).

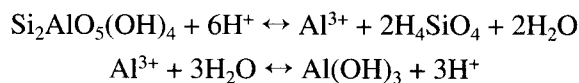
Lateritización

Las lateritas son pedogénicas de origen y proceden de la alteración de una gran variedad de rocas, sedimentos, rocas ígneas y metamórficas bajo condiciones de climas tropicales y húmedos (Blat *et al.*, 1972). Las lateritas están formadas por un conjunto de cristales más o menos bien formados de oxihidróxidos de Fe y Al, por cristales de caolinita y algunas veces granos de cuarzo. El término laterita se asocia a suelos no consolidados o a materiales de alteración (suelos ferralíticos, bauxitas, etc.).

Uno de los primeros estados en la formación de lateritas es la formación de un horizonte saprolítico de un espesor que oscila entre 1 y 20 m y en el que se encuentran las estructuras preexistentes del material de origen.

En sistemas hidratados la precipitación de la hematites y la disolución de la caolinita siguen las siguientes reacciones: $2Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe_2O_3 + 6H^+$.

Los protones que se producen en la hidrólisis del Fe^{3+} son los que permiten la disolución de la caolinita. La ecuación del balance de masas demuestra que los H^+ producidos en la precipitación de hematites pueden solubilizar 1,5 cm^3 de caolinita:



En las lateritas, la distribución de caolinita, goetita y hematites, su cristalinidad, el contenido de Fe de la caolinita y el contenido de Al de la goetita y hematites está controlado por diferentes parámetros: tamaño de grano de las partículas, concentración de Fe y Al en el sistema, actividad de la sílice cuando la caolinita o cuarzo están presentes, actividad de los protones producidos por las reacciones de disolución y precipitación, actividad del agua (saturada

o no saturada). En el caso de que el agua no esté saturada el tamaño de poro en el cual los minerales pueden formarse, también influirá.

CONCLUSIONES

En un sistema natural en el que conozcamos los procesos hidrogeoquímicos relacionando la composición química de la roca con la del agua se ha de conseguir la idea más aproximada de lo que está ocurriendo realmente en el sistema ya que al modelar dichos procesos puede ser que nos encontremos con muchas posibles respuestas a nuestro problema. El discernir cuál de todas las posibles respuestas es la más acertada y lógica se ha de hacer desde un conocimiento profundo del sistema natural.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con financiación de ENRESA y CIEMAT. Agradecemos a todo el personal de la División de Técnicas Geológicas del CIEMAT su colaboración y especialmente a Alejandro Moreno su ayuda a la realización del diseño gráfico de la presentación oral que tuvo lugar en el Seminario de Modelización Numérica de Procesos Geoquímicos de alta y baja temperatura organizado por el Museo de Ciencias Naturales, ENRESA y la Comisión de Geoquímica (SGE). Agradecemos también a Pedro Rivas su estrecho apoyo y eficaz colaboración.

Referencias

- Baker, P. A. y Kastner, M. (1981). Constraints on the formation of sedimentary dolomite. *Science*, 213, 214-216.
- Ball, J. W. y Nordstrom, D. K. (1991). User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major trace and redox elements in natural waters. U.S. Geological Survey, Open-file report 91-183.
- Blat, H., Middleton, G. y Murray, R. (1972). *Origin of sedimentary rocks*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Nueva Jersey, 634 págs.
- Blum, A. E. y Lasaga, A. C. (1988). Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature*, 331, 431-433.
- Bolt, G. H. y Bruggenwert, M. G. M. (1978). *Soil Chemistry. A basic elements*. Elsevier Scientific Publishing Company, 281 págs.
- Brantley, S. L. (1992). Kinetics of dissolution and precipitation - Experimental and field results. Proceedings of the 7th international symposium on water-rock interaction. Volumen I: Low temperature environments, 3-6.
- Chapelle, F. H., Morris, J. T., McMahan, P. B. y Zelibor, J. L. (1988). Bacterial metabolism and the $\delta^{13}\text{C}$ composition of groundwater, Floridian aquifer system, South Carolina. *Geology*, 16, 117-121.
- Drever, J. I. (1988). *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice-Hall, 431 págs.
- Ehrlich, H. L. (1990). *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 324 págs.
- Freeze, R. A. y Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*, Prentice Hall Inc., 604 págs.
- Garrels, R. M. (1967). *Genesis of some ground waters from igneous rocks*. Researches in Geochemistry 2, John Wiley & Sons, New York, 405-420.
- Gómez, P., Turrero, M. J., Gimeno, M. J. y Peña, J. (1992). Caracterización hidrogeoquímica en el Macizo de El Berrocal. Informe Interno EB-CIEMAT(94)21. 106 págs.
- Hem, J. D. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254.
- Hering, J. G. y Stumm, W. (1990). Oxidative and reductive dissolution of minerals. En: Hochella, M. F. y White, A. F. (Eds.) *Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy*, 23, 427-465.
- Jones, B. F. y Weir, A. H. (1983). Clay minerals of Lake Albert, an alkaline, saline lake. *Clays Clay Miner.*, 31, 161-172.
- Krauskopf, K. B. (1982). *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill Book Company, 617 págs.
- Lovley, D. K. (1987). Organism matter mineralization with the reduction of ferric iron. A review. *Geomicrobiol.*, 5, 375-399.
- Merino, E. y Ransom, B. (1982). Free energies of formation of illite solid solutions and their compositional dependence. *Clays Clay Miner*, 30, 29-39.
- Moore, C. H. (1989). *Carbonate Diagenesis and Porosity*. Developments in Sedimentology 46, Elsevier, 338 págs.
- Nahon, D. B. (1975). *Introduction to the Petrology of Soils and Chemical Weathering*. John Wiley & Sons, 234 págs.
- Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. y Plummer, L. N. (1990). PHREEQE-A computer program for geochemical calculations. U. S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report, 80-96.
- Pérez del Villar, L., De la Cruz, B., Cózar, S. J., Pardillo, J.; Gómez, P. y Turrero, M. J. (1992). The clayey materials associated with N100-110°E fractures at the El Berrocal site (Gredos, Spain). Genesis and U-Th and other element retention capacity. Topical Report EB-CIEMAT(92)34, 50 págs.
- Plummer, L. N., Busby, J. F., Lee R. W. y Hanshaw, B. B. (1990). Geochemical Modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming, and South Dakota. *Water Resour. Res.*, 26(9), 1981-2014.
- Plummer, L. N., Prestemon, E.C. y Parkhurst, D. L. (1991): An interactive code (NETPATH) for modeling NET geochemical reactions along a flow PATH. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 91-4078.
- Plummer, L. N., Vacher, H. L., Mackenzie, F. T., Bricker, O. P. y Land, L. S. (1976). Hydrogeochemistry of Bermuda: A case history of ground-water diagenesis of biocalcarenes. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87, 1301-1316.
- Scoffin, T. P. (1987). *An introduction to Carbonate Sediments and Rocks*. Blackie, 274 págs.
- Stumm, W. y Morgan, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry- An Introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons, Nueva York, 780 págs.
- Stumm, W. y Morgan, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry* (2nd editon). John Wiley, 780 págs.
- Surdam, R. C., Crosse, L. J. Hagen, E. S. y Heasler, H. P.

- (1989). Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 73, 1-23.
- Talman, S. J. y Gunter, W. D. (1992). Rates of dolomite dissolution in CO₂ and HCl bearing solutions from 100-200 °C. Preceedings of the 7th international symposium on water-rock interaction. Volumen 1. Low temperature environments. 119-122.
- Tucker, M. E. y Wright, V. P. (1990). *Carbonate sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, 482 págs.
- Zenger, D. H. y Mazzulo, S. J. (1982). *Dolomitization*. Hutchinson Ross Publishing Company, Stroudsburg, Pennsylvania.

*Recibido el 28 de abril de 1994
Aceptado el 10 de diciembre de 1994*